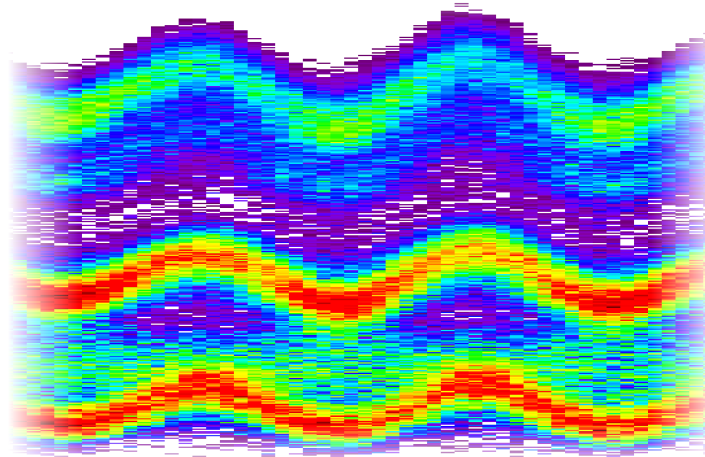


Attosekunden zeitaufgelöste Photoemission an dem Van-der-Waals-Schichtkristall WSe₂



Dissertation zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

Lehrstuhl für Molekül- und Oberflächenphysik
Fakultät für Physik
Universität Bielefeld

vorgelegt von
Fabian Siek

Bielefeld, September 2016

„In tiefem Dunkel liegt die Welt,
bis die Physik sie schwach erhellt.“

Ulrich Erckenbrecht

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Hohe Harmonischen Generation	5
2.2	Attosekunden-Puls-Erzeugung	8
2.3	Attosekunden-Streaking-Methode	10
2.4	Zeitauflösung in der Photoelektronenspektroskopie durch Streaking . .	14
2.5	Streaking an Wolfram (110)	16
2.6	Effekte der Verunreinigung der Wolfram-Oberfläche auf die zeitlichen Verzögerungen der Photoemission	20
2.7	Streaking an Magnesium (0001)	22
2.8	Van-der-Waals-Schichtkristall WSe ₂	24
2.9	Untergrundabzug in der Röntgenspektroskopie	26
3	Aufbau	29
3.1	Lasersystem	29
3.2	Hohlfaser	32
3.3	Chirped Mirror Compressor	34
3.4	Hohe Harmonischen Generation	35
3.5	Photoemissions-Kammer	36
3.6	EUV-Gitterspektrograph	40
4	Vorbereitende Arbeiten und Messungen	41
4.1	Vorbereitende Aufbauarbeiten	41
4.2	Hohe Harmonischen Spektrum	42
4.3	Photoelektronenspektrum von WSe ₂	44
4.4	Einfluss des Zeitverlaufs auf das Photoelektronenspektrum	47
4.5	Einfluss von Magnetfeldern auf das Photoelektronenspektrum	50
4.6	Streaking an Wolfram (110)	51
5	Ergebnisse	54
5.1	Auswerteverfahren der Streaking-Messungen an WSe ₂	54
5.1.1	Untergrundabzug	54
5.1.2	Bestimmung von zeitlichen Verzögerungen zwischen den charak- teristischen Photoelektronenpeaks	60

5.2	Zeitliche Verzögerungen der Emission bei Streaking-Messungen an WSe ₂	69
5.2.1	Zeitliche Verzögerungen der Emission bei magnetfeldfreien Streaking-Messungen an WSe ₂	69
5.2.2	Einfluss von Magnetfeldern auf die zeitlichen Verzögerungen der Emission	88
6	Diskussion	97
6.1	Vergleich der zeitlichen Verzögerungen der Emission der Photoelektronen mit und ohne Anwesenheit eines Magnetfeldes.	97
6.2	Vergleich der zeitlichen Verzögerungen mit den zu erwartenden reinen Laufzeiten	98
6.3	Theoretische Berechnungen zu den Verzögerungen der Emission anhand der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung	108
7	Zusammenfassung und Ausblick	112
	Literaturverzeichnis	114
	Curriculum Vitae	120
	Publikationsliste	121
	Danksagung	122
	Erklärung	125

1 Einleitung

Die Dynamik von Ladungen bzw. der Ladungstransport auf der Längenskala von Ångström ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) ist einer der treibenden Prozesse in der Chemie, Biologie und Physik. In der Chemie treten Ladungstransporte auf diesen Längenskalen zum Bilden und Brechen von Bindungen auf [1]. Ein weiteres Beispiel für Ladungstransport in dieser Dimension ist bei der Photosynthese von Pflanzen zu beobachten [2]. Bei der Miniaturisierung von Halbleiter-Elektroniken spielt der Transport von Elektronen durch wenige Atomlagen eine wichtige Rolle, zum Beispiel bei der Entwicklung von immer kleineren Transistoren [3, S. 72] [4].

Aufgrund der typischen kinetischen Energien der Elektronen in diesen Prozessen und der beschriebenen Längenskala spielen sich diese Abläufe innerhalb von Attosekunden ($1 \text{ as} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ s}$) bis Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$) ab. Die meisten Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern basieren auf der Interpretation von Photoemissions-Experimenten. Hierbei wird ein Photon absorbiert und ein Elektron emittiert. Durch das Messen von Energie und Impuls des emittierten Elektrons können Informationen über die Bandstruktur, die elementare Zusammensetzung und die atomare Struktur des Festkörpers gewonnen werden [5, 6]. Die erste zeitaufgelöste Spektroskopie wurde mit der Zwei-Photonen-Photoemission mit optischen Lasern erreicht. Hierbei wurde auf der Femtosekundenskala die Thermalisierung heißer Elektronen, die Lebenszeit von Bildladungen und Oberflächen-Zuständen, Elektron-Elektron-Streueraten oder Ladungsträger-Abregungen untersucht [7–9].

Eine typische Methode um solche Dynamiken zu analysieren sind Anrege-Abfrage-Experimente (*pump-probe*). Hierbei wird ein Prozess mit einem kurzen Laserpuls angeregt und mit einem weiteren, verzögerten Puls wird die Entwicklung des Systems abgefragt. Der zeitliche Abstand dieser beiden Pulse wird systematisch von Messung zu Messung verändert, um so die Dynamik in Schnappschüssen zu definierten Zeitpunkten nach der Anregung abzubilden. Um eine Zeitauflösung in diesen Photoemissions-Experimenten zu erlangen, dürfen die Photonen das System nur über sehr kurze Zeitintervalle anregen. Dies ist seit der Entwicklung von Femtosekunden-Lasern mit Puls-längen von unter 5 fs möglich [10]. Bei diesen Lasern handelt es sich typischer Weise um Kerrlinsen modengekoppelte Titan dotierte Saphir-Kristall-Laser ($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$), mit einer zentralen Wellenlänge von ca. 800 nm [11, 12] [13, S. 47]. Diese Laser emittieren damit im Infraroten-Bereich (IR) des elektromagnetischen Spektrums.

Pump-Probe-Experimente auf dieser Zeitskala wurden von Zewail durchgeführt [1]. Hier konnten erstmals die Bildung und das Brechen von chemischen Bindungen zwischen Molekülen in Echtzeit auf der Femtosekundenskala gemessen werden.

Die beteiligten Dynamiken dieser Prozesse, wie die Schwingung von Molekülen und die Bewegungen der Atomkerne bei chemischen Reaktionen spielen sich hierbei innerhalb von Femtosekunden ab. Die Bewegung von Elektronen auf atomaren Skalen spielen sich jedoch in noch kürzeren Zeitintervallen ab. Die Dauer einer Rotation des Elektrons eines Wasserstoffatoms auf dem Bohrschen Radius beträgt zum Beispiel 152 as [14, S. 11]. Das Attosekunden-Regime ist allein mit Kurzpulslasern im IR nicht zu erreichen, da die Periodendauer bei dieser Wellenlänge mit 2,7 fs das Limit für die kürzeste Pulsdauer ist.

Die ersten indirekten Messungen von Elektronentransport in Festkörpern auf der Attosekunden-Skala mit Ladungstransferzeiten von 320 as gelangen 2005 Föhlisch et al. mit der *core-hole-clock*-Methode [15]. Hierbei werden keine Kurzpulslaser zur Anregung verwendet, sondern energetisch durchstimmbare Synchrotronstrahlung. Eine wichtige Voraussetzung für dieses Experiment ist die genaue Kenntnis von bestimmten Lochlebensdauern. In diesem Experiment wurde die Ladungstransferzeit eines Elektrons eines Adsorbates in den Festkörper gemessen. Hierbei wurden Schwefelatome auf Ruthenium (0001) adsorbiert und ein Elektron des Adsorbates resonant vom 2s- in den 3p-Zustand gehoben. Das entstandene Loch hat eine definierte Lebensdauer von 500 as. Das Adsorbat kann Ladung und Energie mit dem Festkörper austauschen. Wenn sich der Zustand des resonant angeregten Elektrons während der Lochlebensdauer ändert, ist die Kohärenz zwischen Anregung und Zerfall verloren. Dies äußert sich durch eine unterschiedliche Intensität eines resonanten Auger-Zerfalls im Vergleich zu dem normalen Auger-Zerfall. Die Ladungstransferzeit des Elektrons vom Adsorbat zum Festkörper in Einheiten der Lochlebensdauer kann am Verhältnis der beiden Intensitäten gemessen werden. Durch diese Methode wurde die Dauer des Elektronentransfers vom adsorbierten Schwefel zur Rutheniumoberfläche auf 320 as bestimmt. Nachteile dieser Methode sind einerseits, dass die Lochlebensdauer in der Größenordnung des zu beobachtenden Prozesses liegen muss und andererseits, dass hier nur die Zeitkonstante des Prozesses aber nicht seine vollständige Entwicklung beobachtet werden kann.

Ein wichtiger Prozess, der die *pump-probe*-Experimente vorangetrieben hat, ist die Erzeugung von Hohen Harmonischen (HH) der fs-IR-Laserpulse. Wenn Edelgas-Atome in den Fokus eines fs-IR-Laserstrahls gebracht werden, entstehen Hohe Harmonische der fundamentalen Laserfrequenz. Die HH-Strahlung kann dazu verwendet werden kurze Laserpulse im EUV-Bereich (Extrem-Ultra-Violett, ca. 10 – 124 nm) zu erzeugen. Diese Pulse können eine wesentlich kürzere Pulslänge haben als die Periodendauer des ursprünglichen IR-Pulses [16–18]. Der Prozess erzeugt in erster Linie allerdings einen Zug von mehreren Attosekunden-Pulsen [19].

Ein weiterer wichtiger Schritt zur Attosekunden-Photoemissions-Spektroskopie war die Entwicklung zur Kontrolle der Phase des elektrischen Feldes des IR-Pulses [20–22]. Zusätzlich mussten spezielle Röntgenoptiken entwickelt werden, die eine spektrale Filterung der HH-Strahlung zulassen [23]. Nur durch diese beiden Entwicklungen konnten die ersten Photoemissions-Experimente mit Attosekunden-Auflösung an Edelgas-Atomen durchgeführt werden [24]. Hierbei wurde die Streaking-Methode verwendet. Bei diesem Experiment wurde ein durch eine Röntgenoptik aus dem HH-Spektrum spektral gefilterter Attosekunden-Puls von 250 as Dauer auf einen Neon-Gas-Strahl gerichtet. Dieser as-EUV-Puls wurde auf den gleichen Punkt fokussiert wie der fs-IR-Puls. Die durch den as-EUV-Puls angeregten Photoelektronen werden durch das elektrische Feld des IR-Pulses beschleunigt bzw. abgebremst, je nachdem wie die Verzögerung zwischen den beiden Pulsen eingestellt wird. Durch eine systematische Änderung der Verzögerung der beiden Pulse kann das elektrische Feld des fs-IR-Pulses anhand der Änderung der kinetischen Energie der Photoelektronen quasi direkt abgebildet werden. Dies ist das erste Experiment, das eine direkte Darstellung einer Lichtwelle ermöglicht [24].

Die Zeitauflösung dieses Experimentes kann nur genutzt werden, wenn mehrere Photoelektronenpeaks gleichzeitig im Spektrum zu sehen sind und deren Streaking-Kurven verglichen werden. Die Übertragung dieses Experimentes auf Festkörper gelang Cavalieri et al. erstmals 2007 an einem Wolfram-Einkristall W(110) [25]. Im Streaking-Spektrogramm sind dabei zwei Elektronensorten auszumachen, die eine Oszillation ihrer kinetischen Energie entsprechend dem elektrischen Feld des IR-Pulses zeigen. Es handelt sich hier um die Photoelektronen des Leitungsbandes und des 4f-Zustandes. In der Emission dieser beiden Elektronensorten wurde eine Verzögerung von 110 ± 70 as festgestellt. Die 4f-Elektronen werden nach den Leitungsband-Elektronen emittiert. Der relativ große Fehlerbalken dieser Messung lässt allerdings viel Raum für unterschiedliche theoretische Ansätze zur Erklärung der Verzögerung. Die herausfordernde Interpretation lässt sich hierbei an der Anzahl und dem Spektrum der Theorien erkennen. Die vermuteten Ursachen sind: Lokalisierung der Ursprungsorte der Photoelektronen, Gruppengeschwindigkeiten aufgrund der finalen Zustände anhand der statischen Bandstruktur, Interferenz der Elektronen aus unterschiedlichen Atomlagen, Elektronen-Elektronen-Streueffekte und Oberflächen-Beiträge [25–29]. Alle diese Theorien erklären den Messwert innerhalb des Fehlers, so dass keine dieser Theorien favorisiert werden kann.

Auch die Doktorarbeit von Neppel konnte keine abschließende Klärung der Ursachen hervorbringen [30]. Hier wurden die Streaking-Messungen an Wolfram (110) mit sehr hoher Statistik und unterschiedlichen Ausgangsbedingungen wiederholt.

Die Messungen von Cavalieri et al. konnten unter bestimmten Voraussetzungen reproduziert werden. Am System des Wolfram konnte allerdings keine abschließende Klärung der Ursache für der Verzögerung der Emission der Leitungsband- und 4f-Elektronen gefunden werden. Im Falle von Magnesium-Monolagen auf Wolfram (110) wurde auf eine ballistische Laufzeit der Photoelektronen durch die Magnesiumschichten geschlossen [31].

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war es die Attosekunden-Streaking-Methode erstmals im Laserlabor des Lehrstuhls für Molekül- und Oberflächenphysik der Universität Bielefeld durchzuführen. Hierzu musste die Photoemissions-Kammer des Streaking-Experimentes aufgebaut werden. Es konnte dabei teilweise auf Bauteile und Erfahrungen aus dem Cavalieri et al.-Experiment [25] zurückgegriffen werden. Nach der Etablierung der Streaking-Methode an einer Neon-Gas-Probe [32] wurde das Experiment auf Festkörperoberflächen übertragen. Weiter sollte ein Beitrag zur Klärung der Ursache für Verzögerungen der Emission von Photoelektronen geleistet werden. Hierzu wurde der Schichtkristall Wolframdiselenid (WSe_2) als Target für das Streaking-Experiment ausgewählt. Dieser Schichtkristall birgt aufgrund seiner Struktur und seines differenzierten Photoelektronenspektrums mit vier streakenden Peaks ein großes Potential zur Klärung der Ursache der Verzögerung der Emission. Nach der grundsätzlichen Reproduzierung des Streaking-Experiments an $\text{W}(110)$ wurden dazu erstmalig Streaking-Messungen an dem System des WSe_2 -Schichtkristalls durchgeführt. Die herausfordernde Durchführung und Auswertung dieser Messungen und eine erste Abschätzung der Übereinstimmung der Ergebnisse mit der theoretischen Beschreibung dieses Experimentes anhand von ballistischen Laufzeiten der Photoelektronen sind Bestandteile dieser Arbeit.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 beschreibt die Grundlagen, die zum Verständnis der folgenden Kapitel beitragen. Des Weiteren enthält dieses Kapitel eine Zusammenfassung der Streaking-Experimente an Wolfram (110) und Magnesium auf Wolfram (110) von Cavalieri et al. und Neppl und den Theorien zu den Ergebnissen. Kapitel 3 beschreibt den Aufbau des Streaking-Experimentes an WSe_2 . In Kapitel 4 werden die vorbereitenden Aufbauarbeiten, die grundsätzliche Reproduzierung des Streakings an $\text{W}(110)$ und verschiedene Messungen zur Charakterisierung der Bedingungen für das Streaking-Experiment an WSe_2 dargestellt. Kapitel 5 enthält die Beschreibung der Auswertung und die Ergebnisse zu den Streaking-Messungen an WSe_2 . Darauf folgt in Kapitel 6 eine Diskussion der Ergebnisse aus Kapitel 5 und ein Vergleich dieser Ergebnisse mit zu erwartenden ballistischen Laufzeiten der Photoelektronen. Kapitel 7 fasst die vorliegende Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Arbeiten.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die, für das Verständnis der experimentellen Daten, deren Auswertung und Diskussion wesentlichen, theoretischen Grundlagen dargelegt.

2.1 Hohe Harmonischen Generation

Zur Erzeugung Hoher Harmonischer (*high harmonic generation*, HHG) werden sub 6 fs lange, linear polarisierte und CEP-stabilisierte (*Carrier Envelope Phase*) IR-Laserpulse verwendet. Diese Pulse werden in ein Edelgas-Target fokussiert. Als Target-Gas wird oft Neon verwendet [33, S. 180]. Durch die Fokussierung wird eine Feldstärke von 10^{14} W/cm² erreicht [34]. Die Entstehung der Hohen Harmonischen Strahlung kann mittels der semiklassischen Beschreibung eines Drei-Stufen-Modells von Corkum [35] erklärt werden. Durch die hohe Feldstärke der IR-Strahlung wird das Coulomb-Potential der Atome des Neon-Gases derart verkippt, dass es zu einer Tunnelionisierung der Atome kommt. Die freigewordenen Elektronen werden durch das elektrische Feld (E-Feld) der Laserstrahlung von den Atomrümpfen weg beschleunigt (Abb. 1). Nach einer halben Periode der Laserstrahlung dreht das elektrische Feld sein Vorzeichen und die Elektronen werden wieder auf die Atomrümpfe zu beschleunigt.

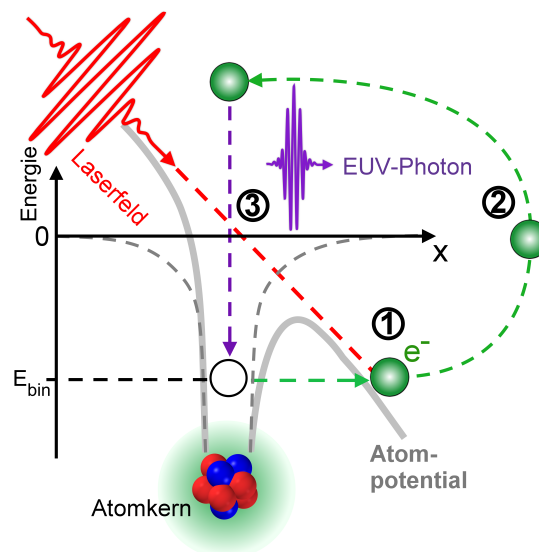


Abbildung 1: Die Hohe Harmonischen Erzeugung verläuft in drei Schritten: 1. Verkipfung des Atompotentials durch das IR-Laserfeld und Tunnelionisation eines Elektrons. 2. Beschleunigung des Elektrons durch das Laserfeld. 3. Rekombination des Elektrons mit dem Atom und Emission eines EUV-Photons. (adaptiert aus: [32])

Im letzten Schritt rekombinieren die Elektronen wieder mit den Atomen. Die durch das Laserfeld gewonnene Energie kann anschließend in Form eines Extrem-Ultra-Violetten-Photons (EUV) wieder abgegeben werden.

Die bei diesem Prozess entstandene Strahlung zeichnet sich durch ein kammartiges Spektrum aus, welches aus den ungeraden Vielfachen der Frequenz der IR-Strahlung besteht (Abb. 2). Die geraden Vielfache werden durch destruktive Interferenz aufgrund der Inversionssymmetrie der Edelgas-Atome unterdrückt [36, S.84-86]. Die Intensität der niedrigen Harmonischen nimmt mit steigender Energie exponentiell ab. Dem schließt sich ein Bereich nahezu konstanter Intensität, das so genannte Plateau, an. Das Spektrum zeichnet sich außerdem durch eine spezifische *Cut-off* Energie $E_{cut-off}$ aus, die durch das Ionisierungspotential I_p und das Ponderomotive-Potential U_p bestimmt wird [13, S.401].

$$E_{cut-off} = \hbar\omega_{max} = I_p + 3,17 \cdot U_p \quad (1)$$

Das Ponderomotive-Potential wird durch folgende Formel beschrieben [13, S.401]:

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2}{4m_e \omega_L^2} \quad (2)$$

Hierbei ist e die Elementarladung, E_0 die Amplitude des elektrischen Feldes des IR-Lasers, m_e die Elektronenmasse und ω_L die Zentralfrequenz des IR-Lasers.

Der exponentiell abfallende Teil des HH-Spektrums kann durch die Standard Störungs-Theorie nichtlinearer Licht-Materie-Wechselwirkung beschrieben werden. Diese sagt voraus, dass die Effizienz eines nichtlinearen Effekts mit deren Ordnung exponentiell abnimmt [14, S.28]. Der Plateau-Bereich des Spektrums, der ab einer Intensität des Lasers von 10^{13} W/cm^2 auftritt, kann hierdurch nicht mehr beschrieben werden [14, S.29].

Bei der Harmonischen-Erzeugung wird zunächst ein Zug aus EUV-Pulsen generiert (Abb. 3) [19]. Dies geschieht dadurch, dass sich der beschriebene Drei-Stufen-Prozess bei jeder Halb-Welle des IR-Pulses, dessen Amplitude die Tunnelionisationsgrenze der Neon-Atome überschreitet, wiederholt. Die Dauer der einzelnen EUV-Pulse ist wesentlich kürzer als die des IR-Pulses, da die Erzeugung eines einzelnen Pulses nur während eines kurzen Zeitintervalls der Oszillation des IR-Pulses möglich ist [16–18]. Es handelt sich also bereits um einen Attosekunden-Pulszug [19].

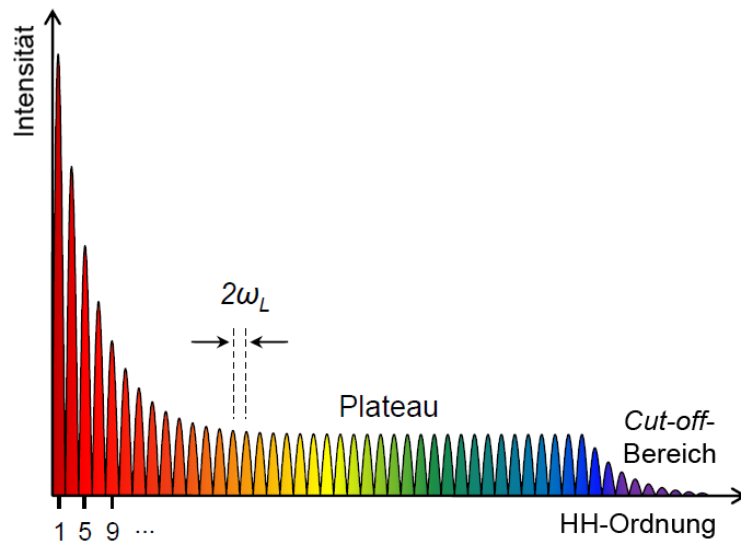


Abbildung 2: Schematisches Hohe Harmonischen-Spektrum. Das HH-Spektrum zeichnet sich durch eine kammartige Struktur mit Peaks mit einem Abstand der doppelten Kreisfrequenz des fundamentalen Lasers aus. Es bilden sich nur die ungeraden HH-Ordnungen aus. Das Spektrum wird im mittleren Teil durch ein Plateau bestimmt. In diesem Bereich ist die Intensität der HH-Linien konstant. Am hochenergetischen Ende des Spektrums befindet sich der sogenannte *Cut-off*-Bereich des Spektrums. Hier fällt die Intensität der HH-Linien ab. (adaptiert aus: [30])

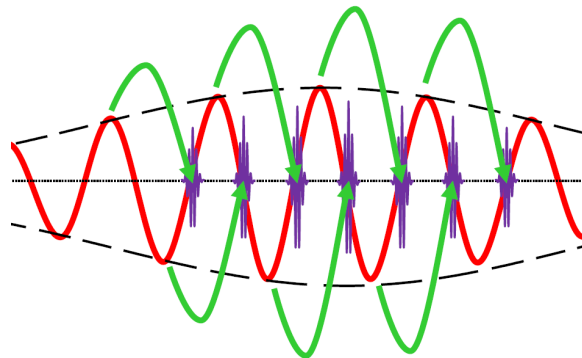


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Erzeugung eines EUV-Pulszugs durch die Hohe Harmonischen Generation. In rot ist das elektrische Feld des IR-Laserpulses dargestellt. Die gestrichelten schwarzen Linien kennzeichnen die Einhüllende des IR-Laserpulses. Die grünen Pfeile symbolisieren die Elektronentrajektorien und in lila sind die Attosekunden-Pulse eingezeichnet. (adaptiert aus: [30])

2.2 Attosekunden-Puls-Erzeugung

Eine wichtige Eigenschaft des IR-Pulses zur Erzeugung isolierter Attosekunden-Pulse ist die sogenannte Träger-Einhüllende-Phase (*Carrier Envelope Phase, CEP*) [20]. Diese beschreibt die Phase zwischen der Trägerfrequenz und der Einhüllenden des IR-Pulses. Das elektrische Feld des IR-Pulses wird durch folgende Formel beschrieben:

$$E_L(t) = E_0 f(t) \cos(\omega_L t + \varphi_{CE}) \quad (3)$$

Hierbei ist $f(t)$ die Funktion der Einhüllenden des Laserpulses, ω_L die Trägerfrequenz und φ_{CE} die besagte CE-Phase. Hierbei wird zwischen der Cos- und Sin-CE-Phase unterschieden (Abb. 4).

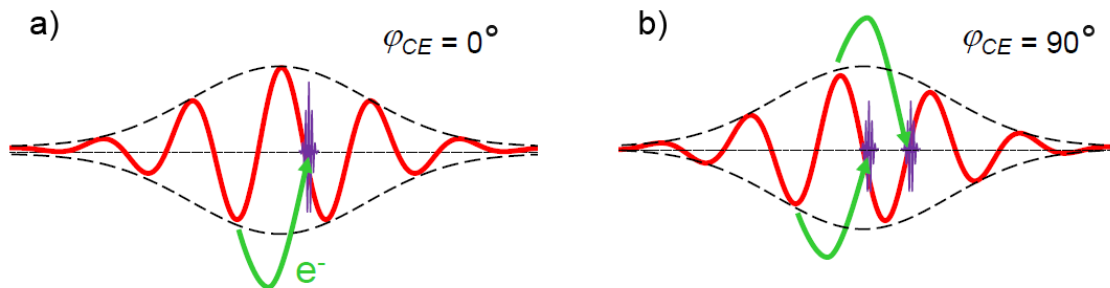


Abbildung 4: In a) ist die Erzeugung des EUV-Pulses mit den höchsten Energien bei einer CE-Phase von 0° dargestellt. In diesem Fall wird von einem Cos-Puls gesprochen. Hierbei wird die höchste Feldstärke des IR-Pulses (rot) in nur einer Halbwelle erreicht. In b) ist die Auswirkung eines Sin-Pulses mit einer CE-Phase von 90° zu sehen. In diesem Fall werden die höchsten Feldstärken des IR-Pulses in zwei Halbwellen erreicht. Dies hat zur Folge, dass zwei EUV-Pulse (lila) mit den höchsten Energien entstehen. (adaptiert aus: [30])

Der wesentliche Unterschied dieser beiden Phasen liegt darin, dass bei der Cos-Phase ($\varphi_{CE} = 0^\circ$) das Maximum einer Oszillation des Laserfeldes zeitlich mit dem Maximum der Einhüllenden zusammen fällt (Abb. 4 a). Bei der Sin-Phase ($\varphi_{CE} = 90^\circ$) hingegen fällt das Maximum der Einhüllenden mit einem Nulldurchgang des elektrischen Feldes zusammen (Abb. 4 b). Dies bedeutet, dass es zwei Halbwellen des IR-Pulses mit dem selben Betrag der Amplitude gibt. Beim Cos-Puls hingegen werden die größten Feldstärken nur durch eine Halbwelle erreicht. Wie in Formel (1) und (2) zu sehen ist, ist die *Cut-off*-Energie proportional zum Quadrat der Feldstärke der Oszillation des Laserpulses. Somit werden bei einem Cos-Puls die höchsten Energien im HH-Spektrum lediglich durch eine Halbwelle erreicht. Bei einem Sin-Puls hingegen werden die höchsten Energien im HH-Spektrum durch die beiden gleichwertigen Halbwellen vor und

nach dem Maximum der Einhüllenden erzeugt. Dies hat direkte Auswirkung auf den *Cut-off*-Bereich des HH-Spektrums (Abb. 5).

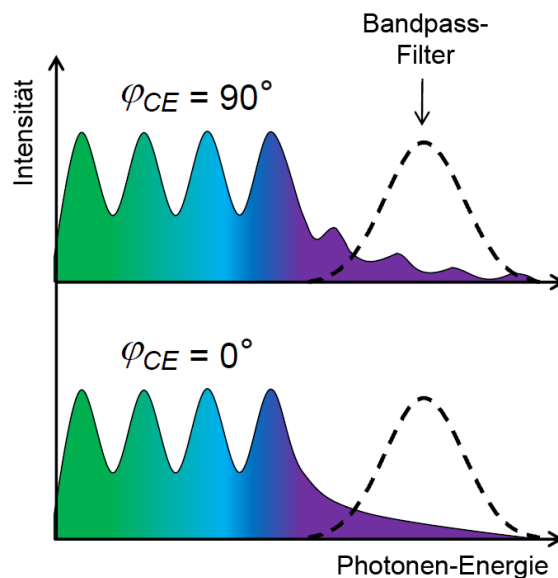


Abbildung 5: Auswirkung der CE-Phase auf den *Cut-off*-Bereich des HH-Spektrums. Bei einer CE-Phase von 90° entsteht ein durchmodulierter *Cut-off*. Hierbei sind bis zur höchsten Energie des HH-Spektrums HH-Linien zu erkennen. Bei einer CE-Phase von 0° , also bei einem Cos-Puls entsteht ein kontinuierlicher *Cut-off*-Bereich ohne erkennbare HH-Linien. (adaptiert aus: [30])

Bei einem Sin-Puls bildet sich ein modulierter *Cut-off*, das heißt bis zur maximal erreichten Energie im HH-Spektrum sind HH-Linien zu erkennen. Beim Cos-Puls bildet sich ein kontinuierlicher *Cut-off*. Dies ist darin begründet, dass die Linien im HH-Spektrum durch Interferenz der verschiedenen EUV-Pulse im erzeugten Pulszug zustande kommen. Da im Falle eines Cos-Pulses aber nur ein EUV-Puls die maximalen Energien im HH-Spektrum erreicht, findet hier keine Interferenz mit anderen Pulsen statt. Die Selektierung dieses Pulses findet durch einen Bandpass-Filter statt. Dessen energetische Lage ist so gewählt, dass er den kontinuierlichen *Cut-off*-Bereich aus dem HH-Spektrum ausschneidet. Die zeitliche Dauer des selektierten EUV-Pulses hängt maßgeblich von der energetischen Bandbreite des herausgefilterten Spektrums ab. Die minimal erreichbare Zeitdauer eines Pulses mit gaußförmigem Spektrum wird durch das Zeit-Bandbreite-Produkt beschrieben [37, S.334]:

$$\Delta t \cdot \Delta \nu = \frac{2 \cdot \ln 2}{\pi} \approx 0,44 \quad (4)$$

Δt ist die zeitliche Breite des Pulses und $\Delta \nu$ ist dessen spektrale Breite.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich, dass der Bandpass-Filter eine gewisse Breite haben muss um einen Attosekunden-Puls filtern zu können. Bei der Breite muss allerdings einen Kompromiss eingegangen werden, da der Filter auch nicht beliebig breit sein darf. Einerseits ist der kontinuierliche Bereich des *Cut-offs* begrenzt und andererseits muss bei dem folgenden Experiment eine gewisse energetische Auflösung erreicht werden um die Photoelektronenpeaks voneinander trennen zu können.

2.3 Attosekunden-Streaking-Methode

Bei der Attosekunden-Streaking-Methode wird durch einen Attosekunden-EUV-Puls mittels Photoionisation ein Elektronen-Wellenpaket aus einem Target (hier aus einer Festkörperoberfläche) freigesetzt (Abb. 6 a). Diese Elektronen haben einen bestimmten Anfangsimpuls, der gegeben ist durch Einsteins Photoemissions-Gesetz $p_i = \sqrt{2m_e(\hbar\omega_z - E_{bin})}$ [14, S.35]. Hierbei ist E_{bin} die spezifische Bindungsenergie der Elektronen und ω_z die Frequenz des EUV-Pulses. Das intensive und oszillierende elektrische Feld $E_L(t) = E_0(t) \cos(\omega_L t + \varphi_{CE})$ des IR-Pulses bewirkt eine Beschleunigung der Elektronen. Dieses Feld ist entlang der z -Achse linear polarisiert, so dass die Beschleunigung der Elektronen ebenfalls in der z -Richtung verläuft.

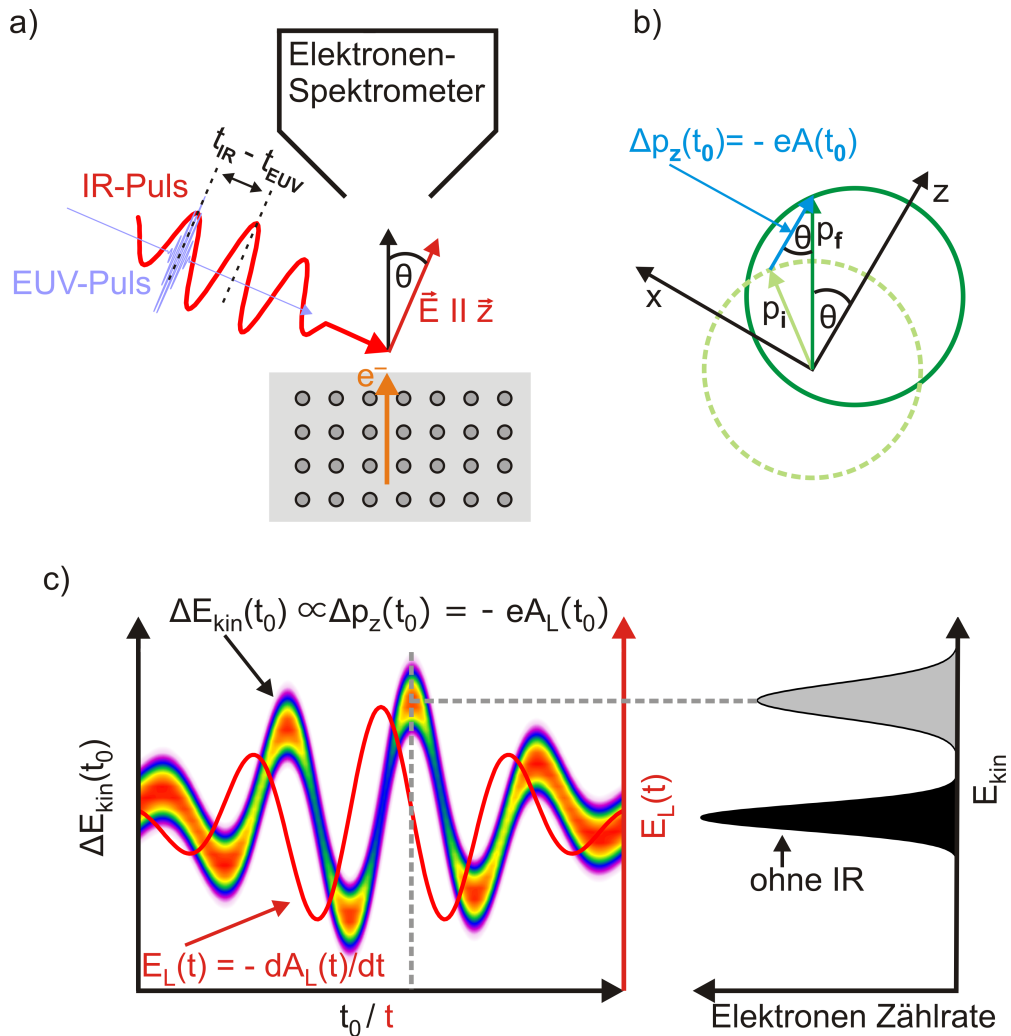


Abbildung 6: a) Photoelektronen werden durch den EUV-Puls aus der Festkörperoberfläche ausgelöst. Die kinetische Energie der Photoelektronen wird durch das E-Feld des IR-Pulses beeinflusst. Anschließend wird die kinetische Energie der Elektronen durch ein Elektronen-Spektrometer gemessen. Das E-Feld des IR-Pulses ist in z-Richtung polarisiert. θ ist der Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung der Photoelektronen und der z-Achse. b) Geometrie zwischen dem Anfangsimpuls p_i und dem Endimpuls p_f der Photoelektronen. Der gestrichelte Kreis gibt die Verteilung des Impulses der Photoelektronen ohne das E-Feld des IR-Pulses an. Der durchgezogene Kreis steht für die Verteilung mit IR-Puls. c) Links: Elektrisches Feld des IR-Pulses und resultierende Streaking-Kurve der Photoelektronen. Rechts: Schnitt durch die Streaking-Kurve zu einem bestimmten Zeitpunkt. Zu sehen ist die durch das IR-Feld verschobene Photoelektronenlinie (grau) und zum Vergleich die nicht verschobene Photoelektronenlinie ohne Anwesenheit des IR-Feldes. (adaptiert aus: [32])

Für ein Elektron im Laserfeld gilt folgende klassische Bewegungsgleichung [14, S.35]:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -e\vec{E}_L(t) \quad (5)$$

Das elektrische Feld \vec{E}_L kann mittels des Vektorpotentials \vec{A}_L ausgedrückt werden. Hierzu wird das magnetische Vektorpotential verwendet, welches definiert ist durch [14, S.35]:

$$\vec{B}_L = \nabla \times \vec{A}_L \quad (6)$$

Hierbei ist \vec{B}_L die magnetische Induktion. Das Faradaysche Induktionsgesetz führt schließlich zu [14, S.35]:

$$\nabla \times \vec{E}_L = -\frac{\partial \vec{B}_L}{\partial t} = -\frac{\partial(\nabla \times \vec{A}_L)}{\partial t} = -\nabla \times \left(\frac{\partial \vec{A}_L}{\partial t} \right) \quad (7)$$

$$\Rightarrow \vec{E}_L = -\frac{\partial \vec{A}_L}{\partial t} \quad (8)$$

Somit kann in Formel 5 das elektrische Feld \vec{E}_L durch den Ausdruck in Formel 8 ersetzt werden und es folgt:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = e \frac{d\vec{A}_L}{dt} \quad (9)$$

Die Änderung des Impulses des Elektrons zum Zeitpunkt t durch das elektrische Feld des Lasers entspricht also [14, S.35]:

$$\vec{p}(t) - \vec{p}(t_0) = e(\vec{A}_L(t) - \vec{A}_L(t_0)) \quad (10)$$

Hierbei entspricht der Zeitpunkt t_0 dem Moment in dem das Elektron in das Laserfeld eintritt. Im Experiment wird der Impuls des Elektrons erst lange Zeit nach dem Laserpuls gemessen. Hier ist $\lim_{t \rightarrow \infty} \vec{A}_L(t) = 0$ und somit ergibt sich für die Änderung des Impulses $\Delta \vec{p}$ zum Zeitpunkt t_m der Messung nur eine Abhängigkeit von t_0 [14, S.35]:

$$\Delta \vec{p}(t_0) = \vec{p}(t_m) - \vec{p}(t_0) = -e\vec{A}_L(t_0) \quad (11)$$

Mit der adiabatischen Approximation $dE_0/dt \ll E_0\omega_L$ und damit der Annahme einer sich langsam ändernden Einhüllenden gegenüber der Änderung der Feldstärke durch die Trägerfrequenz, kann durch Integration von Formel 8 auf folgende Näherung geschlossen werden [33, S.177]:

$$A_L(t) \approx -\frac{E_0(t)}{\omega_L} \sin(\omega_L t + \varphi_{CE}) \quad (12)$$

Dieser Ausdruck in Formel 11 eingesetzt ergibt [38]:

$$\Delta p_z(t_0) = \frac{eE_0(t_0)}{\omega_L} \sin(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) = \sqrt{4U_p(t_0)m_e} \cdot \sin(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) \quad (13)$$

Hierbei ist U_p das Ponderomotive-Potential aus Formel (2). Bei einem Winkel θ zwischen der Polarisation des Lasers und dem finalen Impuls p_f , ergibt sich die trigonometrische Gleichung $p_f^2 = p_i^2 + 2p_f \Delta p_z \cos\theta - \Delta p_z^2$ (Abb. 6 b). Die entsprechende finale kinetische Energie $E_{kin,f}$ kann durch folgende Formel angenähert werden [39]:

$$E_{kin,f} = \frac{p_f^2}{2m_e} \approx E_{kin,i} + 2U_p(t_0) \sin^2(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) \cos(2\theta) + \sqrt{8U_p(t_0)E_{kin,i}} \sin(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) \cos(\theta) \quad (14)$$

In dem folgenden Experiment wird nur ein sehr kleiner Winkel von maximal $\theta = 6,5^\circ$ verwendet, so dass die Effekte dieses Winkels vernachlässigt werden können. Außerdem hat das Elektronenspektrometer (*time-of-flight*, TOF) nur einen sehr kleinen Akzeptanzwinkel, so dass sich für einen Winkel von $\theta = 0^\circ$ die Gleichung weiter vereinfacht zu:

$$\Delta E_{kin}(t_0) = E_{kin,f} - E_{kin,i} \approx \sqrt{8U_p(t_0)E_{kin,i}} \sin(\omega_L t_0 + \varphi_{CE}) \quad (15)$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass $E_{kin,i} \gg U_p$. Diese Voraussetzung ist in diesem Experiment erfüllt, da U_p bei etwa 50 meV liegt und $E_{kin,i}$ bei 30 – 90 eV.

Die in dieser Arbeit dargestellten Streaking-Kurven (Abb. 6 c) entstehen, indem die Verzögerung (*Delay*) zwischen dem Femtosekunden-IR-Puls und dem Attosekunden-EUV-Puls kontinuierlich verändert wird. Bei positivem *Delay* $t_{IR} - t_{EUV} > 0$ erreicht der EUV-Puls die Probenoberfläche vor dem IR-Puls. Durch die Änderung des *Delays* der beiden Pulse wird effektiv der Zeitpunkt t_0 , bei dem die Elektronen beginnen mit dem E-Feld des IR-Pulses zu interagieren, verschoben. Hierdurch entsteht eine Oszillation der kinetischen Energie der Elektronen, die dem Vektorpotential des IR-Pulses zu folgen scheint. Die Attosekunden-Streaking-Methode kann einerseits zur Charakterisierung des IR-Pulses verwendet werden, da das elektrische Feld des IR-Pulses quasi direkt abgebildet wird [24]. Andererseits ermöglicht diese Methode zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit einer Auflösung im Attosekunden-Regime [25].

2.4 Zeitauflösung in der Photoelektronenspektroskopie durch Streaking

Das wahre Potential der Attosekunden-Streaking-Methode wird in einem Experiment mit mehreren Photoelektronenlinien, die durch ihre unterschiedliche Bindungsenergie getrennt sind, klar. Treten diese unterschiedlichen Elektronensorten aus irgendeinem Grund zu unterschiedlichen Zeitpunkten aus dem Target aus, kann diese Zeitdifferenz Δt durch den Streaking-Effekt sichtbar und messbar gemacht werden. Die Verzögerung der Photoelektronen wirkt sich in einer Verschiebung der Streaking-Kurven entlang der Zeitachse der Verzögerung zwischen IR- und EUV-Puls aus (Abb. 7). Diese zeitliche Verschiebung entspricht direkt der zeitlichen Verzögerung der Emission zwischen den beiden Elektronensorten, da die Verschiebung der kinetischen Energie der Elektronen direkt über den Zeitpunkt t_0 zu dem die Elektronen beginnen mit dem IR-Feld zu interagieren bestimmt ist. Damit ist die Verzögerung zwischen der Emission der Photoelektronen auf einen Bruchteil der Periodendauer des IR-Pulses bestimmbar.

Da bei einem positiven *Delay* ($t_{\text{IR}} - t_{\text{EUV}} > 0$) der EUV-Puls die Probenoberfläche vor dem IR-Puls erreicht, bedeutet eine Verschiebung einer Streaking-Kurve in Richtung positiver Verzögerung zwischen den beiden Pulsen einen späteren Interaktionszeitpunkt der Photoelektronen mit dem E-Feld des IR-Pulses. In Abbildung 7a interagieren die blau eingezeichneten Elektronen später mit dem E-Feld des IR-Pulses als die orange eingezeichneten Elektronen. Aus diesem Grund ist die Streaking-Kurve der blauen Elektronen auf der *Delay*-Achse ($t_{\text{IR}} - t_{\text{EUV}}$) nach rechts verschoben (Abb. 7b).

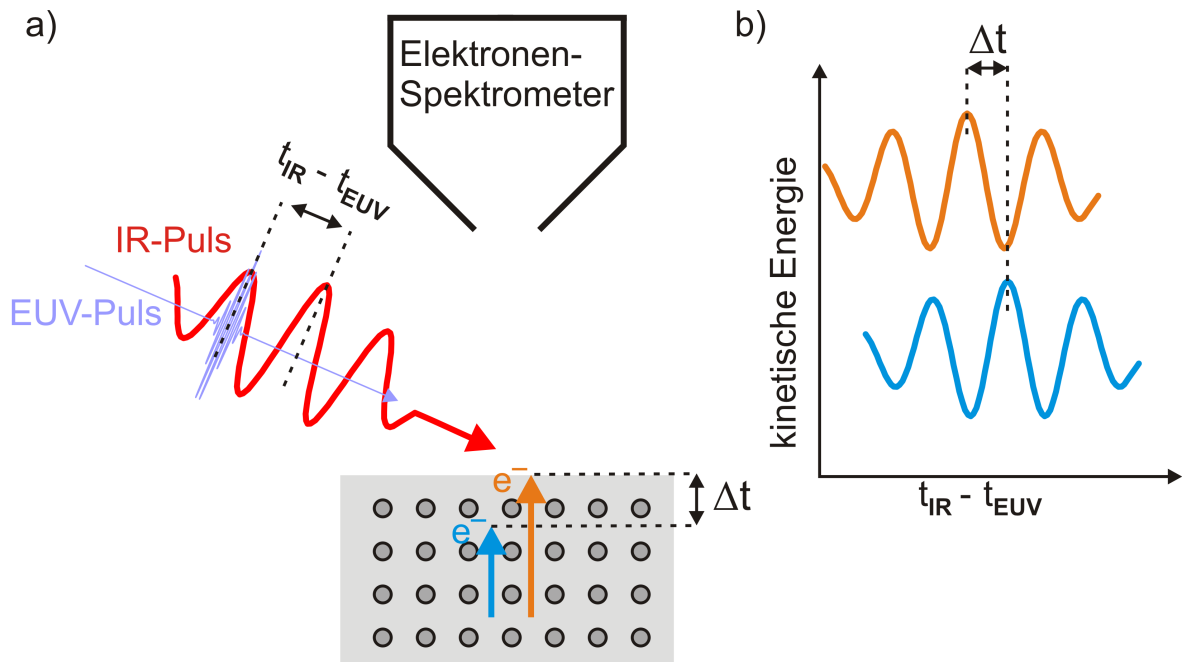


Abbildung 7: Bestimmung der zeitlichen Verzögerung der Emission Δt von Photoelektronen mit unterschiedlichen Bindungsenergien und daraus resultierenden unterschiedlichen kinetischen Energien. a) Photoelektronen werden durch den EUV-Puls (lila) aus dem Festkörper ausgelöst. Die blau eingezeichneten Elektronen haben eine niedrigere kinetische Energie als die orange eingezeichneten Elektronen. Durch den IR-Puls (rot) wird die kinetische Energie der Elektronen beeinflusst. Die finale kinetische Energie wird durch das Elektronen-Spektrometer gemessen. b) Bei einer Streaking-Messung wird für jede Verschiebung zwischen dem IR-Puls und EUV-Puls mittels des Elektronen-Spektrometers ein Energie-Spektrum der emittierten Photoelektronen aufgezeichnet. Durch Auftragung dieser Energie-Spektren gegen die zeitliche Verschiebung zwischen IR- und EUV-Puls ($t_{IR} - t_{EUV}$) entsteht das sogenannte Streaking-Spektrogramm. Dieses weist eine Oszillation der kinetischen Energien der Photoelektronen gemäß dem Vektorpotential des IR-Pulses auf. Durch eine zeitliche Verzögerung der Emission zwischen den unterschiedlichen Photoelektronen entsteht eine Verschiebung dieser Oszillationen entlang der *Delay*-Achse zwischen den Pulsen. Diese Verschiebung entspricht direkt der Verzögerung der Emission zwischen den Elektronen. (adaptiert aus: [30])

2.5 Streaking an Wolfram (110)

2007 hat Cavalieri et al. das erste Attosekunden-Streaking an einer Festkörperoberfläche gezeigt [25]. Als Target wurde hier ein Wolfram-(110)-Einkristall verwendet. Im Photoelektronenspektrum sind zwei Linien zu erkennen. Die eine gehört zu dem Innerschalen-Elektron des 4f Zustandes und die andere zum Leitungsband des Wolframs. Beide Linien zeigen im Streaking-Spektrogramm eine deutlich oszillierende kinetische Energie (Abb. 8 a). Von beiden Zuständen wurden Elektronen-Wellenpakete durch den Attosekunden-EUV-Puls ausgelöst, welche die Zeitstruktur des EUV-Pulses aufweisen. Somit können beide durch das E-Feld des IR-Pulses beschleunigt werden und die resultierende Streaking-Kurve zeigt ein Abbild des IR-Pulses. Zur Auswertung wurde bei jedem *Delay*-Schritt zwischen EUV- und IR-Puls jeweils der Schwerpunkt der beiden Photoelektronenpeaks bestimmt und wiederum gegen den *Delay* der beiden Pulse aufgetragen. Anschließend wurden diese Punkte mit einer Funktion, die das Vektorpotential des IR-Pulses wiedergibt, gefittet. Die Fitkurven sind entlang der *Delay*-Achse zu einander verschoben (Abb. 8 b). Diese Verschiebung wurde in diesem Experiment zu $\Delta t_{\text{LB} - \text{W}4f} = -110 \pm 70$ as bestimmt. Die Verschiebung bedeutet, dass die Elektronen des 4f-Zustandes 110 as später durch das E-Feld des IR-Pulses beschleunigt werden als die Elektronen des Leitungsbandes. Bei der Annahme, dass das Feld des IR-Pulses nicht in den Festkörper eindringt, durchdringen die 4f-Elektronen die Oberfläche des Festkörpers also 110 as später als die Leitungsband-Elektronen. Das Vorzeichen dieser Verzögerung ist intuitiv, da die 4f-Elektronen eine geringere kinetische Energie haben als die Leitungsband-Elektronen, aber der gemessene Wert ist größer als es die ballistischen Laufzeiten erwarten lassen.

Die Ausdringtiefe der Elektronen wird maßgeblich durch die Streuung der Elektronen an den Gitteratomen des Festkörpers bestimmt. Nach Tanuma et al. kommen die 4f-Elektronen aus einer etwa 1 \AA größeren Tiefe als die Leitungsband-Elektronen [40]. Bei der Annahme freier Elektronen Dispersionsrelation, einer kinetischen Energie von 85 eV für die Leitungsband- und 58 eV für die 4f-Elektronen und einer freien Weglänge von 4 \AA bzw. 5 \AA ergibt sich eine Verzögerung von 38 as zwischen den beiden Elektronensorten. Um den gemessenen *Delay* zu erklären, argumentieren Cavalieri et al. mit der Gruppengeschwindigkeit der Elektronen im Festkörper [25]. Diese unterscheidet sich von der außerhalb des Festkörpers gemessenen Geschwindigkeit. Die Gruppengeschwindigkeit wird bestimmt durch die Steigung der finalen Bänder der Bandstruktur, in welche die Elektronen durch den Photoemissions-Prozess gehoben werden [25]. Hierbei wurde eine statische Bandstruktur-Berechnung verwendet.

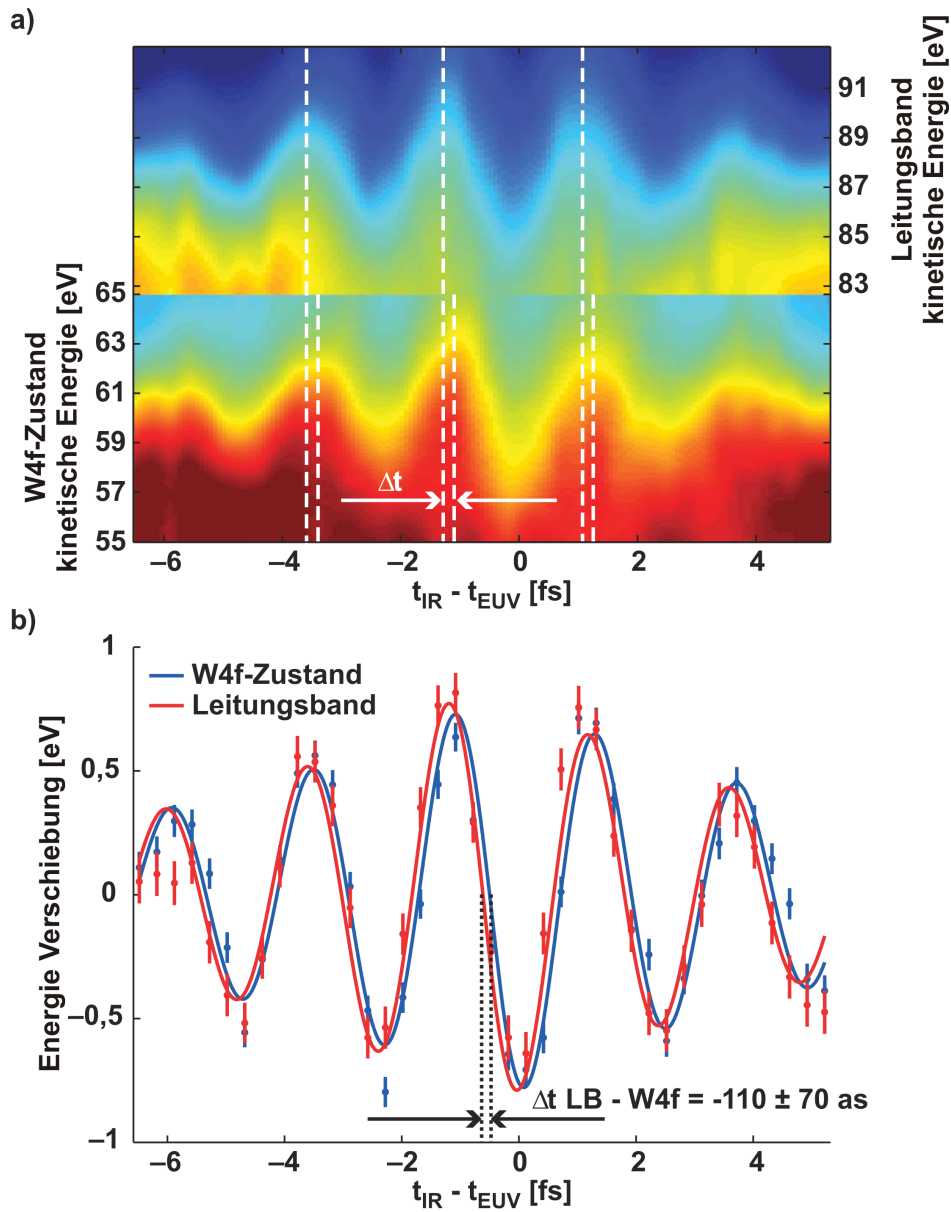


Abbildung 8: Streaking-Messung von Cavalieri et al. (2007) an Wolfram (110). In a) sind zwei energetische Teile des Streaking-Spektrogramms dargestellt. Im oberen Spektrogramm ist die Oszillation der kinetischen Energie der Photoelektronen des Leitungsbandes aufgetragen. Im unteren Teil ist der W4f-Peak dargestellt. Die Daten wurden mit einem kubischen Spline interpoliert. In b) ist der Schwerpunkt des jeweiligen Photoelektronenpeaks gegen die Verschiebung zwischen den beiden Pulsen aufgetragen. Die Verzögerung der Emission zwischen den W4f- und Leitungsband-Elektronen wurde in dieser Messung zu $\Delta t \text{ LB} - \text{W4f} = -110 \pm 70 \text{ as}$ bestimmt. (adaptiert aus: [25])

Außerdem wurde angenommen, dass der IR-Strahl entlang der Normalen der Oberfläche polarisiert ist und abrupt an der Oberfläche gebrochen wird. Damit ist im Inneren des Festkörpers die Bewegungsrichtung der Photoelektronen (Emission entlang der Normalen der Oberfläche) rechtwinklig zur Polarisation des IR-Strahles und innerhalb des Festkörpers findet kein Streaking statt. Cavalieri et al. kommen damit auf eine relative zeitliche Verzögerung von 90 as, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist [25]. Die Annahme einer statischen Bandstruktur könnte in diesem Modell unzulänglich sein.

Es existiert eine Reihe weiterer kontroverser Theorien, die den gemessenen *Delay* zwischen den 4f- und den Leitungsband-Elektronen zu erklären versuchen [26–29].

Kazansky und Enchenique nehmen an, dass die Lokalisierung bzw. Delokalisierung der 4f- und Leitungsband-Zustände des Wolframs unterschiedlich beachtet werden müssen [27]. Zur Berechnung des *Delays* verwenden sie einen quantenmechanischen Ansatz, indem sie die eindimensionale zeitabhängige Schrödingergleichung für die Wellenfunktionen der beteiligten Elektronen lösen. Weiter nehmen sie an, dass der Streaking-Effekt nur außerhalb der Oberfläche stattfindet und dass beide Elektronensorten eine Austrittstiefe von 5 Å haben. Der Effekt der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten aufgrund der finalen Zustände spielt nach den Autoren nur eine untergeordnete Rolle. Nach Kazansky und Enchenique hat die Lokalisierung der kernnahen Elektronen an den Atomrümpfen und die Delokalisierung des Leitungsbandes den größten Einfluss auf die zeitliche Verzögerung der Emission. Sie kommen durch ihre Berechnungen auf eine Verzögerung von 85 as, was in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ist [27].

Baggesen und Madsen gehen in einem quantenmechanischen Ansatz davon aus, dass die Photoelektronen in Volkov-Wellenfunktionen als finale Zustände gehoben werden [26]. Das Durchlaufen der Oberfläche wird hier als Ursache für den *Delay* angenommen.

Zhang und Thumm gehen ebenfalls von einer Lokalisierung der 4f-Elektronen und einer Delokalisierung der Leitungsband-Elektronen aus [28]. Für die Leitungsband-Elektronen wird die Näherung eines Elektronengases verwendet, was eine vollständige Delokalisierung zur Folge hat. Die Photoemission durch den EUV-Puls wird mit einer ersten Ordnung Störungstheorie behandelt. Die Übergangsmatrixelemente werden mit gedämpften Volkov Wellenfunktionen als finale Zustände berechnet. Die Photoemission der 4f-Elektronen von verschiedenen Gitterlagen liefert Interferenz-Beiträge zu den Dipolmatrixelementen des optischen Übergangs. Im Gegensatz zu den anderen Theorien wird hier ein konstantes IR-Feld innerhalb des Festkörpers angenommen, welches nicht durch Brechung oder Abschirmung durch den Festkörper beeinflusst wird. Die Auto-

ren kommen unter der Annahme einer mittleren freien Weglänge der Elektronen von $2,5 \text{ \AA}$ auf einen Wert von 110 as für die zeitliche Verzögerung der Emission der 4f- und Leitungsband-Elektronen [28]. Der *Delay* ist hier maßgeblich ein Ergebnis der Interferenz der 4f-Photoelektronen der unterschiedlichen Gitterlagen.

Lemell et al. haben eine Theorie auf der Basis des klassischen Transports der Photoelektronen aufgestellt [29]. Im ersten Ansatz gehen sie davon aus, dass das IR-Feld nicht in den Festkörper eindringt und berechnen die Laufzeiten der Elektronen bis zur Oberfläche. Das Leitungsband setzt sich zu einem großen Anteil aus Elektronen aus dem 5d-Zustand und zu einem kleinen Anteil aus Elektronen aus dem 6s-Zustand zusammen [41]. Die Autoren verwenden unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten für die 4f-, 6s- und 5d-Photoelektronen. Dabei werden die Elektronen des 4f-Zustandes als Punktpartikel mit gaußförmigen Quell-Verteilungen am Ort der Atome des Wolfram-Gitters behandelt. Die Elektronen des 6s-Zustandes werden als Elektronengas behandelt und die Elektronen des 5d-Zustandes werden aufgrund der Zustandsdichte aus [41] als leicht lokalisiert angenommen. Elastische und inelastische Streuung der punktförmigen Ladungen wurde durch Berechnungen, die auf der „*muffin-tin*“ Näherung beruhen, mit einbezogen. Mit den Gruppengeschwindigkeiten aus [25] kommen die Autoren auf einen *Delay* von 101 as [29]. Mit der freien Elektronen-Dispersionsrelation liegt dieser Wert bei 42 as und verringert sich noch weiter auf einen Wert von 33 as , wenn das IR-Feld in den Festkörper eindringt [29].

Alle Theorien haben gemeinsam, dass sie eine verzögerte Emission der 4f-Photoelektronen gegenüber den Leitungsband-Elektronen bestätigen. Die Theorien stimmen innerhalb des relativ großen Fehlerintervalls mit dem Experiment von Cavalieri et al. überein [25]. Bis jetzt konnte sich keine dieser Theorien durchsetzen bzw. die genaue Ursache für die zeitliche Verzögerung der Emission ist noch nicht abschließend geklärt.

Offene Fragen sind die Rolle der Bandstruktur bzw. der finalen Zustände der Photoelektronen auf die Propagation der Elektronen und der Einfluss der Lokalisierung oder Delokalisierung des Leitungsbandes. Auch die Eigenschaften des IR-Feldes innerhalb des Kristalls bezüglich dessen Brechung und Dämpfung in den ersten Atomlagen des Festkörpers sind noch nicht hinreichend geklärt. Die Beschreibung durch die Fresnelgleichungen anhand des makroskopischen Brechungsindex ist im Falle des Streakings von Photoelektronen, die aus wenigen atomaren Lagen eines Festkörpers stammen, unzureichend. Auch die Ausdringtiefe der Elektronen, die auf der mittleren freien Weglänge basiert, unterscheidet sich in den unterschiedlichen Theorien. Der Wolfram-Einkristall wurde als Target für das Streaking verwendet, da er ein relativ

klares Photoelektronenspektrum und eine einfache Präparation mit atomar glatten Schichten vereinigt. Diese Vorteile stehen aber auch Nachteilen gegenüber. Zum Beispiel können nur zwei Photoelektronenpeaks verglichen werden, was einen relativ großen Spielraum für die theoretische Beschreibung offen lässt. Weitere Photoelektronenpeaks würden die Wahl der freien Parameter der Theorien weiter einschränken. Ein weiterer Nachteil von Wolfram ist die Neigung zur Oxidation. In dem Experiment von Cavalieri et al. musste die Oberfläche alle zwei Stunden neu präpariert werden, da das Streaking-Signal nicht mehr reproduzierbar detektierbar war [42]. Dem wird versucht entgegen zu wirken, indem das Experiment in einem möglichst guten Vakuum durchgeführt wird und spezielle Oberflächenpräparationen vor einer Messung verwendet werden. Jedoch kann ein Einfluss eines zusätzlichen Adlayers nie ganz ausgeschlossen werden.

2.6 Effekte der Verunreinigung der Wolfram-Oberfläche auf die zeitlichen Verzögerungen der Photoemission

Statistisch wesentlich belastbarere Streaking-Messungen an Wolfram (110) wurden 2012 in der Doktorarbeit von Stefan Nepl gezeigt [30]. Nepl hat in seiner Doktorarbeit eine große Anzahl von Streaking-Experimenten an dem Wolfram (110) durchgeführt. Dabei ist er auf sehr unterschiedliche zeitliche Verzögerungen zwischen der Emission der W4f- und Leitungsband-Elektronen gestoßen. Für eine saubere Oberfläche hat er eine Verzögerung von 28 ± 14 as gemessen [30, S.58]. Hierbei wurden über 50 Streaking-Messungen ausgewertet. Diese Streaking-Messungen wurde aber im Gegensatz zu den Messungen von Cavalieri et al. mit einem EUV-Spiegel mit einem Reflektionsmaximum bei 118 eV und einer Bandbreite von 4,2 eV durchgeführt. Cavalieri et al. haben einen EUV-Spiegel mit einem Reflektivitätsmaximum bei 91 eV und 6 eV Bandbreite verwendet [25]. Um einen Einfluss des Anregungsspektrums auszuschließen, hat auch Nepl einen anderen EUV-Spiegel mit einer Lage der Reflektivität bei 94 eV und einer Bandbreite von 6,8 eV verwendet. Dieses Anregungsspektrum ist annähernd mit dem aus dem Experiment von Cavalieri et al. vergleichbar. Hierbei handelt es sich allerdings um Messungen, bei denen die Reinheit der Oberfläche des Einkristalls nicht unbedingt vergleichbar mit den zuerst vorgestellten Messungen ist und mit einer wesentlich geringeren Statistik bzw. Anzahl von Messungen. Unter diesen Bedingungen wurde eine Verzögerung von 55 ± 10 as gemessen [30, S.61]. Dieses Anregungsspektrum ist annähernd mit dem aus dem Experiment von Cavalieri et al. vergleichbar. Hierbei wurde über vier Messungen gemittelt.

Um den Effekt der Verunreinigung der Oberfläche auf die zeitliche Verzögerung der Emission weiter zu untersuchen, wurde gezielt eine Monolage Sauerstoff auf die Wolfram-Oberfläche chemisorbiert. Der reine Sauerstoff wurde dabei nach der Präparation einer sauberen Wolfram-Oberfläche entweder bei Raumtemperatur oder bei einer Proben temperatur von 1000 K in die Vakuumkammer geleitet. Hierbei wurden die Streaking-Messungen allerdings wieder mit dem 118 eV EUV-Spiegel durchgeführt. Bei dieser Probenpräparation wurde eine zeitliche Verzögerung der Emission von 79 ± 10 as gemessen (gemittelt über 29 Messungen) [30, S.84]. Eine weitere Verunreinigung der Wolfram-Oberfläche wurde dadurch hervorgerufen, dass die Streaking-Messungen bei einem eher schlechten Vakuum von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar durchgeführt worden sind. Hierbei hat sich die Verzögerung auf 90 as bis 100 as erhöht [30, S.62].

Durch eine einfache Laufzeit-Berechnung kommt Neppl auf eine verzögerte Emission der W4f-Elektronen von 8–14 as. Diese stimmt nicht mit den Ergebnissen der Messungen überein. Ein Hinweis auf den Effekt der finalen Zustände in Form der Gruppengeschwindigkeit der Elektronen liefert nach Neppl die Änderung der zeitlichen Verzögerung der Emission aufgrund der unterschiedlichen Anregungsenergien von 118 eV und 94 eV. Bandstruktur-Rechnungen zeigen, dass bei einer Anregungsenergie von ~ 90 eV die W4f-Elektronen in unbesetzte Bereiche der Bandstruktur mit niedriger $\partial(E(k_{\perp})/\partial k_{\perp}$ Dispersion gehoben werden. Somit verringert sich die Gruppengeschwindigkeit dieser Elektronen und die Verzögerung der Emission steigt. Im Gegensatz dazu besetzen die Photoelektronen des Leitungsbandes und des W4f-Zustandes bei einer Anregungsenergie mit ~ 120 eV finale Zustände mit einer eher freien Elektronen-Dispersion [25, 43]. Ein Problem bei den Messungen von Neppl war, dass bei den Messungen mit dem 118 eV EUV-Spiegel aufgrund der geringen HH-Intensität in diesem Energiebereich eine elektrostatische Linse des Elektronenspektrometers verwendet werden musste um den Akzeptanzwinkel zu erhöhen und um eine akzeptable Messzeit für die Photoelektronenspektren der Streaking-Messung zu erhalten [30, S.73]. Damit tragen Elektronen mit einem signifikanten Anteil von k_{\parallel} zum Photoelektronenpeak bei. Somit wird eine vollkommen k-aufgelöste Bandstrukturechnung nötig, um die Gruppengeschwindigkeit der finalen Zustände der beteiligten Photoelektronen abzuleiten. Außerdem kann es sein, dass Bandstrukturechnungen des *bulk* nicht hinreichend sind, da die Streaking-Experimente nur oberflächennahe Elektronen untersuchen und somit eine Einbeziehung der Oberflächeneffekte in die Bandstrukturechnungen nötig ist. Bandstrukturechnungen, die diese Bedingungen erfüllen, sind für die relevanten finalen Energien der Photoelektronen des W(110) bis jetzt nicht verfügbar [30, S.74].

2.7 Streaking an Magnesium (0001)

Eine weitere Streaking-Messung hat Nepl in seiner Doktorarbeit an Magnesium (0001) durchgeführt [30, S.65], [44]. Hierbei wurden über 30 Lagen Magnesium auf eine frisch präparierte Wolfram-(110)-Oberfläche mit einer Knudsenzelle aufgedampft. Magnesium hat als freies-Elektronen-Metall den Vorteil, dass das IR-Feld innerhalb des Festkörpers wesentlich effektiver gedämpft wird. Allerdings reagiert es noch stärker mit dem Restgas in der Vakuumkammer als Wolfram. Nepl hat für eine Anzahl von 19 Streaking-Messungen eine Verzögerung der Emission zwischen dem kernnahen Mg2p- und den Leitungsband-Elektronen von 5 ± 20 as gemessen [30, S.70]. Durch eine einfache Laufzeit-Berechnung kommt Nepl auf das Ergebnis, dass sich die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der kernnahen Mg2p-Elektronen und der Leitungsband-Elektronen durch entsprechende unterschiedliche inelastische mittlere freie Weglänge kompensieren und somit zu einem verschwindend kleinen Laufzeitunterschied der beiden Elektronensorten führt. Die Übereinstimmung der Messungen mit dem einfachen Laufzeitmodell führt Nepl auf die effiziente Abschirmung des IR-Feldes durch den Festkörper und auf eine durch Synchrotron-Photoemissions-Experimente bestätigte freie Elektronen-Dispersion der finalen Zustände der betrachteten Photoelektronen zurück. Auch hier wurde allerdings eine Anregungsenergie von 118 eV und die damit nötige elektrostatische Linse des Elektronenspektrometers verwendet. Der dadurch entstandene Anteil von Photoelektronen mit k_{\parallel} trägt auch hier zu den beschriebenen Problemen der Interpretation des Effekts der finalen Zustände bei.

Ein weiteres Experiment an Magnesium auf Wolfram (110) bezieht sich auf Lagenaufgelöste Streaking-Messungen [30, S.94], [31]. Hierbei wird in einem heteroepitaktischen Verfahren einzelne Monolagen (ML) Magnesium mittels einer Knudsenzelle aufgedampft. Nepl hat in seiner Arbeit jeweils an sechs verschiedenen Schichtdicken von einer bis vier ML Magnesium auf Wolfram (110) Streaking-Experimente durchgeführt. Die Streaking-Messungen an diesen Proben zeigen zwei Ergebnisse: Die zeitliche Verzögerung zwischen den W4f- und den Mg2p-Elektronen steigt monoton mit der Anzahl der Magnesium-Adlayer von 72 ± 15 as (1 ML Mg) bis 225 ± 22 as (4 ML Mg). Die zweite Verzögerung zwischen den Leitungsband-Elektronen und den Mg2p-Elektronen zeigt eine kompliziertere Entwicklung mit steigender Anzahl an Mg-Schichten. Bei einer ML Mg ist die Verzögerung zwischen Leitungsband- und Mg2p-Elektronen relativ gering mit 10 ± 19 as, steigt dann schnell auf -50 ± 13 as (1,6 ML Mg), bleibt bis 3,6 ML auf einem Niveau zwischen 50 as und 60 as und fällt bei 4 ML auf 29 ± 15 as. Wie beschrieben hat die Verzögerung bei über 30 Lagen Mg einen Wert von -5 ± 20 as. Die Autoren stellen in [31] eine dreidimensionale Transport Simulation vor, die auf der

Theorie von Lemell et al. und damit auf der Basis des klassischen Transports der Photoelektronen basiert [29]. Diese Transport Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung mit den beiden vorgestellten Entwicklungen der zeitlichen Verzögerungen, die durch die Streaking-Messungen an den Adlayern von Mg auf W (110) bestimmt worden sind. Nur der Wert der Verzögerung zwischen Leitungsband- und Mg2p-Elektronen für eine Dicke der Mg-Schicht von einer Monolage stimmt nicht mit der Transport Simulation überein. Aber auch bei diesen Messungen wurde die elektrostatische Linse des Elektronenspektrometers verwendet und über k_{\perp} und k_{\parallel} gemittelt.

2.8 Van-der-Waals-Schichtkristall WSe₂

Ein viel versprechendes Target für ein Streaking-Experiment ist der Van-der-Waals-Schichtkristall Wolframdiselenid (WSe₂). Er vereint gleich mehrere Vorteile gegenüber dem Wolfram-Einkristall. WSe₂ besteht aus einzelnen Selen- und Wolfram-Schichten (Abb. 9). Die Wolfram-Schicht ist zwischen zwei Selen-Schichten eingebettet. Sie bilden also sozusagen ein Sandwich.

Von oben betrachtet bildet die Einheitszelle ein Hexagon bei dem in jeder Schicht allerdings nur drei der sechs Eckpunkte durch ein Atom besetzt sind. Hierbei liegen die Selen-Atome eines Sandwiches genau übereinander und die dazwischen liegenden Wolfram-Atome besetzen die in den Selen-Schichten freien Eckpunkte. Zwischen den Schichten eines Sandwiches besteht ein Abstand von 1,67 Å [45]. Das folgende Sandwich ist gegenüber dem oberen um 1/6 um die Längsachse gedreht, so dass die Selen-Atome des oberen Sandwiches über den Wolfram-Atomen des unteren Sandwiches liegen. Zwischen den Sandwiches besteht ein Abstand von 3,1 Å [45]. In Tabelle 1 sind die Schichttiefen der unterschiedlichen Elemente des WSe₂-Kristalls zusammengefasst.

Schicht Nr.:	Element:	Tiefe:
1. Schicht:	Se	0 Å
2. Schicht:	W	1,67 Å
3. Schicht:	Se	3,34 Å
4. Schicht:	Se	6,44 Å
5. Schicht:	W	8,11 Å
6. Schicht:	Se	9,78 Å

Tabelle 1: Tiefe der unterschiedlichen Selen- und Wolfram-Schichten im WSe₂-Kristall.

Der Name Van-der-Waals-Kristall stammt von der Bindung zwischen den Sandwiches. Diese Bindung zwischen den Selen-Schichten ist wesentlich schwächer als die kovalente Bindung zwischen den Wolfram- und Selen-Schichten. Dies ist der erste große Vorteil dieses Kristalls als Streaking-Target. Durch dieses asymmetrische Bindungsverhältnis ist es möglich den Kristall durch Spalten zu präparieren und dabei immer eine definierte und atomar glatte Oberfläche zu erhalten.

Ein weiterer Vorteil ist die dabei entstehende Van-der-Waals-Oberfläche, die nahezu inert ist und keine Bindung mit Restgasatomen des Vakuums eingeht. Dadurch ist ein Einfluss von Adsichten auf dem Target nahezu ausgeschlossen, wie die Ergebnisse dieser Arbeit belegen (Kapitel 5.2).

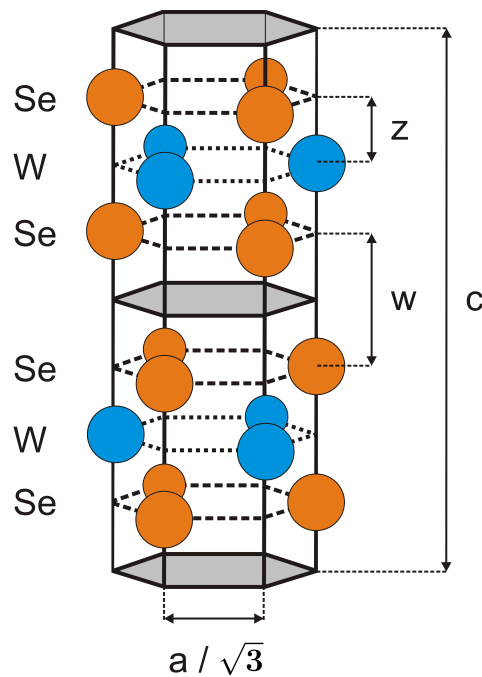


Abbildung 9: Kristallstruktur des WSe₂-Schichtkristalls. WSe₂ setzt sich aus Schichten aus Selen (Se)(orange) und Wolfram (W)(blau) zusammen. Die Wolfram-Schichten sind jeweils Sandwich-förmig von zwei Selen-Schichten umgeben. Innerhalb des Sandwiches sind die Schichten kovalent gebunden. Zwischen zwei Sandwiches bzw. zwei Selen-Schichten besteht nur eine relativ schwache Van-der-Waals-Bindung. Die Einheitszelle hat eine hexagonale Form. Die Atome der einzelnen Schichten belegen stets nur drei Eckpunkte des Hexagons und zwei aufeinander folgende Schichten sind jeweils um 60° zueinander verdreht. Somit liegen jeweils die Atome der geraden und ungeraden Schichten übereinander. Die eingezeichneten Strukturparameter haben folgende Werte: $a = 3,28 \text{ \AA}$, $c = 12,95 \text{ \AA}$, $z = 1,67 \text{ \AA}$, $w = 3,1 \text{ \AA}$ (adaptiert aus: [45])

In dem Photoemissionspektrum von WSe₂ sind mehrere definierte Peaks zu erkennen. Sowohl das Wolfram als auch das Selen haben hierzu Ausgangszustände, die durch die Energie des EUV-Pulses erreicht werden können.

Bei der verwendeten Anregungsenergie in dieser Arbeit kann aufgrund der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im Kristall davon ausgegangen werden, dass schon das zweite Sandwich nur noch einen geringen Beitrag zu dem Photoelektronenspektrum leistet. Eine genauere Diskussion zu diesem Thema findet sich in Kapitel 6.2.

Die in dieser Arbeit verwendeten WSe₂-Proben wurden freundlicherweise von Prof. Dr. S. Fiechter vom Institut für Solare Brennstoffe am Helmholtz Zentrum Berlin zur Verfügung gestellt.

2.9 Untergrundabzug in der Röntgenspektroskopie

In der Röntgenspektroskopie existieren zwei wesentliche Methoden zum Abzug des Untergrundes. Einerseits der Shirley-Untergrundabzug und der Tougaard-Untergrundabzug. Bei dem Shirley-Untergrundabzug handelt es sich um ein rekursives Verfahren [46]. Der Shirley-Untergrundabzug setzt voraus, dass die Intensität des Untergrundes an jedem Energiepunkt proportional zum Integral bei höheren Energien ist bzw. dass jedes Photoelektron bei einer bestimmten Energie einen konstanten Untergrund bei niedrigeren Energien erzeugt.

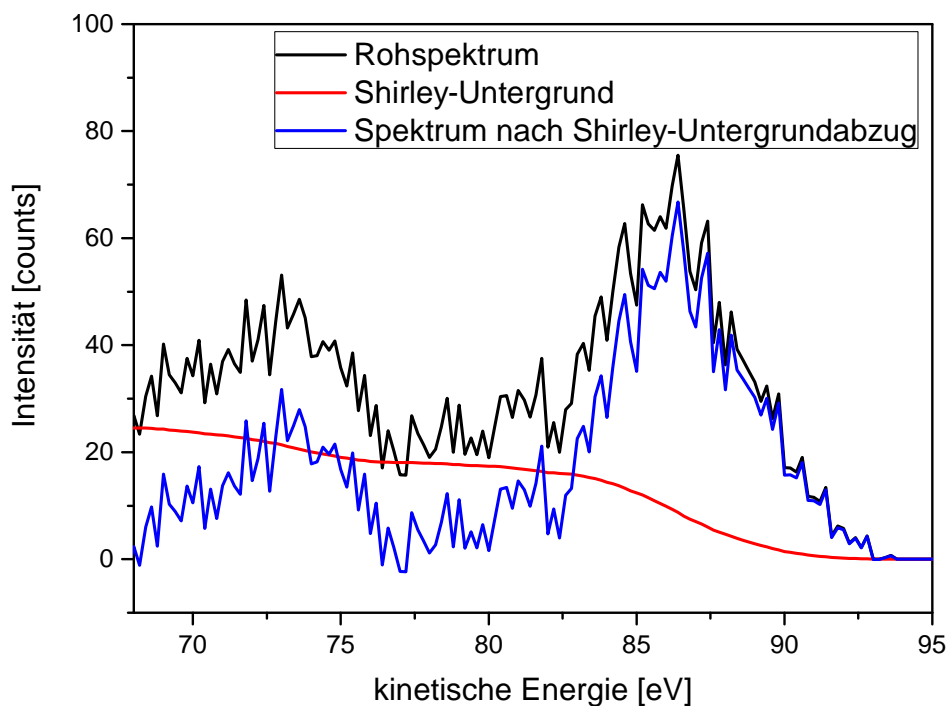


Abbildung 10: Dargestellt ist ein Photoelektronenspektrum (schwarz) mit zwei Peaks und einem inelastischen Untergrund. Der Shirley-Untergrund $U_S(E)$ (rot) wird hierbei iterativ durch die Formel (16) bestimmt. Nach dem Untergrundabzug bleibt das blaue Spektrum übrig.

Der Shirley-Untergrund $U_S^n(E)$ wird wie folgt berechnet [47, S.229]:

$$U_S^n(E) = M(E) - k_n \int_{E_{min}}^{E_{max}} U_S^{n-1}(E') \cdot dE' \quad (16)$$

$M(E)$ ist dabei das gemessene Spektrum mit Untergrund. E_{min} und E_{max} sind die

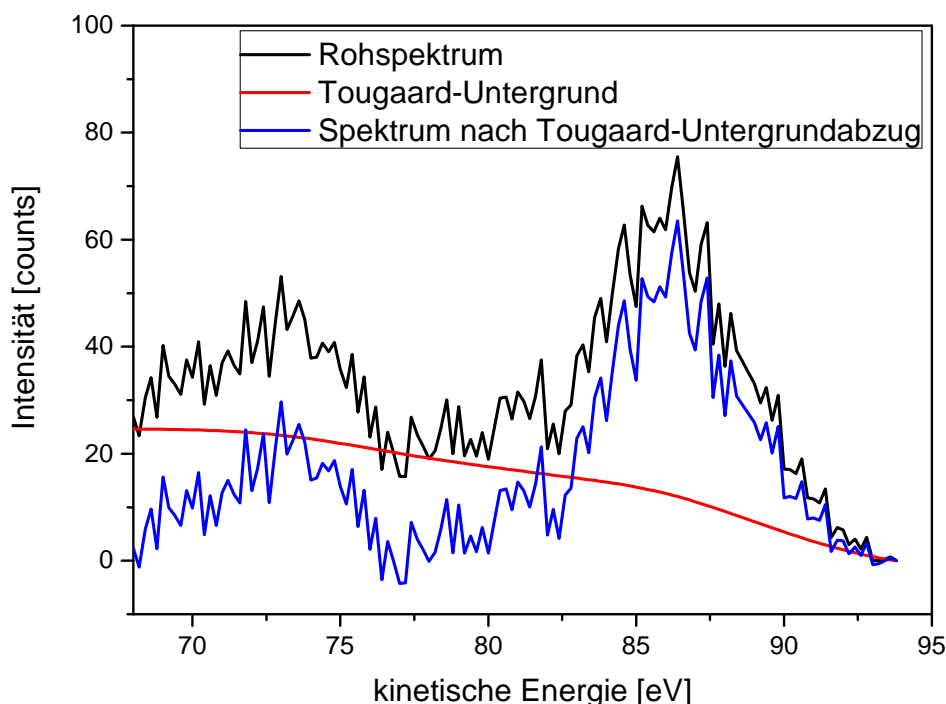


Abbildung 11: Dargestellt ist ein Photoelektronenspektrum (schwarz) und die zu diesem Spektrum gehörende Tougaard-Untergrundfunktion (rot). Nach dem Abzug des Tougaard-Untergrundes resultiert das blaue Spektrum.

untere und obere Grenze des betrachteten Energiebereichs. In der nullten Iteration wird $U_S^0(E) = M(E)$ gesetzt. k_n wird durch die Forderung bestimmt, dass $U_S^n(E_{min}) = 0$ sein soll. Das Verfahren ist rekursiv, es konvergiert aber schnell nach 3-4 Iterationen, so dass $U_S^n(E) \approx U_S^{n-1}(E)$ ist [47, S.229]. In dieser Arbeit werden 10 Iterationen angewendet. In Abbildung 10 wurde der Shirley-Untergrundabzug an einem Beispiel Photoelektronenspektrum durchgeführt.

Der Tougaard-Untergrundabzug ist ein nicht iteratives Verfahren. Der Tougaard-Untergrund $U_T(E)$ wird durch folgende Formel gebildet [48–50]:

$$U_T(E) = B \int_E^\infty \frac{E' - E}{(C + (E' - E)^2)^2} M(E') dE' \quad (17)$$

Hierbei ist $M(E)$ das gemessene Spektrum mit inelastischem Untergrund. B und C sind durch Tougaard empirisch ermittelte Werte. Dabei ist $B \cong 2866 \text{ eV}^2$ und $C \cong 1643 \text{ eV}^2$. In Abbildung 11 ist der Tougaard-Untergrundabzug an einem Beispiel

Photoelektronenspektrum durchgeführt worden.

3 Aufbau

Der Aufbau des Attosekunden-Streaking-Experiments unterteilt sich in zwei Teile. Der erste Teil besteht aus einem Lasersystem, das die Femtosekunden-IR-Pulse mit hoher Intensität liefert. Der zweite Teil besteht aus einem Vakuumsystem in dem die Hohen Harmonischen Erzeugung und das eigentliche Photoemissions-Experiment stattfindet. Im Folgenden wird der Aufbau Schritt für Schritt anhand der Abbildung 12 beschrieben.

3.1 Lasersystem

Der erste Teil des Lasersystems besteht aus dem Laseroszillator „Femtosource Rainbow Seed“ der Firma *Femtolasers*. Hierbei handelt es sich um einen Kerrlinsen modengekoppelten Ti:Saphir Oszillator. Die Dispersion innerhalb der *Cavity* dieses Oszillators wird mittels dielektrischer Spiegel (*Chirped Mirror*) kompensiert. Der Oszillator liefert Pulse mit einer Repetitionsrate von 80 MHz, einer Pulsdauer von unter 7 fs und einer Pulsenergie von 3 nJ.

Die in dieser Arbeit angegebenen Leistungen bzw. Pulsenergien wurden, wenn nicht anders angegeben, mit der Photodiode „PD300-UV“ und dem Leistungsmessgerät „Nova II“ der Firma *Ophir* gemessen. Die angegebenen Pulslängen in dieser Arbeit wurden mit dem „Venteon SPIDER“ der Firma *Laser Quantum* gemessen. Das Akronym SPIDER steht für *spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction*. Dieses Messinstrument basiert auf der spektralen *Shearing*-Interferometrie [51]. Hierbei werden drei Kopien des fundamentalen Pulses erzeugt. Zwei dieser Kopien sind identisch mit dem fundamentalen Puls, weisen aber einen zeitlichen Abstand von τ auf. Diese beiden Pulse werden gemeinsam mit einer zeitlich durch einen Glasblock gestreckten Kopie des Pulses in einen frequenzverdoppelnden Kristall fokussiert. Hier entstehen zwei neue Pulse, die der Summenfrequenz der superpositionierten Pulse entsprechen. Der gestreckte Puls weist durch die Dispersion in dem Glasblock eine lineare Änderung der Frequenz über den Puls auf. Hierdurch weisen die beiden neu erzeugten Pulse eine leicht unterschiedliche Zentralfrequenz auf. Dies wird als spektrale *Shear* bezeichnet. Anschließend wird die spektrale Interferenz dieser beiden Pulse mittels eines Spektrometers gemessen. Da die spektrale *Shear* und die zeitliche Verschiebung τ der beiden Pulse bekannt ist, kann die spektrale Phase des fundamentalen Pulses rekonstruiert werden. Der Algorithmus zur Rekonstruktion der spektralen Phase des fundamentalen Pulses und damit auch der Pulslänge basiert auf einer zweifachen Fouriertransformation [52].

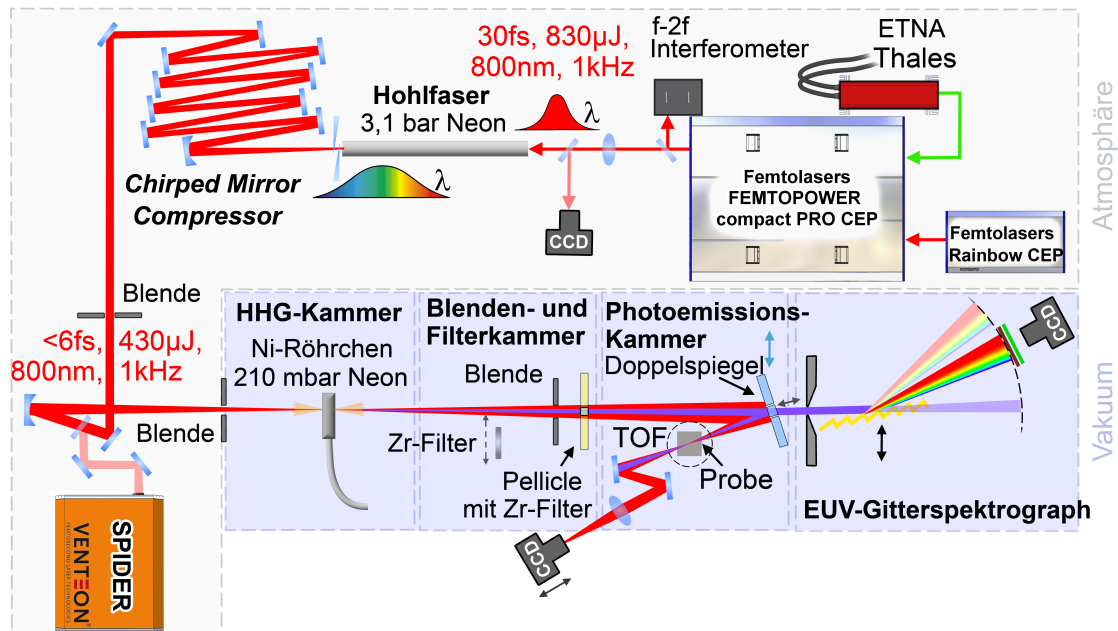


Abbildung 12: Schematischer Aufbau des Streaking-Experimentes. In der rechten oberen Ecke des Bildes beginnt die Femtosekunden-Laserpuls-Erzeugung. Hierzu wird der CEP-stabilisierte Oszillator „Rainbow CEP“ und der *Chirped-Pulse*-Verstärker „Femtopower compact PRO CEP“ der Firma *Femtolasers* verwendet. Ein schwacher Reflex des Laserstrahles wird zur Kontrolle der CEP nach dem Verstärker in ein f-2f-Interferometer eingekoppelt. Anschließend passiert der Laserstrahl eine Strahlstabilisierung und wird in eine mit Neon gefüllte Hohlfaser fokussiert. Dem schließt sich zur Pulskomprimierung ein *Chirped Mirror Compressor* (CMC) an. Sowohl der Hohlfaseraufbau als auch der CMC stammen von der Firma *Femtolasers*. Durch einen Umlenkspiegel kann der Laserstrahl zur Charakterisierung der Pulslänge nach der Pulskompression in ein „Venteon SPIDER“ der Firma *Laser Quantum* geführt werden. Ab hier wird der Strahl in eine Vakuumkammer eingekoppelt. In der ersten Vakuumkammer findet die Hohe Harmonischen Erzeugung (HHG) statt. Dem schließt sich eine Blenden- und Filter-Kammer an. Darauf folgt die eigentliche Photoemissions-Kammer in der das Photoelektronen Experiment stattfindet. Am Ende des Vakuumsystems befindet sich ein EUV-Gitterspektrograph. (adaptiert aus: [32])

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Oszillators ist eine aktive Stabilisierung der *Carrier Envelope Phase* (CE-Phase). Diese wird erreicht, indem das Laufen der CE-Phase mittels eines f-2f-Interferometers gemessen und durch eine *Feedback-Loop* stabilisiert wird. Hierzu wird mit einem acusto optischen Modulator (AOM) die Leistung des Pumplasers des Oszillators angepasst, um so das Laufen der Phase zu minimieren. Das Signal des f-2f-Interferometer stammt von einer Differenz Frequenz Erzeugung mittels eines periodisch gepolten Lithium-Niobat-Kristalls (PPLN). Da im weiteren Verlauf die Repetitionsrate auf 1 kHz sinkt, werden nicht alle Pulse des Oszillators auf die gleiche CEP stabilisiert, sondern nur jeder vierte Puls. Der hier verwendete *Feedback-Loop* wird im Weiteren *Fast-Loop* genannt.

Da die Leistung der Pulse nach dem Oszillator bei Weitem nicht für das folgende Experiment ausreicht, dient der Oszillator als *Seed Laser* für einen *Chirped-Pulse-Amplifier* (CPA). Bei dem Verstärker „Femtopower compact PRO CEP“ der Firma *Femtolasers* handelt es sich um einen Ti:Saphir *Multipass*-Verstärker. Die Pulse des Oszillators werden in einem ersten Schritt mittels der Dispersion in einem 5 cm langen Glassubstrat gechirped, d.h. die unterschiedlichen Frequenzen im Puls werden zeitlich verteilt. Damit werden die Pulse wesentlich länger, so dass die Peakintensität während des Verstärkungsprozesses unterhalb der Zerstörschwelle der optischen Komponenten liegt. Anschließend wird der Strahl in neun Durchläufen durch einen Ti:Saphir-Kristall verstärkt. Dieser Kristall wird mit dem Pumplaser „ETNA“ der Firma *Thales* mit einer Repetitionsrate von 1 kHz und einer Leistung von 10,4 W gepumpt. Die Leistung wurde mit dem Messkopf „30A-SH-V1“ der Firma *Ophir* gemessen. Der Kristall wird durch ein Peltier-Element gekühlt und befindet sich in einer kleinen Vakuumkammer um Kondensation von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Nach dem Verstärkungsprozess werden die Laserpulse mit einem Prismen-Kompressor wieder verkürzt. Da der Verstärker nicht die volle Bandbreite der Oszillatorpulse verstärkt, können die Pulse nicht auf ihre vorherige Pulsdauer komprimiert werden. An den Verstärker schließt sich ein f-2f-Interferometer an, welches langsame Veränderungen der CEP durch Einflüsse des optischen Weges durch den Verstärker registriert. Ein weiterer *Feedback-Loop*, der sogenannte *Slow-Loop*, wirkt auf den Soll-Wert des *Fast-Loop* ein, so dass diese Änderungen der CEP kompensiert werden. Nach dem Verstärker haben die Pulse eine Dauer von etwa 30 fs (SPIDER-Rekonstruktion) und eine Pulsenergie von 830 μJ .

3.2 Hohlfaser

Diesem Lasersystem schließt sich ein ebenfalls kommerzieller Aufbau mit einer Hohl- faser und einem *Chirped Mirror Compressor* (CMC) der Firma *Femtolasers* an. Die Hohl- faser dient dazu das Spektrum der Laserpulse zu verbreitern. Die Hohl- faser hat eine Länge von 1 m und einen Außendurchmesser von 3 mm. Innen hat die Faser einen hohlen Kern mit einem Durchmesser von 250 μm . Die Hohl- faser liegt spannungsfrei in einer V-Nut einer Metallschiene. Dieser Aufbau liegt in einem Metallrohr, welches mit Neon-Gas mit einem Druck von 3,1 bar gefüllt wird. Die beiden Enden des Rohres sind mit 1 mm dicken Fenstern im Brewsterwinkel verschlossen. Der Hohlkern der Faser ist somit ebenfalls mit dem Edelgas gefüllt. Der Laserstrahl wird auf den Eingang der Hohl- faser mit einer Linse mit 1 m Brennweite fokussiert. Durch die hohe Intensität des Laserstrahl kommt es zur sogenannten Selbstphasenmodulation (SPM) [14, S.71], die auf dem optischen Kerr-Effekt beruht [14, S.54]. Durch die nichtlineare SPM kommt es abhängig vom Druck und damit der Dichte des Neon-Gases zur Entstehung von neuen Frequenzen. Der Kerr-Effekt beschreibt hierbei eine nichtlineare Abhängigkeit des Brechungsindex des Gases von der Intensität des Lichtes [14, S.54]. Hierdurch wird das Spektrum des Laserpulses deutlich verbreitert. In Abbildung 13 ist das Spektrum vor und nach der Hohl- faser zu sehen.

Vor der Hohl- faser reicht das Spektrum von 750 bis 850 nm. Durch die SPM wird das Spektrum auf 600 bis 900 nm verbreitert. Dies ermöglicht aufgrund des Zeit- Bandbreite-Produkt eine Kompression des Pulses auf fourierlimitierte 4,4 fs (Angabe des SPIDERS). Nach der Hohl- faser hat der Puls allerdings noch eine vergleichbare Puls- struktur wie vor der Hohl- faser, da die neu erzeugten Frequenzen zeitlich noch verteilt sind. Die zeitliche Komprimierung des Pulses findet erst im nächsten Schritt in einem *Chirped Mirror Compressor* statt. Der Prozess in der Hohl- faser ist extrem von der ge- nauen Lage der Hohl- faser relativ zum Laserstrahl abhängig. Dabei kommt es sowohl auf eine exakte Einkopplung des fokussierten Laserstrahls in die Hohl- faser als auch auf den Winkel zwischen der Hohl- faser und dem Laserstrahl an. Da die Einkopplung besonders empfindlich auf eine zufällige Strahlwanderung reagiert, wurde eine Strahlstabilisierung mit einer Einpunktkontrolle auf einer *Webcam* und einem Piezo getriebenem Spiegelhal- ter installiert [53]. Zur genauen Positionierung der Hohl- faser kann der gesamte Aufbau der Hohl- faser mittels zweier Kreuztische mit Mikrometerschrauben translatiert wer- den. Hierbei wird sowohl auf einen symmetrischen Spot hinter der Hohl- faser, als auch auf eine gute Transmission durch die Hohl- faser optimiert. Bei den im Späteren gezeig- ten Messungen wurden Transmissionen um die 56 % erreicht (bestimmt durch einen Vergleich der Leistung des Laserstrahls vor und nach der Hohl- faser).

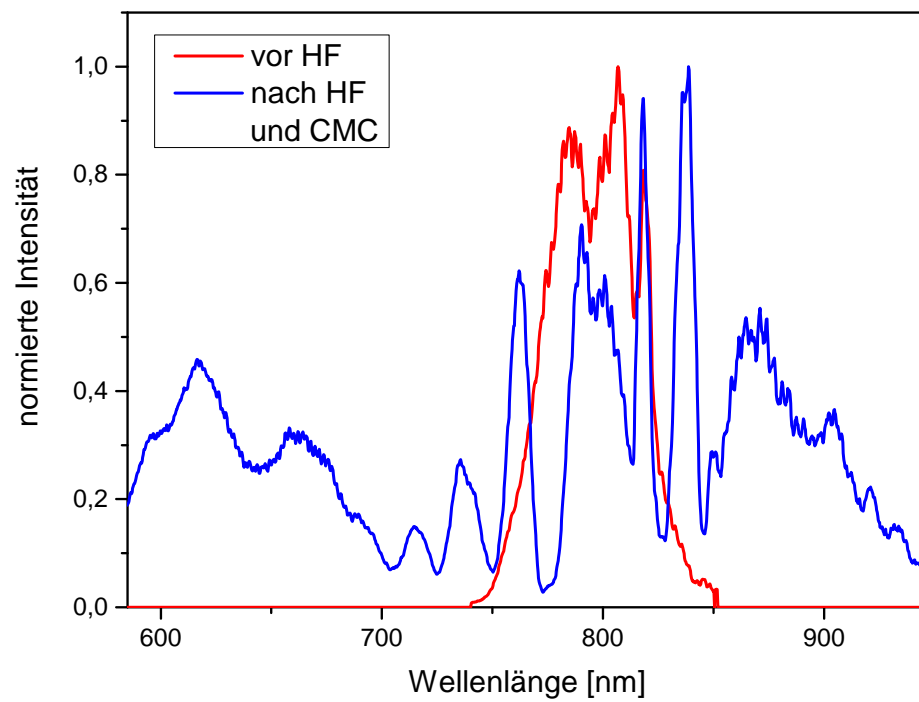


Abbildung 13: Dargestellt ist das Spektrum vor der Hohlfaser (HF)(rot), sowie nach der Hohlfaser und dem *Chirped Mirror Compressor* (CMC)(blau). Vor der Hohlfaser reicht das Spektrum von 750 bis 850 nm. Nach der Hohlfaser und dem CMC erstreckt sich das Spektrum von 600 bis 900 nm. Die Spektren wurden mit dem „AvaSpec-Dual“ Spektrometer der Firma *Avantes* gemessen.

3.3 Chirped Mirror Compressor

Nach der Hohlleiter schließt sich der *Chirped Mirror Compressor* (CMC) an. Dieser besteht aus vier Paaren dielektrischer Spiegel. Diese Spiegel haben die Aufgabe die Frequenzen innerhalb des Pulses zeitlich aufeinander zu schieben. Dies geschieht dadurch, dass unterschiedliche Wellenlängen in unterschiedlichen Schichttiefen der Spiegel reflektiert werden. Somit kann ein zusätzlicher Laufweg für bestimmte Wellenlängen eingefügt werden. Dieser resultiert in einer zeitlichen Verschiebung der Wellenlängen im Puls zueinander. Die Spiegel sind genau auf die Anforderungen der Pulskompression hinter der Hohlleiter abgestimmt. Zur Feineinstellung der Dispersion vor dem CMC dienen zwei parallel ausgerichtete Glas *Wedges*. Durch Verfahren dieser Glaskeile kann mehr oder weniger Dispersion eingefügt werden, so dass ein möglichst kurzer Puls nach dem CMC erzeugt wird.

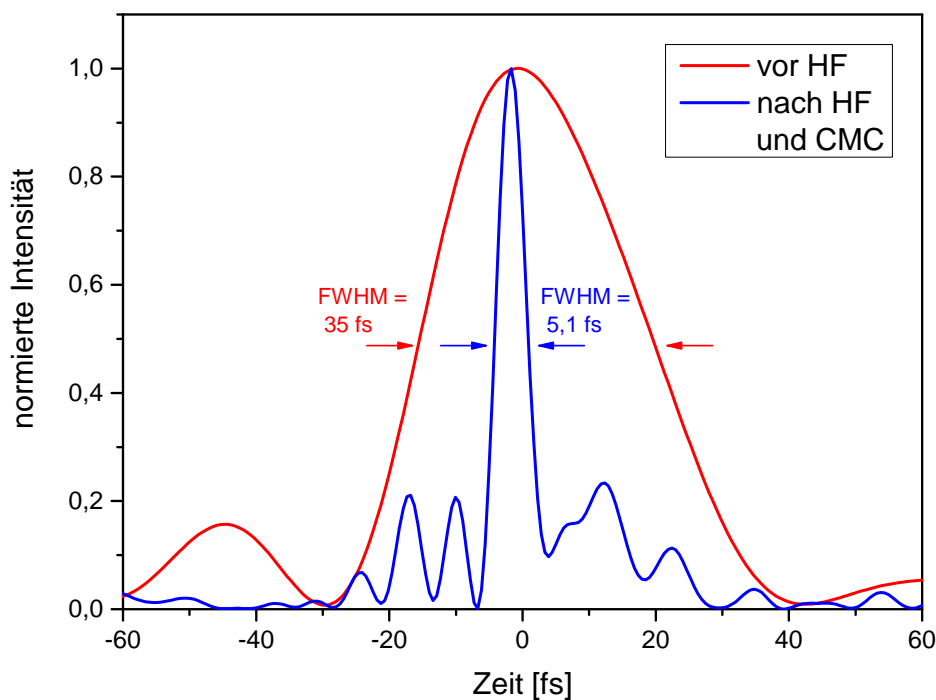


Abbildung 14: Rekonstruktion der zeitlichen Pulsstruktur vor der Hohlleiter (HF)(rot) sowie nach der Hohlleiter und dem *Chirped Mirror Compressor* (CMC)(blau) des SPIDERS. Der Puls wird von einer Halbwertsbreite (*full width half maximum*, FWHM) von 35 fs auf 5,1 fs komprimiert.

In Abbildung 14 ist die zeitliche Struktur des Pulses vor und nach der Hohlleiter und dem CMC zu sehen. Es handelt sich hierbei um eine Pulsrekonstruktion des SPIDERS. Vor der Hohlleiter hat der Puls eine Länge von 35 fs. Nach der Verbearbeitung des Spektrums durch die Hohlleiter und der Komprimierung durch den CMC hat der Puls eine Länge von 5,1 fs.

Nach dem CMC folgt ein Periskop in dem die Polarisation des Lasers so gedreht wird, dass sie senkrecht zur Tischebene steht. Dem Periskop schließt sich eine Irisblende an, die zur Regelung der Intensität des Lasers bei der Hohen Harmonischen Erzeugung genutzt wird. Über einen Spiegel auf einem Magnethalter kann an dieser Stelle der Strahl auf das SPIDER umgelenkt werden. Ohne diesen Spiegel wird der Strahl mit einem sphärischen Fokussierreflektor in die Vakuumkammer zur Hohen Harmonischen Erzeugung fokussiert.

3.4 Hohe Harmonischen Generation

Die weiteren Schritte des Experimentes finden im Vakuum statt. Hierzu dient eine Folge von Vakuumkammern. In der ersten Kammer findet die Hohe Harmonischen Generation an einem Neon-Gas-Target statt. Hierzu wird der Laserstrahl mit einem sphärischen Spiegel mit einer Brennweite von 0,5 m auf ein Nickelröhrchen fokussiert. Das Nickelröhrchen wurde vor dem Einbau in die Vakuumkammer am oberen Ende verlötet und so gepresst, dass es zwei plan-parallele Wände aufweist, die 2,5 mm von einander entfernt sind. Die Wandstärke des Nickelröhrchens beträgt 100 μm . Durch die hohe Intensität des Laserstrahls im Fokus bohrt sich dieser selbst Löcher in die vordere und hintere Wand des Röhrchens, so dass der Laserstrahl hindurch strahlt.

Das Röhrchen befindet sich in einer Halterung auf einem x,y,z-Tisch, der über Feingewindeschrauben translatiert werden kann. Mit diesem Tisch kann das Röhrchen exakt im Fokus positioniert werden. Von unten ist das Nickelröhrchen mit einer Gasleitung verbunden, über die mittels eines Regelventils ein bestimmter Neon-Gasdruck angelegt werden kann. In den folgenden Experimenten wurde ein Gasdruck von 210 mbar verwendet.

In der das Röhrchen umgebenden Vakuumkammer herrscht ein Druck von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Damit das Vakuum im weiteren Verlauf des Experimentes besser wird, besteht die Verbindung zur nächsten Kammer nur aus Rohren mit einem Durchmesser von 10 mm bis 25 mm.

Vor der nächsten Kammer, der Blendenkammer, befindet sich ein handgetriebener CF35 Miniaturschieber. In diesem Schieber ist ein 150 nm dicker Zirkon-Filter der Firma *Lebow* eingebaut. Dieser kann bei Bedarf in den Strahlengang geschoben werden.

Er dient z.B. zur Unterdrückung des fundamentalen IR-Lichtes bei der Untersuchung des Spektrums der Hohen Harmonischen.

In der sich anschließenden Blendenkammer befindet sich eine Irisblende, die von außen positioniert und im Durchmesser verändert werden kann. Die Blende dient zur Variation der Intensität des IR-Lichtes und damit zur Variation der Stärke des Streaking-Feldes. Nach dieser Kammer folgt ein zweiter Miniaturchieber. In diesen Schieber ist ein Pellicle mit konzentrisch eingesetztem Zr-Filter eingebaut. Das äußere 2 μm dicke Cellulosenitrat-Pellicle der Firma *National Photocolor* dient als Träger für den Zr-Filter und ist mit Gold beschichtet. Das Pellicle weist eine Transmission von 10 % bei 800 nm auf. Der Zr-Filter im Zentrum blockiert das IR-Licht und lässt nur das durch die Hohen Harmonischen Erzeugung entstandene EUV-Licht ab einer Energie von 70 eV durch.

3.5 Photoemissions-Kammer

In der Photoemissions-Kammer herrscht ein Ultrahochvakuum (UHV) mit einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der durch das Pellicle aufgeteilte Strahl fällt hier auf einen Doppelspiegel (Abb. 15). Dieser besteht aus einem inneren runden Fokusspiegel mit einem Durchmesser von 5 mm. Der äußere Teil besteht aus einem quadratischen Fokusspiegel mit einer Kantenlänge von etwa 10 mm. Der äußere Spiegel weist ein rundes Loch in der Mitte auf, in das der innere Spiegel passt. Beide Spiegel wurden aus dem gleichen Substrat eines sphärischen Spiegels mit einer Brennweite von 120 mm hergestellt. Der Außenspiegel wurde mit einer Silber Beschichtung versehen, damit er den IR-Strahl reflektiert. Der Innenspiegel wurde mit einem Mo/Si-Multilayer beschichtet, um einen exakt bestimmten Spektralbereich des EUV-Strahls zu reflektieren. Dies ist erforderlich um einen Attosekunden-Puls aus dem Hohen Harmonischen Spektrum zu isolieren (Kap. 2.2).

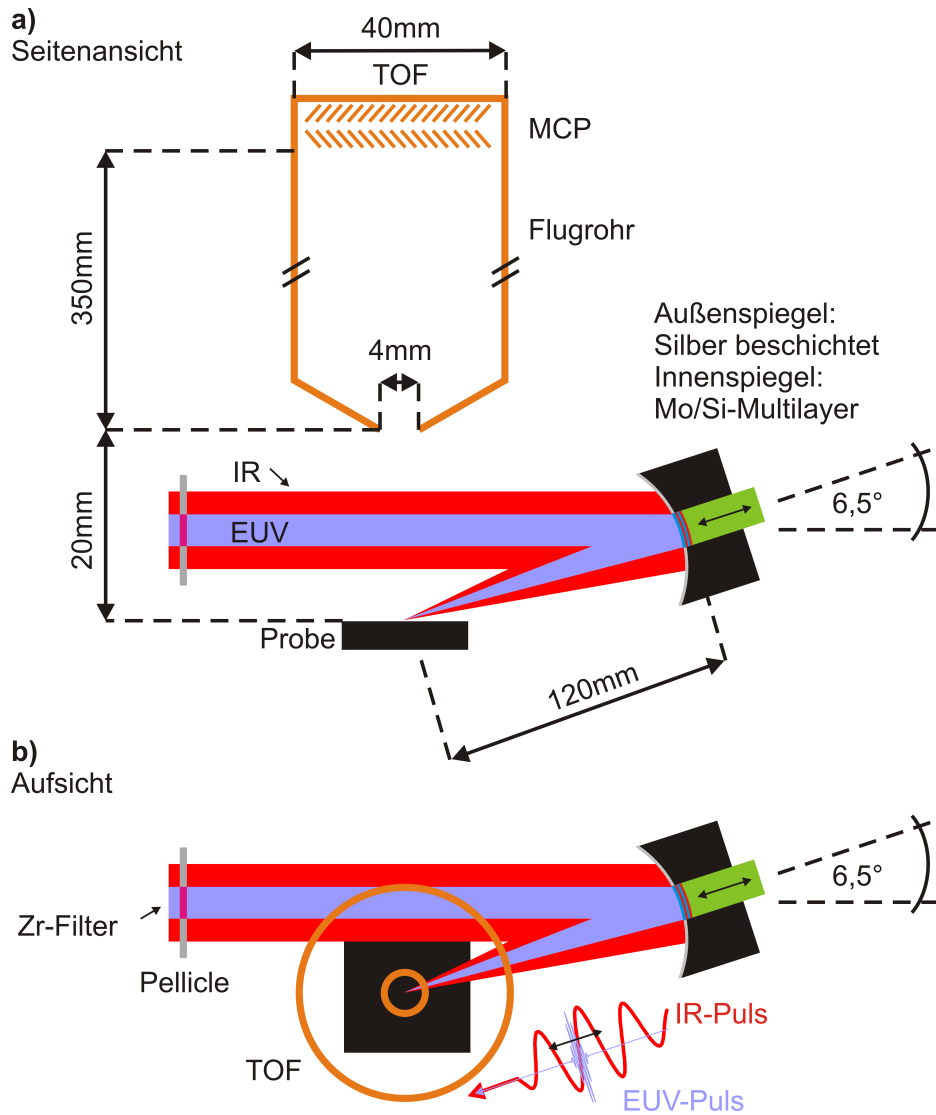


Abbildung 15: a) zeigt eine Seitenansicht und b) eine Aufsicht des optischen Aufbaus der Photoemissions-Kammer. Der EUV- und IR-Strahl werden durch das Pellicle mit koaxial liegendem Zr-Filter getrennt. Der EUV-Strahl fällt auf den inneren Teil eines Doppelspiegels. Dieser ist mit einem Mo/Si-Multilayer beschichtet. Der äußere Teil des Doppelspiegels ist mit Silber beschichtet und reflektiert den IR-Strahl. Beide Teile des Doppelspiegels bestehen aus demselben sphärischen Fokussier-Spiegel. Dadurch werden die beiden Strahlen auf denselben Punkt auf der Probe fokussiert. Der innere Spiegel lässt sich mit einem Piezo entlang seiner Längsachse verschieben. Hierdurch verschieben sich die Oberflächen der beiden Teile des Doppelspiegels gegeneinander und der EUV-Puls verschiebt sich entlang der Propagationsachse relativ zum IR-Puls. Die kinetische Energie der durch den EUV-Puls ausgelösten Photoelektronen der Probe wird mit einem *Time-of-flight*-Spektrometer (TOF) gemessen. Die Photoelektronen werden mit zwei Mikrokanalplatten (*micro-channel plate*, MCP) detektiert.

In Abbildung 16 ist die Reflektivitätskurve des Mo/Si-Spiegels zu sehen. Er hat eine Peak-Reflektivität von 17 % bei einer Photonenenergie von 91,3 eV. Die Breite des Reflektivitätsspektrums ist mit 6,1 eV so gewählt worden, dass sie über das Zeit-Bandbreitenprodukt (Formel 4) einer minimalen Pulslänge von etwa 300 as entspricht.

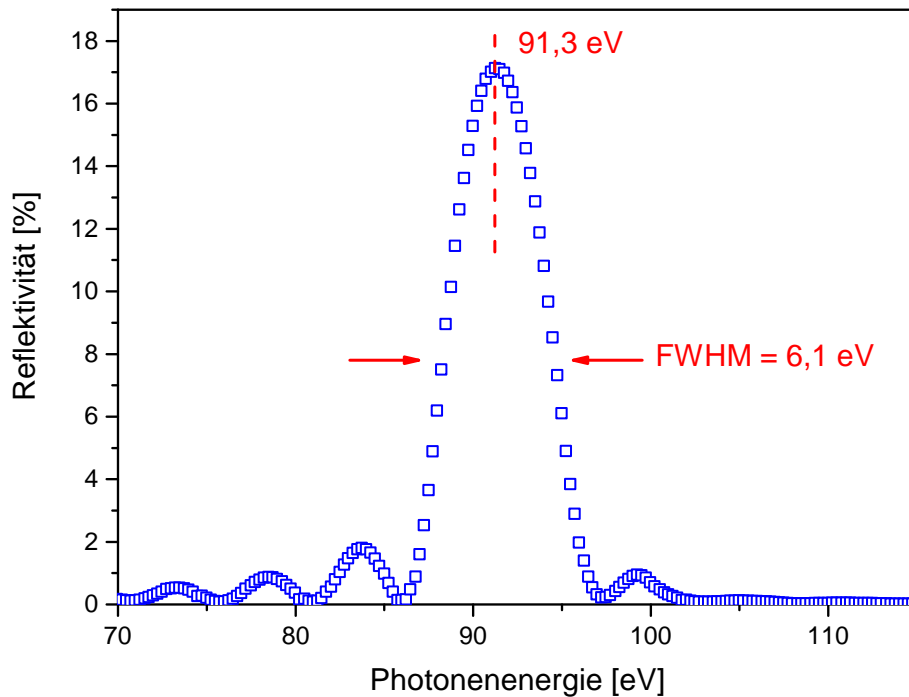


Abbildung 16: Reflektivität des Mo/Si-Multilayers. Die Reflektivitätskurve wurde im Rahmen dieser Arbeit am Reflektometer des BESSY-II gemessen. Der Multilayer-Spiegel hat eine Peak-Reflektivität von 17 %. Die Reflektivitätskurve ist gaußförmig und hat eine Halbwertsbreite (FWHM) von 6,1 eV. Das Zentrum der Reflektivitätskurve liegt bei 91,3 eV.

Sowohl der Außenspiegel als auch der Innenspiegel fokussieren die jeweiligen Strahlen unter streifendem Einfall mit einem Winkel von $6,5^\circ$ auf die Oberfläche des Targets. Der EUV-Strahl löst Photoelektronen aus der Probe aus. Der Innenspiegel ist auf einem Piezotisch montiert, mit dem der Spiegel vor und zurück geschoben werden kann. Hierüber kann die Verzögerung der beiden Pulse variiert werden. Diese Photoelektronen werden durch das starke elektrische Feld des IR-Pulses beschleunigt. Abhängig von der Verzögerung zwischen dem IR- und dem EUV-Puls entsteht eine Verschiebung der Photoelektronenpeaks zu höheren oder niedrigeren Energien.

Zusätzlich ist der Innenspiegel auf einem Vier-Quadranten Piezo montiert, der eine Feinjustage der Richtung des reflektierten Strahls ermöglicht. Diese Feinjustage ist nötig, da nur bei perfekter räumlicher Überlagerung der beiden Fokusse ein Streaking-Effekt möglich ist. Zur Kontrolle der räumlichen Überlagerung der beiden Fokusse werden diese über zwei Spiegel und eine Linse durch ein Vakuumfenster auf eine CCD-Kamera außerhalb der Kammer abgebildet.

Die gestreakten Photoelektronen werden mit einem *Time-of-flight*-Spektrometer analysiert. Dieses Spektrometer besteht aus einem Flugrohr, das eine Öffnung von 4 mm in einer Entfernung von 2 cm von der Probe aufweist (Abb. 15). Nach einer Flugstrecke von etwa 37 cm treffen die Elektronen auf einen Stapel von zwei Mikrokanalplatten (*micro-channel plate*, MCP) in Chevron Anordnung, die zu einer Verstärkung des Elektronenpulses dienen. In dem Flugrohr sorgt eine μ -Metall-Abschirmung für eine magnetfeldfreie Flugstrecke. Das gesamte TOF ist geerdet, so dass die Flugstrecke der Photoelektronen nicht durch elektrische Felder beeinflusst wird. Über einen weiteren Vorverstärker und einen *Time-to-Digital-Converter* (TDC) mit einer Zeitauflösung von 50 ps werden die Flugzeitspektren aufgenommen und mittels der folgenden Formel in ein Energiespektrum umgerechnet.

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e \frac{s^2}{(t - t_0)^2} \quad (18)$$

Hierbei ist m_e die Ruhemasse der Elektronen, t_0 der Startzeitpunkt der Elektronen an der Probe, t die abgelaufene Zeit ab einem bestimmten Startsignal und s die Länge der Flugstrecke. $t - t_0$ ist die Flugzeit der Elektronen von der Probe bis zur MCP des TOF. Die Zeit t wird ab einem mit 1 kHz getakteten Startsignal, das der TDC von dem Lasersystem erhält, gemessen. Der Startzeitpunkt der Elektronen an der Probe t_0 kann über den sogenannten *Prompt* im Flugzeitspektrum bestimmt werden. Dieses Signal wird durch an der Probe reflektierte EUV-Photonen erzeugt. Diese EUV-Photonen lösen direkt in der MCP Elektronen aus. Unter Berücksichtigung der Flugzeit der Photonen von etwa 1 ns kann hiermit auf den Startzeitpunkt der Elektronen an der Probe geschlossen werden.

Der Wert für die Länge der Flugstrecke wurde so angepasst, dass die charakteristischen Photoelektronenpeaks bei der durch die Literatur bekannten Position liegen und deren Abstände untereinander den bekannten Abständen entsprechen.

Bei dieser Transformation der Flugzeit in eine kinetische Energie entsteht eine nicht-lineare Energieachse. Zur Linearisierung dieser Energieachse bedarf es einer proportionalen Umverteilung der Messergebnisse der nichtlinearen Achse auf die lineare Achse.

Dazu werden die Messwerte bzw. *Counts* pro Skalenteil der nichtlinearen Achse proportional auf die sich überlagernden Skalenteile der linearen Achse umverteilt. Als Auflösung für die Energieachse wurde ein Wert von 0,2 eV gewählt. Diese Transformation wurde im Rahmen der Masterarbeit von C. Sander implementiert [54].

Der Doppelspiegelaufbau ist auf einem Verschiebetisch montiert, der es ermöglicht den Doppelspiegel aus dem Strahlengang zu schieben. Dies ist nötig um den Strahl in den EUV-Spektrographen einzukoppeln.

3.6 EUV-Gitterspektrograph

Der EUV-Gitterspektrograph besteht im wesentlichen aus einem einstellbaren Spalt, einem geblazten Reflexionsgitter und einem Mikrokanalplatten-Stapel mit anschließendem Fluoreszenzschirm. Der EUV-Gitterspektrograph wurde in der Bachelorarbeit von Herr Neb aufgebaut und charakterisiert [55]. Der Spalt beeinflusst wesentlich das Auflösungsvermögen des Spektrographen und lässt sich atmosphärensseitig einstellen. Im Experiment wurde eine Spaltbreite von 120 μm verwendet. Die Spaltbreite wurde in der Bachelorarbeit von Herr Neb durch einen Fit an Beugungsbilder eines HeNe-Laser, der an dem Spalt gebeugt wird und auf eine CCD-Kamera fällt, bestimmt [55, S.41]. Zur Analyse des EUV-Spots kann der Spalt auf bis zu 20 mm geöffnet werden. Als Gitter wird ein Blazegitter verwendet. Dieses Gitter zeichnet sich durch schräg stehende Stufen aus, die die Beugungseffizienz des Gitters für eine bestimmte Beugungsordnung und einen bestimmten Wellenlängenbereich optimieren. Das hier verwendete Gitter wurde für die erste Beugungsordnung und einen Energiebereich von 50 – 100 eV optimiert, hat eine Liniendichte von 1200 L/mm und einen Blazewinkel von $4,13^\circ$. Für die zentrale Photonenenergie des Mo/Si-Spiegel von 90 eV besitzt das Gitter eine Beugungseffizienz von 23 % [32, S.52].

Zur Detektion der gebeugten Strahlung dient ein Stapel von Mikrokanalplatten in einer Chevron-Anordnung. Die hochenergetische EUV-Strahlung löst in den Mikrokanalplatten eine Sekundärelektronenvervielfachung aus. Die so emittierten Elektronen werden über eine angelegte Spannung auf einen Leuchtschirm beschleunigt. Hier entsteht über Fluoreszenz ein grünes Leuchten welches über eine CCD-Kamera durch ein Vakuumfenster aufgenommen wird. Die so aufgenommenen Spektren werden anschließend mit Falschfarben dargestellt, um die Intensitätsverteilung des Hohen Harmonischen Spektrums sichtbar zu machen.

4 Vorbereitende Arbeiten und Messungen

In diesem Kapitel werden die vorbereitenden Arbeiten und Messungen für die Streaking-Messungen an WSe_2 dargestellt. Die hier gezeigten Messungen sind teilweise im Laufe der Streaking-Messreihen an dem WSe_2 -Schichtkristall entstanden.

4.1 Vorbereitende Aufbauarbeiten

Zum Beginn dieser Arbeit waren folgende Bestandteile des Aufbaus funktionsbereit und im Streaking-Labor aufgebaut: Das kommerzielle Lasersystem von *Femtolasers* inklusive Hohlfasern und *Chirped Mirror Compressor*, die HHG-Kammer, das Druckstufen System und der EUV-Gitterspektrograph. Im Laufe dieser Arbeit wurden die Photoemissions-Kammer mit dem Photoelektronenexperiment sowie einer Präparationskammer zum Spalten der WSe_2 -Kristalle aufgebaut. Hierbei konnte auf einige Teile aus dem Experiment von Cavalieri et al. [25] zurückgegriffen werden. Nach dem Ende der Zusammenarbeit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. DrSc. h.c. Ulrich Heinzmann der Universität Bielefeld und dem Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching wurden diese Teile zurück nach Bielefeld verbracht. So konnte das vorhandene TOF, die Photoemissions-Kammer, der Doppelspiegel und dessen Halterung aus diesen Experiment übernommen werden.

Die Photoemissions-Kammer wurde nach einem Umbau zusammen mit einer Präparationskammer auf eine gemeinsame Unterkonstruktion gebaut. Diese ermöglicht eine exakte Positionierung der beiden Kammern relativ zur HHG-Beamline. Der optische Aufbau in der Photoemissions-Kammer wurde wieder hergestellt und modifiziert. Eine wesentliche Änderung war eine Verbesserung der Stabilität der Doppelspiegelhalterung, die im Rahmen der Masterarbeit von Herr Neb [32] durchgeführt wurde. Um sicherzustellen, dass sich die Reflektivität des Mo/Si-Spiegels nicht geändert hat, wurden Reflektivitätsmessungen am Reflektometer am BESSY durchgeführt (Abb. 16).

Es wurde eine Drucküberwachung und ein Schutzsystem mit Schiebern, welche die Turbomolekularpumpen von den Kammern trennen, und automatischen Belüftungsventilen aufgebaut. Somit wird bei einem Ausfall einer Turbomolekularpumpe, diese automatisch von dem restlichen Vakuumsystem abgetrennt und automatisch belüftet. In der angeschlossenen Präparationskammer wurde ein *Wobbelstick* installiert, der dazu dient die WSe_2 -Schichtkristalle zu spalten.

Die ersten Streaking-Experimente an Neon-Gas, die an diesem neu aufgebauten Experiment durchgeführt worden sind, sind in der Masterarbeit von Herr Neb dargestellt [32]. Zur Durchführung dieser Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit ein differentielles Pumpen des TOF und eine Gasdüse mit Manipulator installiert.

Zur Halterung der WSe_2 -Kristalle wurde ein Halter mit drei Probenpositionen installiert. Das Pellicle mit innenliegendem Zirkonfilter musste im Laufe der Arbeit ersetzt werden, weil es aufgrund einer falschen Belüftung des Systems gerissen ist. Dazu wurde ein neues Pellicle angefertigt, welches einen konzentrisch in der Mitte aufgeklebten Metallring aufweist, auf dem wiederum eine Zirkonfolie aufgeklebt wurde. Nach den ersten Streaking-Messungen an WSe_2 wurde deutlich, dass eine Erdmagnetfeld-Kompensation und eine magnetfeldfreie Halterung für die Proben nötig ist. Diese wurde durch Helmholtzspulen und die Verwendung von unmagnetischen Materialien bei der Halterung der Proben von Herr Neb umgesetzt.

4.2 Hohe Harmonischen Spektrum

In diesem Kapitel wird das Hohe Harmonischen Spektrum dargestellt, mit dem die im Folgenden gezeigten Streaking-Messungen an WSe_2 betrieben worden sind. In Abbildung 17 ist das Spektrum bei der Cos-CE-Phase und das Spektrum der Sin-CE-Phase gegenübergestellt. In den oberen beiden Zeilen ist das Spektrum in Falschfarben dargestellt, wie es von der Kamera hinter dem Gitterspektrographen aufgenommen wird. Es ist deutlich zu sehen, dass der Spalt des Spektrographen bzw. das Gitter gleichmäßig ausgeleuchtet werden. Weiter ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Spektren bei den unterschiedlichen Phasen zu sehen. Während bei der Sin-Phase der *Cut-off* bis zu den höchsten Energien durchmoduliert ist, ist er bei der Cos-Phase über mehrere HH-Ordnungen kontinuierlich. Dies ist auch besonders in der dritten Zeile von Abbildung 17 zu sehen. Diese Zeile stellt ein Linienspektrum von einem Ausschnitt über das Zentrum des Kamerabildes dar. Hier ist das Reflektionsspektrum des Mo/Si-Spiegels eingezeichnet. Es ist zu sehen, dass das Reflektionsspektrums des Spiegels und der kontinuierliche Abschnitt des *Cut-off*-Bereiches des HH-Spektrums der Cos-Phase sehr gut übereinander liegen.

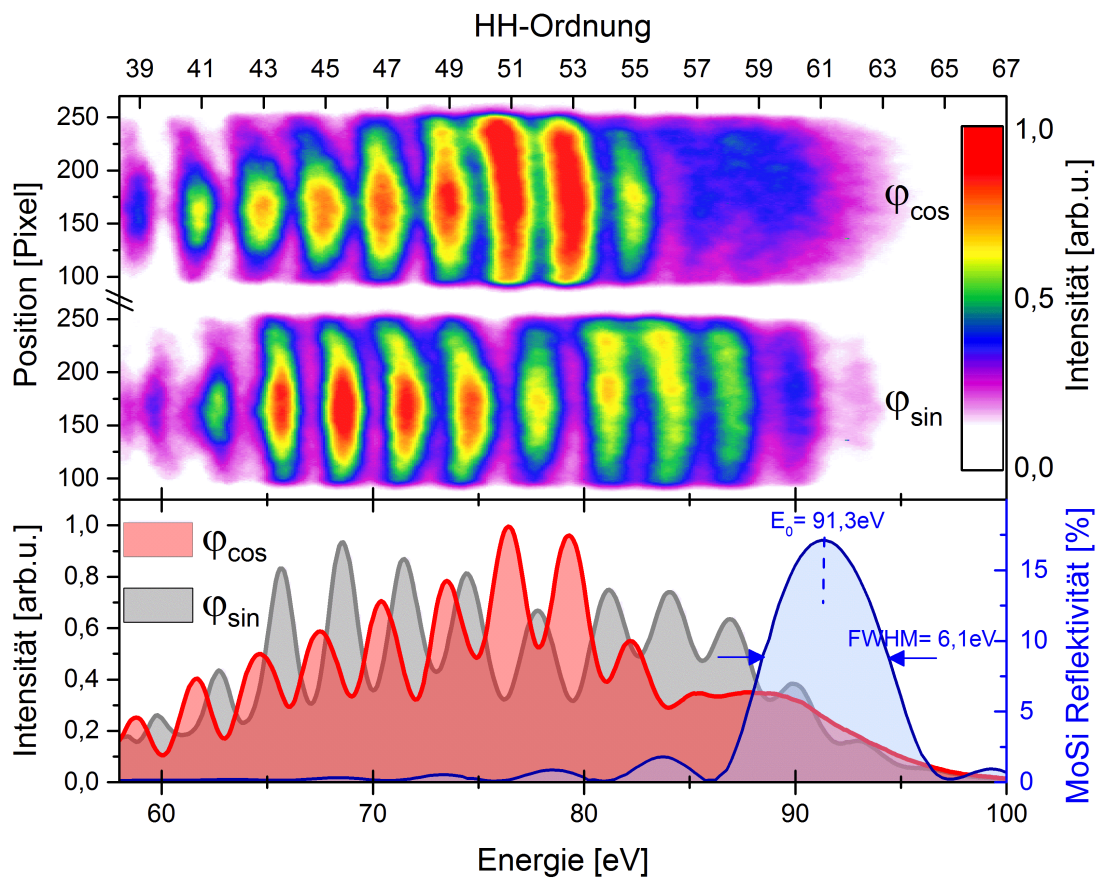


Abbildung 17: In der ersten und zweiten Zeile ist das HH-Spektrum in Falschfarben dargestellt, so wie es im Gitterspektrographen aufgenommen wird. Die erste Zeile wurde bei der Cos- und die zweite Zeile bei der Sin-CE-Phase aufgenommen. Die dritte Zeile stellt eine Überlagerung der Linienspektren des Cos-Pulses (rot) und des Sin-Pulses (grau) sowie das Reflektionsspektrum des Mo/Si-Spiegels (blau) dar.

4.3 Photoelektronenspektrum von WSe_2

In diesem Kapitel wird das Photoelektronenspektrum eines gespaltenen WSe_2 -Kristalls dargestellt und die charakteristischen Photoelektronenpeaks beschrieben. Als Photonenquelle für den Photoemissions-Prozess dient hier die HH-Strahlung, die durch den Mo/Si-Spiegel gefiltert wird. Das Photoelektronenspektrum wird wie in Kapitel 3.5 beschrieben mit einem *Time-of-flight*-Spektrometer aufgenommen. Ein solches Flugzeitspektrum ist in der Abbildung 18 a zu sehen.

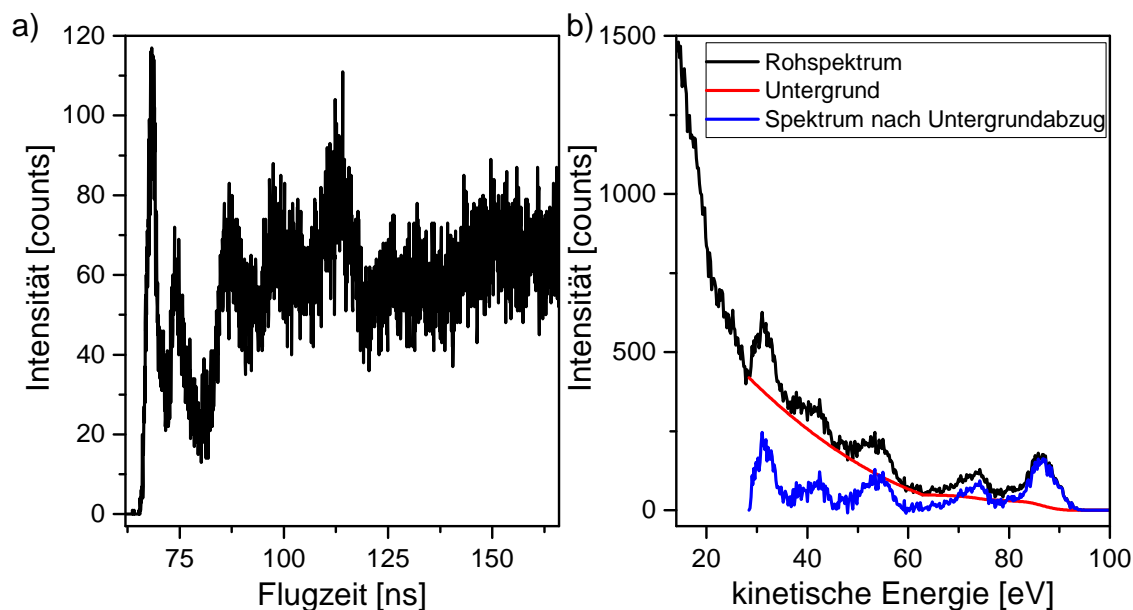


Abbildung 18: a) Flugzeitspektrum eines gespaltenen WSe_2 -Kristalls. b) Die schwarze Linie stellt das Energiespektrum nach der Transformation auf die Energieachse dar. Die Untergrundfunktion, die den inelastischen Untergrund unter dem Spektrum beschreibt, ist in rot eingezeichnet. Ein Abzug der Untergrundfunktion führt zum endgültigen Photoelektronenspektrum (blau). Die Untergrundfunktion besteht hier aus der Kombination einer Parabelfunktion und eines Shirley-Abzuges.

In diesem Flugzeitspektrum sind bereits die charakteristischen Photoelektronenpeaks des Kristalls zu erkennen. Das Flugzeitspektrum wird anschließend mittels einer Transformation in ein Energiespektrum umgerechnet (Kap. 3.5). Anschließend wird bei dem Energiespektrum eine Untergrundfunktion abgezogen, die den Anteil der inelastisch gestreuten Photoelektronen des Spektrums abzieht (Abb. 18 b). Die Methode des Untergrundabzuges wird im Zusammenhang mit der Auswertung der Streaking-Messungen genauer erläutert (Kap. 5.1.1). Bei dem hier verwendeten Untergrund handelt es sich um eine Kombination einer Parabelfunktion und eines Shirley-Untergrundes.

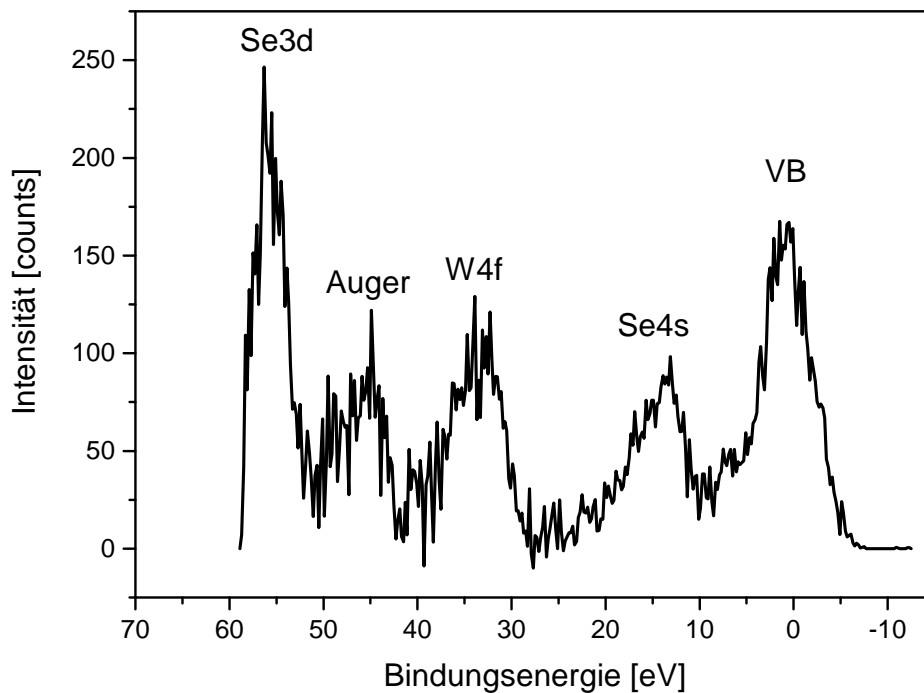


Abbildung 19: Photoelektronenspektrum von WSe_2 . Als Anregungsspektrum dient die durch den Mo/Si-Spiegel gefilterte HH-Strahlung. Gemessen wurde das Spektrum mit dem TOF-Spektrometer.

Das resultierende Photoelektronenspektrum ist in Abbildung 19 noch einmal detaillierter dargestellt. Die Photoelektronenlinien sind durch das 6,1 eV breite Anregungsspektrum verbreitert. Die charakteristischen Photoelektronenpeaks des WSe_2 sind aber dennoch klar zu erkennen. Der erste Peak mit einer Bindungsenergie nahe der 0 eV gehört zu dem Valenzband. Das Valenzband setzt sich zur Hälfte aus W-d- und zur Hälfte aus Se-p-Zuständen zusammen [56]. Der zweite Peak bei einer Bindungsenergie von 15 eV gehört zu dem Se4s-Zustand [56]. Der dritte Peak bei 33 eV setzt sich zusammen aus dem $\text{W}4f_{5/2}$ - und dem $\text{W}4f_{7/2}$ -Peak [57]. Diese Feinaufspaltung verschmiert aufgrund der Breite des Anregungsspektrums. Der nächste Peak bei 46 eV ist nicht so leicht durch die Literatur zu charakterisieren.

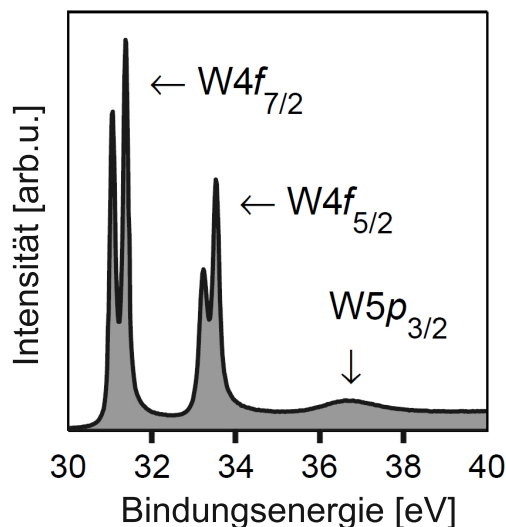


Abbildung 20: Hochaufgelöstes Photoelektronenspektrum von frisch präpariertem W(110), Anregungsenergie 120 eV (adaptiert aus [30])

In Abbildung 20 ist ein hochaufgelöstes Photoelektronenspektrum eines W(110)-Einkristalls zu sehen. Anhand dieses Spektrums wird klar, dass an dieser Stelle ein W5p-Peak zu erwarten ist. Dieser sollte aber deutlich schwächer als der W4f-Peak ausfallen. In den folgenden Streaking-Experimenten ist aufgefallen, dass dieser Peak keinen Streaking-Effekt zeigt. Damit muss die Zeitstruktur des Peaks deutlich länger sein als die Periodendauer des fs-IR-Pulses von 5,1 fs. Dies lässt darauf schließen, dass dieser Peak durch einen Se3d-VV-Augerpeak dominiert wird. Der Augerpeak hat als drei Stufenprozess eine wesentlich verschmiertere Zeitstruktur, die über die Periodendauer des fs-IR-Pulses hinausgeht [58]. Somit ist hier kein Streaking-Effekt zu erwarten.

Der letzte relevante Photoelektronenpeak des Spektrums liegt bei 55 eV. Er setzt sich aus dem Se3d_{3/2}- und dem Se3d_{5/2}-Zustand zusammen und wird wiederum nur als ein Peak aufgelöst. In einem Streaking-Experiment ist zu erwarten, dass alle Peaks außer dem Augerpeak ein Streaking aufweisen.

In Abbildung 21 ist ein hochaufgelöstes PE-Spektrum bei einer Anregungsenergie von 80 eV zu sehen. Dargestellt ist die Feinaufspaltung des W4f- und des Se3d-Peaks. Die energetische Lage der Photoelektronenpeaks passt sehr gut zu den in dieser Arbeit gemessenen Photoelektronenspektren.

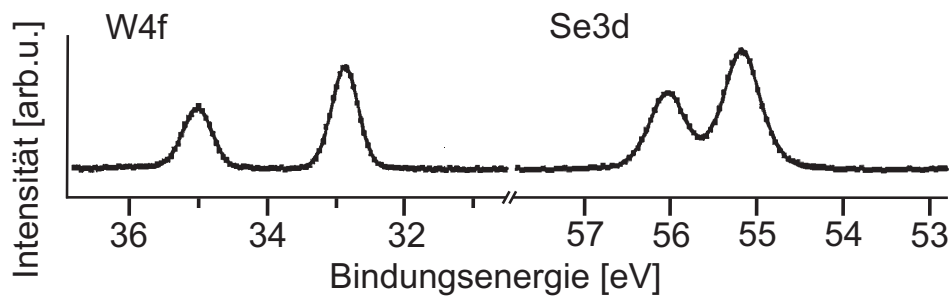


Abbildung 21: Hochaufgelöstes Photoelektronenspektrum von frisch gespaltenem WSe₂, Anregungsenergie 80 eV (adaptiert aus [59])

4.4 Einfluss des Zeitverlaufs auf das Photoelektronenspektrum

Eine grundlegende Voraussetzung für die Messung des Streaking-Effekts ist die zeitliche Stabilität der Probe. Die Dauer einer Streaking-Messung beträgt 2 bis 4 Stunden. Über diesen Zeitraum darf sich die Probe und ihr Photoelektronenspektrum nicht ändern. Um mehrere Streaking-Messungen hintereinander durchführen und diese vergleichen zu können, muss eine Probe dementsprechend lange stabil sein.

Ein wichtiger Hinweis auf die zeitliche Stabilität der Probe gibt das Photoelektronenspektrum. Aufgrund der verwendeten Anregungsenergie von 91,3 eV ist das Photoelektronenspektrum sehr oberflächensensitiv, da die enthaltene Information nur aus wenigen Atomlagen stammt. Der Grund hierfür ist die geringe mittlere freie Weglänge der Photoelektronen von wenigen Å [60]. Wenn sich das Photoelektronenspektrum über den genannten Zeitraum nicht ändert, bedeutet dies, dass die Probe sich chemisch nicht verändert hat und somit stabil ist.

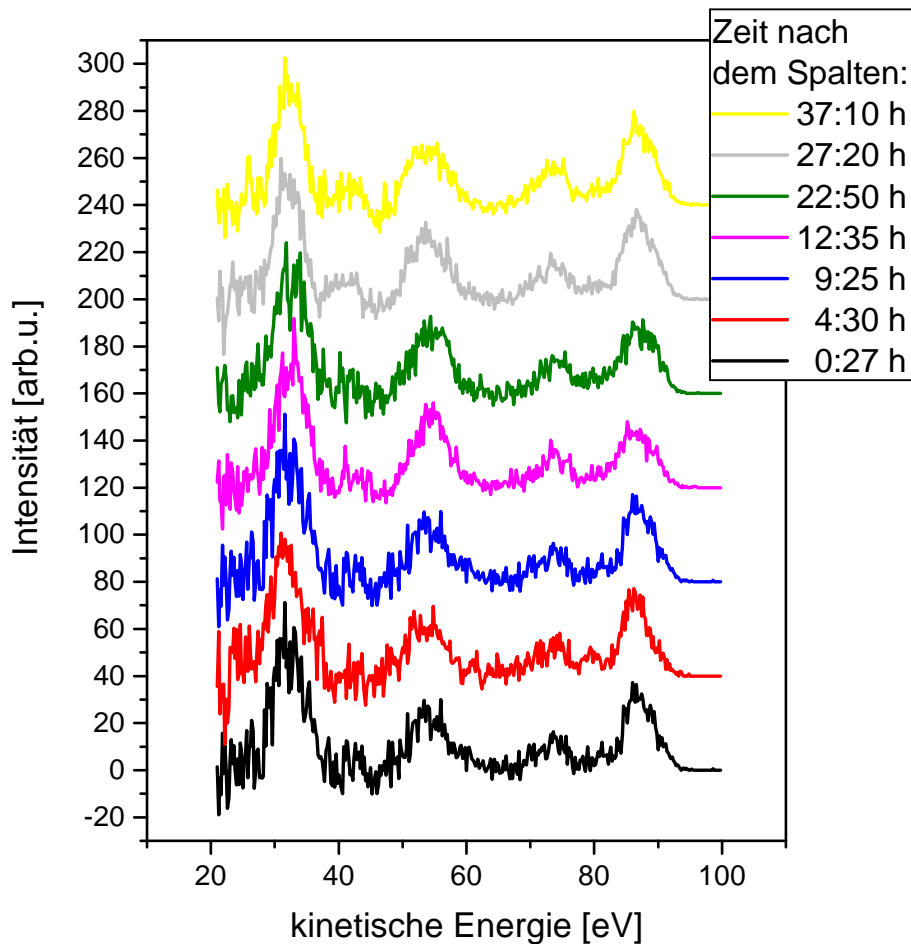


Abbildung 22: Photoelektronenspektren eines frisch gespaltenen WSe_2 -Kristalls. Die Spektren sind in einem Zeitraum von 27 Minuten bis 37 Stunden nach dem Spalten des Kristalls entstanden. Die Spektren wurden jeweils zwischen den Streaking-Messungen aufgenommen. Bei der Aufnahme dieser Spektren wurde ein zusätzlicher Zirkon-Filter in den Strahlengang eingebracht, um das IR-Licht zu blocken und die Probe nur mit dem EUV-Licht zu bestrahlen. Zur Darstellung der Spektren wurde ein Untergrund entsprechend des physikalischen Modells abgezogen (Kap. 5.1.1).

In Abbildung 22 sind Photoelektronenspektren einer Probe zu sehen, die über einen Zeitraum von 37 Stunden aufgenommen wurden. Es ist zu sehen, dass sich sowohl die energetische Lage wie auch das Flächenverhältnis zwischen den Photoelektronenpeaks über den beobachteten Zeitraum nicht verändert hat. Dies ist auf die besondere Oberfläche des frisch gespaltenen WSe_2 -Kristalls zurückzuführen (Kap. 2.8), die als Van-der-Waals-Oberfläche bezeichnet wird. Diese Oberfläche ist nahezu inert gegenüber den Restgasatomen im Vakuum.

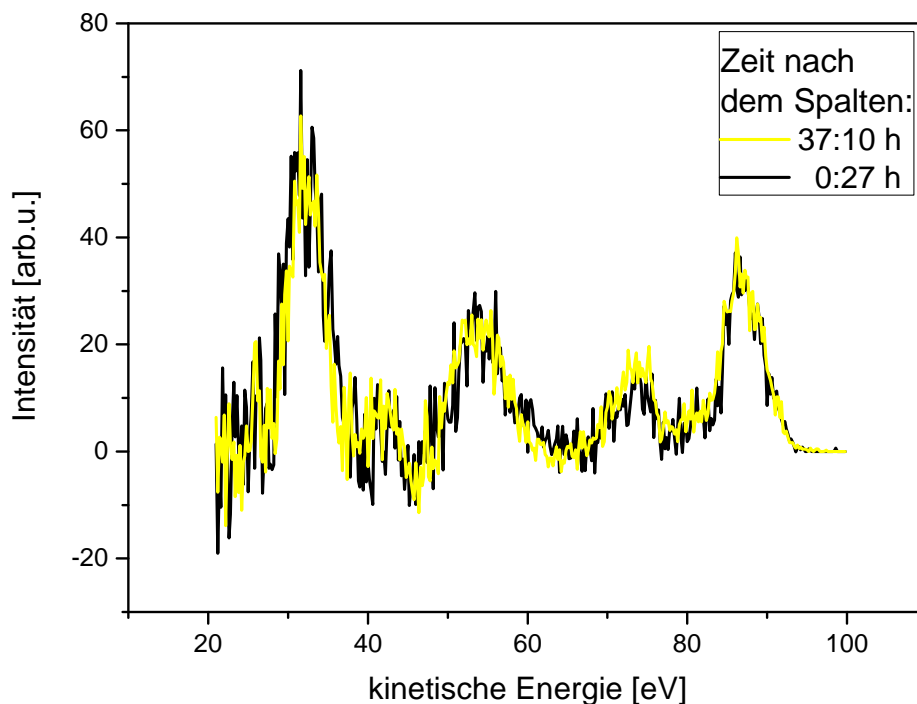


Abbildung 23: Bei diesen beiden Photoelektronenspektren handelt es sich um das erste und letzte Spektrum der Serie aus Abbildung 22. Die beiden Spektren überlagern sich sehr gut.

Einen genaueren Vergleich des ersten und des letzten Spektrums ermöglicht die Abbildung 23. Das erste Spektrum ist 27 Minuten und das letzte Spektrum 37 Stunden nach dem Spalten entstanden. Beide Spektren weisen eine identische Lage der Photoelektronenpeaks und ein gleiches Verhältnis der Peaks zueinander auf. Somit bleibt die Probenoberfläche über einen Zeitraum von 37 Stunden chemisch stabil.

4.5 Einfluss von Magnetfeldern auf das Photoelektronenspektrum

In der Anfangszeit verfügte das Streaking-Experiment über keine Erdmagnetfeld-Kompensation. Außerdem wurden beim Aufbau magnetische Materialien für den Probenhalter verwendet. Dies hatte signifikante Auswirkungen auf das Photoelektronenspektrum, die im Folgenden dargestellt werden. Die vorhandenen Magnetfelder hatten Beträge von $20\ \mu\text{T}$ bis $200\ \mu\text{T}$. Bei diesen Beträgen handelt es sich bereits um die für das elektronenspektroskopische Experiment wichtige Komponente der Magnetfelder, die senkrecht zur Emissionsrichtung der Elektronen liegt. In Abbildung 24 sind drei Photoelektronenspektren zu sehen.

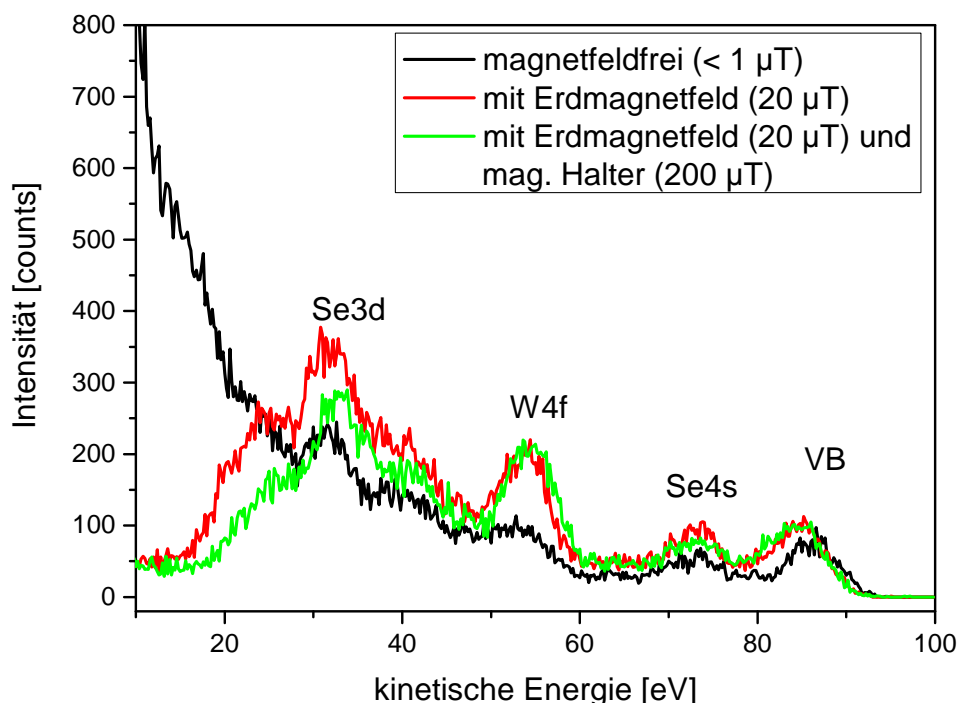


Abbildung 24: Photoelektronenspektren bei unterschiedlichen Magnetfeldern. Das schwarze Spektrum wurde in einer magnetfeldfreien ($< 1\ \mu\text{T}$) Kammer gemessen. Bei dem roten Spektrum wurde die Erdmagnetfeld-Kompensation ausgeschaltet. Dadurch entsteht ein Magnetfeld innerhalb der Kammer mit einer $20\ \mu\text{T}$ starken Komponente senkrecht zur Emissionsrichtung der Elektronen. Bei dem grünen Spektrum wurde zusätzlich ein magnetischer Halter verwendet, der ein Magnetfeld von bis zu $200\ \mu\text{T}$ senkrecht zur Emissionsrichtung aufweist.

Das schwarze Spektrum wurde mit der optimierten Apparatur aufgenommen, die sowohl eine Erdmagnetfeld-Kompensation sowie unmagnetische Materialien bei der Probenhalterung aufweist. Dieses Spektrum ist also bei nahezu feldfreien Bedingungen ($< 1 \mu\text{T}$) aufgenommen worden. Die charakteristischen Photoelektronenlinien des WSe_2 sind zu erkennen. Im niederenergetischen Bereich des Spektrums unterhalb von 30 eV ist ein Anstieg der Intensität zu erkennen. Dieser Anstieg ist auf inelastisch gestreute Photoelektronen zurückzuführen. Genau dieser Anstieg geht bei der Anwesenheit eines Magnetfeldes verloren. Das Magnetfeld beeinflusst die Bahn der niederenergetischen Photoelektronen so stark, dass sie den Detektor des TOF nicht mehr erreichen. Die niederenergetischen Elektronen werden aufgrund ihrer höheren Verweildauer im Magnetfeld stärker beeinflusst. Das Magnetfeld kann die Elektronen hierbei nur auf dem Weg zwischen der Probenoberfläche bis zum Eintritt in das Flugrohr des TOF ablenken. Innerhalb des TOF befindet sich eine μ -Metall-Abschirmung, die die Flugstrecke feldfrei macht.

Der Einfluss des Magnetfeldes wird für das Experiment besonders kritisch, sobald die charakteristischen Photoelektronenlinien beeinflusst werden. Dies ist spätestens bei der Messung mit Erdmagnetfeld und magnetischem Halter (grünes Spektrum in Abb. 24) der Fall. Hier ist ein deutlicher Intensitätsabfall des $\text{Se}3d$ -Peaks zu sehen. Dies kann auch Einfluss auf die durch das Streaking-Experiment untersuchte Zeitstruktur der Photoemission haben. Zusätzlich fällt auf, dass die Intensität der Peaks bei Vorhandensein eines Magnetfeldes steigt. Dies könnte darin begründet sein, dass die Trajektorien der relevanten Photoelektronen durch das Magnetfeld in das TOF hineingebogen werden.

4.6 Streaking an Wolfram (110)

Eine weitere vorbereitende Messung besteht aus einer Streaking-Messung an Wolfram (110). Wolfram als Einkristall eignet sich hervorragend um das Streaking an Festkörperoberflächen zu demonstrieren. Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, wurde auch das erste Streaking an Festkörpern am $\text{W}(110)$ durchgeführt. Die Vorteile sind, dass der Wirkungsquerschnitt des $\text{W}4f$ -Zustandes relativ hoch ist und damit die Photoelektronenausbeute entsprechend groß ist. Die Präparation des Einkristalls ist relativ einfach und ermöglicht ein schnelles und wiederholtes Verwenden der gleichen Oberfläche. Der Einkristall wird dabei wiederholt oxidiert und gegläht, indem er in einer Sauerstoff Atmosphäre durch eine Elektronenstoßheizung von der Rückseite aus auf 2000 K erhitzt wird. Hierdurch werden Verunreinigungen der Oberfläche durch Kohlenstoff entfernt [61].

Die entstehende Wolfram-Oxidschicht schützt den Kristall vor weiteren Verschmutzungen aus dem Restgas im Ultrahochvakuum (UHV). Kurz vor der eigentlichen Streaking-Messung wird der Kristall im UHV noch einmal für wenige Sekunden auf 2500 K erhitzt. Dieses Verfahren entfernt die Wolfram-Oxidschicht und hinterlässt eine saubere und glatte Oberfläche [62]. In Abbildung 25 ist eine Streaking-Messung an Wolfram (110) dargestellt.

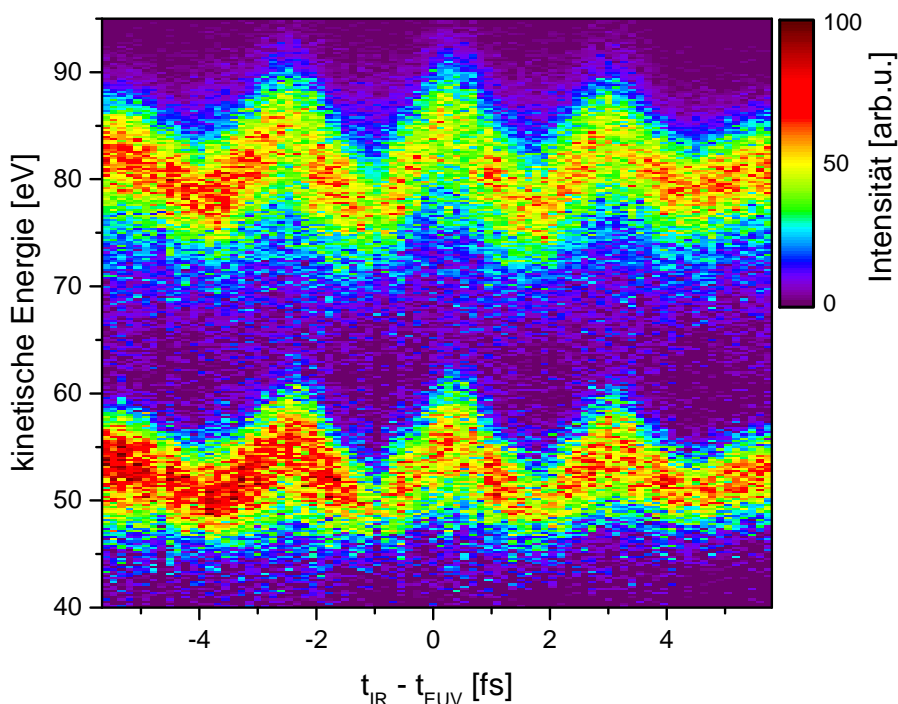


Abbildung 25: Streaking-Messung an Wolfram (110). Es sind klare Oszillationen des Leitungsbandes bei 80 eV und des W4f-Peaks bei 50 eV zu erkennen. Es sind keine Einflüsse eines zweiten Attosekunden-Pulses zu erkennen. Bei dem Abzug des Untergrunds wurde der Shirley-Abzug verwendet.

Es sind klare Oszillationen der kinetischen Energie der Photoelektronenlinien zu erkennen. Es sind zwei Linien zu sehen. Die Linie bei 50 eV gehört zu dem W4f-Peak und die Linie bei 80 eV gehört zu dem Leitungsband des Wolfram. Da diese Messung ausschließlich zu Demonstrationszwecken und zur Feinjustage des Experiments diente, wurde hier keine weitere Auswertung bezüglich der zeitlichen Verzögerungen betrieben. Außerdem fehlt für ein aussagekräftiges Ergebnis die nötige Statistik an Messungen. Eine wichtige Erfahrung, die aus der Messung an dem Wolfram-Einkristall gezogen

wurde, war die Methoden zur Unterdrückung eines zweiten Attosekunden-Pulses bei der Streaking-Messung. Eine Streaking-Messung mit einem eindeutigen zweiten as-Puls im Streaking ist in Abbildung 26 zu sehen. Hier ist besonders bei dem Leitungsband zu erkennen, dass noch eine schwache zweite Oszillation mit einer Phasen-Verschiebung von π besteht. Diese schwache Oszillation ist am besten an der Intensität zwischen den maximalen Auslenkungen zu hohen kinetischen Energien zu erkennen. Um die Einflüsse eines solchen zweiten Attosekunden-Puls zu unterdrücken muss der *Cut-off* des HH-Spektrums weiter zu niedrigen Energien verschoben werden. Dies wird über eine Blende direkt vor der HH-Erzeugung erreicht. Diese beschneidet den IR-Strahl konzentrisch, so dass die Intensität des Strahls im Fokus der HH-Erzeugung sinkt. Die Erfahrungen, die bei dem Streaking an Wolfram gewonnen wurden, konnten anschließend auf die im Folgenden dargestellten Messungen an WSe₂ angewendet werden.

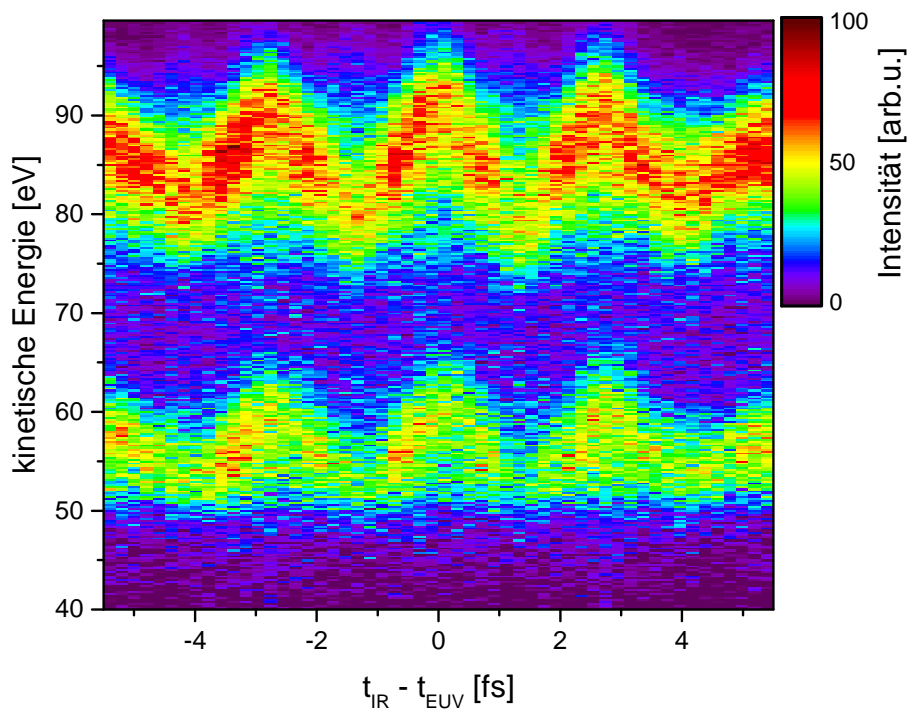


Abbildung 26: Streaking-Messung am Wolfram (110) mit deutlichen Einflüssen eines zweiten Attosekunden-Pulses. Der zweite Attosekunden-Puls ist an der zu hohen Intensität zwischen den Maxima der Verschiebung der kinetischen Energie zu erkennen. Bei dem Abzug des Untergrunds wurde der Shirley-Abzug verwendet.

5 Ergebnisse

5.1 Auswerteverfahren der Streaking-Messungen an WSe_2

5.1.1 Untergrundabzug

Ein wesentlicher Teil der Auswertung der Streaking-Messungen besteht aus dem Abzug des Untergrundes. Im weiteren Verfahren der Auswertung müssen die Positionen der relevanten Photoelektronenpeaks bestimmt werden. Hierzu ist eine Anpassung des Spektrums nötig, die auch den Untergrund beschreibt. In dieser Arbeit wurden insgesamt drei unterschiedliche Varianten des Untergrundabzuges verwendet. Da nicht in der Qualität dieser verschiedenen Methoden unterschieden werden konnte, wurden im Folgenden alle drei Methoden verwendet und nach einem Vergleich der Ergebnisse gemittelt.

Hier werden die verschiedenen Verfahren des Untergrundabzuges beschrieben. Beim Vergleich des Untergrundes unter den Spektren fällt auf, dass die Form der einer Parabel sehr ähnlich ist. Damit ergibt sich auch die erste Methode den Untergrund abzuziehen. Die erste und einfachste Methode zum Abzug des Untergrundes ist eine Parabelfunktion der Form:

$$U_P(E) = a(E - b)^2 + c \quad (19)$$

Die Parameter a , b und c werden hierbei so angepasst, dass das Spektrum nach dem Untergrundabzug möglichst gut auf einer Basislinie liegt (Abb. 27). Dies wird dadurch erreicht, dass die Parabel an drei signifikanten Punkten des Spektrums angefügt wird. Diese Punkte liegen bei 26 eV, dem niederenergetischen Fußpunkt des Se3d-Peaks, bei 59 eV, mittig zwischen dem W4f- und dem Se4s-Peak und bei 90 eV. Bei den ersten beiden Punkten wird jeweils als Funktionswert der Wert des Spektrums an dieser Stelle verwendet. Beim letzten Punkt bei 90 eV wird die Funktion auf Null gesetzt.

Die Parameter ergeben sich bei dem in Abbildung 27 dargestellten Spektrum zu: $a = 0,0023 \text{ counts/eV}^2$, $b = 83,5 \text{ eV}$ und $c = -2,5 \text{ counts}$.

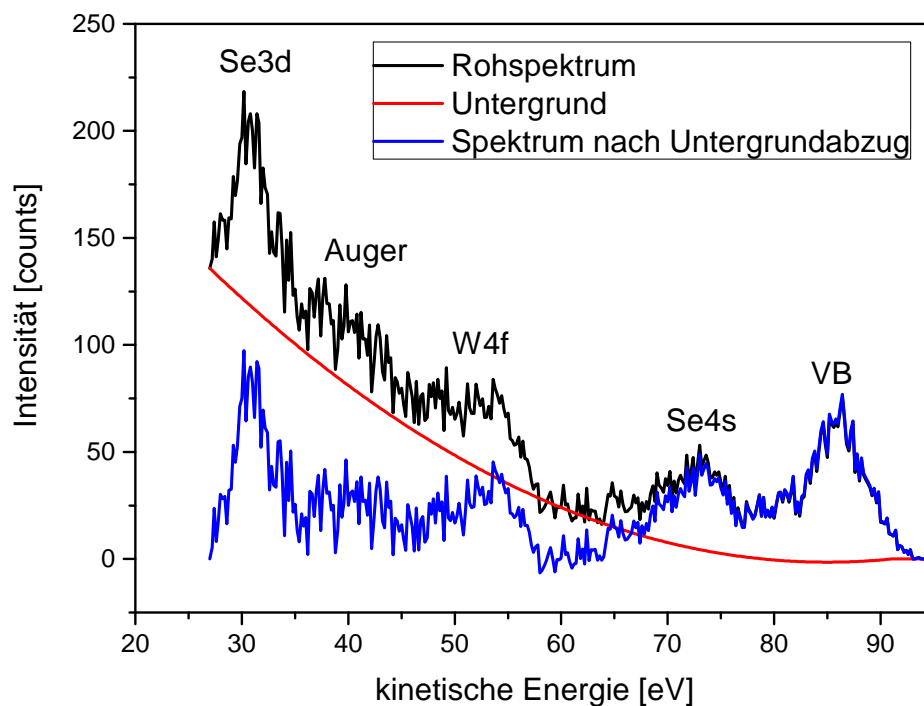


Abbildung 27: Photoemissions-Spektrum von WSe_2 bei einer Photonenenergie von 91,3 eV. Der Untergrundabzug erfolgt hier mittels einer Parabelfunktion. Die Parameter der Parabel werden so angepasst, dass die Parabel durch den niederenergetischen Fußpunkt des Se3d-Peaks, einen Punkt des Spektrums zwischen dem Se4s-Peak und dem Valenzband-Peak (VB) und bei 90 eV einen Wert von Null hat. Ab 90 eV wird die Untergrundfunktion auf Null gesetzt.

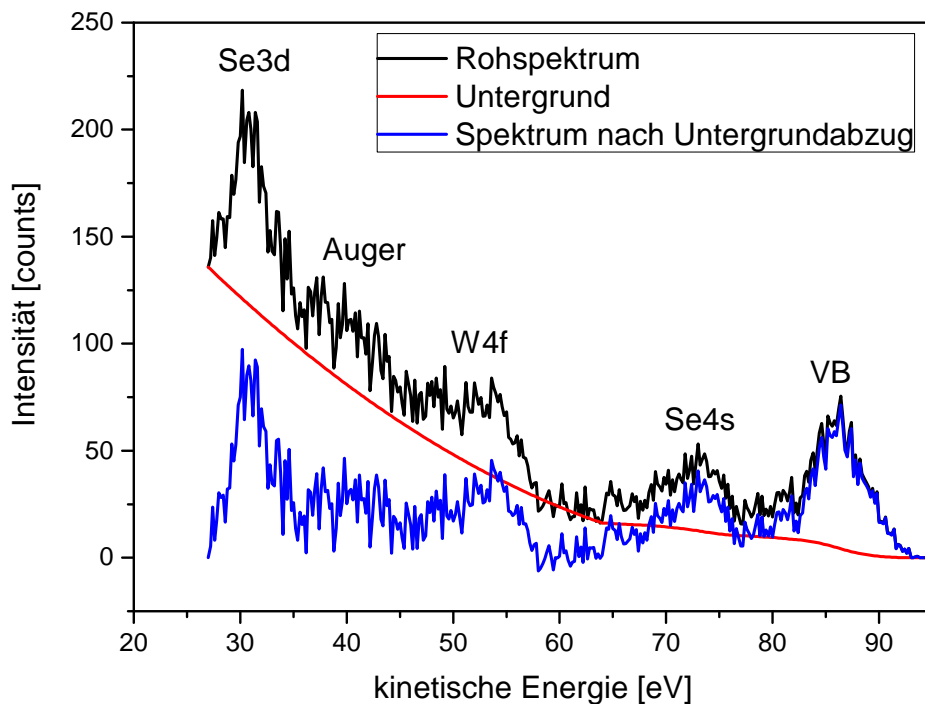


Abbildung 28: Wie Abbildung 27, jedoch erfolgt der Untergrundabzug hier mittels einer Parabelfunktion und eines Shirley-Untergrundabzuges. Durch das Anschließen eines Shirley-Untergrundes bei 65 eV wird im Bereich des Se4s-Peaks ein stärkerer Untergrund abgezogen als mit der Parabel.

Eine weitere hier gewählte Methode ist eine Kombination aus einer Parabel und einem Shirley-Untergrundabzug (Kap. 2.9). Hierbei wird im niederenergetischen Teil des Spektrums bei 25 eV bis 65 eV wieder eine Parabel als Untergrundfunktion gewählt. Im hochenergetischen Teil des Spektrums ab 65 eV wird aber der Shirley-Untergrundabzug angeschlossen (Abb. 28).

Dies kann als Weiterentwicklung des ersten Untergrundabzuges gesehen werden. Bei dem ersten Untergrundabzug wurde durch die Form der Parabel begründet, im hochenergetischen Bereich des Spektrums nur noch ein sehr geringer bzw. kein Untergrund mehr abgezogen. Der Shirley-Untergrundabzug kann hier noch einen größeren Beitrag leisten und bringt die beiden hochenergetischen Peaks besser auf eine Basislinie. Die beiden ersten Methoden zum Untergrundabzug können als phänomenologisch angesehen werden, da sie nicht speziell auf die Physik des Untergrundes eingehen sondern lediglich so angepasst wurden, dass die Peaks auf einer gemeinsamen Basislinie liegen.

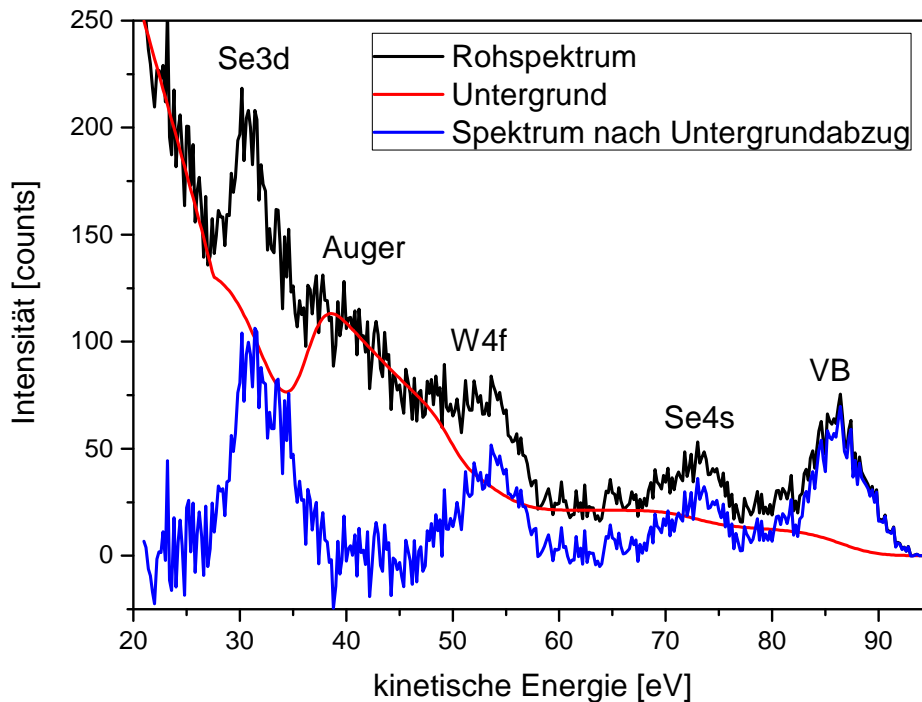


Abbildung 29: Wie Abbildung 27, jedoch wurde die Untergrundfunktion durch die Anpassung des physikalischen Modells bestimmt. Durch das physikalische Modell wird besonders der Se3d-Peak mit einer sinnvollen Bandbreite rekonstruiert. Dies gelingt durch die strikte Vorgabe des Peaks mit seiner Feinaufspaltung und natürlichen Linienbreite, der mit dem Anregungsspektrum gefaltet wird.

Die dritte hier verwendete Methode zur Modulation einer Untergrundfunktion ist ein physikalisches Modell, das an die Daten des Spektrums angefitet wird. Dabei entsteht eine relativ komplizierte Untergrundfunktion, die sich aus vielen Parametern zusammensetzt (Abb. 29). Im Speziellen wurde hier auch der Augerpeak bei 40 eV in die Untergrundfunktion mit aufgenommen. Bei den anderen beiden Methoden wird dieser Peak erst im nächsten Auswertungsschritt berücksichtigt.

Eine Grundintention bei der Erstellung dieses Modells war es durch eine korrekte Wahl des Untergrundes die Linienbreite des Se3d-Peak bei 32 eV so zu beeinflussen, dass diese zu der natürlichen Linienbreite von jeweils 0,6 eV [59] für den $Se3d_{3/2}$ - und den $Se3d_{5/2}$ -Zustand und der Faltung mit der spektralen Breite des anregenden EUV-Pulses von 6,1 eV passt. Der Ausgangspunkt des physikalischen Modells ist die Erfassung aller Bestandteile des Spektrums und anschließender Anpassung dieser Bestandteile mittels eines Levenberg-Marquardt-Fits an das gemessene Spektrum.

Somit wird das gemessene Spektrum möglichst genau nachgebildet, um die Bestandteile des Untergrundes zu bestimmen. In Abbildung 30 sind die einzelnen Bestandteile des physikalischen Modells zu sehen.

Das Modell beginnt mit den Ausgangszuständen der Photoelektronen. Hierbei wird die Feinaufspaltung des Se3d-, wie auch des W4f-Peaks beachtet. Das Valenzband wird mit insgesamt fünf Ausgangszuständen modelliert, was auf die Arbeit vom Sharma et al. [56] zurückgeht. Für den Se4s-Peak wird ein Ausgangszustand angenommen. Über die Zustände des Valenzbandes und des Se3d-Peaks wird die Position des Se3d-VV-Augerpeaks bestimmt. Als Untergrundfunktion für die Photoelektronenpeaks wurde eine Tougaard-Funktion gewählt (Kap. 2.9). Alle Photoelektronenpeaks und die Untergrundfunktion werden im Anschluss mit dem anregenden, gaußförmigen EUV-Spektrum gefaltet. Der Anteil an Sekundärelektronen im niederenergetischen Bereich des Spektrums wird durch ein Potenzgesetz wieder gegeben. Hierbei ist der Exponent aber nahe 1, so dass hier hauptsächlich eine Gerade mit variabler Steigung angepasst wird. Die aus diesem Verfahren extrahierte Untergrundfunktion beinhaltet letztendlich einen Anteil der Sekundärelektronen, den Augerpeak sowie die Beiträge des Tougaard-Untergrunds zu den jeweiligen Photoelektronenpeaks und des Augerpeaks.

Bei der Bestimmung des Untergrundes der Photoelektronenspektren einer Streaking-Messung gibt es weiterführend die Möglichkeit den Untergrund nur einmal, anhand eines Spektrums außerhalb der zeitlichen Überlagerung der beiden Pulse, zu bestimmen oder für jeden *Delay*-Schritt einzeln zu bestimmen. Die Frage, die bei der Verwendung dieser beiden Möglichkeiten auftritt ist, ob der Untergrund durch das Streaking-Feld beeinflusst wird oder nicht.

Da bei den Ergebnissen beider Methoden kein systematischer Unterschied zu finden ist, werden in der weiteren Auswertung beide Varianten verfolgt. Die Bestimmung des Untergrundes für jeden einzelnen *Delay*-Schritt wird bei der Methode mit der Kombination aus Parabelfunktion und Shirley-Untergrund und bei dem physikalischen Modell angewendet. Diese Art der Bestimmung wird im weiteren Verlauf „streakender Untergrund“ genannt. Die einmalige Bestimmung des Untergrundes anhand eines Spektrums der Streaking-Messung außerhalb der zeitlichen Überlagerung zwischen dem IR-fs-Puls und dem EUV-as-Puls wird bei allen drei Methoden der Untergrundbestimmung durchgeführt und im weiteren Verlauf „nicht streakender Untergrund“ genannt.

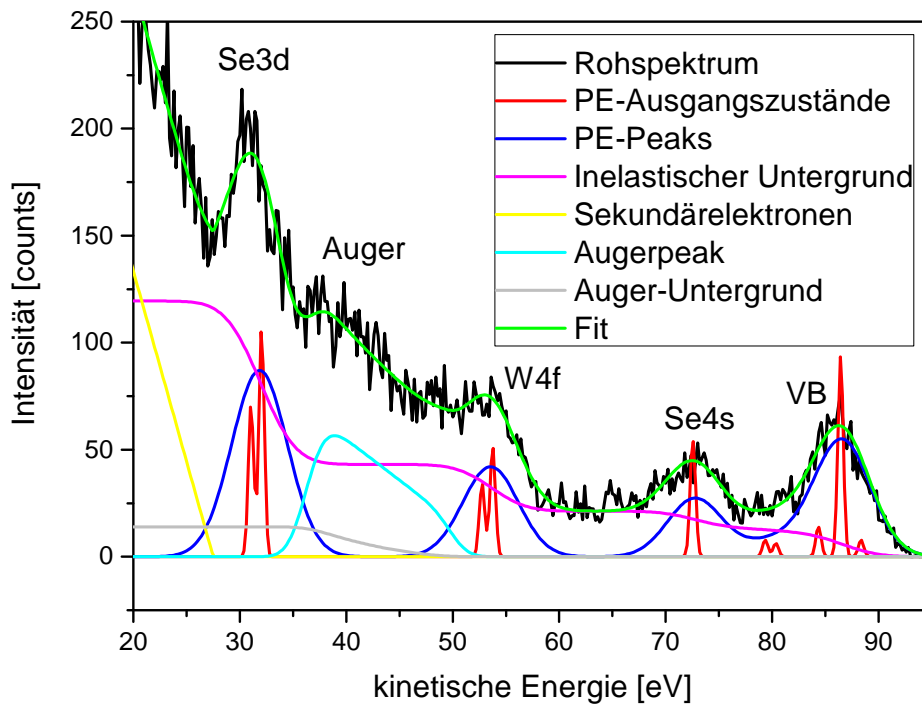


Abbildung 30: Mit Hilfe der einzelnen Bestandteile des physikalischen Modells wird das gesamte Spektrum angefitet. Hierbei werden die einzelnen Ausgangszustände der Photoelektronen (rot) mit dem anregenden EUV-Puls gefaltet. Das Ergebnis der Faltung ist in blau dargestellt. Auch der Augerpeak (cyan) und ein Beitrag der inelastisch gestreuten Elektronen (gelb) wird angefitet. Als Untergrund wurde sowohl bei den einzelnen Photoelektronenpeaks (magenta) als auch bei dem Augerpeak (grau) ein Tougaard-Untergrund gewählt. Der resultierende Fit ist in grün dargestellt.
PE: Photoelektronen

5.1.2 Bestimmung von zeitlichen Verzögerungen zwischen den charakteristischen Photoelektronenpeaks

In Abbildung 31 ist eine exemplarische Streaking-Messung an WSe_2 zu sehen. Bei dieser Darstellung wurde der Untergrund mittels des physikalischen Modells abgezogen. Die verbleibenden Peaks zeigen eine klare Oszillation ihrer kinetischen Energie entsprechend dem Vektorpotential des IR-Pulses (Abb. 31 a). Einflüsse eines zweiten Attosekunden-Pulses sind nicht zu sehen. Die zeitlichen Verzögerungen der Emission der einzelnen Photoelektronen stellt sich in einer Verschiebung der einzelnen Oszillationen entlang der *Delay*-Achse dar. In Abbildung 31 b sind die Photoelektronenspektren mit der maximalen Verschiebung zu höheren und niedrigeren kinetischen Energien dargestellt.

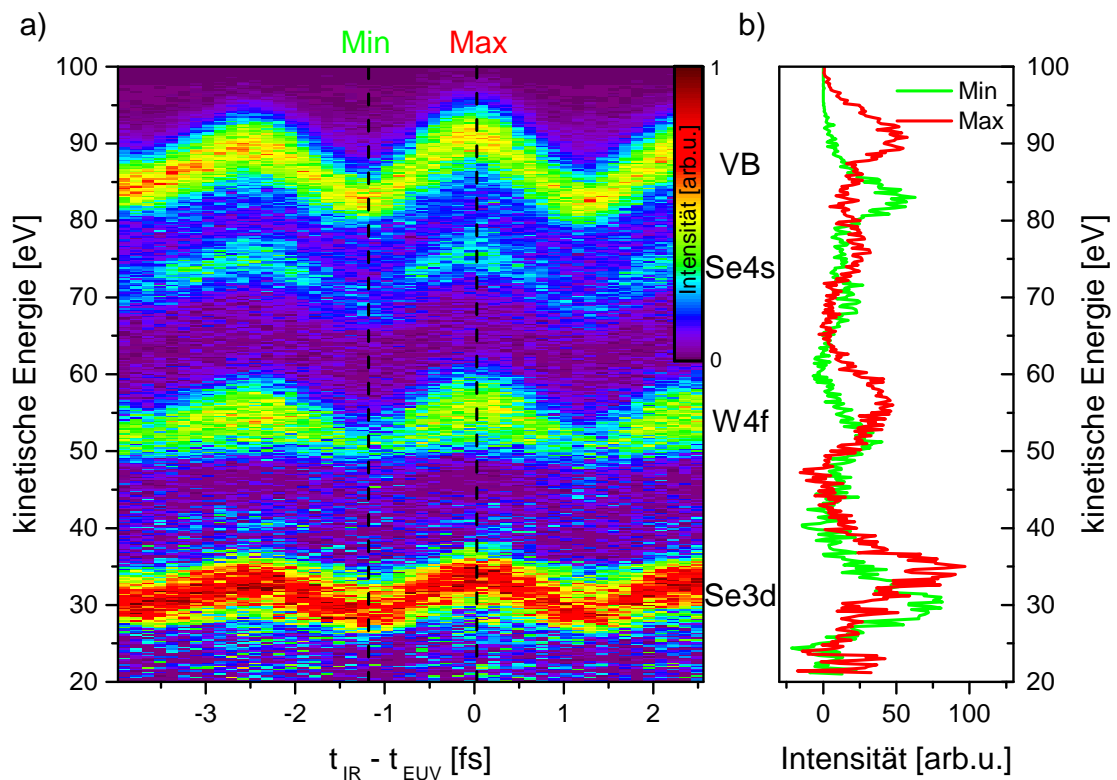


Abbildung 31: Dargestellt ist eine exemplarische Streaking-Messung an WSe_2 . Der Untergrund wurde mit dem physikalischen Modell abgezogen. a) Zu jedem *Delay*-Schritt wird ein Photoelektronenspektrum aufgenommen. Durch die zeitliche Verschiebung zwischen dem as-EUV-Puls und dem fs-IR-Puls wird bei jeder Photoelektronenlinie der Verlauf des Vektorpotentials des fs-Pulses abgebildet. b) In diesem Graphen sind zwei exemplarische Spektren mit einer maximalen Verschiebung zu höheren und niedrigeren kinetischen Energien zu sehen.

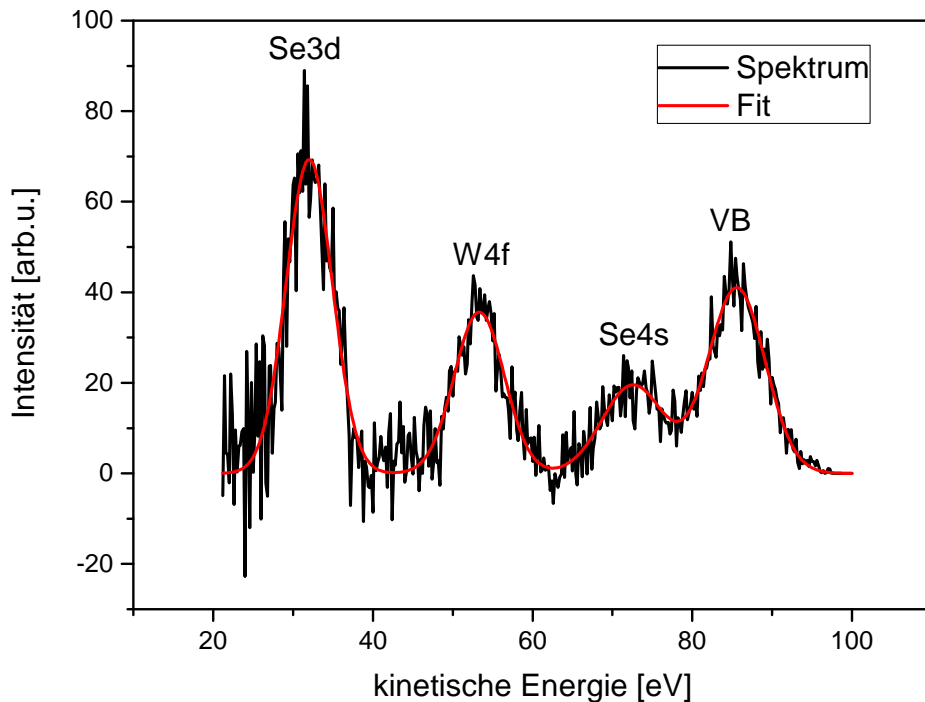


Abbildung 32: Hier ist ein exemplarisches Photoelektronenspektrum aus einer Streaking-Messung dargestellt. Der Untergrundabzug wurde mit dem physikalischen Modell durchgeführt. Die vier Elektronenpeaks der Zustände Se3d, W4f, Se4s und des Valenzbandes sind deutlich zu erkennen. Es wird eine Funktion mit vier Gaußpeaks angefitet. Aus den Fitparametern können die Peakpositionen entnommen werden.

Die energetische Lage der Photoelektronenpeaks in den beiden Spektren ist deutlich verschoben. Aus dieser Messung wird im folgenden Verfahren die zeitliche Verzögerung zwischen den unterschiedlichen Photoelektronenlinien extrahiert.

Ein weiterer Schritt auf dem Weg zur Extraktion der zeitlichen Verzögerungen ist die Parametrisierung der Photoelektronenpeaks in jedem einzelnen *Delay*-Schritt. An jedes Spektrum wird eine Funktion, die aus vier Gaußpeaks besteht, angefitet (Abb. 32). Hiermit werden die energetischen Peakpositionen bei jedem *Delay*-Schritt zugänglich. Die Bestimmung der Peakposition ist dabei mit statistischen Unsicherheiten behaftet. Der Fehler besteht aus dem Fitfehler der Peakposition der einzelnen Peaks.

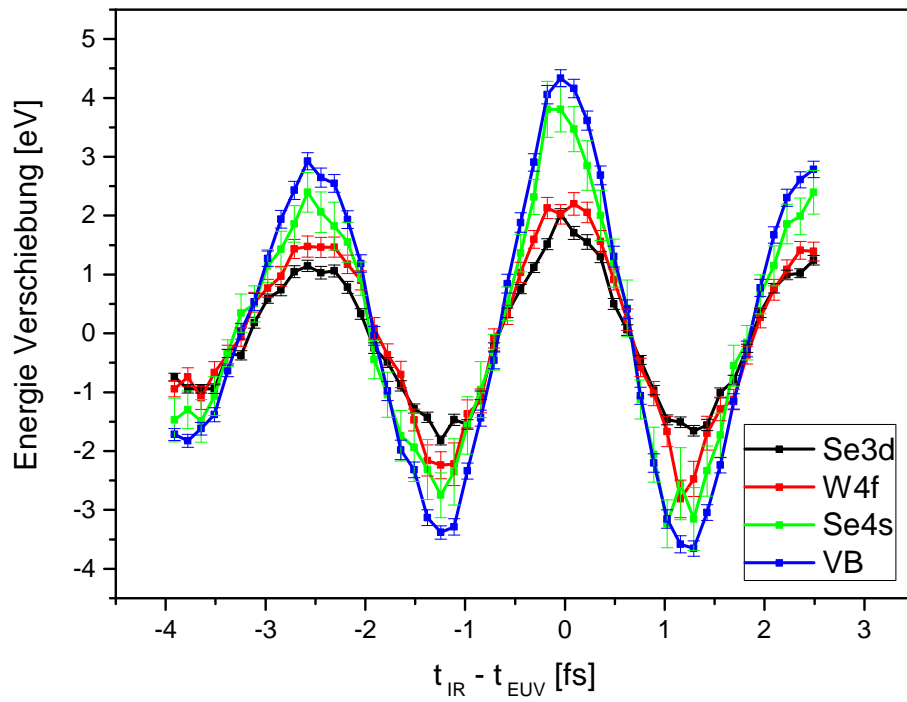


Abbildung 33: Energieverschiebung der Photoelektronenpeaks während des Streakings. Diese wurden aus der Differenz der Peakposition innerhalb und außerhalb der zeitlichen Überlagerung zwischen den beiden Pulsen gebildet.

Durch die Differenz zwischen der Peakposition außerhalb und innerhalb der zeitlichen Überlagerung zwischen den beiden Pulsen wird die Energieverschiebung gebildet (Abb. 33).

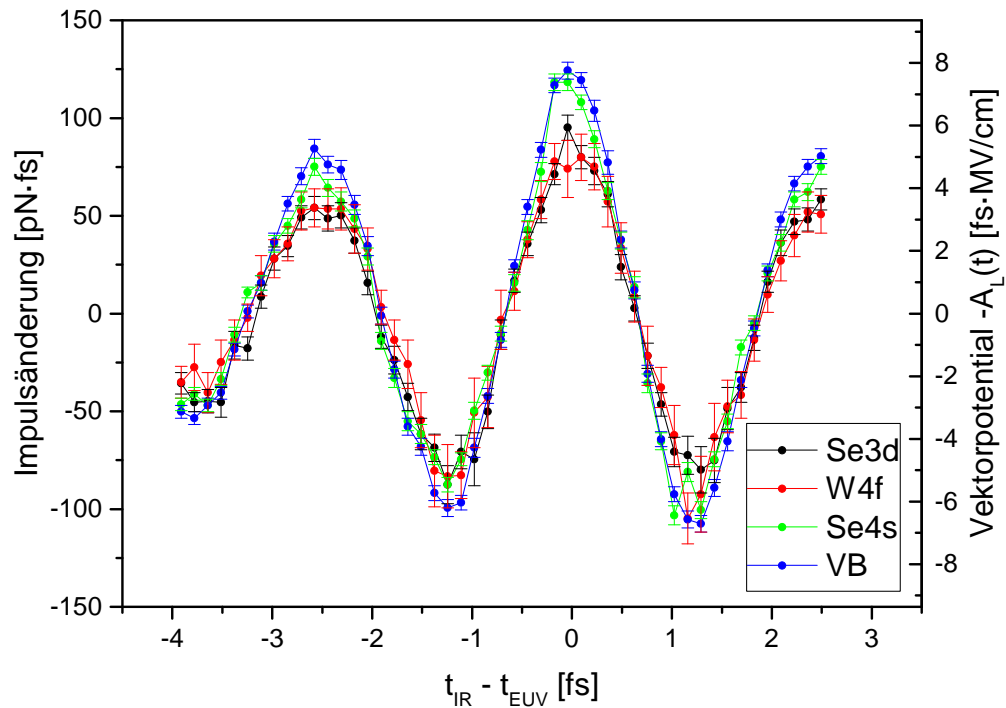


Abbildung 34: Impulsänderung der unterschiedlichen Elektronensorten als Funktion der Verzögerung zwischen dem EUV- und IR-Puls. Im Gegensatz zur Energieverschiebung liegen die einzelnen Streaking-Kurven in der Impulsdarstellung näher zusammen. Die rechte Skala gibt die entsprechende Stärke des Vektorpotentials an.

Da der Streaking-Effekt im Impulsraum angreift, ist es sinnvoll die Energieverschiebung in eine Impulsänderung umzurechnen. Nach der Umrechnung in die Impulsänderung liegen die Steakingkurven näher zusammen (Abb. 34). Besonders in den Flanken liegen die Streaking-Kurven der einzelnen Photoelektronenpeaks nahezu aufeinander. Die rechte Skala in der Abbildung 34 gibt das nach Formel 11 berechnete Vektorpotential des IR-Pulses an.

Der letzte Schritt zur Extraktion der zeitlichen Verzögerungen zwischen den Photoelektronenlinien ist ein Fit an die Impulsänderung. Hierbei werden die einzelnen Streaking-Kurven mit folgender Funktion $S(t)$ angefitet (Formel 20). Diese Funktion bildet den Verlauf der Oszillation der Impulsänderung, die proportional zum Vektorpotentials des IR-Pulses ist, nach.

$$S(t) = y_0 e^{(-4 \ln(2) ((t+\Delta t)/\tau_L)^2)} \sin(\omega_L(t + \Delta t) + (b(t + \Delta t)^2) + \varphi_{CE}) + V \quad (20)$$

Die Exponentialfunktion beschreibt die gaußförmige Einhüllende des IR-Pulses. Das Maximum dieser Gaußfunktion bestimmt den Nullpunkt der *Delay*-Achse zwischen dem EUV- und dem IR-Puls. τ_L ist die zeitliche Halbwertsbreite der Einhüllenden des IR-Pulses, ω_L die Zentralfrequenz des IR-Pulses, b ein Faktor für den linearen *Chirp* und φ_{CE} die *Carrier Envelope Phase* (Kap. 2.2). Diese Fitparameter werden für alle Photoelektronenlinien in einer Streaking-Messung gleich gewählt.

y_0 und V sind Parameter die eine Änderung der Streaking-Amplitude und eine Verschiebung der einzelnen Streaking-Kurven entlang der Impulsachse ermöglichen. Diese beiden Parameter können zwischen den einzelnen Linien variieren. Bei einem Fit an die Energieverschiebung ist es notwendig eine Variabilität der Streaking-Amplitude y_0 zuzulassen, da die Energieverschiebung proportional zur Wurzel der initialen kinetischen Energie ist (Formel 15). In der Impulsdarstellung sollten die Streaking-Amplituden eigentlich unabhängig von der initialen kinetischen Energie sein, nur von dem Vektorpotential abhängen (Formel 11) und damit zwischen den Elektronensorten gleich sein. Bei der Durchführung der Auswertungen hat sich aber gezeigt, dass das Beibehalten einer Variabilität der Streaking-Amplitude zwischen den Elektronensorten zu geringeren Fitabweichungen und Fehlern der Fitparameter führt.

Unterschiedliche Verschiebungen V auf der Impulsachse zwischen den verschiedenen Elektronen werden zugelassen, weil die Bestimmung des Nullpunktes dieser Achse bzw. der Streaking-Kurven relativ zu diesem Nullpunkt von der Bestimmung der energetischen Lage der Peaks anhand des Photoelektronenspektrums außerhalb der zeitlichen Überlagerung zwischen dem IR- und EUV-Puls abhängt. Diese Bestimmung ist ebenfalls mit einer statistischen Unsicherheit behaftet. Aus diesem Grund können die Streaking-Kurven relativ zum Nullpunkt der Impulsachse unterschiedlich verschoben sein.

Δt ist der Fitparameter, der die zeitliche Verschiebung zwischen den Streaking-Kurven beschreibt. Die Bestimmung der Peakpositionen ist zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf der *Delay*-Achse zwischen den beiden Pulsen unterschiedlich genau und somit weisen die Peakpositionen unterschiedlich große Fehler auf.

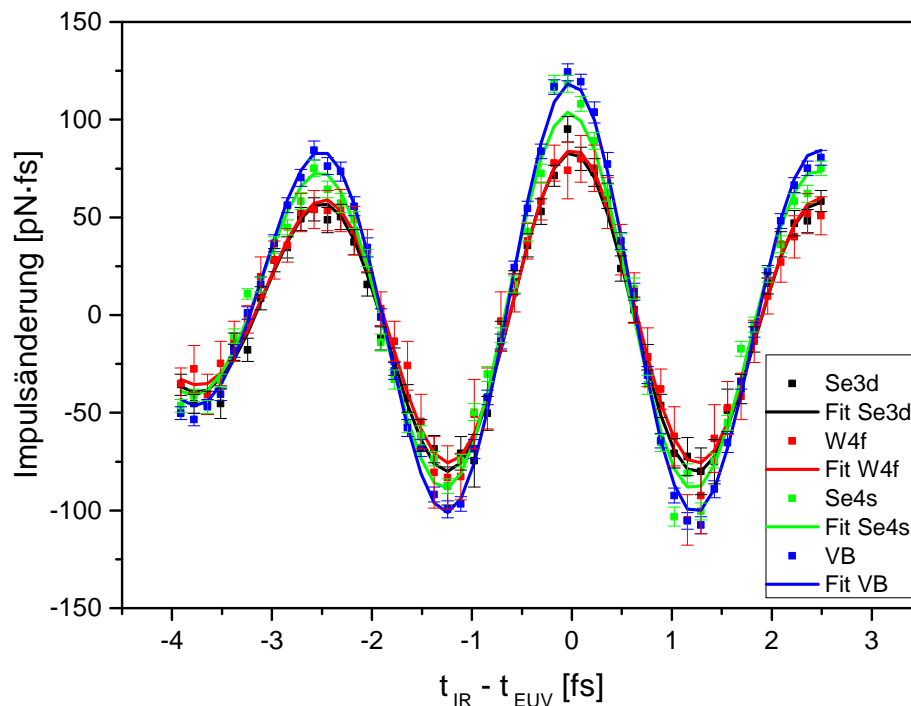


Abbildung 35: Impulsänderung der unterschiedlichen Photoelektronen mit Fit an diese Streaking-Kurven. Die zeitliche Verschiebung zwischen den Streaking-Kurven entlang der *Delay*-Achse sind durch den Fitparameter Δt in der angefitzten Funktion (Formel 20) zugänglich.

Dies wird in dem Fit beachtet, indem die Peakpositionen ihrem Fehler entsprechend stark gewichtet werden. Die Halbwertsbreite der Einhüllenden des IR-Pulses und damit die Pulsdauer des IR-Pulses ist mittels der hier dargestellten Streaking-Messungen nicht zuverlässig bestimmbar. Dies liegt daran, dass hier nur wenige Oszillationen des IR-Pulses vermessen werden, um die Messzeit möglichst gering zu halten. Dies reicht aus um die Verschiebung der einzelnen Streaking-Kurven zu bestimmen, aber nicht um die Pulsdauer zu vermessen. Die hier angenommene Pulsform entspricht einer Gaußform, welche nicht zwangsläufig der wahren Pulsform des IR-Pulses entsprechen muss. Um die Pulsdauer des IR-Pulses zuverlässig bestimmen zu können, müssten alle Oszillationen des IR-Pulses vermessen werden.

In Abbildung 35 ist ein Fit an die Streaking-Kurven mittels der beschriebenen Funktion (Formel 20) zu sehen.

In der Tabelle 2 sind die entsprechenden Parameter des Fits an die Streaking-Kurven aus Abbildung 35 dargestellt.

	VB	Se3d	W4f	Se4s
$y_0 =$	115 pN · fs	$y_0 =$ 85 pN · fs	$y_0 =$ 84 pN · fs	$y_0 =$ 101 pN · fs
$t_L =$	6,97 fs	$t_L =$ 6,97 fs	$t_L =$ 6,97 fs	$t_L =$ 6,97 fs
$b =$	5,11 as ⁻²	$b =$ 5,11 as ⁻²	$b =$ 5,11 as ⁻²	$b =$ 5,11 as ⁻²
$\omega_L =$	2,48 fs ⁻¹	$\omega_L =$ 2,48 fs ⁻¹	$\omega_L =$ 2,48 fs ⁻¹	$\omega_L =$ 2,48 fs ⁻¹
$\varphi_{CE} =$	1,6 rad	$\varphi_{CE} =$ 1,6 rad	$\varphi_{CE} =$ 1,6 rad	$\varphi_{CE} =$ 1,6 rad
$V =$	4 pN · fs	$V =$ -2 pN · fs	$V =$ 1 pN · fs	$V =$ 3 pN · fs

Tabelle 2: Fitparameter der Streaking-Kurven in Abbildung 35

Der Fit an die Impulsänderung hat des Weiteren folgende Verzögerungen der Emission zwischen den einzelnen Elektronenlinien ergeben (Tab. 3).

$$\begin{aligned} \Delta t \text{ VB} - \text{W4f} &= -24,7 \pm 7,0 \text{ as} \\ \Delta t \text{ VB} - \text{Se3d} &= -11,3 \pm 8,5 \text{ as} \\ \Delta t \text{ VB} - \text{Se4s} &= 16,7 \pm 8,8 \text{ as} \end{aligned}$$

Tabelle 3: Zeitliche Verzögerungen zwischen der Emission der Photoelektronen der exemplarischen Streaking-Messung an WSe₂, bezogen auf das Valenzband (VB).

Der angegebene Fehler für die Verzögerungen wird zum einen aus der Kovarianzmatrix des Levenberg-Marquardt-Fits (LM-Fit) bzw. dem entsprechenden Eintrag auf der Diagonalen dieser Matrix bestimmt. Die Diagonal-Elemente der Kovarianzmatrix entsprechen der Varianz des Fitparameters. Zum anderen wird der Restbetrag des LM-Fits mit eingerechnet. Der Restbetrag des Fits gibt den mittleren gewichteten Fehler zwischen dem Fit und den beobachteten Messwerten an. Um den Fehler des Fitparameters Δt zu berechnen, wird die Wurzel aus dem Produkt zwischen der Varianz und dem Restbetrag gezogen. Dieser Fehler wird im folgenden Fitfehler genannt.

Bei positiven relativen *Delays* zwischen den beiden Pulsen trifft der EUV-Puls vor dem IR-Puls auf die Probenoberfläche. Die Messmethode des Streakings ist nur in der Lage eine Verschiebung zwischen den einzelnen Photoelektronenlinien zu messen. Die zeitlichen Verschiebungen werden im Bezug auf das Valenzband angegeben. Durch die ermittelten Differenzen ergibt sich also folgende Reihenfolge: Als erstes kommen die Se4s-Elektronen aus der Oberfläche bzw. interagieren als erstes mit dem Streaking-Feld. Darauf folgen die Valenzband-Elektronen mit einer Verzögerung von $16,7 \pm 8,8$ as,

die Se3d-Elektronen mit einer Verzögerung von $-11,3 \pm 8,5$ as und zuletzt die W4f-Elektronen mit einer Verzögerung von $-24,7 \pm 7,0$ as im Bezug auf die Valenzband-Elektronen.

Bei der Auswertung der Streaking-Messungen gibt es zwei Kriterien, die zum Ausschluss einzelner Messungen bzw. bestimmten Auswertemethoden bei einzelnen Messungen geführt haben. Das erste Kriterium hierbei war die durch das Auswerteverfahren erhaltene Halbwertsbreite der Photoelektronenpeaks (FWHM). Wenn diese unter einen Wert von 5 eV während des Streaking-Verlaufs sinkt, wird diese Auswertemethode an dieser Messung verworfen.

Der Grund liegt darin, dass eine so geringe Peakbreite unphysikalisch ist, weil die minimale Peakbreite durch die Breite des Anregungsspektrums klar definiert ist. Dabei liegt diese Grenze etwa 1 eV unter der Halbwertsbreite des Reflektionsspektrums des Mo/Si-Spiegels (Abb. 17). Dies liegt daran, dass das Anregungsspektrum sich aus der Faltung zwischen dem Hohen Harmonischen Spektrum und dem Reflektionsspektrum des Mo/Si-Spiegels zusammensetzt. Je nachdem wie der *Cut-off* des HH-Spektrums energetisch liegt, kann somit ein schmaleres Anregungsspektrum von minimal 5 eV entstehen. Der Streaking-Effekt kann unter bestimmten Umständen zwar die Peakbreite beeinflussen, aber nicht unterhalb der gesetzten Grenze von 5 eV. Wenn die Peakbreite unterhalb dieses Wertes fällt, wurde das Spektrum durch den Untergrundabzug so stark beeinflusst, dass es nicht zur weiteren Auswertung herangezogen wurde.

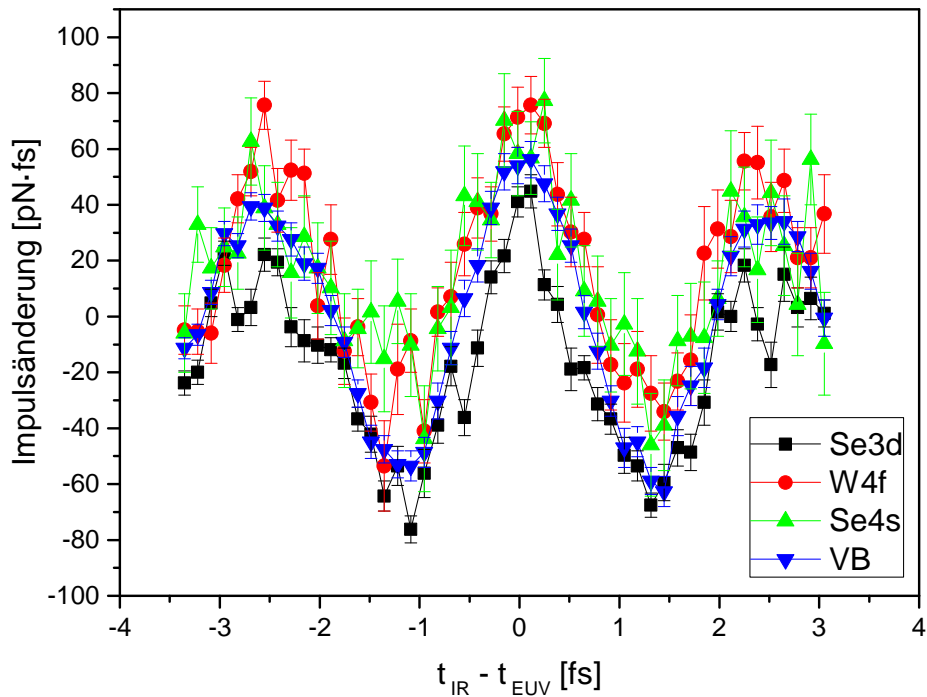


Abbildung 36: Impulsänderung der unterschiedlichen Photoelektronen als Funktion der Verzögerung zwischen den beiden Pulsen. Diese Streaking-Messung dient als Beispiel für Messungen, die aufgrund unzureichender Übereinstimmung der Streaking-Kurven in der Impulsdarstellung, nicht zur weiteren Auswertung herangezogen werden. Bei dieser Streaking-Messung reicht die Statistik der einzelnen Photoelektronenspektren nicht aus, um die Streaking-Kurven sinnvoll anzufitten. Die Streaking-Kurven liegen besonders im Nulldurchgang des Vektorpotentials nicht übereinander.

Das zweite Kriterium besteht aus der Forderung, dass die Streaking-Kurven im Impulsraum bei der Darstellung der Impulsänderung übereinander liegen müssen. Wenn die Kurven stark voneinander abweichen, hat die betreffende Auswertemethode die Streaking-Kurven ebenfalls zu stark verfälscht, als das eine weitere Auswertung sinnvoll wäre (Abb. 36).

Besonders in den Nulldurchgängen des Vektorpotentials sollten die Kurven in der Impulsdarstellung aufeinanderliegen, was hier nicht der Fall ist. In diesem speziellen Fall reichte die Statistik der einzelnen Photoelektronenspektren nicht aus, um die Peakposition der Photoelektronenpeaks in den einzelnen *Delay*-Schritten zuverlässig bestimmen zu können. Aus diesem Grund fließt diese Streaking-Messung nicht in die weitere Auswertung der Verzögerungen der Emission der Photoelektronen ein.

5.2 Zeitliche Verzögerungen der Emission bei Streaking-Messungen an WSe₂

5.2.1 Zeitliche Verzögerungen der Emission bei magnetfeldfreien Streaking-Messungen an WSe₂

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Streaking-Messungen an WSe₂ unter magnetfeldfreien Bedingungen ($< 1 \mu\text{T}$) dargestellt. Das Erdmagnetfeld wurde durch ein von Helmholtzspulen erzeugtes Gegenfeld kompensiert. Außerdem wurden bei der Probenhalterung nur unmagnetische Materialien verwendet, so dass der Raum zwischen dem TOF und der Probe magnetfeldfrei ist.

Die Streaking-Messungen erfolgten jeweils zu bestimmten Zeitpunkten nach dem Spalten des WSe₂-Kristalls. Soweit die Auswertung sinnvolle Ergebnisse im Bezug auf Bandbreite der Photoelektronenpeaks und Übereinanderliegen der Streaking-Kurven im Impulsraum lieferten, wurden bei jeder Messung bis zu fünf verschiedene Untergrundabzüge angewendet.

Im Folgenden werden die zeitlichen Verzögerungen der Emission zwischen den unterschiedlichen Photoelektronenpeaks dargestellt. Auf der Abszissenachse wird dabei jeweils die Zeit nach dem Spalten des Kristalls aufgetragen. Der Fehler der jeweils in Richtung der Zeitachse an den Messpunkten angebracht ist, entspricht der Messzeit der Streaking-Messung. Der Fehler in Richtung der Verzögerungsachse entspricht dem Fehler des Fits für den Parameter der zeitlichen Verzögerung (Kapitel 5.1.2).

Die Ergebnisse der einzelnen Auswertemethoden zu der zeitlichen Verzögerung zwischen den Valenzband- und den W4f-Elektronen sind an zwei unabhängigen Proben durchgeführt worden (Abb. 37).

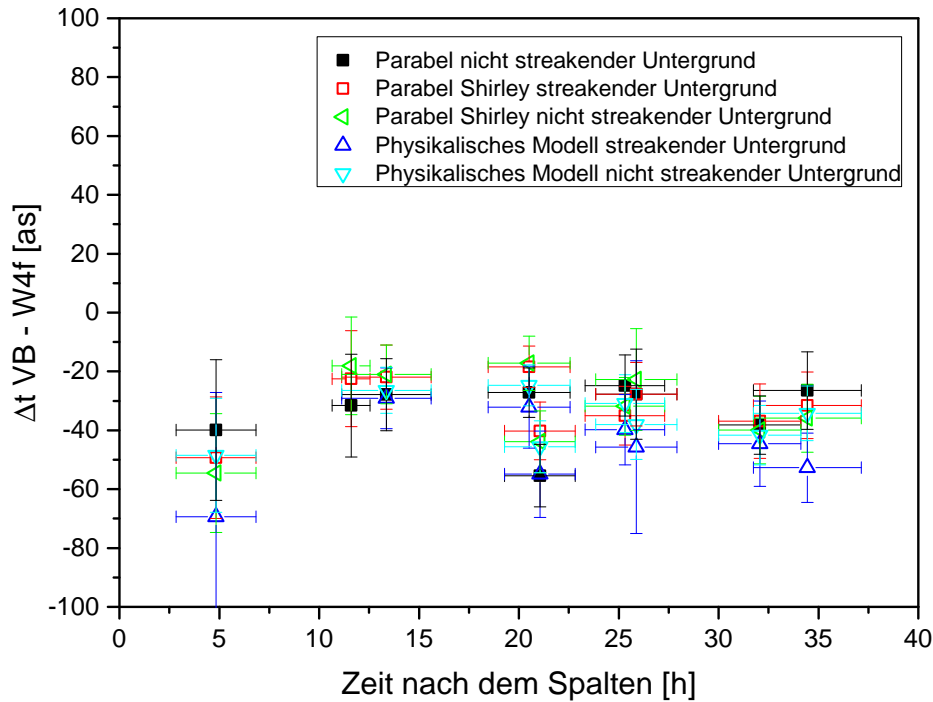


Abbildung 37: Zeitliche Verzögerung der Emission zwischen den Valenzband- und den W4f-Photoelektronen. Die Messungen wurden an zwei unabhängigen Proben durchgeführt. Die einzelnen Auswertemethoden zur Ermittlung der zeitlichen Verzögerung streuen gleichmäßig um einen gemeinsamen Mittelwert. Die Länge des horizontalen Fehlerbalkens entspricht der Dauer der Streaking-Messung.

Die einzelnen Auswertemethoden scheinen gleichmäßig um einen Mittelwert zu streuen und es gibt keine ausgezeichnete Methode. Somit scheinen die beiden betrachteten Proben keinen Unterschied in ihren Verzögerungen aufzuweisen. Außerdem ist über den Zeitraum von 35 Stunden nach dem Spalten des WSe₂-Schichtkristalls keine Tendenz einer Änderung des Verzögerungswertes zu sehen. Somit ist es sinnvoll über alle Auswertemethoden und Streaking-Messungen zu mitteln. Zur Darstellung der folgenden Mittelwertbildung werden die Ergebnisse zur Verzögerung zwischen den VB- und W4f-Elektronen für die einzelnen Auswertemethoden getrennt dargestellt. Die zeitlichen Verzögerungen der genannten Elektronen, die mit der Methode des parabelförmigen Untergrundes und einer Bestimmung des Untergrundes anhand des Spektrums außerhalb der zeitlichen Überlagerung der beiden Pulse ausgewertet wurden, weisen keine Abhängigkeit von der Zeit nach dem Spalten auf (Abb. 38). Das eingezeichnete

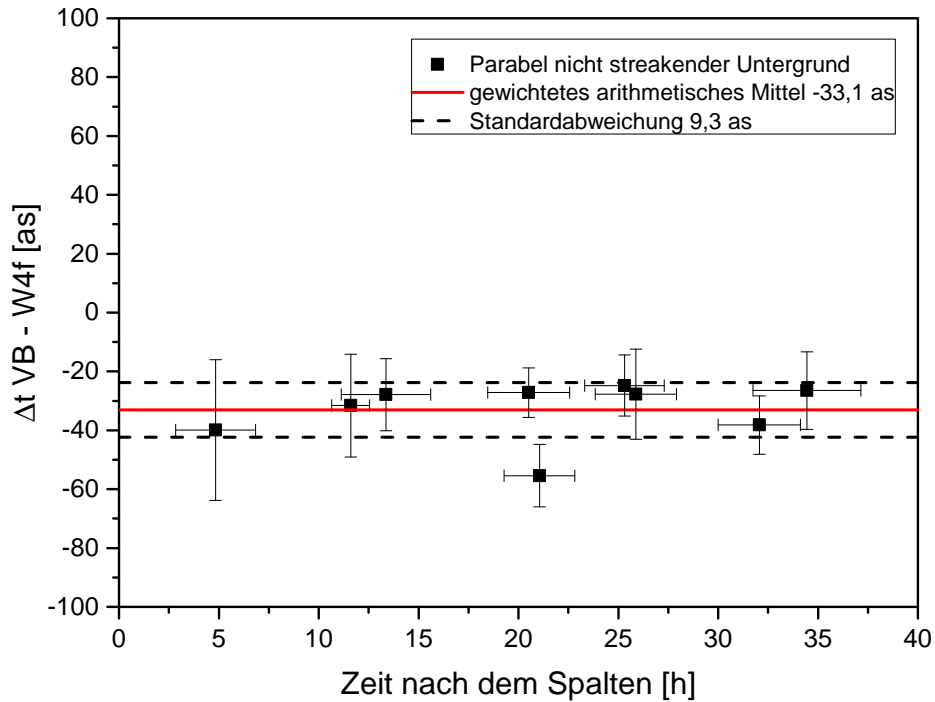


Abbildung 38: Zeitliche Verzögerung zwischen den VB- und W4f-Elektronen. Als Untergrund wurde eine Parabel abgezogen. Der Untergrund wurde für jede Streaking-Messung anhand des Spektrums außerhalb der zeitlichen Überlagerung zwischen dem EUV- und dem IR-Puls bestimmt. Der Mittelwert über alle Messungen beträgt $-33,1 \pm 9,3$ as.

gewichtete arithmetische Mittel \bar{x}_w wird wie folgt berechnet [63, S. 81]:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum w_i \cdot x_i}{\sum w_i} \quad (21)$$

$$w_i = \frac{1}{(\Delta x_i)^2} \quad (22)$$

Dabei ist w_i das Gewicht des jeweiligen Ergebnisses, x_i entsprechend seinem Fehler Δx_i . Als Fehler dieses Mittelwertes wird die Standardabweichung σ verwendet:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x}_w)^2} \quad (23)$$

N ist hierbei die Anzahl der einfließenden Ergebnisse. Für diese Auswertemethode beträgt der Mittelwert der Verzögerung zwischen den Valenzband- und den W4f-Photoelektronen $-33,1 \pm 9,3$ as.

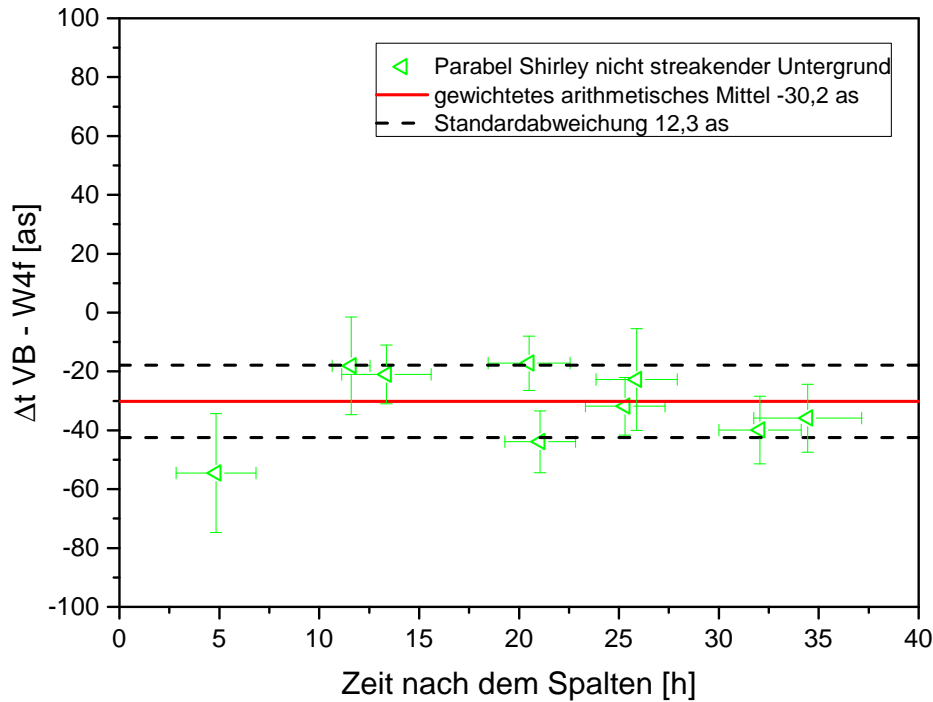


Abbildung 39: Zeitliche Verzögerung zwischen den Valenzband- und dem W4f-Elektronen. Der Untergrund wurde mit der Kombination aus Parabel und Shirley-Abzug durchgeführt. Der Untergrund wurde für die gesamte Streaking-Messung an dem Spektrum außerhalb der Überlagerung der beiden Pulse ermittelt. Der Mittelwert über alle Messungen beträgt $-30,2 \pm 12,3$ as.

Die Mittelung wird für jede einzelne Auswertemethode verwendet. In Abbildung 39 ist die Verzögerung zwischen den VB- und W4f-Elektronen, für den Untergrundabzug mit der Kombination aus Parabel und Shirley bei einmaliger Bestimmung des Untergrundes am Spektrum außerhalb der Überlagerung der Pulse, dargestellt.

Die Verzögerung weist keine Abhängigkeit von der Zeit nach dem Spalten auf. Die Mittelung ergibt einen Wert von $-30,2 \pm 12,3$ as für die Verzögerung zwischen den VB- und W4f-Elektronen.

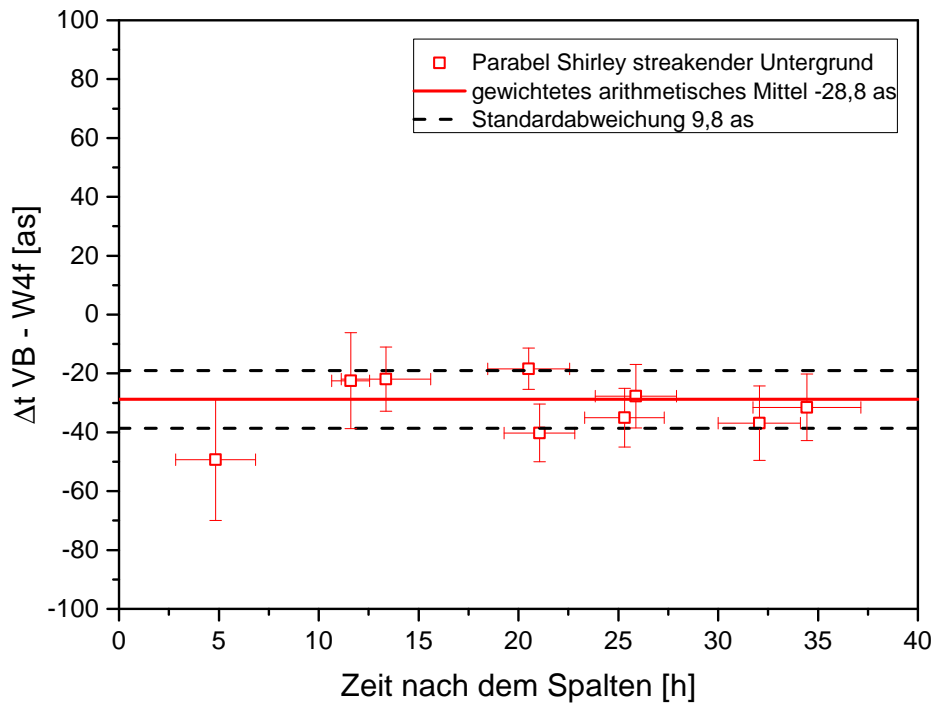


Abbildung 40: Zeitliche Verzögerung zwischen den Valenzband- und dem W4f-Elektronen. Der Untergrund wurde an jedem *Delay*-Schritt einzeln mittels der Kombination aus Parabel und Shirley bestimmt. Der Mittelwert über alle Messungen beträgt $-28,8 \pm 9,8$ as.

In Abbildung 40 ist ebenfalls die Verzögerung für die Auswertemethode der Kombination aus Parabel und Shirley zu sehen. Der Unterschied zur vorhergehenden Abbildung besteht darin, dass der Untergrund bei dieser Auswertung für jeden *Delay*-Schritt einzeln anhand des entsprechenden Spektrums bestimmt worden ist.

Es ist keine Abhängigkeit der Verzögerung von der Zeit nach dem Spalten zu erkennen. Der Mittelwert für dieser Auswertemethode beträgt $-28,8 \pm 9,8$ as.

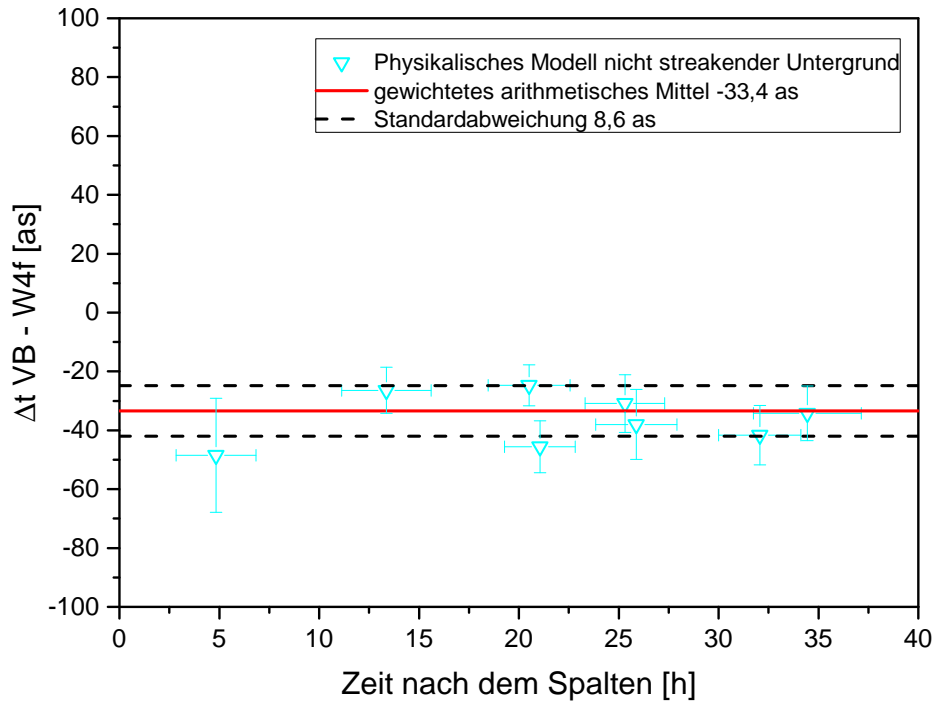


Abbildung 41: Zeitliche Verzögerung zwischen den Valenzband- und den W4f- Elektronen. Hier wurde der Untergrund mit dem physikalischen Modell anhand des Spektrums außerhalb der Überlagerung der beiden Pulse bestimmt. Das gewichtete arithmetische Mittel beträgt $-33,4 \pm 8,6$ as.

In Abbildung 41 ist die Verzögerung für die Auswertung mittels des physikalischen Modells dargestellt. Der Untergrund wurde hier anhand des Spektrums außerhalb der zeitlichen Überlagerung des EUV- und IR-Pulses ermittelt.

Auch bei dieser Auswertemethode ist kein Zusammenhang zwischen der Zeit nach dem Spalten und der Verzögerung der beiden Photoelektronensorten zu erkennen. Eine Mittelwertbildung ist damit zulässig. Der berechnete Mittelwert beträgt $-33,4 \pm 8,6$ as.

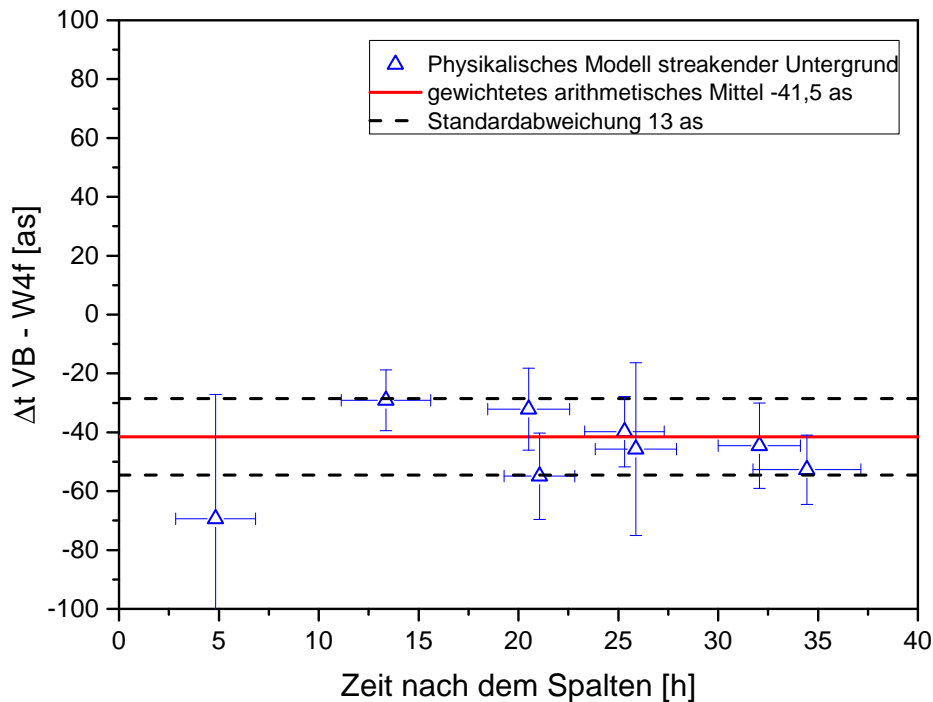


Abbildung 42: Zeitliche Verzögerung der Emission zwischen den Valenzband- und den W4f-Photoelektronen. Der Untergrund wurde mit einem Fit des physikalischen Modells an jedes einzelne Photoelektronenspektrum der Streaking-Messungen bestimmt. Der Mittelwert über alle Messungen beträgt $-41,5 \pm 13$ as.

Die letzte Methode zum Untergrundsabzug bei der Ermittlung der Verzögerung zwischen der Emission der VB- und W4f-Elektronen ist in Abbildung 42 dargestellt. Es handelt sich hierbei um den Untergrundabzug mittels des Fits des physikalischen Modells an das Photoelektronenspektrum. In diesem Fall wird im Gegensatz zum vorhergehenden Verfahren der Untergrund an jedem Spektrum der Streaking-Messung einzeln bestimmt.

Es ist keine Abhängigkeit zwischen der vergangenen Zeit zwischen den Streaking-Messungen und dem Verzögerungswert zwischen den beiden Elektronensorten zu erkennen. Der Mittelwert bei dieser Auswertemethode beträgt $-41,5 \pm 13$ as. Die Streuung der Verzögerungswerte ist in diesem Fall höher als bei den anderen Auswertemethoden.

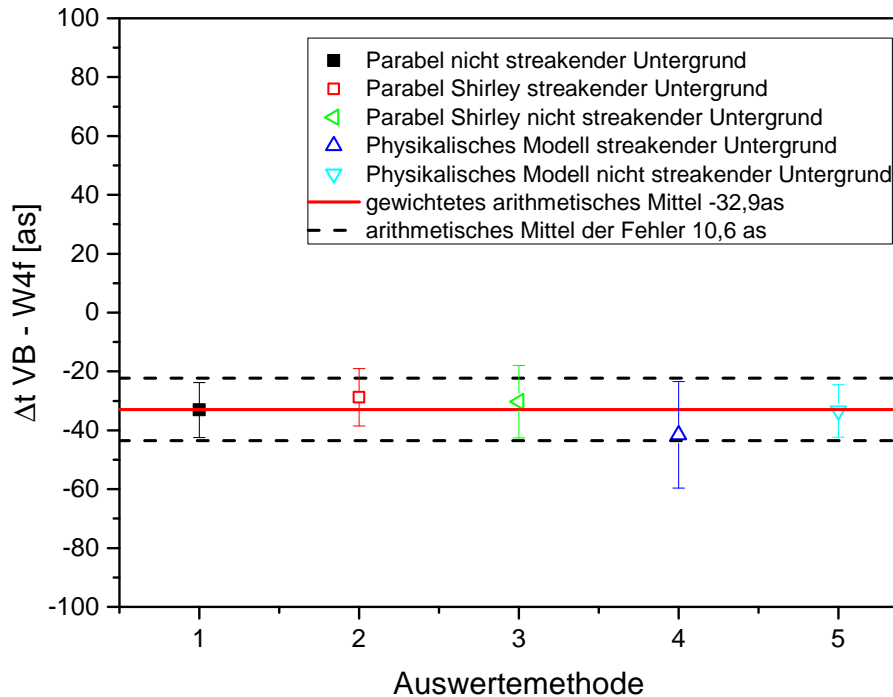


Abbildung 43: Dargestellt sind die zuvor bestimmten Mittelwerte zur Verzögerung der Emission zwischen den Valenzband- und W4f-Photoelektronen der einzelnen Auswertemethoden. Als Fehler für die Mittelwerte wurde die Standardabweichung eingezeichnet. Außerdem ist das gewichtete arithmetische Mittel über die unterschiedlichen Auswertemethoden als rote Linie dargestellt. Die schwarz gestrichelten Linien geben jeweils den Mittelwert plus bzw. minus das arithmetische Mittel über die Einzelfehler an. Der Mittelwert über die einzelnen Auswertemethoden beträgt $-32,9 \pm 10,6$ as.

In Abbildung 43 sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Auswertemethoden zur Verzögerung zwischen den Valenzband- und W4f-Elektronen dargestellt.

Es scheint keine der Auswertemethoden ausgezeichnet zu sein. Somit ist es sinnvoll einen Mittelwert über die Methoden zu bilden. Dieser wird mittels Formel 22 gebildet, wobei diesmal über die zuvor bestimmten Mittelwerte der einzelnen Auswertemethoden gemittelt wird. Zur Bestimmung des Gewichts wird die durch Formel 23 bestimmte Standardabweichung verwendet. Als Fehler für diesen Mittelwert wird das arithmetische Mittel der Einzelfehler bzw. der ermittelten Standardabweichungen verwendet. Der Mittelwert für die Verzögerung zwischen Valenzband- und W4f-Elektronen über die Auswertemethoden beträgt damit $-32,9 \pm 10,6$ as. Die W4f-Elektronen werden also 32,9 as später emittiert als die Valenzband-Elektronen.

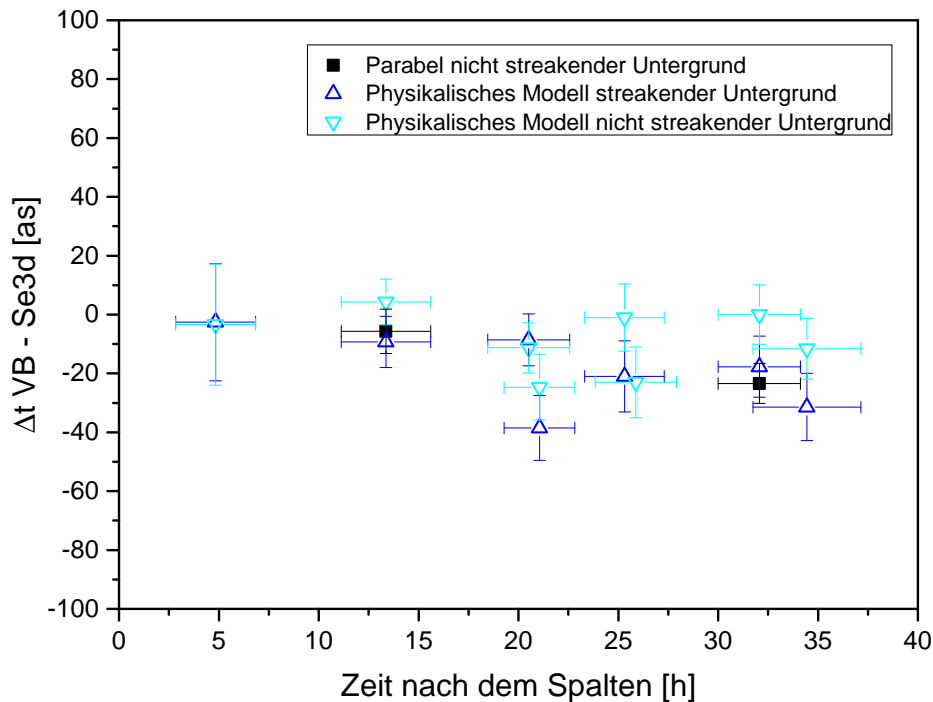


Abbildung 44: Zeitliche Verzögerung zwischen den Valenzband- und Se3d-Elektronen. Die nicht dargestellten Auswerteverfahren wurden aufgrund von Ausschlusskriterien bezüglich der resultierenden Linienbreite des Se3d-Peaks nicht zur weiteren Auswertung herangezogen.

Die Ergebnisse der einzelnen Auswerteverfahren zur zeitlichen Verzögerung zwischen den Valenzband- und den Se3d-Elektronen sind in Abbildung 44 dargestellt.

Hierbei fällt auf, dass der Untergrundabzug mittels der Kombination aus Parabelfunktion und Shirley-Abzug ganz fehlt und die Ergebnisse zum Untergrundabzug mittels der Parabel zum Teil fehlen. Dies ist mit den Ausschlusskriterien zu begründen. Bei diesen Auswertungen wurde die Linienbreite des Se3d-Peaks nicht richtig wiedergegeben, was zu einem Ausschluss dieser einzelnen Methoden für die weitere Auswertung geführt hat. Die verbliebenen Ergebnisse lassen trotzdem eine klare Aussage über die Verzögerung zu. Es kann festgehalten werden, dass die verschiedenen Untergrundabzüge zu ähnlichen Ergebnissen führen und keine Methode signifikant abweicht.

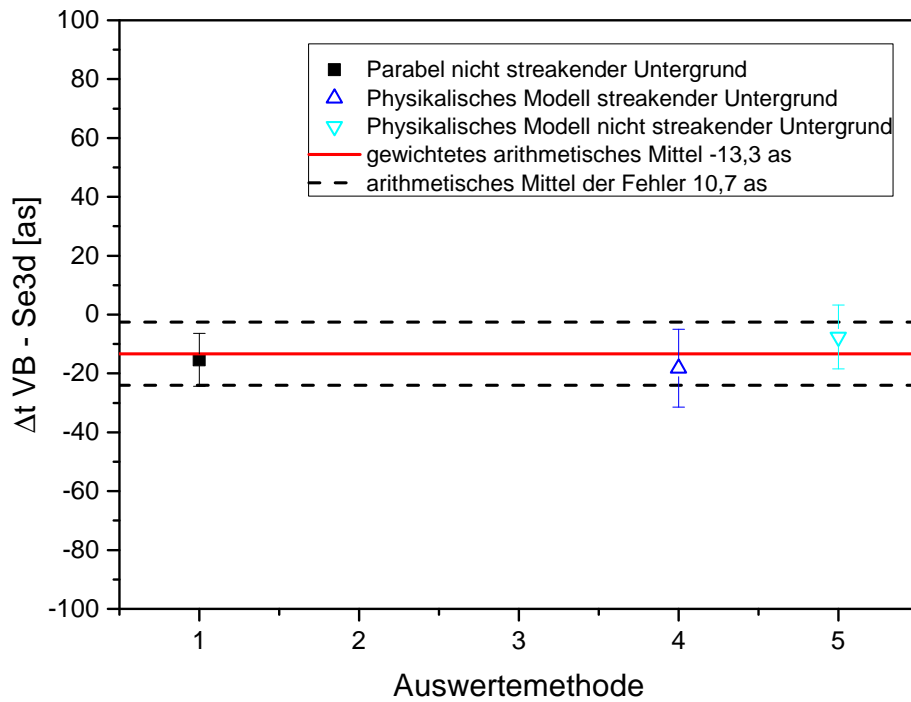


Abbildung 45: Zeitliche Verzögerung der Emission zwischen den Valenzband- und Se3d- Elektronen. Der Mittelwert über die verschiedenen Auswertemethoden beträgt $-13,3 \pm 10,7$ as.

Somit kann über die einzelnen Methoden gemittelt werden (Abb. 45).

Keine der Auswertemethoden scheint ausgezeichnet zu sein, somit kann ein Mittelwert gebildet werden. Für die Verzögerung der Emission der Valenzband- und Se3d-Elektronen ist im Mittel ein Wert von $-13,3 \pm 10,7$ as bestimmt worden. Damit werden die Se3d-Elektronen 13,3 as später emittiert als die Valenzband-Elektronen.

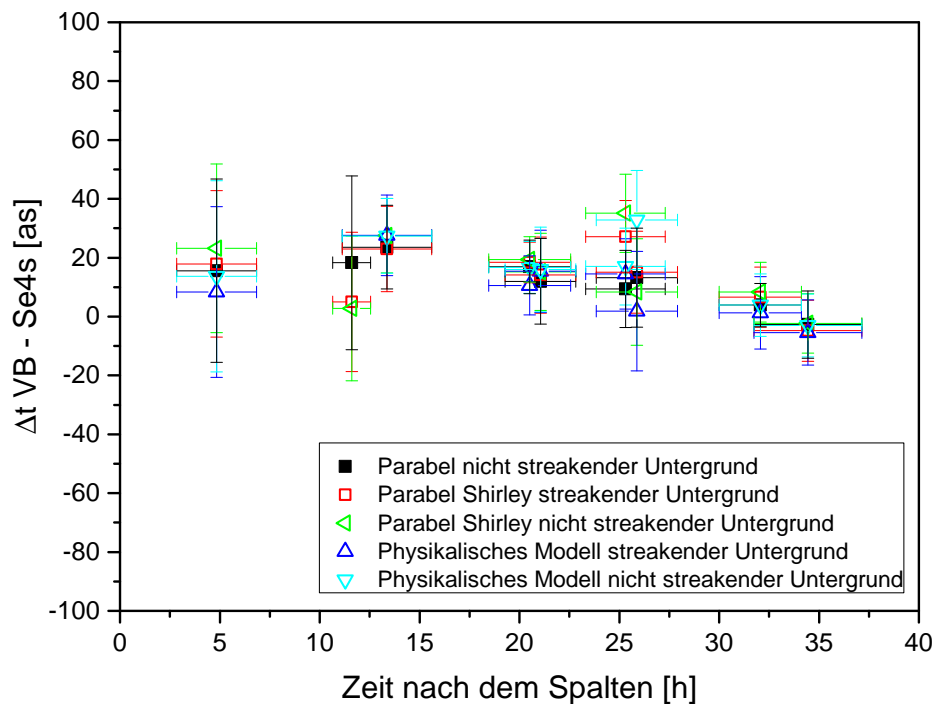


Abbildung 46: Verzögerung zwischen den Valenzband- und Se4s -Elektronen. Keine der Auswertemethoden liefert systematisch abweichende Ergebnisse. Eine Abhängigkeit von der Zeit nach dem Spalten des Kristalls ist nicht zu erkennen.

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse der einzelnen Auswertemethoden zur Verzögerung zwischen den Valenzband- und Se4s -Elektronen dargestellt.

In dieser Darstellung ist keine Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen den Elektronensorten zu erkennen. Außerdem zeichnet sich keine Auswertemethode durch systematische Abweichungen zu den anderen Methoden aus. Eine Mittelwertbildung ist somit zulässig.

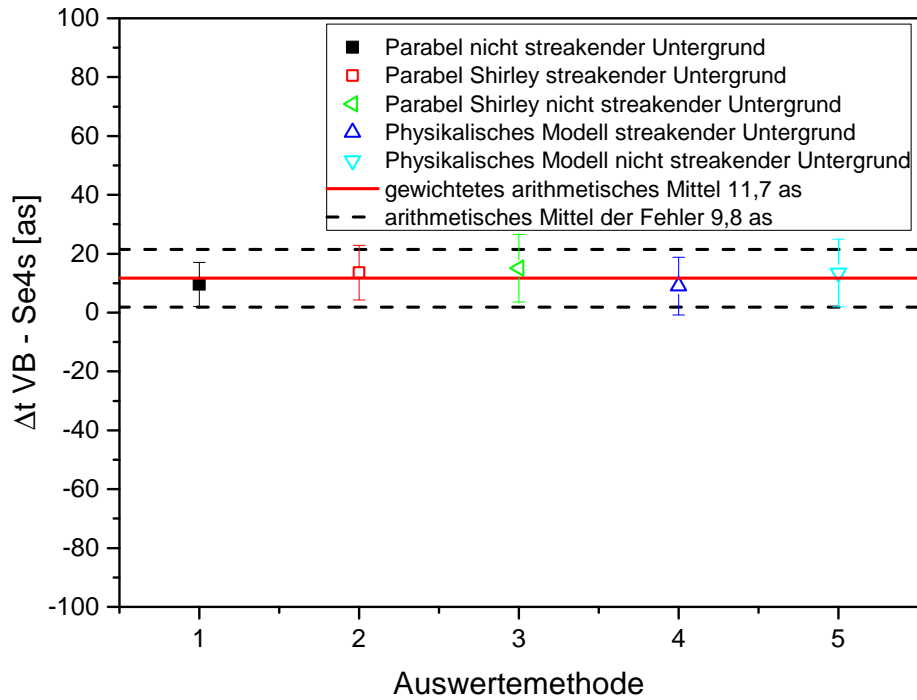


Abbildung 47: Verzögerung der Emission der Valenzband- und Se4s-Elektronen. Die einzelnen Auswertemethoden haben eine sehr geringe Streuung um den Mittelwert. Dieser beträgt $11,7 \pm 9,8$ as.

In Abbildung 47 sind die Mittelwerte der einzelnen Auswertemethoden zur Verzögerung zwischen Valenzband- und Se4s-Elektronen dargestellt.

Bei dem Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Auswertemethoden fällt auf, dass diese eine sehr geringe Streuung um den Mittelwert aufweisen. Der Mittelwert über die einzelnen Auswertemethoden beträgt $11,7 \pm 9,8$ as. Die Se4s-Elektronen werden also 11,7 as vor den Valenzband-Elektronen emittiert.

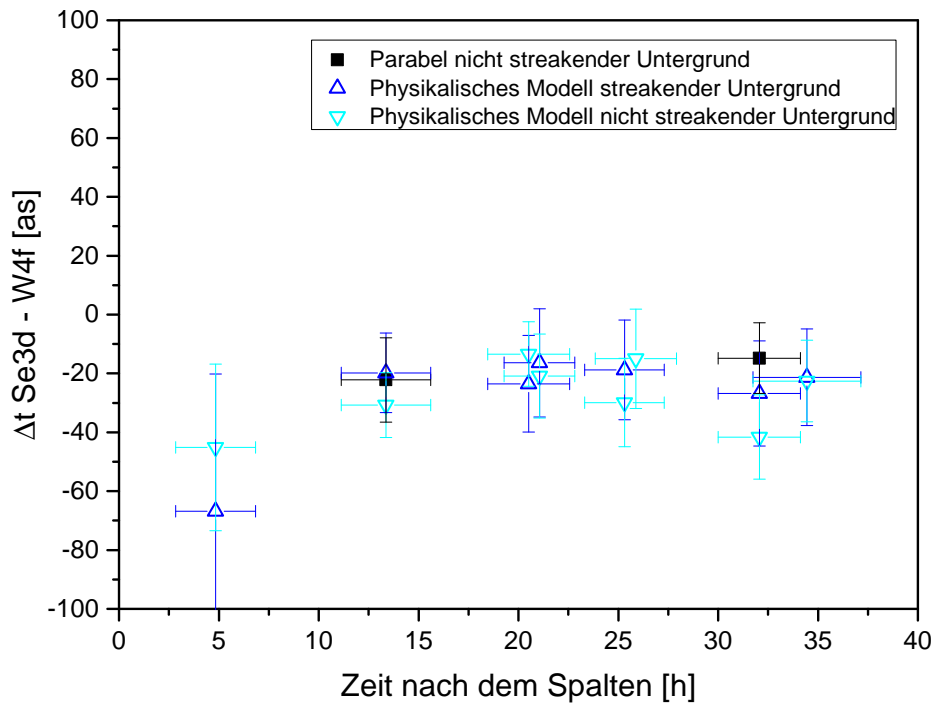


Abbildung 48: Zeitliche Verzögerung zwischen den Elektronen des Se3d- und des W4f-Zustandes. Es ist keine Abhängigkeit zwischen der Verzögerung und der Zeit nach dem Spalten zu erkennen.

Um die Signifikanz der Ergebnisse und der Mittelwertbildungen zu untermauern, sind im Folgenden weitere Differenzen zwischen den schon untersuchten zeitlichen Verzögerungen der einzelnen Elektronensorten dargestellt. In Abbildung 48 sind die zeitlichen Verzögerungen zwischen den Se3d- und den W4f-Elektronen dargestellt. Eine Abhängigkeit zwischen der Verzögerung und der Zeit nach dem Spalten ist nicht zu erkennen.

Es kann also für jede Auswertemethode ein Mittelwert gebildet werden (Abb. 49).

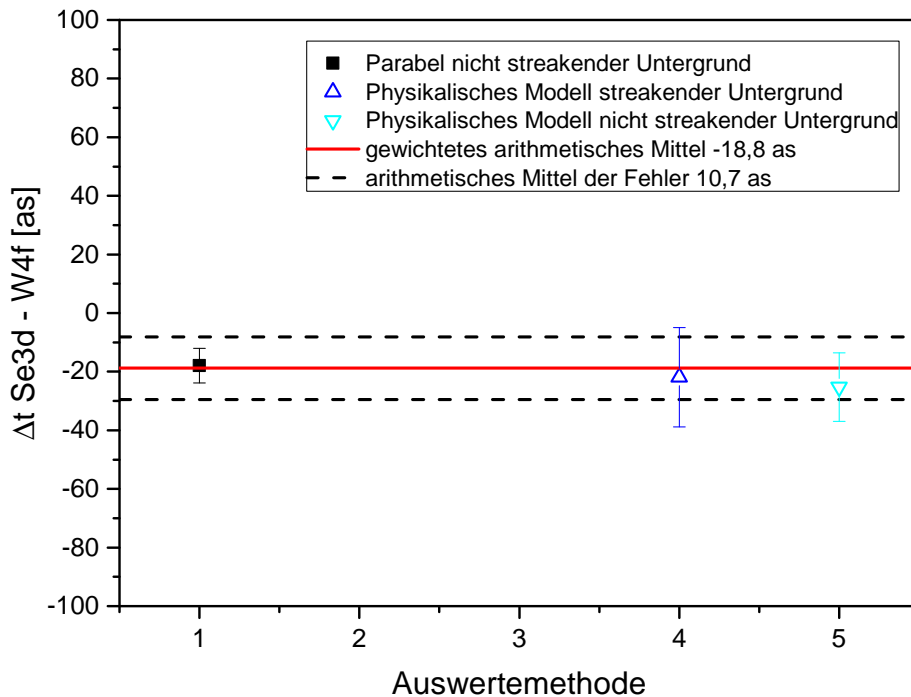


Abbildung 49: Mittelwert der Verzögerung der Emission zwischen Se3d- und W4f-Elektronen über die verschiedenen Streaking-Messungen und verschiedenen Auswertemethoden. Der Mittelwert über die Auswertemethoden beträgt $-18,8 \pm 10,7$ as.

Die verwendeten Auswertemethoden streuen gleichmäßig um einen Mittelwert von $-18,8 \pm 10,7$ as. Dies entspricht innerhalb des Fehlers der Differenz der bereits ermittelten Verzögerungen zwischen dem Valenzband und dem W4f-Zustand und der Verzögerung zwischen dem Valenzband und dem Se3d-Zustand, die 19,6 as beträgt. Die Ermittlung der Verzögerung zwischen den Se3d- und W4f-Elektronen geht auf die selben Daten und Auswertungen zurück, wie die anderen beiden Verzögerungen. Der Unterschied dieser beiden Werte kommt aus einer leicht unterschiedlichen Gewichtung der Verzögerungswerte der einzelnen Streaking-Messungen aufgrund leicht unterschiedlicher Fehler zustande.

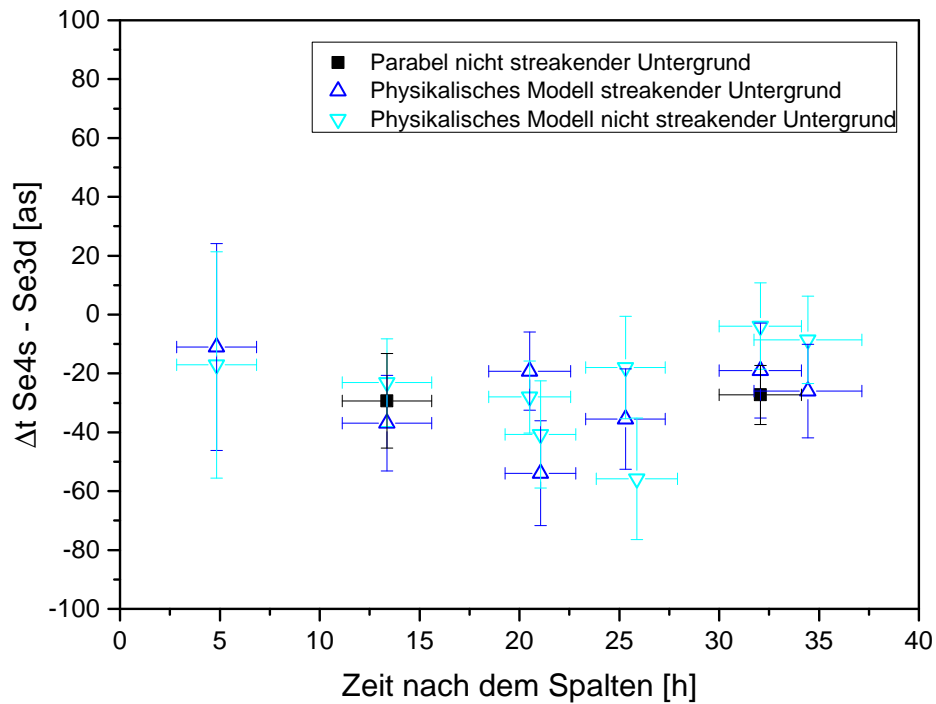


Abbildung 50: Verzögerung zwischen der Emission der Photoelektronen aus dem Se4s - und dem Se3d -Zustand. Die nicht dargestellten Auswertemethoden sind aufgrund der ausgeführten Ausschlusskriterien nicht zur weiteren Auswertung herangezogen worden.

Auch bei der Verzögerung zwischen Se4s und Se3d in Abbildung 50 ist keine Abhängigkeit von der Zeit nach dem Spalten zu erkennen.

Die dargestellten Verzögerungen weisen eine höhere Streuung auf als die voran gegangenen Verzögerung zwischen den Se3d - und W4f -Photoelektronen. Dennoch ist keine systematisch abweichende Auswertemethode oder eine Abhängigkeit des Verzögerungswertes von der Zeit nach dem Spalten des WSe_2 -Kristalls zu sehen.

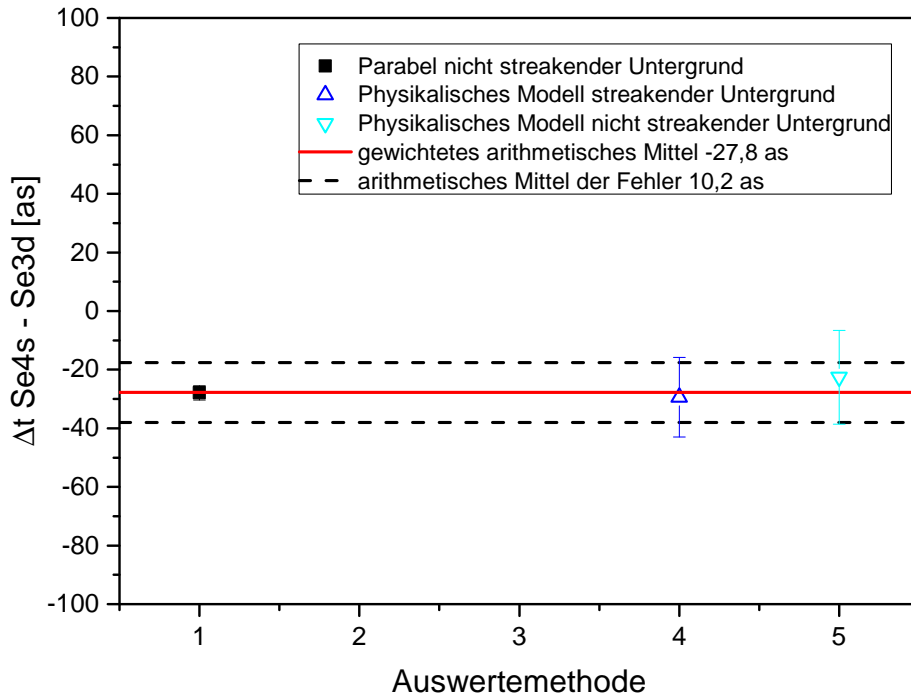


Abbildung 51: Mittelwerte der einzelnen Auswertemethoden über die einzelnen Streaking-Messungen zur Verzögerung der Emission zwischen den Photoelektronen des Se4s- und Se3d-Zustandes. Der Mittelwert über die einzelnen Auswertungen beträgt $-27,8 \pm 10,2$ as.

Für die einzelnen Auswertemethoden ergeben sich die in Abbildung 51 dargestellten Mittelwerte.

Bei der Mittelung über die Auswertemethoden ergibt sich ein Wert von $-27,8 \pm 10,2$ as für die Verzögerung zwischen den Se4s- und Se3d-Elektronen. Dies entspricht innerhalb des Fehlers der Differenz der beiden schon genannten Verzögerungen im Bezug auf das Valenzband mit 25,0 as.

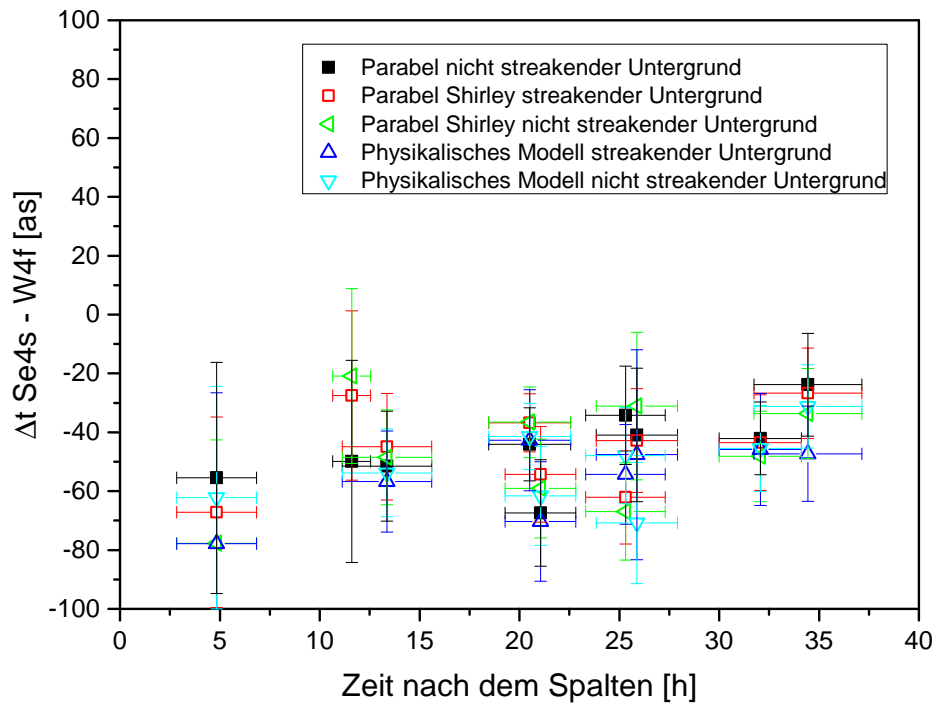


Abbildung 52: Zeitliche Verzögerung zwischen der Photoemission der Elektronen aus dem Se4s- und W4f-Zustand. Die Verzögerung, berechnet durch die entsprechende Auswertemethode, ist jeweils gegen die Zeit nach dem Spalten des WSe_2 -Kristalls aufgetragen.

Die letzte noch nicht betrachtete Verzögerung zwischen dem Se4s- und dem W4f-Zustand ist in Abbildung 52 dargestellt.

Es ist weder ein Zusammenhang zwischen der Verzögerung und der Zeit nach dem Spalten noch eine ausgezeichnete Auswertemethode zu erkennen. Die lässt eine Mittelung über die verschiedenen Streaking-Messungen bezüglich der unterschiedlichen Auswertungen zu.

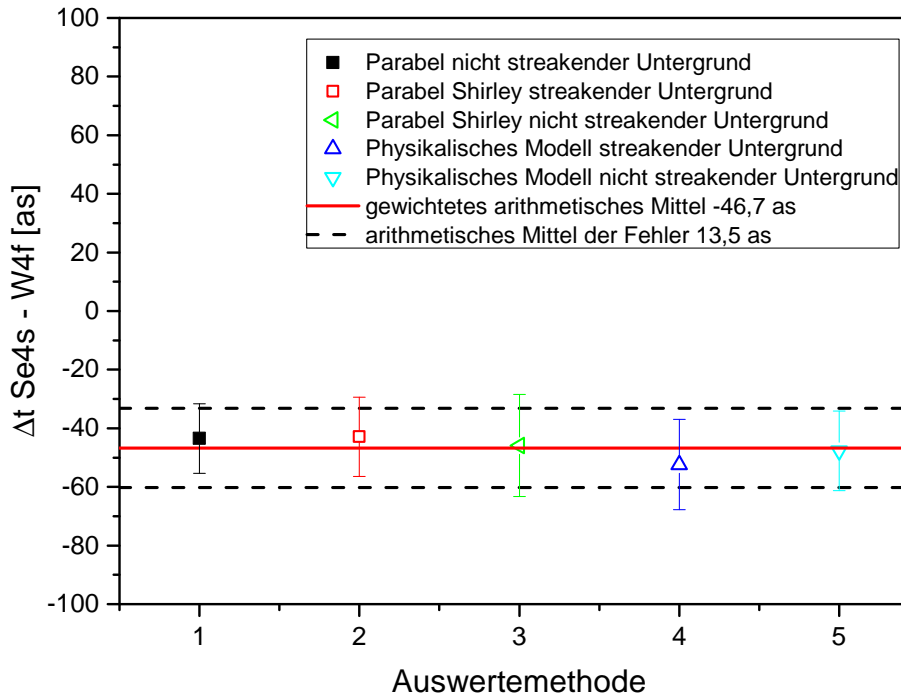


Abbildung 53: Mittelwerte der Verzögerungen zwischen Se4s- und W4f-Elektronen der unterschiedlichen Auswerteverfahren. Der Mittelwert über die verschiedenen Auswertungen beträgt $-46,7 \pm 13,5$ as.

Die entsprechenden Mittelwerte sind in Abbildung 53 dargestellt.

Der Mittelwert über die Auswertungen von $-46,7 \pm 13,5$ as entspricht dem Wert der Differenz der beiden vorher erhaltenen Verzögerungen von 44,6 as. Damit stimmen alle weiteren gebildeten Verzögerungen, die sich nicht auf das Valenzband beziehen, mit denen, die das Valenzband als Referenz verwenden, innerhalb des Fehlers überein.

In der Tabelle 4 werden die erhaltenen Mittelwerte der Verzögerungen zusammenfassend dargestellt.

Δt VB - W4f =	$-32,9 \pm 10,6$ as
Δt VB - Se3d =	$-13,3 \pm 10,7$ as
Δt VB - Se4s =	$11,7 \pm 9,8$ as
<hr/>	
Δt Se3d - W4f =	$-18,8 \pm 10,7$ as
Δt Se4s - Se3d =	$-27,8 \pm 10,2$ as
Δt Se4s - W4f =	$-46,7 \pm 13,5$ as

Tabelle 4: Zeitliche Verzögerungen der Emission der Photoelektronen bei magnetfeldfreien Streaking-Messungen an WSe₂.

Hiermit ergibt sich folgende Reihenfolge der Emission der Photoelektronen: Als Erstes werden die Se4s-Elektronen emittiert. Darauf folgen nach 11,7 as die Valenzband-Elektronen. Als Drittes folgen die Se3d-Elektronen mit einem Abstand von 13,3 as zu den VB-Elektronen.

Als Letztes werden die W4f-Elektronen mit einem Abstand von 32,9 as zu den VB-Elektronen emittiert. Aufgrund der kinetischen Energien der Photoelektronen würde man eine Reihenfolge von VB, Se4s, W4f und Se3d erwarten. Ein Erklärungsversuch auf der Basis von Laufzeiten innerhalb des Kristalls wird im Kapitel 6 erläutert.

5.2.2 Einfluss von Magnetfeldern auf die zeitlichen Verzögerungen der Emission

In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zu den zeitlichen Verzögerungen der einzelnen Photoelektronenlinien in Anwesenheit eines inhomogenen Magnetfeldes von $200 \mu\text{T}$ dargestellt. Die dargestellten Messungen sind an zwei unabhängigen Proben durchgeführt worden. Da das Photoelektronenspektrum durch das auftretende Magnetfeld stark beeinflusst wird (Kap. 4.5), ist es auch denkbar, dass die zeitliche Struktur der Emission beeinflusst wird. Um die oben beschriebenen Auswerteverfahren anwenden zu können, wurden die Photoelektronenspektren durch eine Transmissionsfunktion in Form einer Sigmoiden geteilt (Abb. 54).

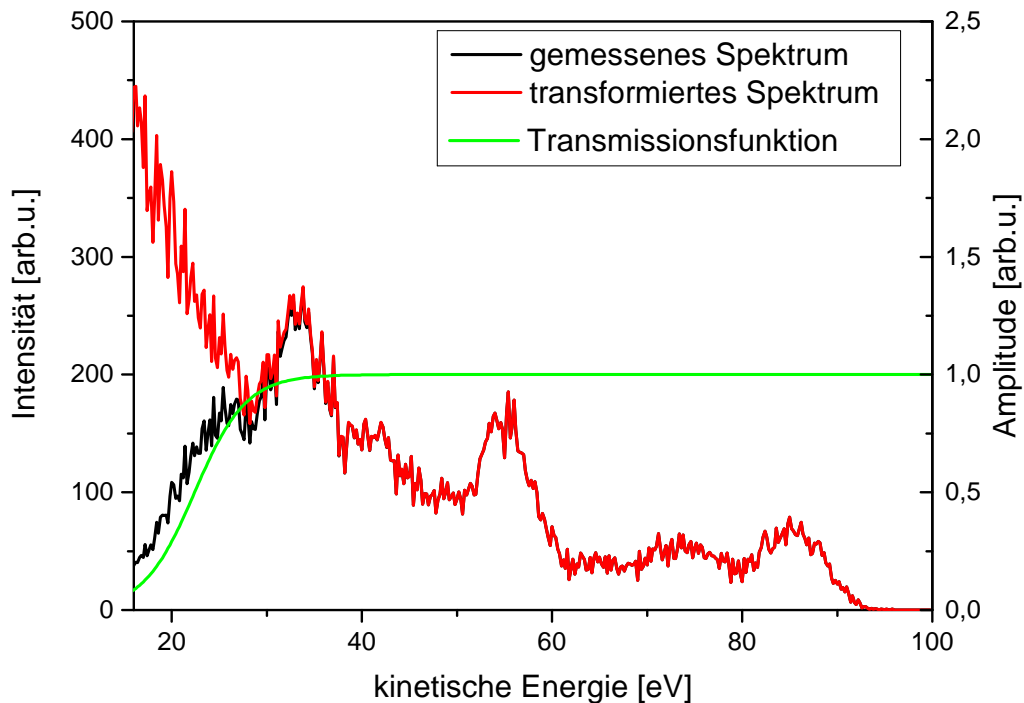


Abbildung 54: Verwendung einer Transmissionsfunktion in Form einer Sigmoiden zur Vermeidung des Abbruchs des Photoelektronenspektrum bei niedrigen Energien. Das gemessene Spektrum (schwarz) wird durch die Transmissionsfunktion (grün) geteilt, um das transformierte Spektrum (rot) zu erhalten.

Die Sigmoide hat folgende Form:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{\exp(x-22,4)}{-2,7}} \quad (24)$$

Durch diese Transmissionsfunktion wird das Abschneiden der niederenergetischen, inelastisch gestreuten Elektronen kompensiert. Dies macht eine Anwendung der beschriebenen Untergrundbestimmungen ohne weitere Änderungen der Verfahren möglich.

In Abbildung 55 sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Auswertemethoden zur zeitlichen Verzögerung der Emission zwischen den Photoelektronen des Valenzbandes und des W4f -Zustandes dargestellt.

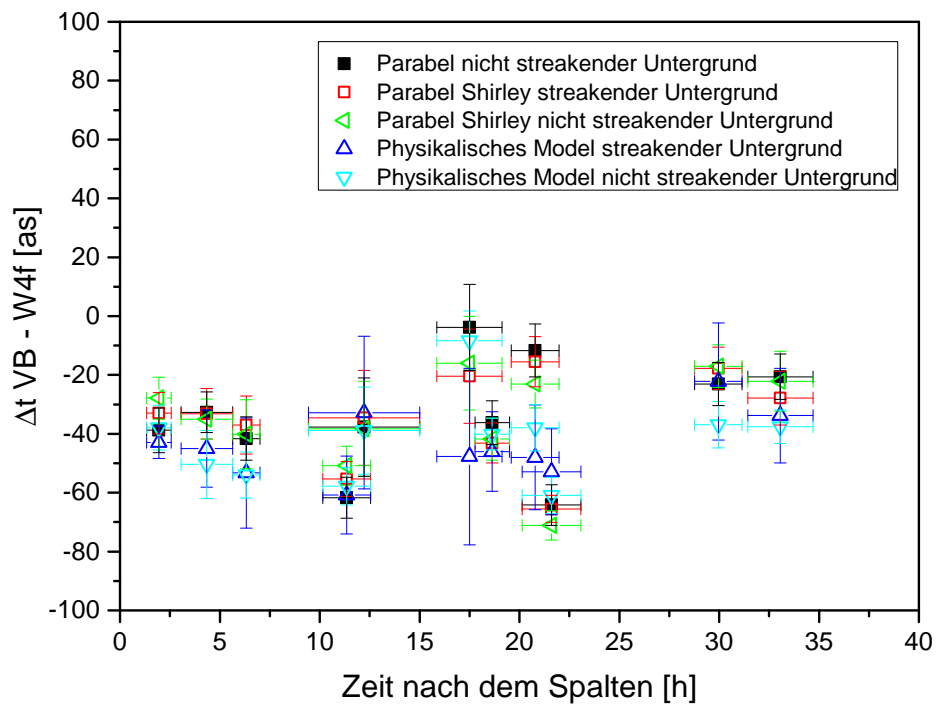


Abbildung 55: Zeitliche Verzögerungen der Emission der Valenzband- und W4f -Elektronen. Die unterschiedlichen Auswertemethoden sind gleichwertig und eine Veränderung der Verzögerung in Abhängigkeit der Zeit nach dem Spalten ist nicht zu erkennen.

Die Verzögerungen weisen trotz ihrer relativ großen Streuung keine deutliche Tendenz einer Abhängigkeit von der Zeit nach dem Spalten auf. Somit ist eine Mittelwertbildung über die Zeit zulässig.

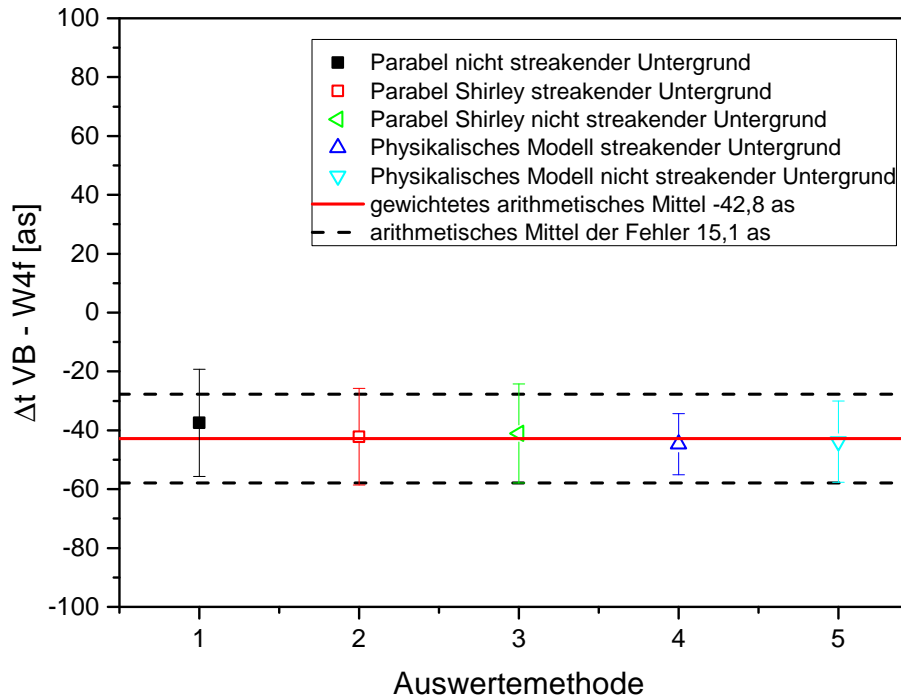


Abbildung 56: Mittelwerte für die unterschiedlichen Auswertemethoden zur Verzögerung zwischen Valenzband- und W4f-Elektronen. Der Mittelwert über die einzelnen Auswertungen beträgt $-42,8 \pm 15,1$ as.

Die Mittelwerte für die unterschiedlichen Auswertemethoden sind in Abbildung 56 aufgetragen.

Die Mittelwerte der Methoden, die über die Zeit nach dem Spalten gebildet worden sind, weisen trotz ihrer relativ großen Fehler bzw. Standardabweichungen eine geringe Streuung um ihren gemeinsamen Mittelwert auf. Dieser beträgt $-42,8 \pm 15,1$ as. Somit werden die W4f-Elektronen gegenüber dem Valenzband um 42,8 as verzögert emittiert.

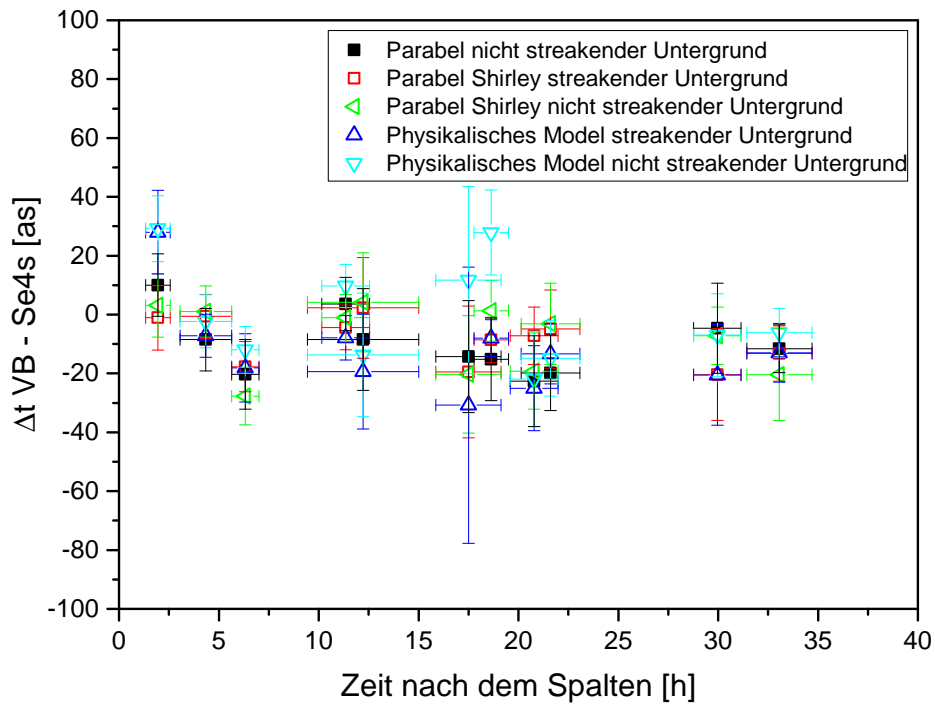


Abbildung 57: Zeitliche Verzögerung der Photoemission der Elektronen des Valenzbandes und des Se4s-Zustandes. Die Verzögerungen sind nicht von der Zeit nach dem Spalten abhängig.

Die zeitliche Verzögerung zwischen den Valenzband- und dem Se4s-Elektronen wird in Abbildung 57 dargestellt.

Die unterschiedlichen Auswertemethoden zeigen untereinander keine systematischen Abweichungen. Außerdem weisen die bestimmten Verzögerungen keine Abhängigkeit von der Zeit nach dem Spalten auf. Somit kann über die Zeit nach dem Spalten gemittelt werden.

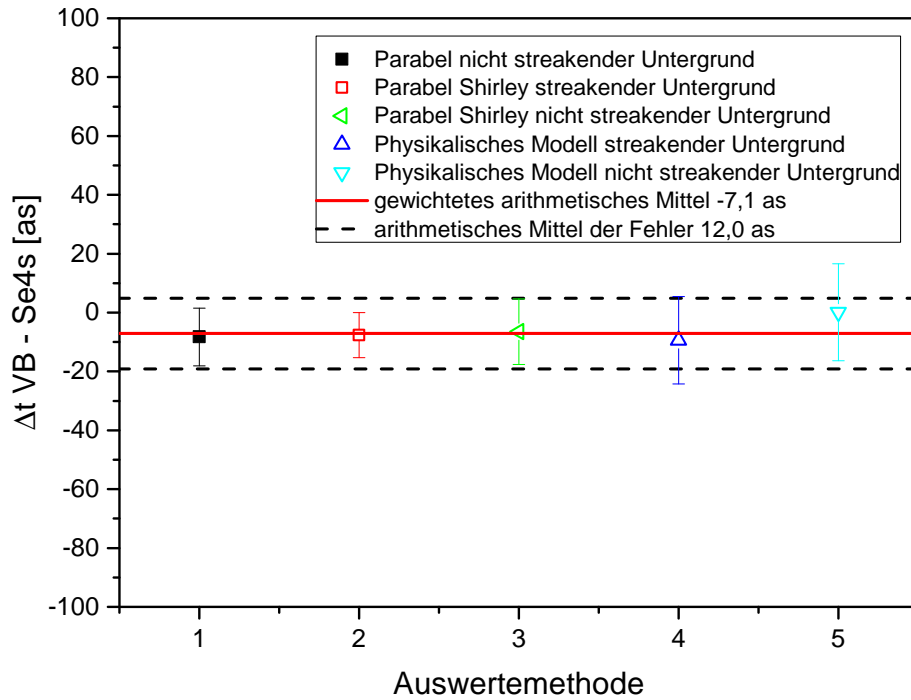


Abbildung 58: Mittelwerte der Auswertungen zur Verzögerungen zwischen den Valenzband- und Se4s-Elektronen über die Zeit nach dem Spalten. Der gemeinsame Mittelwert über die unterschiedlichen Methoden beträgt $-7,1 \pm 12,0$ as.

Die Mittelwerte der unterschiedlichen Auswertungen über die Zeit sind in Abbildung 58 dargestellt.

Der Mittelwert der zeitlichen Verzögerung von $-7,1 \pm 12,0$ as bedeutet, dass die Valenzelektronen $7,1$ as vor den Se4s-Elektronen aus der Oberfläche austreten.

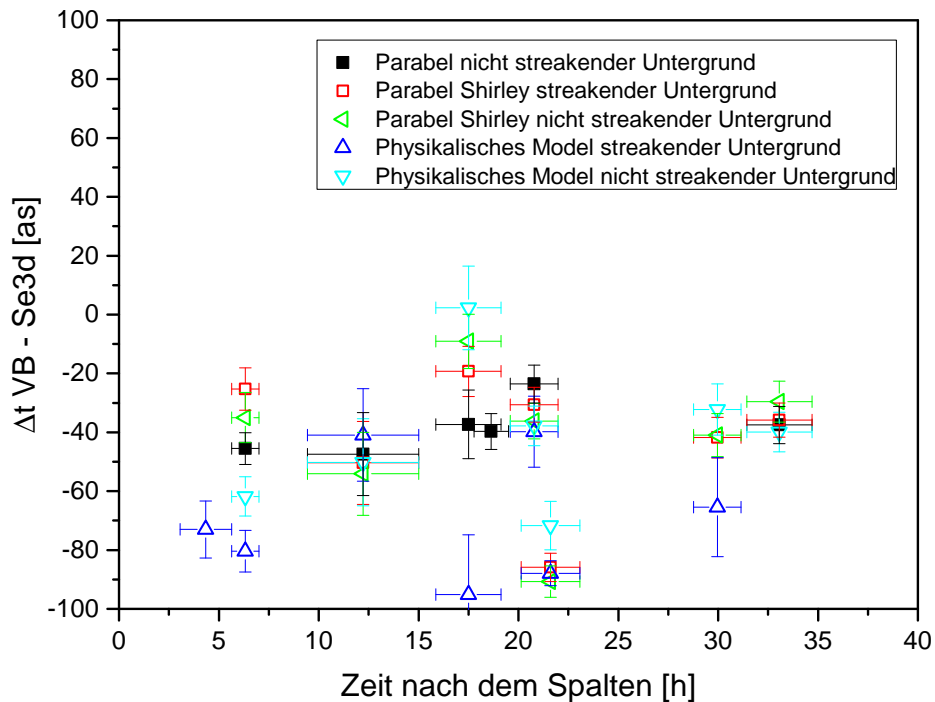


Abbildung 59: Zeitliche Verzögerung der Photoemission der Elektronen des Valenzbandes und des Se3d-Zustandes.

In Kapitel 4.5 wurde beschrieben, dass durch das Magnetfeld das Photoelektronenspektrum besonders im Bereich des Se3d-Peaks beeinflusst wird. Die Photoelektronenlinie des Se3d-Peaks wird durch den Einfluss des Magnetfeldes so stark verändert, dass die Auswertung dieses Peaks nur unter Vorbehalt möglich ist.

In Abbildung 59 sind die zeitlichen Verzögerungen zwischen den Valenzband- und Se3d-Elektronen aufgetragen.

Die einzelnen Messungen und Auswertemethoden weisen bei dieser Verzögerung eine relativ große Streuung auf. Dennoch ist eine Abhängigkeit von der Zeit nach dem Spalten nicht zu erkennen und es kann über die unterschiedlichen Messungen gemittelt werden.

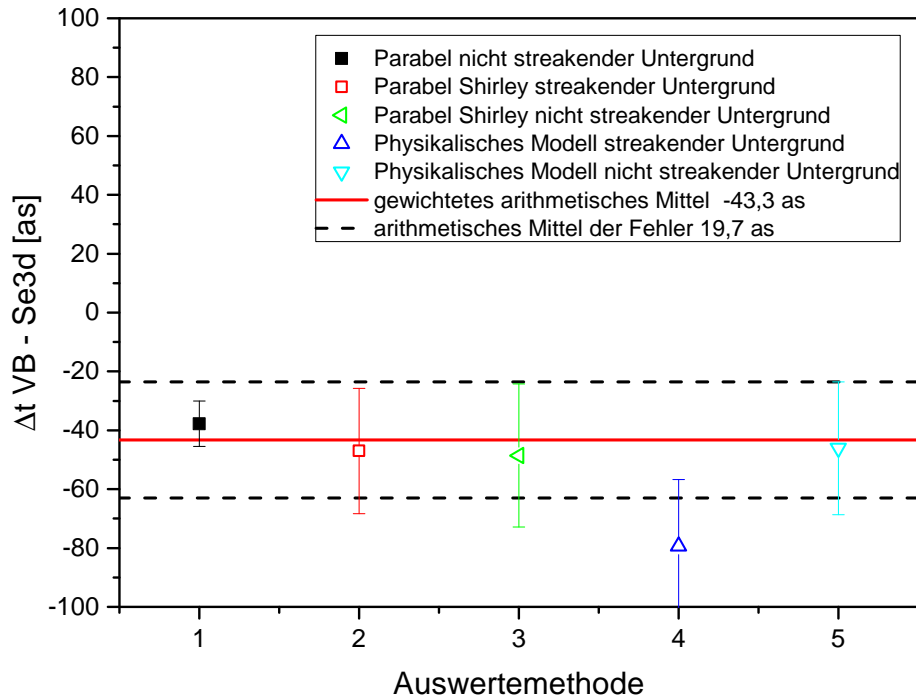


Abbildung 60: Mittelwerte der Auswertungen zur Verzögerungen zwischen den Valenzband- und Se3d-Elektronen über die Zeit nach dem Spalten. Der gemeinsame Mittelwert über die unterschiedlichen Methoden beträgt $-43,3 \pm 19,7$ as.

Die Ergebnisse dieser Mittelung sind in Abbildung 60 dargestellt.

Der Mittelwert über die Auswertemethoden beträgt $-43,3 \pm 19,7$ as. Damit werden die Se3d-Elektronen gegenüber den Valenzband-Elektronen um 43,3 as verzögert emittiert. Die Mittelwerte der unterschiedlichen Methoden zeigen bis auf eine der Methoden keine große Streuung um den gemeinsamen Mittelwert. Lediglich die Methode des physikalischen Modells mit streakendem Untergrund weist eine Abweichung vom gemeinsamen Mittelwert auf, die allerdings noch innerhalb des Fehlers liegt.

Die Ergebnisse der Streaking-Messungen an WSe₂ in Anwesenheit eines Magnetfeldes werden in Tabelle 5 zusammengefasst.

$$\begin{aligned}\Delta t \text{ VB} - \text{W4f} &= -42,8 \pm 15,1 \text{ as} \\ \Delta t \text{ VB} - \text{Se3d} &= -43,3 \pm 19,7 \text{ as} \\ \Delta t \text{ VB} - \text{Se4s} &= -7,1 \pm 12,0 \text{ as}\end{aligned}$$

Tabelle 5: Zeitliche Verzögerungen zwischen der Emission der Photoelektronen bei Streaking-Messungen an WSe₂ in Anwesenheit eines 200 μT starken Magnetfeldes.

Damit ergibt sich eine zeitliche Reihenfolge der Emission der Elektronen von Valenzband, Se4s und zum Schluss fast zeitgleich Se3d und W4f jeweils mit einer Differenz von 7,1 as, 43,3 as und 42,8 as zum Valenzband. Diese Reihenfolge entspricht der Intuition, da sie bis auf die Gleichzeitigkeit von Se3d und W4f der Reihenfolge der kinetischen Energien der Elektronen entspricht. Eine weitere Diskussion der Ergebnisse findet sich in Kapitel 6.



6 Diskussion

6.1 Vergleich der zeitlichen Verzögerungen der Emission der Photoelektronen mit und ohne Anwesenheit eines Magnetfeldes.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 verglichen. Hierbei handelt es sich um die Streaking-Messungen zur zeitlichen Verzögerung der Emission der Photoelektronen des Schichtkristalls WSe_2 in Anwesenheit eines $200 \mu\text{T}$ starken Magnetfeldes und die Streaking-Messungen an WSe_2 bei magnetfeldfreien Bedingungen ($< 1 \mu\text{T}$). Bei der Angabe der Magnetfeldstärke handelt es sich um die Komponente in der Ebene der Kristalloberfläche und damit senkrecht zur Flugrichtung der Photoelektronen.

In Tabelle 6 sind die ermittelten zeitlichen Verzögerungen der beiden Experimente dargestellt.

	Magnetfeld	
	$200 \mu\text{T}$	$< 1 \mu\text{T}$
$\Delta t \text{ VB} - \text{W}4\text{f}$	$-42,8 \pm 15,1 \text{ as}$	$-32,9 \pm 10,6 \text{ as}$
$\Delta t \text{ VB} - \text{Se}3\text{d}$	$-43,3 \pm 19,7 \text{ as}$	$-13,3 \pm 10,7 \text{ as}$
$\Delta t \text{ VB} - \text{Se}4\text{s}$	$-7,1 \pm 12,0 \text{ as}$	$11,7 \pm 9,8 \text{ as}$

Tabelle 6: Zeitliche Verzögerungen zwischen der Emission der Photoelektronen in Anwesenheit eines $200 \mu\text{T}$ starken Magnetfeldes im Vergleich zu den Ergebnissen der Streaking-Messungen in dem magnetfeldfreien Experiment ($< 1 \mu\text{T}$).

Bei Anwesenheit des Magnetfeldes scheinen sich die Verzögerungszeiten zwischen den Photoelektronen gegenüber den magnetfeldfreien Messungen verändert zu haben. Bei der Verzögerung zwischen den Valenzband- und den $\text{W}4\text{f}$ -Elektronen hat sich die Verzögerung um $9,9 \text{ as}$ vergrößert. Da der Messwert für die Streaking-Messung mit Magnetfeld einen relativ großen Fehler aufweist, stimmen die Werte aber noch innerhalb ihres Fehlerintervalls überein. Die Verzögerung zwischen den Valenzband- und den $\text{Se}3\text{d}$ -Elektronen ist bei den Messungen mit Magnetfeld um 30 as größer als bei den Messungen ohne Magnetfeld. Diese Veränderung liegt aufgrund des großen Fehlers der Messung mit Magnetfeld knapp innerhalb des Fehlerintervalls. Wie in Kapitel 4.5 beschrieben, verändert sich der $\text{Se}3\text{d}$ -Peak aufgrund der Abschneidekante im Photoelektronenspektrum durch das Magnetfeld so stark, dass die Ergebnisse bezüglich des $\text{Se}3\text{d}$ -Peaks nur unter Vorbehalt zu betrachten sind. Die Verzögerung zwischen den Valenzband- und

Se4s-Elektronen ist bei den Messungen mit Magnetfeld um 18,8 as geringer und hat somit auch das Vorzeichen gewechselt. Dadurch hat sich gegenüber der Messung ohne Magnetfeld die Reihenfolge der Emissionen geändert. Mit Magnetfeld verlassen die Valenzband-Elektronen vor den Se4s-Elektronen den Festkörper. Aber auch hier stimmen die Messwerte aufgrund der relativ großen Fehler innerhalb ihres Fehlerintervalls überein. Ein Grund für die Änderung der Verzögerungen in Anwesenheit des Magnetfeldes könnten die veränderten Trajektorien der Photoelektronen aufgrund der Lorentzkraft sein. Abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen beschreiben die Trajektorien in dem Magnetfeld, das senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektronen steht, eine Kreisbahn mit unterschiedlichen Radien gemäß Formel 25 [64, S.830].

$$r = \frac{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{kin}}}{B \cdot e} \quad (25)$$

B ist hierbei die Komponente des Magnetfeldes senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektronen. Durch die Lorentzkraft bilden die Trajektorien der Photoelektronen in dem hier betrachteten Fall Kreissegmente mit einem Radius von 9,4 cm bis 15,7 cm. Damit ändern sich auch die Wegstrecken der Photoelektronen bis zum Ort des Streakings. Um die Wegstreckenänderung zu quantifizieren müssen allerdings noch einige Annahmen gemacht werden, wie zum Beispiel die Strecke bis zum Ort des Streakings und die Eindringtiefe des Magnetfeldes in den Kristall. Diese Annahmen machen die Berechnungen relativ spekulativ, deshalb wird eine weitere Quantifizierung hier nicht vorgenommen. Festzuhalten bleibt, dass das Magnetfeld deutliche Auswirkungen auf das Photoelektronenspektrum hat (Kap. 4.5). Im Vergleich zu den Streaking-Messungen ohne Magnetfeld zeigt sich in den Verzögerungen der Emission eine deutliche Einflussnahme des Magnetfeldes. Aus diesem Grund ist es sinnvoll Streaking-Messungen unter magnetfeldfreien Bedingungen durchzuführen.

6.2 Vergleich der zeitlichen Verzögerungen mit den zu erwartenden reinen Laufzeiten

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 5.2.1 erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Die erhaltenen zeitlichen Verzögerungen werden im Folgenden mit den zu erwartenden reinen Laufzeiten der Photoelektronen verglichen. Die Laufzeit der Photoelektronen wird durch folgende Formel bestimmt:

$$t = z_{eff} / \sqrt{2(E_{kin} + V_0)/m_e} \quad (26)$$

Hierbei ist z_{eff} die effektive Wegstrecke, die die Photoelektronen bis zur „Stoppuhr“ bzw. zum Ort des Streakings zurücklegen. E_{kin} ist die außerhalb des Kristalls bzw. die im Vakuum gemessene kinetische Energie der Photoelektronen. V_0 ist das innere Potential des Schichtkristalls und m_e die Elektronenmasse. V_0 hat im Fall des WSe₂ einen Wert von 14,5 eV [65]. Die effektiv zurückgelegte Wegstrecke der Photoelektronen z_{eff} wird dabei durch die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen im Kristall bestimmt (*inelastic mean free path*, IMFP). Die Anzahl der zum Photoelektronenpeak beitragenden Elektronen aus der Schicht i mit der Tiefe z_i wird dabei mit einem Faktor $exp(-\frac{z_i}{IMFP})$ gedämpft. Die effektive Ausdringtiefe der Photoelektronen z_{eff} kann damit bestimmt werden:

$$z_{eff} = \frac{\sum z_i \cdot exp(-\frac{z_i}{IMFP})}{\sum exp(-\frac{z_i}{IMFP})} \quad (27)$$

Die IMFP wurde für das System des WSe₂ von Vyacheslav Silkin berechnet (Abb. 61).

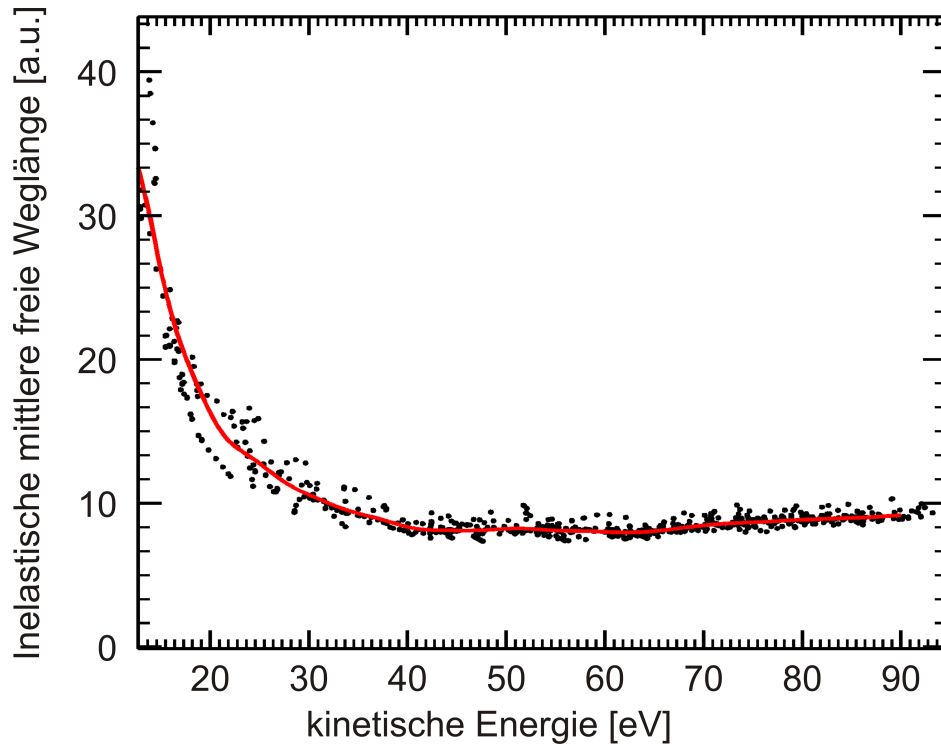


Abbildung 61: Theoretische Berechnungen zur inelastischen mittleren freien Weglänge für WSe₂. Die freie Weglänge ist gegen die kinetische Energie der Photoelektronen aufgetragen. Die Einheit der IMFP-Achse ist in atomaren Einheiten, also in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 angegeben. Die schwarzen Punkte sind die Ergebnisse der Berechnungen. Die rote Kurve stellt das mittlere Ergebnis der Berechnungen für die entsprechende kinetische Energie dar. [66]

Die freie Weglänge ist hierbei gegen die kinetische Energie der Photoelektronen aufgetragen. Im Bereich kinetischer Energien von 30 eV bis 90 eV ist die Energieabhängigkeit gering und der mittlere Wert für die freie Weglänge beträgt 8 a.u. (1 a.u. = $1 a_0 = 0,53 \text{ \AA}$, Bohrscher Radius a_0). Dies entspricht $4,2 \text{ \AA}$. In Abbildung 62 ist die effektive Austrittstiefe der Photoelektronen aus den Selen- und Wolfram-Schichten dargestellt.

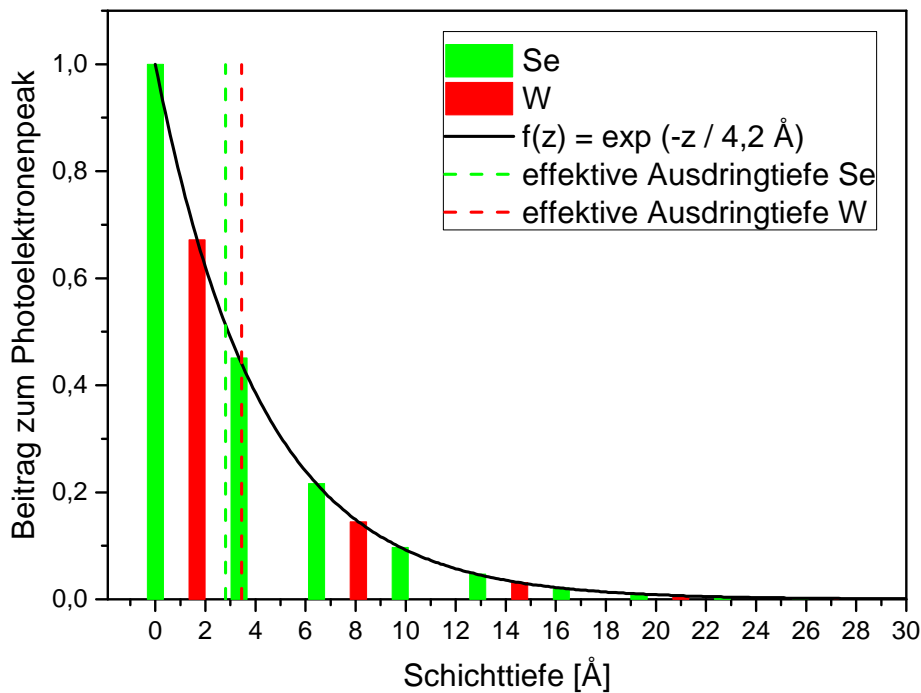


Abbildung 62: Darstellung der effektiven Ausdringtiefe der Photoelektronen aus den Selen- und Wolfram-Schichten des WSe_2 -Schichtkristalls. Die grünen Balken stellen einerseits die Position des Selen-Schichten im Kristall dar. Andererseits bildet die Höhe der grünen Balken den Anteil der Photoelektronen aus der entsprechenden Schicht ab, die aus dem Kristall ohne Energieverlust ausdringen. Die roten Balken stellen die entsprechenden Daten für die Photoelektronen aus den Wolfram-Schichten dar. Die schwarze Linie beschreibt die Dämpfung der Anzahl der beitragenden Photoelektronen. Die gestrichelte grüne Linie kennzeichnet die effektive Ausdringtiefe der Photoelektronen, die aus den Selen-Schichten stammen, und die rote gestrichelte Linie entsprechend für die Photoelektronen, die aus den Wolfram-Schichten stammen. Für die Se-Photoelektronen beträgt die effektive Ausdringtiefe $2,8 \text{ \AA}$ und für die W-Photoelektronen $3,4 \text{ \AA}$.

Die Photoelektronen der unterschiedlichen Selen- und Wolfram-Schichten tragen gemäß der beschriebenen Dämpfung zum Photoelektronenpeak bei. Mittels der Formel 27 las-

sen sich die effektiven Ausdringtiefen für die Photoelektronen aus den Selen-Schichten und aus den Wolfram-Schichten bestimmen. Diese betragen bei einer IMFP von $4,2 \text{ \AA}$ für die Selen-Photoelektronen $2,8 \text{ \AA}$ und für die Wolfram-Photoelektronen $3,4 \text{ \AA}$. Bei der Annahme, dass die Valenzband-Elektronen ebenfalls von den Atomrümpfen aus emittiert werden und das Valenzband zu gleichen Teilen aus Selen- und Wolfram-Photoelektronen besteht, beträgt ihre effektive Ausdringtiefe 3 \AA . Unter den genannten Voraussetzungen und der Annahme, dass die „Stoppuhr“ für die Photoelektronen am Ort der Oberfläche bzw. in der obersten Selen-Schicht liegt, lassen sich die zeitlichen Verzögerungen der Emissionen der Photoelektronen mit Formel 26 bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

	Simulation:	Experiment:
Δt VB - W4f	-20,0 as	$-32,9 \pm 10,6$ as
Δt VB - Se3d	-19,8 as	$-13,3 \pm 10,7$ as
Δt VB - Se4s	-0,2 as	$11,7 \pm 9,8$ as

Tabelle 7: Zeitliche Verzögerungen zwischen der Emission der Photoelektronen in der Simulation im Vergleich zu den Ergebnissen der Streaking-Messungen. Annahmen der Simulation: IMFP= $4,2 \text{ \AA}$, $z_{\text{eff,Se}} = 2,8 \text{ \AA}$, $z_{\text{eff,W}} = 3,4 \text{ \AA}$, $z_{\text{eff,VB}} = 3 \text{ \AA}$, Stoppuhr am Ort der Oberfläche.

Die Differenz der Laufzeiten zwischen den Valenzband- und den W4f-Elektronen in der theoretischen Berechnung liegt nicht innerhalb des Fehlerintervalls des in dem Streaking-Experiment ermittelten Wertes. Auch die Laufzeitdifferenz zwischen Valenzband- und den Se4s-Photoelektronen stimmt in der Simulation und dem Experiment nicht überein. Lediglich die berechnete Laufzeitdifferenz zwischen den Valenzband- und Se3d-Elektronen liegt innerhalb des Fehlerintervalls des durch die Streaking-Messungen ermittelten Wertes. Ein weiteres wichtiges Kriterium im Vergleich der theoretischen Berechnungen mit den Messergebnissen ist die Reihenfolge der Emission der unterschiedlichen Photoelektronen. Diese ist im Experiment eindeutig festgelegt. Die durch das Experiment bestimmte Reihenfolge der Emissionen ist Se4s-, Valenzband-, Se3d- und W4f-Elektronen. Diese Reihenfolge wird in der theoretischen Berechnung nicht wiedergegeben. Hier werden als erstes fast zeitgleich die Valenzband- und Se4s-Elektronen emittiert und anschließend ebenfalls fast zeitgleich mit einer Verzögerung von 20 as die W4f- und Se3d-Elektronen.

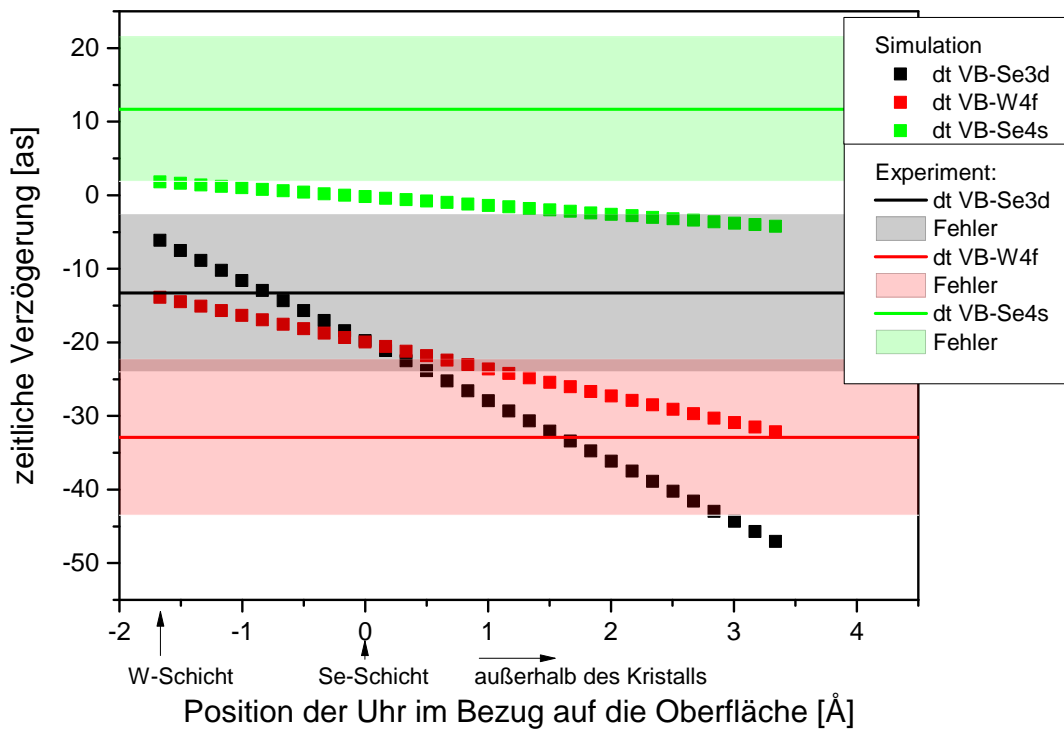


Abbildung 63: Laufzeitdifferenzen der Photoelektronen bei Verschiebung der Stoppuhr bzw. Verschiebung des Ortes des Streakings. Die zeitlichen Verzögerungen sind gegen die Position der Stoppuhr im Bezug auf die Oberfläche aufgetragen. Positive Positionen beschreiben einen Ort des Streakings außerhalb des WSe_2 Kristalls und negative innerhalb des Kristalls. Die Null dieser Positionsachse entspricht dem Fall für ein Streaking am Ort der ersten Selen-Schicht. Die farblich nach Laufzeitdifferenzen gekennzeichneten Punkte beschreiben die Ergebnisse der theoretischen Berechnung. Die Linien entsprechen den im Streaking-Experiment erhaltenen Messwerten und die farbigen Bereiche um die Linien herum markieren die jeweiligen Fehlerintervalle. Die weiteren Annahmen der Berechnungen sind: $\text{IMFP} = 4,2 \text{ \AA}$, $z_{\text{eff,Se}} = 2,8 \text{ \AA}$, $z_{\text{eff,W}} = 3,4 \text{ \AA}$, $z_{\text{eff,VB}} = 3 \text{ \AA}$.

Zur weiteren Betrachtung der Laufzeiten werden unterschiedliche Annahmen der theoretischen Berechnung variiert. Eine der kritischsten Annahmen der Berechnung ist der Ort der Stoppuhr bzw. der Ort an dem der Streaking-Effekt stattfindet und die Photoelektronen in ihrer kinetischen Energie durch das IR-Feld beeinflusst werden.

In der ersten Berechnung wurde angenommen, dass der Ort des Streakings in der Oberfläche bzw. am Ort der ersten Selen-Schicht liegt. In Abbildung 63 wird dargestellt, welche Laufzeitdifferenzen sich ergeben, wenn sich die Stoppuhr in dem System verschiebt.

Hierbei wird der Ort des Streakings von der Position der ersten Wolfram-Schicht über die Position der Oberfläche bzw. der obersten Selen-Schicht bis zu einer Position von $3,3 \text{ \AA}$ außerhalb des Kristalls variiert. Die Ergebnisse der Berechnungen zur Laufzeitdifferenz der unterschiedlichen Photoelektronen sind im Vergleich zu den aus den Streaking-Experimenten erhaltenen Messergebnissen dargestellt. Bei keiner der dargestellten Position der Stoppuhr liegen alle Laufzeitdifferenzen der theoretischen Berechnungen innerhalb der Fehlerintervalle der Messergebnisse. Aufgrund des Verlaufs der Ergebnisse der Berechnungen ist dies auch nicht der Fall für weitere nicht dargestellte Möglichkeiten der Position der Stoppuhr. Die berechneten Werte für die Laufzeitdifferenz zwischen Valenzband- und Se3d-Elektronen liegen bei einer Position der Stoppuhr von $-1,7 \text{ \AA}$ bis $0,5 \text{ \AA}$ innerhalb des Fehlerintervalls des Messwertes.

Dies gilt ebenfalls für die Differenz der Laufzeiten der Valenzband- und W4f-Elektronen bei einer Position des Streakings von $0,8 \text{ \AA}$ bis $3,3 \text{ \AA}$ und darüber hinaus (nicht dargestellt). Die berechnete Laufzeitdifferenz zwischen Valenzband- und Se4s-Elektronen liegt, im betrachteten Bereich der Position der Stoppuhr, nicht im Fehlerintervall des Messwertes. Die im Experiment bestimmte Reihenfolge der Emissionen wird wiedergegeben wenn der Streaking-Effekt innerhalb des Kristalls stattfindet. In den Berechnungen tauschen ab einer Position des Streaking in der Oberfläche und außerhalb des Kristalls die Se3d- und W4f-Elektronen die Reihenfolge, so dass im Gegensatz zum Experiment die W4f-Elektronen vor den Se3d-Elektronen emittiert werden. Somit lassen sich die Ergebnisse der Streaking-Messungen auch mit der dargestellten Variation der Position des Streakings nicht erklären.

Im Gegensatz zu den kernnahen Zuständen Se3d, W4f, und Se4s, deren Elektronen an den Atomrümpfen des jeweiligen Materials lokalisiert sind, gelten die Valenzband-Elektronen als delokalisiert und können nicht zwangsläufig als an den Atomrümpfen lokalisiert angesehen werden. Hieraus ergibt sich, dass die Gleichbehandlung bei der Bestimmung der effektiven Ausdringtiefe der kernnahen Zustände und des Valenzbandes unzulänglich ist. Der Ursprungsort der Valenzband-Elektronen wird deshalb in Abbildung 64 variiert.

Die Variation des Ursprungsortes der Valenzband-Elektronen hat eine gemeinsame Verschiebung der Laufzeitdifferenzen entlang der Verzögerungsachse zur Folge. Bei der dargestellten Variation der Ursprungstiefe des Valenzbandes gibt es keine Übereinstimmung zwischen den Berechnungen und den Messwerten bzw. deren Fehlerintervallen für alle drei Laufzeitdifferenzen gemeinsam. Bei einer Ursprungstiefe des Valenzbandes von 0 Å und 1 Å stimmt keine der berechneten Laufzeitdifferenzen mit den Ergebnissen der Messung überein. Erst ab einer Ursprungstiefe des Valenzbandes von 2 Å stimmen die Laufzeitdifferenzen teilweise überein. Hier stimmt die Laufzeitdifferenz zwischen den Valenzband- und W4f-Elektronen im Bereich der Position des Streakings von -1,7 Å bis 1,5 Å mit den Messwerten überein. Die anderen beiden Laufzeitdifferenzen stimmen nicht überein. Der Fall einer Ursprungstiefe von 3 Å wurde bereits anhand der Abbildung 63 besprochen. Hier stimmen in einem Bereich der Position der Stoppuhr innerhalb des Kristalls die Laufzeitdifferenzen zwischen Valenzband- und Se3d-Elektronen und in einem Bereich der Position der Stoppuhr außerhalb des Kristalls die Laufzeitdifferenzen zwischen Valenzband- und W4f-Elektronen mit den Messwerten überein. Aber es stimmt in keinem Fall mehr als eine berechnete Laufzeitdifferenz mit den Messwerten überein.

Bei einer Ursprungstiefe des Valenzbandes von 4 Å stimmen die berechneten Laufzeitdifferenzen zwischen Valenzband- und Se4s-Elektronen und zwischen Valenzband- und Se3d-Elektronen bei einer Position des Streakings von 0 Å bis 2,5 Å mit den Fehlerintervallen der Messwerte überein. Aufgrund des Verlaufs der Laufzeitdifferenzen kommt es außerhalb des dargestellten Bereichs für die Position des Streakings noch einmal zur Übereinstimmung zwischen zwei Laufzeitdifferenzen und den Messwerten. Dies ist der Fall für einen Bereich des Streakings von 5,3 Å bis 11 Å außerhalb des Kristalls für die Verzögerungen zwischen Valenzband- und Se4s-Elektronen sowie zwischen Valenzband- und W4f-Elektronen. Somit stimmen bei einer Ursprungstiefe des Valenzbandes von 4 Å für zwei Bereiche der Position des Streakings jeweils zwei Laufzeitdifferenzen mit den Messwerten überein. Zu einer gleichzeitigen Übereinstimmung aller Laufzeitdifferenzen kommt es aber auch in diesem Fall nicht.

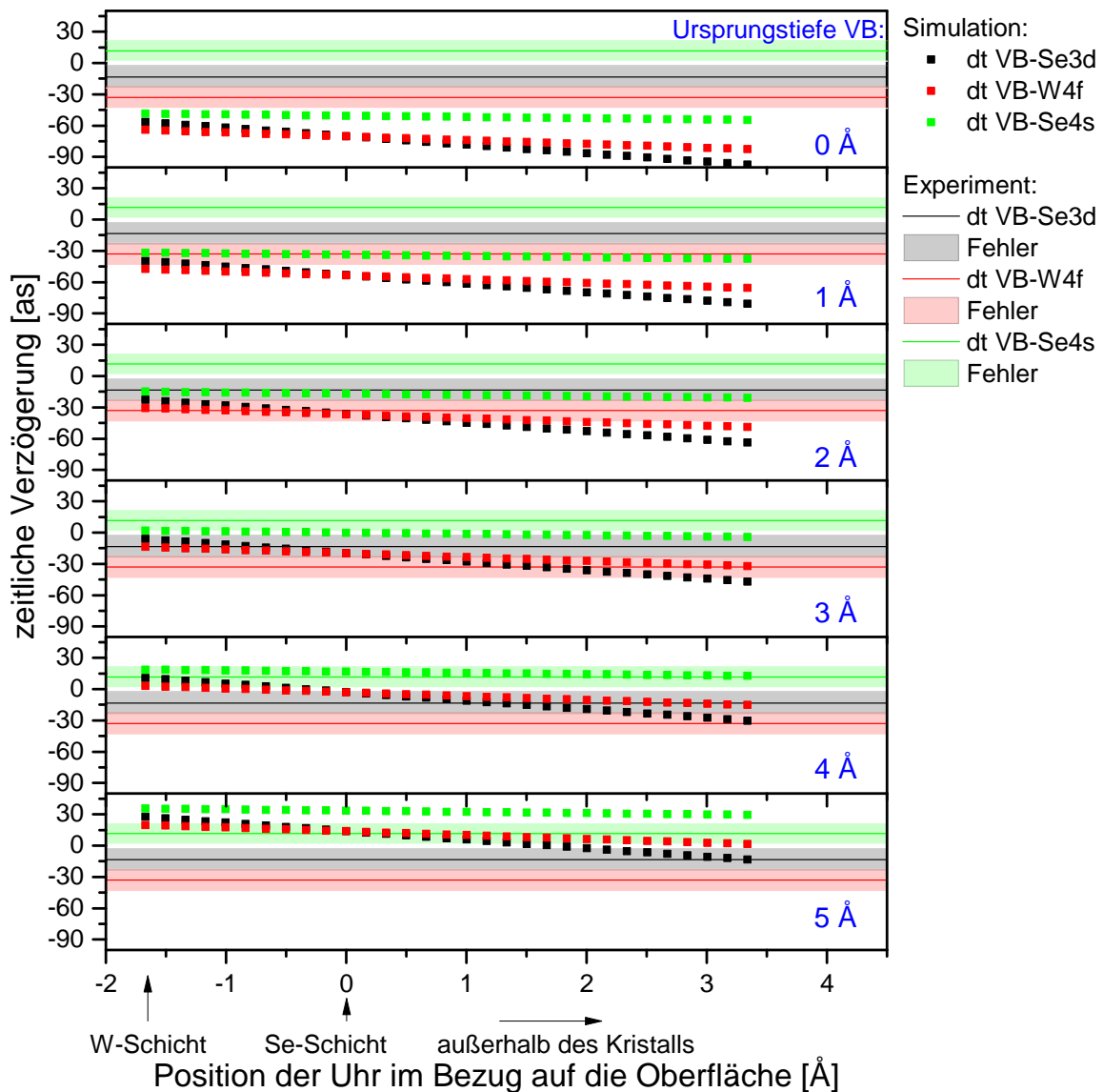


Abbildung 64: Dargestellt sind die theoretisch berechneten Laufzeitdifferenzen zwischen den Photoelektronen. Die Differenzen sind gegen die Position der Stoppuhr bzw. des Streakings aufgetragen. In den einzelnen Graphen variiert die Ursprungstiefe des Valenzbandes in 1 Å Schritten von 0 Å bis 5 Å. Wobei 0 Å einem Ursprungsort der Valenzband-Elektronen in der obersten Selen-Schicht entspricht und 5 Å einem Ursprungsort zwischen der zweiten und dritten Selen-Schicht entspricht. Die experimentell bestimmten Laufzeitdifferenzen sind als Linien und deren Fehlerintervalle als farbige Flächen eingezeichnet. Die weiteren Annahmen der Berechnungen sind: $IMFP = 4,2 \text{ \AA}$, $z_{eff,Se} = 2,8 \text{ \AA}$, $z_{eff,W} = 3,4 \text{ \AA}$.

Für den Fall einer Ursprungstiefe des Valenzbandes von 5 \AA stimmt im dargestellten Bereich für die Position des Streakings nur die Laufzeitdifferenz zwischen Valenzband- und Se3d-Elektronen im Bereich ab 2 \AA mit dem Messwert überein. Außerhalb des dargestellten Bereichs kommt es im Bereich von 10 \AA bis 15 \AA zu einer Übereinstimmung von den zwei berechneten Laufzeitdifferenzen zwischen Valenzband- und Se4s-Elektronen sowie Valenzband- und W4f-Elektronen mit den Messwerten.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es auch bei einer Variation der Ursprungstiefe des Valenzbandes nicht zu einer Übereinstimmung aller drei berechneten Laufzeitdifferenzen mit den Messwerten kommt. Besonders der Verlauf der Reihenfolge der Emission der vier Elektronensorten, bei einer Variation der Position des Streakings, hat sich zum bereits betrachteten Fall aus Abbildung 63 nicht verändert. Dies ist darin begründet, dass die Laufzeitdifferenzen durch eine Verschiebung der Ursprungstiefe des Valenzbandes gemeinsam um den gleichen Wert entlang der Verzögerungsachse verschoben werden. In den Fällen in denen zwei der drei Laufzeitdifferenzen gleichzeitig mit den Messwerten übereinstimmen, entspricht die Reihenfolge der Emission in den Berechnungen nicht der im Experiment beobachteten Reihenfolge.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die durch das Streaking-Experiment bestimmten zeitlichen Verzögerungen der Emission der Photoelektronen des Valenzbandes, Se4s-, Se3d- und W4f-Zustandes in ihrer Gesamtheit nicht durch die hier durchgeführte Berechnung der reinen Laufzeitdifferenzen erklärt werden können.

6.3 Theoretische Berechnungen zu den Verzögerungen der Emission anhand der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung

A. K. Kazansky et al. vom Donostia International Physics Center und der Ikerbasque Foundation in Spanien haben an dem System des Schichtkristalls WSe₂ bis jetzt unveröffentlichte eindimensionale Simulationen anhand der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung (*time-dependent Schrödinger equation*, TDSE) durchgeführt. Zu den beteiligten Koautoren gehören: Miquel Torrent Sucarrat (Ikerbasque Research Fellow), Vyacheslav Silkin (Ikerbasque Research Professor), Eugene Krasovskii (Ikerbasque Research Professor), Pedro M. Echenique (Donostia International Physics Center, Spanien) und Andrei Borissov (Orsay, Frankreich). Die zu lösende TDSE lautet [67]:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) = -\frac{1}{2}\Delta\Psi(\vec{r}, t) + (U_{solid}(\vec{r}) + U_{hole}(\vec{r}))\Psi(\vec{r}, t) + (A_{EUV}(t)p_z + \varepsilon_{IR}(t)E_{IR}(z))\Psi(\vec{r}, t) \quad (28)$$

$\Psi(\vec{r}, t)$ ist dabei die zeitabhängige Wellenfunktion des jeweiligen Photoelektrons. Es wird ein inneres Potential $U_{solid}(z)$ des WSe₂ mit einer Tiefe von 14,5 eV [65] angenommen (Abb. 65). Des Weiteren wird ein Einfluss des zurück bleibenden Loches $U_{hole}(z)$ der Photoemission berücksichtigt. $A_{EUV}(t)$ ist das Vektorpotential des EUV-Pulses. Die Schrödinger Gleichung beinhaltet das durch den Festkörper abgeschirmte Feld des IR-Pulses $E_{IR}(z)$ welches von V. Silkin *ab initio* hergeleitet wurde (Abb. 66).

Weiterführend wird angenommen, dass die Felder des EUV-Pulses und IR-Pulses entlang der Oberflächen-Normalen linear polarisiert sind. Durch die Drehwellennäherung (*rotating wave approximation*) wird A_{EUV} und die TDSE zu:

$$A_{EUV}(t) = A_0(t)\cos(\omega_L t) \rightarrow A_0(t)\exp(-i\omega_L t)/2 \quad (29)$$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp(-i\epsilon_0 t)\Phi_0(\vec{r}) + \exp(-iE_f t)\Phi(\vec{r}, t) \quad (30)$$

$$E_f = \epsilon_0 + \omega_L \quad (31)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\vec{r}, t) = -\frac{1}{2}\Delta\Phi(\vec{r}, t) + (U_{solid}(\vec{r}) + U_{hole}(\vec{r}) - E_f)\Phi(\vec{r}, t) + \varepsilon_{IR}(t)E_{IR}(z)\Phi(\vec{r}, t) + A_0(t)p_z\Phi_0(\vec{r})/2 \quad (32)$$

Für große Energie-Amplituden der Elektronen-Emission entlang der Normalen der Oberfläche gilt:

$$A = \int d^3r e^{ikz} p_z \Phi_0(\vec{r}) = \int dz e^{ikz} p_z \Phi_0^{proj}(z) \quad (33)$$

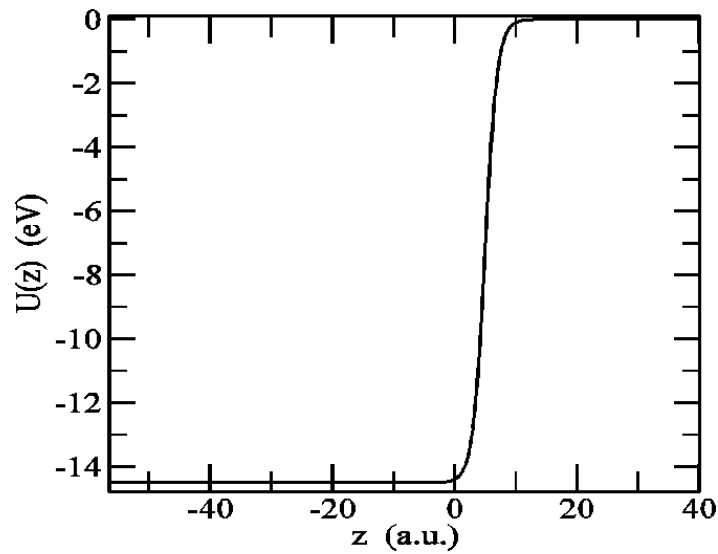


Abbildung 65: Dargestellt ist das innere Potential des WSe_2 -Kristalls mit einer Tiefe von 14,5 eV. Hierbei ist das Potential gegen die Tiefe entlang der Normalen der Festkörperoberfläche aufgetragen. Die Einheit der Ortsachse sind atomare Einheiten, also in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 ($1 \text{ a.u.} = 1 a_0 = 0,53 \text{ \AA}$). Die Null der Ortsachse kennzeichnet den Ort der Oberfläche des Kristalls bzw. der ersten Selen-Schicht. Der Wert für die Tiefe des Potentials stammt aus [65]. (aus: [67])

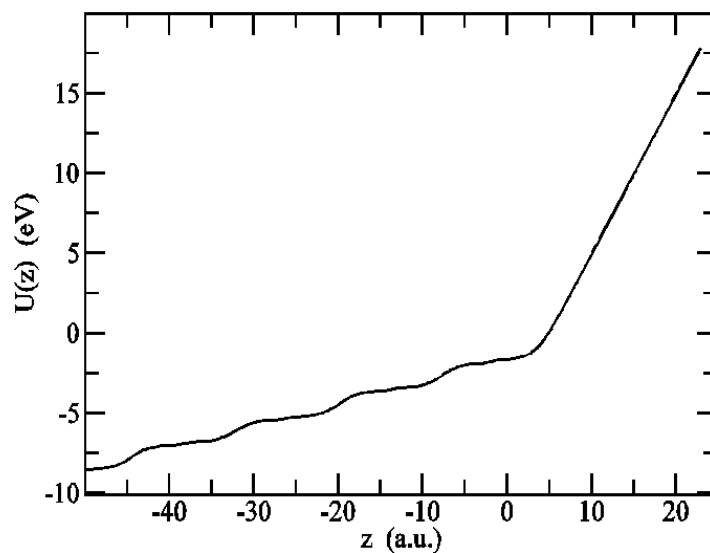


Abbildung 66: Durch den Festkörper abgeschirmtes Potential des IR-Pulses. Die Null der Ortsachse beschreibt die Position der Oberfläche bzw. der ersten Selen-Schicht. (aus: [66])

Mit der auf die z -Achse projizierten Wellenfunktion:

$$\Phi_0^{proj}(z) = \int dx dy \Phi_0(\vec{r}) \quad (34)$$

Damit ergibt sich die TDSE zu:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(z, t) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} \Phi(z, t) + (U_{solid}(z) + U_{hole}(z) - E_f) \Phi(z, t) + \varepsilon_{IR}(t) E_{IR}(z) \Phi(z, t) + A_0(t) p_z \Phi_0^{proj}(z) / 2 \quad (35)$$

Als inelastische freie Weglänge der Elektronen wird der von V. Silkin berechnete Wert von $4,2 \text{ \AA}$ verwendet (Abb. 61).

Die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen anhand der Lösungen der TDSE sind in Tabelle 8 dargestellt.

	TDSE:	Experiment:
Δt VB - W4f	-26 as	$-32,9 \pm 10,6$ as
Δt VB - Se3d	-15 as	$-13,3 \pm 10,7$ as
Δt VB - Se4s	-3 as	$11,7 \pm 9,8$ as

Tabelle 8: Ergebnisse der zeitlichen Verzögerungen der Emission der Photoelektronen anhand der Lösung der TDSE im Vergleich zu den Ergebnissen der Streaking-Messungen.

Bei der zeitlichen Verzögerung zwischen den Valenzband- und W4f-Elektronen sowie zwischen den Valenzband- und Se3d-Elektronen stimmen die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen innerhalb der Fehlerintervalle mit den Messwerten der Streaking-Messungen überein. Bei der Verzögerung zwischen Valenzband- und Se4s-Elektronen trifft dies nicht zu. Der durch die Lösung der TDSE berechnete Wert liegt mit -3 as außerhalb des Fehlers des Messwertes mit $11,7 \pm 9,8$ as. Damit wird bei der theoretischen Berechnung eine andere Reihenfolge der Emission vorhergesagt als bei den Messungen bestimmt worden ist.

Bei der theoretischen Berechnung werden im Gegensatz zu den Messungen die Valenzband-Elektronen vor den Se4s-Elektronen emittiert. Die weiteren zeitlichen Abstände zwischen den Emissionen zeigen, dass besonders bei der Emission zwischen Se4s- und W4f-Elektronen der Abstand durch das Modell falsch vorhergesagt wird. Dieser fällt im Experiment mit $-46,7 \pm 13,5$ as (Kap. 5.2.1) doppelt so groß aus wie der durch das Modell vorhergesagte Wert von -23 as. Bis hier ist das Modell, das auf dem Lösen der eindimensionalen TDSE basiert, rein ballistisch. Es werden letztendlich nur quantenmechanisch berechnete Laufzeiten verglichen.

Dies scheint besonders im Falle der Se4s-Photoelektronen nicht ausreichend zu sein. A. K. Kazansky schlägt zur weiteren Verbesserung des Modells Korrekturen vor, welche die Coulomb-Phase, Vielteilchen-Effekte und den Drehimpuls der Photoelektronen berücksichtigen. Eine solche Korrektur könnte durch die Eisenbud-Wigner-Smith-Verzögerung angebracht werden [68–70].

Auch nach Anwendung vorläufig berechneter Korrekturen stimmen die theoretischen Werte nicht mit den experimentell bestimmten zeitlichen Verzögerungen der Photoemission überein. Allerdings ist deutlich, dass Korrekturen dieser Form, die zum Beispiel den Drehimpuls der Ausgangszustände der Photoelektronen berücksichtigen, an dem rein ballistischen Modell durchgeführt werden müssen um eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erreichen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Der Titel dieser Arbeit lautet „Attosekunden zeitaufgelöste Photoemission an dem Van-der-Waals-Schichtkristall WSe₂“. Eine zeitliche Auflösung in der Photoemission von bis zu 10 as ist zur Zeit nur mit der Attosekunden-Streaking-Methode zu erreichen. Hierbei wird mit einem Lasersystem ein wenige Femtosekunden langer Infrarot-Puls erzeugt und durch einen Hohen Harmonischen Prozess in Extrem-Ultra-Violette-Strahlung umgesetzt. Durch die spektrale Filterung dieser EUV-Strahlung kann ein einzelner ca. 300 as langer EUV-Puls erzeugt werden. Dieser Puls löst ein ebenfalls ca. 300 as langes Photoelektronen-Wellenpaket aus der Probe aus. Zur Detektion einer Verzögerung zwischen der Emission von Elektronen unterschiedlicher Anfangszustände wird der IR-Puls auf die Probe fokussiert. Durch das elektrische Feld des IR-Pulses wird die kinetische Energie der Photoelektronen beeinflusst. Abhängig von der Verzögerung zwischen dem IR-Puls und dem EUV-Puls werden die Photoelektronen beschleunigt oder abgebremst. Durch eine systematische Änderung der Verzögerung zwischen den beiden Pulsen lässt sich das Vektorpotential des IR-Pulses anhand der Änderung des Impulses der Photoelektronen abbilden. Eine Verzögerung der Emission der Photoelektronen ist anhand einer Verschiebung dieser Streaking-Kurven entlang der Verzögerungsachse zwischen den beiden Pulsen abzulesen. Diese als Attosekunden zeitaufgelöste Streaking-Spektroskopie bezeichnete Methode ermöglicht eine bis vor einigen Jahren unerreichte zeitliche Auflösung in der Photoemission.

In diese Arbeit wurde das Ziel verfolgt, diese Methode zu verwenden um eine Verzögerung der Emission der Photoelektronen des Van-der-Waals-Schichtkristall Wolframdiselenid (WSe₂) zu untersuchen. Nach einigen Aufbauarbeiten konnte das Streaking an Neon-Gas und an einer Wolfram-Einkristall Probe demonstriert werden.

Bei der Untersuchung des WSe₂ Schichtkristalls konnten deutliche Verzögerungen in der Emission der Photoelektronen festgestellt werden. Als erstes wurden die Se4s-Elektronen emittiert. Darauf folgten mit $11,7 \pm 9,8$ as die Valenzband-Elektronen. Das Valenzband setzt sich aus W-d- und Se-p-Zuständen zusammen. Als Drittes wurden die Se3d-Elektronen mit einem Abstand von $-13,3 \pm 10,7$ as zu den Valenzband-Elektronen emittiert. Als letztes wurden die W4f-Elektronen mit einem Abstand von $-32,9 \pm 10,6$ as zu den Valenzband-Elektronen emittiert. Auffällig bei diesen Ergebnissen ist die Reihenfolge der Emission, die einer aufsteigenden Reihenfolge der Drehimpulsquantenzahl der Ausgangszustände der Photoelektronen von s, p, d, f entspricht. Gemäß der kinetischen Energien der Photoelektronen wäre eine andere Reihenfolge zu erwarten.

Streaking-Messungen an WSe₂ bei Anwesenheit eines Magnetfeldes haben gezeigt, dass ein Magnetfeld mit 200 μ T einen Einfluss auf die zeitliche Verzögerung der

Emission der Photoelektronen hat. Die Streaking-Experimente in dieser Arbeit wurden aus diesem Grund unter magnetfeldfreien Bedingungen durchgeführt.

Die Diskussion der Verzögerungen der Photoemission bei WSe_2 wurde anhand eines Laufzeitmodells durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Annahmen dieses Modells, wie die Position des Streaking-Effekts und die effektive Ausdringtiefe der delokalisierten Valenzband-Elektronen, variiert. Bei keiner der betrachteten Annahmen konnte das Laufzeitmodell die Messergebnisse vollständig erklären.

Auch eine durch A. K. Kazansky durchgeführte ballistische Simulation des Streakings an WSe_2 anhand der Lösung einer eindimensionalen zeitabhängigen Schrödinger Gleichung konnte das Experiment nicht vollständig reproduzieren.

Die Diskussion zeigt, dass die beobachteten zeitlichen Verzögerungen der Emission der Photoelektronen von WSe_2 nicht durch die dargestellten Laufzeitmodelle erklärt werden können. Dies legt Korrekturen der Laufzeiten durch andere Effekte wie Energie abhängige Phasenverschiebungen nahe.

Schichtkristalle mit unterschiedlich variierenden Elementen der Schichten haben sich als wertvolle Proben zur Klärung der Ursache von zeitlichen Verzögerungen der Photoemission bewiesen. Weitere interessante Schichtkristalle sind Wismuttellurid (Bi_2Te_3) und BiTeCl . Im Vergleich der beiden Kristalle sind wichtige Erkenntnisse zur Ursache der Verzögerung der Emission zu erwarten. BiTeCl ist nicht zentralsymmetrisch und weist somit kein Inversionszentrum auf. Dies bedeutet, dass durch ein Spalten und Invertieren einer der beiden Spaltprodukte zwei Proben mit unterschiedlichen Stapelreihenfolgen der enthaltenen Elemente erzeugt werden können. Diese unterschiedlichen Stapelreihenfolgen ermöglichen in einem Streaking-Experiment die Bestimmung der mittleren freien Weglänge und des inneren Potentials des Kristalls. Die Bestimmung der Verzögerungen in der Photoemission dieser drei Systeme sollte weiter zur Klärung der Ursache und Beurteilung der reinen Propagations-Modelle beitragen.

Literaturverzeichnis

- [1] A. H. Zewail, Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond, *The Journal of Physical Chemistry A* **104**, 5660 (2000).
- [2] W. Haehnel, Photosynthetic Electron Transport in Higher Plants, *Annual Review of Plant Physiology* **35**, 659 (1984).
- [3] F. Thueselt, *Physik der Halbleiterbauelemente: Einführendes Lehrbuch für Ingenieure und Physiker* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011).
- [4] F. Krausz und M. I. Stockman, Attosecond metrology: From electron capture to future signal processing, *Nature Photonics* **8**, 205 (2014).
- [5] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3. Auflage (Springer Berlin Heidelberg, Berlin und Heidelberg, 2003).
- [6] W. Schattke und M. A. van Hove, *Solid-state photoemission and related methods: Theory and experiment* (Wiley-VCH, Weinheim and Cambridge, 2003).
- [7] R. Haight, Electron dynamics at surfaces, *Surface Science Reports* **21**, 275 (1995).
- [8] H. Petek und S. Ogawa, Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals, *Progress in Surface Science* **56**, 239 (1997).
- [9] M. Weinelt, Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, R1099 (2002).
- [10] M. Nisoli, S. Silvestri, O. Svelto, R. Szipöcs, K. Ferencz, C. Spielmann, S. Sartania und F. Krausz, Compression of high-energy laser pulses below 5 fs, *Optics Letters* **22**, 522 (1997).
- [11] P. F. Moulton, Ti-doped sapphire: tunable solid-state laser, *Optics News* **8**, 9 (1982).
- [12] P. F. Moulton, Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃, *Journal of the Optical Society of America B* **3**, 125 (1986).
- [13] C. Rullière, *Femtosecond laser pulses: Principles and Experiments*, 2 Auflage (Springer, New York, 2003).
- [14] Z. Chang, *Fundamentals of attosecond optics* (CRC Press, Boca Raton, 2011).

-
- [15] A. Föhlisch, P. Feulner, F. Hennies, A. Fink, D. Menzel, D. Sanchez-Portal, P. M. Echenique und W. Wurth, *Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain*, *Nature* **436**, 373 (2005).
- [16] I. P. Christov, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn, *High-Harmonic Generation of Attosecond Pulses in the "Single-Cycle" Regime*, *Physical Review Letters* **78**, 1251 (1997).
- [17] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, G. Tempea, C. Spielmann, G. A. Reider, P. B. Corkum und F. Krausz, *X-ray Pulses Approaching the Attosecond Frontier*, *Science* **291**, 1923 (2001).
- [18] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher und F. Krausz, *Attosecond metrology*, *Nature* **414**, 509 (2001).
- [19] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller und P. Agostini, *Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation*, *Science* **292**, 1689 (2001).
- [20] H. Telle, G. Steinmeyer, A. Dunlop, J. Stenger, D. Sutter und U. Keller, *Carrier-envelope offset phase control: A novel concept for absolute optical frequency measurement and ultrashort pulse generation*, *Applied Physics B* **69**, 327 (1999).
- [21] D. J. Jones, *Carrier-Envelope Phase Control of Femtosecond Mode-Locked Lasers and Direct Optical Frequency Synthesis*, *Science* **288**, 635 (2000).
- [22] A. Apolonski, A. Poppe, G. Tempea, C. Spielmann, T. Udem, R. Holzwarth, T. W. Hänsch und F. Krausz, *Controlling the Phase Evolution of Few-Cycle Light Pulses*, *Physical Review Letters* **85**, 740 (2000).
- [23] A. Wonisch, U. Neuhäusler, N. M. Kabachnik, T. Uphues, M. Uiberacker, V. Yakovlev, F. Krausz, M. Drescher, U. Kleineberg und U. Heinzmann, *Design, fabrication, and analysis of chirped multilayer mirrors for reflection of extreme-ultraviolet attosecond pulses*, *Applied Optics* **45**, 4147 (2006).
- [24] E. Goulielmakis, M. Uiberacker, R. Kienberger, A. Baltuška, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher und F. Krausz, *Direct measurement of light waves*, *Science* **305**, 1267 (2004).

- [25] A. L. Cavalieri, N. Müller, T. Uphues, V. S. Yakovlev, A. Baltuška, B. Horvath, B. Schmidt, L. Blümel, R. Holzwarth, S. Hendel, M. Drescher, U. Kleineberg, P. M. Echenique, R. Kienberger, F. Krausz und U. Heinzmann, *Attosecond spectroscopy in condensed matter*, *Nature* **449**, 1029 (2007).
- [26] J. Baggesen und L. Madsen, *Theory for time-resolved measurements of laser-induced electron emission from metal surfaces*, *Physical Review A* **78**, 032903 (2008).
- [27] A. Kazansky und P. Echenique, *One-Electron Model for the Electronic Response of Metal Surfaces to Subfemtosecond Photoexcitation*, *Physical Review Letters* **102**, 177401 (2009).
- [28] C.-H. Zhang und U. Thumm, *Attosecond Photoelectron Spectroscopy of Metal Surfaces*, *Physical Review Letters* **102**, 123601 (2009).
- [29] C. Lemell, B. Solleder, K. Tórkési und J. Burgdörfer, *Simulation of attosecond streaking of electrons emitted from a tungsten surface*, *Physical Review A* **79**, 062901 (2009).
- [30] S. Neppl, *Attosecond Time-Resolved Photoemission from Surfaces and Interfaces*, Dissertation, Technische Universität München, München, 2012.
- [31] S. Neppl, R. Ernstorfer, A. L. Cavalieri, C. Lemell, G. Wachter, E. Magerl, E. M. Bothschafter, M. Jobst, M. Hofstetter, U. Kleineberg, J. V. Barth, D. Menzel, J. Burgdörfer, P. Feulner, F. Krausz und R. Kienberger, *Direct observation of electron propagation and dielectric screening on the atomic length scale*, *Nature* **517**, 342 (2015).
- [32] S. Neb, *Attosekunden-Streaking-Experimente an Neon*, Masterarbeit, Universität Bielefeld, Bielefeld, 2013.
- [33] F. Krausz, *Attosecond physics*, *Reviews of Modern Physics* **81**, 163 (2009).
- [34] A. Baltuška, T. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, C. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hänsch und F. Krausz, *Attosecond control of electronic processes by intense light fields*, *Nature* **421**, 611 (2003).
- [35] P. Corkum, *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*, *Physical Review Letters* **71**, 1994 (1993).
- [36] S. H. Lin, A. A. Villaeys und Y. Fujimura, *Advances in multi-photon processes and spectroscopy* (World Scientific, Singapore, 2008).

-
- [37] A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Mill Valley California, 1986).
- [38] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann und F. Krausz, *Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy*, *Nature* **419**, 803 (2002).
- [39] J. Itatani, F. Quéré, G. L. Yudin, M. Y. Ivanov, F. Krausz und P. B. Corkum, *Attosecond Streak Camera*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 173903 (2002).
- [40] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range*, *Surface and Interface Analysis* **17**, 911 (1991).
- [41] N. E. Christensen und B. Feuerbacher, *Volume and surface photoemission from tungsten. I. Calculation of band structure and emission spectra*, *Physical Review B* **10**, 2349 (1974).
- [42] U. Heinzmann, *Persönliche Mitteilung*, 21.03.2016.
- [43] E. E. Krasovskii, *Attosecond spectroscopy of solids: Streaking phase shift due to lattice scattering*, *Physical Review B* **84**, 195106 (2011).
- [44] S. Neppl, R. Ernstorfer, E. M. Bothschafter, A. L. Cavalieri, D. Menzel, J. V. Barth, F. Krausz, R. Kienberger und P. Feulner, *Attosecond Time-Resolved Photoemission from Core and Valence States of Magnesium*, *Physical Review Letters* **109**, 087401 (2012).
- [45] D. Voß, P. Krüger, A. Mazur und J. Pollmann, *Atomic and electronic structure of WSe₂ from ab initio theory: Bulk crystal and thin film systems*, *Physical Review B* **60**, 14311 (1999).
- [46] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, *Physical Review B* **5**, 4709 (1972).
- [47] J. C. Rivière und S. Myhra, *Handbook of surface and interface analysis: Methods for problem-solving*, 2nd ed. Auflage (CRC Press, Boca Raton, 2009).
- [48] S. Tougaard und P. Sigmund, *Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids*, *Physical Review B* **25**, 4452 (1982).
- [49] S. Tougaard und B. Jørgensen, *Absolute background determination in XPS*, *Surface and Interface Analysis* **7**, 17 (1985).

- [50] S. Tougaard, W. Braun, E. Holub-Krappe und H. Saalfeld, Test of algorithm for background correction in XPS under variation of XPS peak energy, *Surface and Interface Analysis* **13**, 225 (1988).
- [51] C. Iaconis und I. A. Walmsley, Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **35**, 501 (1999).
- [52] M. Takeda, H. Ina und S. Kobayashi, Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer-based topography and interferometry, *Journal of the Optical Society of America* **72**, 156 (1982).
- [53] E. Marschewski, Weisslichterzeugung in einer gasgefüllten Hohlaser, Masterarbeit, Universität Bielefeld, Bielefeld, 2012.
- [54] C. Sander, Untersuchung von Phaseneffekten von höherer harmonischer Strahlung zur Erzeugung von Attosekundenpulsen für Streakingexperimente, Masterarbeit, Universität Bielefeld, Bielefeld, 2012.
- [55] S. Neb, Aufbau und Charakterisierung eines EUV-Gitterspektrographen, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld, Bielefeld, 2010.
- [56] S. Sharma, Optical properties and band structure of 2H-WSe₂, *Physical Review B* **60**, 8610 (1999).
- [57] A. C. Thompson, *X-ray Data Booklet*, 2. Auflage (Lawrence Berkley National Laboratory, University of California, Berkley USA, 2009).
- [58] M. Wickenhauser, J. Burgdörfer, F. Krausz und M. Drescher, Time Resolved Fano Resonances, *Physical Review Letters* **94**, 023002 (2005).
- [59] A. Klein, Y. Tomm, R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, M. Lux-Steiner und E. Bucher, Photovoltaic properties of WSe₂ single-crystals studied by photoelectron spectroscopy, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **51**, 181 (1998).
- [60] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, 1988).
- [61] J. A. Becker, E. J. Becker und R. G. Brandes, Reactions of Oxygen with Pure Tungsten and Tungsten Containing Carbon, *Journal of Applied Physics* **32**, 411 (1961).

- [62] M. Bode, S. Krause, L. Berbil-Bautista, S. Heinze und R. Wiesendanger, On the preparation and electronic properties of clean W(110) surfaces, *Surface Science* **601**, 3308 (2007).
- [63] A. Bevan, *Statistical Data Analysis for the Physical Sciences* (Cambridge University Press, 2013).
- [64] P. A. Tipler und G. Mosca, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 6. Aufl. Auflage (Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg [u.a.], 2009).
- [65] T. Finteis, M. Hengsberger, T. Straub, K. Fauth, R. Claessen, P. Auer, P. Steiner, S. Hüfner, P. Blaha, M. Vögt, M. Lux-Steiner und E. Bucher, Occupied and unoccupied electronic band structure of WSe₂, *Physical Review B* **55**, 10400 (1997).
- [66] V. M. Silkin, Persönliche Mitteilung, 11.01.2016.
- [67] A. K. Kazansky, Persönliche Mitteilung, 11.01.2016.
- [68] C.-H. Zhang und U. Thumm, Streaking and Wigner time delays in photoemission from atoms and surfaces, *Physical Review A* **84**, 033401 (2011).
- [69] E. P. Wigner, Lower Limit for the Energy Derivative of the Scattering Phase Shift, *Physical Review* **98**, 145 (1955).
- [70] F. T. Smith, Lifetime Matrix in Collision Theory, *Physical Review* **118**, 349 (1960).

Curriculum Vitae

Fabian Siek

Geburtsname: Merschjohann
Geburtsdatum: 12.02.1985
Geburtsort: Bielefeld

Dissertation

- **seit 07/2010**

Universität Bielefeld, Fakultät für Physik, Lehrstuhl für Molekül- und Oberflächenphysik, 33615 Bielefeld
Thema der Dissertation: „Attosekunden zeitaufgelöste Photoemission an dem Van-der-Waals-Schichtkristall WSe₂“

Studium

- **04/2008 - 06/2010**

Master Studium Physik
Universität Bielefeld, 33615 Bielefeld
Thema der Masterarbeit: „Temperaturstabilität und Ionenpolitur von La/B₄C Multischicht-Systemen als Spiegel für weiche Röntgenstrahlung“
Abschluss: Master of Science

- **04/2005 - 03/2008**

Bachelor Studium Physik
Universität Bielefeld, 33615 Bielefeld
Thema der Bachelorarbeit: „Charakterisierung von auf Oberflächen adsorbierten Einzelmolekülmagneten mittels XAS und XMCD“
Abschluss: Bachelor of Science

Wehrdienst

- **07/2004 - 03/2005**

Fregatte Augsburg

Schulische Ausbildung

- **08/1995 - 06/2004**

Abitur
Gymnasium Schloß Neuhaus, 33104 Paderborn

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

- **F. Merschjohann**, S. Neb, P. Bartz, M. Hensen, C. Strüber, S. Fiechter, N. Müller, W. Pfeiffer und U. Heinzmann, **Delayed Core-Level Photoemission from the van der Waals Crystal WSe₂**, in *Ultrafast Phenomena XIX, Proceedings of the 19th International Conference, Okinawa, Japan, July 7-11, 2014*, K. Yamanouchi et al. (eds.), Springer Proceedings in Physics **162**, 68 (Springer International Publishing, Cham, Schweiz, 2015)

Beiträge an internationalen Tagungen:

Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf folgenden internationalen Tagungen präsentiert. Der präsentierende Autor ist mit einem * gekennzeichnet.

- S. Neb, **F. Siek**, M. Hensen, S. Fiechter, J.-H. Dil, N. Müller, W. Pfeiffer und U. Heinzmann*, **New attosecond time-resolved photoemission experiments from surfaces of layered crystals**, Session IX: Atomic Probes, Symposium on Surface Science, Les Arcs, Frankreich (2015)
- S. Neb, **F. Siek**, M. Hensen, S. Fiechter, H. Dil, N. Müller, W. Pfeiffer* und U. Heinzmann, **Attosecond delays in the photoemission from layered materials**, O 96.5, DPG Frühjahrstagung, Berlin, Deutschland (2015)
- S. Neb*, **F. Merschjohann**, P. Bartz, M. Hensen, C. Strüber, N. Müller, W. Pfeiffer und U. Heinzmann, **Attosecond time resolved photoemission on solid surfaces**, O 62.11, DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland (2014)
- **F. Merschjohann**, S. Neb, P. Bartz, M. Hensen, C. Strüber, S. Fiechter, N. Müller, W. Pfeiffer*, U. Heinzmann, **Delayed Core-Level Photoemission from the van der Waals Crystal WSe₂**, 10.Thu.B.3, *Ultrafast Phenomena XIX*, Okinawa, Japan (2014)
- C. Sander*, **F. Merschjohann**, S. Neb, P. Bartz, C. Strüber, M. Hensen, N. Müller, W. Pfeiffer und U. Heinzmann, **Carrier-Envelope-Phase Effects on High Harmonic Spectra and Photoelectron Spectra of Neon**, K 4.8, DPG Frühjahrstagung, Stuttgart, Deutschland (2012)

Danksagung

Prof. Dr. DrSc. h.c. Ulrich Heinzmann danke ich für die Betreuung und wissenschaftliche Anleitung meiner Doktorarbeit. Sein stetes Interesse an meiner Arbeit hat wesentlich zu deren Fortgang und Erfolg beigetragen. Besonders sein Wissen und seine Erfahrungen auf dem Gebiet der Spin- und Zeit-aufgelösten Photoelektronenspektroskopie haben mir in wertvollen Diskussionen weiter geholfen.

Prof. Dr. Walter Pfeiffer gilt mein Dank für die Begleitung meiner Arbeit. Er hat mir oft bei Fragen zum Betrieb des Lasersystems als auch bei der Entwicklung der Auswertung der Messungen und deren Interpretation weiter geholfen. Er hat wesentlich zur Entwicklung und Implementierung des physikalischen Modells zur Berechnung der Untergrundfunktion der Photoelektronenspektren beigetragen.

Prof. Dr. Sebastian Fiechter vom Institut für Solare Brennstoffe am Helmholtz Zentrum Berlin danke ich für die freundliche Zurverfügungstellung der WSe₂-Proben.

Dr. Norbert Müller war durch seinen großen Erfahrungsschatz eine besonders wertvolle Hilfe beim Aufbau des Vakuumsystems. Dafür möchte ich ihm danken. Auch bei der Durchführung der Streaking-Experimente konnte er durch seine Erfahrung wesentlich zu deren Erfolg beitragen.

Sergej Neb danke ich vor allem für die langjährige Freundschaft. Ohne seine Hilfe, Beharrlichkeit und Geduld die Probleme im Labor eins nach dem anderen in Teamarbeit zu lösen, wäre diese Arbeit und das gesamte Experiment schwer möglich gewesen. Durch seine nicht zu brechende Motivation haben wir gemeinsam viele Nächte am Experiment überstanden.

Peter Bartz möchte ich für die lange freundschaftliche Zusammenarbeit im Labor danken. Er hat sich besonders um die Physik der Hohlleiter gekümmert und das Experiment somit deutlich voran getrieben.

Christian Strüber und Mathias Hensen danke ich für die viele Arbeit, die sie in die Wartung des Lasersystems gesteckt haben. Ohne die beiden hätte ich oft nicht weiter gewusst. Auch für ihr Interesse mich in die Geheimnisse eines komplexen Lasersystems einzuweisen, danke ich den beiden.

Den Masterstudenten Christian Sander, Christian Oberer und Emanuel Marschewski möchte ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit im Labor und ihre individuellen Beiträge zum Gelingen des Experimentes danken.

Ich danke allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Molekül- und Oberflächenphysik für das nette Arbeitsklima, wertvolle Diskussionen und ihre Hilfe. Die gemeinsamen Veranstaltungen werden mir immer in schöner Erinnerung bleiben.

Ich danke meiner Familie und der Familie meiner Frau für die Unterstützung ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Michèle und meinen beiden Kindern Largo und Marlo. Ohne den Einsatz von Michèle für unsere Familie und das Verständnis für mich und meine Arbeit, wären wir vier heute nicht dort wo wir jetzt sind. Du warst immer für mich da, auch in schwierigen Zeiten. Largo und Marlo danke ich dafür, dass sie mir gezeigt haben, was im Leben wirklich wichtig ist.

Erklärung

Ich erkläre, dass mir die geltende Promotionsordnung der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld bekannt ist. Die vorliegende Arbeit ist selbstständig angefertigt worden und enthält keine Textabschnitte von Dritten oder eigener Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung. Alle von mir benutzten Hilfsmittel und Quellen sind in der Arbeit angegeben. Dritte haben weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Vermittlungstätigkeiten oder Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Zustandekommen oder dem Inhalt der Dissertation stehen. Die wesentlichen Inhalte dieser Arbeit wurden nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht. Diese oder eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung wurde nicht bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht.

Ich versichere, abgesehen von den ausdrücklich bezeichneten Hilfsmitteln, die Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt zu haben.

Bielefeld, September 2016

Fabian Siek

