

# Zeitaufgelöste Experimente zur Oberflächen-Photospannung an Silizium

## Dissertation

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

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg von Diplom Physiker

**David Bröcker**

geb. 29.06.1973 in Regensburg, Bayern

### Gutachter:

1. Prof. W. Widdra (Univ. Halle)
2. Prof. R. Krause-Rehberg (Univ. Halle)
3. Dr. M. Weinelt (Univ. Erlangen)

Halle (Saale), 12.Juli 2004

**urn:nbn:de:gbv:3-000007106**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000007106>]



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundlagen und Theorie</b>	<b>5</b>
1.1	Kristallines Silizium . . . . .	5
1.2	Bandverbiegung und Oberflächen-Photospannung . . . . .	9
1.2.1	Bandverbiegung . . . . .	9
1.2.2	Oberflächen-Photospannung . . . . .	14
1.2.3	Ladungsträgerdichten . . . . .	17
1.3	Untersuchte Systeme . . . . .	22
1.3.1	Geometrische Struktur der Si(100)-(2×1)-Oberfläche . . . . .	22
1.3.2	Präparation der Si(100)-(2×1)-Oberfläche . . . . .	23
1.3.3	Silizium-Monohydrid auf Si(100) . . . . .	23
1.3.4	Siliziumoxid auf Si(100) . . . . .	24
<b>2</b>	<b>Methoden und Instrumentierung</b>	<b>27</b>
2.1	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	27
2.1.1	Der Photoeffekt . . . . .	27
2.1.2	Ionisationsenergie . . . . .	29
2.1.3	Austrittsarbeit . . . . .	30
2.2	Beamline und Oberflächenapparatur . . . . .	32
2.2.1	Die Beamline des Max-Born-Instituts am U125 bei BESSY . . . . .	32
2.2.2	Apparatur und Instrumentierung . . . . .	34
2.2.3	Der Elektronen-Analysator . . . . .	36
2.3	Lasersystem und Synchronisation . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Messmeth. f. Experimente mit Laser und SR</b>	<b>45</b>
3.1	Übersicht über Laser/SR-Experimente . . . . .	45
3.2	<i>Pump-Probe</i> -Elektronen-Spektroskopie . . . . .	47
3.3	<i>Pump-Multiple-Probe</i> -Spektroskopie . . . . .	50
3.3.1	Problematik und Konzeption . . . . .	50
3.3.2	Abschätzungen zur Flugzeitverteilung . . . . .	51
3.3.3	Umsetzung und Charakterisierung . . . . .	54
3.4	Winkel-Vielkanal-Analysator . . . . .	61
3.4.1	Konzeption . . . . .	61

3.4.2	Umsetzung . . . . .	63
3.4.3	Erste Messungen . . . . .	67
<b>4</b>	<b>Zeitaufgelöste Oberflächen-Photospannung</b>	<b>73</b>
4.1	Sub-Bandgap- <i>SPV</i> . . . . .	73
4.2	Zeitaufgelöste Daten . . . . .	79
4.3	Parametrische Untersuchungen zur Dynamik . . . . .	83
4.3.1	Siliziumoxid . . . . .	83
4.3.2	Silizium-Monohydrid . . . . .	87
4.3.3	Si(100)-(2×1) . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Diskussion und Modellierung</b>	<b>93</b>
5.1	Anregungsdichte . . . . .	93
5.2	Dynamik der Oberflächen-Photospannung . . . . .	96
5.3	Vergleich mit gemessenen Daten . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
6.1	Methodik und Oberflächen-Photospannung . . . . .	109
6.2	Projektierte Experimente . . . . .	111
<b>A</b>	<b>Rechnungen und Abschätzungen</b>	<b>I</b>
A.1	Elektrostatistisches Potential eines Dipolfeldes . . . . .	I
A.2	Thermische Anregung . . . . .	II
A.3	Zwei-Photonen-Photoemission . . . . .	III

# Einleitung und Motivation

Kristallines Silizium ist eines der wichtigsten Materialien unserer Zeit. Seit der Mitte des 20. Jahrhunderts erhält die Silizium-basierte Technologie in Form von elektronischen Bauteilen, Sensoren und Mikroprozessoren Einzug in immer weitere Bereiche des täglichen Lebens. Die Festkörperphysik, wie wir sie heute verstehen, und mit ihr die Halbleiterphysik blicken auf mehr als sieben Jahrzehnte Geschichte zurück. Die periodische Struktur kristalliner Festkörper wird zwar schon seit Jahrhunderten angenommen, konnte aber erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts durch die fundamentalen Arbeiten von Laue und Bragg durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Erst die Entwicklung der Quantenmechanik in den zwanziger und dreißiger Jahren ermöglichte unser heutiges Verständnis der elektronischen Struktur periodischer Festkörper, das aufbaut auf der fundamentalen Arbeit von Bloch [1].

Bezüglich der elektronischen Struktur unterscheidet die Festkörperphysik zunächst zwischen Isolatoren, Halbleitern und Leitern. Ein perfekter Isolator zeigt keine elektrische Leitfähigkeit. Diese Eigenschaft wird vom Standpunkt der elektronischen Struktur aus so verstanden, dass der höchste besetzte elektronische Zustand, die Valenzbandoberkante, vom niedrigsten unbesetzten Zustand, der Leitungsbandunterkante, durch einen verbotenen Bereich, die so genannte Bandlücke, getrennt ist. Ist diese Bandlücke sehr groß, insbesondere deutlich größer als die thermische Anregung, so liegt ein Isolator vor. Ist eine Bandlücke vorhanden aber nicht sehr groß, so dass einige Elektronen thermisch angeregt werden können und somit bewegliche Ladungsträger im Valenzband (Löcher) und im Leitungsband (Elektronen) entstehen, so liegt ein Halbleiter vor. Silizium ist mit einer Bandlücke von 1,1 eV ein Halbleiter. Die Leitfähigkeit wird allerdings bei Raumtemperatur im Wesentlichen durch die Dotierung mit Fremdatomen bestimmt, die für zusätzliche Zustände in der Bandlücke sorgen. Neben Silizium sind bekannte und technologisch relevante Beispiele Galliumarsenid und Germanium. Leiter, in erster Linie Metalle, zeichnen sich hingegen durch ein nur teilweise gefülltes Valenzband aus. Ladungsträger können hier ohne weiteres thermisch angeregt werden und bei Raumtemperatur steht eine große Zahl von freien Ladungsträgern zur Verfügung.

Im Vergleich zur Festkörperphysik ist die Oberflächenphysik eine recht junge Wissenschaft, deren Geschichte – in dem Sinne, wie wir sie heute verstehen

– erst in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts beginnt. Zum Einen liegt das daran, dass die technischen Herausforderungen, wie etwa das benötigte gute Vakuum und die Detektion langsamer Elektronen bei guter Energie- und Winkelauflösung, erst durch neuere Technologie gemeistert werden konnten. Zum Anderen ist die theoretische Behandlung von Oberflächen aufgrund der gebrochenen Symmetrie schwierig. Theoretische Untersuchungen müssen daher in der Regel auf numerische Methoden und Näherungen zurückgreifen, was den intuitiven Zugang erschwert. Auf der anderen Seite ist die Oberfläche von Festkörpern und die Vorgänge, die sich dort abspielen, von großem Interesse für die Chemie, insbesondere die Katalyse, was zu einem Aufschwung dieses Forschungsgebietes in den vergangenen Jahrzehnten führte.

Die klassische Oberflächenphysik beschäftigt sich in erster Linie mit wohlgeordneten Oberflächen, wobei hier vor allem die obersten atomaren Lagen gemeint sind, die den Übergang vom Festkörper zum Vakuum bilden. Hier interessiert man sich für die Struktur und Morphologie reiner Oberflächen und die Adsorption von Molekülen auf diesen. Die Oberfläche wird hier häufig als eine geordnete flächige Struktur von Molekülen behandelt, die nur schwach aneinander gekoppelt sind. Experimentell erhält man Informationen über geometrische Struktur, Ordnung und Morphologie sowohl durch ortsauflösende Techniken, wie beispielsweise Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) und Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) als auch durch Beugungsexperimente, etwa die Beugung langsamer Elektronen (*low energy electron diffraction*, LEED) oder Photoelektronen (*photoelectron diffraction*, PED).

Hochauflösende Photoelektronen-Spektroskopie im Valenz und Rumpfelektronen-Bereich hat sich darüber hinaus als ein mächtiges Instrument zur Untersuchung von Oberflächen erwiesen. Diese Technik ermöglicht den direkten Zugang zur elektronischen Struktur des oberflächennahen Bereiches des Festkörpers. Durch Licht kleiner Wellenlänge werden Elektronen aus dem Festkörper emittiert und anschließend energie- und winkelaufgelöst nachgewiesen. Hieraus lässt sich die Bindungsenergie und die zur Oberfläche parallele Impuls-Komponente der gebundenen Elektronen rekonstruieren, wobei die Methode aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper, insbesondere in Energiebereich von 10 bis einige 100 eV, sehr oberflächensensitiv ist.

Diese Arbeit stellt Experimente zur Photospannung (*surface photo voltage*, SPV) an der Silizium-Oberfläche vor, einem Phänomen zwischen Oberfläche und Festkörper. Der Begriff der Oberflächen-Photospannung ist eng verknüpft mit der so genannten Oberflächen-Bandverbiegung (*band bending*) und wurde erstmals 1957 von Johnson im Detail beschrieben und diskutiert [2]. Zum Verständnis dieser Effekte muss der Übergang vom Festkörper zur Oberfläche modelliert werden. Da hier ein schwach dotierter Halbleiter auf eine hohe Ladungsdichte an der Oberfläche trifft, finden bei der theoretischen Beschreibung zum Einen kontinuierliche Modelle für die Ladungsverteilung im Inneren des Festkörpers und zum Anderen Modelle aus der Oberflächenphysik Anwendung.

Teilgefüllte elektronische Oberflächenzustände in der Bandlücke fixieren des Fermi-Niveau an der Oberfläche. Die Ursache besteht darin, dass – im Falle eines p-dotierten Halbleiters – Elektronen aus den Oberflächenzuständen durch Akzeptor-Zustände im oberflächennahen Bereich des Festkörpers eingefangen werden, was zu einer positiven Oberflächenladung führt, die durch eine negative Raumladung kompensiert wird. Die Ladungstrennung im oberflächennahen Bereich führt zu einer kontinuierlichen Verbiegung der elektronischen Bandstruktur zur Oberfläche hin. Diese Bandverbiegung kann durch Anregung mit Laser-Licht teilweise kompensiert werden. Durch den inneren Photoeffekt werden Elektronen-Loch-Paare in die Raumladungszone (*space charge layer*, SCL) injiziert und dadurch die Leitfähigkeit erhöht und gleichzeitig das Potential der Oberfläche reduziert. Dieser Effekt wird als Oberflächen-Photospannung bezeichnet.

Die vorliegende Arbeit stellt zeitaufgelöste Experimente zur Photospannung unterschiedlich präparierter Oberflächen p-dotierter Silizium-Kristalle vor. Zur Anregung wurde gepulstes Licht eines Modengekoppelten Lasers verwendet und die Photospannung wurde durch Spektroskopie der Silizium 2p Rumpfelektronen mit Hilfe von Synchrotron-Strahlung nachgewiesen. Hierbei wurde in erster Linie die Relaxation untersucht, die Aufschluss über die Rekombination von Ladungsträgern an der Halbleiter-Oberfläche gibt. Beobachtet wird ein nicht-exponentieller sich selbst verlangsamer Prozess. Die beobachteten Relaxationszeiten hängen von der Temperatur, der Anregungsdichte und der Oberflächen-Präparation der Probe ab und variieren von wenigen Nanosekunden direkt nach der Anregung bis hin zu einigen Mikrosekunden während des Relaxationsprozesses. Diese parametrischen Abhängigkeiten werden im experimentellen Teil der Arbeit untersucht und im Rahmen eines Gleichgewichtsmodells diskutiert.



# Kapitel 1

## Grundlagen und Theorie

### 1.1 Kristallines Silizium

Silizium ist aus technologischer Sicht das wichtigste Substratmaterial unserer Zeit. Es ist ein Element der vierten Hauptgruppe und kristallisiert in Diamant-Struktur mit einer Gitterkonstante von  $5,4 \text{ \AA}$  [3]. Reines Silizium ist ein Halbleiter und hat bei Raumtemperatur eine indirekte Bandlücke  $E_G$  von  $1,125 \text{ eV}$ . Die Temperaturabhängigkeit kann durch die folgende Formel beschrieben werden:

$$E_G = 1,17 \text{ eV} - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}. \quad (1.1)$$

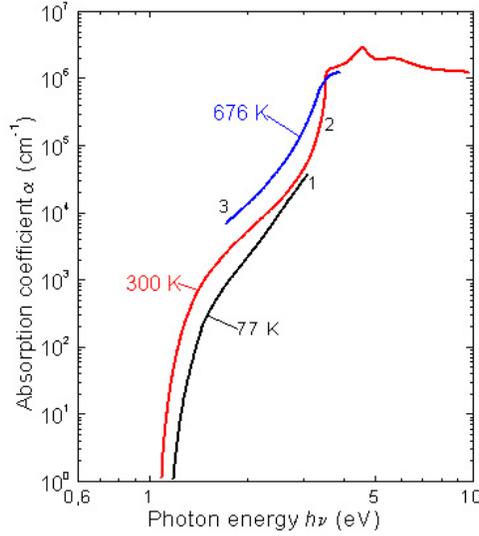
Hier ist  $\alpha = 4,73 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$  und  $\beta = 636 \text{ K}$  [4]. Lineare Näherung um  $T = 300 \text{ K}$  ergibt  $E_G = 1,125 \text{ eV} - 0,25 \text{ meV/K} \cdot \Delta T$ , wobei  $\Delta T = T - 300 \text{ K}$ . Eine Temperaturerhöhung auf  $400 \text{ K}$  reduziert die indirekte Bandlücke folglich um etwa  $25 \text{ meV}$ . Die direkte Bandlücke ist mit  $3,4 \text{ eV}$  am  $\Gamma$ -Punkt deutlich größer. Die große Bandlücke führt zu einer sehr geringen intrinsischen Leitfähigkeit.

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron bei einer Temperatur  $T$  im thermischen Gleichgewicht im Leitungsband aufhält, hängt über einen Boltzmann-Faktor  $e^{-E_G/kT}$  von der Bandlücke ab. Die Näherung der Fermi-Verteilung durch den Boltzmann-Faktor ist gerechtfertigt sofern  $E_G \gg kT$ , was bei Raumtemperatur ( $kT = 26 \text{ meV}$ ) sicher gegeben ist. Für die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_i$  gilt die Formel:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_G/kT}, \quad (1.2)$$

wobei  $N_c$  und  $N_v$  die effektiven Zustandsdichten im Leitungs- bzw. Valenzband sind. Mit  $N_c = 6,2 \cdot 10^{15} (T/\text{K})^{3/2} \text{ cm}^{-3}$  und  $N_v = 3,5 \cdot 10^{15} (T/\text{K})^{3/2} \text{ cm}^{-3}$  erhält man bei Raumtemperatur  $n_i \approx 1,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [4].

Die indirekte Bandlücke von Silizium wirkt sich auf die Absorption von Licht aus. In Abb. 1.1 ist der Absorptionskoeffizient von Silizium als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Der Absorptions-



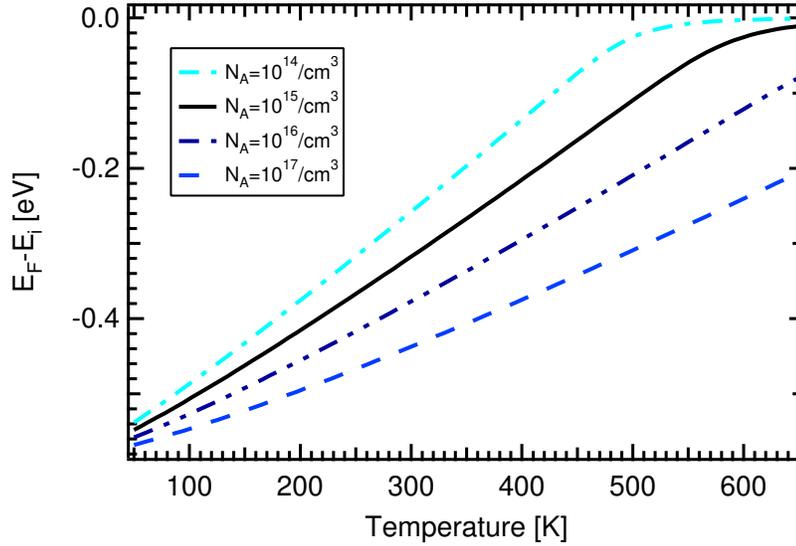
**Abbildung 1.1:** Absorption von Silizium als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Temperaturen [5, 6].

koeffizient  $\alpha$  ergibt sich aus dem Absorptionsgesetz:

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (1.3)$$

das die Intensität  $I$  des Lichts als Funktion der Eindringtiefe in den Kristall  $l$  beschreibt. Hieraus ergibt sich als Maß für die charakteristische Eindringtiefe die Absorptionslänge  $l_\alpha = \alpha^{-1}$ , nämlich die Länge, auf der die Intensität des eindringenden Lichts um den Faktor  $1/e$  abfällt. Diese variiert von etwa einem Zentimeter bei 1,1 eV bis zu etwa 10 Nanometern bei 4 eV. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Nd:YVO<sub>4</sub> Laser-System (s. Kap. 2.7) liegt die Photonenenergie bei 1,16 eV bzw. 2,32 eV für die Fundamentale bzw. zweite Harmonische. Dies entspricht Absorptionslängen von von 1 mm bzw. 1  $\mu\text{m}$ .

Reines Silizium tritt in der Natur nicht auf und kann auch nicht in beliebig hoher Qualität isoliert werden. In realen Silizium-Einkristallen erreicht man im besten Fall Konzentrationen von etwa  $10^{12}$  Fremdatomen pro Kubikzentimeter, was dazu führt, dass die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur immer durch Störstellen bestimmt wird. Im Gegensatz zu den optischen Eigenschaften, die von den Fremdatomen nur geringfügig beeinflusst werden, können die elektronischen Eigenschaften durch Dotierung stark beeinflusst werden. Schon kleine Verunreinigungen führen zu Zuständen in der Bandlücke, die entweder unbesetzt sind und durch Anregung eines Elektrons aus den Valenzband besetzt werden können (Akzeptor-Niveaus) oder besetzt sind und daher ein Elektron an das Leitungsband abgeben können (Donator-Niveaus). Im ersten Fall wird die Leitfähigkeit durch die Löcher im Valenzband und im zweiten durch die Elektronen im Leitungsband erreicht. Durch Dotierung mit Fremdatomen können daher



**Abbildung 1.2:** Fermi-Niveau von Silizium für verschiedene Dotierungen als Funktion der Temperatur nach [7]. Von oben nach unten:  $N_A = 10^{14}$ ,  $10^{15}$ ,  $10^{16}$ ,  $10^{17}/\text{cm}^3$ .

gezielt Akzeptor-Niveaus oder Donator-Niveaus erzeugt werden. Man spricht von p- bzw. n-dotierten Kristallen.

Technologische Bedeutung haben in erster Linie Dotierungen, die zu Akzeptor-(Donator-)Niveaus führen, die bei Raumtemperatur angeregt werden können also energetisch nicht zu weit vom Valenz-(Leitungs-)Band entfernt sind. Hier findet in erster Linie Bor für p-Dotierungen mit einer Ionisationsenergie von 45 meV und Phosphor für n-Dotierung mit ebenfalls 45 meV Ionisationsenergie Verwendung [4]. Durch derartige Dotierungen kann die Leitfähigkeit gezielt beeinflusst werden und durch Zusammenfügen p- und n-dotierter Bereiche entstehen einfache elektronische Bauelemente, beispielsweise Dioden oder Transistoren, aus denen sich dann kompliziertere, bis hin zu Mikroprozessoren, zusammensetzen.

Die Lage des Fermi-Niveaus hängt von der Temperatur und Dotierung des Halbleiters ab. Ist  $N_A$  die Dichte der Akzeptoren und  $n_i$  die oben definierte intrinsische Ladungsträgerdichte, so gilt für die Dichte der Löcher [7]:

$$p_0 = \frac{1}{2} \left( N_A + \sqrt{N_A^2 + 4n_i^2} \right) = n_i e^{(E_F - E_i)/kT}. \quad (1.4)$$

$E_i$  bezeichnet hier das intrinsische Fermi-Niveau. Die Gleichung lässt sich unter Verwendung von Gl. 1.2 nach  $E_F - E_i$  auflösen. Das Ergebnis ist in Abb. 1.2 für verschiedene Dotierungen aufgetragen. Man erkennt, dass bei Raumtemperatur und einer Dotierung um  $10^{15}/\text{cm}^3$  einer Temperaturänderung von 100 K ein um etwa 100 meV erhöhtes Fermi-Niveau entspricht.

Alle in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurden auf Oberflächen p-dotierter Silizium-Kristalle in (100)-Orientierung gemessen. Die Dotierung der

Wafer wurde vom Hersteller mit  $N_A = 10^{15}/\text{cm}^3$  angegeben, woraus sich ein spezifischer Widerstand von etwa  $10\ \Omega\text{cm}$  ergibt. Bei der Beschreibung der Oberflächen-Photospannung wird die Debye-Länge  $\mathcal{L}$  eine wichtige Rolle spielen, die die charakteristische Abschirmlänge für elektrische Felder im Halbleiter angibt (s. Kap. 1.2.2). Diese ergibt sich aus der Formel  $\mathcal{L} = \sqrt{2kT\epsilon_r\epsilon_0/e^2p_0}$  und hat bei Raumtemperatur einen Wert von etwa  $0,18\ \mu\text{m}$ . Die eingehenden Konstanten sind  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}$ ,  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}\ \text{As/Vm}$ ,  $\epsilon_r = 11,8$  und  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}\ \text{As}$ .

## 1.2 Bandverbiegung und Oberflächen-Photospannung

Im Folgenden soll die Theorie der Bandverbiegung an Halbleiter-Oberflächen am Beispiel des in dieser Arbeit untersuchten p-dotierten Siliziums dargestellt werden. Die erste theoretische Arbeit zur Bandverbiegung an Halbleiter-Oberflächen wurde von Garrett und Brattain bereits 1955, drei Jahre vor der Erfindung der Diode, veröffentlicht [8]. Die Oberflächen-Photospannung wurde erstmals 1957 von Johnson ausführlich untersucht [2]. In der Arbeit wurde die Oberflächen-Photospannung von Germanium-Proben unterschiedlicher Dotierung als Funktion der angeregten Ladungsträgerdichte theoretisch behandelt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Ein Überblick über experimentelle und theoretische Arbeiten zu diesem Thema wurde in einem Report von Kronik und Shapira gegeben, dessen Darstellung der Theorie wir hier im Wesentlichen folgen werden [9].

### 1.2.1 Bandverbiegung

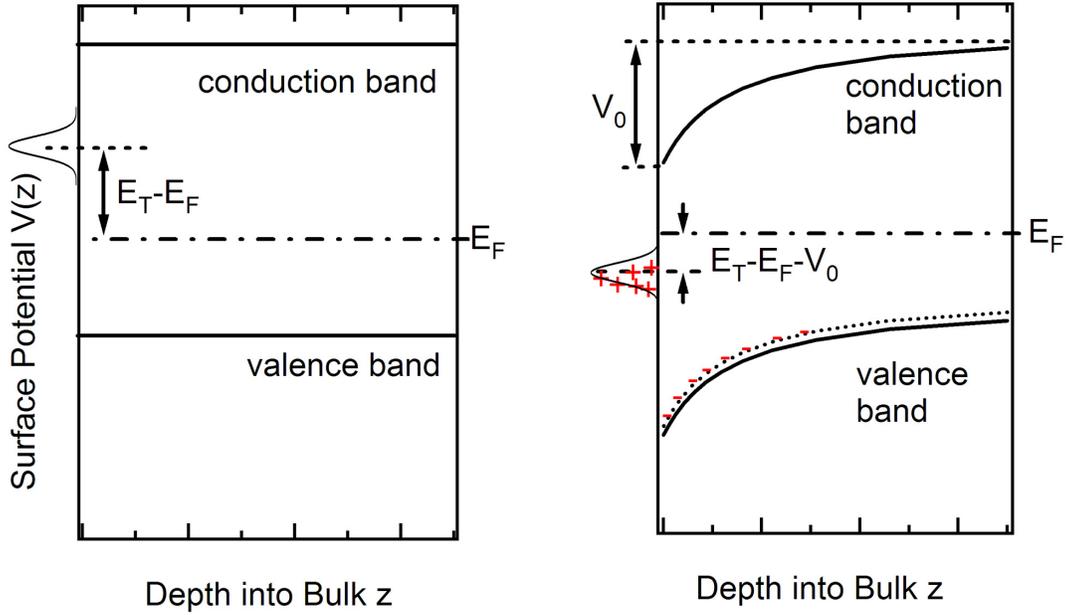
Bei p-dotierten Silizium-Kristallen befindet sich bei Raumtemperatur im Inneren des Festkörpers das Fermi-Niveau circa 0,3 eV über der Valenzband-Oberkante. Ein Großteil der Akzeptor-Niveaus ist besetzt und es bleiben bewegliche Löcher im Valenzband zurück, die als Majoritäts-Ladungsträger die Leitfähigkeit bestimmen. An der Oberfläche (OF) wird die Lage des Fermi-Niveaus aber im Wesentlichen durch Oberflächen-Zustände bestimmt. Man spricht vom *pinning* des Fermi-Niveaus. Die Art und Dichte dieser Zustände hängt von der Präparation der Oberfläche ab.

In einem leitfähigen Kristall muss das Fermi-Niveau von Oberfläche und Volumen gleich sein, was durch Ladungsaustausch erreicht wird. Im Falle eines p-dotierten Halbleiters werden gefüllte Oberflächen-Zustände in der Bandlücke oberhalb des Fermi-Niveaus (Oberflächen-Donatoren) Elektronen an Akzeptor-Zustände im oberflächennahen Bereich des Halbleiters abgeben. Dadurch entsteht ein Oberflächen-Potential  $V$ , das auch als Bandverbiegung bezeichnet wird.  $V$  ist eine Funktion von  $z$ , der Tiefe unter der Oberfläche und  $V_0 = V(z = 0)$  wird im Folgenden das Potential an der Oberfläche bezeichnen.

Zunächst führen wir das Prinzip der Ladungserhaltung ein. Die Bandverbiegung entsteht dadurch, dass Ladung von den Oberflächen-Zuständen  $Q_{SS}$  (*surface state*) in die Raumladungszone transferiert wird. Dort sättigt die so genannte Raumladung  $Q_{SC}$  (*space charge*) innerhalb eines gewissen Bereiches die Akzeptoren. Da keine Ladung den Festkörper verlässt, gilt:

$$q_{SS} = -q_{SC}. \quad (1.5)$$

$q_{SS} = Q_{SS}/A$  und  $q_{SC} = Q_{SC}/A$  sind hier Flächenladungsdichten und tragen die Einheit As/cm<sup>2</sup>. Im Folgenden werden Ausdrücke für  $q_{SS}(V_0)$  und  $q_{SC}(V_0)$



**Abbildung 1.3:** Bandverbiegung an der Oberfläche eines p-dotierten Halbleiters. Links ist die Lage eines OF-Donators relativ zu Valenz- und Leitungsband für die theoretische Situation flacher Bänder dargestellt. Im Gleichgewicht ist ein Donator-Zustand oberhalb des Fermi-Niveaus nicht stabil. Durch Umverteilung der Ladung wird er unter das Fermi-Niveau verschoben, was zu positiver OF-Ladung, negativer Raumladung und einer Verbiegung der Bänder im OF-nahen Bereich führt.

hergeleitet. Durch Gleichsetzen beider Flächenladungsdichten wird anschließend das sich einstellende Oberflächenpotential  $V_0$  bestimmt. Für die Besetzung der Oberflächen-Donatoren setzen wir eine Fermi-Verteilung  $f_F\left(\frac{E_T - eV_0}{kT}\right)$  an, so dass für die Oberflächenladung gilt:

$$q_{SS} = eN_t \left\{ 1 - f_F \left( \frac{E_T - eV_0}{kT} \right) \right\} = eN_T \left\{ \frac{1}{1 + e^{(eV_0 - E_T)/kT}} \right\}. \quad (1.6)$$

Hier ist  $E_T$  die energetische Position des Donator-Zustands relativ zur Fermi-Energie in Abwesenheit der Oberflächen-Bandverbiegung.  $N_T$  ist die Oberflächendichte der (energetisch scharf angenommenen) Oberflächendonatoren. Die hier relevanten Zustände liegen energetisch im Inneren der Bandlücke und führen daher zu einer Verbiegung der Bänder wie in Abb. 1.3 gezeigt. Die Ladung ist Null, wenn der Zustand vollständig besetzt ist und wird größer, wenn sich  $E_T - V_0$  dem Fermi-Niveau nähert.

Nun soll ein Ausdruck für die Raumladung als Funktion der Oberflächenspannung hergeleitet werden. Wir beginnen mit der Poisson-Gleichung:

$$\Delta V(z) = \frac{d^2 V(z)}{dz^2} = -\frac{1}{\epsilon} \rho(V(z)) \quad (1.7)$$

Hier ist  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  die dielektrische Konstante des Materials und  $\rho$  die effektive Ladungsdichte, die sich wie folgt zusammensetzt:

$$\rho(V) = e[(p - p_0) - (n - n_0)] \quad (1.8)$$

mit  $p_0$  und  $n_0$  den Ladungsträgerdichten im Volumen,  $e$  der Elementarladung und

$$p = p_0 e^{-eV/kT} \quad \text{und} \quad n = n_0 e^{eV/kT} \quad (1.9)$$

den Ladungsträgerdichten in der Raumladungszone. Ferner gilt:

$$\begin{aligned} p_0 n_0 &= n_i^2 = 2.1 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3} \quad (\text{Si@300K}) \\ \text{und daher } \frac{n_0}{p_0} &= \frac{n_i^2}{p_0^2} \sim \frac{2 \cdot 10^{20}}{10^{30}} = 2 \cdot 10^{-10}, \end{aligned} \quad (1.10)$$

wobei eine Lochdichte von  $p_0 = 10^{15} \text{cm}^{-3}$  eingesetzt wurde, was einem Leitwert von  $10 \Omega\text{cm}$  entspricht.

Einmalige formale Integration der von Gl. 1.7 führt auf ein Differentialgleichung erster Ordnung. Aus

$$\frac{d^2}{dz^2} V(z) = F(V) \quad \text{mit} \quad F(V) = -\frac{1}{\epsilon} \rho(V) \quad (1.11)$$

ergibt sich somit

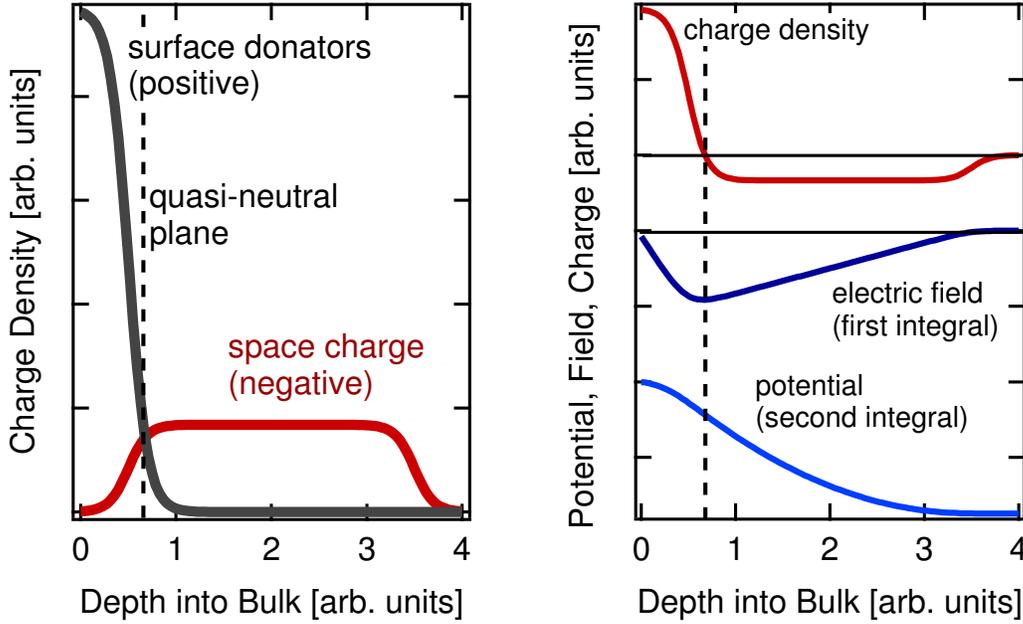
$$\begin{aligned} 2 \cdot \frac{d^2 V}{dz^2} \cdot \frac{dV}{dz} &= 2 \cdot F(V) \frac{dV}{dz} \\ \int_0^z dz \frac{d}{dz} \left( \frac{dV}{dz} \right)^2 &= \int_0^z 2 \cdot F(V) \frac{dV}{dz} dz \\ \left( \frac{dV}{dz} \right)^2 &= 2 \cdot \int_{V(0)}^{V(z)} F(V) dV \end{aligned} \quad (1.12)$$

und schließlich durch einsetzen der Besetzungswahrscheinlichkeiten:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dz} &= \sqrt{-\int_0^V \frac{2\rho}{\epsilon} dV} \\ &= \sqrt{-\frac{2e}{\epsilon} \int_0^V dV \left( p_0 e^{-\frac{eV}{kT}} - p_0 \right) - \left( n_0 e^{\frac{eV}{kT}} - n_0 \right)} \\ &= \frac{2kT}{e\mathcal{L}} \sqrt{\left( e^{-eV/kT} + \frac{eV}{kT} - 1 \right) + \frac{n_0}{p_0} \left( e^{eV/kT} - \frac{eV}{kT} - 1 \right)}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Hier ist  $\mathcal{L} = \sqrt{2\epsilon kT/p_0 e^2}$  die Debye-Länge. Ist  $n_0 \ll p_0$ , so können negativen Ladungsträger vernachlässigt werden und Gl. 1.13 vereinfacht sich zu:

$$\frac{dV}{dz} \sim \frac{2kT}{e\mathcal{L}} \sqrt{e^{-eV/kT} + eV/kT - 1}. \quad (1.14)$$

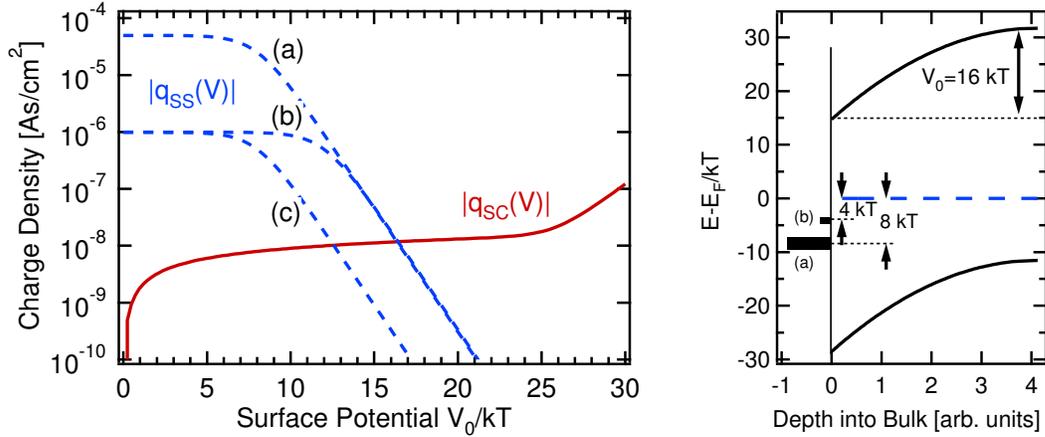


**Abbildung 1.4:** Links: Oberflächen- und Raumladungsdichte als Funktionen der Tiefe unter der Oberfläche für einen p-dotierten Halbleiter mit Oberflächen-Donatoren. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den quasi-neutralen Bereich, der eine der beiden Grenzflächen für die Anwendung des Gaußschen Satzes darstellt. Rechts: Ladungsdichte, Elektrisches Feld und Potential im oberflächennahen Bereich.

Die Differentialgleichung ist hiermit auf erste Ordnung reduziert und durch Integration im Prinzip lösbar. Hier wird die Sache durch den Gaußschen Satz erheblich vereinfacht. Wendet man diesen an, wobei sich eine Fläche direkt über der Oberfläche (oder im ebenfalls feldfreien Bereich tiefer im Festkörper) und die andere im quasi-neutralen Bereich zwischen Oberfläche und Raumladungszone befindet (s. gestrichelte Linie in Abb. 1.4), so erhält man die eingeschlossene Ladung direkt aus dem Feld:

$$\begin{aligned}
 Q_{SC}(V_0) &= \int_{\Gamma} \rho \stackrel{\text{(Gauß)}}{=} \int_A \epsilon E = -\epsilon \frac{dV}{dz} \Big|_{z=z_N} \cdot A \\
 &= \frac{2\epsilon kTA}{e\mathcal{L}} \sqrt{\left(e^{-\frac{eV}{kT}} + \frac{eV}{kT} - 1\right) + \frac{n_0}{p_0} \left(e^{\frac{eV}{kT}} - \frac{eV}{kT} - 1\right)}, \quad (1.15)
 \end{aligned}$$

wobei  $\Gamma$  das Integrationsvolumen,  $A$  eine Fläche durch den quasi-neutralen Bereich und  $z_N$  dessen Tiefe unter der Oberfläche bezeichnet. Die Integrationsfläche kann entweder über der Oberfläche oder im ebenfalls feldfreien Bereich tiefer im Festkörper geschlossen werden. Gehen wir wieder, wie im Vorausgehenden, zur Flächenladungsdichte  $q_{SC}$  über, so fällt der Faktor  $A$  weg. Durch Gleichsetzen der Raumladung und der Oberflächenladung (Gl. 1.6) ergibt sich nun das Ober-



**Abbildung 1.5:** Links: Oberflächen- und Raumladung in Abhängigkeit vom Oberflächen-Potential  $V_0$ . Der Schnittpunkt beider Kurven bestimmt das Oberflächenpotential im Gleichgewicht (Gl. 1.5). Die durchgezogene Linie zeigt  $q_{sc}(V)$  für  $p_0 = 10^{15}/\text{cm}^3$ , die gestrichelten Kurven  $q_{ss}(V)$  für  $E_T = 8 kT$  und  $N_T = 3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$  (a),  $E_T = 12 kT$  und  $N_T = 6 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$  (b) bzw.  $E_T = 8 kT$  und  $N_T = 6 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$  (c). Rechts: Energiediagramm für Situationen a und b.

flächenpotential. Dies ist als grafische Lösung in Abb. 1.5 dargestellt. Die Abbildung zeigt auch, dass unterschiedliche Zustandsdichten  $N_T$  und energetische Positionen  $E_T$  der Oberflächen-Donatoren zur gleichen Bandverbiegung führen können (a und b).

Beachte, dass in diesem Modell für p-dotierte Halbleiter nur OF-Donatoren eine Rolle spielen, und, dass die hypothetischen Zustände a und b beide im Gleichgewicht unterhalb des Fermi-Niveaus zu liegen kommen. Etwas anders stellt sich die Situation für einen teilgefüllten (metallischen) Zustand an der Oberfläche dar. Bei hinreichend großer Zustandsdichte wird dieser im Gleichgewicht sehr dicht bei  $E_F$  positioniert sein ( $E_T - V_0 \lesssim kT$ ), da er sowohl als Donator als auch als Akzeptor fungiert. In jedem Fall lässt sich aber festhalten, dass aus der Bandverbiegung allein nicht auf das Wesen der beteiligten OF-Zustände geschlossen werden kann.

Wir wollen an dieser Stelle zusammenfassen, was wir in diesem Abschnitt gewonnen haben. Gleichung 1.15 gibt die Flächendichte der Raumladung als Funktion des Potentials. Diese wurde durch Integration aus der Ladungsdichte gewonnen, die durch die Gleichungen 1.9 und 1.10 ebenfalls als Funktionen des Potentials gegeben ist. Die Schwierigkeit bestand darin, dass die Ladungsdichte nicht als Funktion der Koordinaten bekannt ist. Diese kann aber, wie wir in Abschnitt 1.2.3 sehen werden, aus Gleichung 1.13 durch eine weitere (numerische) Integration bestimmt werden. Durch Gleichsetzen von Raum- und Oberflächenladung (s. Gl. 1.6) kann aber, wie in Abb. 1.5 illustriert, das Oberflächenpotential bereits bestimmt werden.

### 1.2.2 Oberflächen-Photospannung

Der vorausgehende Absatz befasst sich mit der Oberfläche des Halbleiters im Gleichgewicht. Wird nun die Oberfläche durch einen Laser beleuchtet, so werden durch den inneren Photoeffekt Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Die Elektronen werden aus den besetzten Zuständen im Valenzband in das Leitungsband angeregt, wobei ein Loch im Valenzband zurückbleibt. Durch das elektrische Feld in der Raumladungszone werden die Elektronen an die Oberfläche und die Löcher ins Innere des Festkörpers gedrängt. Hierdurch verschiebt sich das Oberflächen-Potential, was als Oberflächen-Photospannung (*surface photovoltage: SPV*) beobachtet wird.

Durch den inneren Photoeffekt wird keine Ladung aus der Festkörper-Oberfläche entfernt. Das bedeutet, dass sich die Ladungsdichte in der Raumladungszone  $q_{SC}$  nur dann ändern kann, wenn sich auch die Oberflächen-Ladungsdichte  $q_{SS}$  ändert.

$$\Delta q_{SC} + \Delta q_{SS} = 0. \quad (1.16)$$

Bei Anregung deutlich oberhalb der indirekten Bandlücke werden aber im Wesentlichen nur Ladungsträger in die Raumladungszone injiziert, so dass beide Ladungen unabhängig voneinander erhalten sind ( $\Delta q_{SS} = \Delta q_{SC} = 0$ ). In anderen Worten: Sofern die Besetzung der Oberflächen-Zustände, die im nicht angeregten Zustand das Fermi-Niveau fixieren, von der Laser-Anregung unberührt bleibt, so können nur Ladungen vom Valenz- ins Leitungsband verschoben werden und der Laser injiziert dann im gleichen Maße positive wie negative Ladungsträger in die Raumladungszone.

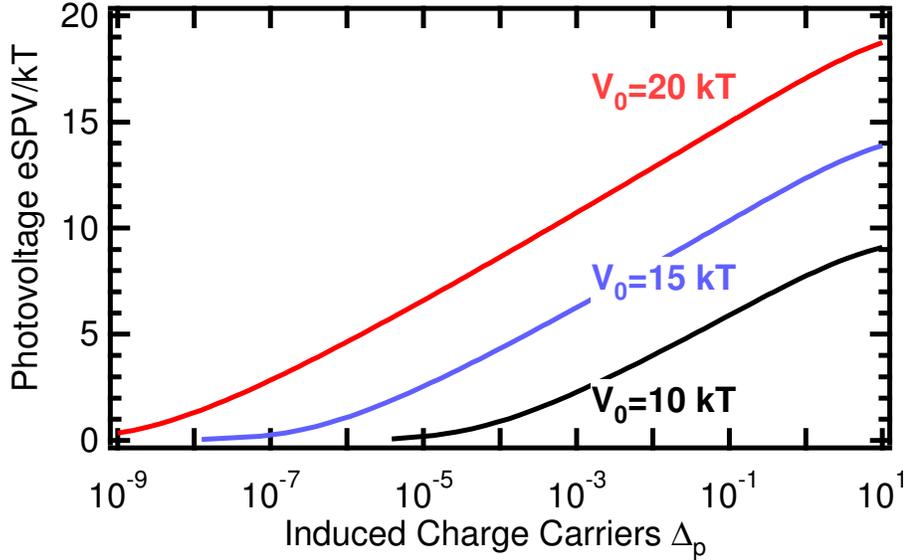
Wir bezeichnen die Ladungsdichten ohne Laseranregung als  $p_0$  und  $n_0$ , das zugehörige Oberflächenpotential als  $V_0 = V(z=0)$  und die Größen für die Laser-angeregte Oberfläche entsprechend als  $p_{0,i}$ ,  $n_{0,i}$  und  $V_{0,i}$ .  $V_i$  bezeichnet entsprechend die Bandverbiegung im angeregten Zustand als Funktion von  $z$ . Die Oberflächen-Photospannung ergibt sich dann als  $SPV = V_0 - V_{0,i}$ . Weiter führen wir  $v_{0,i}$  und entsprechend  $v_0$  für die Potentiale in Einheiten von  $kT/e$  ein. Durch die Laseranregung geht:

$$p_0 \rightarrow p_{0,i} = p_0(1 + \Delta_p) \quad \text{und} \quad n_0 \rightarrow n_{0,i} = n_0(1 + \Delta_n). \quad (1.17)$$

Dies soll als Definition der relativen Änderung der Ladungsträgerdichten  $\Delta_p$  und  $\Delta_n$  gelesen werden. Aufgrund der Ladungserhaltung gilt nun:

$$\begin{aligned} p_{0,i} - p_0 &:= \Delta p = p_0 \Delta_p = n_0 \Delta_n = \Delta n =: n_{0,i} - n_0 \quad \text{und daher} \\ \Delta_n &= \frac{p_0}{n_0} \Delta_p. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Nun verwenden wir den Ausdruck für die Oberflächenladung einmal im Gleich-



**Abbildung 1.6:** *SPV* als Funktion der induzierten Ladungsträgerdichte für unterschiedliche Werte der Bandverbiegung im Gleichgewicht ( $V_0$ ).

gewicht und einmal für die angeregte Oberfläche. Da  $q_{SC}$  erhalten ist gilt:

$$q_{SC}^2(v_{0,i}, \Delta_p) = q_{SC}^2(v_0, 0) \quad \text{und mit 1.15} \quad (1.19)$$

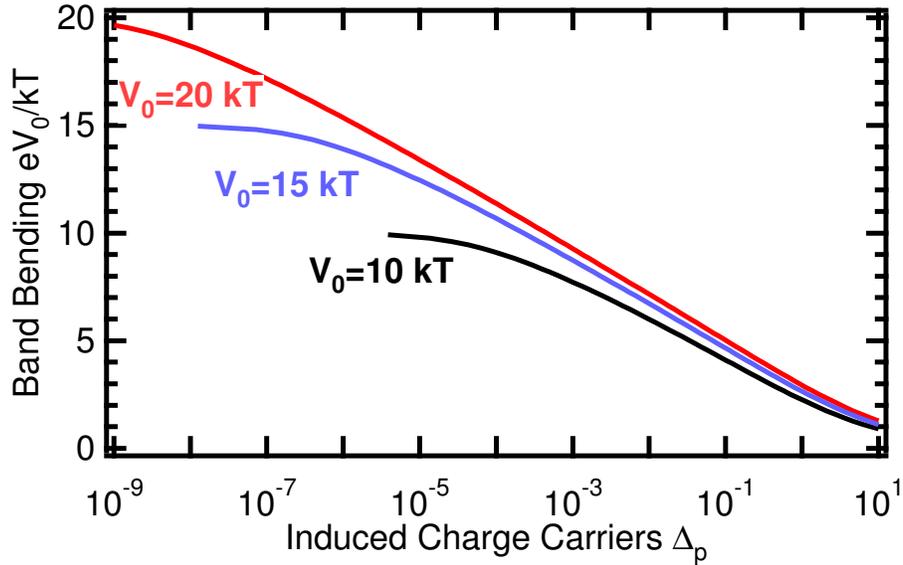
$$p_{0,i}(e^{-v_{0,i}} + v_{0,i} - 1) + n_{0,i}(e^{v_{0,i}} - v_{0,i} - 1) = p_0(e^{-v_0} + v_0 - 1) + n_0(e^{v_0} - v_0 - 1).$$

Durch Einsetzen von Gl. 1.17 und 1.19 können nacheinander  $p_{0,i}$ ,  $n_{0,i}$  und  $\Delta_n$  eliminiert werden und die Gleichung lässt sich nach  $\Delta_p$  auflösen:

$$\Delta_p = \frac{(e^{-v_0} + v_0 - e^{-v_{0,i}} - v_{0,i}) + \frac{n_0}{p_0}(e^{v_0} - v_0 - e^{v_{0,i}} + v_{0,i})}{e^{v_{0,i}} + e^{-v_{0,i}} - 2}. \quad (1.20)$$

Diese Formel gibt den Zusammenhang zwischen Laser-Intensität ( $\propto \Delta_p$ ) und Oberflächen-Photospannung, sofern ein linearer Zusammenhang der Form  $\Delta_p \propto I_L$  vorausgesetzt wird. Diese Annahme ist bei gepulster Anregung für den Zustand direkt nach der Anregung sinnvoll, sofern die Pulse deutlich kürzer sind, als die Lebensdauer der angeregten Ladungsträger.  $I_L$  ist hier die Fluenz des Lasers in Einheiten von beispielsweise  $\text{J}/\text{cm}^2$ . Die Zahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare wird also direkt proportional zur Intensität der anregenden Strahlung angenommen. Ist nun  $p_0 \gg n_0 e^{V_0/kT}$ , wovon in der Regel ausgegangen werden kann, so können die hinteren Terme im Zähler vernachlässigt werden. Die obige Formel gibt damit  $I_L$  als Funktion von  $V_{0,i}$  und  $V_0$  an. Dies kann bei festem  $V_0$  leicht als  $I_L(V_0 - V_{0,i}) = I_L(SP\!V)$  dargestellt werden und durch Inversion als  $SP\!V(I_L)$ . Hierzu folgen nun Beispiele.

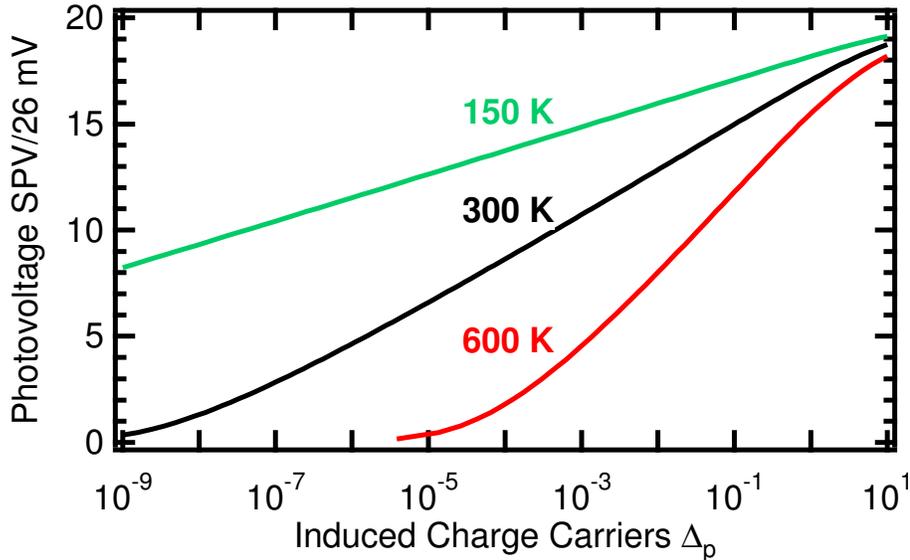
Abb. 1.6 zeigt  $SP\!V(\Delta_p)$  für unterschiedliche (Dunkel-)Werte der Oberflächen-Photospannung. Offenbar führt eine große Bandverbiegung auch zu einem großen



**Abbildung 1.7:** *SPV* als Funktion der induzierten Ladungsträgerdichte. Die aufgetragenen Funktionen sind dieselben wie in Abb. 1.6, wobei  $V_{0,i}$  anstelle von  $(V_0 - V_{0,i} = SPV)$  gegen  $\Delta_p$  aufgetragen wurde.

photovoltaischen Effekt bei relativ geringer Anregung. Die Ursache ist das große Dipolmoment der im starken Oberflächen-Feld getrennten Ladungsträger. Die Sättigung wird in jedem Fall aber erst für  $\Delta_p \approx 1$  erreicht, also wenn die Dichte der durch den Laser in der Raumladungszone angeregten Ladungsträgerpaare in etwa der der Löcher im Inneren des Festkörpers entspricht. Für dieselbe Situation wurde in Abb. 1.7 das Oberflächen-Potential  $V_{0,i}$  anstelle von *SPV* gegen  $\Delta_p$  aufgetragen. Man erkennt, dass die Bandverbiegung in jedem Fall bei hoher Laser-Intensität verschwindet, dass aber schon deutlich unterhalb der Sättigungsintensität die Oberflächen-Photospannung unterschiedlicher Systeme stark angeglichen wird, obwohl die Bänder noch nicht flach sind.

In Abb. 1.8 ist die Photospannung für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Kurve verläuft bei tiefer Temperatur flacher, sättigt aber unabhängig von der Temperatur bei der gleichen induzierten relativen Ladungsdichte  $\Delta_p \approx 1$ . Man beachte, dass hier der photovoltaische Effekt gegen relative Ladungsträgerdichte  $\Delta_p = \Delta p/p_0$  aufgetragen ist und dass auch diese über  $p_0$  von der Temperatur abhängt. Außerdem wurde implizit angenommen, dass der Sättigungswert der *SPV*, der durch die Bandverbiegung  $V_0$  bestimmt ist, nicht von der Temperatur abhängt. In einem realen System wird die Auftragung der *SPV* gegen die Laser-Intensität zwar ebenfalls unterschiedlichen Steigungen der Kurven für unterschiedliche Temperaturen zeigen, die Kurven für niedrige Temperatur werden aber gegenüber der Abb. 1.8 horizontal nach links verschoben sein. Dies führt dazu, dass die Sättigung bei niedrigeren Temperaturen schon bei kleinerer Intensität



**Abbildung 1.8:** Photospannung als Funktion der induzierten Ladungsträgerdichte für ein System mit  $V_0 = 20 \cdot 26 \text{ meV} = 0,52 \text{ eV}$  bei unterschiedlichen Temperaturen.

eintritt. Auch der Sättigungswert der  $SPV$  wird in einem realen System von der Temperatur abhängen, da die Fermi-Energie eine Funktion der Temperatur ist. Bei einem p-dotierten Halbleiter wird die Fermi-Energie mit zunehmender Temperatur größer, was die Bandverbiegung reduziert und daher zu einem geringeren Sättigungswert der  $SPV$  führt.

Um obige Formel analytisch weiter untersuchen zu können machen wir weitere Näherungen. Ist nämlich  $V_{0,i}$ ,  $V_0 \gg kT$  und, wie im Vorausgehenden,  $p_0 \gg n_0 \exp(eV_0/kT)$ , so bleibt in führender Ordnung:

$$\Delta_p = \frac{v_0 - v_{0,i}}{e^{v_{0,i}}} = \frac{eSPV}{kT e^{eV_{0,i}/kT}}. \quad (1.21)$$

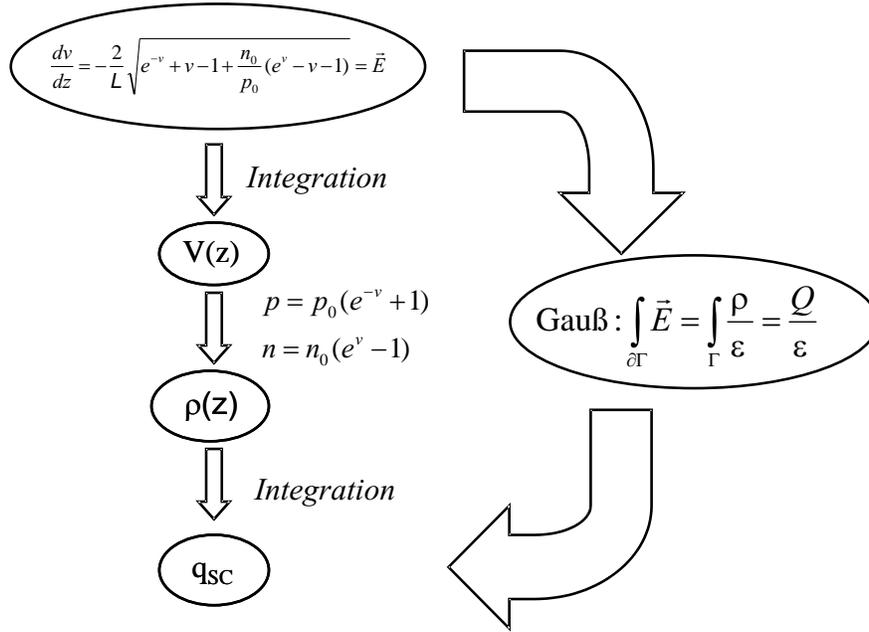
Wir möchten natürlich die Photospannung als Funktion der Anregungsdichte erhalten. Dies ist auch in dieser vereinfachten Form nicht möglich. Wir können aber schreiben:

$$\Delta_p e^{eV_0/kT} = \frac{eSPV}{kT} e^{eSPV/kT}. \quad (1.22)$$

Trägt man bei konstanter Anregung  $\ln(eSPV/kT \cdot e^{eSPV/kT})$  für gemessene Daten gegen  $1/kT$  bzw. bei konstanter Temperatur gegen  $\ln(I_L)$  auf, so sollten sich jeweils Geraden ergeben [10].

### 1.2.3 Ladungsträgerdichten

Die Ausführungen in diesem Abschnitt sollen der weiteren Veranschaulichung der physikalischen Vorgänge dienen. In den vorausgegangenen Abschnitten wur-



**Abbildung 1.9:** Diagramm zum Abschnitt 1.2.3. Die Anwendung des Gaußschen Satzes umgeht die Berechnung der Ladungsträgerdichten in der Raumladungszone. Zur Veranschaulichung der physikalischen Vorgänge wird die Berechnung an dieser Stelle nachgetragen.

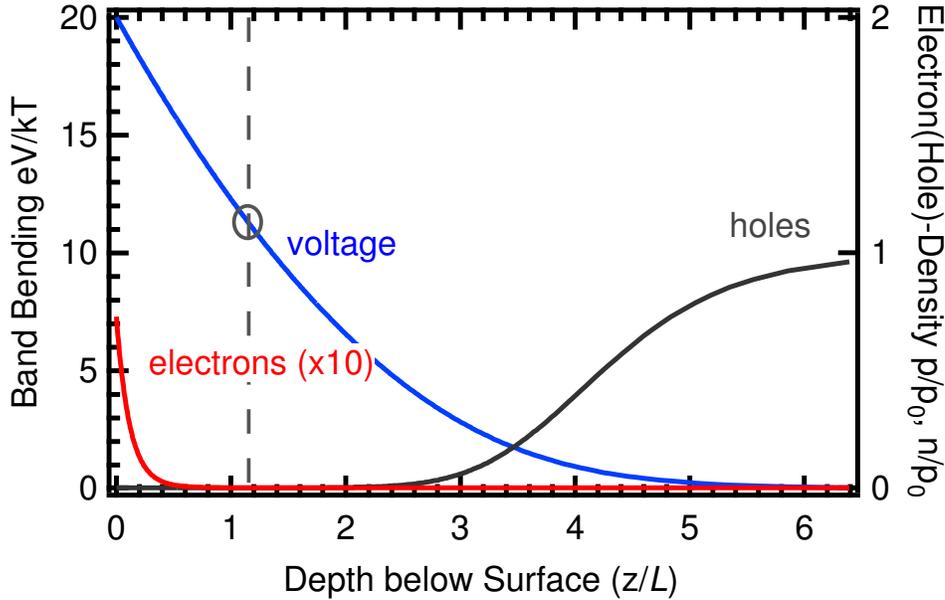
de weder das Potential noch die Ladungsträgerdichte als Funktion der Tiefe unter der Halbleiter-Oberfläche  $z$  untersucht, sondern nur  $V(z = 0)$  als Funktion der angeregten relativen Ladungsträgerdichte  $\Delta_p$ . Aus der Poisson-Gleichung wurde durch Integration eine Gleichung für das elektrische Feld als Funktion des Potentials hergeleitet, woraus sich durch Anwendung des Gaußschen Satzes ein Ausdruck für die Raumladung als Funktion des Oberflächen-Potentials ergab. Dieses Verfahren umgeht die Integration von Gl. 1.13, aus der sich dann das Potential und die Ladungsträgerdichten (mit Gl. 1.9) als Funktion von  $z$  ergeben. Wir wollen das an dieser Stelle nachtragen, um die physikalischen Vorgänge zu verdeutlichen. Das Diagramm in Abb. 1.9 soll durch diesen Abschnitt führen.

Wir starten mit der Gleichung 1.13 aus dem vorigen Abschnitt, wobei wir das Potential in Einheiten von  $kT/e$  ausdrücken:

$$\frac{d}{dz} v(z) = \frac{2}{\mathcal{L}} \cdot \sqrt{e^{-v} + v - 1 + \frac{n_0}{p_0}(e^v - v - 1)}. \quad (1.23)$$

Diese integrieren wir mit den Randbedingungen  $v(z_0) = 0$ :

$$\int_0^{v(z)} \frac{dv}{\sqrt{e^{-v} + v - 1 + \frac{n_0}{p_0}(e^v - v - 1)}} = 2 \int_{z_0}^z \frac{dz}{\mathcal{L}} = \frac{2(z - z_0)}{\mathcal{L}}. \quad (1.24)$$

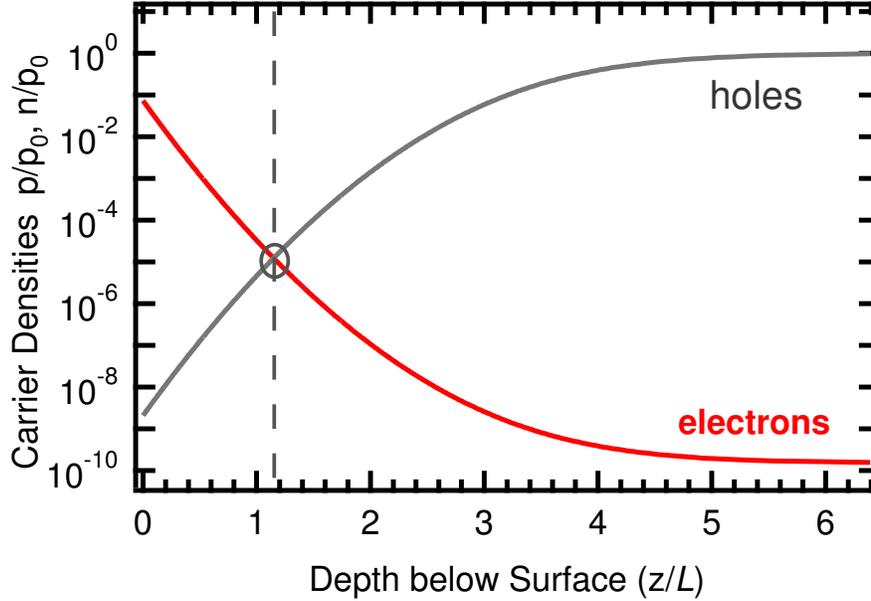


**Abbildung 1.10:** Oberflächenpotential und Ladungsträgerdichten von Elektronen und Löchern als Funktion der Tiefe unter der Halbleiter-Oberfläche. Potential in Einheiten von  $kT$ , Tiefe in Einheiten der Debye-Länge.

Der Ort  $z_0$  entspricht dabei einem Ort im Inneren, wo das Potential 0 ist. Der Wert  $z_{\text{OF}}$ , die Oberfläche, ergibt sich dann aus  $v(z_{\text{OF}} = v_0)$ . Die  $z$ -Achse kann anschließend wieder so verschoben werden, dass  $z_{\text{OF}} = 0$ . Die sich ergebende Bandverbiegung als Funktion der Tiefe unter der Oberfläche ist in Abb. 1.10 aufgetragen. Aus der Integration, die numerisch ausgeführt wurde, erhält man  $z$  zunächst als Funktion von  $v$ . Durch Inversion erhält man das Potential als Funktion der Tiefe unter der Halbleiter-Oberfläche.  $z_{\text{OF}}$  ist dabei so zu wählen, dass  $v_0 = 20 kT$ .

Nun können auch die Ladungsträgerdichten als Funktion von  $z$  dargestellt werden, indem  $p = p_0 e^{-v(z)}$  und  $n = n_0 e^{v(z)}$  gegen das zuvor berechnete  $z(v)$  aufgetragen werden. Auch diese sind in Abb. 1.10 zu sehen. Die Löcher sind hier bis zu einer Tiefe von  $z \approx 4\mathcal{L}$  fast vollständig verdrängt. Dies ist die Raumladungszone, die sich durch sehr geringe Leitfähigkeit auszeichnet. An der Oberfläche bevölkern einige Elektronen das Leitungsband, die aber im Gleichgewicht bei einer Oberflächen-Bandverbiegung von  $20 kT$  und einer Bandlücke von  $1,1 \text{ eV}$  eine untergeordnete Rolle spielen.

Abb. 1.11 zeigt die Ladungsträgerdichten auf logarithmischer Skala. Man erkennt, dass an der unbeleuchteten Halbleiter-Oberfläche erst bei relativ großer Bandverbiegung eine Inversion, also eine höhere Dichte der Minoritäts-Ladungsträger (Elektronen) als der intrinsischen Ladungsträger (Löcher) erreicht wird. Die Leitfähigkeit des Festkörper-Inneren wird an der Oberfläche erst bei einer



**Abbildung 1.11:** Ladungsträgerdichten auf logarithmischer Skala als Funktion von  $z/\mathcal{L}$ . Das zugehörige Oberflächenpotential ergibt sich aus dem obigen Graphen. Hervorgehoben ist die Tiefe in der Elektronen- und Loch-Dichte gleich sind. Aus Abb. 1.10 entnimmt man das Potential in dieser Tiefe von etwa  $12 kT$ .

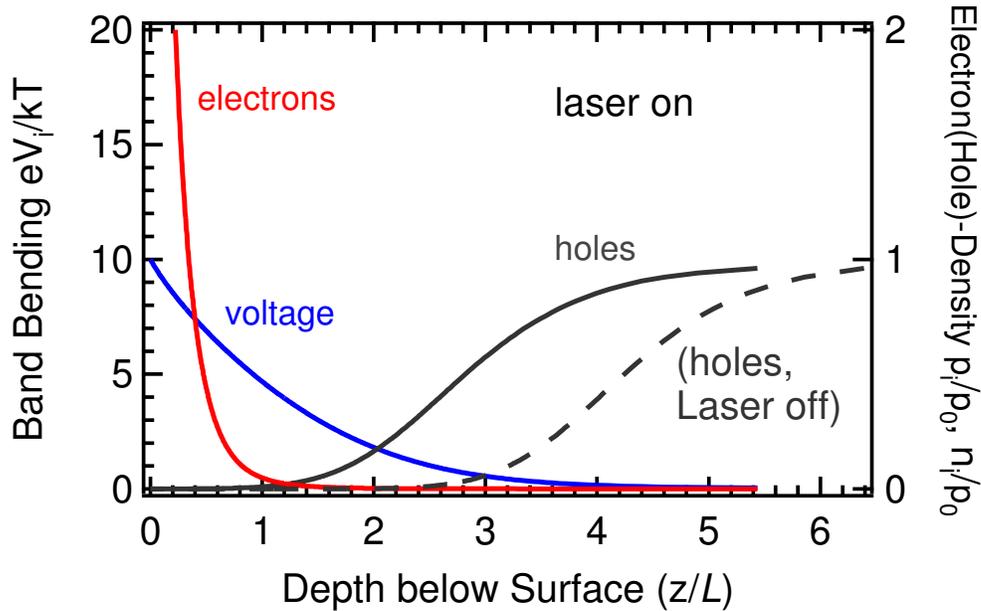
Bandverbiegung von mehr als  $20 kT$  wieder durch Elektronen-Leitung erreicht.

Unter realistischen Bedingungen können die Elektronen als Ladungsträger daher an der Grenzschicht – wie auch im Inneren des Festkörpers – für p-dotiertes Silizium vernachlässigt werden. Dies ändert sich durch die vom Laser induzierten Ladungsträger. Hier werden durch Absorption gleichviele Elektronen wie Löcher erzeugt. Als Beispiel betrachten wir wieder ein System, das im Gleichgewicht durch die Bandverbiegung  $eV_0 = 20 kT$ , also  $v_0 = 20$ , charakterisiert ist. Der Laser soll so viele Ladungsträger erzeugen, dass die Bandverbiegung an der Oberfläche halbiert wird, also:  $\Delta v := v_0 - v_{0,i} = 10$ . Aus  $\Delta v \cdot e^{\Delta v} = \Delta_p \cdot e^{v_0}$  (Gl. 1.22) ergibt sich dann:  $\Delta_p = 10 \cdot e^{-10} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ . Die Dichte der Löcher im Volumen erhöht sich also nur um 0,045%. Die sich daraus ergebende Änderung der Debye-Länge können wir vernachlässigen und Potential  $v_i(z)$  ergibt sich aus:

$$\int_0^{v_i(z)} \frac{dv}{\sqrt{e^{-v} + v - 1 + \Delta_p(e^v - v - 1)}} = \frac{2(z - z_0)}{\mathcal{L}}.$$

Für die Ladungsträgerdichten gilt  $p_i(z) = p_0 \cdot (1 + \Delta_p)e^{-v_i(z)}$  und  $n_i(z) = (n_0 + p_0\Delta_p)e^{v_i(z)}$ , wobei  $n_0$  vernachlässigt werden kann. In Abb. 1.12 sind Ladungsträgerdichten und das Potential aufgetragen.

An der Oberfläche findet man hier eine um viele Größenordnungen erhöhte Ladungsdichte, die durch die vom Oberflächenpotential abgesaugten Elektro-

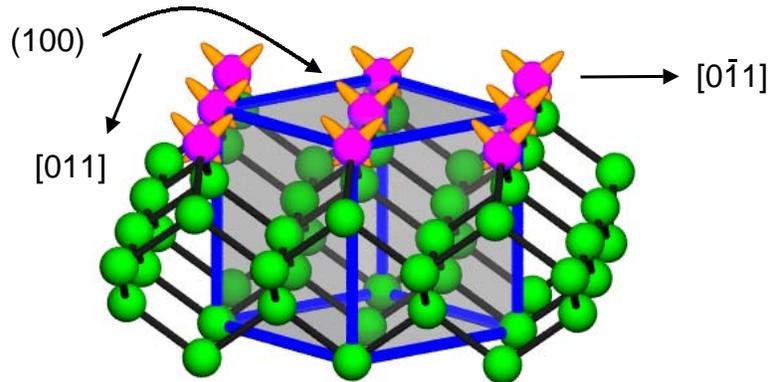


**Abbildung 1.12:** Ladungsträgerdichten und Potential als Funktion von  $z/\mathcal{L}$  für die beleuchtete Oberfläche. Die zu Grunde gelegte Bandverbiegung ist  $eV_0 = 20 kT$  und wird durch laserinduzierte Ladungsträger auf  $10 kT$  reduziert.

nen bestimmt wird. Aus der Rechnung erhält man  $n_{i,0} \approx p_0 \Delta_p e^{v_{i,0}} = 10 p_0$ . Durch das abgeschwächte Oberflächen-Potential werden die Löcher weniger weit zurückgedrängt als ohne Laser-Anregung, die Raumladungszone wird also kleiner.

Wir haben hier jeweils die Ladungsträgerdichten aus dem Potential berechnet, als ob zunächst das Potential geändert würde und die Ladungsträgerdichten sich dem dann anpassen würden. Kausal hängt aber beides zusammen. Die vom Laser induzierten Ladungsträger werden im Oberflächen-Potential getrennt und verändern die Ladungsträgerdichten und damit das Potential. Die Formeln und Graphen geben das sich einstellende (Quasi-)Gleichgewicht wieder.

Im Kapitel 5 werden wir die Relaxation aus diesem Zustand theoretisch behandeln und hierbei die Oberfläche als ein Reservoir für Elektronen behandeln, aus dem diese nur durch Rekombination mit den zurückgedrängten Löchern aus dem Festkörper-Inneren entkommen können. Die Oberflächen-Bandverbiegung selbst wird hierbei die Rolle der Barriere für diesen Prozess spielen, so dass der Zerfall der an der Oberfläche konzentrierten Elektronen durch die relaxierte Bandverbiegung gebremst wird.



**Abbildung 1.13:** Unrekonstruierte Si(100)(2×1)-Oberfläche. Die Abbildung wurde der Doktorarbeit von Andreas Fink entnommen [11]

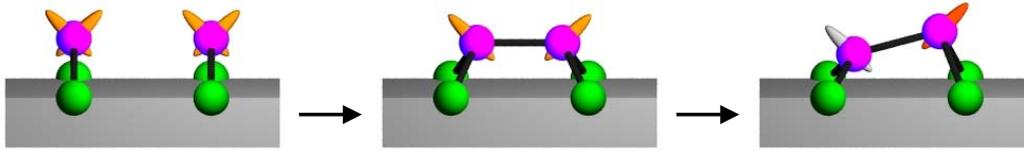
## 1.3 Untersuchte Systeme

Wie im Vorausgehenden diskutiert, hängt die Oberflächen-Bandverbiegung und mit ihr die Oberflächen-Photospannung sowohl von der Temperatur und Dotierung des Halbleiters als auch von der Flächendichte und energetischen Position der Oberflächenzustände ab. Aus diesem Grund erwartet man für unterschiedliche Präparationen der Halbleiter-Oberfläche unterschiedliche Oberflächen-Photospannungen. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Systeme untersucht, die in den Folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

### 1.3.1 Geometrische Struktur der Si(100)-(2×1)-Oberfläche

Abbildung 1.13 zeigt das Modell eines Ausschnitts der unrekonstruierten (100)-Oberfläche von Silizium. Aufgrund der fehlenden nächsten Nachbarn auf der Vakuum-Seite entstehen zunächst zwei ungesättigte Bindungen (*dangling bonds*) pro Oberflächen-Atom. Um nun die Oberflächen-Energie zu minimieren, verringern jeweils benachbarte Atome ihren Abstand zueinander und bilden eine  $\sigma$ -Bindung aus, wodurch eine ungesättigte Bindung pro Oberflächenatom verbleibt. Durch die Bildung von Dimeren verdoppelt sich die Größe der Oberflächen-Einheitszelle. Man spricht von einer (2×1)-Rekonstruktion. Diese Rekonstruktion ist in Abb. 1.14 als erster Übergang dargestellt. Nun führt eine Verkippung der Dimere (*buckling*) und eine Umverteilung der Ladung zu Gunsten der weiter von der Oberfläche entfernten Atome zu einer weiteren Reduktion der Oberflächen-Energie. Dies ist im zweiten Übergang in Abb. 1.14 dargestellt.

Dieser Übergang in mehreren Schritten ist eine anschauliche Erklärung. Die unrekonstruierte Spaltfläche, wie in Abbildung 1.13 gezeigt, ist ein theoretisches Konstrukt, wie es in der Natur nicht beobachtet wird. Die geometrische Struktur



**Abbildung 1.14:** Oberflächen-Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche. Die Abbildung wurde der Doktorarbeit von Andreas Fink entnommen [11]

der (100)-Oberfläche kann aber aufgrund zahlreicher theoretischer sowie experimenteller Arbeiten als bekannt und etabliert vorausgesetzt werden [12, 13, 14, 15]. Bei tiefer Temperatur kommt es zur Wechselwirkung benachbarter Dimere und dadurch zu einem experimentell ebenfalls beobachteten Phasenübergang zu einer  $2 \times 2$  oder auch  $2 \times 4$ -Rekonstruktion [16].

Die  $(2 \times 1)$  Oberflächen-Einheitszelle hat die Maße  $7,68 \times 3,84 \text{ \AA}^2$ . Eine Studie mittels Photoelektronen-Beugung und eine nachfolgende LEED-Analyse (*low energy electron diffraction*) ergaben eine Dimerlänge von  $2,24 \pm 0,08 \text{ \AA}$  und einen Dimer-Kippwinkel von  $19 \pm 2^\circ$  [17, 18].

### 1.3.2 Präparation der Si(100)- $(2 \times 1)$ -Oberfläche

Als Ausgangs-Material für physikalische Untersuchungen werden in der Regel Wafer verwendet, wie sie für die Fertigung von Mikrochips hergestellt werden. Diese sind an der Oberfläche mit einer dicken Oxid-Schicht überzogen. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um  $\text{SiO}_2$ , das als eine einige Nanometer dicke amorphe Schicht den Halbleiter gegen Umwelteinflüsse inert macht. Zur Untersuchung der reinen Oberfläche und anderer wohldefinierter Präparationen muss das Oxid zunächst entfernt werden.

Es gibt verschiedene Verfahren, die reine oxidfreie Si(100)-Oberfläche zu präparieren. In unserem Experiment wurden die Kristalle zunächst etwa 12 Stunden lang bei etwa 800 K gegläht. Durch diese Prozedur werden leicht flüchtige Substanzen aus dem Volumen entfernt und die nähere Umgebung erhitzt. Anschließend werden die Kristalle für wenige Sekunden auf bis zu  $1100^\circ\text{C}$  erhitzt. Hierbei desorbiert die Oxidschicht und die reine Oberfläche bleibt zurück. Bei der Präparation ist auf sehr guten Druck (besser  $10^{-10}$  mbar) zu achten. Selbst bei diesem Druck wurde Reoxidation des Kristalls durch Dissoziation von Wasser aus dem Hintergrund-Druck der Kammer beobachtet.

### 1.3.3 Silizium-Monohydrid auf Si(100)

Bei Raumtemperatur adsorbiert molekularer Wasserstoff nicht auf der Si(100)-Oberfläche. Atomarer Wasserstoff hingegen tut dies, wobei zunächst die Dimer-Bindungen erhalten bleiben und nur die verbleibenden *dangling bonds*

durch den Wasserstoff passiviert werden (Monohydrid) und anschließend die Dimer-Bindungen aufgebrochen werden, was die Adsorption von zwei weiteren H-Atomen pro Dimer erlaubt (Dihydrid). Die Monohydrid-Phase zeigt im LEED eine  $(2 \times 1)$ -Struktur, während die Dihydrid-Phase eine  $(1 \times 1)$ -Struktur zeigt [19, 20]. Bei der Monohydrid-Phase wird allerdings keine vollständige Sättigung beobachtet, da es schon vorher zur Bildung von Trihydrid und desorbierendem gasförmigen Silan ( $\text{SiH}_4$ ) kommt [21]. Auch eine geordnete  $(3 \times 1)$ -Phase wird beobachtet, die aus sich regelmäßig abwechselnden Reihen der Monohydrid- und der Dihydrid-Struktur besteht [22, 23]. Insbesondere die Monohydrid-Phase stellt einen sehr wohldefinierten geometrisch geordneten Übergang vom Silizium-Kristall zum Vakuum dar. Welche Phasen sich ausbildet hängt von der Temperatur der Probe und der Wasserstoff-Exposition ab. Angestrebt wurde in dieser Arbeit die Präparation der Monohydrid-Phase.

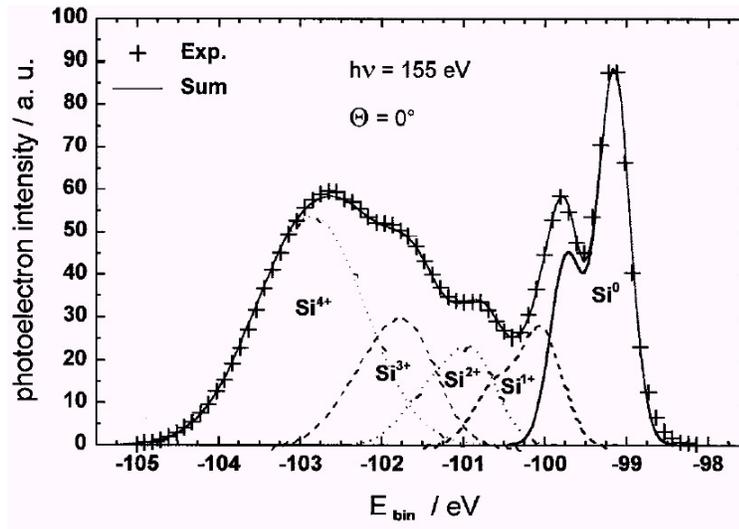
Das Silizium-Monohydrid wird präpariert, indem der gereinigte Kristall bei einer Temperatur von 560 K atomarem Wasserstoff ausgesetzt wird. Letzterer entsteht, wenn Wasserstoff durch eine auf 2000 K geheizte Wolfram-Kapillare strömt. Die hierzu verwendete Quelle wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Andreas Fink entwickelt und ist dort beschrieben [11]. Die Kapillare wird durch Elektronenstoß geheizt und ist durch eine wassergekühlte Kupferblende abgeschirmt, um sowohl die Kontamination als auch das Aufheizen der Probe durch die heiße Wolfram-Kapillare zu minimieren.

### 1.3.4 Siliziumoxid auf Si(100)

Dünne Oxid-Schichten auf Silizium sind ein wohlbekanntes und ausführlich untersuchtes Substrat. Sie wurden in den letzten Jahren intensiv studiert, da sie eine wichtige Rolle im Aufbau von klassischen Halbleiterbauteilen, sowie als Substrat für organische Moleküle spielen. Sie wurde unter anderem mit Röntgen-Beugung [24], Elektronen-Spektroskopie [25], Transmissions-Elektronenmikroskopie [26] und Photoelektronenbeugung [27] untersucht. Der Übergang vom Silizium zum Siliziumoxid geschieht im Wesentlichen innerhalb einer Monolage, wobei an der Grenzschicht  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  auftritt.

In Abbildung 1.15 ist das Photoelektronen-Spektrum im Bereich der Si 2p Rumpfniveaus gezeigt. Bei 99,2 bzw. 99,8 eV Bindungsenergie erkennt man die  $2p_{3/2}$  bzw.  $2p_{1/2}$  Beiträge des Volumens. Die übrigen, zu höherer Bindungsenergie verschobenen Beiträge werden den verschiedenen Oxidationsstufen zugeordnet.  $\text{Si}^{4+}$  entspricht hier dem vollständig oxidierten  $\text{SiO}_2$  wo jedes Siliziumatom von vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Die niedrigeren Oxidationsstufen sind der Grenzschicht zwischen dem kristallinen Silizium und dem Oxid zuzuordnen. Das Rumpfelektronenspektrum kann daher verwendet werden um die Oxidschichten zu charakterisieren.

Dünne Oxidschichten sind verhältnismäßig einfach zu präparieren. Nach der Reinigung des Silizium-Wafers nach dem oben beschriebenen Verfahren kann



**Abbildung 1.15:** Rumpfelektronen-Spektrum von 15 Å SiO<sub>2</sub>/Si(111) bei einer Photonenenergie von 155 eV. Das Spektrum wurde in verschiedene Beiträge zerlegt, die dem reinen Silizium-Festkörper und den verschiedenen Oxidationsstufen zugeordnet wurden. Die Abbildung wurde [27] entnommen.

die Oberfläche im Vakuum erneut oxidiert werden. Angestrebt wird hierbei eine dünne wohldefinierte Oxidschicht, die zum Einen die Reaktivität der Oberfläche minimiert, zum Anderen aber die Leitfähigkeit nicht zu stark herabsetzen darf, so dass Photoelektronen-Spektroskopie an dieser Oberfläche noch möglich ist. Hierzu wird der Kristall bei einer Temperatur von 900 K und einem Sauerstoff-Druck von  $10^{-6}$  mbar 100 Sekunden lang oxidiert (100 L). Die so präparierte Oxidschicht ist ca. 15 Å dick und kann durch ihr Photoelektronen-Spektrum charakterisiert werden [25].



# Kapitel 2

## Experimentelle Methoden und Instrumentierung

In diesem Kapitel wird zunächst Grundsätzliches zur Physik und Technik der Photoelektronen-Spektroskopie an Oberflächen erläutert (Abs. 2.1). Anschließend wird näher auf die Gegebenheiten an der Beamline des Max-Born-Instituts an der Synchrotron-Strahlungsquelle BESSY in Berlin und die Instrumentierung der Oberflächen-Apparatur eingegangen (Abs. 2.2). Schließlich wird in Abs. 2.3 das verwendete Laser-System, ein modengelockter Pikosekunden Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser, und die Synchronisation desselben mit der Synchrotron-Strahlung (SR) erläutert.

### 2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronen-Spektroskopie nutzt den Photoeffekt um Elektronen aus dem Festkörper zu emittieren. Sie erlaubt mit gewissen Einschränkungen, die im Folgenden diskutiert werden, den direkten Zugriff zu Elektronen-Bindungsenergien. Sie ist eines der wichtigsten Hilfsmittel der Oberflächenphysik, da sie elementspezifische Untersuchungen und eine Auflösung im Impulsraum durch winkelaufgelösten Nachweis der Elektronen erlaubt.

#### 2.1.1 Der Photoeffekt

Durch die Absorption von Licht definierter Wellenlänge werden gebundene Elektronen aus der Probe in freie Zustände emittiert. Eine einfache Interpretation ist dann möglich, wenn es sich dabei in guter Näherung um einen Ein-Elektronen-Effekt handelt. Er wird dann, in Störungsrechnung erster Ordnung, quantitativ durch ein Matrixelement beschrieben, das den gebundenen Zustand  $\psi_i$ , den Dipol-Operator  $\hat{\mathbf{d}} = e\hat{\mathbf{x}}$ , den elektrischen Feldvektor  $\hat{\mathbf{E}}$  und den auslaufenden freien Zustand  $\psi_f$  enthält. Vektorielle Größen sind im Blocksatz notiert, das Dach kennzeichnet quantenmechanische Operatoren. Der gebundene Zustand  $\psi_i = \psi_{s,n,\sigma}$

wird charakterisiert durch seine Symmetrie  $s$ , den Spin  $\hat{\sigma}$  und eine weitere Quantenzahl  $n$ . Dieser ist eine Lösung der ungestörten Hamiltonschen Gleichung, die für das  $i$ -ten Elektron etwa in der *Hartree-Fock* Näherung als

$$\begin{aligned} \epsilon_i \psi_{i,\sigma_i}(\mathbf{r}) = & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \psi_{i,\sigma_i}(\mathbf{r}) \\ & + \sum_{j \neq i} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d\mathbf{r}' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{j,\sigma_j}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.1)$$

angesetzt wird [28]. Die Näherung besteht darin, dass die Vielteilchen-Wellenfunktion als ein antisymmetrisiertes Produkt von Einteilchen-Wellenfunktionen, eine so genannte *Slater*-Determinante, angesetzt wird:

$$\psi(x_1, \dots, x_n) = |\psi_i(x_j)|_{\text{Slater}}. \quad (2.2)$$

Der erste Term in Gleichung 2.1 entspricht dem freien Hamiltonian, der zweite dem Potential der Ionen-Rümpfe, der dritte dem Potential der Ladungsdichte der übrigen Elektronen und der vierte beschreibt die Austausch-Wechselwirkung. Der auslaufende Zustand  $\psi_f$  wird im einfachsten Fall durch eine ebene Welle mit Impuls  $\mathbf{k}$  beschrieben. Für die Symmetrieanalyse hingegen betrachtet man bevorzugt auslaufende Zustände definierter Symmetrie, etwa auslaufende Kugelwellen:

$$\psi_f = c_l Y_l^m(\phi, \vartheta) \cdot j_l(kr). \quad (2.3)$$

Hier ist  $c_l$  eine Normierungskonstante,  $Y_l^m$  die Kugelflächenfunktion mit Drehimpuls-Quantenzahl  $l$  und magnetischer Quantenzahl  $m$  und  $j_l$  eine sphärische Bessel-Funktion [29].

In der hier diskutierten Näherung und unter der Annahme, dass es sich um einen Ein-Photonen-Prozess handelt, gilt nun für die Photonen-Absorptionsrate bzw. die Elektronen-Emissionsrate:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \langle f | \hat{H}_{\text{ww}} | i \rangle \right|^2 \delta(\omega_i - \omega_f). \quad (2.4)$$

Diese Formel wird gewöhnlich als Fermis goldene Regel zitiert [30]. Hier geht der Wechselwirkungsoperator  $\hat{H}_{\text{ww}}$  ein, den man in führender Ordnung als  $\hat{H}_{\text{ww}} = \hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}}$  ansetzen kann. Letzteres gilt in Dipol-Näherung, also wenn die Wellenlänge des anregenden Lichtes sehr viel größer ist als die Ausdehnung der betrachteten Orbitale und enthält keine relativistischen Korrekturen.

In das Matrixelement geht außerdem der Überlapp von einlaufendem und auslaufendem Zustand ein und die  $\delta$ -Funktion stellt die Energieerhaltung sicher. Hierzu muss bei der Absorption eines Photons der Wellenlänge  $\lambda$  durch ein gebundenes Elektron der Bindungsenergie  $E_{\text{bind}}$  ein freies Elektron mit kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  emittiert werden, so dass gilt:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Ph}} - E_{\text{bind}} = \frac{hc}{\lambda} - E_{\text{bind}}. \quad (2.5)$$

Hier bezeichnet  $E_{\text{ph}}$  die Energie der anregenden Photonen,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

### 2.1.2 Ionisationsenergie

An dieser Stelle ist ein Kommentar zu den gemessenen Bindungsenergien nachzutragen. Da bei der Photoemission ein Ion zurückgelassen wird und daher Ausgangs- und Endzustand des Systems unterschiedlich viele Elektronen enthalten müssen Übergänge von einem  $N$ -Elektronen-System auf ein  $(N - 1)$ -Elektronen-System betrachtet werden. Es ergibt sich die Gleichung:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - (E_f^{*(N-1)} - E_i^N). \quad (2.6)$$

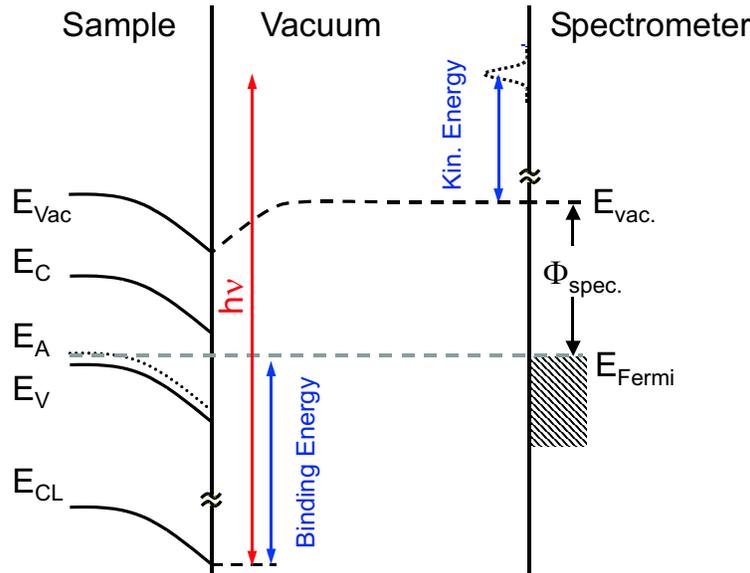
$E_f^{*(N-1)}$  bezeichnet die Energie des ionisierten angeregten  $(N - 1)$ -Teilchen Systems und  $E_i^N$  diejenige des  $N$ -Teilchen Systems im Gleichgewicht. Die Differenz  $(E_f^{*(N-1)} - E_i^N)$  ist bei bekannter Wellenlänge also über die kinetische Energie des auslaufenden Elektrons messbar, gibt aber nicht exakt die Bindungsenergie des  $N$ . Elektrons wieder, da Ion nicht notwendigerweise im relaxierten Zustand ist.

Für obige Gleichung werden in der Regel zwei Grenzfälle diskutiert. Relevant hierfür ist die Zeitskala auf der das emittierte Elektron das Feld des ionisierten Teilchens verlässt im Vergleich zu derjenige, die das Elektronensystem des ionisierten Atoms oder Moleküls benötigt, um zu relaxieren. In der so genannte *Sudden Approximation* (S. A.) wird angenommen, dass sich das freie Elektron schnell vom Ion entfernt, so dass sich die Elektronenkonfiguration der verbleibenden  $N - 1$  Elektronen auf dieser Zeitskala nur wenig ändert. In diesem Fall trägt das emittierte Elektron keine Information über den Relaxationsprozess. Der adiabatische Grenzfall hingegen tritt dann ein, wenn das Photoelektron das Wechselwirkungszentrum auf der Zeitskala der Relaxation in dem Sinne langsam verlässt, dass man davon ausgehen kann, dass sich das System aus emittiertem Elektron und relaxierendem Ion permanent im Gleichgewicht befindet. Es ist schwierig für beide Grenzfälle strikte Kriterien zu formulieren [31].

Aus der *Hartree-Fock*-Rechnung erhält man Vielteilchen-Wellenfunktionen, die es erlauben, die unrelaxierte  $(N - 1)$ -Teilchen-Wellenfunktion explizit anzugeben (Als Slater-Determinante der Wellenfunktionen der verbliebenen  $N - 1$  Elektronen). Es zeigt sich, dass obige Energiedifferenz im Rahmen der zu Grunde liegenden Näherung dann durch die negativen Einteilchen-Energien gegeben ist. Es gilt dann für die gemessene Bindungsenergie:

$$E_{\text{bind}} := h\nu - E_{\text{kin}} \stackrel{\text{(S. A.)}}{=} (E_f^{*(N-1)} - E_i^N) \stackrel{\text{(H. F.)}}{=} -\epsilon_N. \quad (2.7)$$

Das Erstere ist die Definition der Bindungsenergie und ist natürlich auch nur dann sinnvoll, wenn kein weiteres Elektron emittiert wird. Das Zweite gilt aufgrund der



**Abbildung 2.1:** Energiediagramm zur Elektronen-Spektroskopie an Halbleiter-Oberflächen.

*Sudden Approximation* und das Letztere in *Hartree-Fock*-Näherung. Dieses Resultat wird gewöhnlich als Koopmans Theorem zitiert [32, 33]. Vernachlässigt werden in dieser Näherung relativistische Effekte, wie die Spin-Bahn-Kopplung und ein Teil der Korrelations-Effekte, die durch den Ansatz einer einzigen Slater-Determinante nicht vollständig berücksichtigt werden. Für nicht zu langsame Elektronen aus Festkörper-Proben geht man aber in der Regel davon aus, dass Koopmans Theorem eine gute Näherung zur Interpretation von Photoemissionspektren darstellt [34].

### 2.1.3 Austrittsarbeit

Die in Gleichung 2.5 definierte Bindungsenergie  $E_{\text{bind}}$  verwendet als Bezugspotential das Vakuum-Niveau. Da dieses im Experiment nur schwer bestimmt werden kann, ist es insbesondere bei Metallen üblich, die Bindungsenergie auf ein anderes Niveau, beispielsweise das Fermi-Niveau, zu beziehen. Das Diagramm in Abb. 2.1 zeigt die für die Elektronenspektroskopie an Oberflächen relevanten Energien am Beispiel einer Halbleiter-Probe. Durch elektrischen Kontakt von Probe und Analysator werden die Fermi-Niveaus aneinander angeglichen.  $E_C$ ,  $E_A$ ,  $E_V$  und  $E_{CL}$  bezeichnen die energetischen Niveaus der Leitungsband-Unterkante, der Akzeptoren, der Valenzband-Oberkante und eines exemplarischen Rumpfniveaus (*core level*).  $E_{\text{Vac}}$  bezeichnet die Vakuum-Energie des Spektrometers und es gilt:  $\Phi_{\text{Spec}} = E_{\text{Vac}} - E_F$ . Die Differenz zwischen Fermi-Niveau und Vakuumniveau

bezeichnet man als Austrittsarbeit  $\Phi$ . Daraus ergibt sich die Gleichung:

$$E_{\text{kin}} + \Phi = h\nu - E_{\text{bind}}, \quad (2.8)$$

wobei  $\Phi$  die Austrittsarbeit des Analysators bezeichnet. Kennt man die Photonenenergie und die Austrittsarbeit, so kann durch Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen demnach die Bindungsenergie bestimmt werden. Das Spektrometer dient zur Bestimmung der kinetischen Energie der Elektronen, auf die Funktionsweise wird in Abschnitt 2.2.3 näher eingegangen. Die in obige Formel eingehende Austrittsarbeit ist daher diejenige des Spektrometers und nicht der Probe. Ist diese und die Energie der anregenden Photonen bekannt, so kann die Bindungsenergie bestimmt werden.

In dieser Arbeit wurden Änderungen der Bindungsenergien von Elektronen (bzgl. des Fermi-Niveaus) aufgrund der Absorption von Licht im oberflächennahen Bereich der Halbleiter-Proben untersucht. Die Ursache für diese Änderung ist die Induktion zusätzlicher Ladungsträger und damit einhergehend die Rückbiegung der Bandstruktur an der Oberfläche (s. Abb. 2.1). Es handelt sich um eine Verbiegung des gesamten elektrischen Potentials und damit auch der Austrittsarbeit der Probe. Dieser Effekt kann daher mit allen Techniken untersucht werden, die sensitiv auf Änderungen der Austrittsarbeit sind, etwa der Raster-Tunnelmikroskopie oder der Kelvin-Probe Technik [35, 36, 37, 38, 39].

Es sei aber darauf hingewiesen, dass die Änderung der Austrittsarbeit der Probe auf die Elektronenspektren im nicht schwellennahen Bereich keinen Einfluss außer der Verschiebung der gesamten kinetischen Energieskala hat. Wir messen daher die Verschiebung der kinetischen Energie von Elektronen, die aus Rumpfniveaus emittiert wurden. Die Austrittsarbeit der Probe wird hierbei zusammen mit allen Niveaus verschoben, die des Spektrometers bleibt aber unverändert. Daher kann die Verschiebung der energetischen Position des Rumpfniveaus als Verschiebung des Oberflächenpotentials interpretiert werden.

## 2.2 Beamline und Oberflächenapparatur

Fast alle in dieser Arbeit diskutierten Daten wurden an der Beamline des Max-Born-Instituts an der Berliner Synchrotron-Strahlungsquelle BESSY gemessen. Der Messplatz ist ausgelegt für kombinierte Laser- Synchrotron-Strahlungs-Experimente an Oberflächen. In den folgenden Abschnitten werden die Beamline und die daran angeschlossene Oberflächen-Apparatur vorgestellt.

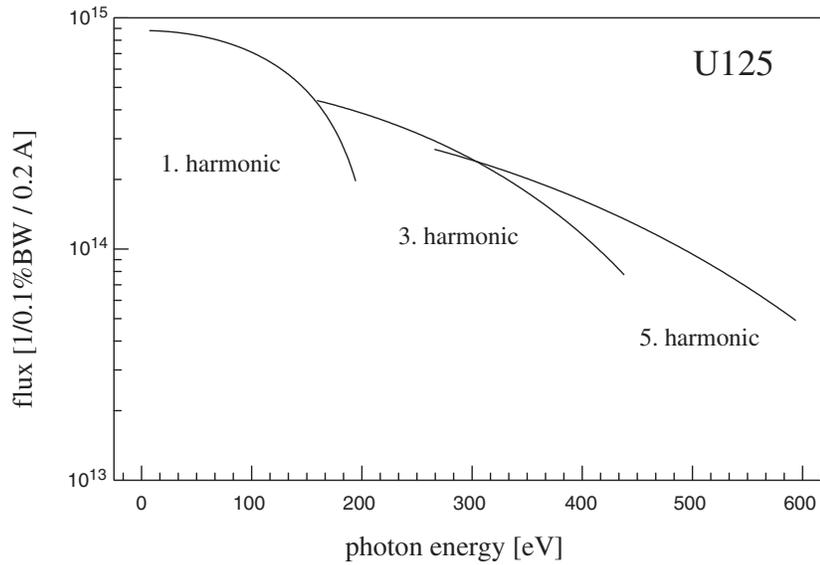
### 2.2.1 Die Beamline des Max-Born-Instituts am U125 bei BESSY

Die Beamline des Max-Born-Instituts befindet sich am Undulator U 125, der Photonenenergien im Bereich von etwa 15 bis 650 eV, je nach Einstellung des Undulator-Gaps und der verwendeten Harmonischen, zur Verfügung stellt. Synchrotron-Strahlung (SR) entsteht, wenn geladene Teilchen, etwa Elektronen, beschleunigt werden. Dies geschieht im einfachsten Fall an einem Biegemagneten. Bei relativistischen Geschwindigkeiten – die Elektronen im BESSY-Speicherring haben eine Energie von 1,7 GeV – wird die Strahlung in einem engen Konus nach vorne abgegeben. Der Öffnungswinkel ist dabei in der Größenordnung von  $\gamma^{-1}$ , wobei  $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$  der relativistische Faktor ist. Für Elektronen mit Energie  $E = e \cdot 1,7 \text{ GeV}$  ist  $\gamma = E/E_0 = 3327$  und daher  $\gamma^{-1} = 3,0 \cdot 10^{-4} \hat{=} 0,02^\circ$ .

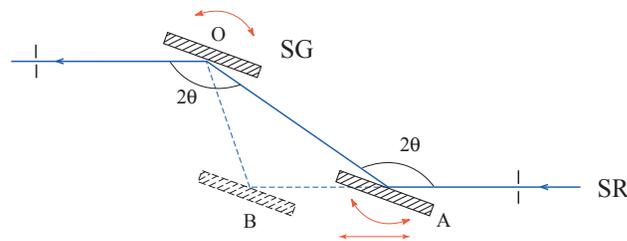
Bei einer Anordnung von gegeneinander verpolten Magneten addiert sich die an den einzelnen Biegungen emittierte Strahlung im Allgemeinen inkohärent. Ein solche Anordnung von Magneten wird als Wiggler bezeichnet. Ist die Winkelabweichung der Elektronenbahnen von der Achse kleiner oder in der Größenordnung des Öffnungswinkels des Emissionskonuses, so wird für eine bestimmte Wellenlänge und deren höhere Harmonische eine kohärente Überlagerung der emittierten Strahlung erreicht und deren Intensität steigt quadratisch mit der Zahl der Perioden. Eine solche Anordnung von Magneten in einem geraden Teilstück des Speicherrings wird als Undulator bezeichnet [40].

Der horizontale Abstand der Magnete beträgt am Undulators U-125 125 mm. Durch Änderung des senkrechten Abstands der Magnetpole, des Undulator-Gaps, kann die kohärent emittierte Wellenlänge durchgestimmt werden. Der Photonenfluss ist in Abb. 2.2 dargestellt. Aufgetragen ist der Fluss der ersten drei ungeraden Harmonischen als Funktion der Photonenenergie. Das Gap ist dabei so einzustellen, dass der Fluss bei der jeweiligen Energie maximal ist. Man erkennt, dass dieser Undulator in erster Linie für Photonenenergien von etwa 15 bis zu maximal 650 eV ausgelegt ist.

An der Beamline des Max-Born-Instituts wird ein sphärischer Gitter-Monochromator (SGM) eingesetzt. Der Monochromator arbeitet in einem Energiebereich von etwa 20 bis 170 eV. Das Design dieses Monochromators ist in Abb. 2.3



**Abbildung 2.2:** Photonen-Fluss des Undulators U125/1 für 0.2 A Ringstrom.



**Abbildung 2.3:** Prinzip des sphärischen Gitter-Monochromators. A und B sind die beiden Endanschlüsse des rotierbaren Gold-beschichteten Spiegels. O ist das Zentrum des Sphärischen Gitters (SG) und  $2\theta$  ist der Ablenk-Winkel des Synchrotron-Lichts.

dargestellt. Es basiert auf dem VIA-Prinzip (*variable include angle*). Ein planarer Spiegel wird gleichzeitig verschoben und rotiert, wobei der zentrale Stahl immer das Zentrum des Sphärischen Gitters (SG) trifft, welches ebenfalls um sein Zentrum rotiert wird. Der Vorteil dieses Prinzips besteht darin, dass der Winkel  $2\theta$  ein freier Parameter ist, der dazu benutzt werden kann, Ein- und Austrittsspalt zu fixieren.

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung eines Monochromators ist das Auflösungsvermögen (*resolving power*)

$$R = \frac{E}{\Delta E} . \quad (2.9)$$

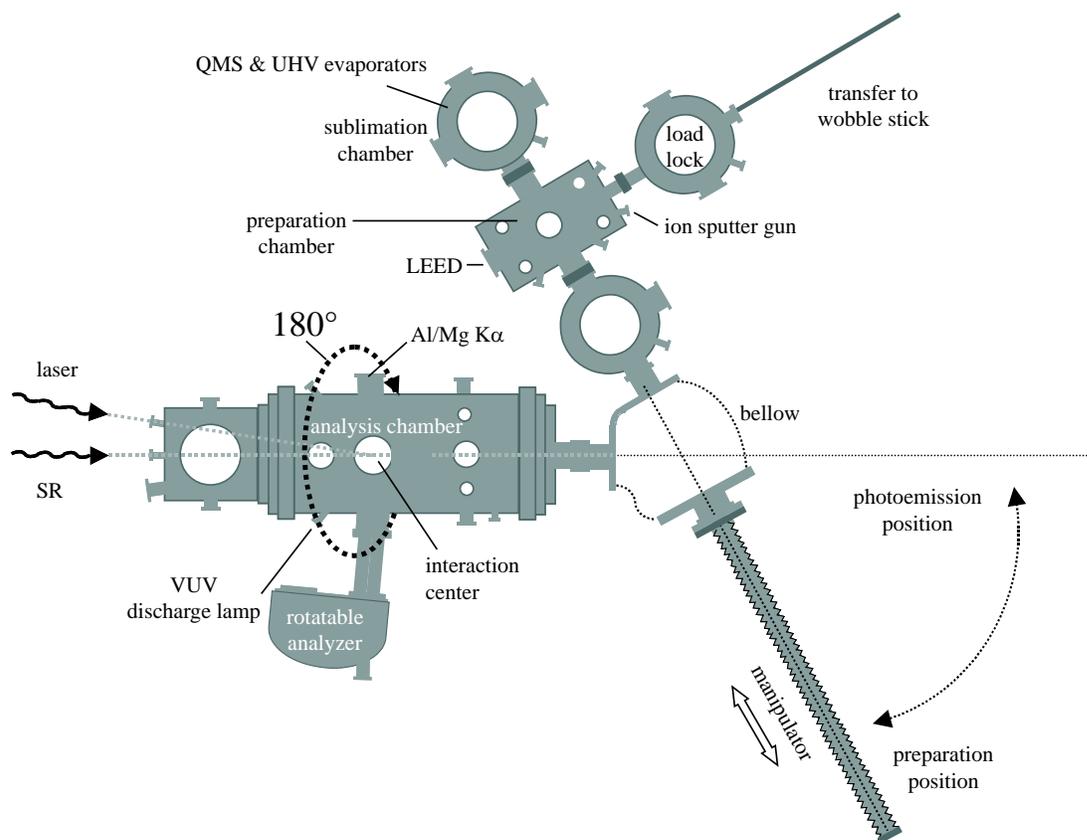
Das Auflösungsvermögen des Monochromators an dieser Beamline wurde zu mehr als 6000 bei  $E = 64 \text{ eV}$  (Helium Resonanz) bestimmt. Der Photonenfluss am Experiment bei 100 mA Ringstrom und 64 eV Photonenenergie beträgt  $4 \cdot 10^{12}$  Photonen/(s · 0,1% Bandbreite). Das monochromatisierte Licht wird vor der Oberflächen-Apparatur durch einen weiteren Gold-beschichteten toroidalen Spiegel sowohl vertikal als auch horizontal fokussiert. Die Halbwertsbreite des Synchrotron-Strahlungs-Spotts an der Probenposition beträgt 200-800  $\mu\text{m}$  vertikal, je nach Öffnung des Austrittsspalts, und 200  $\mu\text{m}$  horizontal.

Weitere Details zur Beamline sind in den Doktorarbeiten von Ramona Weber und Diana Pop ausgeführt [41, 42].

## 2.2.2 Apparatur und Instrumentierung

Die Oberflächen-Apparatur an der Beamline des Max-Born-Institutes bei BES-SY ist ausgelegt für Experimente unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV), wobei der besonderem Fokus auf kombinierten Experimenten mit Laser und Synchrotron-Strahlung liegt. Abbildung 2.4 zeigt den Aufbau der Apparatur. Sie besteht aus drei Kammern, der Präparationskammer, der Analysekammer und einer mittleren Kammer, an der der Manipulator befestigt ist. Die Kammern können durch Ventile voneinander getrennt und unabhängig gepumpt werden, sofern der Manipulator sich in der zurückgefahrenen Position befindet.

Die Präparationskammer enthält eine Argon-Sputter-Kanone (IS 2000, Vacuum Science Instruments), ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS 421, Balzers) und ein LEED (*low energy electron diffraction*)-System (ErLEED 3000D, Vacuum Science Instruments). Zusätzlich können bei Bedarf Verdampferöfen und ein Gas-Dosiersystem montiert werden. Das Massenspektrometer wurde zur Restgasanalyse und zur Überprüfung der Reinheit der dosierten Gase verwendet. Weiter befindet sich dort ein *Load Lock*, in dem bis zu drei Proben bei einem Druck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar gelagert werden können, was einen schnellen Probenwechsel ermöglicht, sofern der Probenhalter das zulässt. Dieses wurde in der vorliegenden Arbeit aber nicht verwendet.



**Abbildung 2.4:** UHV-Oberflächen-Apparatur für kombinierte Experimente mit Laser und Synchrotron-Strahlung. Der an der mittleren Kammer befestigte Manipulator kann zwischen Präparationskammer und Analysekkammer geschwenkt werden.

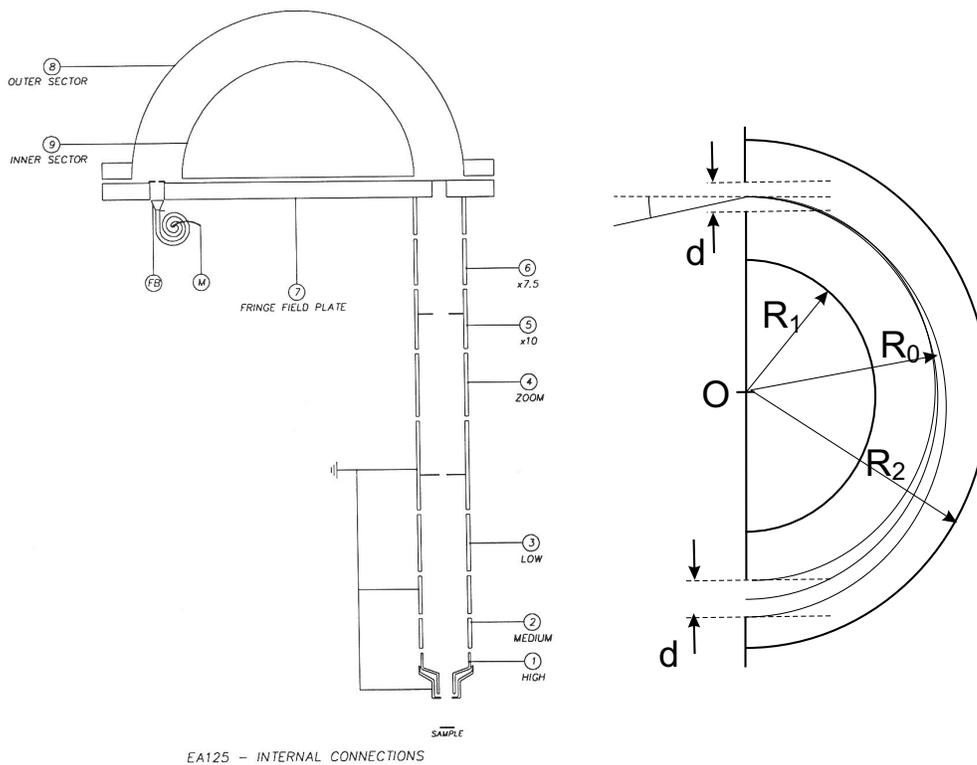
Ein horizontal montierter Manipulator ermöglicht es, die Probe von der Präparationskammer in die Analyse- kammer zu bewegen. Die Silizium-Proben werden an beiden Enden durch Molybdän-Klammern auf Molybdän-Blöcken gehalten, die elektrisch jeweils an eine Durchführung kontaktiert sind. Die Probe kann durch Widerstandsheizung bei der Präparation auf über  $1000^{\circ}\text{C}$  geheizt werden. Thermisch ist der Probenhalter durch einen Saphir an ein Reservoir angekoppelt, das mit flüssigem Stickstoff auf etwa 100 K gekühlt und durch einen coaxialen Heizdraht während der Messung auf bis zu  $150^{\circ}\text{C}$  geheizt werden kann. Die Probe kann um die Manipulatorachse frei rotiert, und um eine Achse senkrecht dazu geschwenkt werden.

Die Analyse- kammer mit einem Hintergrund-Druck von weniger als  $10^{-10}$  mbar enthält als zentrales Gerät einen Elektronen-Analysator (EA 125, Omicron), dessen Funktionsweise im folgenden Abschnitt näher beschrieben wird. Eine schnelle Photodiode, mit der sowohl sichtbares als auch UV-Licht nachgewiesen werden kann, ist auf einem eigenen Manipulator befestigt und kann anstelle der Probe ins Wechselwirkungs-Zentrum justiert werden. Sie dient zusammen mit einem Fluoreszenz-Schirm dazu, räumlichen und zeitlichen Überlapp beider Strahlungsquellen sicherzustellen. Zusätzlich kann bei Bedarf eine Röntgen-Röhre sowie eine Helium-Lampe montiert werden. Die gesamte Kammer ist zur Kompensation des Erdmagnetfeldes  $\mu$ -Metall-geschirmt.

Die Analyse- kammer kann um die Achse der einfallenden Synchrotron-Strahlung rotiert werden, was, zusammen mit den Freiheitsgraden des Manipulators, winkelaufgelöste Elektronen-Spektroskopie ermöglicht. Der Laser wird unter einem Winkel von  $7^{\circ}$  zur Einfallrichtung der Synchrotron-Strahlung durch ein Fenster eingekoppelt und mit einem Spiegel und einem Teleskop, die sich außerhalb der Kammer befinden, mit dieser überlappt und auf die Probe fokussiert. Laser und Synchrotron-Strahlung fallen in der Horizontalen ein, während die Analysator-Achse einen Winkel von  $83^{\circ}$  mit der Ausbreitungsrichtung der Synchrotron-Strahlung einschließt. Normale Emission wird daher für einen Einfallswinkel von  $83^{\circ}$  zur Proben-Normalen erreicht.

### 2.2.3 Der Elektronen-Analysator

Ein Elektronen-Analysator dient dazu, die durch Photoemission erzeugten Elektronen nach kinetischer Energie und Emissionswinkel zu filtern. Durch Scannen eines Energiebereiches ist es daher möglich, spektroskopische Information zu erhalten, also die Emissionsrate als Funktion der kinetischen Energie zu messen. Der Analysator besteht im Wesentlichen aus drei Sektionen, den elektrostatischen Eingangslinsen, einem hemisphärischen dispersiven Element und dem Detektor inklusive der Zähl- elektronik. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abb. 2.5 dargestellt [43]. Die drei Sektionen werden im Folgenden Abschnitt im Detail diskutiert.



**Abbildung 2.5:** Skizze des Elektronen-Analysators EA 125 (Omicron). Auf der linken Seite ist der gesamte Aufbau mit Linsenelementen und Hemisphärischem Analysator dargestellt, auf der rechten die Bahn der Elektronen durch den hemisphärischen Teil des Analysators.  $R_1$  und  $R_2$  bezeichnen die Radien der inneren und äußeren Hemisphäre und  $R_0$  den Radius der zentralen Bahn der Elektronen.

Das elektrostatische Linsensystem dient dazu, die emittierten Elektronen von der Probe auf den Eingangsspalt des eigentlichen Analysators abzubilden. Es setzt sich, vereinfacht ausgedrückt, aus der Eingangslinse und einer weiteren, der so genannten Zoom-Linse, zusammen. Die Eingangslinse bestimmt im wesentlichen die Abbildungs-Eigenschaften, während die Zoom-Linse für die Retardierung der Elektronen sorgt. Es sind drei Modi zum Betrieb der Eingangslinsen verfügbar, die sich durch ihre Abbildungseigenschaften unterscheiden. Im so genannten *Low Magnification*-Modus, in dem die ersten beiden Linsenelemente auf Masse liegen und das dritte Element die Elektronen retardiert, wird ein kleiner Winkelbereich von etwa  $\pm 1^\circ$  der emittierten Elektronen abgebildet. Gleichzeitig werden Elektronen aus einer verhältnismäßig großen Quell-Fläche nachgewiesen (ca. 3 mm  $\varnothing$ ). Dieser Modus erlaubt winkelaufgelöste Spektroskopie, führt aber bei einer kleinen Quell-Fläche, wie sie die Synchrotron-Strahlung erzeugt, zu verhältnismäßig geringer Transmission.

Im *High-Magnification*-Modus werden die Elektronen durch die ersten beiden Linsenelemente zunächst stark beschleunigt und anschließend retardiert. Dies führt zu einer großen Winkelakzeptanz von etwa  $\pm 8^\circ$  bei kleiner Quell-Fläche von etwa einem Millimeter. Da Synchrotron-Strahlungsquellen ohnehin gut fokussiert sind, wird so die höchste Transmission erreicht. Bei räumlich ausgedehnteren Quellen bietet dieser Modus die Möglichkeit, nur Elektronen eines beschränkten räumlichen Bereiches nachzuweisen. Der dritte Modus, in dem das erste und dritte Element auf Masse liegen und am zweiten ein retardierendes Potential angelegt ist, stellt einen Kompromiss aus Winkelauflösung und Fokussierung dar. Das zweite Linsenelement (4 bis 6 in Abb. 2.5) dient dazu, die Elektronen zu retardieren und auf den Eintrittsspalt der Hemisphären abzubilden und dabei gleiche Transmission für alle kinetischen Energien, also unabhängig von der Retardierung, sicherzustellen.

Die eigentliche Energie-Filterung findet im hemispheärischen Teil des Analysators statt. Liegt zwischen innerer und äußerer Hemisphäre eine Spannung  $V_{1,2}$  an, so entsteht zwischen ihnen ein elektrisches Feld das proportional zu  $1/R^2$  ist und die Elektronen bewegen sich dort auf Kepler-Bahnen. Tritt ein Elektron tangential mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  auf der mittleren Kreisbahn durch den Analysator, so bleibt es auf dieser, sofern gilt:

$$eV_{1,2} = E_{\text{kin}} \cdot \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right). \quad (2.10)$$

Hier ist  $V_{1,2} = V_2 - V_1$ , wobei  $V_1$  und  $V_2$  die an der Hemisphäre mit Radius  $R_1$  bzw.  $R_2$  angelegten Potentiale sind (siehe Abb. 2.5). Möchte man, dass Elektronen der Energie  $E_{\text{pass}}$  den Analysator auf der mittleren Bahn durchlaufen, so müssen die Spannungen

$$V_1 = E_{\text{pass}} \cdot \left( 2 \frac{R_0}{R_1} - 1 \right) \quad \text{und} \quad V_2 = E_{\text{pass}} \cdot \left( 2 \frac{R_0}{R_2} - 1 \right) \quad (2.11)$$

an innerer und äußerer Hemisphäre angelegt werden. Man bezeichnet  $E_{\text{pass}}$  daher als Passenergie. Die Potentiale beziehen sich auf das Potential des Eintritts- und Austritts-Spalts, das so genannte Retardierungs-Potential  $V_R$ . Diese ist so zu wählen, dass die Elektronen, die nachgewiesen werden sollen und bei der Photoemission mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  erzeugt werden, den Analysator mit der Energie  $E_{\text{pass}}$  durchlaufen und alle anderen Energien herausgefiltert werden, explizit bedeutet das:  $eV_R = E_{\text{kin}} - E_{\text{pass}}$ . Elektronen größerer kinetischer Energie werden nach außen und solche kleinerer Energie nach innen abgelenkt.

Am Ende des hemisphärischen Teils befinden sich fünf Channeltrons, so dass mehrere Energien parallel nachgewiesen werden. Für die Energieauflösung des Analysators gilt in guter Näherung [43]:

$$\Delta E = E_{\text{pass}} \cdot \left( \frac{d}{2R_0} + \alpha^2 \right). \quad (2.12)$$

Hier ist  $d$  der Mittelwert aus der Größe des Eintritts- und Austritts-Spaltes,  $R_0$  der mittlere Radius der Bahn und  $\alpha$  der halbe Winkel der in den Analysator einlaufenden Elektronenbahnen (siehe Abb. 2.5).

Die Besonderheit des 180° hemisphärischen Analysators ergibt sich aus der zweidimensionalen Fokussierung im Winkel durch das kugelsymmetrische Potential, die einen verhältnismäßig großen Raumwinkel auf den Detektor abbildet und dadurch hohe Transmission bei guter Energieauflösung sicherstellt. Die Winkel-Fokussierung führt auch zum Wegfall des Terms erster Ordnung in  $\alpha$  in der Formel 2.12, die eine Besonderheit dieses Konzepts darstellt. Für den EA 125 hat man  $R_0 = 125 \text{ mm}$  und  $\alpha = 3^\circ$ . Als Eintritts-Spalt kann man Blenden mit Radius 1, 2 oder 6 mm wählen und als Austrittsspalte vor den Channeltrons kann man  $1 \times 12 \text{ mm}^2$ ,  $4 \times 12 \text{ mm}^2$  oder eine große Öffnung für alle fünf wählen, die effektiv einem Austrittsspalt von etwa 6 mm, der durch die Breite des Channeltrons gegeben ist, entspricht. Bei 5 eV Passenergie und einer effektiven Spaltgröße von 5 mm erhält man aus obiger Formel eine Energieauflösung von  $\Delta E \simeq 110 \text{ meV}$ .

Bei der Photoelektronen-Spektroskopie betreibt man den Analysator in der Regel mit fester Passenergie und variiert die kinetische Energie indem man das Retardierungs-Potential anpasst. In diesem Modus ist die Auflösung über das Spektrum konstant, da diese nur von der Passenergie abhängt. Außerdem spielt das Linsensystem hier eine wichtige Rolle, da es sicherstellen muss, dass der detektierte Winkel- und Flächenbereich sowie die Transmission zum Analysator durch die Retardierung möglichst wenig beeinflusst werden. Dieser Modus wird auch als *Fixed Analyzer Transmission* (FAT) bezeichnet, obwohl die Transmission  $T$  durchaus auch von der kinetischen Energie abhängt. Über einen weiten Energiebereich gilt in guter Näherung:

$$T \propto \frac{E_{\text{pass}}^2}{E_{\text{kin}}}, \quad (2.13)$$

was für den EA 125 auch explizit demonstriert wurde [44].

Alternativ kann der Analysator im einem Modus mit festem Retardierungs-Verhältnis (*fixed retarding ratio* (FRR)) betrieben werden. Hier wird die Retardierung sowie die Passenergie kontinuierlich variiert, wobei das Retardierungs-Verhältnis  $R = E_{\text{kin}}/E_{\text{pass}}$  konstant gehalten wird. In diesem Modus ist sowohl die Transmission als auch die Auflösung proportional zur kinetischen Energie, der untersuchte Flächen- und Winkelbereich bleibt aber in guter Näherung über das Spektrum konstant.

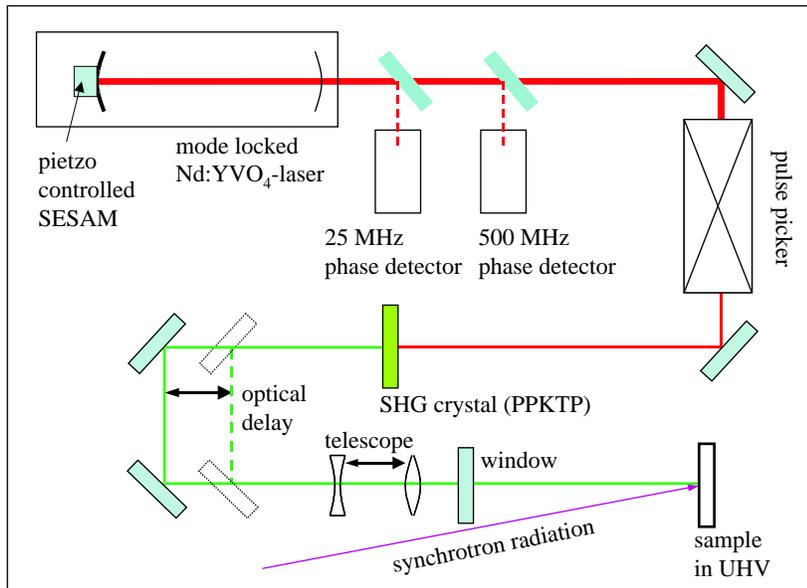


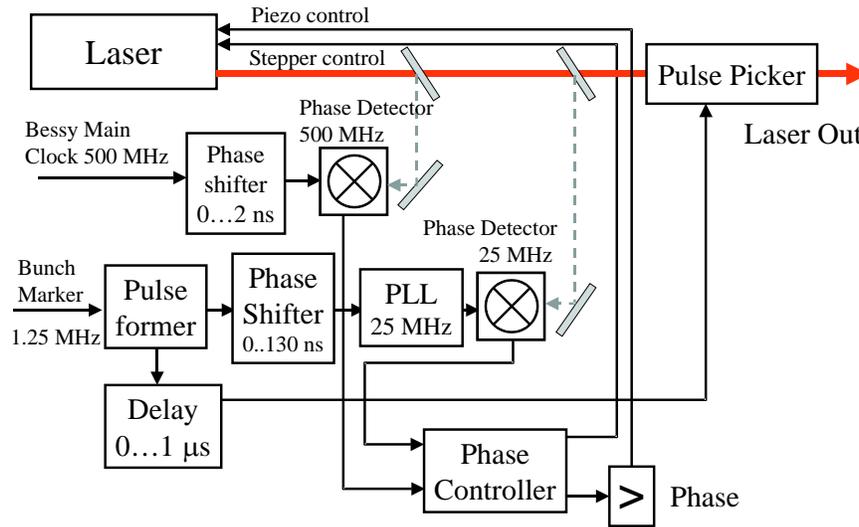
Abbildung 2.6: Schematische Skizze zum Laser-Aufbau.

## 2.3 Lasersystem und Synchronisation (SFG)

Für die zeitaufgelöste *Pump-Probe*-Spektroskopie wurde an der Beamline des Max-Born-Institutes ein spezielles Lasersystem aufgebaut. Die besondere Herausforderung besteht in diesem Fall darin, dass zwei unabhängige Quellen, der Laser-Oszillator und das Licht aus dem Speicherring, aufeinander synchronisiert werden müssen.

Beim Lasersystem handelt es sich um einen Dioden-gepumpten Pikosekunden-Laser der Firma Time-Bandwidth Products (GE-100-1064-VAN). Das System verwendet als aktives Element einen Nd:YVO<sub>4</sub>-Kristall (Neodym-Vanadat) und ist passiv modengekoppelt unter Verwendung eines sättigbaren Halbleiter-Absorber-Spiegels (SESAM). Wir bezeichnen das System im Folgenden als Vanadat-System. Die Modenkopplung beruht darauf, dass natürliche Fluktuationen des Lasers durch den sättigbaren Absorber verstärkt werden, wodurch sich ein gepulstes Laserfeld aufbaut, dessen Puls-Rate durch die Länge des Resonators bestimmt wird. Das System erzeugt Laser-Pulse von typisch 14 ps Länge mit einer Wiederholrate von 25 MHz, die sich aus der Länge des Resonators von etwa sechs Metern ergibt.

Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Übersicht über den Laseraufbau. Die Synchronisation des Laser-Systems mit der ebenfalls gepulsten Synchrotron-Strahlung wird durch den Einbau eines Piezo-getriebenen Spiegels und eines Schrittmotors zur Kontrolle der Resonator-Länge ermöglicht. Ein kleiner Teil des Lichtes wird ausgekoppelt und dient als Kontrollsignal für die Phasendetektoren. Durch einen Pulspicker (Quantum Technology, Florida, USA) wird die



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der Elektronik zur Synchronisation des Laser-Systems.

Wiederholrate des Lasers von 25 MHz auf 1,25 MHz reduziert, was der *Single-bunch*-Rate entspricht. Das infrarote Licht (1064 nm) wird auf einen KTP-Kristall (Cobolt, Stockholm, Schweden) fokussiert, um die zweite Harmonische (532 nm) zu erzeugen. KTP steht für  $\text{KTiOPO}_4$ . Es handelt sich um einen antireflexionsbeschichteten, periodisch gepolten Kristall (PPKTP), der bei einer konstanten Temperatur von ca.  $70^\circ\text{C}$  gehalten wird. Auf diese Weise wird eine Effizienz von ca. 50% erreicht. Durch einen optischen Verschiebetisch (*Delaystage*) kann die Verzögerung zwischen Laser und Synchrotron-Strahlung auf Pikosekunden-Skala eingestellt werden. Ein Teleskop, das sich vor dem Fenster der Vakuumkammer befindet, dient der Fokussierung des Laser-Lichts auf die Probe. Der Abstand von der letzten Linse bis zur Probe beträgt circa 60 cm.

Die Synchronisations-Elektronik (s. Abb. 2.7) ermöglicht es nun, das System mit einem elektronischen Signal, das phasenstarr zur Synchrotron-Strahlung ist, zu synchronisieren. Hierzu stehen zwei Signale zur Verfügung: Der so genannte *Bunchmarker* mit einer Frequenz von 1,25 MHz, die der Umlaufzeit der Elektronenpakete im Speicherring entspricht, und die so genannte *Main Clock* mit 500 MHz, die dem Abstand zweier Elektronen-Pakete im Ring unter *Multibunch*-Bedingungen entspricht. Das 500 MHz Signal ist in Frequenz und Phase starr zu den Hochfrequenz-Kavitäten im Speicherring. Das 1,25 MHz Signal wird daraus durch einen digitalen Teiler erzeugt.

Durch die Phasendetektoren wird das periodische Signal des Lasers mit dem Synchronisations-Signal verglichen. Der Phasen-Fehler wird an die Phasen-Controller Einheit weitergeleitet, die den Piezo im Laser-Oszillator steuert. Hier kommt zunächst der 25 MHz Phasen-Controller zum Einsatz, der die 20. har-

monische des *Bunchmarkers* mit dem 25 MHz-Signal des Lasers aus dem ersten Phasen-Detektor vergleicht. Diese *Feedback-Loop* stellt sicher, dass die Laser-Pulse relativ zum *Bunchmarker* und damit auch relativ zu den Synchrotron-Strahlungs-Pulsen unter *Singlebunch*-Bedingungen in der Phase fixiert sind.

Der zweite Phasen-Detektor vergleicht die 20. Harmonische der Pulsfrequenz des Lasers mit dem Signal der *Main Clock* (500 MHz) und gibt ebenfalls ein Signal an den Phasen-Controller aus. Ist die Synchronisation auf das 25 MHz-Signal hinreichend stabil, so wird automatisch auf den schnellen Phasendetektor umgeschaltet. Aufgrund des Ausgangssignals des schnellen Phasendetektors konnte die Synchronisations-Genauigkeit auf etwa fünf Pikosekunden abgeschätzt werden, was für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente ausreichend ist, da die erreichbare Zeitaufösung ohnehin durch die Länge der Synchrotron-Strahlungs-Pulse von etwa 30 bis 60 Pikosekunden limitiert ist.

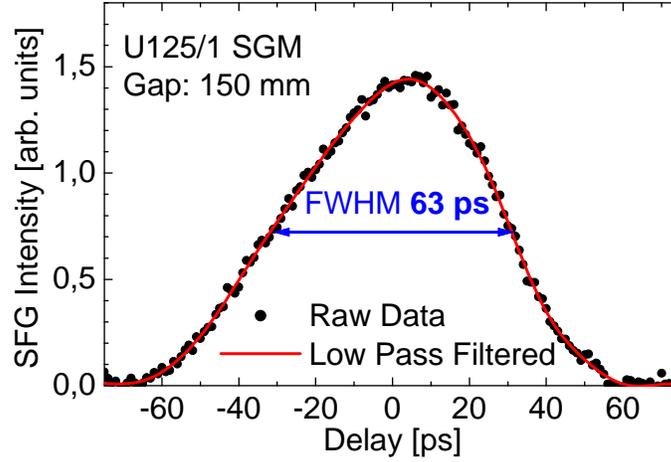
Um die Wiederholrate des Lasers der der Synchrotron-Strahlung unter *Singlebunch*-Bedingungen anzugleichen kommt ein *Pulspicker* zum Einsatz. Es handelt sich um eine Pockels-Zelle, die sich den Kerr-Effekt zu Nutze macht, um jeweils einen von 20 Laser-Pulsen zum Experiment weiterzuleiten. Das Eingangssignal hierzu wird aus dem *Bunchmarker*-Signal generiert und kann elektronisch in einem Bereich zwischen null und einer Mikrosekunde variiert werden, um einen der Laser-Pulse auszuwählen. Durch zwei weitere Phasenschieber kann sowohl das 500 MHz Signal der *Main Clock* als auch das 25 MHz Referenz-Signal in der Phase geschoben werden. Diese Kombination ermöglicht es, jede Verzögerung zwischen null und 800 Nanosekunden zwischen Laser und Synchrotron-Pulsen einzustellen.

Die tatsächlich mögliche Zeitaufösung und die Genauigkeit der Synchronisation wurde durch eine Autokorrelations-Messung bestimmt. Hierzu wurde weißes Licht aus der Beamline ausgekoppelt und in einem BBO-Kristall mit der Fundamentalen des Lasers gemischt. Die Fundamentale und die zweite Harmonische des Lasers wurden durch einen Filter ausgeblendet und das verbleibende Signal durch einen *Photomultiplier* nachgewiesen. Die Verzögerung zwischen Laser und Synchrotron-Licht wurde durch eine *Delaystage* variiert. In Abbildung 2.8 ist das Autokorrelations-Signal gegen die Verzögerung aufgetragen.

Die Messung beruht darauf, dass das Summenfrequenz-Signal proportional zum Produkt der Intensitäten beider Signale ist. Ist  $I_L$  die Intensität des Lasers und  $I_{SR}$  die des weißen Synchrotron-Lichtes, so gilt für das Summenfrequenz-Signal  $I_{SF}$ :

$$I_{SF} \propto I_L^2 + 2I_L I_{SR} + I_{SR}^2 . \quad (2.14)$$

Der erste Term hat die Wellenlänge der zweiten Harmonischen des Lasers und kann durch einen Filter ausgeblendet werden, der zweite Term enthält das Autokorrelations-Signal und der dritte Term kann vernachlässigt werden, wenn  $I_{SR} \ll I_L$ . Wir beobachten eine Halbwertsbreite (FWHM: *full width at half maximum*) der Kreuzkorrelation  $\tau_x$  von 63 ps. Mit einer Streak-Kamera wur-



**Abbildung 2.8:** Summenfrequenz-Signal aus weißem Synchrotron-Licht und der Fundamentalen des Vanadat Laser-Systems.

den die Pulsbreite der Synchrotron-Strahlungs-Pulse  $\tau_{\text{sr}}$  in einer unabhängigen Messung auf 50-60 ps, abhängig vom Ringstrom, bestimmt. Zur Breite der Kreuzkorrelations-Kurve tragen zwei weitere Anteile bei, die Breite der Laserpulse  $\tau_{\text{Laser}}$  und der *Jitter* der Synchronisation  $\tau_{\text{sync}}$ . Es ist:

$$\tau_x = \sqrt{\tau_{\text{sr}}^2 + \tau_{\text{Laser}}^2 + \tau_{\text{sync}}^2}. \quad (2.15)$$

Die Pulsdauer des Lasers wurde zu 14 ps bestimmt. Aus der angegebenen Formel lässt sich also im Prinzip der *Jitter* der Synchronisation abschätzen. Aufgrund der Tatsache, dass die Breite der Synchrotron-Strahlungs-Pulse nicht sehr genau bekannt ist, hat eine solche Abschätzung aber keinen großen Wert ( $\tau_{\text{sync}} \leq \sqrt{63^2 - 50^2 - 14^2} \text{ ps} = 35 \text{ ps}$ ). Es lässt sich aber festhalten, dass bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen die Zeitauflösung durch die Breite der Synchrotron-Strahlungs-Pulse begrenzt ist.

Der Synchronisations-*Jitter* sowie die Länge der Laser-Pulse spielen erst dann eine Rolle, wenn Synchrotron-Strahlungs-Pulse von weniger als etwa 20 ps, wie das erst kürzlich im so genannten *low-alpha mode* demonstriert wurde, zur Verfügung gestellt werden. Projektiert sind mit einem neuen Laser-System, das derzeit in Betrieb genommen wird, Puls-Längen von etwa 100 fs und ein *Jitter* der Synchronisation von weniger als einer Pikosekunde. Wird diese Spezifikation erreicht, so wäre selbst unter *low-alpha*-Bedingungen wiederum die Zeitauflösung durch die Synchrotron-Strahlungsquelle limitiert.

# Kapitel 3

## Messmethoden für kombinierte Experimente mit Laser und Synchrotron-Strahlung

### 3.1 Übersicht über Experimente mit Laser und Synchrotron-Strahlung

In den vergangenen Jahrzehnten wurden große Fortschritte in der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Laserspektroskopie im Bereich des sichtbaren und des nahen Infrarot erzielt. Laserspektroskopie wurde erfolgreich zur Bestimmung von Lebensdauern von elektronischen Zuständen und Molekülschwingungen eingesetzt. Das Anliegen, die experimentellen Möglichkeiten in Richtung höherer Photonenenergie zu erweitern, führte in den vergangenen Jahren zu einer Reihe unterschiedlicher Ansätze. Hier sei vor allem die Erzeugung höherer Harmonischer in Festkörpern erwähnt, mit der heute bis zu 166 nm (7,4 eV, 5. Harmonische eines Ti:Saphir-Lasers) erreicht werden können. Diese Methode stößt an ihre Grenzen, da die meisten Festkörper und insbesondere die gängigen optisch nichtlinearen Kristalle in diesem Bereich sehr geringe Transparenz aufweisen. Noch höhere Energien werden durch die Erzeugung höherer Harmonischer in Plasmen sowie durch Röntgen-Laser erzielt [45, 46].

Einen anderen viel versprechenden Ansatz bietet die Kombination von Synchrotron-Strahlung mit Lasern. Synchrotron-Strahlung (SR) ist in einem weiten Energiebereich vom Infrarot bis hin zu vielen keV verfügbar und vergleichsweise einfach durchstimmbare. Sie bietet hohe Brillanz und Pulsdauern im Pikosekunden-Bereich. Eines der ersten Experimente mit kombinierter Laser und Synchrotron-Strahlung wurde von Saile und Mitarbeitern 1980 am Speicherring DESY in Hamburg durchgeführt [47]. Hier wurde die Synchrotron-Strahlung zur Anregung von kondensiertem Krypton und der Laser zur Photoemission der angeregten Elektronen eingesetzt. Nachgewiesen wurde der Gesamtstrom der

emittierten Ladungsträger (*total yield*) als Funktion der Energie der anregenden Synchrotron-Strahlung. Die Messung des Zwei-Photonen-Emissionsstroms erfolgte zeitintegriert. In einer weiteren Arbeit wurden Bandlücken kondensierter Edelgase untersucht [48].

1982 wurde von Salaneck und Mitarbeitern erstmals über Photoelektronen-Spektroskopie an optisch angeregten Zuständen in der Bandlücke von *trans*-Polyacetylen berichtet [49]. Zur Anregung wurden Laser-Systeme mit 10 ns bzw. 10  $\mu$ s Pulslänge und einer Wiederholrate von einigen Herz verwendet. Der Nachweis erfolgte unter Verwendung einer Helium-Lampe, wobei das Signal unter Verwendung einer Tor-Schaltung (*gate*) über circa eine Millisekunde integriert nachgewiesen wurde. Eberhardt und Mitarbeiter untersuchten 1982 die Dynamik von elektronischen Zuständen mit Hilfe von winkelaufgelöster Photoemission an Silizium [50]. Verwendet wurde hierzu ein gepulster Nd:YAG-Laser und es wurde sowohl Veränderungen im Valenzband als auch ein Satelliten-Peak im Si 2p Rumpfelektronen-Spektrum beobachtet.

Long und Mitarbeiter setzten Synchrotron-Strahlung und gepulste Laser mit 5-20 ns Pulslänge und einer Wiederholrate von 6 kHz zur Untersuchung der Raumladungs-Dynamik an Si(111)-Oberflächen durch zeitaufgelösten Nachweis der Oberflächen-Photospannung [51] ein. Daneben untersuchten sie die photochemische Dekomposition, die Reduzierung der Breite der Rumpfelektronen-Spektren und Laser-angeregte Oberflächen-Zustände von GaAs(100) durch zeit- und winkelaufgelöste Elektronenspektroskopie [52, 53]. Die Experimente wurden an der *National Synchrotron Light Source* in Brookhaven, USA durchgeführt. In neueren Arbeiten wurde von derselben Gruppe die Dynamik von angeregten C<sub>60</sub>-Molekülen und photopolymerisiertem C<sub>60</sub> untersucht [54, 55]. Die Zeitauflösung dieser Experimente lag bei etwa 0.5 ns, begrenzt durch die Pulslänge der Synchrotron-Strahlung.

Kamada und Mitarbeiter untersuchten Oberflächen-Photospannung an GaAs-Oberflächen [56, 57, 10, 58]. Verwendet wurde ein mit dem Speicherring (UVSOR *facility*, Okazaki, Japan) synchronisierter Ti:Saphir-Laser mit einer Wiederholrate von 91 MHz sowie ein verstärktes System mit 10 kHz Wiederholrate (Coherent Mira 900-F & RegA) zur Anregung und typisch 100 eV Synchrotron-Licht zum Nachweis der Photospannung. Die Zeitauflösung dieser Experimente war durch die Länge der Synchrotron-Strahlungs-Pulse von etwa einer Nanosekunde limitiert.

Marsi und Mitarbeiter verwenden einen *Pump-Probe*-Aufbau an der Synchrotron-Strahlungsquelle ELETTRA in Triest für Untersuchungen zur Oberflächen-Photospannung verschiedener Halbleiter-Oberflächen. Hierzu wurde das Licht eines Freien-Elektronen-Lasers (FEL) der ersten Generation und Synchrotron-Strahlung eingesetzt [59, 60, 61, 62, 63]. Beide Quellen sind von Natur aus synchronisiert. Der FEL ist eine durchstimmbare Lichtquelle und wurde bei einer Wellenlänge von typisch 350 nm betrieben. Die mittlere Leistung betrug etwa 10 mW bei einer Periode von 120 ns (8,3 MHz). Die Zeitauflösung der Experimente

lag bei etwa 300 ps und war durch die Pulslänge der Synchrotron-Strahlungs-Pulse limitiert.

Von verschiedenen Gruppen wurde kombinierte Synchrotron-Strahlung und Laser auch für zeitaufgelöste Röntgen-Beugungs und Fluoreszenz-Experimente verwendet. Reis und Mitarbeiter konnten eine Methode zur Verfolgung einer angeregten akustischen Phononen-Mode demonstrieren, wobei der Laser diese anregt und mit der Synchrotron-Strahlung die Strukturänderung zeitaufgelöst nachgewiesen wurde [64]. Die Experimente wurden an der *Advanced Photon Source* am *Argonne National Laboratory*, USA durchgeführt und erreichen eine Zeitauflösung von etwa 100 ps. Chen und Mitarbeiter verwendeten zeitaufgelöste Röntgen-Absorption, um die transiente Änderung von Molekülstrukturen und Photochemische Reaktionen nach Laser-Anregungen zu untersuchen [65, 66, 67]. Die Experimente wurden ebenfalls an der *Advanced Photon Source* durchgeführt. Zur Anregung wurde ein Laser-System mit 1-2 kHz Wiederholrate verwendet. Das Röntgen-Fluoreszenz-Signal wurde energieaufgelöst nachgewiesen, um chemische Selektivität zu erhalten. Die Zeitauflösung der Experimente war durch die Synchronisations-Elektronik auf etwa 100 ps beschränkt.

## 3.2 *Pump-Probe*–Elektronen-Spektroskopie

Wie bereits erwähnt, ist das zentrale Thema dieser Arbeit die zeitaufgelöste Elektronen-Spektroskopie an Oberflächen, wobei ein gepulster Laser zur Anregung und Synchrotron-Strahlung zur Emission gebundener Elektronen aus der Probe verwendet werden. Da beide Lichtquellen zeitlich gegeneinander verschoben werden können spricht man bei diesem Versuchsaufbau von einem Anregungs-Abfrage (*pump-probe*) Experiment. Da beide Lichtquellen unabhängig sind und daher insbesondere unterschiedliche Wellenlängen haben spricht man auch von Zwei-Farben Zwei-Photonen Photoemission (*two-color two-photon photoemission* 2C-2PPE). Durch Energie- und winkelaufgelösten Nachweis der Photoelektronen kann so Information über lokale angeregte Zustände sowie kollektive Veränderungen der elektronischen Struktur gewonnen werden.

Zwei-Farben Zwei-Photonen Photoemission wurde erfolgreich mit Lasern demonstriert. Hier dient in der Regel die Fundamentale oder zweite Harmonische eines Titan-Saphir-Lasers als Anregungspuls und die dritte oder vierte Harmonische als Abfragepuls. Mit dieser Technik wurden Bildladungs-Zustände von Metallen und Oberflächenzustände von reinen Halbleiter-Oberflächen und Adsorbaten untersucht [68, 69, 70, 71].

Die laserbasierten Experimente sind aber grundsätzlich limitiert durch die relativ geringe zur Verfügung stehende Energie der Probe-Photonen. Diese ermöglicht es in der Regel nicht, die nicht-angeregten Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus gleichzeitig mit den angeregten nachzuweisen. Nur die durch den Anregungspuls angeregten schwach gebundenen Elektronen in transienten

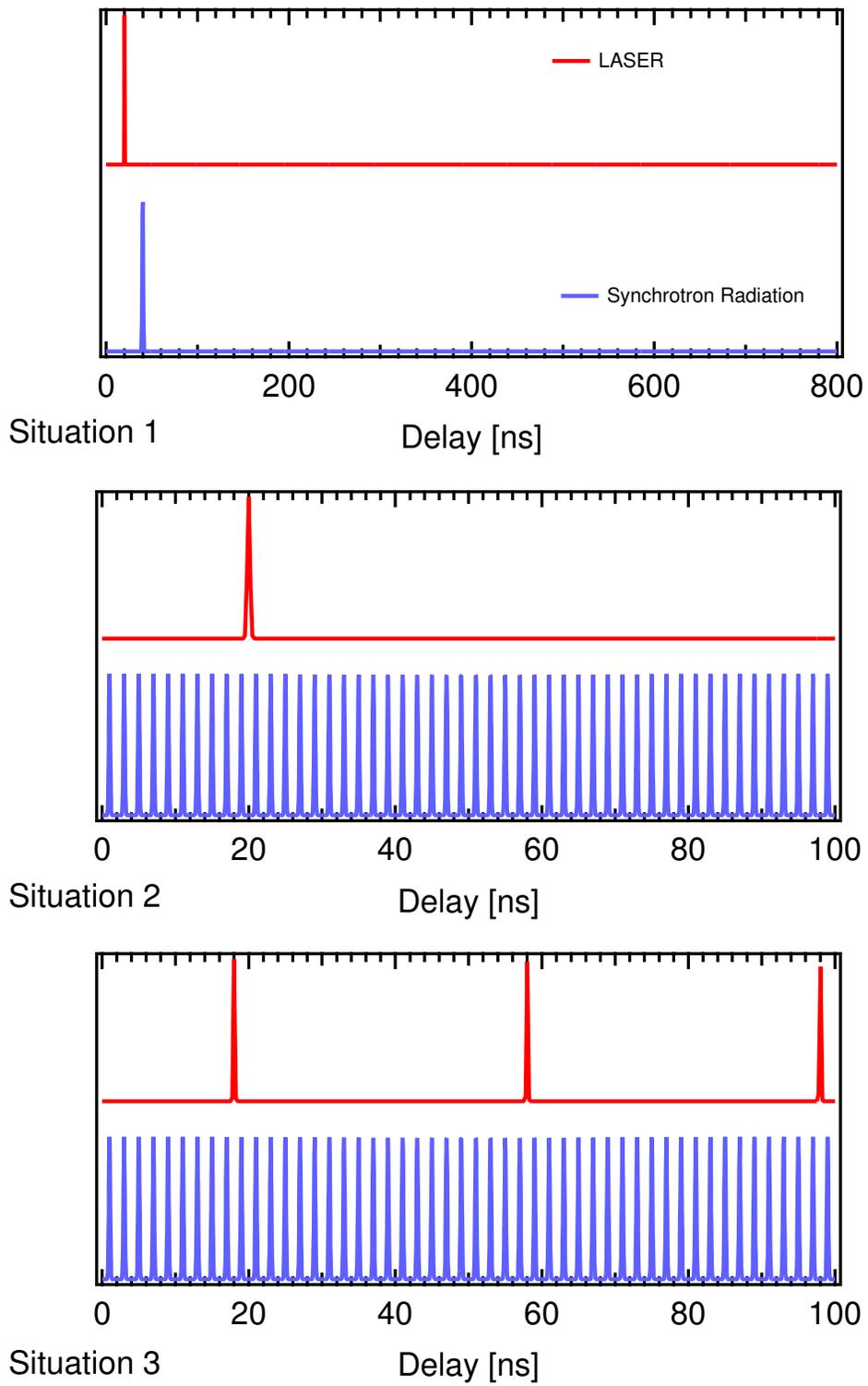
Zuständen können durch den Abfragepuls emittiert werden. Dies ermöglicht zwar auf der einen Seite eine Messung, die weitgehend frei von Ein-Photonen-Untergrund ist, führt aber auf der anderen Seite zu der Einschränkung, dass nicht der volle Impuls-Raum abgebildet werden kann.

Aufgrund von Abschirm-Effekten bei der Photoemission ist es allerdings schwierig solche schwellennahen Spektren zu interpretieren und es kann zudem durch winkelaufgelösten Nachweis solch langsamer Elektronen nur ein Teil der Brillouin-Zone abgebildet werden. Derartige Überlegungen lassen es attraktiv erscheinen, Synchrotron-Strahlung als Abfrage-Puls anstelle der höheren harmonischen eines Lasers zu verwenden. Diese ermöglicht es, Elektronen nahezu beliebig hoher Energie zu emittieren und dadurch nicht nur durch winkelaufgelöste Photoemission an angeregten Zuständen Bandstrukturen zu bestimmen, sondern ermöglicht beispielsweise auch hochaufgelöste Rumpfelektronen-Spektroskopie elektronisch angeregter Systeme.

Eine zusätzliche Herausforderung ergibt sich dabei durch die unterschiedlichen Wiederholraten beider Quellen. Das in dieser Arbeit verwendete Laser-System hat eine Wiederholrate von 25 MHz, die durch einen *Pulspicker* auf 1,25 MHz reduziert werden kann. Der Speicherring wird in zwei unterschiedlichen Modi betrieben, dem so genannten *Singlebunch*-Modus mit nur einem Elektronen-Paket im Ring und einer Wiederholrate von 1,25 MHz und dem *Multibunch*-Modus mit etwa 350 Elektronen-Paketen im Ring und einer Wiederholrate von 500 MHz. (Der Ring ist im *Multibunch*-Modus nicht vollständig gefüllt sondern hat eine Auslasslücke von ca. 100 ns.)

Aus diesen Randbedingungen ergeben sich drei unterschiedliche Situationen für die hier vorgestellten Messungen, die in Abb. 3.1 skizziert sind. Situation eins ergibt sich bei Experimenten mit dem 1,25 MHz Laser-System unter *Singlebunch*-Bedingungen. Hier wird die Zeit-Information ausschließlich durch die Verzögerung zwischen Laser- und Synchrotron-Strahlung kontrolliert, das Photoemissions-Signal kann daher zeitintegriert nachgewiesen werden. Situation zwei ergibt sich mit dem selben Laser-System unter *Multibunch*-Bedingungen und Situation drei mit dem 25 MHz System ebenfalls unter *Multibunch*-Bedingungen. In Situation zwei und drei muss das Photoemissions-Signal zeitaufgelöst nachgewiesen werden, um das Signal der verschiedenen Abfrage-Pulse voneinander zu trennen. Hierauf wird im Detail im Abschnitt 3.3 eingegangen.

Die Verzögerung zwischen beiden Lichtquellen kann grundsätzlich auf zwei unterschiedlichen Wegen kontrolliert werden: Elektronisch, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, und optisch durch einen Verschiebetisch (*Delaystage*). Vorteil der elektronischen Verzögerung ist, dass hier der räumliche Überlapp beider Lichtquellen auf der Probe nicht berührt wird. Auf der anderen Seite ist die Ansteuerung noch verhältnismäßig kompliziert und wurde bisher nicht automatisiert. Daher wurde für die Messungen des Anstiegs-Verhaltens auf Pikosekunden-Zeitskala die *Delaystage* eingesetzt. Mit dieser konnte ein Zeitbereich von 4 ns in Schritten von 10 ps abgedeckt werden.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Mess-Situationen bei den Experimenten mit Laser und Synchrotron-Strahlung.

### 3.3 *Pump–Multiple–Probe*–Spektroskopie

Ein großer Teil der in dieser Arbeit diskutierten Daten wurde gleichzeitig zeit- und energieaufgelöst gemessen. Wie im vorigen Abschnitt erläutert, ist die verwendete Technik immer dann von Interesse, wenn mit unabhängigen Lichtquellen unterschiedlicher Wiederholrate Experimente durchgeführt werden. Wir bezeichnen diese Technik als *Pump–Multiple–Probe*–Spektroskopie. Sie wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

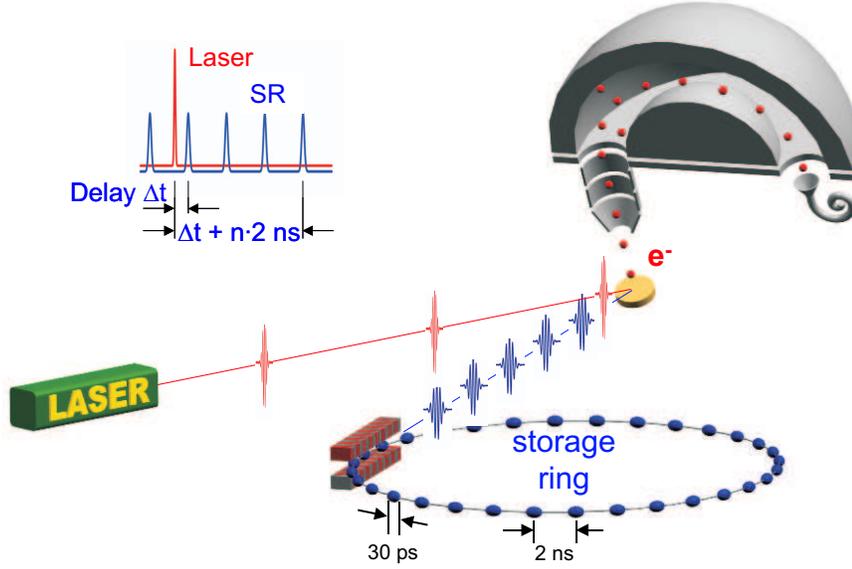
#### 3.3.1 Problematik und Konzeption

Eine wesentliche Problematik bei Experimenten mit zwei unabhängigen Lichtquellen besteht in der unterschiedlichen Wiederholrate derselben. Während die Wiederholrate verbreiteter Laser-Systeme von wenigen Herz bis hin zu etwa 100 MHz reicht ist das Licht aus dem BESSY-Speicherring unter *Multibunch*-Bedingungen, wie auch bei den meisten anderen Synchrotron-Strahlungs-Quellen, mit einer Frequenz von 500 MHz gepulst. Darüber hinaus sind für viele Experimente hohe Anregungsdichten erforderlich, die nur durch verstärkte Laser-Systeme mit niedrigerer Wiederholrate erreicht werden können.

Diese Überlegung führte zur Entwicklung eines gleichzeitig energiedispersiven und zeitauflösenden Elektronen-Analysators. Die Idee hierbei war, die Photoelektronen der verschiedenen Probepulse durch zeitaufgelösten Nachweiß nach der Energiefilterung im Analysator voneinander zu trennen und somit Photoemissions-Spektren für eine große Serie von Verzögerungen auf einem 2 ns-Raster parallel zu messen. In anderen Worten: Zu jedem Elektronen-Paket im Ring soll ein Photoelektronen-Spektrum gemessen werden.

Die intrinsische Zeitauflösung des Experiments ist durch die Länge der Pulse beider Licht-Quellen und durch die Synchronisation limitiert. Um diese beizubehalten, d. h. um sie bei der Detektion nicht zu verschlechtern, müssen Photoelektronen, die von unterschiedlichen Synchrotron-Strahlungs-Pulsen herrühren, voneinander getrennt werden. Dies erfordert eine Zeitauflösung von besser als 2 ns am Detektor, was dem zeitlichen Abstand zweier Strahlungspulse unter *Multibunch*-Bedingungen entspricht.

Die erreichbare Zeitauflösung beim Nachweis der Elektronen ist durch den dispersiven Analysator limitiert. Aufgrund der unterschiedlichen Bahnen der emittierten Elektronen durch die elektrostatischen Linsen und den hemisphärischen Teil des Analysators ergibt sich hier eine Flugzeit-Verteilung. Während kleine Winkelabweichungen der Elektronenbahn von der Idealbahn nur quadratisch zum Energiefehler beitragen (s. Formel 2.12), tragen sie linear zum Zeitfehler bei. Die Flugzeit eines Elektrons von der Probe zum Detektor ist eine Funktion der kinetischen Energie, der Position auf der Probe und des Winkels relativ zur Achse des Analysators [72, 73]. Die Position auf der Probe spielt aber eine untergeordnete Rolle aufgrund der kleinen, durch den SR-Fleck auf der Probe gegebenen,



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des *Pump–Multiple-Probe–*Versuchsaufbaus.

Emissionsfläche.

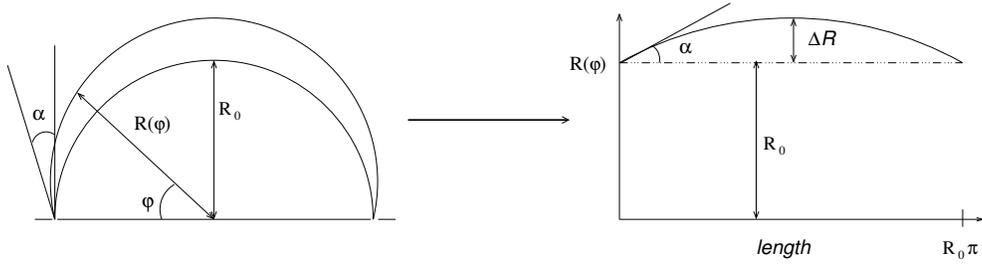
In unserem Versuchsaufbau wurde das Laser-System mit einer Wiederholrate von 1,25 bzw. 25 MHz verwendet, um die Oberflächen-Photospannung der Probe anzuregen, anschließend wurde der angeregte Zustand der Probe durch die Synchrotron-Strahlungs-Pulse im Abstand von 2 ns nachgewiesen. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt.

### 3.3.2 Abschätzungen zur Flugzeitverteilung

Die Zeitaufösung beim Nachweis ist begrenzt durch die Streuung der Laufzeiten der Elektronen in Linsensystem und im hemisphärischen Teil des Analysators. Es gibt zwei unterschiedliche Ursachen für die Breite  $\Delta t$  der Flugzeit-Verteilung im hemisphärischen Teil. Ist  $t = t(E, \alpha)$ , so gilt:

$$(\Delta t)^2 = (\Delta t(\Delta E))^2 + (\Delta t(\Delta \alpha))^2 = \left( \frac{\partial t}{\partial E} \Big|_{\substack{\alpha=0 \\ E=E_{\text{pass}}}} \cdot \Delta E \right)^2 + \left( \frac{\partial t}{\partial \alpha} \Big|_{\substack{\alpha=0 \\ E=E_{\text{pass}}}} \cdot \Delta \alpha \right)^2. \quad (3.1)$$

Der erste Term beschreibt die Auswirkung der endlichen Energieauflösung, der zweite die der Winkelakzeptanz des Analysators auf die Flugzeit-Verteilung.  $\Delta \alpha$  ist der volle Akzeptanzwinkel des Analysators, so dass im Sinne von Abb. 3.3 gilt:  $\Delta \alpha = 2\alpha$ . Beide Terme sind Funktionen der Passenergie  $E_{\text{pass}}$ , der Breite der Ein- und Austrittsspalte  $d$  und des Akzeptanzwinkels  $\alpha$ . Aus der Formel für die Energieauflösung des Analysators  $\Delta E = E_{\text{pass}}(d/2R_0 + \alpha^2)$  (s. 2.2.3) erhält man unter Verwendung von  $E(t) = \frac{1}{2}m_e v^2(t) = \frac{1}{2}m_e(R_0\pi/t)^2$  für den ersten



**Abbildung 3.3:** Flugbahnen der Elektronen im hemisphärischen Analysator für unterschiedliche Eingangswinkel.  $R_0$  ist der Radius der Kreisbahn,  $\alpha$  der von Null verschiedenen Eingangswinkel. Rechts ist die Variation des Radius auf der Bahn eines Elektrons für  $\alpha \neq 0$  dargestellt.

Term:

$$\Delta t(\Delta E) = \left( \frac{\partial E}{\partial t} \right)^{-1} \Big|_{\substack{\alpha=0 \\ E=E_{\text{pass}}}} \cdot \Delta E = \frac{t_0}{2E_{\text{pass}}} \cdot \Delta E \approx \frac{R_0 \pi}{2} \sqrt{\frac{m_e}{2E_{\text{pass}}}} \cdot \frac{d}{2R_0}, \quad (3.2)$$

wobei  $m_e$  die Masse des Elektrons,  $t_0$  die Flugzeit eines Elektrons mit Passenergie und  $R_0$  der mittlere Radius der Hemisphären ist. Den quadratischen Fehler in  $\alpha$  vernachlässigen wir an dieser Stelle.

Die zweite hier zu diskutierende Quelle für die Zeitverschmierung resultiert aus den unterschiedlichen Weglängen der Bahnen von Elektronen gleicher kinetischer Energie. Diese ist eine Funktion des Eingangswinkels  $\alpha$  (s. Abb. 3.3) und soll hier abgeschätzt werden. Es ist:

$$t = \int_0^\pi \frac{\partial t}{\partial \varphi} d\varphi = \int_0^\pi \left( \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^{-1} d\varphi, \quad (3.3)$$

und da in Zentralfeld der Drehimpuls  $j = j_0 \cos \alpha = m_e r^2 \dot{\varphi}$  erhalten ist, wobei  $j_0 = \sqrt{2R_0 E m}$  den Drehimpuls der Kreisbahn bezeichnet, gilt weiter:

$$t = \frac{m_e}{j} \int_0^\pi r^2(\varphi) d\varphi. \quad (3.4)$$

$r(\varphi)$  wäre hier durch Integration der Differentialgleichung des Kepler-Problems zu bestimmen. Für eine Abschätzung setzen wir:

$$r(\varphi) = R_0 + \Delta r(\varphi) \quad \text{mit} \quad \Delta r(\varphi) = R_0 \alpha \sin \varphi \quad (\text{s. Abb. 3.3}). \quad (3.5)$$

Die Kurve ist so gewählt, dass für die Ableitung nach der Bogenlänge  $l = R_0 \varphi$  gilt:

$$\frac{\partial}{\partial l} \Big|_{l=0} r(\varphi) = -\frac{\partial}{\partial l} \Big|_{l=R_0 \pi} r(\varphi) = \alpha, \quad (3.6)$$

wie es sein soll. Für die Flugzeit erhält man schließlich in führender Ordnung in  $\alpha$ :

$$\begin{aligned} t(\alpha) &= \frac{m_e R_0^2}{j} \int_0^\pi (1 + \alpha \sin \varphi)^2 d\varphi \approx \frac{m_e R_0^2}{j} (\pi + 2\alpha \int_0^\pi \sin \varphi d\varphi) \\ &\approx \frac{m_e R_0^2}{j_0} \pi (1 + \frac{4}{\pi} \alpha) = t_0 (1 + \frac{4}{\pi} \alpha). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Die Zeitdifferenz zwischen einer inneren Bahn mit Startwinkel  $-\alpha$  und einer äußeren mit Startwinkel  $+\alpha$  ist daher  $\Delta t = t_0 \cdot (8/\pi) \alpha$ . Diese Abschätzung stimmt mit einem 1976 von Imhof und Mitarbeitern auf anderem Wege hergeleiteten Resultat überein [72].

Es ist schließlich:  $\partial t / \partial \alpha|_{\alpha=0} \simeq (4/\pi) t_0$  und daher:

$$\Delta t = \sqrt{\frac{m_e \pi^2 R_0^2}{2E_{\text{pass}}}} \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{2E_{\text{pass}}}\right)^2 + \left(\frac{4}{\pi} \Delta \alpha\right)^2} = t_0 \sqrt{\left(\frac{d}{4R_0}\right)^2 + \left(\frac{4}{\pi} \Delta \alpha\right)^2}. \quad (3.8)$$

Für  $d = 5 \text{ mm}$ ,  $R_0 = 125 \text{ mm}$ ,  $\alpha = 3^\circ$  (siehe: [43]) und einer Passenergie von  $10 \text{ eV}$ , also den gewöhnlich für spektroskopische Zwecke verwendeten Parametern, erhält man  $\Delta t|_{\Delta E} = 2.1 \text{ ns}$  und  $\Delta t|_{\Delta \alpha} = 28 \text{ ns}$ . Erhöht man die Passenergie und kompensiert dies gleichzeitig durch die Verwendung kleinerer Ein- und Austrittspalte, um die Energieauflösung zu erhalten, so wird der erste Term offenbar reduziert. Außerdem wird bei Verwendung großer Passenergie und kleiner kinetischer Energie, also einem Retardierungs-Verhältnis  $R = E_{\text{kin}}/E_{\text{pass}} < 1$  die Winkelakzeptanz der Hemisphären eingeschränkt. Durch die Beschleunigung der Elektronen am Eintrittsspalt wird der Öffnungswinkel der Elektronen-Verteilung dort gegenüber demjenigen an der Probe deutlich reduziert, was auch den zweiten Term in obiger Formel kleiner macht.

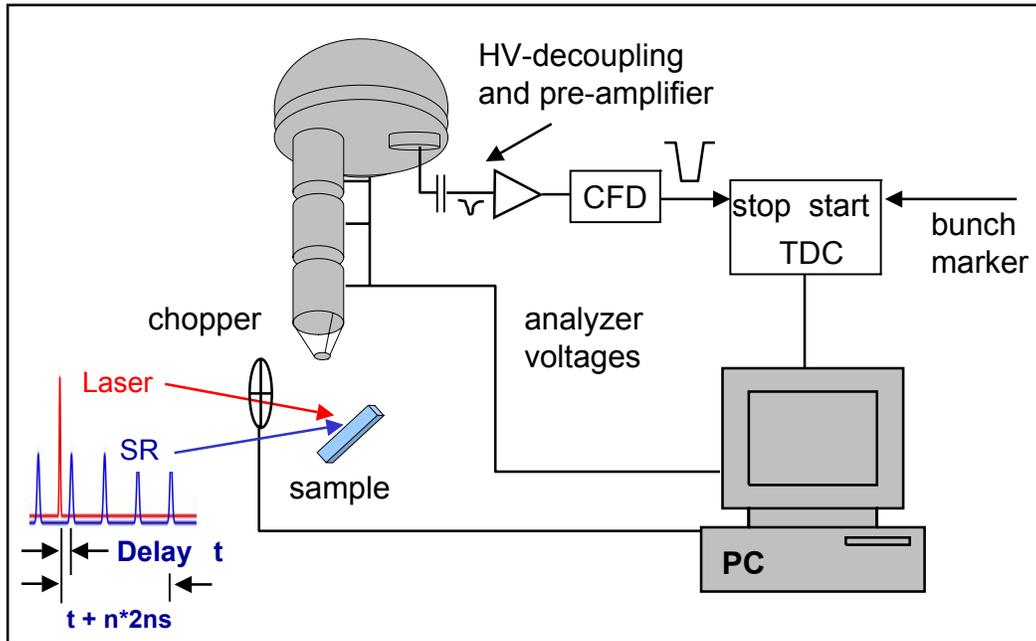
Auch diesen Effekt wollen wir nun abschätzen. Hier werden wir von Annahmen der Gaußschen (Elektronen-)Optik ausgehen. Bildet die Eingangslinse des Analysators den Quellfleck vergrößernd auf den Eintrittsspalt der Hemisphären ab, was bei dem hier verwendeten Analysator im so genannten *High-Magnification*-Modus der Fall ist, so gilt nach Helmholtz-Lagrange für das Verhältnis von Quellfleck  $d_{\text{source}}$  und Quellwinkel  $\alpha_{\text{source}}$  zum Durchmesser  $d_{1,M}$  und zur Winkelöffnung  $\alpha$  des maximalen Eintrittsspalts des Analysators [74, 44]:

$$\sqrt{E_{\text{kin}}} d_{\text{source}} \alpha_{\text{source}} = \sqrt{E_{\text{pass}}} d_{1,M} \alpha. \quad (3.9)$$

Kennt man den Quellwinkel, der im *High-Magnification*-Modus etwa  $\pm 7^\circ$  beträgt, so schließt man:

$$\alpha = \sqrt{\frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{pass}}}} \cdot \frac{d_{\text{source}}}{d_{1,M}} \cdot \alpha_{\text{source}}. \quad (3.10)$$

Der Winkelfehler lässt sich demnach in einen Zeitfehler übersetzen, der wie  $\sqrt{E_{\text{kin}}/E_{\text{pass}}}$  skaliert. Wir werden darauf zurückkommen.

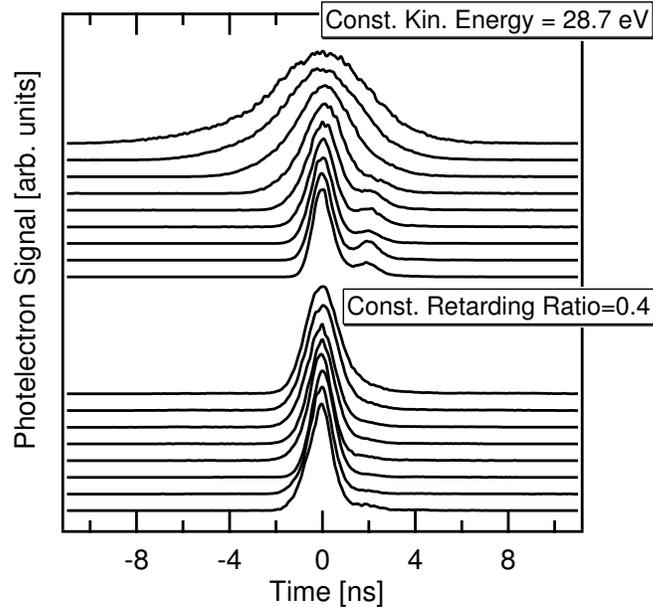


**Abbildung 3.4:** Aufbau des Experiments zur zeit- und energieaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie.

Auf die Zeitverschmierung im Linsensystem des Analysators soll hier nicht näher eingegangen werden. Numerische Simulationen mit dem Programm *Simion* haben aber gezeigt, dass sie dann eine wichtige Rolle spielt, wenn die Elektronen das Linsensystem langsam durchfliegen, wie etwa im *Low-Magnification*-Modus. Im *High-Magnification*-Modus hingegen werden die Elektronen im Linsensystem stark beschleunigt und erst kurz vor dem Eintrittspalt retardiert und die Zeitverschmierung bleibt gering.

### 3.3.3 Umsetzung und Charakterisierung

Abbildung 3.4 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau des zeit- und energieauflösenden Elektronen-Detektors. Nach der Energie-Filterung im dispersiven Analysator erreichen die Elektronen den Austrittsspalt und werden durch Channeltrons nachgewiesen. Dort werden Spannungspulse mit einigen Millivolt Amplitude und typisch 4 ns Anstiegsflanke erzeugt. Diese werden von der Hochspannung entkoppelt, durch einem 250 MHz Vorverstärker mit Verstärkung 10 stabilisiert und anschließend durch einen *Constant-Fraction*-Diskriminator (QUAD CFD 454, Canberra, Meriden, USA) digitalisiert. Das digitale Signal wird als Stop-Signal in einen *time-to-digital*-Konverter (TDC) (GPTA GmbH, Berlin) eingelesen. Dieser hat eine Zeitauflösung von etwa 180 ps und erhält als Start-Signal den elektronischen *Bunchmarker*.



**Abbildung 3.5:** Flugzeit-Spektren für unterschiedliche Passenergien bei einer konstanten kinetischen Energie von 28.7 eV (oben) und bei konstanter Retardierung  $R = E_{\text{kin}}/E_{\text{pass}} = 0.4$  (unten) unter *Singlebunch*-Bedingungen. Die Passenergien nehmen in beiden Gruppe von unten nach oben zu. Oben: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 68, 70, 75, 85, 100 und 110 eV; Unten: 20, 30, 40, 55, 70, 85, 100 und 115 eV.

Die Zeitdifferenzen werden vom Messrechner ausgelesen, der gleichzeitig auch kinetische Energie und Passenergie des Analysators und den Linsen-Modus kontrolliert. Die automatische Ansteuerung ermöglicht es, die Photoemissionsrate als Funktions der Verzögerung und der kinetischen Energie zu messen. Zusätzlich kann vom Messrechner aus ein Chopper angesteuert werden, um abwechselnd mit und ohne Laser zu messen und so den Untergrund bzw. die Null-Linie besser bestimmen zu können.

Abb. 3.5 zeigt Flugzeit-Spektren für unterschiedliche Pass- und kinetische Energien unter *Singlebunch*-Bedingungen. Bei diesen Messungen war der Eintrittsspalt des Analysators  $d_1 = 1$  mm und der Austrittsspalt  $1 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$  und das Linsen-System wurde im *High-Magnification*-Modus betrieben. Die obere Serie zeigt Flugzeit-Verteilungen für verschiedene Passenergien, wobei die kinetische Energie bei 28,7 eV konstant gehalten wurde (CKE). Bei niedriger Passenergie erkennt man eine breite etwas asymmetrische Flugzeit-Verteilung. Die Verteilung wird bei höherer Passenergie schmaler. Dort können auch die Photoelektronen, die von einem etwa 10 % gefüllten benachbarten Elektronenpaket herrühren, aufgelöst werden. Die untere Serie in Abb. 3.5 zeigt ebenfalls Flugzeit-Spektren für eine Serie von Passenergien, wobei aber die kinetische Energie (und die Photonenenergie) so angepasst wurden, dass die Retardierung konstant ist (CRR). Hier

hängt die Breite der Verteilung offenbar nur schwach von der Passenergie ab, wird aber ebenfalls für höhere Passenergien schmaler.

In Abb. 3.6 sind die Halbwertsbreiten der Flugzeit-Verteilungen als Funktion der Passenergie aufgetragen. Offensichtlich nimmt deren Breite mit abnehmender Passenergie in beiden Fällen zu. Diese Verbreiterung fällt aber bei der oberen Serie (CKE) sehr viel deutlicher aus als bei der unteren (CRR). Die durchgezogenen Linien geben jeweils die Zeitverschmierung wieder, wie sie sich aus der Abschätzung im vorigen Abschnitt ergibt. Danach gilt:

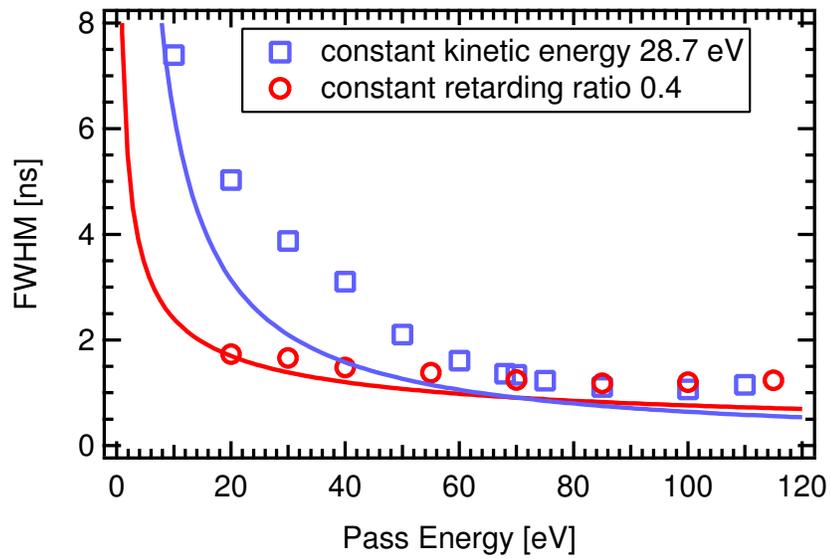
$$\Delta t = \sqrt{\frac{m_e \pi^2 R_0^2}{2e \cdot E_{\text{pass}}/eV}} \cdot \sqrt{\left(\frac{d_1}{4R_0}\right)^2 + \left(\frac{4d_{\text{source}} \cdot \alpha_{\text{source}}}{\pi d_{1,M}}\right)^2} \cdot \frac{E_{\text{kin}}}{E_{\text{pass}}}. \quad (3.11)$$

Für unser Experiment sind die Parameter:  $R_0 = 125$  mm,  $d_1 = 1$  mm,  $d_{\text{source}} = 1$  mm,  $\alpha_{\text{source}} = 15^\circ$  und  $d_{1,M} = 6$  mm. Man beachte, dass die Formel keine freien Parameter enthält. Der von der Elektronik und den elektrostatischen Linsen verursachte Zeitfehler ist hierbei nicht berücksichtigt. Die gemessenen Zeitverschmierungen des Elektronensignals werden durch die Formel aber recht gut wiedergegeben. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die Zeitauflösung des hemisphärischen Analysators optimieren lässt, indem die Passenergie möglichst hoch und die kinetische Energie niedrig und Analysator-Spalte klein gewählt werden. Letzteres ist ohnehin notwendig, um bei hoher Passenergie noch akzeptable Energieauflösung zu erhalten.

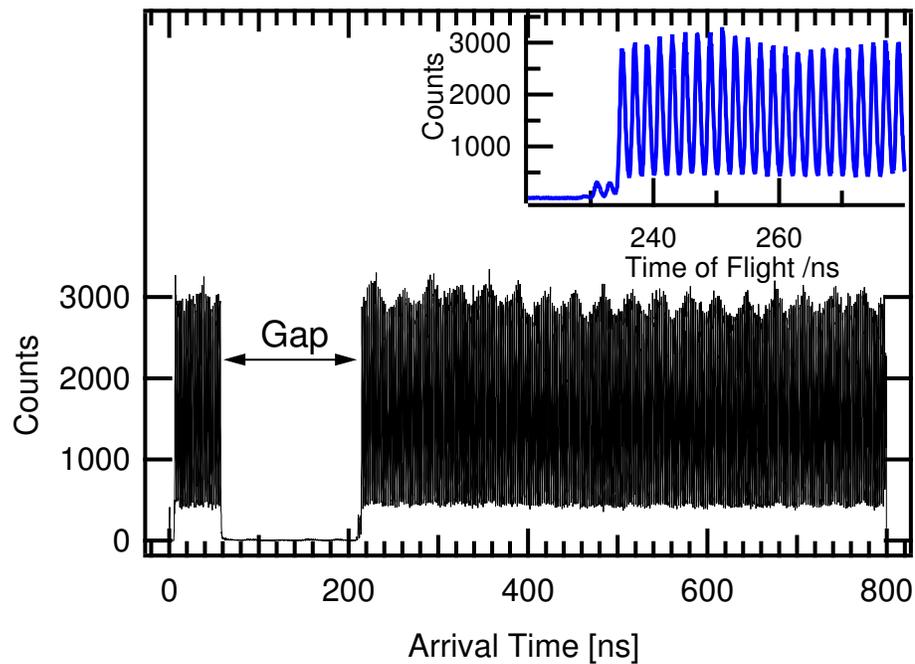
Abbildung 3.7 zeigt ein Flugzeitspektrum der Si 2p-Photoelektronen einer  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Oberfläche unter *Multibunch*-Bedingungen. Die Photonenenergie war etwa 130 eV, die kinetischen Energie etwa 27 eV und die Passenergie 70 eV. Die Ein- und Austrittsspalte des Analysators und der Linsenmodus wurden wie oben gewählt. Das Flugzeit-Spektrum umfasst einen Zeit-Bereich von 800 ns, was der Umlaufzeit der Elektronen im Speicherring entspricht. Der Zeit-Nullpunkt ist beliebig, da das elektronische *Bunchmarker*-Signal zwar phasenstarr zur Synchrotron-Strahlung und zum Laser, die relative Phase aber zunächst nicht bekannt ist. Außerdem beträgt die Flugzeit der Photoelektronen im Analysator einige hundert Nanosekunden. Die Einhüllende des Flugzeit-Spektrums zeigt die charakteristische Füllstruktur des Speicherrings mit einer Auslasslücke von 150 ns.

Der herausvergrößerte Bereich in Abb. 3.7 zeigt die Zeitstruktur des nachgewiesenen Photoelektronen-Signals. Aus den Daten kann die Zeitauflösung des Experiments zu etwa einer Nanosekunde bestimmt werden. Dies macht deutlich, dass das Photoelektronen-Signal der Synchrotron-Strahlung einzelner Elektronen-Pakete zugeordnet werden kann. Die tatsächliche Zeitauflösung des Experiments ist daher nur durch die Kreuzkorrelation beider Lichtquellen begrenzt, die in unseren Experiment durch die Breite der Synchrotron-Strahlungspulse limitiert ist und im *Multibunch*-Modus bei etwa 30 ps liegt (siehe Kap. 2.3).

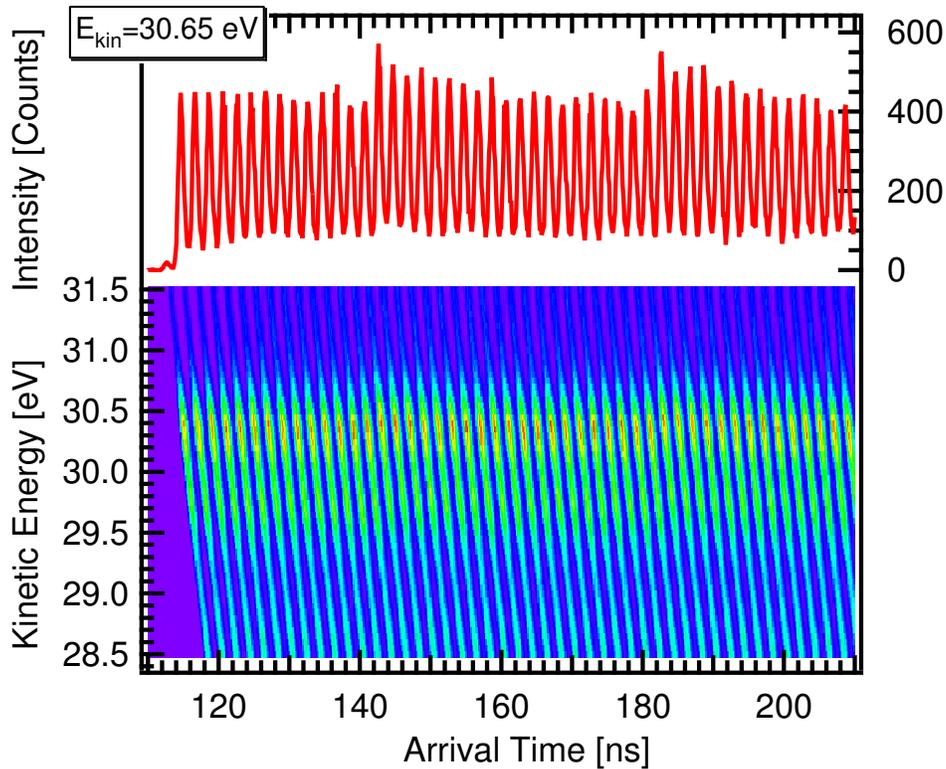
Das zeit- und energieauflösende Detektionsschema wurde für die meisten im



**Abbildung 3.6:** Zeitverschmierung des Elektronensignals durch den Hemisphärischen Analysator. Aufgetragen sind die Halbwertsbreiten der Flugzeit-Verteilungen aus Abb. 3.5 für feste kinetische Energie ( $\square$ ) bzw. Retardierung ( $\circ$ ) als Funktion der Passenergie.



**Abbildung 3.7:** Flugzeitspektrum der Si 2p-Photoelektronen einer  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Oberfläche bei einer Photonenenergie von etwa 130 eV unter *Multibunch*-Bedingungen.



**Abbildung 3.8:** Oben: Flugzeit-Spektrum für Photoelektronen mit  $E_{\text{kin}} = 30.65 \text{ eV}$  aus der  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Oberfläche nach Anregung mit 14 ps Laser-Pulsen ( $\text{Nd:YVO}_4$  Laser, 532 nm,  $5 \text{ nJ}/\text{mm}^2$ ), synchronisiert mit jedem 20. SR-Puls. Die Anregung und Relaxation der Oberflächen-Photospannung ist sichtbar in der Einhüllenden des TOF-Spektrums. Unten: Farbkodierte Darstellung der Photoelektronen-Intensität als Funktion der kinetischen Energie und der Flugzeit über den Bereich der Si 2p Rumpfniveaus. Die Streifen, die geringfügig verkippt von unten nach oben verlaufen, entsprechen dem Photoemissions-Signal zur Strahlung einzelner Elektronen-Pakete im Speicherring.

Kapitel 4 diskutierten Messungen zur Oberflächen-Photospannung verwendet. In Abb. 3.8 sind in einer farbkodierten Darstellung die Rohdaten einer solchen Messung dargestellt. Als Probe wurde eine thermisch ausgedünnte Oxidschicht auf Si(100) verwendet und das synchronisierte Laser-System hatte eine Wiederholrate von 25 MHz und eine Fluenz von etwa  $5 \text{ nJ/mm}^2$ . Dies entspricht Situation 3 in Abb. 3.1.

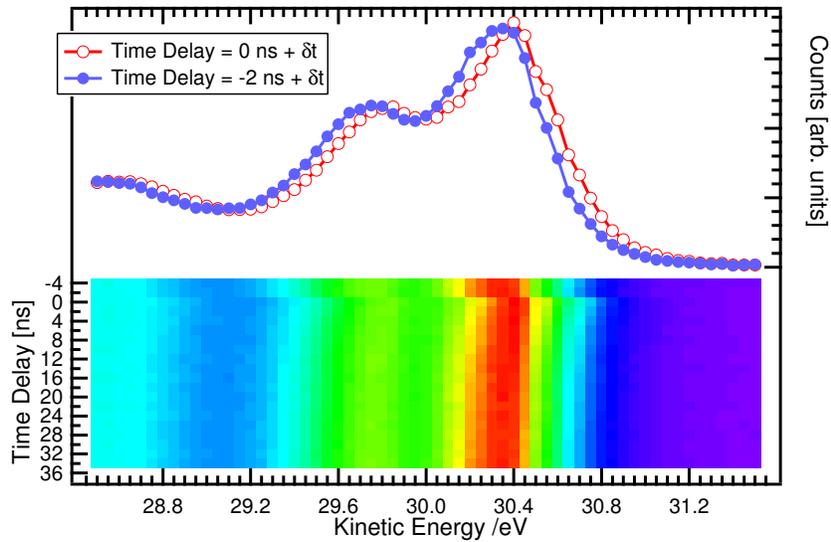
Die Photospannung führt zu einer Verschiebung der Si 2p-Spektren auf der Energie-Achse, was sich bei zeitaufgelöster Detektion von Elektronen einer Energie an den Flanken des Spektrums als Intensitäts-Variation bemerkbar macht. Dies ist im horizontalen Schnitt durch die Intensitätsverteilung bei  $E_{\text{kin}} = 30,65 \text{ eV}$  im oberen Teil der Abb. 3.8 zu erkennen. Die Zeitauflösung liegt bei etwa 1 ns (FWHM), was eine Zuordnung des Photoemissions-Signals zu den Elektronen-Pakete im Speicherring erlaubt. Dies ist auch an der gestreiften Struktur der farbkodierten Darstellung zu erkennen. Die leichte Verkippung der Streifen rührt daher, dass Elektronen niedrigerer kinetischer Energie eine längere Flugzeit benötigen.

Abbildung 3.9 zeigt nun das über jeweils 2 ns integrierte Photoemissions-Signal als Funktion der kinetischen Energie und der Verzögerung zwischen Laser und Synchrotron-Strahlung. Hierzu wurden die Zeitspektren durch eine Serie von Gauß-Peaks angepasst, deren Fläche dann jeweils der Zählrate pro Bunch entspricht. Im oberen Teil der Abbildung sind zwei Spektren zu definierter Verzögerung zwischen Laser und Synchrotron-Strahlung gezeigt. Sie entsprechen horizontalen Schnitten durch das unten dargestellte Intensitäts-Feld.

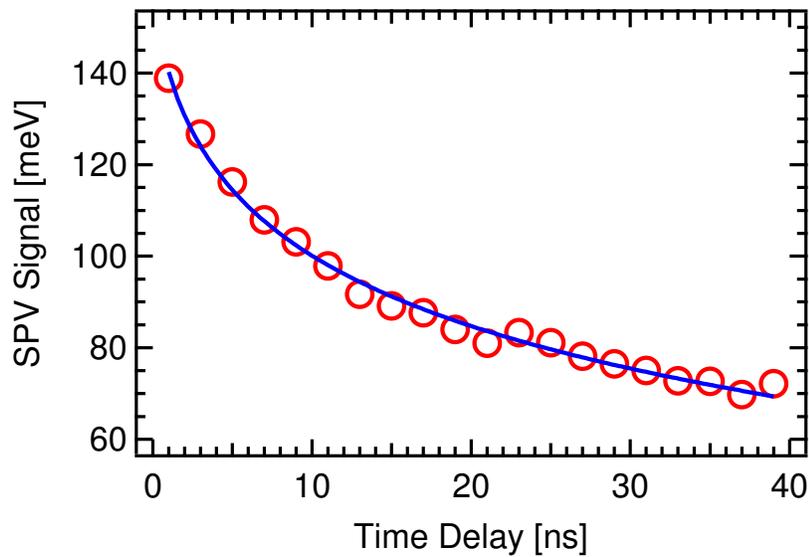
Unter der Annahme, dass sich der Unterschied dieser Spektren durch einen einzigen Parameter, nämlich die Peak-Position parametrisieren lässt, dass also der Laser nichts anderes als eine Änderung des Oberflächen-Potentials der Probe bewirkt, wurden die Spektren anschließend durch einen Gauß-förmigen Doppelpeak der Form:

$$I(E) = A \left( l(E) + (e^{-(E-E_0)^2/W^2} + B e^{-(E-E_0-\Delta E)^2/W^2}) \right) \quad (3.12)$$

angepasst, wobei  $l(E)$  eine affine Funktion der kinetischen Energie ist, die den Untergrund anpassen soll,  $E_0$  die Position des ersten Peaks des Si 2p-Douplets und  $\Delta E \approx 0,6 \text{ eV}$  die Aufspaltung desselben darstellt und A, B und W Konstanten sind. Abbildung 3.10 zeigt die so erhaltene Peak-Position als Funktion der Verzögerung, wobei alle Konstanten außer A und  $E_0$  nach der ersten Optimierung bei ihrem Mittelwert festgehalten wurden. Für die Interpretation und Diskussion der Daten verweise ich auf die Kapitel 4 und 5.



**Abbildung 3.9:** Unten: Integrierte Photoelektronen-Intensität pro Bunch und kinetische Energie erzeugt aus den Rohdaten in Abb. 3.8. Oben: Zwei repräsentative Spektren, die horizontalen Schnitten der unteren Abbildung entsprechen. letztes Spektrum vor der Laser-Anregung ( $\circ$ ) und erstes danach ( $\bullet$ ).



**Abbildung 3.10:** Verschiebung der Si 2p-Peak-Position aufgrund der Laser-angeregten Oberflächen-Photospannung, bestimmt aus den Daten in Abb. 3.9.

## 3.4 Winkel-Vielkanal-Analysator

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein paralleler Vielkanal-Elektronen-Detektor entwickelt. Dieser dient als Detektor für einen vorhandenen winkelauflösenden toroidalen Elektronen-Analysators, der bisher überwiegend für Valenzband Photoelektronen-Spektroskopie verwendet wurde. Das Detektorkonzept sollte aber über diese spezielle Anwendung hinaus von Interesse sein. Im Folgenden wird die Konzeption des Analysators und der Aufbau des Detektors im Detail erläutert. Anschließend werden erste mit diesem System gemessene Daten vorgestellt.

### 3.4.1 Konzeption

Der winkelauflösende Elektronenanalysator, für den der Vielkanal-Detektor entwickelt wurde, wurde in den späten 70er Jahren im Institut von D. Menzel an der TU-München konzipiert und gebaut [75, 76]. Der Analysator wurde in den 80er und 90er Jahren bei Bessy I erfolgreich eingesetzt, bevorzugt für winkelaufgelöste Valenzband Photoelektronen-Spektroskopie (ARUPS), aber auch vereinzelt für Photoelektronen-Beugung (PED) [77].

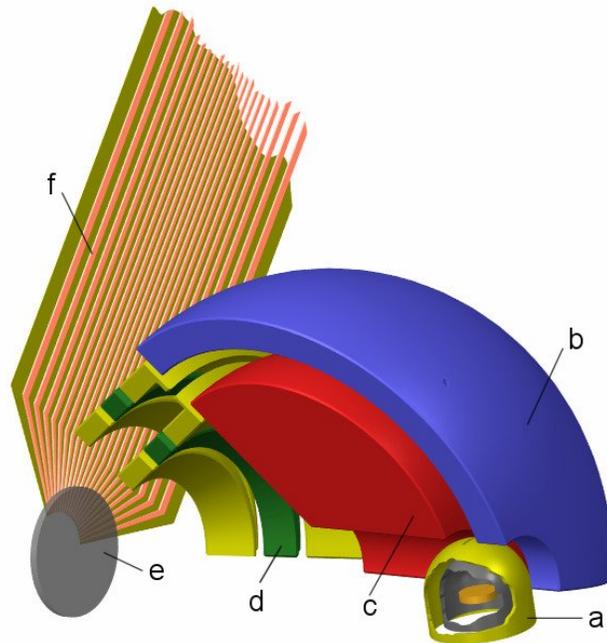
Der Analysator unterscheidet sich vom im Abschnitt 2.2.3 beschriebenen dadurch, dass das elektrische Feld toroidal und nicht kugelsymmetrisch ist (siehe Abb. 3.11). Dadurch wird der polare Emissionswinkel der Photoelektronen erhalten bzw. die Winkelinformation in eine Ortsinformation transformiert, die dann durch einen ortsauflösenden Detektor nachgewiesen werden kann. Dies ermöglicht die parallele Messung einer Serie von Spektren zu unterschiedlichen Emissionswinkeln.

Die Aufgabenstellung bestand darin, einen präzisen, schnellen ortsauflösenden Detektor für Elektronen zu entwickeln. Alle Konzepte zum ortsauflösten Nachweis einzelner Elektronen verwenden zur Verstärkung in der ersten Stufe *Multichannelplates* (Kanalplatten). Es handelt sich hierbei um dünne Plättchen mit vielen Kapillaren, die jeweils als Sekundärelektronen-Vervielfacher fungieren. Bei angelegter Hochspannung werden einzelne Elektronen in zwei Stufen in eine Kaskade von typisch  $10^6$  bis  $10^8$  Elektronen verwandelt.  $10^7$  Elektronen entsprechen an  $50\ \Omega$  bei einer Pulslänge von  $5\ \text{ns}$  einem Spannungspuls von  $16\ \text{mV}$ , womit man in einer Größenordnung ist, die mit gewöhnlicher Elektronik handhabbar ist. Dieser Wert ergibt sich aus

$$U = RI = R \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta t} = R \cdot \frac{Ne}{\Delta t}, \quad (3.13)$$

mit  $N = 10^7$ ,  $e = 1,6 \cdot 10^{-19}\ \text{As}$ ,  $\Delta t = 5\ \text{ns}$  und  $R = 50\ \Omega$ .

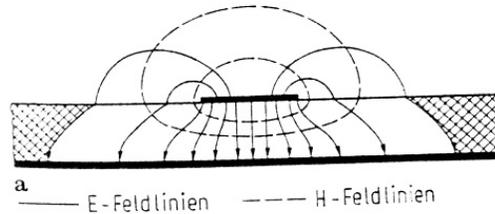
Zur Bestimmung des Auftreff-Ortes der Elektronen in der Abbildungsebene in einer Dimension gibt es zwei klassische Konzepte. Zum Einen kann die nach



**Abbildung 3.11:** Schematische Skizze des winkelauflösenden toroidalen Analysators und des parallelen Streifenleiter-Detektors.

beiden Richtungen über einen Widerstands-Streifen abfließende Ladung gemessen werden, wobei der Streifen als Spannungsteiler fungiert. Der Ort ergibt sich dann aus dem Quotienten der beiden Ladungen. Zum Anderen kann die Laufzeit-Differenz der über beide Enden eines aufgewickelten Drahtes abfließenden Pulse analysiert werden (*Delayline*-Konzept). Das erstere Konzept wurde bisher an diesem Analysator zur Datenanalyse eingesetzt. Beide Konzepte haben das prinzipielle Problem, dass nur ein Ereignis auf einmal nachgewiesen werden kann, was zur prinzipiellen Begrenzung der möglichen Gesamtzählrate führt. Beide Konzepte erfassen die Daten seriell. Das im Folgenden vorgestellte Konzept hingegen ist ein paralleles. Es werden die Ereignisse vieler Kanäle gleichzeitig erfasst.

Es wurde ein Detektor mit vollständig paralleler Datenerfassung entwickelt, wobei unter Anderem der an *Super-Esca*-Beamline am Synchrotron Trieste entwickelte Detektor mit 96 parallelen Energie-Kanälen[78] als Vorbild diente. Um 128 Kanäle gleichzeitig nachweisen zu können wurde die Anode fein unterteilt. Die Kanäle verteilen sich auf einen Emissionswinkelbereich von  $110^\circ$ , woraus sich eine nominelle Winkelauflösung von  $0,85^\circ$  ergibt. Das Signal der einzelnen Kanäle wird durch diskrete Vorverstärker und Diskriminatoren digitalisiert und in einem programmierbaren elektronischen Bauteil gezählt. Die Zähler kommunizieren parallel (mit 24 Bit pro Zähler) bzw. seriell (die 128 Zähler) über einen Bus mit der Digital IO Karte eines PCs. Ein solches Konzept ermöglicht ohne weiteres Zählraten von 10 MHz pro Kanal, sofern die Channelplates solche Dynamik zulassen.



**Abbildung 3.12:** Das Streifenleiter-Konzept. Zu erkennen ist das zwischen Signal-Leiter und Backplane eingeschlossene elektromagnetische Feld.

Eine Prinzip-Skizze des Analysators und der Vielkanal-Anode ist in Abb. 3.11 gezeigt. Man erkennt hier die Probe und den inneren Herzogbecher (a), der sich auf Proben-Potential befindet. Der äußere Herzogbecher dient zur Retardierung der Elektronen auf die Passenergie. Die emittierten Elektronen durchfliegen den toroidalen Kondensator, der durch das äußere (b) und das innere (c) Toroid begrenzt ist. Dort werden die Elektronen mit Passenergie herausgefiltert. Dahinter befindet sich der Austrittsspalt sowie eine elektrostatische Linse (d), die die Elektronen auf die *Channelplates* (e) abbildet. Das vordere Ende des Streifenleiters (f) dient als Anode. Am anderen Ende desselben befinden sich die Vorverstärker und Zähler. Auf die Streifenleiter-Technik sowie die dahinterliegende Elektronik wird im Folgenden noch näher eingegangen.

### 3.4.2 Umsetzung

Relativ bald wurde deutlich, dass 128 Kanäle im Inneren der Vakuum-Kammer nicht einfach zu handhaben sind. Zum Einen müssen die Enden der Kabel an der Analysator-Seite, wo sie als Anode dienen, sehr eng zusammenlaufen. Hier stehen nur etwa 2 cm für 128 Kanäle zur Verfügung, was etwa  $160 \mu\text{m}$  pro Leiterbahn einschließlich Zwischenraum zum Nachbarn entspricht. Weiter ist eine Durchführung für 128 Leiter extrem fehleranfällig, insbesondere, wenn man bedenkt, dass der Analysator im Vakuum rotierbar ist und die Kabel daher bewegt werden müssen. Bedenkt man weiter, dass die Leiter jeweils gegeneinander isoliert und abgeschirmt sein müssen und nach Möglichkeit ein abgeschlossenes Wellenleiter-Konzept umgesetzt werden sollte, so erkennt man, dass ein Kabelstrang von über hundert auf Hochspannung liegenden Kabeln hier nicht zum Ziel führt.

Das Streifenleiter-Konzept, wie es hier umgesetzt wurde, ist ein Wellenleiter-Konzept, das es ermöglicht, viele hochfrequente elektrische Signale nebeneinander zu führen und dabei das Übersprechen zwischen benachbarten Kanälen weitgehend zu unterdrücken und die Signale gegen äußere Störungen abzuschirmen. In Abb. 3.12 ist der Querschnitt durch einen Streifenleiter dargestellt. Man er-

kennt das zwischen Signalleiter und Backplane eingeschlossene elektrische Feld. Die Geometrie ist charakterisiert durch die Leiterbreite  $W$  und den Abstand zur Backplane  $H$ . Der Wellenwiderstand  $Z$  errechnet sich dann für  $W \geq H$  nach folgender Formel [79, 80]:

$$\frac{Z}{\Omega} = \frac{120\pi}{\sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}} \cdot \frac{1}{\frac{W}{H} + 2.42 - 0.44\frac{H}{W} + (1 - \frac{H}{W})^6} \quad \text{mit} \quad \epsilon_{\text{eff}} = \frac{(\epsilon_r + 1) + (\epsilon_r - 1)}{2 \cdot \sqrt{1 - \frac{10H}{W}}}. \quad (3.14)$$

Beachte, dass hier nur das Verhältnis  $W/H$  eingeht. Werte für einige Geometrien sind in einer Tabelle 3.1 zusammengetragen.

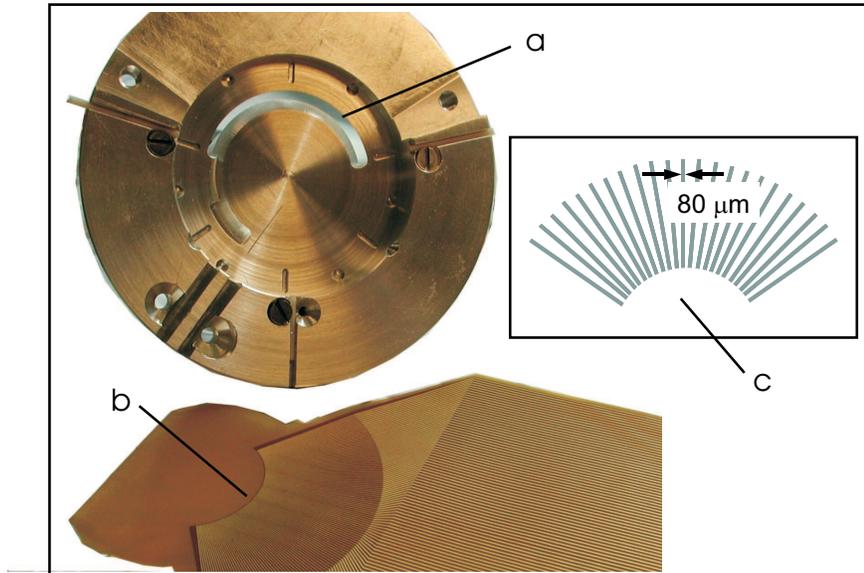
H	50	75	100	50
W	200	200	200	100
Z	34.5	45	54	54

**Tabelle 3.1:** Wellenwiderstände ( $Z$ ) für unterschiedliche Geometrien von Streifenleitern.  $W$  ist die Breite des Leiters und  $H$  der Abstand zur Backplane.

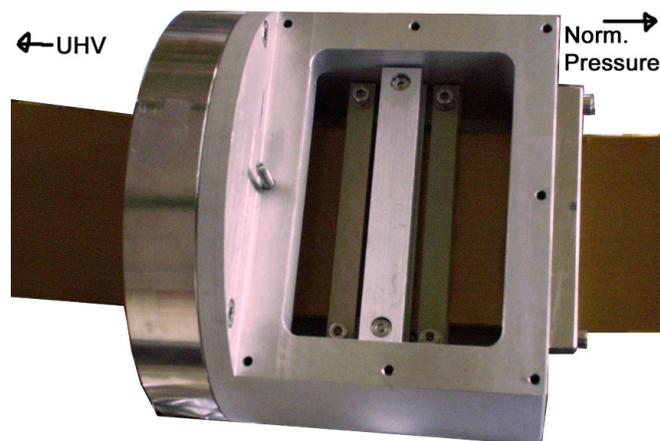
Die Werte gelten für das verwendete Material mit dem Handelsnamen Dupont AP 8525. Es handelt sich um eine Polyimid-Folie (=Kapton) der Dicke  $50 \mu\text{m}$ , die an der Oberseite mit  $18 \mu\text{m}$  Kupfer beschichtet ist. Das Material ist klebstofffrei und daher UHV-verträglich. Die Dielektrizitäts-Konstante bei 1 MHz ist 3, 4. Das Übersprechen benachbarter Kanäle ist gering, sofern der Abstand benachbarter Leiter größer als der zur Backplane ist. Aus der beschriebenen Geometrie mit  $200 \mu\text{m}$  Leiterbreite und einer  $50 \mu\text{m}$  dicken Polyimid-Folie ergibt sich eine Breite von ca. 78 mm für die 128 Leiter. Abbildung 3.13 zeigt das vorderste Ende des Streifenleiters, das als Anode dient. Hier sind die Leiterbahnen auf  $80 \mu\text{m}$  verdünnt. Der Radius ist ca. 11 mm und der Winkelbereich  $110^\circ$ . Die 128 Kanäle verteilen sich demnach auf ca. 2 cm und etwa 2 mm am vorderen Ende jedes Leiters dienen als Anode.

Da sich der Detektor im Vakuum und die weitere Elektronik außerhalb befinden musste eine Durchführung konstruiert werden. Diese sollte einerseits das elektronische Signal möglichst wenig beeinflussen und andererseits UHV-kompatibel sein. Da Steckverbindungen für so viele Kanäle aufwendig, fehleranfällig und nur bedingt Hochfrequenz-kompatibel sind, haben wir eine geklebte differentiell gepumpte Durchführung konstruiert. Die differentiell gepumpte Kammer ist in Abb. 3.14 zu sehen.

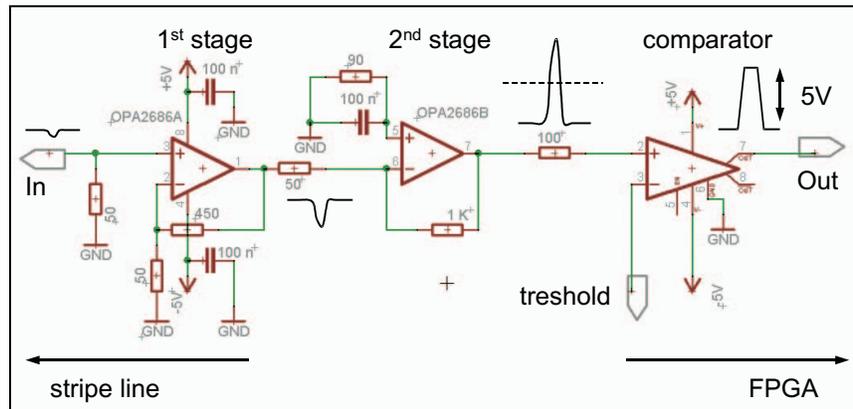
Sie besteht aus dem Anschluss für die differentielle Pumpstufe und Durchführungen zum UHV und zur Außenwelt. Die Streifenleiter sind jeweils in eine Keramik verklebt, die in einen Halter aus Edelstahl eingeklebt wurde. Dieser ist mit einem Viton-Ring gedichtet. Außerdem befindet sich dort eine Halterung, die dazu dient, das Anoden- und das Stecker-Ende des Streifenleiters zu verbinden. Hier werden sowohl die durchgehende Masse als auch die Signalleiter von Anoden-



**Abbildung 3.13:** Anoden-Ende des Polyimid-Streifenleiters und MCP-Halter. Zu sehen ist die Aussparung im MCP-Halter (a), durch die die Elektronen aus dem Analysator die Channelplates erreichen und das vordere Ende des Streifenleiters, das als vielfach-Anode dient (b) und in einer vereinfachten schematischen Zeichnung herausvergrößert wurde (c).



**Abbildung 3.14:** Differenziell gepumpte Kammer zur Durchführung der Streifenleiter und Kontaktierung von innerem und äußerem Leiter.

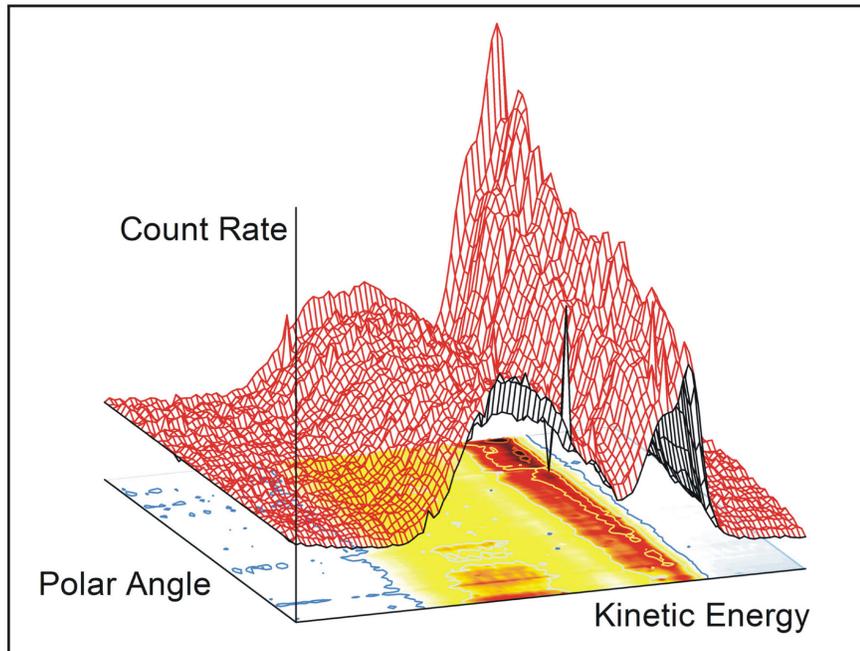


**Abbildung 3.15:** Skizze der Beschaltung der einzelnen Vorverstärker und Komparatoren.

und Steckerende miteinander verbunden. Beide müssen gegen Masse gut isoliert sein, da sie auf Anodenspannung (ca. 2500 V) liegen.

Am hinteren Ende der Streifenleiter befinden sich die Vorverstärker und Komparatoren. Diese sind nicht, wie allgemein üblich, von der Hochspannung entkoppelt. Die Beschaltung der Vorverstärker ist in Abb. 3.15 dargestellt. Je 16 Kanäle werden über einem Steckverbinder mit einer Platine verbunden. Bei voller Bestückung gibt es acht Platinen, die jeweils 16 Kanäle verarbeiten. Die Signalleiter werden mit  $50\ \Omega$ -Widerständen abgeschlossen und von einem schnellen zweistufigen Operationsverstärker (OPA 2687, Burr Brown) insgesamt um den Faktor  $-200$  verstärkt. Der Verstärker hat bei dieser Beschaltung eine Bandbreite von ca. 200 MHz, was Anstiegszeiten von weniger als 2 ns ermöglicht. Die erste Stufe verstärkt 10-fach, die zweite ist mit einer Verstärkung von  $-20$  beschaltet. Anschließend wird das verstärkte Signal vom Komparator (LT 1016, Linear Technology) mit einem Referenzpegel, der vom Messrechner aus gesetzt werden kann, verglichen. Bei überschreiten dieses Pegels wird ein digitales Signal mit TTL-Pegel ausgegeben. Dieses geht dann auf einen Pin des FPGA's (*free programmable gate array*), in den die 16 24-Bit-Zähler und die Zeit-Referenz programmiert sind.

Der FPGA (*Flex 10K*, Altera) ist die zentrale Schnittstelle zwischen Analyser und PC. Hier werden zum Einen die Pulse aus den einzelnen analog-Kanälen gezählt, zum Anderen kommuniziert er – über Optokoppler abgetrennt – direkt mit den digital IO-Karten (ME-14, Mailhaus) des Computers. Von hier bekommt er das Startsignal und die Zeitvorgabe für die Zähler und gibt nach Abschluss des Zählvorgangs die Zählerstände der 128 Zähler aus. Auf der Platine befindet sich ein 1 MHz Oszillator, der dem FPGA als Clock mit Mikrosekunden-Auflösung dient.



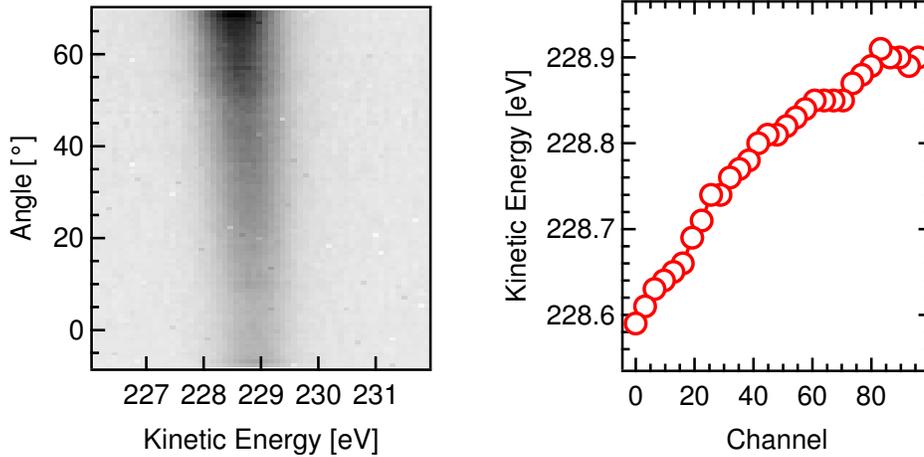
**Abbildung 3.16:** Winkelaufgelöste Spektren des Si 2p Bereichs für  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ . Die Polarwinkel-Serie wurde parallel gemessen und umfasst einen Winkelbereich von etwa  $75^\circ$ .

### 3.4.3 Erste Messungen

Der Detektor wurde an der Undulator-Beamline U41-PGM (Bessy, Berlin) getestet. Diese stellt Photonenenergien von etwa 170 bis 1700 eV bei hohem Fluss und kleinem Fokus zur Verfügung [81]. Abbildung 3.16 zeigt ein typisches winkelaufgelöstes Spektrum des Si 2p-Bereiches von Siliziumoxid. Zur Präparation siehe Kapitel 1.3.4. Das Spektrum wurde bei einer Photonenenergie von 170 eV und einer Passenergie von 20 eV aufgenommen. Die kinetische Energie wurde von 58 eV bis 62 eV in Schritten von 0,1 eV durchgeföhren.

Die in Abb. 3.16 gezeigten Spektren umfassen einen Polarwinkel-Bereich von etwa  $-7^\circ$  bis  $68^\circ$ . Im Vordergrund sind Spektren in streifender Emission abgebildet, wo die dem Oxid zugeordneten verschobenen Rumpfniveaus deutlicher hervortreten, während im Hintergrund, in normaler Emission, Elektronen aus tieferen Lagen nachgewiesen werden, so dass die unverschobenen Rumpfniveaus der nicht oxidierten Atome hervortreten. Alle Spektren sind so normiert, dass der Untergrund auf der linken Seite für alle Emissionswinkel in etwa gleich ist.

Abbildung 3.17 zeigt in Graustufen-Darstellung die winkelaufgelöste C 1s Photoemission einer Monolage Benzol auf auf Si(100). Zur Präparation verweise ich auf [82]. Aus unterschiedlichen Untersuchungen ist bekannt, dass in Sättigung auf der Si(100)-Oberfläche jedes Benzol-Molekül zwei  $(2 \times 1)$ -Oberflächen-Einheitszellen besetzt [83]. In der Literatur werden allerdings unterschiedliche Adsorp-

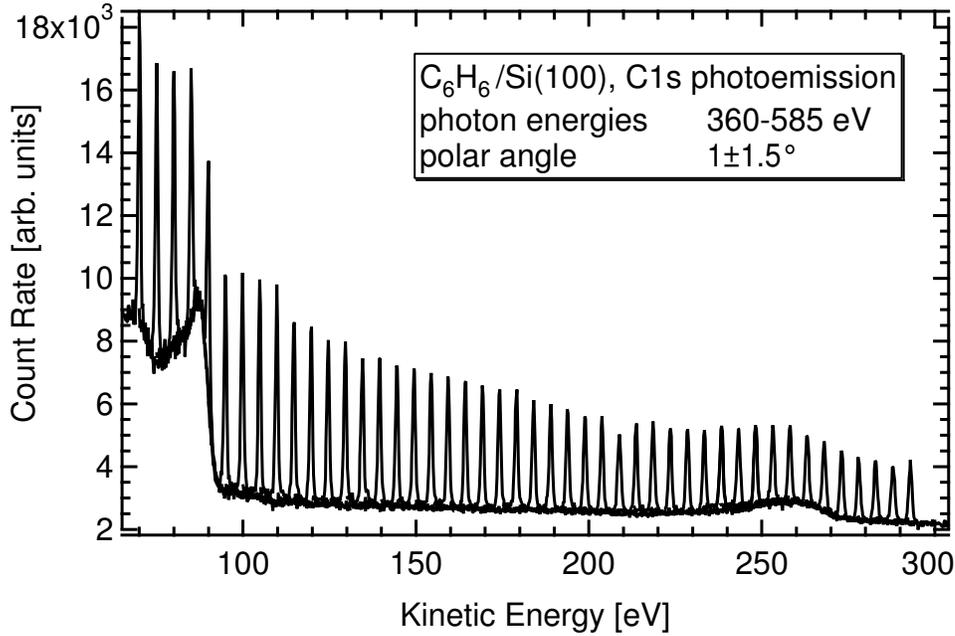


**Abbildung 3.17:** Links: Winkelaufgelöste C 1s Photoemission einer  $C_6H_6$ -Monolage auf Si(100) bei einer Photonenenergie von 520 eV und einer Passenergie von 200 eV. Aus der Halbwertsbreite der Spektren lässt sich die Auflösung des Analysators abschätzen. Rechts: Peak-Position der Spektren als Funktion der Kanalnummer. Die kleine Verschiebung ( $\approx 1.5\%$ ) ist auf die nicht perfekt parallel ausgerichteten Toroide zurückzuführen und kann leicht korrigiert werden.

tionsplätze vorgeschlagen und auch die Existenz mehrerer Spezies erscheint möglich [84]. In Abb. 3.17 links erkennt man die Unterdrückung der Normal-emission aufgrund der p-artigen Emissions-Charakteristik des C 1s-Orbitals bei normalem Einfall der Synchrotron-Strahlung und dem  $\mathbf{E}$ -Vektor in Richtung des vom Spektrometer detektierten Emissionswinkels. Daten wurden mit einer Passenergie von 200 eV aufgenommen. Die Breite (FWHM) der Peaks wurde zu 1,2 eV bestimmt, woraus sich eine Auflösung von  $E/\Delta E > 167$  ablesen lässt. Dies ist eine untere Abschätzung, die sich ergibt, wenn die Linienbreite ausschließlich durch die Auflösung des Spektrometers bestimmt ist. Die Original-Veröffentlichung zu diesen Analysator gibt für die Auflösung an:

$$\frac{E_{\text{pass}}}{\Delta E} = \frac{1,5 \cdot R_0}{s + s''},$$

wobei  $R_0 = 50$  mm der Radius der Kreisbahnen und  $s$  und  $s''$  die Breiten des Quellflecks und des Austrittsspalt sind [75]. Der Eintrittsspalt, der durch den äußeren Herzogbecher bestimmt ist, geht hier nicht ein. Der Austrittsspalt hat eine Breite von 0,1 mm, so dass sich für ein punktförmige Quelle ein theoretisches Limit von  $E/\Delta E = 750$  ergeben würde. Auch ein beliebig kleiner Quellfleck würde die Auflösung natürlich nicht beliebig verbessern, da auch für diesen Analysator, ähnlich wie für einen hemisphärischen, die Auflösung durch die endliche Winkelakzeptanz begrenzt wird (s. Abschnitt 2.2.3), so dass wir annehmen



**Abbildung 3.18:** C 1s-Photoemissions-Spektren einer Monolage Benzol auf Si(100) in Normalemissions-Geometrie für Photonenenergien von 360 bis 585 eV. Es wurden jeweils sechs Spektren und damit ein Winkelbereich von  $\pm 2,5^\circ$  um die Normale zusammengefasst.

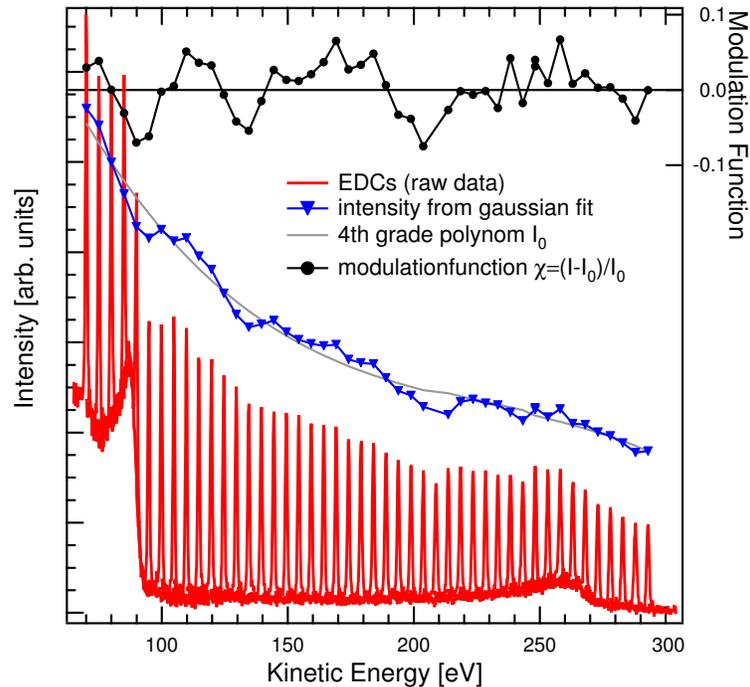
können:

$$\Delta E \simeq E_{\text{pass}} \cdot \left( \frac{s + s''}{1,5 R_0} + \alpha^2 \right),$$

Für  $\alpha = 1.5^\circ$  ergibt sich  $E_{\text{pass}}/\Delta E \approx 500$  als theoretisches Limit. Aufgrund der gemessenen Auflösung kann man eine obere Grenze für die Größe des Quellfleck von 0,3 mm für dieser Messung angeben.

Man erkennt außerdem in Abb. 3.17 eine geringfügige Verschiebung des Emissionspeaks mit dem Winkel beziehungsweise der Kanalnummer. Auf der rechten Seite ist diese Verschiebung aufgetragen. Es konnte gezeigt werden, dass diese Verschiebung proportional zur Passenergie des Analysators skaliert, woraus wir schließen, dass es sich um einen Geometrie-Fehler desselben handelt. Innerer und äußerer Toroid haben einen Abstand von 10 mm, was bedeutet, dass schon ein Fehler von  $10 \mu\text{m}$  das Feld um 1% verändert. Der Fehler ist außerdem mit  $\Delta E/E_{\text{pass}} = 1.5\%$  deutlich unterhalb der Energieauflösung und kann bei der Auswertung der Daten leicht korrigiert werden.

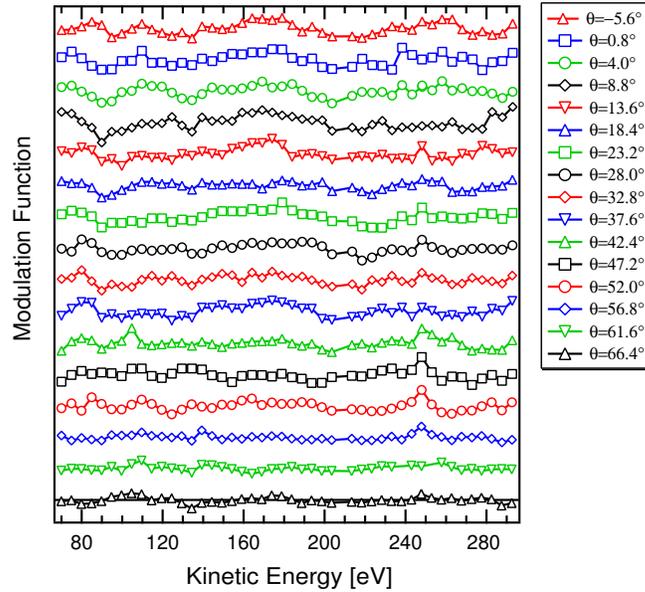
Abbildung 3.18 zeigt die Rohdaten, wie sie für die Auswertung von Photoelektronen-Beugung (PED) benötigt werden. Gezeigt sind 46 Spektren der C 1s-Region von  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Si}(100)$ , die bei Photonenenergien von 360 bis 585 eV aufgenommen wurden. Die Analysator-Ebene war parallel zur Polarisation des Lichtes ausgerichtet und dieses strahlt senkrecht auf die Probe (*even*-Geometrie und



**Abbildung 3.19:** Analyse der Photoelektronen-Beugungs-Daten. Die einzelnen Spektren werden Gauß-förmig unter Berücksichtigung des Untergrunds angepasst und die sich ergebende Intensität  $I$  wird als Funktion der kinetischen Energie aufgetragen. Ein Polynom vierten Grades wird an die Intensitäts-Funktion angepasst, woraus sich die Funktion  $I_0$  ergibt. Der Quotient  $(I - I_0)/I_0$  wird als Modulations-Funktion bezeichnet.

*normal incidence*). Die Polarisation war relativ zur Kristallstruktur des Silizium Substrats auf den beiden Domänen in (011)- beziehungsweise (0 $\bar{1}$ 1)-Richtung ausgerichtet. Gezeigt sind Spektren in Normalemission ( $1 \pm 1,5^\circ$ ). Hierzu wurden sechs Winkelkanäle zusammengefasst. Entsprechende Spektren wurden parallel auch für Emissionswinkel bis  $66,4^\circ$  aufgenommen.

Zur Auswertung dieser Daten wurde zunächst die Photoemissions-Intensität  $I$  als Funktion der kinetischen Energie und des Emissionswinkels durch Anpassung von Gauß-Funktionen bestimmt. Hierbei wurde ein gemeinsamer Untergrund für alle Spektren eines Emissionswinkels angepasst, was möglich ist, da dieser überwiegend auf Auger-Prozesse zurückzuführen ist und daher im Wesentlichen als Funktion der kinetischen Energie und nicht so sehr der Photonenenergie angenommen werden darf. Diese Intensität  $I$  ist in Abbildung 3.19 aufgetragen. Um diese mit theoretischen Modulationskurven vergleichen zu können, wurde die Abweichung vom generellen Trend, der durch ein Polynom vierten Grades  $I_0$  angepasst wurde, bestimmt. Die Modulations-Funktion  $\chi(E_{\text{kin}}) = (I - I_0)/I$  wurde ebenfalls in Abbildung 3.19 aufgetragen.



**Abbildung 3.20:** Modulations-Funktionen für Photoemission von  $C_6H_6$  auf Si(100) für den parallel gemessenen Winkelbereich von  $-5,6$  bis  $66,4^\circ$ .

Abbildung 3.20 zeigt nun die Modulations-Funktion für die verschiedenen parallel gemessenen Winkel. Aus solchen Modulationen, die als Beugung der Photoelektronen an benachbarten Streuatomen interpretiert wird, kann theoretisch auf die geometrische Struktur von Adsorbaten geschlossen werden. Da aber die Modulationen klein sind und außerdem eine Auswertung aufgrund der zweidomänigen Oberflächen-Rekonstruktion des Kristalls und der verschiedenen möglichen Adsorptionsplätze erschwert wird, wurde die Simulation dieser Daten nicht in Angriff genommen. Diese Spektren illustrieren vielmehr die Möglichkeiten, die sich durch eine parallel Winkelerfassung für Winkel- und Bindungsenergie-Scans in der Photoelektronen-Beugung ergeben.



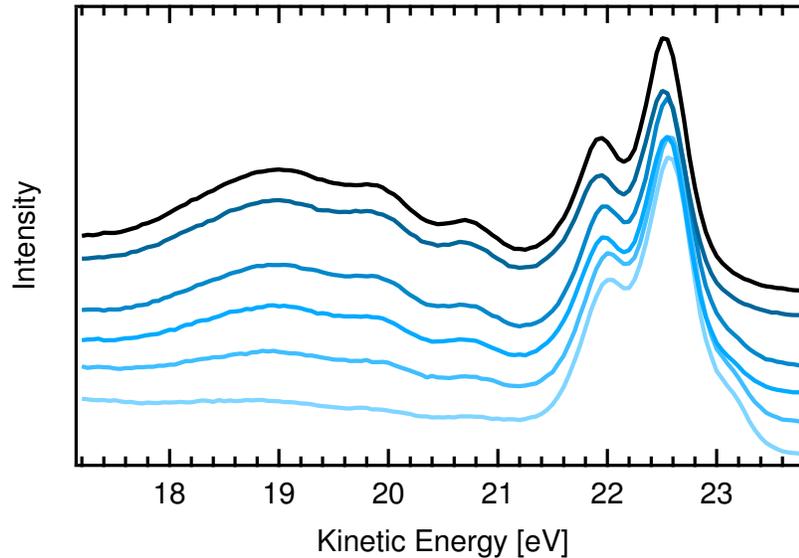
# Kapitel 4

## Zeitaufgelöste Oberflächen-Photospannung

In diesem Kapitel werden Messungen zur Oberflächen-Photospannung (*SPV*) an unterschiedlich präparierten Silizium Oberflächen präsentiert. Zunächst werden anhand von Beispielen einige grundsätzliche Zusammenhänge demonstriert (Abschnitt 4.1). Hier werden Daten diskutiert, die unter *Singlebunch*-Bedingungen bei fester Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfrage-Puls für unterschiedliche Präparationen und unterschiedliche Anregungsintensitäten gemessen wurden. Bei diesen Messungen wurde ausschließlich die Fundamentale des Lasers (1064 nm) verwendet. Außerdem wird hier die Skalierung der *SPV* mit der Intensität der anregenden Strahlung diskutiert. Im Abschnitt 4.2 werden zeitaufgelösten Daten präsentiert, wie sie mit der Fundamentalen beziehungsweise der zweiten Harmonischen des Vanadat-Lasersystems an dünnen Siliziumoxidschichten beobachtet wurden. Anschließend wird für drei unterschiedliche Oberflächen-Präparationen die parametrische Abhängigkeit der *SPV*-Verschiebung von der Proben-Temperatur und der Laser-Fluenz diskutiert (Abschnitt 4.3). Die in diesem Abschnitt präsentierten Daten wurden mit dem Pump-Multiple-Probe Versuchsaufbau, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, aufgenommen. Anschließend wird in Kapitel 5 ein Modell zur Dynamik der *SPV* vorgestellt und ein Versuch unternommen die aufgezeigten Trends zu verstehen.

### 4.1 Sub-Bandgap-*SPV*

Abbildung 4.1 zeigt eine Serie von Photoelektronen-Spektren der Region der Si 2p Rumpfelektronen für dünne Oxidschichten auf Si(100). Alle Spektren wurden in annähernd normaler Emission (ca.  $10^\circ$ ) bei einer Photonenenergie von 126,5 eV aufgenommen. Die mittlere Dicke der Oxidschicht nimmt von oben nach unten ab. Das unterste Spektrum stellt das Spektrum der reinen Si(100)-(2×1)-Oberfläche dar, während das oberste die gesättigte Schicht mit einer Dicke von etwa 15 Å

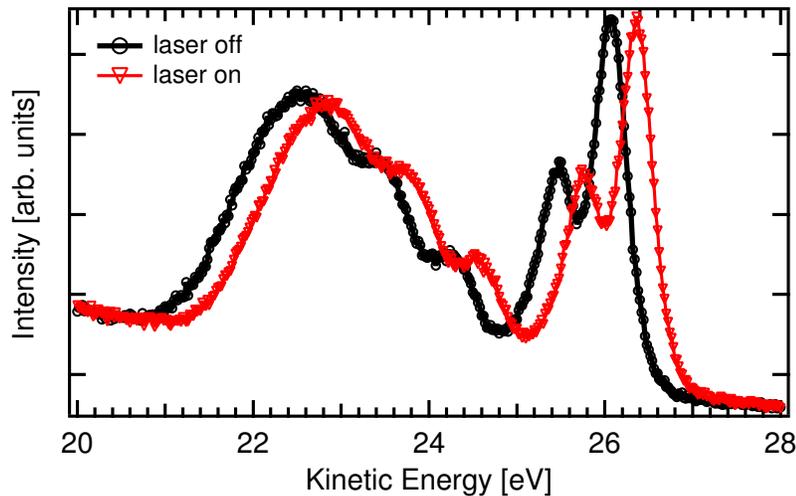


**Abbildung 4.1:** Photoelektronen-Spektren der Si 2p-Region von thermisch gewachsenem SiO<sub>2</sub> auf Si(100) mit unterschiedlichen Oxid-Dicken (von oben nach unten abnehmend). Die ausgedünnten Schichten wurden durch thermische Desorption aus einer gesättigten Schicht gewonnen.

darstellt, auf deren Präparation im Kap. 1.3.4 eingegangen wurde. Die verschiedenen Oxid-Dicken wurden präpariert, indem die Probe für einige Sekunden bis zur Desorptions-Schwelle erhitzt wurde, so dass das Oxid von der Mitte der Probe, wo sie am heißesten wird, desorbiert und zum Rand hin, wo die Probe nicht so hohe Temperatur erreicht, weitgehend unberührt bleibt. Auf diese Weise konnten an einer Probe in direkter Folge verschiedene Oxid-Dicken vermessen werden.

Die Spektren stimmen sehr gut mit bereits veröffentlichten überein [25, 85]. Man erkennt die charakteristischen, zu niedrigerer kinetischer Energie verschobenen, Beiträge im Bereich von 17,5 bis 21,5 eV kinetischer Energie, die den an Sauerstoff gebundenen Siliziumatomen unterschiedlicher Oxidationsstufen zugeordnet werden. Diese stellen ein Maß für die mittlere Schichtdicke dar, die in der aufgetragenen Serie von oben nach unten abnimmt. Der Hauptpeak im Bereich von 21,5-23 eV kinetischer Energie, der den tieferen, in die regelmäßige Kristallstruktur eingebetteten, Lagen zugeordnet wird, lässt deutlich die Spin-Bahn-Aufspaltung erkennen. Es werden jeweils zwei Peaks im Abstand von 0,6 eV beobachtet mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 2:1, wobei der größere dem Si 2p<sub>3/2</sub>- und der kleinere dem Si 2p<sub>1/2</sub>-Orbital zugeordnet wird. An diesen Peaks erkennt man eine Verschiebung um etwa 150 meV zu niedrigerer kinetischer Energie mit zunehmender Oxid-Dicke. Diese ist auf die unterschiedliche (mittlere) Bandverbiegung der verschiedenen stark oxidierten Bereiche zurückzuführen.

Beim Spektrum der reinen Silizium-Oberfläche und bei niedriger Oxidation

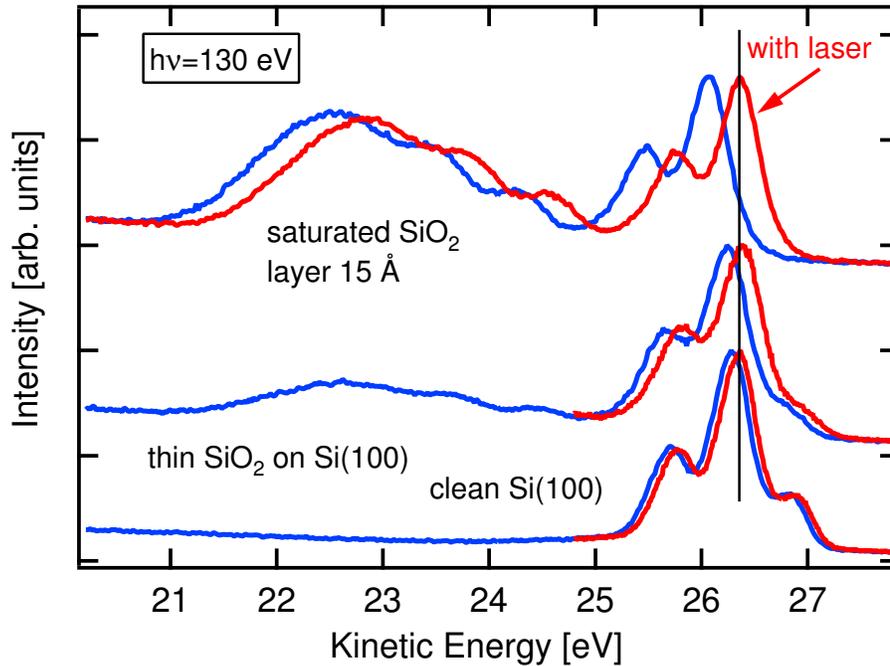


**Abbildung 4.2:** Si 2p-Photoelektronen-Spektren für die gesättigte Oxidschicht auf Si(100) (ca. 15 Å) mit und ohne Laser-Anregung. Angeregt wurde mit der Laser-Fundamentalen bei 1064 nm, einer Fluenz von 42 nJ/mm<sup>2</sup>, und die Verzögerung zum SR-Probe-Puls war etwa 50 ps.

erkennt man zusätzlich den zu höherer kinetischer Energie (niedrigerer Bindungsenergie) verschobenen Beitrag, der Silizium-Atomen in der ersten Monolage der rekonstruierten Oberfläche zugeschrieben wird. Ausgehend von der gesättigten Oxidschicht erkennt man in der aufgetragenen Serie ein abnehmendes Signal des Oxid-Beitrags und einen zunehmenden Beitrag, der der reinen rekonstruierten Oberfläche zuzuordnen ist. Wir schließen daraus, dass die thermisch ausgedünnten Schichten eine Mischung aus oxidierten Bereichen und solchen, in denen die reine rekonstruierte Silizium-Oberfläche sichtbar ist, darstellen. Die Messung mittelt über diese inhomogene Schicht.

In Abbildung 4.2 ist ein Spektrum der gesättigten Oxidschicht auf Si(100) mit und ohne Laser-Anregung aufgetragen. Es wurde mit 130 eV Photonenenergie gemessen und der Emissionswinkel war 45°, was die etwas höhere relative Intensität der zu niedrigerer kinetischer Energie hin verschobenen Beiträge der oxidierten Spezies im Vergleich zu den Spektren in Abb. 4.1 erklärt. Es wurde die Fundamentale des Vanadat-Lasersystems bei 1064 nm verwendet und die Verzögerung zwischen Laser-Anregung und Photoemission durch die Synchrotron-Strahlung war etwa 50 ps.

Die Laser-Anregung führt nun zu einer Verschiebung des gesamten Spektrums zu höherer kinetischer Energie, die wir als Oberflächen-Photospannung interpretieren (s. Kap. 1.2.2). Das System zeigt bei einer Fluenz von 42 nJ/mm<sup>2</sup>, was einer mittleren Leistung von 160 mW auf einer Fläche von 3 mm<sup>2</sup> bei einer Wiederholrate von 1,25 MHz entspricht, eine Verschiebung um 300 meV. Es sei darauf hingewiesen, dass die Spektren mit und ohne Laser-Anregung außer der Verschie-

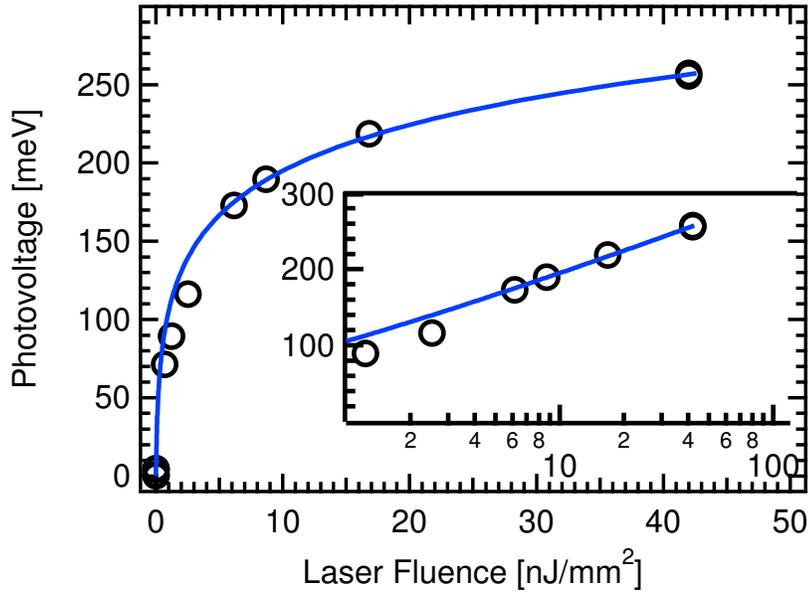


**Abbildung 4.3:** Photoelektronen-Spektren des Si 2p Bereiches für drei unterschiedliche Präparationen mit und ohne Laser-Anregung. Man erkennt sowohl die verschobene energetische Position des Hauptpeaks im Gleichgewicht, die der Bandverbiegung zugeschrieben wird, als auch die unterschiedlich stark ausgeprägte Photospannung für die unterschiedlichen Präparationen.

bung auf der Energieskala keine signifikanten Unterschiede aufweisen.

Zur Interpretation der Verschiebung als *SPV* ist anzumerken, dass auch die Synchrotron-Strahlung selbst eine kleine Oberflächen-Photospannung bewirkt, die bei den hier präsentierten Daten den tatsächlich gemessenen Effekt reduziert. Diese Verschiebung beträgt für SiO<sub>2</sub>/Si bei Raumtemperatur zu weniger als 10 meV unter *Singlebunch*- und zu weniger als 40 meV unter *Multibunch*-Bedingungen. Die genannten Werte wurden bestimmt, indem die SR-Intensität sukzessive reduziert und dabei jeweils die Verschiebung der Peak-Positionen ermittelt wurde. Dieses Verfahren ist fehlerbehaftet, da jede Reduktion der SR-Intensität – durch Dejustage des Undulator-Gaps oder Verkleinerung des Austrittsspalts – ebenfalls zu kleinen Veränderungen der mittleren Photonenenergie führt und die genannten Werte geben daher nur eine obere Grenze für die SR-induzierte *SPV*-Verschiebung. Bei tiefen Temperaturen kann die Synchrotron-Strahlung selbst allerdings bereits zur Sättigung der *SPV* führen [86, 87].

Die Größe der Verschiebung hängt unter Anderem von der Präparation der Oberfläche ab. Dies ist in Abb. 4.3 anhand dreier unterschiedlicher Präparationen demonstriert. Während die gesättigte Oxidschicht eine Verschiebung um 300 meV



**Abbildung 4.4:** Verschiebung des Si 2p Rumpfniveaus (Oberflächen-Photospannung) von SiO<sub>2</sub>/Si(100) als Funktion der Laser-Fluenz bei Anregung mit 1064 nm. Das Inset zeigt dieselben Daten auf logarithmischer Skala. Die durchgezogene Linie stellt eine an die Theorie angepasste theoretische Kurve dar (s. Text).

zeigt, beobachten wir eine Verschiebung um etwa 150 meV für die ausgedünnte Schicht und weniger als 50 meV für die reine Oberfläche. Auch hier erkennt man eine Verschiebung des Hauptpeaks der nicht Laser-angeregten Spektren für die unterschiedlichen Präparationen, der aber etwas größer ausfällt als in Abb. 4.1 gezeigt. Da die Spektren nicht in direkter Folge gemessen wurden, kann dies auf geringfügige Abweichungen der Photonenenergie bei den nacheinander untersuchten unterschiedlichen Präparationen zurückgeführt werden.

Die gemessene *SPV*-Verschiebung an der gesättigten Oxidschicht ist in Abb. 4.4 gegen die Laser-Fluenz aufgetragen. Hierzu wurde die Leistung durch Filter sukzessive reduziert. Die Daten wurden unter *Singlebunch*-Bedingungen bei einer Verzögerung zwischen Laser- und Synchrotron-Strahlungspulsen von 200 ps aufgenommen und umfassen einen Bereich von etwa zwei Größenordnungen. Auf linearer Fluenz-Skala erkennt man einen steilen Anstieg der *SPV*, die bei einer Fluenz von einigen 10 nJ/mm<sup>2</sup> zu sättigen scheint. Auf logarithmischer Skala hingegen ist im vermessenen Bereich keine Sättigung erkennbar. Vielmehr ist die Oberflächen-Photospannung offenbar über einen weiten Bereich eine logarithmische Funktion der Laser-Fluenz.

Ein Zusammenhang zwischen Anregungsintensität (Fluenz) und Photospannung der Form  $SPV/kT = \beta \ln BI$ , wobei  $I$  die Laser-Intensität ist und  $\beta$  und  $B$  Konstanten sind, wurde für unterschiedliche Materialien beobachtet, wobei  $\beta$  von Eigenschaften der untersuchten Grenzschicht abhängt und im Bereich von 0,5 bis

2 variiert [9, 88, 89]. Ferner ergibt sich aus der Formel 1.22 (Seite 17), wenn man die vom Laser angeregte Ladungsträgerdichte  $p_0\Delta_p$  zur Fluenz  $I$  proportional annimmt:

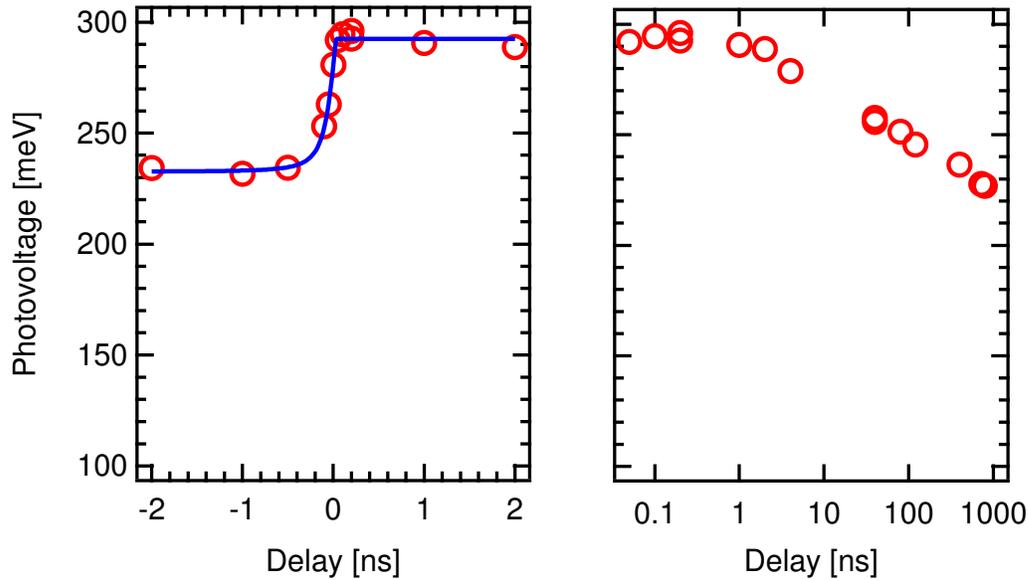
$$I = c \cdot \frac{SPV}{kT} e^{eSPV/kT}. \quad (4.1)$$

mit einer Konstante  $c \propto e^{-V_0/kT} \cdot P_{\text{abs}}$ . Hier ist  $V_0$  die Bandverbiegung und  $P_{\text{abs}}$  die Absorptions-Wahrscheinlichkeit für ein Photon, die den Zusammenhang zwischen der Zahl der angeregten Ladungsträger und der Laser-Fluenz herstellt. Die Daten wurden gemäß der Formel:

$$I = c \cdot \frac{SPV}{\beta kT} e^{SPV/\beta kT} \quad (4.2)$$

angepasst. Wir erhalten  $c=0,07$  und  $\beta = 2$ . Die Konstante  $c$  ist dimensionslos und setzt sich wie oben diskutiert zusammen und  $\beta$  stellt eine phänomenologische Korrektur dar und ergibt sich im Wesentlichen aus der Steigung der Kurve auf logarithmischer Skala. Für  $SPV \gg kT$  hängt  $SPV$  nach obiger Formel im Wesentlichen logarithmisch von der Laser-Fluenz ab und eine Verdopplung der Fluenz bewirkt eine Änderung der  $SPV$  um  $\Delta SPV = \beta kT \cdot \ln 2 = 36\text{meV}$ . Ein solcher Zusammenhang kann naturgemäß nur in einem mittleren Intensitäts-Bereich gelten, wo  $V_0 \gg SPV \gg kT$ .  $SPV = V_0$  würde eine vollständigen Sättigung des  $SPV$ -Effekts bedeuten. Der Faktor  $\beta$  soll als Korrektur des Boltzmann-Faktors im Sinne einer effektiven Temperatur oder eines Idealitäts-Faktors, wie man ihn aus der Beschreibung realer Dioden kennt, verstanden werden [20].

Bis hierher haben wir die Oberflächen-Photospannung verschieden präparierter Proben ausschließlich bei fester Verzögerung zwischen Laser Anregung und SR-Abfrage studiert. Alle vorgestellten Experimente wurden unter *Singlebunch*-Bedingungen mit synchronisierten Strahlungsquellen und bei einer Verzögerung zwischen Anregung und Abfrage im sub-Nanosekunden-Bereich durchgeführt. In den folgenden Abschnitten werden wir die Dynamik des Photovoltaischen Effekts studieren.



**Abbildung 4.5:** Verschiebung des Si 2p-Rumpfniveaus als Funktion der Verzögerung zwischen Laser-Anregungs- und SR-Abfrage-Puls. Links ist der schnelle Anstieg und der langsame Abfall auf linearer Zeitskala dargestellt. Rechts sind dieselben Daten für  $\Delta t > 0$  über einen weiteren Zeitbereich auf logarithmischer Zeitskala dargestellt. Die Anregung erfolgte mit  $\lambda = 1064$  nm.

## 4.2 Zeitaufgelöste Daten

Erste Untersuchungen zur Dynamik der Oberflächen-Photospannung wurden unter *Singlebunch*-Bedingungen bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 1064 nm an dünnen Oxidschichten auf Si(100) durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Paare von Spektren des Si 2p-Bereichs mit und ohne Laser-Anregung aufgenommen. Ein solches Paar für  $\Delta t := t_{\text{SR}} - t_{\text{laser}} = 50$  ps wurde in Abbildung 4.2 gezeigt. In Abb. 4.5 ist die Verschiebung der Spektren mit und ohne Laser-Anregung als Funktion der Verzögerung aufgetragen. Auf der linken Seite ist der Bereich um Null abgebildet. Man erkennt den schnellen Anstieg um  $\Delta t = 0$  und anschließend über die ersten Nanosekunden ein näherungsweise konstantes *SPV*-Signal. Die Relaxation der *SPV*-Verschiebung ist auf der rechten Seite in Abb. 4.5 gegen eine logarithmische Zeitachse aufgetragen.

Im linken Teil der Abbildung 4.5 beobachten wir insgesamt vier Datenpunkte in Abstand von 50 ps auf der Anstiegsflanke, was einer Anstiegszeit in der Größenordnung von etwa 200 ps entspricht. Das beobachtete Anstiegs-Verhalten ist folglich nicht durch die Kreuzkorrelation der beiden Quellen von ca. 50 ps, wie sie in Abschnitt 2.7 vermessen wurde, bestimmt. Für vergleichbare Systeme ist aus Messungen mit deutlich besserer Zeitauflösung aber bekannt, dass sich die *SPV* in weniger als einer Pikosekunde aufbaut [90]. Dies legt nahe, dass es sich

bei dem beobachteten Anstiegs-Verhalten um einen Effekt handelt, der mit der angewandten experimentellen Methode verbunden ist.

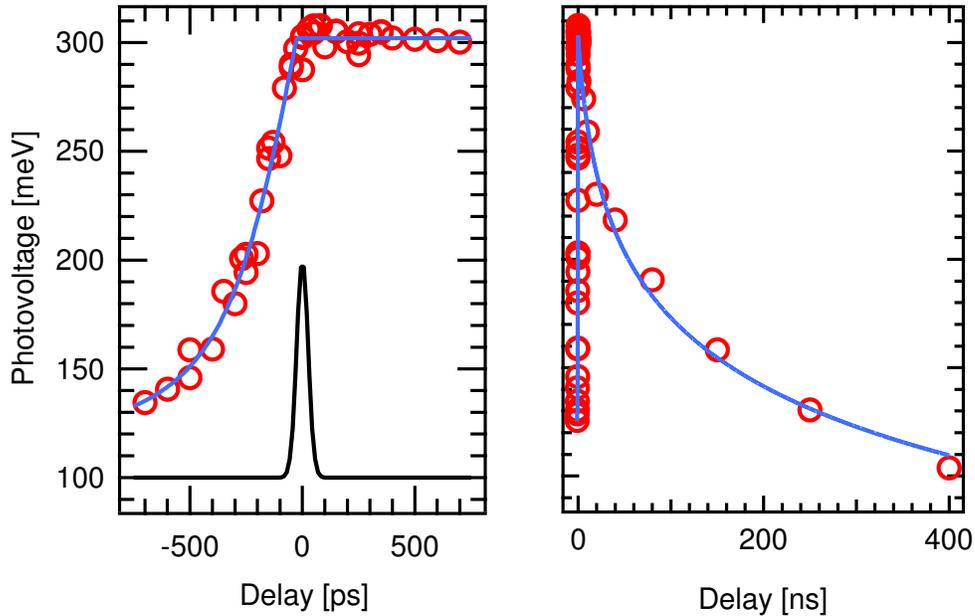
Das Anstiegs-Verhalten spiegelt die kinetische Energie emittierter Elektronen wieder, die beim Eintreffen des Laser-Pulses die Probe bereits verlassen haben ( $\Delta t < 0$ ). Zum Zeitpunkt der Photoemission dieser Elektronen ist das Oberflächen-Potential also noch unverändert. Diese Elektronen erfahren auf dem Weg zum Analysator nach dem Eintreffen des Laser-Pulses an der Oberfläche eine zusätzliche Beschleunigung aufgrund der Änderung des Oberflächen-Potentials der hinter ihnen liegenden Probe und des damit einhergehenden elektrischen Feldes. Das Oberflächenpotential ist im Falle eines p-dotierten Halbleiters positiv und wird durch die Laser-Anregung auf einer Fläche, die durch den Fokus des Lasers bestimmt ist, reduziert. Die Beschleunigung ist größer, je geringer die Entfernung der freien Elektronen von Oberfläche zum Zeitpunkt der Laser-Anregung ist. Man beachte, dass es sich hier um nicht-relativistischen Elektronen handelt und daher die Ausbreitung des elektrischen Feldes als quasi-instantan behandelt werden kann.

Im Anhang wird das Potential eines Flächendipols als Funktion des Abstands  $z$  von der Probenoberfläche berechnet (s. S. II). Wird dieses Potential durch die Laser-Anregung der Oberflächen-Photospannung plötzlich eingeschaltet, so erfährt ein bereits zur Zeit  $-\Delta t$  emittiertes Elektron im Abstand  $z = -\Delta t/v$  von der Oberfläche die zusätzliche kinetische Energie  $\Delta E_{\text{kin}}(-\Delta t) = \Phi_{\text{DF}}(-\Delta t/v)$ , so dass die Daten für den Anstieg durch die Funktion:

$$SPV = \min \left( SPV_{+0}, SPV_{-0} + (SPV_{+0} - SPV_{-0}) \left( 1 + \frac{\Delta t - \Delta t_0}{\sqrt{\frac{R^2}{v^2} + (\Delta t - \Delta t_0)^2}} \right) \right) \quad (4.3)$$

angepasst werden können (vgl. Formel A.3). Diese wurde an die Daten (Abb. 4.5 links) im Bereich von  $\pm 2$  ns angepasst. Die Parameter haben die folgenden Bedeutungen:  $SPV_{-0}$  ist die nach 800 ns noch verbliebene Photospannung,  $SPV_{+0}$  ist deren Wert direkt nach der Anregung,  $\Delta t_0$  stellt einen möglichen Fehler bei der Bestimmung des Zeit-Nullpunktes mit der Photodiode dar,  $R$  ist der Radius des Laser-Fokus und  $v$  die Geschwindigkeit des emittierten Elektrons. Der Bereich positiver Verzögerung ( $\Delta t - \Delta t_0 > 0$ ) wird durch einen konstanten Wert beschrieben. Wir erhalten  $SPV_{+0} = 293$  meV,  $SPV_{-0} = 232$  meV,  $\Delta t_0 = 29$  ps und  $R = 0,437$  mm. Dies entspricht einem Durchmesser von etwa einem Millimeter, was ein realistischer Wert bei diesem Experiment ist und daher zeigt, dass die beschriebene Fernwirkung des durch die  $SPV$  veränderten Dipolfeldes eine überzeugende Erklärung für das im Photoemissions-Experiment beobachtete Anstiegsverhalten der  $SPV$  darstellt.

Im rechten Teil der Abbildung 4.5 ist die Relaxation der  $SPV$  auf logarithmischer Zeitskala dargestellt. Eine solche Darstellung bietet sich an, da der Abfall zunächst verhältnismäßig schnell beginnt und anschließend langsamer wird. Di-



**Abbildung 4.6:** Dynamik der *SPV* bei Anregung mit der zweiten Harmonischen des Vanadat-Systems (532 nm). Links ist das Anstiegs-Verhalten gezeigt. Die Daten wurden unter Verwendung einer optischen *Delaystage* aufgenommen. Rechts ist die Relaxation auf Nanosekunden-Zeitskala gezeigt. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen an ein Modell dar, das im Text näher erläutert wird.

rekt nach der Laser Anregung beträgt die *SPV* etwa 295 meV. Innerhalb der ersten 40 ns fällt sie um 40 meV auf 255 meV ab und in der verbleibenden Zeit bis zur erneuten Anregung nach 800 ns fällt sie um weitere 25 meV auf 230 meV ab. Dieses nicht-exponentielle Verhalten beobachten wir in allen zeitaufgelösten Messungen. Insbesondere scheint der für größere Zeiten näherungsweise lineare Abfall auf logarithmischer Zeitskala charakteristisch zu sein.

Bei allen bis hier gezeigten Daten ist zu bedenken, dass bei Anregung mit der Fundamentalen des Lasers bei 1064 nm die Energie eines Photons nur gerade eben ausreicht, um von der Valenzband-Oberkante zur Leitungsband-Unterkante von Silizium zu gelangen. Daher spielen bei dieser Wellenlänge Anregungen aus und in lokalisierte Defekt-Zustände in der Bandlücke eine wichtige Rolle, die die theoretische Behandlung der so genannten *sub-bandgap-SPV* erschweren [9]. Im Folgenden werden daher Messungen vorgestellt, bei denen die zweite Harmonische des Lasers bei 532 nm (2,32 eV) verwendet wurde. In Abb. 4.6 sind zeitaufgelöste *SPV*-Daten der gleichen Präparation, wie in Abb. 4.5, aber bei Anregung mit 532 nm dargestellt. Die links dargestellten Daten auf Pikosekunden-Zeitskala wurden mit Hilfe einer optischen Verzögerungsstrecke gemessen. Für die rechts dargestellten Datenpunkte für  $\Delta t > 1$  ns wurde, wie im Vorausgehenden, die Verzögerung elektronisch eingestellt.

Die *SPV*-Verschiebung beträgt direkt nach der Anregung etwa 300 meV und fällt innerhalb von 400 ns auf etwa 100 meV ab. Wie schon bei Anregung mit der Fundamentalen beobachten wir auch hier ein nicht-exponentielles Verhalten der Relaxation, das auf einen sich selbst verlangsamenden Prozess hindeutet. In den ersten 150 ns nach der Anregung fällt die *SPV* von 300 meV auf 160 meV ab, also um etwa 50 %, während sie in den verbleibenden 250 ns des beobachteten Zeitraums nur noch um weitere 60 meV bzw. 38 % abfällt. Der gesamte dynamische Effekt ist aber etwa doppelt so groß, wie bei der Anregung mit 1064 nm. Die durchgezogene Linie in der rechts gezeigten Kurve stellt die Anpassung an ein theoretisches Modell dar, das in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert wird.

Abgesehen vom größeren Effekt ist der Anstieg der *SPV* bei nominell negativer Verzögerung (Abb. 4.6 links), der über etwa 500 ps erfolgt, genauso zu interpretieren, wie die entsprechenden Daten bei Anregung mit 1064 nm. Auch hier kann das Anstiegsverhalten nicht durch die Kreuzkorrelation beider Lichtquellen, wie sie durch die zusätzlich eingezeichnete Gauß-Funktion angedeutet ist, erklärt werden. Die durchgezogene Linie ist nach der Formel 4.3 angepasst. Das Modell gibt das gemessene Anstiegsverhalten sehr gut wieder mit  $SPV_{+\theta} = 303$  meV,  $SPV_{-\theta} = 114$  meV,  $\Delta t_0 = -24$  ps und  $R = 1,0$  mm.

Die vorgeschlagene Interpretation des Anstiegsverhaltens ist auch konsistent mit dem von Glover und Mitarbeitern berichteten schnelleren Anstieg ( $\approx 40$  ps) bei deutlich kleinerem Fokus ( $15 \mu\text{m} \varnothing$ ) [91]. Die Diskussion macht aber auch deutlich, dass die in einer Arbeit von Siffalovic und Mitarbeitern vorgestellten Daten, die bei einem Fokus von mehreren Millimetern einen Anstieg im Femtosekunden-Bereich zeigen, wobei Photoemission mittels höherer Harmonischer eines Lasers zum Nachweis verwendet wurde, nicht der *SPV* zugeschrieben werden können [92]. Die Ergebnisse von Dekorsy und Mitarbeitern, die einen Anstieg der *SPV* von GaAs in weniger als einer Pikosekunde zeigen, sind davon allerdings nicht berührt, da der Nachweis optisch mittels REOS (*reflective electro-optic sampling*) erfolgte.

## 4.3 Parametrische Untersuchungen zur Dynamik

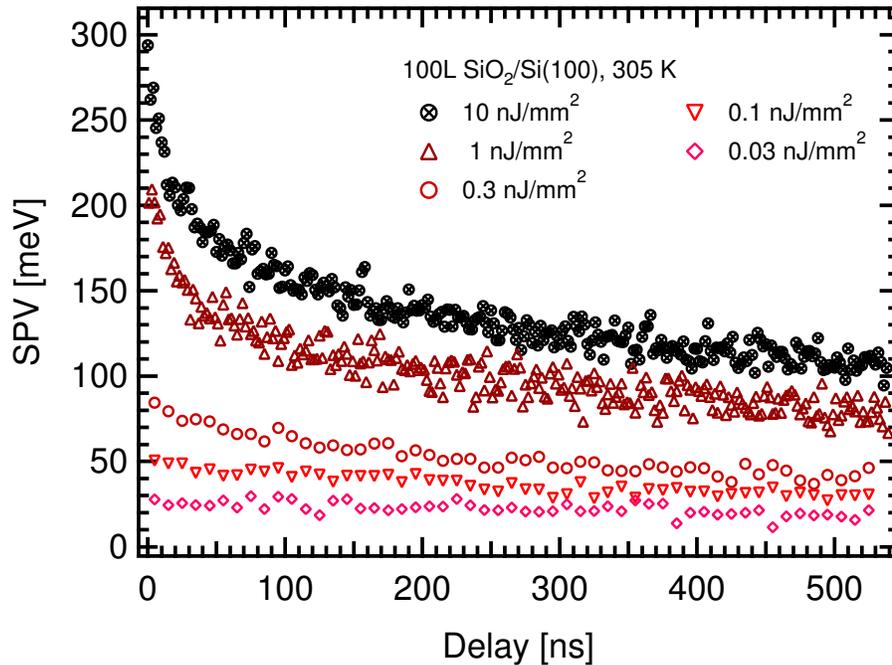
Die in Kapitel 3.3 vorgestellte hocheffiziente parallelisierte Detektionstechnik ermöglicht parametrische Untersuchungen unter *Multibunch*-Bedingungen zum Einfluss von Temperatur, Probenpräparation und Laser-Intensität auf die beobachtete Dynamik. Durch die parallele Messung des großen Verzögerungsbereiches und die ineinander verschränkte Messung der Flugzeit-Spektren jeweils einer kinetischen Energie mit und ohne Laser-Anregung konnten dabei systematische Fehler stark eingeschränkt werden. Diese entstehen beispielsweise durch die langsam driftende Photonenenergie des Monochromators im Laufe einer Injektion oder die abnehmende Intensität der Synchrotron-Strahlung während der relativ langen Messzeit.

### 4.3.1 Siliziumoxid

In Abb. 4.7 ist die *SPV*-Verschiebung für  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  gegen die Verzögerung aufgetragen. Die fünf aufgetragenen Datensätze wurden bei Raumtemperatur (305 K) aufgenommen und zeigen den Abfall der *SPV* nach der Anregung mit unterschiedlichen Laser-Intensitäten. Hierzu wurde der Laser durch Filter sukzessive abgeschwächt. Der Laser-Fokus war bei diesen Messungen relativ stark aufgeweitet (ca. 2,5 mm  $\varnothing$ ), um zum Einen den Intensitäts-Gradienten über die mit der Synchrotron-Strahlung abgefragte Fläche zu minimieren und zum Anderen den Überlapp beider Lichtquellen sicherzustellen. Bei den mit kleiner Anregungsdichte aufgenommenen Datensätzen wurden jeweils fünf Datenpunkte zusammengefasst, um den statistischen Fehler zu reduzieren, was die effektive Zeitauflösung auf 10 ns reduziert.

Die relativen Intensitäten jeweils einer Serie sind in diesem Experiment sehr genau bestimmt (Fehler  $< 5\%$ ), da geeichte Filter mit bekannter Absorption verwendet wurden, die den Fokus auf der Probe nicht beeinflussen. Die absolute Fluenz hingegen hat eine Fehler von der Größenordnung 50 %, der aus den nicht genau bestimmten Werten für Laser-Leistung und Fokus am Ort der Probe resultiert. Die Laser-Leistung betrug etwa 80 mW vor dem letzten Fenster und der Fokus wurde auf einen Durchmesser von 2-3 mm aufgeweitet. Aufgrund einer Fehlfunktion des Pulpickers mussten jeweils zwei Pulse im Abstand von 40 ns bei einer Wiederholrate von 625 kHz ausgekoppelt werden, was einer mittleren Rate von 1,25 MHz entspricht. Hieraus ergibt sich eine Fluenz von  $10 \text{ nJ}/\text{mm}^2$  für den nicht abgeschwächten Laser.

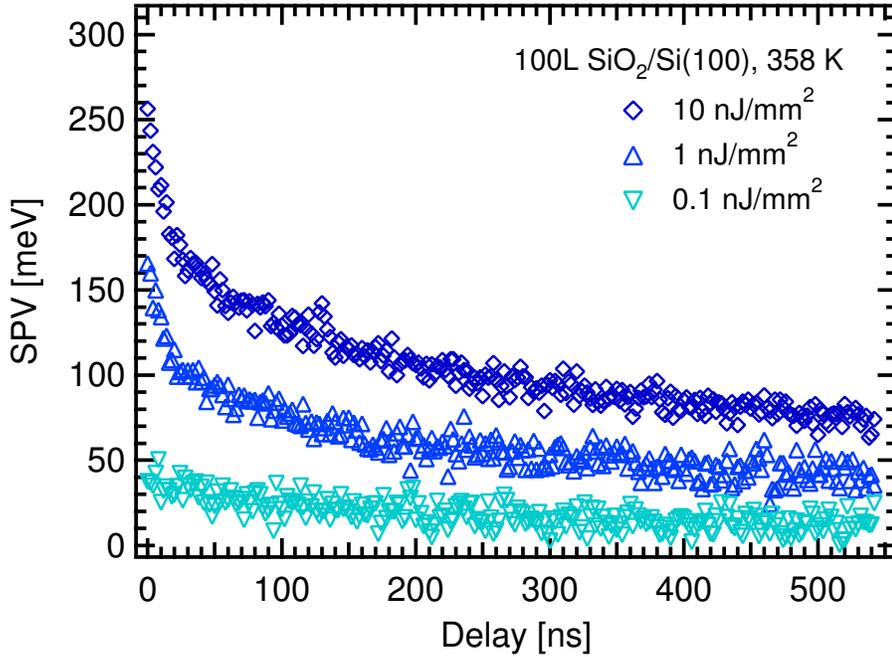
Bei maximaler Anregungsintensität ( $10 \text{ nJ}/\text{mm}^2$ ) beträgt die *SPV*-Verschiebung direkt nach der Anregung 300 meV und fällt im beobachteten Zeitraum von 550 ns auf etwa 110 meV ab. Diese Werte, wie auch der dort bereits angesprochene nicht-exponentielle Abfall, stimmen gut mit den unter *Singlebunch*-Bedingungen



**Abbildung 4.7:** Dynamik der *SPV* von SiO<sub>2</sub> auf Si(100) bei Raumtemperatur und Anregung mit  $\lambda = 532$  nm für fünf unterschiedliche Anregungsintensitäten: 10 nJ/mm<sup>2</sup>, 1 nJ/mm<sup>2</sup>, 0,3 nJ/mm<sup>2</sup>, 0,1 nJ/mm<sup>2</sup> und 0,03 nJ/mm<sup>2</sup>.

beobachteten überein (s. Abb. 4.6). Bei um eine Größenordnung reduzierter Fluenz (1 nJ/mm<sup>2</sup>) wird eine *SPV* von 210 meV direkt nach der Anregung und einen Abfall auf etwa 70 meV im beobachteten Zeitfenster beobachtet. Bei einer Fluenz von 0,3 nJ/mm<sup>2</sup> beträgt der Startwert 90 meV und fällt innerhalb der 550 ns auf 40 meV ab. Es sind zwei weitere Datensätze zu noch geringerer Fluenz (0,1 bzw. 0,03 nJ/mm<sup>2</sup>) aufgetragen, wo *SPV*-Werte von 55 bzw. 30 meV nach der Anregung und 30 bzw. 20 meV nach 550 ns beobachtet werden. Hier bestätigt sich der nichtlineare Zusammenhang zwischen Anregungsintensität und *SPV*-Verschiebung, der in Abb. 4.4 bereits für die Anregung mit der Fundamentalen (1064 nm) gezeigt wurde.

Abb. 4.8 zeigt eine weitere Serie von *SPV*-Relaxationskurven für eine Proben-temperatur von 358 K (85°C). Auch hier wurde die Dynamik bei drei unterschiedlichen Anregungsintensitäten vermessen. Bei maximaler Fluenz von 10 nJ/mm<sup>2</sup> beträgt die *SPV*-Verschiebung direkt nach der Anregung 260 meV und fällt über den beobachteten Zeitraum auf etwa 70 meV ab. Bei einer um eine Größenordnung reduzierten Fluenz von 1 nJ/mm<sup>2</sup> wird ein Abfall der *SPV* von 170 auf 40 meV im selben Zeitraum und bei 0,1 nJ/mm<sup>2</sup> einen Abfall von etwa 40 auf weniger als 20 meV beobachtet. Der Vergleich mit den bei Raumtemperatur gemessenen Daten zeigt, dass die absolute *SPV*-Verschiebung bei erhöhter Temperatur geringer

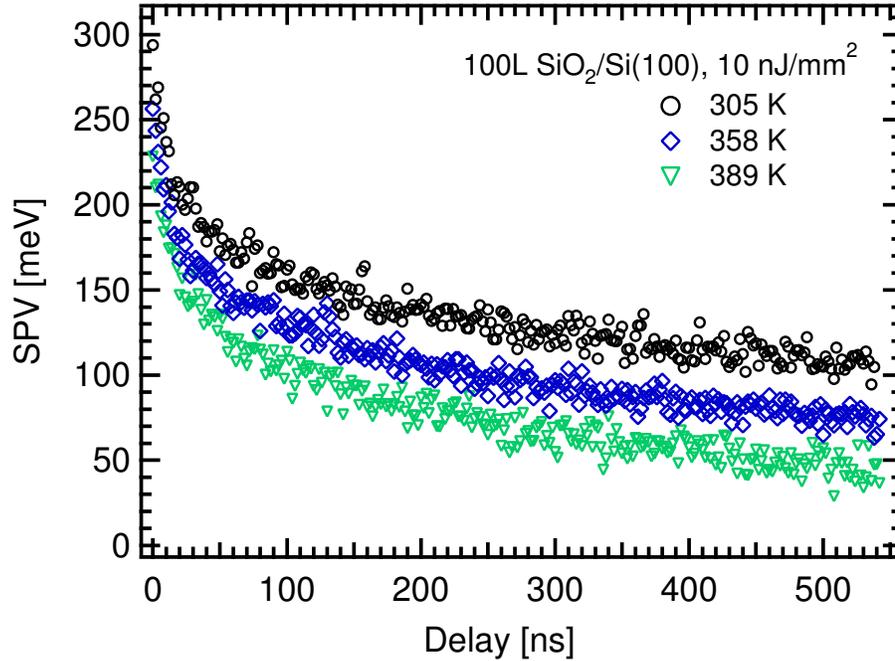


**Abbildung 4.8:** Dynamik der *SPV* von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{Si}(100)$  bei  $T=358\text{ K}$  ( $85^\circ\text{C}$ ) für drei unterschiedliche Anregungsintensitäten:  $10\text{ nJ/mm}^2$ ,  $1\text{ nJ/mm}^2$  und  $0,1\text{ nJ/mm}^2$ .

wird, dass aber der relative dynamische Effekt  $\epsilon := SPV(\Delta t = 0_+)/SPV(\Delta t = 550\text{ ns})$  bei erhöhter Temperatur größer wird. Dies gilt für alle untersuchten Anregungsintensitäten.

In Abb. 4.9 ist die *SPV*-Verschiebung bei drei Temperaturen und jeweils maximaler Laser-Fluenz ( $10\text{ nJ/mm}^2$ ) aufgetragen. Neben den schon diskutierten Datensätzen bei  $305\text{ K}$  und  $358\text{ K}$  ist hier ein weiterer dargestellt, der bei  $389\text{ K}$  ( $116^\circ\text{C}$ ) aufgenommen wurde. Hier fällt die *SPV*-Verschiebung innerhalb von  $550\text{ ns}$  von  $230\text{ meV}$  auf weniger als  $50\text{ meV}$  ab, was den aufgezeigten Trend zum größeren dynamischen Effekt bei höherer Temperatur bestätigt. Der Vergleich der drei Kurven zeigt zunächst, dass die absolute *SPV*-Verschiebung offenbar mit steigender Temperatur abnimmt, während der relative dynamische Effekt (wie oben definiert) mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Temperaturabhängigkeit kann unterschiedliche physikalische Ursachen haben. Zum Einen hängt die Bandverbiegung im Gleichgewicht über die Fermi-Energie von der Temperatur ab (s. Abb. 1.2). Mit der Temperatur steigt die Fermi-Energie von p-dotiertem Silizium bei einer Donatoren-Dichte von  $10^{15}\text{ cm}^{-3}$  um circa  $100\text{ meV}$  im Temperaturbereich von  $300$  bis  $400\text{ K}$ . Geht man davon aus, dass die Lage der Oberflächen-Donatoren in der Bandlücke im Wesentlichen unabhängig von der Temperatur ist und dass die Bandverbiegung durch die relative Lage des Fermi-Niveaus zu den Oberflächenzuständen bestimmt ist, so



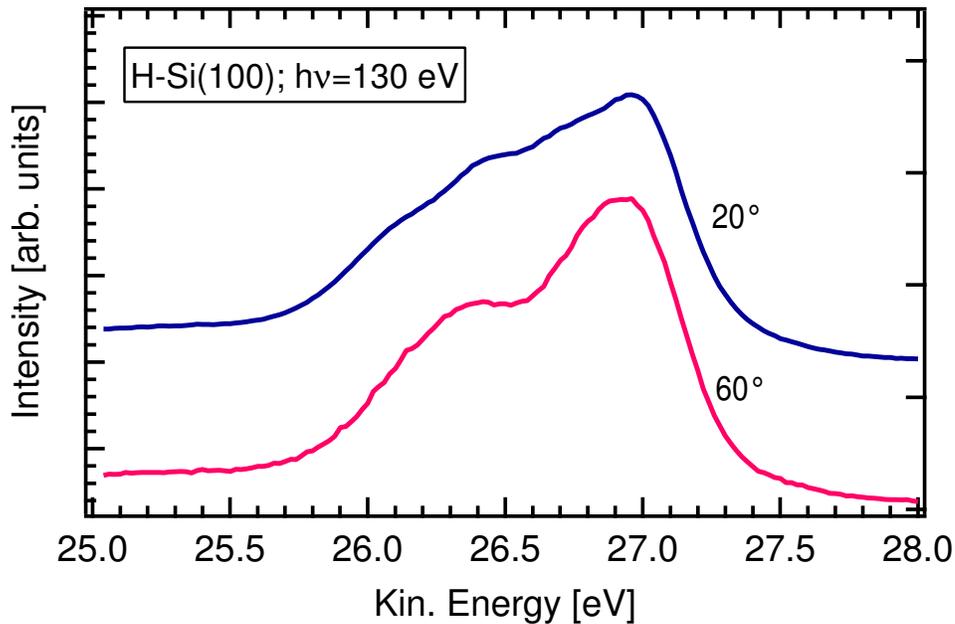
**Abbildung 4.9:** Dynamik der *SPV* von SiO<sub>2</sub> auf Si(100) bei Anregung mit 10 nJ/mm<sup>2</sup> in Abhängigkeit von der Temperatur.

erklärt die veränderte Fermi-Energie ohne Weiteres die Reduktion der maximalen gemessenen *SPV* mit steigender Temperatur. Zum Anderen hängt aber auch die Ladungsträgerdichte  $p_0$  und mit ihr die Debye-Länge von der Temperatur ab. Auch dadurch kann das Oberflächen-Potential im Gleichgewicht  $V_0$ , bei dem Raumladung und Oberflächenladung sich ausgleichen, etwas verschoben werden (s. Kap. 1.2). Dieser Effekt kann aber vermutlich vernachlässigt werden, da schon bei Raumtemperatur ein großer Teil der Akzeptor-Zustände gesättigt ist und daher  $p_0$  im betrachteten Bereich nur geringfügig von der Temperatur abhängt.

Geht man davon aus, dass die Dynamik wesentlich durch die thermionische Emission von Löchern aus dem Inneren des Festkörpers über die Oberflächen-Barriere bestimmt wird, wie das im Kapitel 5 ausführlicher diskutiert wird, so kann das die schnellere Dynamik bei höherer Temperatur erklären. Es gilt nämlich für den thermionischen Emissionsstrom  $j_{\text{Th}}$ :

$$j_{\text{Th}} \propto (kT)^2 e^{-V_{0,i}/kT}, \quad (4.4)$$

wobei  $V_{0,i}$  für die momentane Bandverbiegung steht [93]. Der Emissionsstrom und damit die Zerfallsrate muss daher mit steigender Temperatur und kleinerer Bandverbiegung zunehmen, wie wir das auch beobachten.



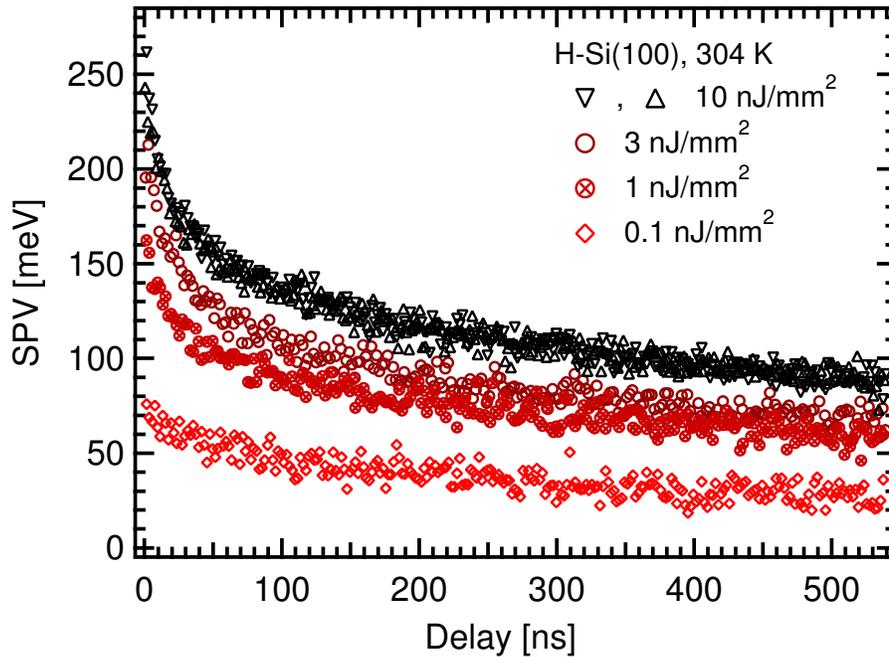
**Abbildung 4.10:** Photoemissionsspektrum des Si 2p-Bereichs von H-Si(100)-(2×1). Abgebildet sind Spektren mit 20° und 60° Emissionswinkel.

### 4.3.2 Silizium-Monohydrid

Zusätzlich zum Oxid wurde die mit atomarem Wasserstoff passivierte Silizium-Oberfläche als ein weiteres System untersucht. Bei diesem System handelt es sich um eine häufig verwendete chemische Passivierung, die, im Gegensatz zum Oxid, einen geometrisch sehr wohlbestimmten Übergang vom Si-Kristall zum Vakuum innerhalb nur einer Monolage darstellt. Die Präparation wurde in Kap. 1.3.3 erläutert. Ein ähnliches System, nämlich H-Si(111) wurde von Long und Mitarbeitern bereits in einer zeitaufgelösten Studie untersucht und es wurde eine *SPV* von bis zu 450 meV gefunden [51].

Abbildung 4.10 zeigt Photoemissionsspektren des Si 2p-Bereichs der Wasserstoff-passivierten Oberfläche bei zwei unterschiedlichen Emissionswinkeln. Im Vergleich zum Spektrum der reinen Si(100)-(2×1) ist die charakteristische, zu höherer kinetischer Energie verschobene Komponente des Spektrums der reinen Oberfläche verschwunden, die mit den ungesättigten Bindungen (*dangling bonds*) an der Oberfläche korreliert ist. Die auftretende chemischen Verschiebungen der Rumpfniveaus an der Oberfläche ist aus der Literatur bekannt und beträgt circa 0.3 eV. Sie ist damit deutlich kleiner als bei der oxidierten Oberfläche und wird in diesem Experiment nicht vollständig aufgelöst. Die Spektren können als mehrere gegeneinander verschobene Douplets interpretiert werden und sind mit bereits veröffentlichten höher aufgelösten Daten vergleichbar [94, 95].

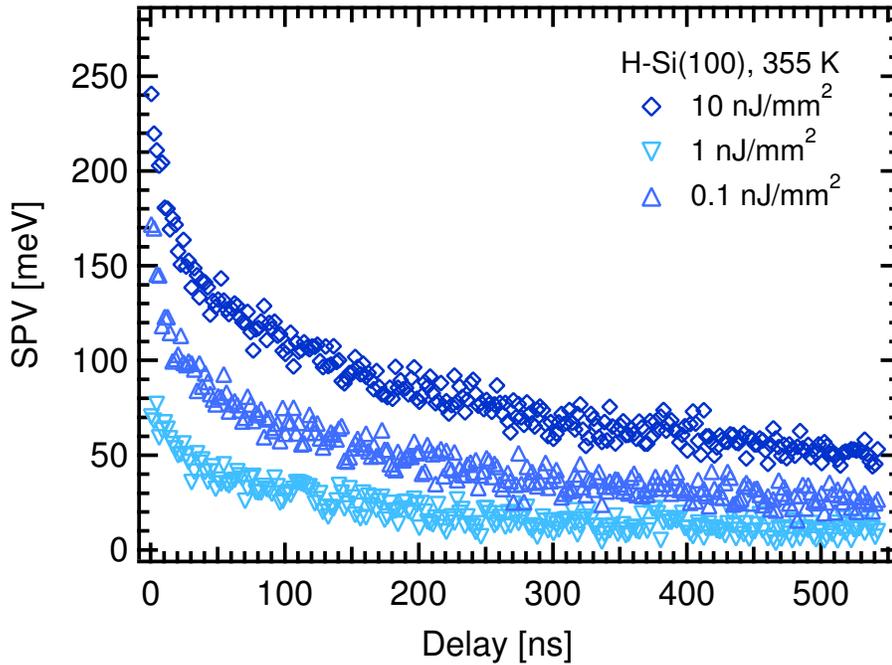
Abb. 4.11 zeigt eine Serie von *SPV*-Kurven für unterschiedliche Anregungs-



**Abbildung 4.11:** Dynamik der *SPV* von Silizium-Monohydrid auf Si(100) bei Raumtemperatur und Anregung mit  $\lambda = 532$  nm für drei unterschiedliche Anregungsintensitäten.

intensitäten, die bei Raumtemperatur gemessen wurden. Die experimentellen Bedingungen sind mit denen der in Abb. 4.7 aufgetragenen Daten für  $\text{SiO}_2$  weitgehend identisch, stimmen aber nicht genau überein. Beim Oxid wurde die Fluenz  $3 \text{ nJ/mm}^2$  nicht untersucht, während beim hier vorgestellten Hydrid keine Daten für  $0,3$  bzw.  $0,03 \text{ nJ/mm}^2$  aufgetragen sind. Bei einer Laser-Fluenz von  $10 \text{ nJ/mm}^2$  wurde zweimal, am Anfang und am Ende der Serie, gemessen ( $\Delta$  und  $\nabla$ ). Beide Datensätze liegen im Bereich des statistischen Fehlers übereinander, was die gute Reproduzierbarkeit der Messung zeigt. Wir beobachten einen Startwert der *SPV*-Verschiebung von  $250 \text{ meV}$ , der im beobachteten Zeitraum auf etwa  $90 \text{ meV}$  abfällt. Die Form der Relaxationskurve ist der beim oxidierten Silizium beobachteten sehr ähnlich. Wir beobachten auch hier einen zunächst schnellen und dann langsamer werdenden Zerfall, die absoluten Werte sind allerdings um rund  $20\%$  kleiner als an der  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Oberfläche.

Der zweite in Abb. 4.11 aufgetragene Datensatz zeigt nun die *SPV*-Relaxationskurve bei um eine halbe Größenordnung reduzierter Fluenz ( $3 \text{ nJ/mm}^2$ ). Hier wird ein Maximalwert von  $212 \text{ meV}$  beobachtet, der im beobachteten Zeitraum auf etwa  $70 \text{ meV}$  abfällt. Bei Reduktion der Anregungsintensität um eine weitere halbe Größenordnung auf  $1 \text{ nJ/mm}^2$  reduziert sich der Startwert auf gut  $160 \text{ meV}$  und fällt im beobachteten Zeitraum auf etwa  $60 \text{ meV}$  ab. Die *SPV* liegt bei dieser Anregungsintensität offenbar über den gesamten beobachteten Zeitbereich ziem-

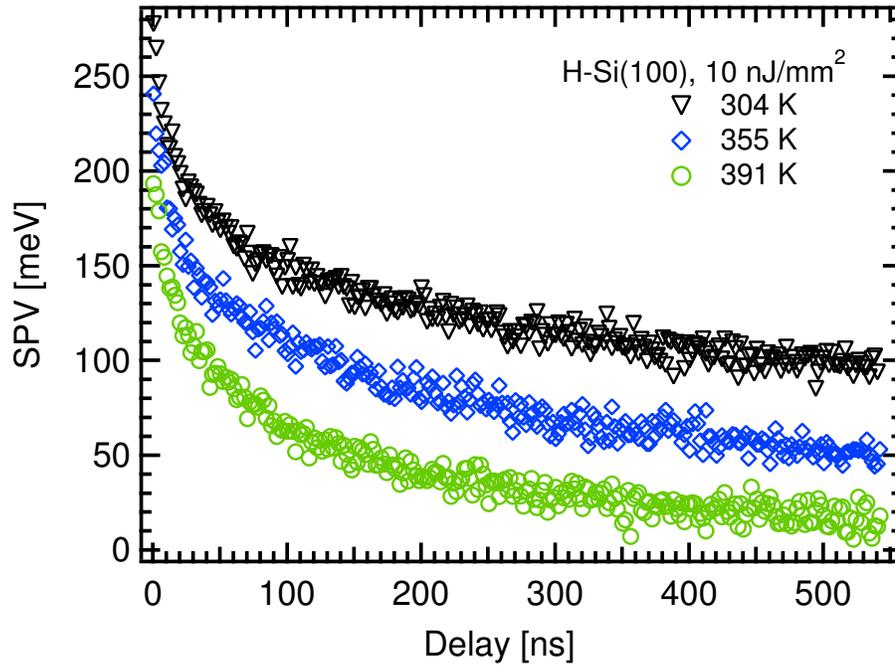


**Abbildung 4.12:** Dynamik der *SPV* von Silizium-Monohydrid auf Si(100) bei  $T=355\text{ K}$  ( $82^\circ\text{C}$ ) für drei unterschiedliche Anregungsintensitäten.

lich genau in der Mitte zwischen den Werten bei  $10\text{ nJ/mm}^2$  und  $0,1\text{ nJ/mm}^2$ , was den logarithmischen Zusammenhang zwischen Fluenz und *SPV* bestätigt. Bei Anregung mit einer Fluenz von  $0,1\text{ nJ/mm}^2$  beobachtet man schließlich noch etwa  $70\text{ meV}$  bei  $\Delta t = 0_+$  und  $25$  bis  $30\text{ meV}$  nach  $550\text{ ns}$ .

Auch für dieses System wurden ähnliche Daten bei einer erhöhten Temperatur von  $82^\circ\text{C}$  ( $355\text{ K}$ ) aufgenommen. Diese sind in Abb. 4.12 aufgetragen. Bei maximaler Fluenz ( $10\text{ nJ/mm}^2$ ) beobachten wir eine maximale *SPV* von  $240\text{ meV}$ . Dies ist nur geringfügig weniger als der bei Raumtemperatur beobachtete Wert. Die Photospannung fällt aber im beobachteten Zeit-Intervall auf  $50\text{ meV}$  ab und zeigt damit einen deutlich ausgeprägteren dynamischen Effekt, als das bei Raumtemperatur der Fall ist. Auch die Startwerte der *SPV* bei geringeren Anregungsintensitäten hängen bei diesem System nicht signifikant von der Temperatur ab. Nach  $550\text{ ns}$  beobachtet man allerdings jeweils einen Abfall auf etwa die Hälfte der bei Raumtemperatur beobachteten Werte. Wie bei Raumtemperatur liegen auch hier wieder die Daten, die bei der (logarithmisch) mittleren Fluenz ( $1\text{ nJ/mm}^2$ ) aufgenommen wurden ziemlich genau in der Mitte zwischen den beiden anderen Datensätze, was wieder den logarithmischen Zusammenhang zwischen *SPV* und Fluenz bestätigt.

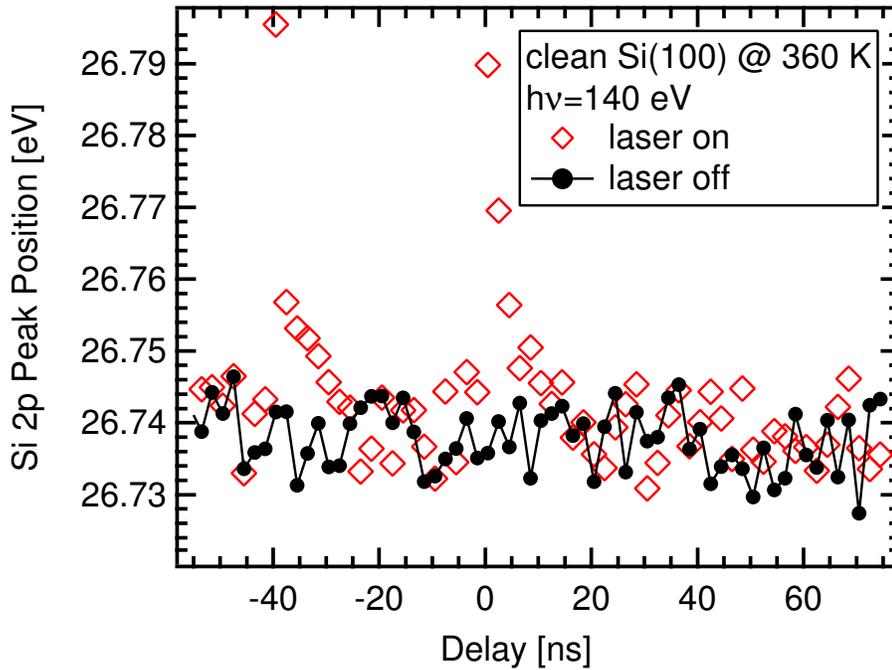
Abbildung 4.13 zeigt eine Serie von drei *SPV*-Datensätzen, die bei gleicher Fluenz aber unterschiedlichen Temperaturen von  $304$ ,  $355$  und  $391\text{ K}$  aufgenom-



**Abbildung 4.13:** Dynamik der *SPV* von Silizium-Monohydrid auf Si(100) bei einer Fluenz von  $10 \text{ nJ/mm}^2$  für drei unterschiedliche Temperaturen.

men wurden. Bei 304 und 391 K handelt es sich um unabhängigen Datensätze, die nicht mit bereits gezeigten identisch sind. Bei Raumtemperatur wurde ein Startwert der *SPV* von 280 meV beobachtet, was auf eine etwas stärkere Fokussierung im Vergleich zu den in Abb. 4.11 gezeigten Daten zurückgeführt werden muss. Der bei 355 K aufgenommene Datensatz ist mit dem in Abb. 4.12 gezeigten identisch. Bei 391 K wird ein Anfangswert von knapp 200 meV und einen Abfall auf weniger als 20 meV im beobachteten Zeitraum beobachtet.

Diese drei Datensätze bestätigen damit die schon beim Übergang von Raumtemperatur auf  $82^\circ\text{C}$  beobachtete Tendenz zu schnellerer Dynamik bei höherer Temperatur, wie das schon für die oxidierte Si(100)-Oberfläche beobachtet wurde. Auch die geringeren Startwert der *SPV*-Kurven bei erhöhter Temperatur – wir beobachten eine Reduktion um 80 meV im Bereich von 90 K – wurden in ähnlicher Weise für die oxidierten Oberfläche beobachtet und dort bereits diskutiert.

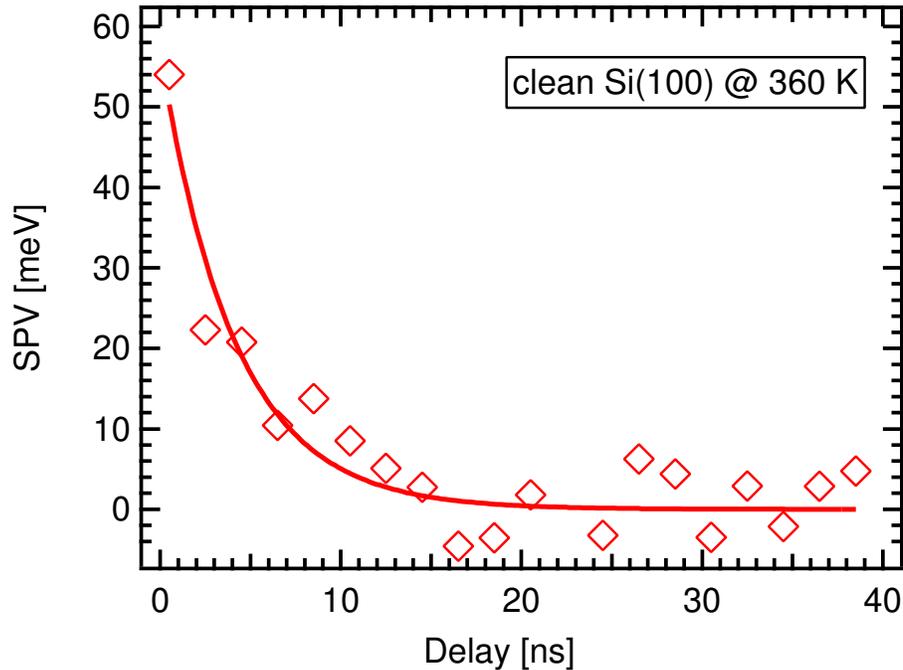


**Abbildung 4.14:** Peak-Position des Si 2p Rumpfniveaus mit und ohne Laser-Anregung (bei  $T=360\text{ K}$ ,  $\lambda = 532\text{ nm}$ ,  $I = 10\text{ nJ/mm}^2$ ). Da der *Pulspicker* zwei Pulse im Abstand von 40 ns auskoppelt, sind zwei Relaxationskurven im Abstand von 40 ns zu erkennen.

### 4.3.3 Si(100)-(2×1)

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten passivierten Oberflächen, stellt die reine Si(100)-(2×1)-Oberfläche ein sehr reaktives System dar. Es befinden sich zwei Zustände pro Oberflächen-Einheitszelle in bzw. nahe der Bandlücke. Der besetzte *dimer-up*-Zustand befindet sich etwa 0,15 eV unter dem Valenzband-Maximum während sich der unbesetzte *dimer-down*-Zustand etwa 0,66 meV darüber befindet [96]. Aufgrund der Messungen unter *Singlebunch*-Bedingungen wissen wir, dass das System nach der Anregung eine verhältnismäßig kleine Oberflächen-Photospannung um 50 meV zeigt (s. Abb. 4.2). Die *SPV*-Verschiebung wurde für dieses System nur bei einer Temperatur, nämlich 85°C, gemessen. Um die Adsorption von Molekülen aus dem Restgas während der verhältnismäßig langen Messzeit (ca. 1,5 h) zu minimieren, wurde auf einen geringen Hintergrunddruck ( $< 5 \times 10^{-11}\text{ mbar}$ ) geachtet.

Abb. 4.14 zeigt die Peakpositionen der Spektren als Funktion der Verzögerung jeweils mit und ohne Laser-Anregung. Die Differenz beider Datensätze interpretieren wir als *SPV*. Die Daten sind hier in dieser Form aufgetragen, um einerseits den statistischen Fehler von ca.  $\pm 5\text{ meV}$  aufzuzeigen und andererseits darauf hinzuweisen, dass durch den *Pulspicker* jeweils zwei Pulse ausgekoppelt werden, die dann auch zu einer zweimaligen Anregung der *SPV* führen (s. S. 83). Man erkennt



**Abbildung 4.15:** Dynamik der *SPV* der reinen Si(100)-Oberfläche nach Laser-Anregung. Die Daten wurden durch Mittelung über beide Relaxationskurven in Abb. 4.14 gewonnen.

den nicht aufgelösten schnellen Anstieg und eine Relaxation innerhalb weniger Nanosekunden.

Abb. 4.15 zeigt die Differenz der Si 2p-Peakpositionen mit und ohne Laser-Anregung. Hierbei wurde nun über die zu beiden Laserpulsen gehörigen Datensätze gemittelt. Man erkennt einen Startwert von etwa 50 meV und eine Relaxation innerhalb weniger Nanosekunden, der schon nach 10 ns statistisch nicht mehr signifikant von Null verschieden ist. Dieser wird durch einen exponentiellen Abfall mit einem Startwert von 57 meV und einer Zeitkonstante von 4 ns gut wiedergegeben (durchgezogene Linie).

Die kleine absolute *SPV* von von p-dotiertem Silizium muss auf die Position der besetzten Oberflächenzustände nahe der Fermi-Energie zurückgeführt werden, so dass die Bandverbiegung im Gleichgewicht gering ist und daher durch den Photovoltaischen Effekt nicht wesentlich reduziert werden kann. Dies führt dann auch dazu, dass die Oberflächen-Barriere für Löcher während der Relaxation der *SPV* nicht sehr groß wird. Durch die thermionische Emission von Löchern an die Oberfläche wird aber, nach einem Modell, das im Folgenden Kapitel vorgestellt wird, die Rekombinations-Dynamik kontrolliert. Unter diesem Aspekt erscheint die gleichzeitige Beobachtung eines kleineren absoluten *SPV*-Wertes und der schnelleren Dynamik konsistent.

# Kapitel 5

## Diskussion und Modellierung

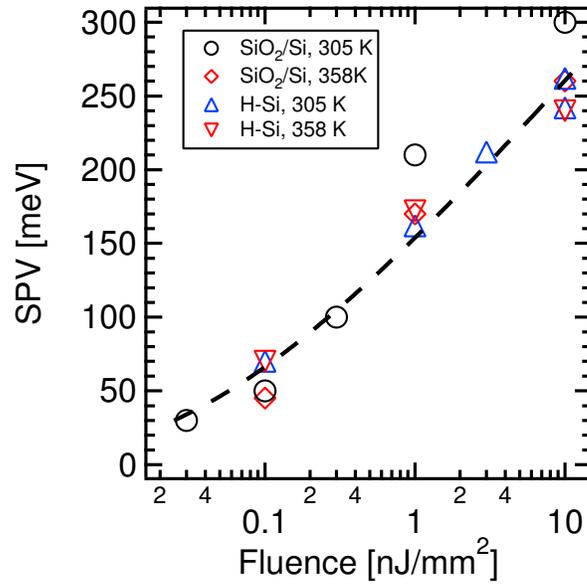
### 5.1 Anregungsdichte

Im Kapitel 1.2.2 wurde bereits die Theorie der Oberflächen-Photospannung in einem quasistatischen Modell behandelt. Quasistatisch bedeutet in diesem Fall, dass für die Verteilung der Elektronen im Leitungsband und der Löcher im Valenzband jeweils angenommen wird, dass sie zu jeder Zeit durch eine Gleichgewichts-Verteilung beschrieben werden. Unter recht allgemeinen Voraussetzungen lässt sich dann einem Oberflächen-Potential  $V_0$  in eindeutiger Weise die Verteilung der Ladungsträger zuordnen, so dass diese durch  $T$ ,  $p_0$  und  $V_0$  vollständig charakterisiert ist. Aus dieser Beschreibung resultiert ein Ausdruck für die Abhängigkeit der  $SPV$  von der angeregten Ladungsträgerdichte  $\Delta p$  (Gl. 1.22). In Kap. 4.1 wurde bereits gezeigt, dass dieses Modell die Laser-Intensitätsabhängigkeit (teilweise) adäquat beschreibt. Der in einem weiten Bereich logarithmische Zusammenhang zwischen Anregungsintensität  $I$  und  $SPV$  wurde im Experiment bestätigt, die Steigung der Kurve auf logarithmischer Skala aber, die im mittleren Intensitätsbereich etwa  $kT$  sein sollte, wurde um einen Faktor zwei größer gefunden (ca. 50 meV bei 300 K).

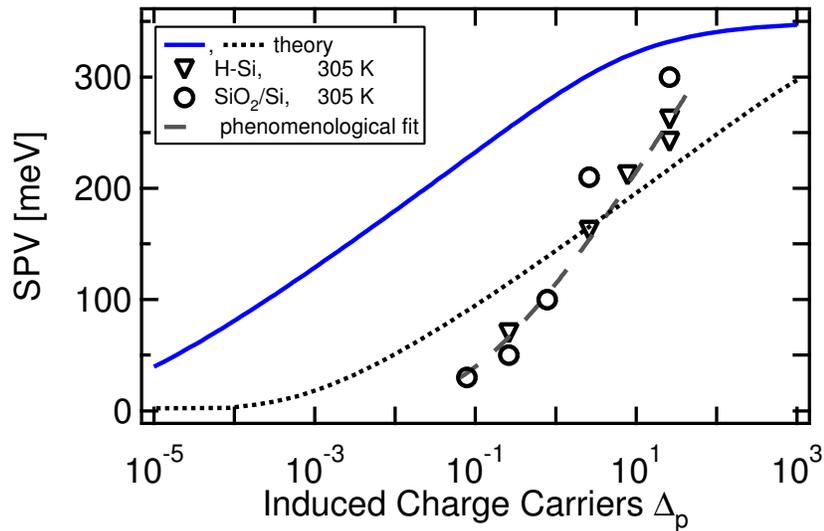
Ähnliches finden wir für alle Daten, die im Kap. 4.3 vorgestellt wurden. Abbildung 5.1 zeigt die  $SPV$ -Verschiebung direkt nach der Anregung als Funktion der Laser-Fluenz auf logarithmischer Skala. Hierbei wurden die Daten aus den Abbildungen 4.7, 4.8, 4.11 und 4.12 ausgewertet. Die gestrichelte Linie entspricht:

$$I/\left(\frac{\text{nJ}}{\text{mm}^2}\right) = 0.03 \cdot \frac{SPV}{\beta kT} e^{eSPV/\beta kT} . \quad (5.1)$$

Wieder finden wir näherungsweise die erwartete logarithmisch Abhängigkeit. Die Steigung der Kurve ist aber deutlich höhere als erwartet ( $\beta kT = 60$  meV). Eine systematische Temperaturabhängigkeit ist nicht erkennbar. Die  $SPV$ -Werte sind zwar bei tieferer Temperatur systematisch größer, die aus der Theorie erwartete Abhängigkeit der Steigung der  $SPV$ -Kurven von der Temperatur kann aber aus den Daten nicht abgelesen werden (siehe Abb. 1.8, S. 17).



**Abbildung 5.1:** Anfangswert der  $SPV$  als Funktion der (logarithmischen) Laser-Intensität für die *Pump-Multiple-Probe*-Daten.



**Abbildung 5.2:**  $SPV_0$  als Funktion der relativen angeregten Ladungsträgerdichte  $\Delta_p$ . Eine theoretische Kurve nach Gl. 1.20 für  $V_0 = 350$  meV und  $T = 300$  K ist gegeneinander verschoben zweimal aufgetragen (s. Text). Die Datenpunkte sind dieselben, wie in Abb. 5.1 (nur 305 K).

Abbildung 5.2 zeigt die beiden *SPV*-Datensätze für die H-Si(100)- und die SiO<sub>2</sub>/Si(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur aus Abb. 5.1 zusammen mit der nach Gl. 5.1 angepassten Kurve (gestr. Linie) im Vergleich mit einer theoretischen Kurve, wie sie sich bei  $T = 300\text{ K}$  und  $V_0 = 350\text{ meV}$  aus Gl. 1.20 ohne phänomenologische Korrekturen ergibt ( $\beta = 1$ ). Bei der Umrechnung von der Fluenz  $I$  auf die relative angeregte Ladungsträgerdichte  $\Delta_p$  wurde die Formel:

$$\Delta_p = \frac{\Delta p}{p_0} = \frac{1}{p_0[m^{-3}]} \cdot \frac{I[J/m^2]}{l_{\text{abs}}[m] \cdot E_{\text{photon}}[J]} \quad (5.2)$$

mit Absorptionslänge  $l_{\text{abs}} = 1\ \mu\text{m}$ , Photonenenergie  $E_{\text{photon}} = 2,32\text{ eV}$  und  $p_0 = 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  verwendet. Das entspricht der Annahme, dass jedes Photon genau ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt und, dass die Ladungsträgerdichte nur im Bereich der Absorptionslänge verändert wird. Der Vergleich mit den Daten zeigt, dass im Experiment die *SPV* offenbar erst bei vergleichsweise hoher Anregungsdichte einsetzt und dann sehr viel steiler ansteigt als von der Theorie vorhergesagt. Die Diskrepanz kann, was die benötigte Anregungsdichte angeht, dadurch erklärt werden, dass die angeregten Ladungsträger sich nicht nur im Absorptionsbereich verteilen, sondern tiefer in den Kristall eindringen. Dies ist durch die gepunktete Linie in Abb. 5.2 angedeutet, die einer Verteilung der angeregten Ladungsträger über die gesamte Tiefe des Kristalls von  $0,5\text{ mm}$  entspricht. Die große Steigung der gemessenen Kurve kann dadurch allerdings nicht erklärt werden, wurde aber für gepulste Anregung von Shappir und Many für die Oberflächen-Photospannung von CdS und von Tanaka und Mitarbeitern für GaAs in ähnlicher Weise gefunden [89, 10].

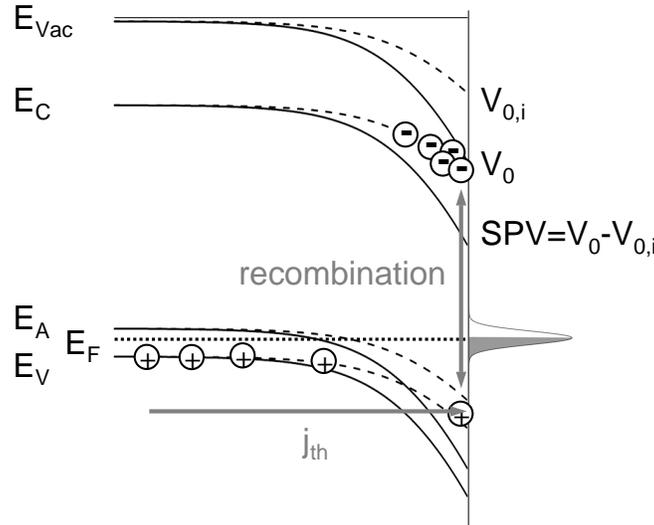
Ich schließe diesen Abschnitt mit der Bemerkung, dass die Intensitätsabhängigkeit bei gepulster Anregung nicht ohne Weiteres mit derselben bei kontinuierlicher Anregung vergleichbar ist. Bei gepulster Anregung, sofern die Zeitauflösung unterhalb der Lebensdauer der angeregten Ladungsträger liegt und die Mehrzahl der Ladungsträger in der Zeit zwischen zwei Anregungen relaxieren, ist die Annahme  $\Delta p \propto I_{\text{pulsed}}$  sinnvoll. Die Daten lassen sich dann durch

$$SPV = \beta kT \ln(BI_{\text{pulsed}}) \quad (5.3)$$

mit  $\beta \approx 2$  einer weiteren Konstante  $B$  beschreiben, was auf logarithmischer Skala einer Geraden mit Steigung  $\beta$  entspricht. Bei kontinuierlicher Beleuchtung mit Intensität  $I_{\text{cv}}$  wird man hingegen ansetzen:  $\Delta_p \propto I_{\text{cv}} \cdot \tau$ . Hängt die Lebensdauer der angeregten Ladungsträger von *SPV* gemäß  $\tau \propto \exp(-SPV/\alpha kT)$  ab, wie das im folgenden Abschnitt diskutiert wird, so erhält man aus Gl. 5.3:

$$SPV(I_{\text{cv}}) = \beta' kT \ln(B'I_{\text{cv}}) \quad \text{mit } \beta' = \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \quad (5.4)$$

und einer neuen Konstanten  $B'$ . Dies erklärt die in vielen Experimenten beobachtete systematisch kleinere Steigung von *SPV*-gegen-Intensität-Kurven bei kontinuierlicher Beleuchtung im Vergleich zu zeitaufgelösten Messungen (da  $\alpha/(\alpha + \beta) < 1$ ).



**Abbildung 5.3:** Skizze zur Rekombination an der Halbleiter-Oberfläche, die durch die thermionische Emission der Löcher im Valenzband an die Oberfläche limitiert ist. Die durchgezogenen Linien beschreiben  $SPV = 0$  und die gestrichelten  $SPV \neq 0$ .

## 5.2 Dynamik der Oberflächen-Photospannung

Wir kommen nun zu einer theoretischen Modellierung der zeitaufgelösten  $SPV$ -Daten. Der konzeptionelle Zugang, der auf den folgenden Seiten ausgeführt wird, lehnt sich an die Interpretation von Hamers und Cahill an, die in den Arbeiten von Hecht weiter ausgebaut wurde und Anlass für eine weitere experimentellen Arbeit von Aldao und Mitarbeitern gab [39, 97, 98]. Diskutiert wurde in den letztgenannten Arbeiten vor Allem die mögliche Sättigung der  $SPV$  durch die Synchrotron-Strahlung selbst bei niedrigen Temperaturen. Bei den bisherigen Diskussion der intensitätsabhängigen Daten in dieser Arbeit wurde angenommen, dass das Gleichgewichts-Modell den Zustand direkt nach der Anregung ( $SPV_0$ ) beschreibt, was zum Einen voraussetzt, dass es keine Sub-Nanosekunden-Dynamik gibt, und zum Anderen, dass nach 800 ns fast alle Ladungsträger rekombiniert sind, dass es also nicht zur Akkumulation angeregter Ladungsträger kommt. Die Relaxation wird im Folgenden in einem Modell beschrieben, nach dem sich die Ladungsträger in beiden Bändern jeweils zu jeder Zeit im Gleichgewicht befinden.

Da bei Halbleitern mit geringer Dotierung die Volumen-Lebensdauern in der Größenordnung von Millisekunden liegen ist hier die Rekombination über die Oberfläche von besonderem Interesse [99, 100]. In diesem Fall fließt bei einer dünnen Probe fast der gesamte Rekombinationsstrom über die Oberfläche und die  $SPV$  bietet sich als Sonde für diesen Prozess an. An der Oberfläche eines

p-dotierten Halbleiters sind die negativen Ladungsträger im Leitungsband in der Nähe der Oberfläche konzentriert, während die Löcher durch die Bandverbiegung  $V_i$  in den Festkörper zurückgedrängt werden. Die Situation ist in Abb. 5.3 dargestellt. Die Rekombination an der Oberfläche kann nur stattfinden, wenn die Löcher die Potential-Barriere zur Oberfläche überwinden. Daher limitiert die thermionische Emission von Löchern im Valenzband an die Oberfläche den Rekombinationsprozess. Der genaue Rekombinations-Pfad, insbesondere die Rolle der Oberflächenzustände, ist unter dieser Voraussetzung nicht entscheidend.

Wir setzen nun eine Differentialgleichung für den Zerfall der angeregten Elektronen im Leitungsband an. Hierzu behandeln wir die Oberfläche als ein Reservoir für Elektronen, deren räumliche Verteilung nicht näher berücksichtigt wird. Die Dichte der durch die Absorption des Laser-Lichtes angeregten Elektronen ist  $\Delta n = \Delta p = p_0 \Delta_p$ . Wir nehmen an, dass die Rekombination ausschließlich durch thermionische Emission von Löchern im Valenzband an die Oberfläche bestimmt wird. Vernachlässigt wird hierbei ein möglicher Beitrag des Tunnelstroms und der Rekombination über Störstellen im Volumen [101]. Der thermionische Emissionsstrom  $j_{th}$  ist eine Funktion der Potentialdifferenz, die in diesem Fall durch die Bandverbiegung  $V_{0,i}$  bestimmt ist, und der Temperatur. Es gilt [93]:

$$j_{th} \propto (kT)^2 e^{-eV_{0,i}/kT}. \quad (5.5)$$

Die Lebensdauer eines Elektrons im Leitungsband ist umgekehrt proportional zum Emissionsstrom:  $\tau \propto j_{th}^{-1}$ . Mit  $SPV = V_0 - V_{0,i}$  erhält man daher:

$$\tau \propto \frac{1}{(kT)^2} e^{eV_{0,i}/kT} = \frac{1}{(kT)^2} e^{eV_0/kT} e^{-eSPV/kT} := \tau_\infty e^{-eSPV/kT}, \quad (5.6)$$

wobei  $\tau_\infty$  eine Funktion der Temperatur und der Bandverbiegung im Gleichgewicht ist, aber nicht mehr von der Photospannung abhängt. Vergleichbare Ansätze wurden bereits in der Literatur diskutiert [39, 36, 102]. Um, ähnlich wie schon bei der Beschreibung der Intensitäts-Abhängigkeit, ein nicht ideales Verhalten der Grenzschicht behandeln zu können (Gl. 4.2) machen wir den folgenden Ansatz:

$$\tau = \tau_\infty e^{-eSPV/\alpha kT}, \quad (5.7)$$

mit einer phänomenologischen Konstante  $\alpha$ . Der Parameter  $\tau_\infty$ , die Lebensdauer angeregter Ladungsträger an der Oberfläche im Gleichgewicht (*dark carrier lifetime*), hängt dann folgendermaßen von  $T$  und  $V_0$  ab:

$$\tau_\infty(T, V_0) \propto T^{-2} e^{eV_0/\alpha kT}. \quad (5.8)$$

Für die angeregten Ladungsträger, die durch die relative Ladungsträgerdichte  $\Delta_p$  beschrieben werden (s. Kap. 1.2), gilt dann die folgende Gleichung:

$$\frac{d}{dt} \Delta_p = -\frac{\Delta_p}{\tau} = -\frac{\Delta_p}{\tau_\infty} e^{eSPV_0/\alpha kT}, \quad (5.9)$$

wobei das erste Gleichheitszeichen als Definition der Lebensdauer  $\tau$  zu lesen ist und im zweiten Schritt Gl. 5.7 eingesetzt wurde.

Zusammen mit Gl. 4.2, die den Zusammenhang zwischen Oberflächen-Photospannung und relativer Ladungsträgerdichte  $\Delta_p$  herstellt und die wir in der folgenden Form verwenden wollen:

$$\Delta_p = c' \frac{SPV}{\beta kT} e^{eSPV/\beta kT}, \quad (5.10)$$

lässt sich nun die angekündigte Differentialgleichung für den Zerfall der Oberflächen-Photospannung angeben. Es gilt:

$$\frac{d}{dt} SPV = \left( \frac{d\Delta_p}{dSPV} \right)^{-1} \cdot \frac{d\Delta_p}{dt} = - \frac{\beta kT \cdot SPV}{(\beta kT + eSPV)\tau_\infty} \cdot e^{eSPV/\alpha kT}. \quad (5.11)$$

Damit ist die Zerfalls-Geschwindigkeit der  $SPV$  als Funktion der  $SPV$  selbst ausgedrückt und wir können in Analogie zu Gl. 5.9 die Lebensdauer  $\tau_{SPV}$  definieren durch:

$$\tau_{SPV} = \tau_\infty \frac{\beta kT + eSPV}{\beta kT} e^{-eSPV/\alpha kT}. \quad (5.12)$$

Um eine analytische Lösung der Differentialgleichung zu erhalten nähern wir für  $SPV \gg kT$  und erhalten:

$$\frac{d}{dt} SPV = - \frac{\beta kT}{e\tau_\infty} e^{eSPV/\alpha kT}. \quad (5.13)$$

mit der Lösung:

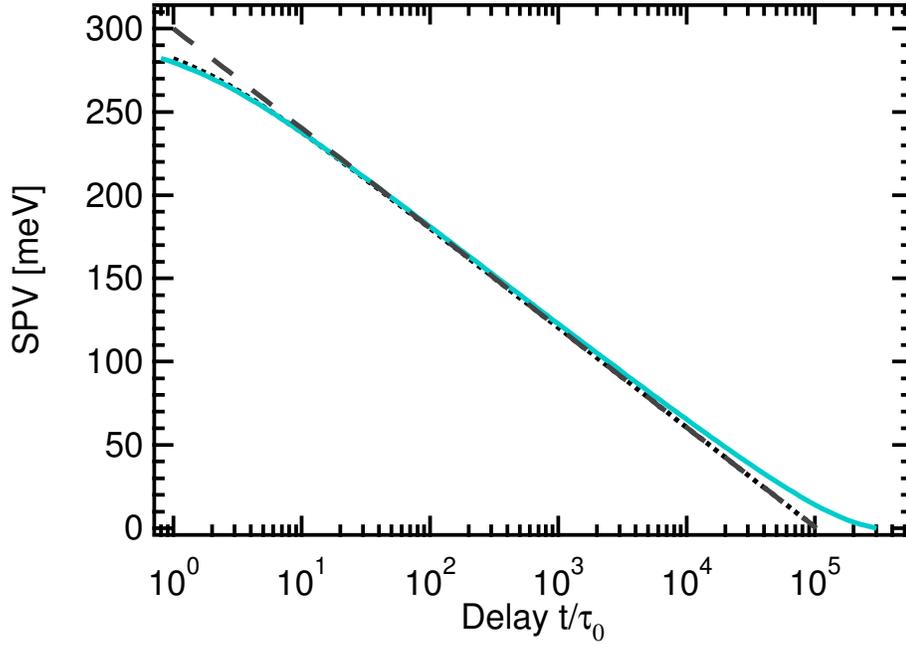
$$SPV(t) = - \frac{\alpha kT}{e} \ln \left( e^{-eSPV_0/\alpha kT} + \frac{\alpha}{\beta} \frac{t}{\tau_\infty} \right) = SPV_0 - \frac{\alpha kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{\alpha t}{\beta \tau_0} \right). \quad (5.14)$$

Hier ist  $\tau_0 = \tau_\infty \cdot \exp(-eSPV_0/\alpha kT)$  die Ladungsträger-Lebensdauer zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Für das oben definierte  $\tau_{SPV}$  gilt entsprechend:  $\tau_{SPV,0} \approx \tau_0 \cdot e^{eSPV_0/\beta kT}$  und  $\tau_{SPV,\infty} = \tau_\infty$ .

Die Lösung beschreibt für  $t \gg \tau_0$  bei Auftragung gegen logarithmische Zeit eine Gerade mit Steigung  $-\alpha kT/e$ , die nach der Zeit  $t = \frac{\beta}{\alpha} \tau_\infty$  auf Null abfällt. Kann  $\tau_0$ , die Anfangs-Zerfallszeit, aus den Daten nicht bestimmt werden, so sieht man einen Zerfall, der durch:

$$SPV(t) = - \frac{\alpha kT}{e} \ln \left( \frac{\alpha}{\beta \tau_\infty} t \right) \quad (5.15)$$

beschrieben wird. In Abb. 5.4 ist die exakte Lösung der DGL 5.11 für  $\alpha = \beta = 1$ ,  $kT = 26$  meV,  $SPV_0 = 300$  meV und  $\tau_0 = 1$  ns ( $\tau_\infty = 103$   $\mu$ s) als durchgezogene Linie dargestellt. Die gepunktete Linie zeigt die Näherungslösung nach Gl. 5.14 und die gestrichelte die Näherung für  $t \gg \tau_0$ . Erstere weicht für große Zeiten



**Abbildung 5.4:** Relaxation der  $SPV$  nach Gleichung 5.14 für  $\alpha = \beta = 1$ ,  $SPV_0 = 300$  meV und  $\tau_0 = 1$  ns ( $\tau_\infty = 103$   $\mu$ s). Numerische Lösung von Gl. 5.11 (—), Näherungslösung 5.14 (...) und Näherung für  $t \gg \tau_0$  (- - -).

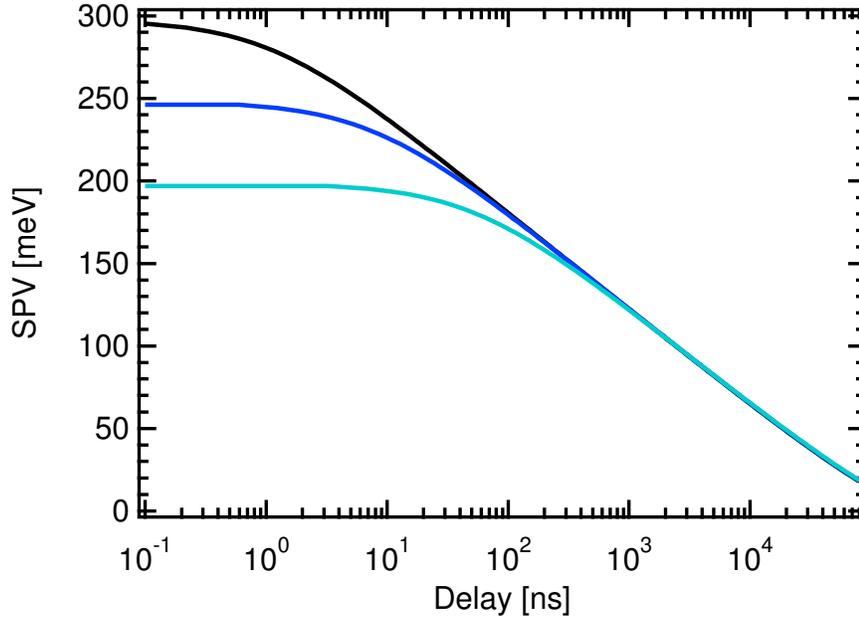
( $t \approx \tau_\infty$ ) von der exakten Lösung ab. Letztere gibt nur den mittleren logarithmischen Zeitbereich ( $\tau_0 \ll t \ll \tau_\infty$ ) gut wieder. Offenbar lässt sich aus den Relaxationskurven, die durch die Gleichung 5.14 beschrieben werden, der Parameter  $\beta$  nicht unabhängig von  $\tau_\infty$  bestimmen. Bei der Diskussion der Daten werden wir daher  $\alpha = \beta$  annehmen, wodurch sich die Lösung zu:

$$SPV(t) = SPV_0 - \frac{\alpha kT}{e} \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau_\infty} e^{-eSPV_0/kT} \right) \quad (5.16)$$

vereinfacht. Ferner sei darauf hingewiesen, dass sich aus Daten für  $t \gg \tau_0$  zwar aufgrund der Steigung und des Zeit-Achsenabschnitts  $\alpha kT$  und  $\tau_\infty$  abschätzen lassen, dass aber nicht auf  $SPV_0$  extrapoliert werden kann.

Die Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 zeigen jeweils eine Schar von Lösungen der Gleichung 5.11 für unterschiedliche Randbedingungen und Parameter. In Abb. 5.5 wird angenommen, dass das System bei fester Temperatur ( $kT = 26$  meV) durch  $\tau_\infty$  und  $\alpha = \beta = 1$  vollständig beschrieben ist und es sind Relaxationskurven für unterschiedliche Startwerte  $SPV_0$  abgebildet. Die Kurven zeigen bei niedrigerem  $SPV_0$  Dynamik auf längerer Zeitskala. In diesem Fall ist die Steigung der  $SPV$ -Kurven nur eine Funktion der  $SPV$  selbst. Die Variation von  $SPV_0$  erreicht man durch Anregung mit unterschiedlicher Laser-Intensität.

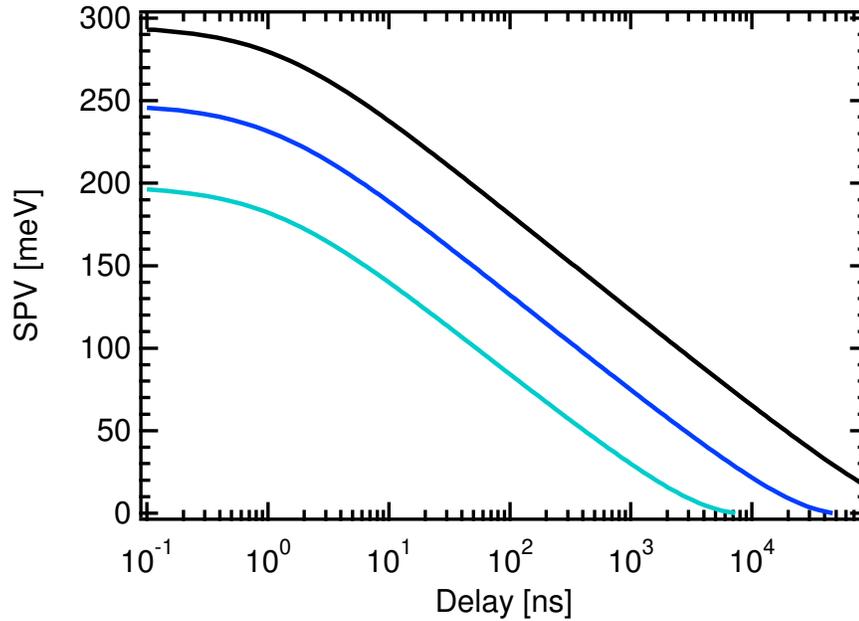
In Abb. 5.6 ist die Relaxation der  $SPV$  für unterschiedliche Systeme dar-



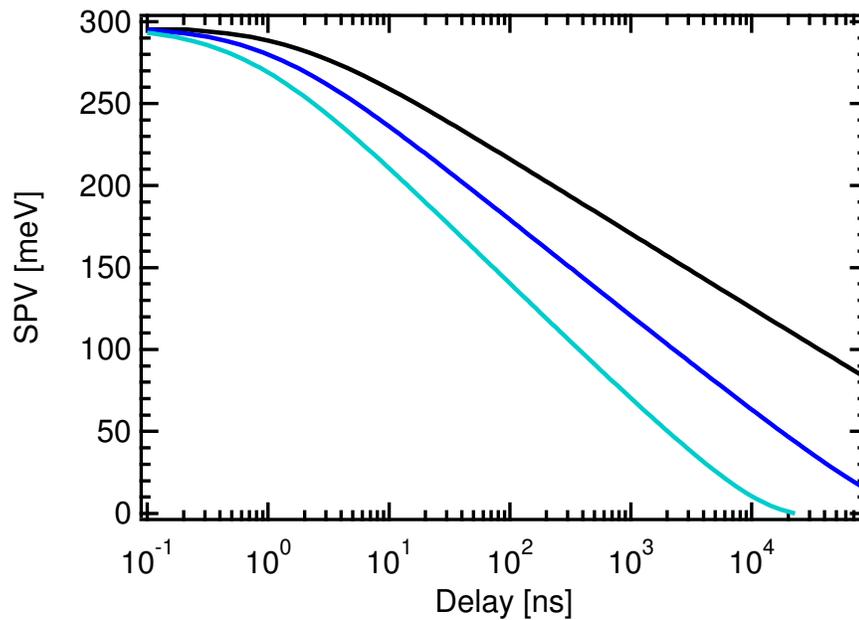
**Abbildung 5.5:** Simulation der  $SPV$ -Relaxation auf logarithmischer Zeitskala für unterschiedliche Startwerte der Oberflächen-Photospannung  $SPV_0$ .

gestellt, die jeweils durch die Bandverbiegung  $V_0$  charakterisiert sind. Dies entspricht einer Variation der Flächendichte oder der energetischen Lage der Oberflächenzustände oder des Fermi-Niveaus im Halbleiter. Der Startwert  $SPV_0$  wurde so gewählt, dass die Bandverbiegung zu Beginn der Kurve  $V_{0,i}(t = 0_+)$  jeweils gleich ist, wie man das bei hinreichend großer Anregungsdichte für Systeme unterschiedlicher Anfangs-Bandverbiegung erwartet (s. Kap. 1.2.2). Die Lösungen zeigen auf logarithmischer Zeitskala jeweils die gleiche Steigung im mittleren Teil und die gleichen Anfangs-Zerfallszeiten  $\tau_0$ . Die geringere Bandverbiegung wirkt sich exponentiell auf die gesamte Zerfallszeit ( $\sim \tau_\infty$ ) aus.

In Abb. 5.7 ist die Relaxation der  $SPV$  für unterschiedliche Temperaturen bei gleicher Bandverbiegung  $V_0$  und gleichem Startwert  $SPV_0$  dargestellt. Für die Gleichgewichts-Lebensdauer der Ladungsträger an der Oberfläche  $\tau_\infty$  wurde dabei angenommen, dass sie nach Gl. 5.8 von der Temperatur abhängt. Man beobachtet bei höherer Temperatur eine schnellere Dynamik der  $SPV$ , die zu einer größeren Steigung der Kurven auf logarithmischer Zeitskala führt.



**Abbildung 5.6:** Simulation der *SPV*-Relaxation auf logarithmischer Zeitskala für unterschiedliche Bandverbiegung  $V_0$  und folglich unterschiedliche Startwerte der Oberflächen-Photospannung  $SPV_0$ . Von oben nach unten:  $V_0 = 350$  meV, 300 meV und 250 meV und jeweils  $V_{0,i} = 50$  meV und  $\tau_0 = 1$  ns.



**Abbildung 5.7:** Simulation der *SPV*-Relaxation für unterschiedliche Temperaturen bei gleicher Bandverbiegung und gleichem Startwert  $SPV_0$ . Die Temperaturen sind 230 K (links), 300 K (mitte) und 370 K (rechts).

System	T/K	$I$ [nJ/mm <sup>2</sup> ]	$SPV_0$ /meV	$\alpha kT$ /meV	$\tau_\infty$ /ns	$\tau_{SPV,0}$ /ns
SiO <sub>2</sub> /Si	305	10	310	32,2	14400	9,1
SiO <sub>2</sub> /Si	305	1	210	25,6	12100	27,2
SiO <sub>2</sub> /Si	358	10	280	34	4700	10,3
SiO <sub>2</sub> /Si	358	1	180	22,6	3030	8,4
SiO <sub>2</sub> /Si	389	10	240	36,2	1830	15,5
H-Si	305	10	290	32,1	10550	11,4
H-Si	305	3	220	26,2	6650	12,2
H-Si	305	1	165	20	10400	22,4
H-Si	353	10	250	35,6	2170	13,6
H-Si	355	1	195	25,1	1380	4,5
H-Si	391	10	208	38,2	570	13,4

**Tabelle 5.1:** Resultate der Anpassung der Daten nach Gleichung 5.16.

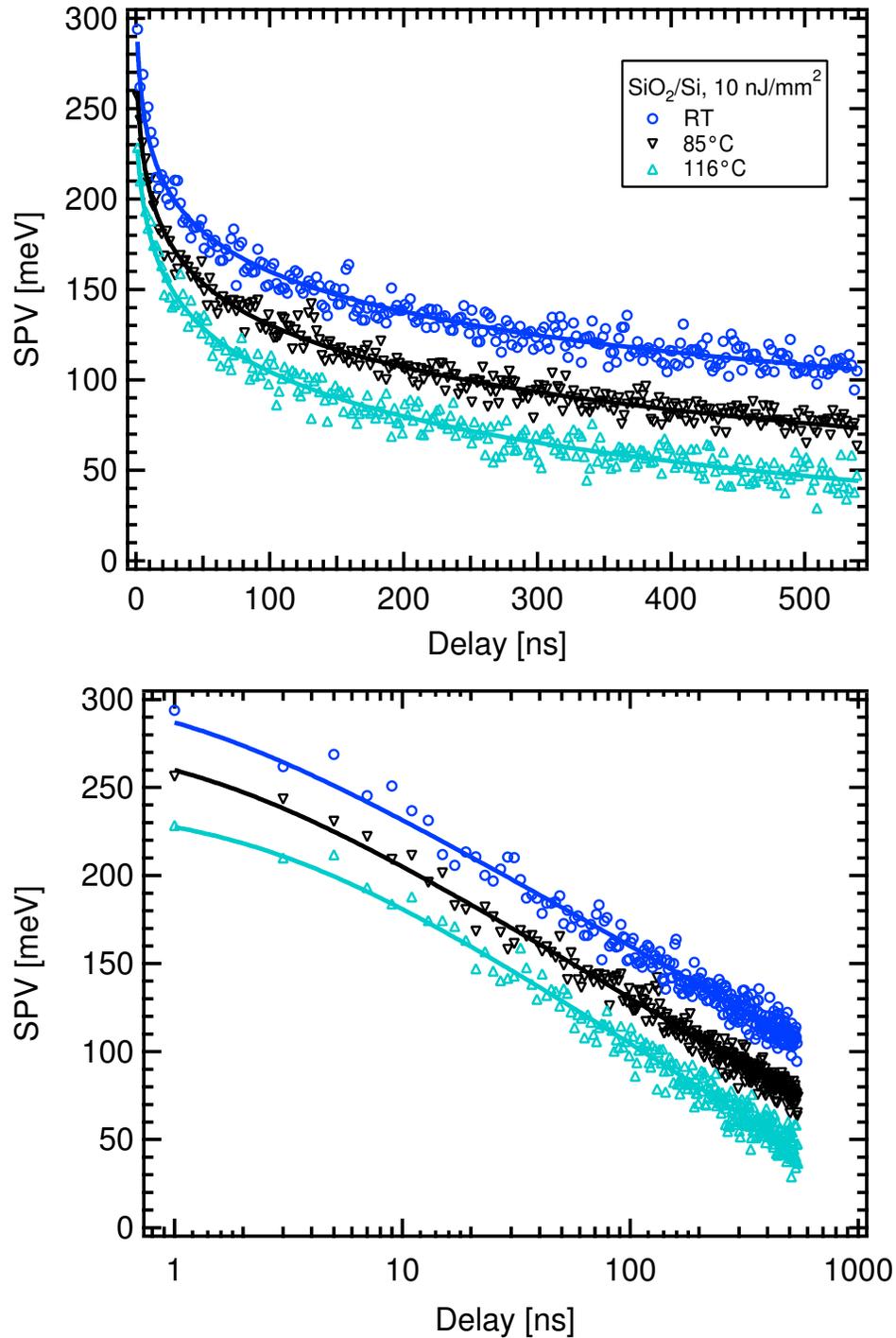
### 5.3 Vergleich mit gemessenen Daten

Im Rahmen des im vorigen Abschnitt vorgestellten Quasi-Gleichgewichts-Modells der Dynamik der Oberflächen-Photospannung sollen nun die zeitaufgelösten Daten diskutiert werden. Hierzu wurden die in Kap. 4 vorgestellten Daten nach der Näherungslösung 5.16 angepasst, wobei  $SPV_0$ ,  $\tau_\infty$  und  $\alpha kT$  als freie Parameter behandelt wurden. Man beachte, dass die Näherung für  $SPV \gg kT$  gilt und dass daher bei der Anpassung der Parameter  $\alpha kT$  systematisch unterschätzt wird. Die Resultate sind in Tabelle 5.1 für diejenigen Daten, für die  $SPV_0 \gg kT$  ist, zusammengefasst.

Da es in vielen Fällen durch die Fit-Prozedur nicht möglich ist,  $SPV_0$  zu bestimmen, wurde der Startwert jeweils festgehalten. Aus den Messungen auf Sub-Nanosekunden-Zeitskala wissen wir zumindest bei Raumtemperatur, dass die  $SPV$  in der ersten Nanosekunde nur wenig abfällt. Auf die Resultate für  $\alpha kT$ , das im Wesentlichen durch die Steigung auf logarithmischer Zeitskala bestimmt wird, und für  $\tau_\infty$ , das in etwa den Schnittpunkt der linear extrapolierten Relaxationskurve mit der logarithmischen Zeitachse darstellt, hat der Parameter  $SPV_0$  nur geringen Einfluss.

Exemplarisch sind im Folgenden einige der angepassten Daten dargestellt. Abb. 5.8 zeigt die temperaturabhängigen Daten für SiO<sub>2</sub>/Si(100), Abb. 5.9 dieselben für Silizium-Monohydrid und Abb. 5.10 zeigt exemplarisch eine der Intensitäts-Serien (H-Si bei 357 K). Anhand der Daten und der angepassten Kurven soll diskutiert werden, inwiefern die Parameter aus der Anpassung systematisch mit den Randbedingungen des Experiments zusammenhängen und insofern das vorgeschlagene Modell unterstützen.

Abbildung 5.8 zeigt auf linearer und logarithmischer Zeitskala die  $SPV$ -Relaxation bei verschiedenen Temperaturen für SiO<sub>2</sub>/Si(100). Die Daten sind



**Abbildung 5.8:** Simulation der temperaturabhängigen Relaxation der *SPV* für H-Si(100) bei einer Laser-Fluenz von  $10 \text{ nJ/mm}^2$ .

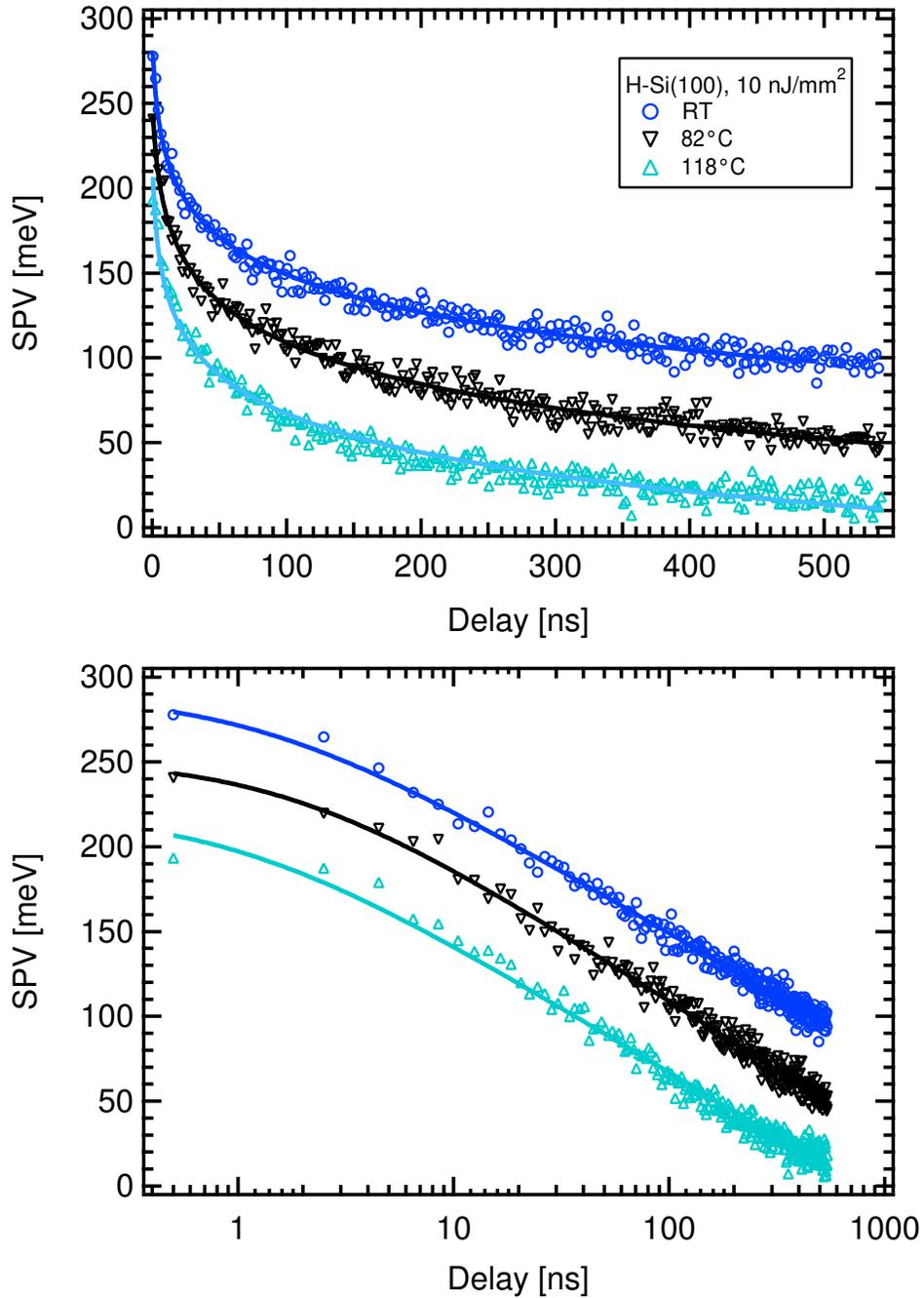
identisch mit den in Abb. 4.9 dargestellten und die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung nach Gl. 5.16 dar. Man erkennt zunächst, dass alle Datensätze auf logarithmischer Zeitskala über einen weiten Bereich jeweils auf einer Geraden liegen. Die Steigung dieser Geraden ist im diskutierten Modell  $-\alpha kT$ , nimmt also mit steigender Temperatur zu. Der obigen Tabelle entnimmt man auch einen geringfügigen Anstieg dieses Parameters mit der Temperatur. Die Temperaturen entsprechen  $kT = 26, 31$  und  $34$  meV, woraus sich der Parameter  $\alpha$  zu etwa 1,2 ergibt.

Die beiden übrigen Parameter müssen in Kombination betrachtet werden. Sowohl  $SPV_0$  als auch  $\tau_\infty$  werden mit steigender Temperatur kleiner. Führt man das kleinere  $SPV_0$  auf eine kleinere Bandverbiegung  $V_0$  zurück, so ist die wesentlich kürzere Lebensdauer  $\tau_\infty$  mit dem Modell verträglich (s. Gl. 5.8). Die Situation, die durch das Heizen des Halbleiters erreicht wird, ist eine Kombination aus den in Abb. 5.6 und Abb. 5.7 simulierten. Durch das Heizen der Probe steigt das Fermi-Niveau im Festkörper und die Bandverbiegung im Gleichgewicht wird kleiner (s. Abb. 1.2). Daraus ergibt sich ein kleinerer Startwert der  $SPV$  und eine schnellere Relaxation.

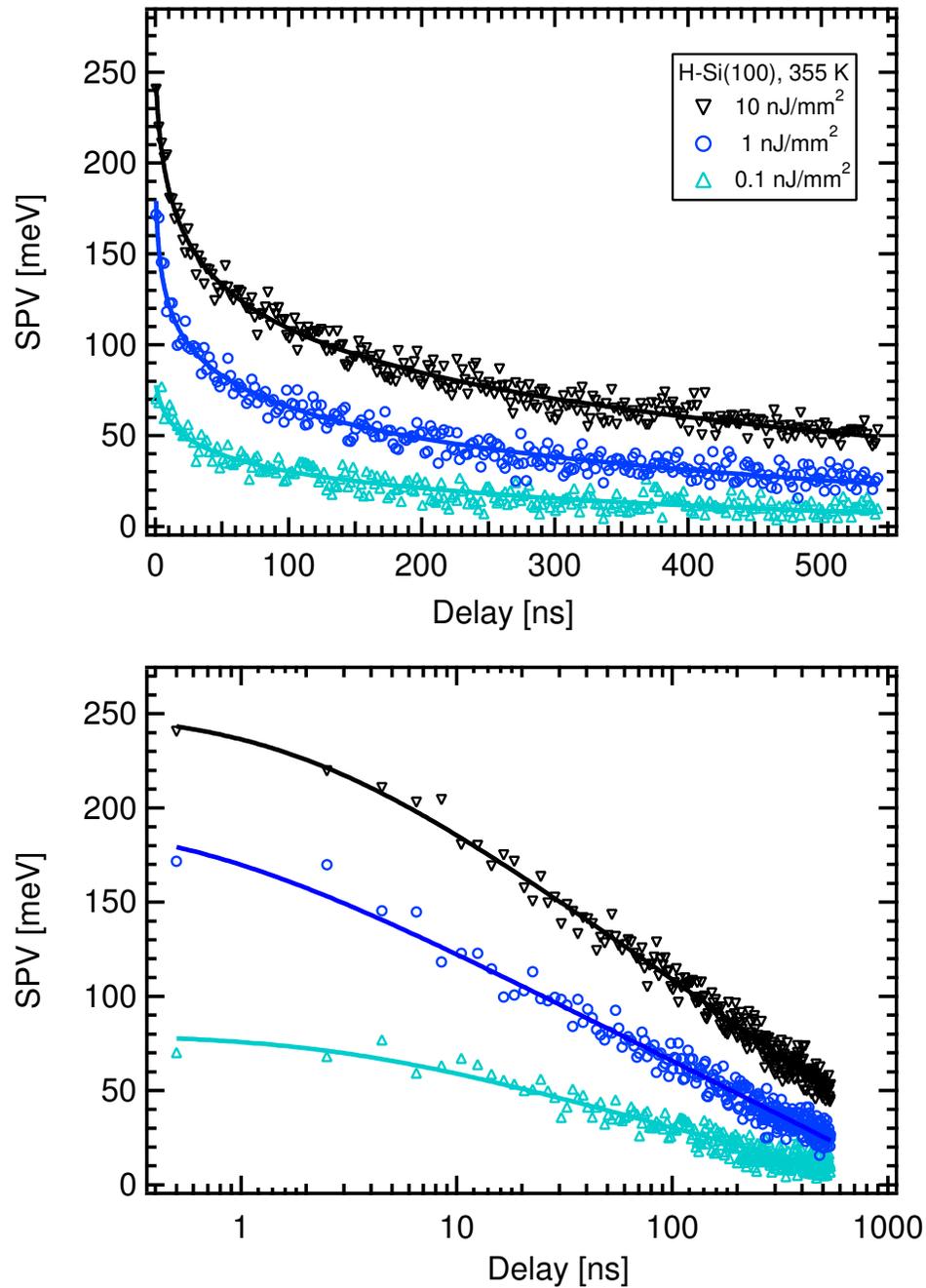
Ganz ähnlich ist Abb. 5.9 zu diskutieren. Hier sind (wie schon in Abb. 4.13) die  $SPV$ -Relaxationskurven für Silizium-Monohydrid bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Die durchgezogenen Linien stellen angepasste Kurven nach Gl. 5.16 dar und die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Dieser entnimmt man auch hier, dass der Parameter  $\alpha kT$  mit der Temperatur zunimmt und  $\alpha$  wird zu etwa 1,2 bestimmt. Die Startwerte  $SPV_0$  sind etwas kleiner als die fürs Siliziumoxid beobachteten, was auf eine geringfügig andere energetische Lage oder Flächendichte der Oberflächen-Donatoren zurückgeführt werden muss. Auch hier beobachten wir einen starken Abfall von  $SPV_0$  mit zunehmender Temperatur und die oben bereits diskutierte Verkürzung der Lebensdauer, die wir auf die verringerte Bandverbiegung bei höherer Temperatur zurückführen.

Abbildung 5.10 zeigt schließlich die Relaxation der  $SPV$  für H-Si(100) bei 355 K für unterschiedliche Anregungsdichten. Die durchgezogenen Linien stellen wieder angepasste Kurven nach Gl. 5.16 dar und die zugehörigen Parameter sind Tab. 5.1 zu entnehmen. Da für die niedrigste Anregungsdichte ( $0,1$  nJ/mm<sup>2</sup>) die Näherung  $SPV \gg kT$  nicht mehr gut ist sind die zugehörigen Parameter nicht tabelliert. Die Daten zu den höheren Anregungsdichten zeigen den charakteristischen Abfall auf logarithmischer Zeitskala mit offensichtlich deutlich unterschiedlicher Steigung. Die Anpassung ergibt eine Verkleinerung aller drei Parameter. Dies entspricht nicht der Erwartung aus dem Modell, da die unterschiedlichen Anregungsdichten weder die Temperatur der Probe, und damit den Parameter  $\alpha kT$ , noch die Gleichgewichts-Lebensdauer  $\tau_\infty$ , die eine Funktion der Bandverbiegung  $V_0$  und der Temperatur ist, verändern sollten. Das Modell würde auch systematisch größere Werte für  $\tau_0$  bei niedrigerer Anregungsintensität voraussagen. Man erwartet eine Serie, wie in Abb. 5.5 dargestellt.

Auch unabhängig von speziellen Annahmen aus dem Modell lässt sich fest-



**Abbildung 5.9:** Simulation der temperaturabhängigen *SPV*-Relaxation für H-Si(100) bei einer Laser-Fluenz von  $10 \text{ nJ/mm}^2$ .



**Abbildung 5.10:** Simulation der Laser-Intensitäts-Abhängigkeit der *SPV*-Relaxation von H-Si(100) bei 82°C und einer Laser-Fluenz von 10 nJ/mm<sup>2</sup>, 1 nJ/mm<sup>2</sup> bzw. 0,1 nJ/mm<sup>2</sup>.

stellen, dass die Daten nicht im Rahmen eines Quasi-Gleichgewichts-Modells erklärt werden können. Mit Quasi-Gleichgewicht ist gemeint, dass die Ladungsträger im Valenz- und Leitungsband des Halbleiters zu jedem Zeitpunkt durch eine Gleichgewichts-Verteilung beschrieben werden, wie das in Kap. 1.2.3 angenommen wurde. Die Annahme eines solchen Gleichgewichts bedeutet, dass die Ladungsträgerdichten in der Raumladungszone und die Oberflächen-Photospannung in eindeutiger Weise aneinander gekoppelt sind. Das System ist dann bei gegebener Temperatur durch die *SPV* vollständig beschrieben, und der Abfall derselben kann nur von der momentanen *SPV* abhängen, wie das etwa im diskutierten Modell durch die DGL 5.11 beschrieben wird.

Dies ist bei den Daten in Abb. 5.10 ganz offensichtlich nicht der Fall. Betrachtet man die Daten für Anregung mit  $10 \text{ nJ/mm}^2$  und  $1 \text{ nJ/mm}^2$ , so ist die Steigung der Kurven bei gleicher *SPV* ganz offensichtlich unterschiedlich. Ganz ähnliches Verhalten findet man für die anderen intensitätsabhängigen Datensätze (s. Abb. 4.7, 4.8 und 4.11). Dieses Verhalten muss auf Nichtgleichgewichtsdynamik, die etwa durch die Diffusion der angeregten Ladungsträger begrenzt ist, zurückgeführt werden. Auch eine inhomogene Ausleuchtung der durch die Photoemission untersuchten Fläche durch den Laser könnte zwar zu einer Überlagerung unterschiedlich schneller Zerfallsprozesse führen. Dies wurde aber im Experiment durch einen im Vergleich zum Fokus der Synchrotron-Strahlung großen Laserfokus von ca. 2-3 mm weitestgehend ausgeschlossen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das vorgeschlagene Modell eine geeignete Grundlage für die Diskussion der gemessenen Dynamik der Oberflächen-Photospannung liefert. Der beobachtete über einen weiten Bereich lineare Abfall der *SPV* auf logarithmischer Zeitskala wird gut wiedergegeben und die beobachtete Steigung der Kurven liegt in der Größenordnung von  $kT$ . Die Daten für unterschiedliche Temperaturen können als Kombination aus dem direktem Temperatur-Effekt und der Verschiebung des Fermi-Niveaus im Halbleiter verstanden werden. Insbesondere erklärt das Modell auch die schnellere Dynamik für Systeme mit kleinerer Bandverbiegung, wie sie etwa an der Si(100)-(2×1)-Oberfläche beobachtet wurde.

Die Daten zur Dynamik bei unterschiedlich starker Anregung, die in dem Modell sehr einfach behandelt werden können, zeigen allerdings auch dessen Grenzen auf. Diese Daten können in einem Quasigleichgewichts-Modell nicht erklärt werden. Eine adäquate theoretische Behandlung der Ladungsträgerdynamik im Nichtgleichgewicht und der mikroskopischen Prozesse an der Oberfläche wäre anzustreben und würde ein solideres Fundament für die Diskussion der vorgestellten Daten schaffen.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1 Methodik und Oberflächen-Photospannung

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente mit korrelierter Laser und Synchrotron-Strahlung vorgestellt. Die Synchronisation beider Lichtquellen ermöglicht zeitaufgelöste Experimente in einer Anregungs-Abfrage-Anordnung. Um diese auch unter *Multibunch*-Bedingungen durchführen zu können, wurde eine neue Messtechnik (*Pump-Multiple-Probe*) entwickelt, die die quasi-synchrone Messung zeitaufgelöster Photoemissions-Spektren erlaubt. In Testmessungen wurde demonstriert, dass bei geeigneter Wahl der Einstellungen des Spektrometers die den einzelnen Strahlungs-Pulsen zugeordneten Photoelektronen getrennt werden können, so dass die Zeitauflösung des Experiments ausschließlich durch die Pulslänge und den Synchronisations-Jitter beider Lichtquellen begrenzt ist. Unabhängig davon wurde ein Detektor zur parallelen winkelaufgelösten Elektronenspektroskopie aufgebaut und in ersten Testmessungen charakterisiert. Er ermöglicht die simultane Messung von 128 Photoemissionsspektren in einem Winkelbereich von  $110^\circ$ .

Die *Pump-Multiple-Probe*-Technik wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um die Ladungsträgerdynamik im oberflächennahen Bereich p-dotierter Silizium-Proben zu untersuchen. Die Oberflächen-Photospannung wurde im Zeitfenster vom 50 ps bis 800 ns an unterschiedlich präparierten Oberflächen von p-dotiertem Silizium untersucht. Für  $15 \text{ \AA}$   $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  wurde bei Raumtemperatur und einer Fluenz von  $10 \text{ nJ/mm}^2$  eine Oberflächen-Photospannungen von 300 meV direkt nach der Anregung beobachtet. Für Silizium-Monohydrid wurden unter denselben Bedingungen etwas kleinere Werte um 260 meV beobachtet. Für beide Präparationen wurde ein nicht-exponentieller Abfall der *SPV* beobachtet. Die Relaxationszeit variiert, abhängig von Temperatur und der Anregungsdichte, von wenigen Nanosekunden direkt nach der Anregung ( $\tau_0$ ) bis hin zu vielen Mikrosekunden während des Erholungsprozesses. Die (auf logarithmischer Zeitskala) extrapolierten Relaxationszeiten ( $\tau_\infty$ ) ändern sich im Temperaturbereichs von von 300 bis 390 K um

etwa eine Größenordnung von  $14\ \mu\text{s}$  auf  $1,8\ \mu\text{s}$  ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) bzw. von  $10,5\ \mu\text{s}$  auf  $570\ \text{ns}$  ( $\text{H-Si}(100)$ ). Die reine  $\text{Si}(100)$ - $(2\times 1)$ -Oberfläche zeigt eine Oberflächen-Photospannung von etwa  $50\ \text{meV}$  und eine Relaxationszeit von wenigen Nanosekunden.

Die Daten wurden mit den Ergebnissen aus einem einfachen analytischen Modell verglichen, wonach die Rekombination der Ladungsträger ausschließlich durch die thermionische Emission von Löchern im Valenzband an die Oberfläche limitiert wird. Dieses Quasi-Gleichgewichts-Modell gibt die experimentell bestimmte Dynamik der Oberflächen-Photospannung bei gegebener Temperatur und Anregungsdichte über vier Größenordnungen in der Zeit gut wieder. Der Einfluss der Temperatur auf den Relaxationsprozess konnte als kombinierter Effekt aufgrund der gleichzeitigen Änderung der Fermi-Energie und des thermionischen Emissionsstroms verstanden werden.

Die Grenzen und Unzulänglichkeiten des Modells wurden durch eine Variation der Laser-Anregungsdichte aufgezeigt. Die experimentell gefundene Abhängigkeit der Zerfalldynamik konnte belegen, dass auch Nichtgleichgewichtsprozesse bei der SPV beteiligt sind. Im Gleichgewicht müsste nämlich die Bandverbiegung an der Oberfläche in eindeutiger Weise mit der Verteilung der Ladungsträger in der Raumladungszone korreliert sein, was dazu führt, dass die Änderung der Oberflächen-Photospannung bei gegebener Temperatur nur eine Funktion derselben ist. Die Experimente zeigen, dass dies für die untersuchten Systeme nicht der Fall ist.

An dieser Stelle wäre eine adäquate theoretische Behandlung der Ladungsträgerdynamik unter Nichtgleichgewichts-Bedingungen erstrebenswert, die neues Licht auf die Ladungsträger-Rekombination an der Halbleiteroberfläche werfen könnte. In weiteren experimentellen Untersuchungen könnte der Einfluss der Wellenlänge der anregenden Strahlung oder der Dotierung näher untersucht werden. Insbesondere könnte die Dynamik nach *Sub-Bandgap*-Anregung, die in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurde, noch einmal systematisch untersucht werden. Außerdem wäre es von Interesse ähnliche Experimente auf anderen Halbleitern, beispielsweise GaAs mit einer direkten Bandlücke von  $1,4\ \text{eV}$ , durchzuführen.

## 6.2 Projektierte Experimente mit Laser und Synchrotron-Strahlung

Neben der Untersuchung der Oberflächen-Photospannung war es ein wichtiges Ziel dieser Arbeit, die experimentelle Techniken für kombinierte Experimente mit Laser und Synchrotron-Strahlung weiter zu entwickeln. Bei höherer Pulsenergie des Lasers und kleinerem Fokus beider Lichtquellen steht der Weg offen für Experimente sowohl zu kollektiven z. B. thermischen als auch zu lokalisierten elektronischen Anregungen. Projektiert sind derzeit drei unterschiedliche Experimente, die im Folgenden kurz skizziert werden. Gemeinsam ist allen diesen Experimenten, dass eine deutlich größere Zahl absorbiertes Photonen bzw. mehr deponierte Energie pro Volumen benötigt wird. Das relevante Volumen ist in einem Anregungs-Abfrage-Experiment durch den größeren der beiden Foki und die Absorptionslänge bestimmt.

Um bessere Voraussetzungen für derartige Experimente zu schaffen, wird derzeit ein verstärktes Lasersystem aufgebaut, das bei einer Wiederholrate von 208 kHz Femtosekunden-Pulse mit einer Energie von etwa  $3 \mu\text{J}$  bei 800 nm Wellenlänge zur Verfügung stellt. Das System stellt insofern einen Kompromiss dar, als zugunsten der großen Pulsenergie eine im Vergleich zum *Singlebunch*-Modus reduzierte Wiederholrate in Kauf genommen werden musste. Für ein klassisches Anregungs-Abfrage-Experiment wird man auch hier mit geeigneter Elektronik das mit der Laser-Anregung korrelierte Signal selektieren müssen. Alternativ kann auch hier im *Multibunch*-Modus der in dieser Arbeit vorgestellte *Pump-Multiple-Probe*-Detektor verwendet werden. Die im Experiment abgefragte Fläche wird durch bessere Fokussierung der Synchrotron-Strahlung auf weniger als  $0,01 \text{ mm}^2$  verkleinert. Durch die vergleichsweise unproblematische Fokussierung des Lasers auf dieselbe Fläche wird dann eine Fluenz in der Größenordnung von  $30 \text{ mJ/cm}^2$  erreicht.

Nimmt man an, dass die Energie der Laserpulse vollständig in einem Volumen absorbiert wird, das durch den Laserfokus und die Absorptionslänge bestimmt ist und dort vollständig in innere Wärme umgesetzt wird, so kann man über die Wärmekapazität auf die möglichen Temperaturänderung schließen. Für Silizium errechnet man mit der Fundamentalen des Lasers bei 800 nm und einer Absorptionslänge von  $10 \mu\text{m}$  eine Temperaturerhöhung um 20 K. Für die zweite Harmonischen (400 nm) beträgt die Absorptionslänge nur noch  $0,1 \mu\text{m}$ , so dass Temperaturänderungen um bis zu 1000 K möglich erscheinen. Die zugrundeliegende Abschätzung ist im Anhang dargestellt.

Eines der projektierten Experimente wird sich mit einem Phasenübergang von Vanadiumoxid befassen.  $\text{VO}_2$  durchläuft bei Raumtemperatur einen Phasenübergang vom Halbleiter zum Metall, der unter anderem zu einer signifikanten Änderung der Photoemissions-Spektren im Valenzbereich führt. Cavalleri und Mitarbeiter zeigten, dass der Phasenübergang durch optische Anre-

gung mit 800 nm bei einer Fluenz von 7-25 mJ/cm<sup>2</sup> angeregt werden kann [103]. Durch Röntgenbeugung wurde gezeigt, dass der Phasenübergang bei hohen Intensitäten nicht-thermisch angeregt wird. Eine Untersuchung mit zeitaufgelöster Elektronen-Spektroskopie würde es ermöglichen, die mit der Anregung in die metallische Phase verbundenen Änderungen der elektronischen Struktur zu verfolgen.

Außerdem sind derzeit Experimente zur Zwei-Photonen-Photoemission mit Laser-Anregung und Abfrage durch Synchrotron-Strahlung projektiert. Die Motivation besteht darin, dass mit winkelaufgelösten Photoemission aufgrund der im Vergleich zu den meisten Lasersystemen höheren Photonenenergien der volle k-Raum erfasst werden kann. Außerdem kann neben den angeregten Zuständen selbst auch der Einfluss der lokalen Anregung auf das restliche System etwa durch Rumpfelektronen-Spektroskopie untersucht werden. Die Abschätzung zu den für die erfolgreiche Durchführung der projektierten Experimente notwendigen Laser-Anregungsdichten finden sich im Anhang. Für erste Experimente, die das Potential der Methode demonstrieren sollen, ist die Auswahl geeigneter Systeme mit Lebensdauern im Bereich von einigen zehn Pikosekunden bis hin zu einigen Nanosekunden und möglichst großer Absorption bei 800 oder 400 nm von großer Bedeutung.

Mögliche Experimente umfassen zum Einen Untersuchungen an der reinen Si(100) Oberfläche, wo in Laser-Laser Experimenten bereits die Dynamik angeregter Zustände mit Lebensdauern von einigen hundert Pikosekunden beobachtet wurde [104]. Hier beträgt die Absorptionslänge bei 800 nm etwa 10  $\mu$ m, so dass sich aus den Abschätzungen im Anhang eine Besetzungswahrscheinlichkeit von etwa 1 % und eine Zählrate von einigen 2PPE-Ereignissen pro Sekunde ergibt. Zum Anderen sind Experimente an dünnen Filmen aus Phthalozyaninen projektiert. Konkret wurde hier Tert-Butyl substituiertes Zink-Naphthalozyanin (t<sub>4</sub>NcZn) mit einer Absorptionskonstante von etwa 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> bei 800 nm ( $l_{\text{abs}} \approx 100$  nm) ins Auge gefasst [42]. Bei vergleichbaren Systemen ist allerdings bekannt, dass der größte Teil der angeregten Ladungsträger Lebensdauer von nur wenigen Pikosekunden hat und nur ein Anteil von wenigen Prozent über so genannte Triplett-Zustände mit Lebensdauern im Bereich von einigen hundert Pikosekunden zerfällt [105]. Diese Zustände könnten durch Photoemission nachgewiesen werden und es ergeben sich aus den Abschätzungen im Anhang auch hier Zählraten von wenigen Ereignissen pro Sekunde.

Hinreichende Effizienz bei der Detektion vorausgesetzt, könnten zukünftige Experimente von den kürzeren Pulsen des so genannten *low-alpha*-Modus profitieren, der Synchrotron-Strahlung mit wenigen Pikosekunden Pulsdauer bei allerdings auch deutlich reduzierter Intensität zur Verfügung stellen wird.

# Anhang A

## Rechnungen und Abschätzungen

Hier sind die Herleitungen einiger Abschätzungen und exakter analytischer Formeln nachgetragen. Das elektrostatische Potential eines Oberflächendipols wurde für die Interpretation des Anstiegsverhaltens der zeitaufgelösten *SPV*-Verschiebung benötigt. In den beiden folgenden Abschnitten wird abgeschätzt, wie viel Energie pro Laser-Puls benötigt wird, um entweder eine Erwärmung der Probe um einige zehn bis 100 K zu ermöglichen oder eine hinreichende Dichte lokal elektronisch angeregter Zustände zu erhalten, um sie direkt durch Photoemission nachweisen zu können.

### A.1 Elektrostatisches Potential eines Dipolfeldes

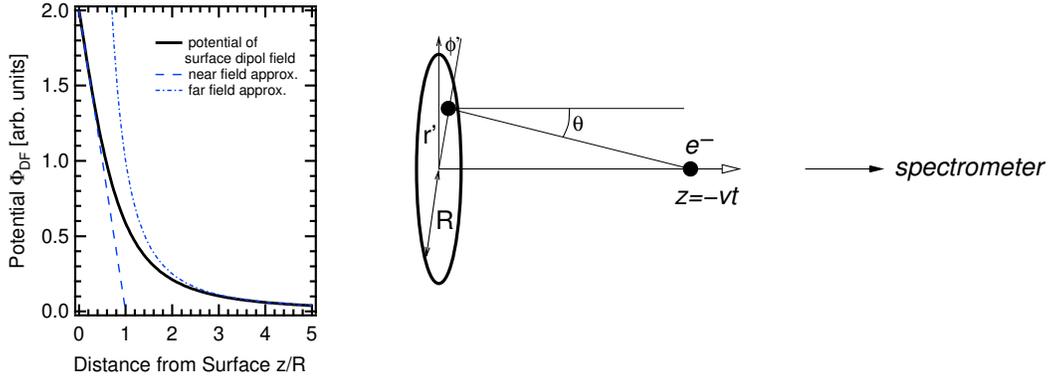
Es wird das Potential eines flächig ausgedehnten Dipolfeldes mit Radius  $\rho$ , das die von der Oberflächen-Photospannung veränderte Ladungsverteilung im Fokus des Lasers modelliert, als Funktion des Abstands von der Oberfläche  $z$  entlang der Normalen berechnet. Das Potential eines Punktdipols  $\Phi_{\text{dipol}}$  mit Dipolstärke  $q_{10}$  ist:

$$\Phi_{\text{dipol}} = \frac{q_{10} \cos \vartheta}{\rho^2}. \quad (\text{A.1})$$

Hier ist  $\rho = \sqrt{r'^2 + z^2}$  der Abstand vom Punktdipol und  $\cos \vartheta = z / \sqrt{r'^2 + z^2}$ . Die verwendeten Koordinaten sind in Abb. A.1 illustriert. Der Punkt  $z = r' = 0$  bezeichnet das Zentrum des Laser-Spotts an der Oberfläche. Entlang der z-Achse ergibt sich das Potential:

$$\Phi_{\text{dipol}}(z) = \frac{q_{10} z}{(r'^2 + z^2)^{3/2}}. \quad (\text{A.2})$$

Wir führen nun eine Dipol-Flächendichte  $\rho_{\text{dip}} = q_{10} \delta(z') \theta(R - r')$  ein, wobei  $\delta(x)$  die Diraksche Funktion und  $\theta(x) = 1$  für  $x > 0$  und sonst 0 ist.  $R$  bezeichnet den Radius des als Kreisscheibe angenommenen Flächendipols. Wir erhalten



**Abbildung A.1:** Links: Potential des Oberflächen-Dipolfeldes in Richtung der Oberflächen-Normalen und Näherungen (s. Text). Rechts: Zylindrische Koordinaten für die Integration des Oberflächen-Dipolfeldes. Die Potentialänderung entlang der Bewegungsrichtung des emittierten Elektrons aufgrund der fast instantanen Änderung der Oberflächenladung wird das Anstiegs-Verhalten der *SPV*-Kurven erklären.

durch Integration das Potential des Dipol-Feldes  $\Phi_{\text{DF}}$  auf der  $z$ -Achse, entlang derer sich das Elektron von der Probe entfernt (dies ist eine Vereinfachung der tatsächlichen Geometrie des Experiments). Es ist dann:

$$\Phi_{\text{DF}}(z) = \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^z r' dr' d\phi' dz' \frac{\rho_{\text{dipol}}(r', z') \cdot z}{(r'^2 + z^2)^{3/2}} = 2\pi q_{10} \left( 1 - \frac{z}{\sqrt{R^2 + z^2}} \right). \quad (\text{A.3})$$

Für  $z \gg R$  (Fernfeld) erhält man  $\Phi_{\text{DF}}(z) = \pi q_{10} R^2 \cdot \frac{1}{z^2} + O\left(\frac{R^4}{z^4}\right) \approx Q_{10}/z^2$  mit  $Q_{10} = R^2 \pi q_{10}$ , wie man das für einen Dipol erwartet. Für  $z \ll R$  (Nahfeld) ist  $\Phi_{\text{DF}}(z) = 2\pi q_{10} \left(1 - \frac{z}{R}\right) + O\left(\frac{z^2}{R^2}\right)$ . Dies entspricht dem Nahfeld einer ausgedehnten geladenen Platte. Die Reichweite des Nahfeldes in Richtung der  $z$ -Achse stimmt folglich in etwa mit dem Radius des Flächen-Dipols und daher mit der vom Laser angeregten Fläche überein. Die Zeit in der ein emittiertes Elektron noch durch Änderungen des Oberflächen-Potentials beeinflusst wird und die daher als Anstiegszeit  $\Delta t_{\text{anst}}$  beobachtet wird, ist daher  $\Delta t_{\text{anst}} = R/v$ , wobei  $v$  die Geschwindigkeit des Elektrons ist. Sie beträgt bei einer kinetischen Energie von 26 eV etwa 3 mm/ns. Bei kleinerem Laser-Fokus oder höherer kinetischer Energie erwartet man entsprechend kürzere Anstiegszeiten.

## A.2 Thermische Anregung

Im besten Fall wird die Pulsenergie des Lasers  $E_{\text{puls}}$  vollständig in thermische Energie  $\Delta U$  umgewandelt. In einem realen System wird das allerdings nicht der Fall sein und ein Teil der Energie wird, beispielsweise aufgrund der Reflexion an der Oberfläche und durch strahlende Rekombination angeregter Zustände, verloren gehen und daher nicht zur Erhöhung der Temperatur beitragen. Dies

kann durch einen Verlustfaktor  $V$  in der Form  $\Delta U = (1 - V)E_{\text{puls}}$  berücksichtigt werden.

Die Energie  $\Delta U$  wird nun innerhalb des Absorptions-Volumens  $V_{\text{abs}} = l_{\text{f}}^2 \cdot l_{\text{abs}}$  die Temperatur erhöhen.  $l_{\text{f}}$  bezeichnet den Durchmesser des Laserfokus, der quadratisch genähert wird, und  $l_{\text{abs}}$  die Absorptionslänge. Über die spezifischen Wärmekapazität  $C_V$  lässt sich die Temperaturänderung berechnen:

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{C_V \cdot V_{\text{abs}}} = (1 - V) \frac{I \cdot A_{\text{f}}}{C_V \cdot V_{\text{abs}}} = (1 - V) \frac{I}{C_V \cdot l_{\text{abs}}}. \quad (\text{A.4})$$

$I = E_{\text{puls}}/l_{\text{f}}^2$  bezeichnet hier die Fluenz und  $A_{\text{f}} = l_{\text{f}}^2$  die Fläche des Laserfokus. Für Silizium mit  $C_V = 1,6 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3 \text{ K}$  und  $l_{\text{abs}} = 10 \mu\text{m}$  bei 800 nm erhält man unter Vernachlässigung von Verlusten  $\Delta T_{800 \text{ nm}} = 20 \text{ K}$ . Bei kleinerem Fokus und höherer Absorption lassen sich auch größere Temperaturänderungen erreichen. Bei der zweiten Harmonischen des Lasers (3,1 eV) beträgt die Absorptionslänge von Silizium  $0,1 \mu\text{m}$ . Bei einer Konversions-Effizienz von 50 % würde das zu einer Temperaturänderung um  $\Delta T_{400 \text{ nm}} = 1000 \text{ K}$  führen.

## A.3 Zwei-Photonen-Photoemission

Hier gilt es abzuschätzen, welche Anregungsdichte benötigt wird, um die Besetzung angeregter elektronischer Zustände zu erreichen, und diese in einem Photoemissions-Experiment nachzuweisen. Für die Photoemission besetzter Zustände beobachten wir unter *Singlebunch*-Bedingungen bei akzeptabler Energieauflösung Zählraten von einigen 1000 counts/s. Das macht deutlich, dass Zwei-Photonen-Photoemission in diesem Experiment nur dann mit hinreichender Effizienz beobachtet werden kann, wenn die Besetzungswahrscheinlichkeit der durch den Laser angeregten Zustände in der Größenordnung von mindestens  $10^{-3}$  liegt. In dieser Größenordnung liegt auch der Einphotonen-Hintergrund oberhalb der Fermikante aufgrund der höheren Harmonischen der Synchrotron-Strahlungen aus dem Monochromator.

Die Anregungs-Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Pulsenergie des Lasers ergibt sich aus der folgenden Abschätzung: Ist, wie im Vorausgehenden,  $V_{\text{abs}} = l_{\text{f}}^2 \cdot l_{\text{abs}}$  das Absorptionsvolumen und  $V_{\text{uc}} = l_{\text{uc}}^3$  das Volumen einer Einheitszelle oder eines adsorbierten Moleküls, so ergibt sich die Zahl der Einheitszellen im Laser-Fokus zu  $N_{\text{uc}} = V_{\text{abs}}/V_{\text{uc}}$ . Auf jede Einheitszelle entfällt dann ein Anteil  $\Delta E_{\text{uc}} = E_{\text{puls}}/N_{\text{uc}}$  der Pulsenergie. Wenn man weiter annimmt, dass die Absorption jedes Photons ein Elektron aus einem besetzten Zustand in einen im Gleichgewicht unbesetzten anregt, so ergibt die Anregungs-Wahrscheinlichkeit zu

$$P_{\text{exc.}} = \frac{\Delta E_{\text{uc}}}{E_{\text{ph}}} = \frac{E_{\text{puls}}}{E_{\text{ph}} \cdot N_{\text{uc}}} = \frac{E_{\text{puls}} \cdot V_{\text{uc}}}{E_{\text{ph}} \cdot V_{\text{abs}}} = N_{\text{pump}} \frac{V_{\text{uc}}}{V_{\text{abs}}}. \quad (\text{A.5})$$

$N_{\text{pump}}$  bezeichnet hier die Anzahl der Pump-Photonen und  $E_{\text{ph}}$  die Photonenenergie. Ist  $N_{\text{probe}}$  die Zahl der Probe-Photonen, so gilt für das Zwei-Photonen-Photoemissions-Signal:

$$S_{2PPE} \propto R \cdot \frac{P_{\text{exc}} \cdot N_{\text{probe}}}{V_{\text{uc}}} = \frac{R N_{\text{pump}} N_{\text{probe}}}{l_{\text{abs}} A_{\text{f}}} = \frac{R \cdot I \cdot N_{\text{probe}}}{l_{\text{abs}} \cdot E_{\text{ph}}}. \quad (\text{A.6})$$

$R$  bezeichnet die kleinere der beiden Wiederholraten von Anregung und Abfrage, in unserem Fall die des Lasers. Es wird angenommen, dass die Fläche des gesamten Spektrums näherungsweise unabhängig vom System ist, so dass  $V_{\text{uc}}$  hier herausfällt. Dies ist dadurch zu motivieren, dass bei großen Molekülen oder Einheitszellen die Anregungswahrscheinlichkeit pro Einheitszelle bei gleicher Absorptionslänge zwar größer ist, dass die Zustände im Volumen aber auch weniger dicht liegen. Nach obiger Formel ist das Signal proportional zur Fluenz des Lasers. Durch kleineren Fokus beider Lichtquellen kann also Signal gewonnen werden. Eine größere Photonenzahl der anregenden Laser-Pulse  $N_{\text{pump}}$  auf Kosten einer kleineren Wiederholrate  $R$  bringt hingegen kein zusätzliches Signal. Das liegt daran, dass, im Gegensatz zu Laser-Laser 2PPE-Experimenten, die Zahl der Abfrage-Photonen  $N_{\text{probe}}$  nicht geändert wird. Die niedrigere Wiederholrate des verstärkten Systems kann aber genutzt werden um den Ein-Photonen-Untergrund zu reduzieren.

Für Silizium mit  $l_{\text{uc}} \simeq 5 \text{ \AA}$  und  $l_{\text{abs}} = 10 \mu\text{m}$ , eine Photonenenergie von 1,5 eV,  $0,01 \text{ mm}^2$  Fokus und  $3 \mu\text{J}$  Pulsenergie erhält man eine Anregungswahrscheinlichkeit von etwa 2%. Für die  $t_4\text{NcZn}$ -Film mit  $l_{\text{abs}} \approx 0,1 \mu$  ergibt obige Abschätzung sehr hohe Besetzungswahrscheinlichkeit für die angeregten Zustände in der Größenordnung von 50% (Sättigung). Da aber die meisten Elektronen über schnelle Kanäle innerhalb weniger Pikosekunden zerfallen, erwartet man in einem Experiment mit einer Zeitauflösung von circa 50 ps ebenfalls Zählraten, die nur schwer vom Untergrund getrennt werden können.

# Literaturverzeichnis

- [1] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Phys.*, 52, 1929.
- [2] E. O. Johnson. Large signal surface photovoltage studies with germanium. *Phys. Rev.*, 111/1:153, 1958.
- [3] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 1993.
- [4] Semiconductors on NSM: <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>. WEB-Seite.
- [5] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, 1981.
- [6] G. E. Jellison and F. A. Modine. Optical absorption of silicon between 1.6 and 4.7 eV at elevated temperatures. *Appl. Phys. Lett.*, 41/2:180, 1982.
- [7] A. S. Grove. *Physics and Technology of Semiconductor Devices*. Wiley, New York, 1967.
- [8] C. G. B. Garrett and W. H. Brattain. Physical theory of semiconductor surfaces. *Phys. Rev.*, 99(2):376–387, 1955.
- [9] L. Kronik and Y. Shapira. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surf. Sci. Rep.*, 37:1–206, 1999.
- [10] S. Tanaka, S. D. More, J. Murakami, M. Itoh, Y. Fujii, and M. Kamada. Surface photovoltage effects on p-GaAs (100) from core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation and a laser. *Phys. Rev. B*, 64:155308, 2001.
- [11] Andreas Fink. *Organische Moleküle auf Halbleitern: Adsorption und Struktur ungesättigter Kohlenwasserstoffe auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) Oberflächen*. Dissertation, TU-München, Institut E20, 2001.
- [12] J. E. Griffith and G. P. Kochanski. The atomic structure of vicinal Si(001) and Ge(001). *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 16(4):255–289, 1990.

- [13] J. Pollmann, P. Krüger, and A. Mazur. Self-consistent electronic structure of semi-infinite Si(001)(2×1) and Ge(001)(2×1) with model calculations for scanning tunneling microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 5(4):945–952, 1987.
- [14] F. F. Abraham and I. P. Batra. A model potential study of the Si(001) 2×1 surface. *Surface Science*, 163:L752–L758, 1985.
- [15] P. Krüger and J. Pollmann. Dimer reconstruction of Diamond, Si, and Ge(001) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 74(7):1155–1158, 1995.
- [16] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata. Order-disorder transition on Si(001): c(4×2) to (2×1). *Surface Science*, 179:L63–L70, 1987.
- [17] E. L. Bullock, Gunella, L. Patthey, T. Abukawa, S. Kono, C. R. Natoli, and L. S. O. Johansson. Surface core-level photoelectron diffraction from Si dimers at the Si(100)-(2×1) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 74(14):2756–2759, 1995.
- [18] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, and W. Moritz. Surface atomic geometry of Si(001)-(2×1): A low-energy electron-diffraction structure analysis. *Phys. Rev. B*, 55(7):4731–4736, 1997.
- [19] U. Höfer, L. Li, and T.F. Heinz. Desorption of hydrogen from Si(100)2x1 at low coverages: The influence of pi-bonded dimers on the kinetics. *Phys. Rev. B*, 45:9485, 1992.
- [20] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, page 351. Springer, Berlin, 1995.
- [21] Z. H. Lu, K. Griffiths, P. R. Norton, and T. K. Sham. Adsorption of atomic hydrogen on Si(100) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1343–1346, 1992.
- [22] John E. Northrup. Structure of Si(100)h: Dependence on the h chemical potential. *Phys. Rev. B*, 44(3):1419–1422, 1991.
- [23] X. R. Qin and P. R. Norton. Scanning tunneling microscopy of the phase transition between H/Si(100)-(2x1) and H/Si(100)-(3x1). *Phys. Rev. B*, 53(16):11100–11107, 1996.
- [24] I. K. Robinson, W. K. Waskiewicz, R. T. Tung, , and J. Bohr. Ordering at Si(111) /  $\alpha$ -Si and Si(111)/SiO<sub>2</sub> interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 57:2714, 1986.
- [25] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, G. Hollinger, and J. A. Yarmoff. Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface. *Phys. Rev. B*, 38/9:6084, 1988.

- [26] F. M. Ross and J. M. Gibson. Dynamic observations of interface propagation during silicon oxidation. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1782, 1992.
- [27] S. Dreiner, M. Schürmann, C. Westphal, and H. Zacharias. Local atomic environment of Si suboxides at the SiO<sub>2</sub>/Si(111) interface determined by angle-scanned photoelectron diffraction. *Phys. Rev. Lett.*, 86/18:4068, 2001.
- [28] Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer, Heidelberg, 6th edition, 2002.
- [29] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison Wesley, 1994.
- [30] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford Science Publications, 1983.
- [31] N. Mårtensson, A. Nilsson, and W. Eberhardt. *Applications of Synchrotron Radiation*. Springer-Verlag, 1995.
- [32] T. Koopmans. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1:104, 1934.
- [33] R. Manne and T. Åberg. Koopmans' theorem for inner-shell ionization. *Chem. Phys. Lett.*, 7:282, 1970.
- [34] G. Ertl and J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, pages 69–70. Monographs in Modern Chemistry. Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1985.
- [35] A. Morawski, M. M. G. Slusarczyk, J. Łagowski, and H. C. Gatos. Surface photovoltage due to photo-thermo-ionization of surface states: GaAs. *Surface Science*, 69:53, 1977.
- [36] W. Kuhlmann and M. Henzler. Non-equilibrium surface state properties at clean cleaved silicon surfaces as measured by surface photovoltage. *Surface Science*, 99:45–57, 1980.
- [37] Y. Kuk, R. S. Becker, P. J. Silvermann, and G. P. Kochanski. Optical interactions in the junction of a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 65:456, 1990.
- [38] R. J. Hamers and K. Markert. Atomically resolved carrier recombination at Si(111)-(7x7) surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1051–1054, 1990.
- [39] R. J. Hamers and D. G. Cahill. Ultrafast time resolution in scanned probe microscopies: Surface photovoltage on Si(111)-(7x7). *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9(2):514–518, 1991.
- [40] W. B. Peatman. *Gratings, Mirrors and Slits - Beamline Design for Soft X-Ray Synchrotron Radiation*. Gordon and Breach Science Publishers, 1997.

- [41] Ramona Lorena Weber. *Photoelectron Spectroscopy of Liquid Water and Aqueous Solutions in Free Microjets Using Synchrotron Radiation*. Dissertation, Freien Universität Berlin, 2003.
- [42] Diana Pop. *Photoelectron Spectroscopy on Thin Films of Cu-, Zn-, and Metal-Free Extended Porphyrazines*. Dissertation, Freien Universität Berlin, 2003.
- [43] EA125, Electron analyzer technical reference manual, Omicron.
- [44] P. Ruffieux, P. Schwaller, O. Gröning, L. Schlapbach, P. Gröning, D. Funemann T. Koopmans, Q. C. Herd, and J. Westermann. Experimental determination of the transmission factor for the Omicron EA 125 electron analyzer. *Rev. Sci. Instrum.*, 71:3634, 2000.
- [45] K. A. Janulewicz, J. J. Rocca, F. Bortolotto, M. P. Kalachnikov, V. N. Shlyaptsev, W. Sandner, and P. V. Nickles. Demonstration of a hybrid collisional soft-X-ray laser. *Phys. Rev. A*, 63:033803, 2001.
- [46] R. A. Bartels, A. Paul, H. Green, H. C. Kapteyn, M. M. Murnane, S. Backus, I. P. Christov, Y. W. Liu, D. Attwood, and C. Jacobsen. Generation of spatially coherent light at extreme ultraviolet wavelengths. *Science*, 297:376–378, 2002.
- [47] V. Saile, D. Rieger, W. Steinmann, and T. Wegehaupt. Resonant two-photon photoemission from solid Kr excited with synchrotron radiation and a laser. *Phys. Lett. A*, 79:221, 1980.
- [48] S. Bernstoff and V. Saile. Experimental determination of band gaps in rare gas solids. *Optics Communications*, 58:181, 1986.
- [49] W. R. Salaneck, H. W. Gibson, E. W. Plumer, and B. H. Tonner. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of optically excited states in trans-polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 49:801, 1982.
- [50] W. Eberhardt, R. Brickmann, and A. Kaldor. Photoemission from laser excited semiconductors: Dynamic response of the electronic structure in Si. *Solid State Communications*, 42:169, 1982.
- [51] J. P. Long, H. R. Sadeghi, J. C. Rife, and M. N. Kabler. Surface space-charge dynamics and surface recombination on Si(111) surfaces measured with combined laser and synchrotron radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1158, 1990.

- [52] J. P. Long, S. S. Goldenberg, and M. N. Kabler. Pulsed laser-induced photochemical decomposition of GaAs(110) studied with time-resolved photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1014, 1992.
- [53] J. P. Long, S. S. Goldenberg, and M. N. Kabler. Photoelectron spectroscopy of laser-excited X-bar surface state on GaAs(110) using synchrotron radiation. *Phys. Rev. B*, 47:2402, 1993.
- [54] J. P. Long, , S. J. Chase, and M. N. Kabler. Excited-state photoelectron spectroscopy of excitations in C<sub>60</sub> and photopolymerized C<sub>60</sub> films. *Phys. Rev. B*, 64:205415, 2001.
- [55] J. P. Long, , S. J. Chase, and M. N. Kabler. Photoelectron spectroscopy and dynamics of excitons in C<sub>60</sub> and photopolymerized C<sub>60</sub> films. *Chem. Phys. Lett.*, 347:29, 2001.
- [56] M. Kamada, J. Murakami, S. Tanaka, S. D. More, M. Itoh, and Y. Fujii. Photo-induced change of the semiconductor-vacuum interface of p-GaAs(100) studied by photoelectron spectroscopy. *Surface Science*, 454:525, 2000.
- [57] M. Kamada, S. Tanaka, K. Takahashi, Y. I. Doi, K. Fukui, T. Kinoshita, Y. Haruyama, S. Asaka, Y. Fujii, and M. Itoh. Beam-line system for pump-probe photoelectron spectroscopy using SR and laser. *Nucl. Inst. Phys. Res. A*, 467-468:1441, 2001.
- [58] S. Tanaka, S. D. More, K. Takahashi, M. Kamada, D. Nishitani, and T. Nakanishi. Surface photovoltage effect in a GaAs-GaAsP superlattice studied with combination of synchrotron radiation and the laser. *Surf. Rev. Lett.*, 9:1297, 2002.
- [59] M. Marsi, M. E. Couprie, L. Nahon, D. Garzella, T. Hara, R. Bakker, M. Billardon, A. Delboulbé, G. Indlekofer, and A. Taleb-Ibrahimi. Surface states and space charge layer dynamics on Si(111)2×1: A free electron laser-synchrotron radiation study. *Appl. Phys. Lett.*, 70:895, 1997.
- [60] A. Taleb-Ibrahimi, L. Nahon, M. E. Couprie, D. Garzella, T. Hara, R. Bakker, A. Delboulbé, G. Indlekofer, M. Marsi, and M. Billardon. Surface photovoltage in semiconductors under pulsed optical excitation, and its relevance to synchrotron radiation spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 94:149, 1998.
- [61] M. Marsi, R. Belkhou, C. Grupp, G. Panaccione, A. Taleb-Ibrahimi, L. Nahon, D. Garzella, D. Nutarelli, E. Renault, R. Roux, M. E. Couprie,

- and M. Billardon. Transient charge carrier distribution at UV-photoexcited SiO<sub>2</sub>/Si interfaces. *Phys. Rev. B*, 61:R5070, 2000.
- [62] M. Marsi, M. Trovó, R. P. Walker, L. Giannessi, G. Dattoli, A. Gatto, N. Kaiser, S. Günster, D. Ristau, M. E. Couprie, D. Garzella, J. A. Clarke, and M. W. Poole. Operation and performance of a free electron laser oscillator down to 190 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 80:2851, 2002.
- [63] M. Marsi, A. Locatelli, M. Trovo, R. P. Walker, M. E. Couprie, D. Garzella, L. Nahon, E. Renault D. Nutarelli, A. Gatto, N. Kaiser, L. Giannessi, S. Gunster, D. Ristau, M. W. Poole, and A. Taleb-Ibrahimi. UV/VUV free electron laser oszillators and applications in material science. *Surf. Rev. Lett.*, 9:599, 2002.
- [64] D. A. Reis, M. F. DeCamp, P. H. Bucksbaum, R. Clarke, E. Dufresne, M. Hertlein, R. Merlin, R. Falcone, H. Kapteyn, M. M. Murnane, J. Larsson, Th. Missalla, and J. S. Wark. Probing impulsive strain propagation with X-ray pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 86:3072, 2001.
- [65] L. X. Chen. Probing transient molecular structures with time-resolved pump/probe XAFS using synchrotron X-ray sources. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 119:161, 2001.
- [66] L. X. Chen, H. Jäger W. J. G. Jennings, D. J. Gosztola, A. Munkholm, and J. P. Hessler. Capturing a photoexcited molecular structure through time-domain X-ray absorption fine structure. *Science*, 292:262, 2001.
- [67] L. X. Chen, G. Jennings, T. Liu, D. J. Gosztola, J. P. Hessler, D. V. Scaltrito, and G. J. Meyer. Rapid excited-state structural reorganization captured by pulsed X-rays. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:10861, 2002.
- [68] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel, and D. Velic. Direct and indirect excitation mechanisms in two-photon photoemission spectroscopy of Cu(111) and CO/Cu(111). *Phys. Rev. B*, 59:5926, 1999.
- [69] U. Höfer, I. L. Shumay, Ch. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer, and Th. Fauster. Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces. *Science*, 277:1480, 1997.
- [70] S. Tanaka and K. Tanimura. Time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy of the Si(001)-(2x1) surface. *Surface Science*, 529:L251–L255, 2003.
- [71] M. Weinelt. Decay and dephasing of image-potential states studied by time-resolved two-photon photoemission. *Surface Science*, 482-485:519–529, 2001.

- [72] R. E. Imhof, A. Adams, and G. C. King. Energy and time resolution of a  $180^\circ$  hemispherical analyzer. *J. Phys. E*, 9(2):138–142, 1975.
- [73] O. Kugeler, S. Marburger, and U. Hergenbahn. Calculation and experimental verification of the time-of-flight spread in a hemispherical electron energy analyser. *Rev. Sci. Instrum.*, 74:3955–3961, 2003.
- [74] D. Roy and D. Tremblay. Design of electron spectrometers. *Rep. Prog. Phys.*, 53:1621, 1990.
- [75] H. A. Engelhardt, W. Bäck, D. Menzel, and H. Liebl. Novel charged particle analyzer for momentum determination in the multichanneling mode: I. Design aspects and electron/ion optical properties. *Rev. Sci. Instrum.*, 52(6):835, 1981.
- [76] H. A. Engelhardt, A. Zartner, and D. Menzel. Novel charged particle analyzer for momentum determination in the multichanneling mode. II. Physical realization, performance tests, and sample spectra. *Rev. Sci. Instrum.*, 52(8):1161, 1981.
- [77] M. Zharnikov, M. Weinelt, P. Zebisch, M. Stichler, and H. P. Steinrück. First experimental determination of an adsorption site using multiple wave number photoelectron diffraction patterns. *Phys. Rev. Lett.*, 73:3548, 1994.
- [78] L. Gori, R. Tommasinia, G. Cautero, D. Giuressi, M. Barnaba, A. Accardo, S. Carrato, and D. Paolucci. An embedded control and acquisition system for multichannel detectors. *Nucl. Inst. Phys. Res. A*, 431:338–346, 1999.
- [79] W. Janssen. *Streifenleiter und Hohlleiter*. Hüthig, Heidelberg, 1992.
- [80] Meinke and Gundlach. *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*, volume 2, page K7 ff. Springer, Berlin, 1992.
- [81] <http://www.bessy.de>. WEB-Seite.
- [82] S. Gokhale, P. Trischberger, H. Dröge, H.-P. Steinrück, U. Gutdeutsch, U. Birkenheuer, N. Rösch, D. Menzel, and W. Widdra. Electronic structure of benzene adsorbed on single-domain Si(001)-(2×1): A combined experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.*, 108:5554, 1998.
- [83] Y. Taguchi, M. Fujisawa, T. Takaoka, T. Okada, and M. Nishijima. Adsorbed state of benzene on the Si(100) surface: Thermal desorption and electron energy loss spectroscopy studies. *J. Chem. Phys.*, 95(9):6870–6876, 1991.

- [84] G. P. Lopinski, T. M. Fortier, D. J. Moffatt, and R. A. Wolkow. Multiple bonding geometries and binding state conversion of benzene/Si(100). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16(3):1037–42, 1998.
- [85] T.W. Pi, J.F. Wen, C.P. Ouyang, R.T. Wu, and G.K. Wertheim. Oxidation of Si(001)- $2\times 1$ . *Surface Science*, 478:L333, 2001.
- [86] N. J. Halas and J. Bokor. Surface recombination on the Si(111) $2\times 1$  surface. *Phys. Rev. Lett.*, 62(14):1679–1682, 1989.
- [87] M. Alonso, R. Cimino, and K. Horn. Surface photovoltage effects in photoemission from metal-gap(110) interfaces: Importance for band-bending evaluation. *Phys. Rev. Lett.*, 64(16):1947–1950, 1990.
- [88] R. Williams. Surface photovoltage measurements on cadmium sulfide. *J. Phys. Chem. Solids*, 23:1057, 1962.
- [89] J. Shappir and A. Many. The effect of oxygen adsorption on the surface barrier height of CdS. *Surface Science*, 14:169–180, 1969.
- [90] T. Decorsy, T. Pfeifer, W. Kütt, and H. Kurz. Subpicosecond carrier transport in GaAs surface-space-charge fields. *Phys. Rev. B*, 47(7):3842, 1993.
- [91] T. E. Glover, G. D. Ackermann, A. Belkacem, B. Feinberg, P. A. Heimann, Z. Hussain, H. A. Padmore, C. Ray, R. W. Schoenlein, and W. F. Steele. Measurement of synchrotron pulse duration using surface photovoltage transients. *Nucl. Inst. Phys. Res. A*, 467-468:1438–1440, 2001.
- [92] P. Siffalovic, M. Drescher, and U. Heinzmann. Femtosecond time-resolved core-level photoelectron spectroscopy tracking surface photovoltage transients on GaAs. *Europhys. Lett.*, 60(6):924, 2002.
- [93] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics*, page 213. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2nd edition, 1996.
- [94] R. I. G. Uhrberg, E. Landemark, and Y.-C. Chao. High-resolution core-level studies of silicon surfaces. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 75:197–207, 1995.
- [95] A. Fink, W. Widdra, W. Wurth, C. Keller, M. Stichler, A. Achleitner, G. Comelli, S. Lizzit, A. Baraldi, and D. Menzel. Core-level spectroscopy of hydrocarbons adsorbed on Si(100)- $(2\times 1)$ : A comprehensive comparison. *Phys. Rev. B*, 64:045308, 2001.
- [96] C. Kenptsch, M. Kutschera, M. Weinelt, T. Fauster, and M. Rohlfiing. Electronic structure of Si(100) surfaces studied by two-photon photoemission. *Phys. Rev. B*, 65:035323, 2001.

- [97] M. H. Hecht. Time dependence of photovoltaic shifts in photoelectron spectroscopy of semiconductors. *Phys. Rev. B*, 43:12102–12105, 1991.
- [98] C. M. Aldao, J. F. Valtueña, I. Izpura, and E. Muñoz. Surface photovoltages due to pulsed sources: Implications for photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 50:17729–17731, 1994.
- [99] W. Shockley and W. T. Read, Jr. Statistics of the recombination of holes and electrons. *Phys. Rev.*, 87(5):835–842, 1952.
- [100] D. K. Schroeder. Carrier lifetimes in silicon. *IEEE Trans. Electron Devices*, 44(1):160–170, 1997.
- [101] A. Bauer, M. Pietsch, S. Molodtsov, C. Laubschat, and G. Kaindl. Systematic study of the surface photovoltaic effect in photoemission. *Phys. Rev. B*, 44(8):4002–4005, 1991.
- [102] C. L. Balestra, J. Łaowski, and H. C. Gatos. Determination of surface state parameters from surface photovoltage transients. *Surface Science*, 64:457–464, 1977.
- [103] A. Cavalleri, Cs. Tóth, C. S. Siders, and J. A. Squiers. Femtosecond structural dynamics in VO<sub>2</sub> during an ultrafast solid-solid phase transition. *Phys. Rev. Lett.*, 87(23):237401, 2001.
- [104] M. Weinelt, M. Kutschera, Th. Fauster, and M. Rohlfing. Dynamics of exciton formation at the Si(100) c(4x2) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 92(12):126801, 2004.
- [105] V. Gulbinas, M. Chachisvilis, L. Valkunas, and V. Sundström. Excited state dynamics of phthalocyanine films. *J. Phys. Chem.*, 100:2213, 1996.



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Absorption von Silizium als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Temperaturen [5, 6]. . . . .	6
1.2	Fermi-Niveau von p-dotiertem Silizium für verschiedene Dotierungen als Funktion der Temperatur. . . . .	7
1.3	Bandverbiegung an der Oberfläche für einen p-dotierten Halbleiter.	10
1.4	Oberflächen- und Raumladungsdichte, elektrisches Feld und Potential als Funktionen des Tiefe unter der Oberfläche. . . . .	12
1.5	Oberflächen- und Raumladung in Abhängigkeit vom Oberflächen-Potential. . . . .	13
1.6	<i>SPV</i> als Funktion der induzierten Ladungsträgerdichte für unterschiedliche Werte der Bandverbiegung im Gleichgewicht. . . . .	15
1.7	<i>SPV</i> als Funktion der induzierten Ladungsträgerdichte. . . . .	16
1.8	Photospannung als Funktion der induzierten Ladungsträgerdichte bei unterschiedlichen Temperaturen. . . . .	17
1.9	Diagramm zur Anwendung des Gaußschen Satzes. . . . .	18
1.10	Oberflächenpotential und Ladungsträgerdichten von Elektronen und Löchern als Funktion der Tiefe unter der Halbleiter-Oberfläche.	19
1.11	Ladungsträgerdichten auf logarithmischer Skala als Funktion von $z/L$ . . . . .	20
1.12	Ladungsträgerdichten und Potential als Funktion von $z/\mathcal{L}$ für die beleuchtete Oberfläche. . . . .	21
1.13	Unrekonstruierte Si(100)-Oberfläche. . . . .	22
1.14	Oberflächen-Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche. . . . .	23
1.15	Rumpfelektronen-Spektrum von 15 Å SiO <sub>2</sub> /Si(111) bei einer Photonenenergie von 155 eV. . . . .	25
2.1	Energiediagramm zur Elektronen-Spektroskopie an Halbleiter-Oberflächen. . . . .	30
2.2	Photonen Fluss des Undulators U125/1 für 0.2 A Ringstrom . . .	33
2.3	Prinzip des Sphärischen Gitter-Monochromators . . . . .	33
2.4	UHV-Oberflächen-Apparatur für kombinierte Experimente mit Laser und Synchrotron-Strahlung. . . . .	35
2.5	Skizze des Elektronen-Analysators EA 125 (Omicron) . . . . .	37

2.6	Schematische Skizze zum Laser-Aufbau. . . . .	41
2.7	Elektronik zur Synchronisation des Laser-Systems. . . . .	42
2.8	Summenfrequenz-Signal aus weißem Synchrotron-Licht und Laser. . . . .	44
3.1	Schematische Darstellung der unterschiedlichen Mess-Situationen bei den Experimenten mit Laser und Synchrotron-Strahlung. . . . .	49
3.2	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für <i>Pump-Multiple-Probe</i> -Experimente. . . . .	51
3.3	Flugbahnen der Elektronen im hemisphärischen Analysator für unterschiedliche Eingangswinkel. . . . .	52
3.4	Aufbau des Experiments zur zeit- und energieaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie. . . . .	54
3.5	Flugzeit-Spektren unter Singlebunch-Bedingungen. . . . .	55
3.6	Zeitverschmierung des Elektronensignals durch den Hemisphärischen Analysator. . . . .	57
3.7	Flugzeit-Spektrum der Si 2p-Photoelektronen. . . . .	57
3.8	Rohdaten des <i>Pump-Multiple-Probe</i> -Experiments. . . . .	58
3.9	Reduzierter Datensatz des <i>Pump-Multiple-Probe</i> -Experiments. . . . .	60
3.10	Verschiebung der Si 2p-Peak-Position aufgrund der Laser-angeregten Oberflächen-Photospannung. . . . .	60
3.11	Schematische Skizze des winkelauflösenden toroidalen Analysators und des parallelen Streifenleiter-Detektors. . . . .	62
3.12	Das Streifenleiter-Konzept. Zu erkennen ist das zwischen Signal-Leiter und Backplane eingeschlossene elektromagnetische Feld. . . . .	63
3.13	Anoden-Ende des Polyimid-Streifenleiters und MCP-Halter. . . . .	65
3.14	Differentiell gepumpte Kammer zur Durchführung der Streifenleiter und Kontaktierung von innerem und äußerem Leiter. . . . .	65
3.15	Skizze der Beschaltung der einzelnen Vorverstärker und Komparatoren. . . . .	66
3.16	Winkelaufgelöste Photoemissions-Spektren des Si 2p Bereichs für SiO <sub>2</sub> /Si(100). . . . .	67
3.17	Winkelaufgelöste C 1s Photoemission einer C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> -Monolage auf Si(100), Energie/Winkel-Fehler des Analysators. . . . .	68
3.18	C1s-Photoemissions-Spektren einer Monolage Benzol auf Si(100) in Normalemission. . . . .	69
3.19	Analyse der Photoelektronen-Beugungs-Daten. . . . .	70
3.20	Modulations-Funktionen für Photoemission von C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> auf Si(100). . . . .	71
4.1	Photoelektronen-Spektren der Si 2p-Region von thermisch gewachsenem SiO <sub>2</sub> auf Si(100). . . . .	74
4.2	Si 2p-Photoelektronen-Spektren für SiO <sub>2</sub> /Si(100) mit und ohne Laser-Anregung. . . . .	75

4.3	Photoelektronen-Spektren des Si 2p Bereiches für drei unterschiedliche Präparationen mit und ohne Laser-Anregung. . . . .	76
4.4	Abhängigkeit der <i>SPV</i> von der Laser-Fluenz. . . . .	77
4.5	Dynamik der <i>SPV</i> nach Anregung mit $\lambda = 1064$ nm bei einer Fluenz von $50 \text{ nJ/mm}^2$ . . . . .	79
4.6	Dynamik der <i>SPV</i> bei Anregung mit der zweiten Harmonischen des Vanadat-Systems. . . . .	81
4.7	Dynamik der <i>SPV</i> von $\text{SiO}_2$ auf Si(100) bei Raumtemperatur. . .	84
4.8	Dynamik der <i>SPV</i> von $\text{SiO}_2$ auf Si(100) bei $T=358$ K . . . . .	85
4.9	Dynamik der <i>SPV</i> von $\text{SiO}_2$ auf Si(100) in Abhängigkeit von der Temperatur. . . . .	86
4.10	Photoemissionsspektrum des Si 2p-Bereichs von Silizium-Monohydrid. . . . .	87
4.11	Dynamik der <i>SPV</i> von Silizium-Monohydrid auf Si(100) bei Raumtemperatur. . . . .	88
4.12	Dynamik der <i>SPV</i> von Silizium-Monohydrid auf Si(100) bei $T=355$ K. . . . .	89
4.13	Dynamik der <i>SPV</i> von Silizium-Monohydrid auf Si(100) in Abhängigkeit von der Temperatur. . . . .	90
4.14	Peak-Position des Si 2p Rumpfniveaus als Funktion der Verzögerung zwischen Laser-Anregung und SR-Abfrage. . . . .	91
4.15	Dynamik der <i>SPV</i> der reinen Si(100)-Oberfläche. . . . .	92
5.1	Anfangswert der <i>SPV</i> als Funktion der (logarithmischen) Laser-Intensität für die <i>Pump-Multiple-Probe</i> -Daten. . . . .	94
5.2	$SPV_0$ als Funktion der relativen angeregten Ladungsträgerdichte $\Delta_p$ . . . . .	94
5.3	Skizze zur Rekombination an der Halbleiter-Oberfläche durch thermionische Emission der Löcher im Valenzband an die Oberfläche. . . . .	96
5.4	Simulation der <i>SPV</i> -Relaxation. . . . .	99
5.5	Simulation der <i>SPV</i> -Relaxation für unterschiedliche $SPV_0$ . . . . .	100
5.6	Simulation der <i>SPV</i> -Relaxation für unterschiedliche Bandverbiegung $V_0$ . . . . .	101
5.7	Simulation der <i>SPV</i> -Relaxation für unterschiedliche Temperaturen. . . . .	101
5.8	Simulation der temperaturabhängigen <i>SPV</i> für H-Si(100). . . . .	103
5.9	Simulation der temperaturabhängigen <i>SPV</i> für H-Si(100). . . . .	105
5.10	Simulation der Laser-Intensitäts-Abhängigkeit der <i>SPV</i> von H-Si(100) bei $82^\circ\text{C}$ . . . . .	106
A.1	Integration des Oberflächen-Dipolfeldes in zylindrischen Koordinaten. . . . .	II



# Danksagung

Diese Arbeit entstand am Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in Berlin. Die Kombination der beiden Lichtquellen, Synchrotron-Strahlung und Laser, und der auch nicht immer ganz problemlose Umgang mit einer Hochvakuum-Apparatur, macht aus diesen Experiment eine große Herausforderung, die nur durch die Zusammenarbeit vieler Physiker, Techniker und Ingenieure gemeistert werden kann. Mein Dank gilt:

Prof. I. V. Hertel, der mir die Arbeit an diesem Institut ermöglicht hat. Insbesondere danke ich ihm für seine Diskussionsbereitschaft, was Zukunft und Ziele dieser Experimente angeht, und die kontinuierliche finanzielle und politische Unterstützung unserer Arbeit.

Prof. Wolf Widdra, dem Betreuer dieser Arbeit, der meinen wissenschaftlichen Werdegang stark geprägt hat. Die langen und nicht immer ganz emotionslosen wissenschaftlichen und technischen Diskussionen haben sehr zur Qualität der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse beigetragen. In der Korrekturphase der Arbeit hat er mich auf manche Nachlässigkeit hingewiesen, meine Aufmerksamkeit auf viele interessante Aspekte gelenkt und durch seine Fragen immer wieder zum Nachdenken angeregt.

Tanja Giebel, die mich durch fast alle Messzeiten bei BESSY begleitet und mit bemerkenswerter Geduld meine wechselnden Launen ertragen hat. Von ihr habe ich viel über Detektoren und Probenpräparation und den Umgang mit der Beamline gelernt. Ihre Erfahrung mit der Auswertung und Präsentation von Daten hat mir sehr geholfen. Außerdem danke ich für das Korrekturlesen des Manuskripts.

Reinhard Grosser, der sich um fast alles, was die Vakuum-Apparatur angeht, kümmert, und durch seine Erfahrung am Experiment fast unersetzlich ist. Bemerkenswert ist auch die Geduld mit der er immer wieder die wechselnden Wünsche und unterschiedlichen Prioritäten *seiner* Wissenschaftler erträgt.

Roman Peslin, der mir manches mechanische Problem abgenommen hat und uns immer wieder bei an die Wand gefahrenen Manipulatoren oder anderen Auswirkungen unkoordinierter Gewalt und Schwerkraft gerettet hat.

Philipp Schmidt hat mir bei der Inbetriebnahme des Vielkanal-Analysators und in mehreren Messzeiten durch seinen Enthusiasmus, seine Programmierkenntnisse und sein großes mechanisches Geschick sehr geholfen. Ich erinnere mich auch gerne an das ein oder andere gemeinsame Bier. . . Diana Pop hat mich durch einige Wochen Strahlzeit begleitet und mir durch ihre große Sorgfalt und Erfahrung sehr geholfen. Ramona Weber, die durch ihr ganz besonderes Wesen sehr zum unvergleichlichen Flair der Arbeitsgruppe beiträgt :-), hat mir manchmal, wenn sie besonders viel Geduld hatte, *ihren* Laser erklärt. Auch den bisher nicht erwähnten Kollegen meiner Abteilung, Burkhard Langer, Michael Grimm, Wolfgang Freyer, Kathrein Bäurich, Cynthia Heiner und Helena Prima Garcia

danke ich für die freundliche Atmosphäre und manche fruchtbare Diskussion.

Für Unterstützung beim Aufbau und Betrieb der Laser-Systeme danke ich Frank Noack, Valentin Petrov und Reiner Schumann. Wolfgang Krüger hat mir beim *debugen* der Zählerkarten geholfen und mich auch sonst in Sachen Elektronik immer gut beraten.

Ich wollte auch der EDV-Abteilung meinen Dank aussprechen. Von wenigen *Usern* beachtet stellten sie hier im Hause fast ohne Unterbrechungen eine äußerst zuverlässige und leistungsfähige Infrastruktur zur Verfügung. Thomas Krüel hat mir bei Problemen immer schnell und unbürokratisch geholfen und ich habe viel von ihm gelernt. Michael Dose danke ich besonders für die Unterstützung bei der Fehlerbekämpfung an der Beamline.

Die Arbeit wurde an der TU-München begonnen. Hier gilt mein besonderer Dank Max Glanz und Karl Eberle, die bei der technischen Umsetzung des Vielkanal-Analysators geholfen haben. Außerdem danke ich Peter Feulner, von dessen fast unbegrenztem Wissen im Bereich der Elektronik ich immer wieder profitiert habe und der uns durch großzügig zur Verfügung gestellte Geräte bei BESSY mehrfach gerettet hat.

### **Selbständigkeitserklärung:**

Hiermit erkläre ich, David Bröcker, geb. 29.06.1973 in Regensburg, dass ich die eingereichte Arbeit selbständig ohne fremde Hilfe verfasst habe. Ich habe außer den explizit angegebenen Quellen und Hilfsmitteln keine weiteren verwendet. Die den benutzten Werken wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Berlin den \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ David Bröcker



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: David Bröcker  
Geburtsdatum: 29.06.1973  
Geburtsort: Regensburg, Bayern  
Eltern: Theodor Bröcker und Käthe Bröcker, geb. Buhr  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Familienstand: ledig

## Schullaufbahn

1979 – 1983 Grundschule St. Wolfgang, Regensburg  
1983 – 1993 Albertus Magnus Gymnasium, Regensburg  
09. Juli 1993 allgemeiner Hochschulreife

## Wehrpflicht

1993/94 in Bayreuth, später in Regensburg

## Studium

WS 94/95 – SS 1996 Georg-August-Universität, Göttingen  
05.07.1996 Vordiplom in Physik  
WS 96/97 – WS 97/98 Rheinische F. W.-Universität, Bonn  
SS 98 – SS 2000 Technische Universität München  
31.08.2000 Diplom-Hauptprüfung in *Allgemeiner Physik*  
vollständig abgelegt mit Gesamtnote 1,7

## Promotion

01.11.2000-30.04.2001 Doktorand im Physik-Institut E20 der TU-München  
01.05.2001-30.04.2004 Doktorand am Max-Born-Institut für  
nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Berlin  
unter Betreuung von Prof. W. Widdra  
17.05.2001-16.08.2004 Wiss. Mitarbeiter an der  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
12.07.2004 Verteidigung an der  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Note: *magna cum laude*

Ich bestätige die Richtigkeit der Angaben

---

David Bröcker