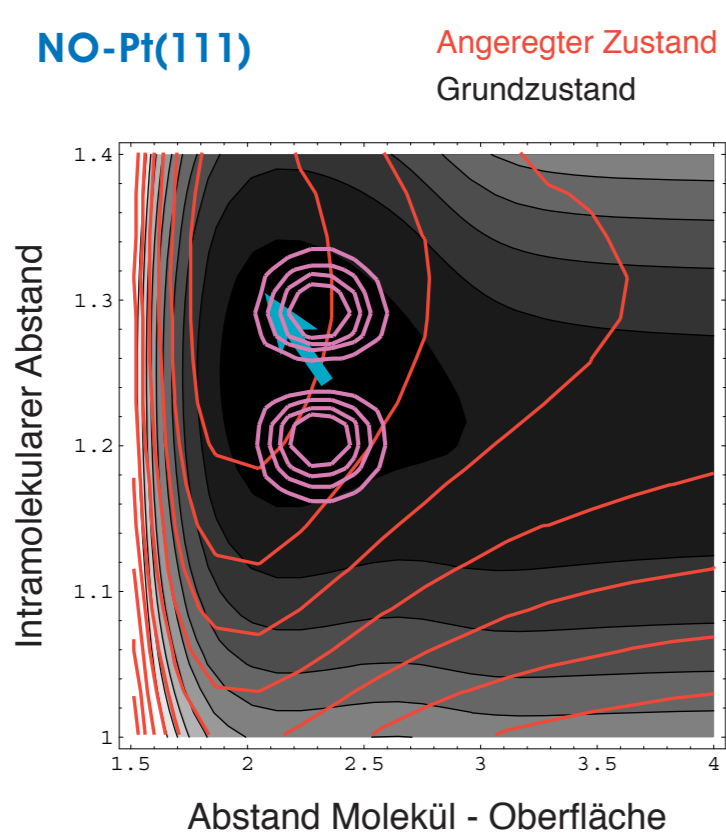
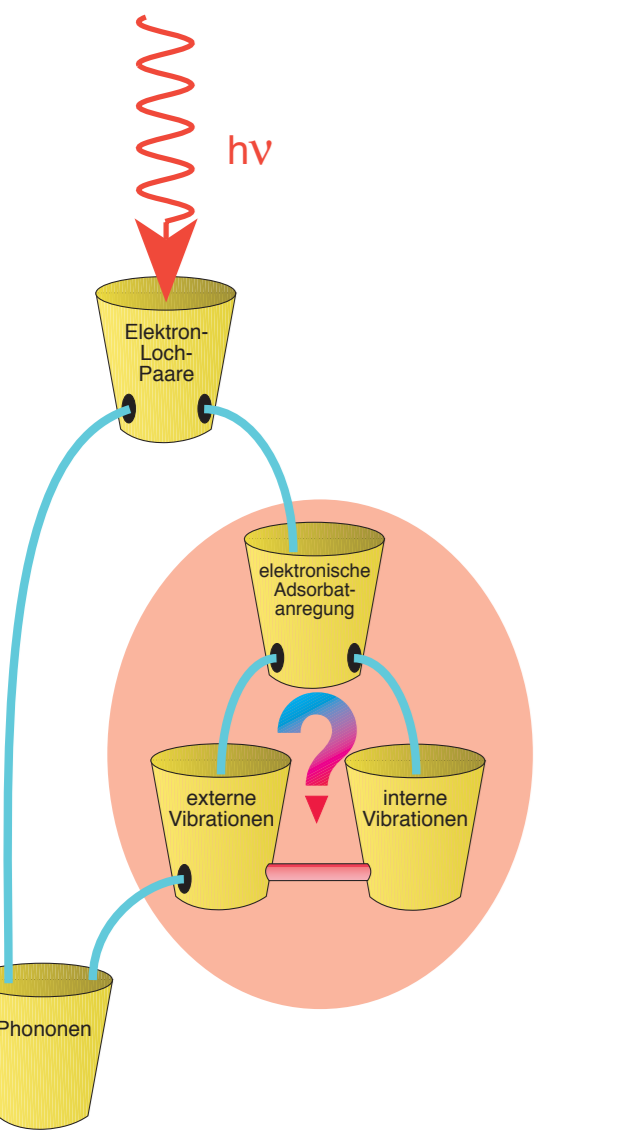


Ziele:

- Wir wollen grundsätzlich verstehen, wie die verschiedenen internen und externen Schwingungsfreiheitsgrade eines Adsorbat-Substrat-Komplexes miteinander und mit heißen Elektronen koppeln.
- Dies soll durch eine Kombination vom IR-Anregung und laserinduzierten Desorptionsprozessen studiert werden.
- Komplementär soll die nach einer UV-Anregung entstehende vibratorisch heiße Adsorbatschicht spektroskopiert werden.

Die Energiedissipation optischer Anregungen kann verstanden werden als Energiefluss zwischen verschiedenen Reservoirs, bis Equilibration eingetreten ist.

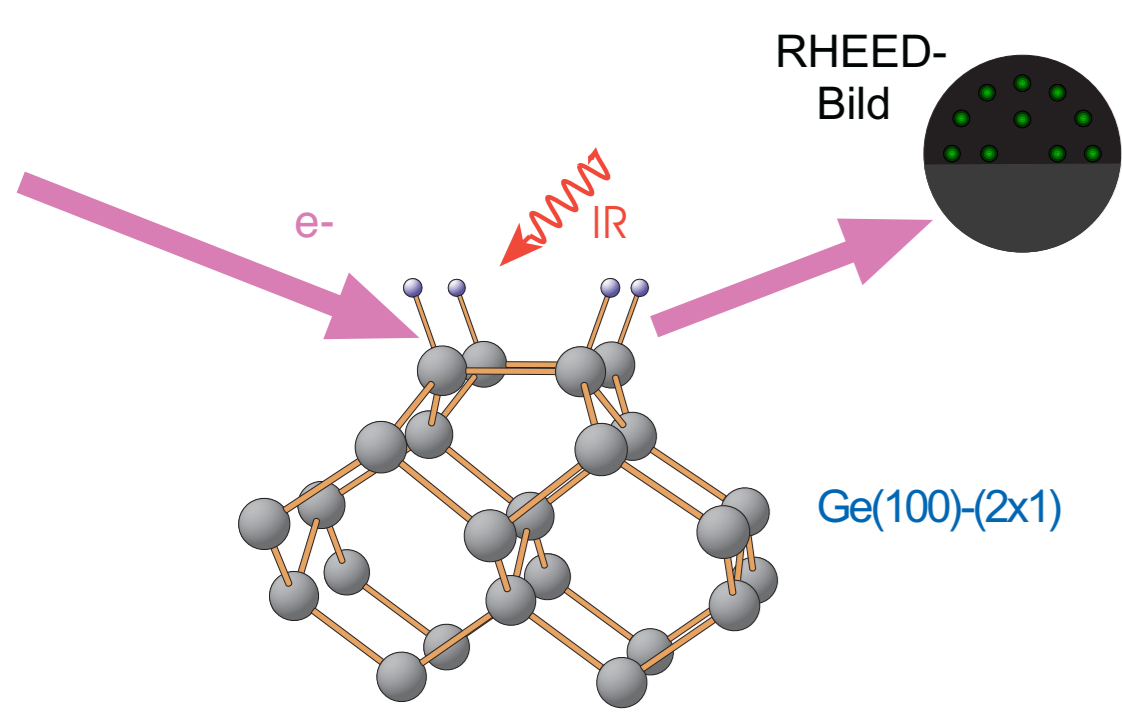
- Austausch-Prozess zwischen Elektron-Loch-Paaren und Phononen.
- Die Adsorption eines Adsorbats mit geeignetem Affinitätsniveau für Elektron-Adsorbat-Streuprozesse bringt zusätzliche Energiereservoirs ins Spiel.
- Temporärer Elektroneneinfang regt interne und externe Schwingungen des Adsorbats an.
- U. U. effizienter als Elektron-Phonon-Streuung.
- Daher können Adsorbate mit hohen Translations- und internen Energien desorbieren.
- Wie diese Freiheitsgrade gekoppelt sind, ist noch weitgehend unverständlich. Modellrechnungen haben oft Probleme, beide Freiheitsgrade gleichzeitig quantitativ richtig zu beschreiben.



Indem vibrationsangeregte Adsorbate in großer Dichte präpariert werden, sollen

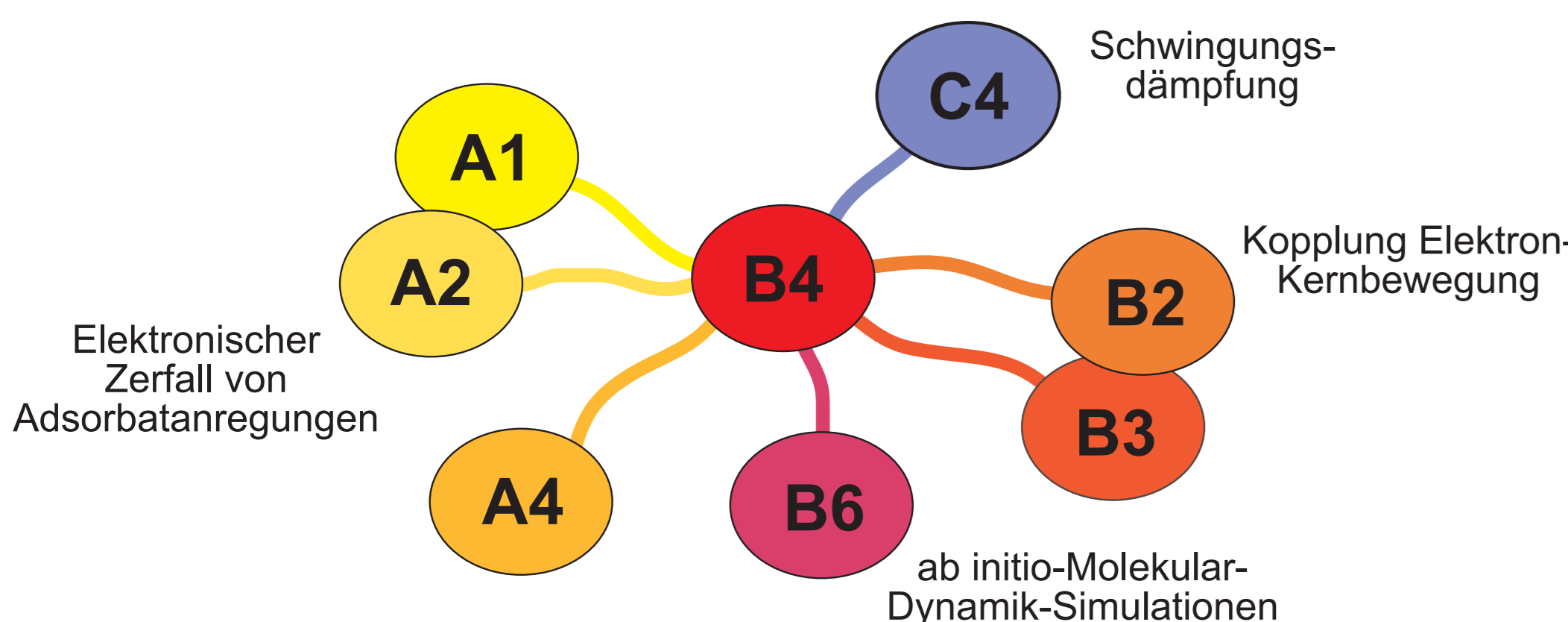
- die Kopplung zwischen internen und externen Schwingungen im angeregten Zustand
- die Kopplung zwischen Schwingungsanregungen und Desorption im Grundzustand
- der Einfluss der Schwingungsanregung auf die Elektroneneinfangswahrscheinlichkeit untersucht werden.

Pikosekunden-RHEED an vibrationsangeregten Adsorbaten (gemeinsam mit B2):



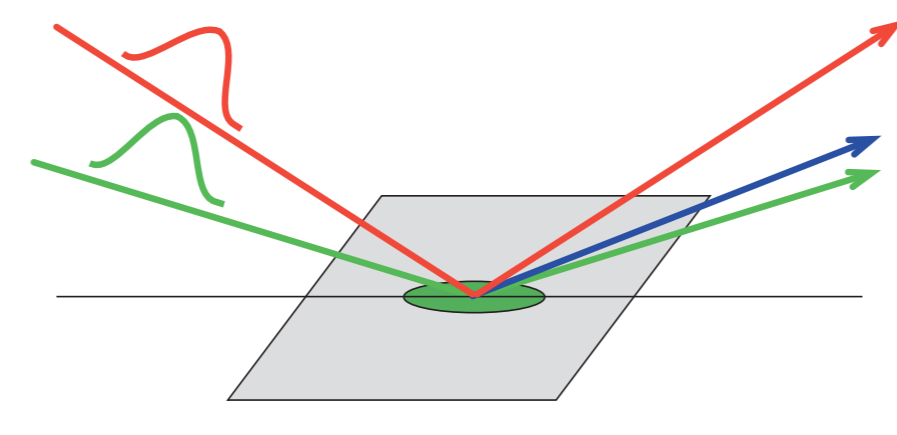
- Die Schwingungsrelaxation in Substrat-Phononen soll zeitaufgelöst untersucht werden. Dafür soll
- die H-Ge(100)-Schwingung angeregt werden,
 - da der Debye-Waller-Faktor für Ge günstiger ist als für Si.
 - Die Anregung der Oberflächenphononen wird als Abschwächung der RHEED-Reflexe sichtbar.
 - Sichtbar gemacht wird die Substratschwingung, da Adsorbat unsichtbar.

Verknüpfungen mit anderen Teilprojekten

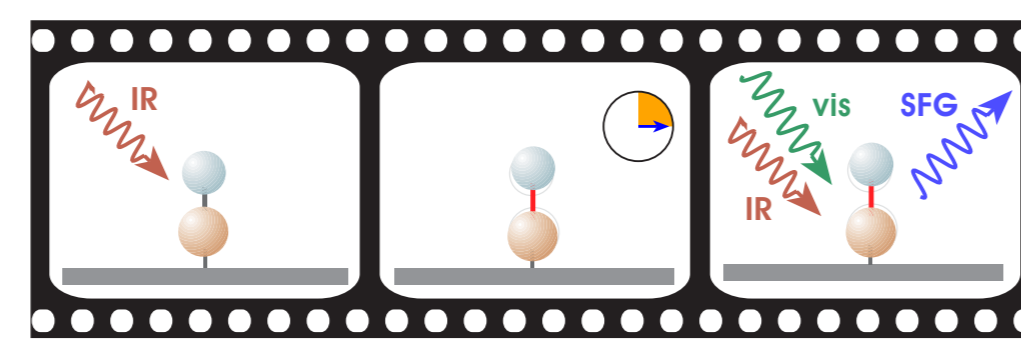


Prinzip der Summenfrequenzspektroskopie (SFG) ...

- Überlagerung zweier Laserpulse auf einer Oberfläche.
- Nichtlinearer optischer Prozess zweiter Ordnung: Addition zweier Photonen zu einem neuen Photon.
- Nur in nicht zentrosymmetrischen Medien: Daher spezifisch für Oberfläche!
- Effizienz nimmt zu, wenn ein Photon mit einem Übergang an der Oberfläche resonant ist. > Schwingungsspektroskopie mit durchstimmbarem IR-Licht.

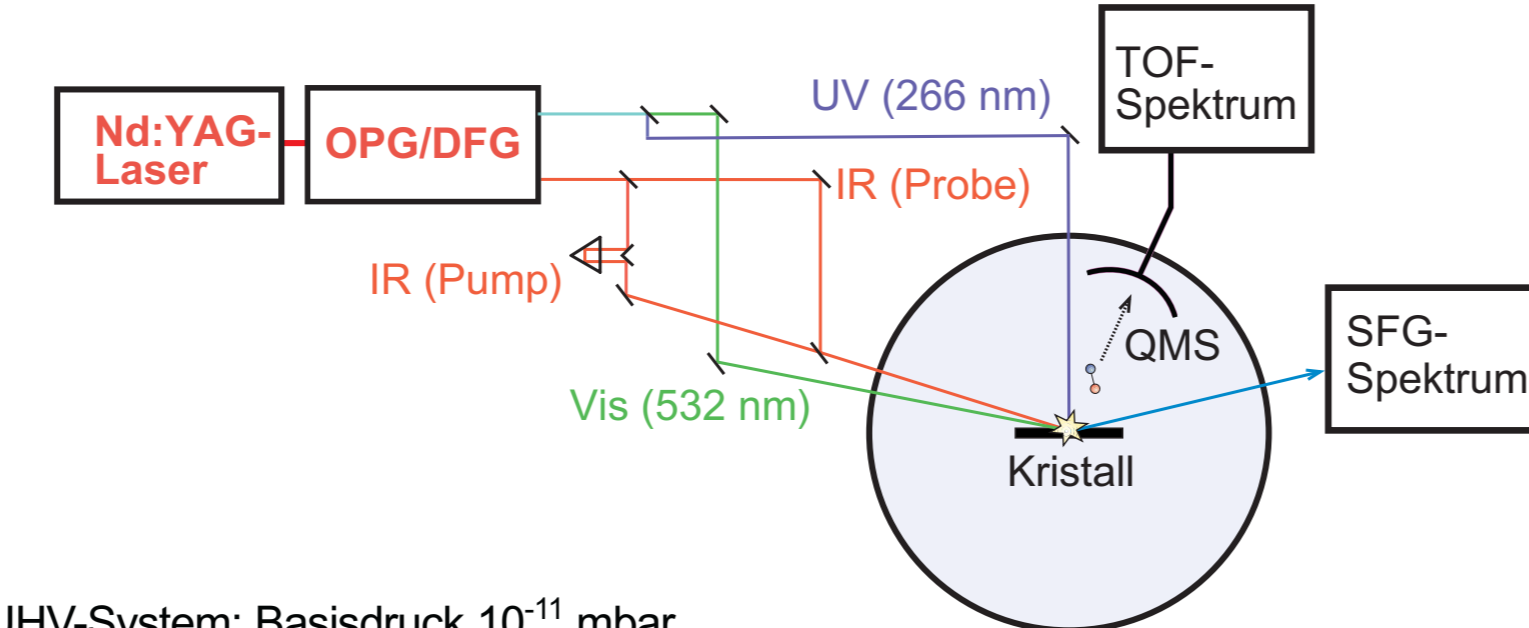


... zur Messung von Schwingungslebensdauern



- Populierung des ersten angeregten Schwingungszustands durch einen intensiven SFG-Lichtpuls.
- Abfrage der Population durch SFG.
- SFG-Signalintensität ist proportional zum Quadrat der Besetzungsdifferenz zwischen Grund- und erstem angeregtem Zustand.

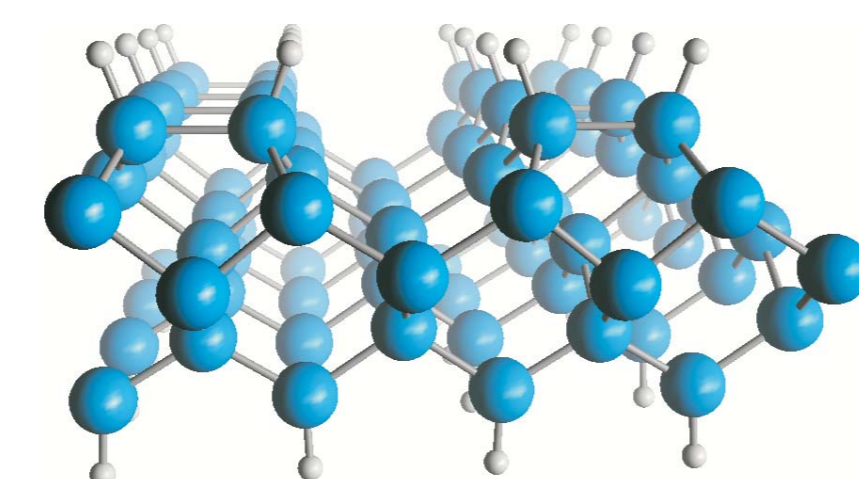
Experimentelles Konzept



- Typisches UHV-System; Basisdruck 10^{-11} mbar.
- Analytik:
 - RFA für LEED/AES (Kontrolle von Oberflächenstruktur und Reinheit).
 - Spektroskopischer Aufbau:
 - Laserpulsdauer ~25 ps.
 - Verfügbare Wellenlängen: 266 nm, 532 nm, 2,5-10 μm (Bandbreite 9 cm⁻¹).
 - Pulsenergien auf der Probe: IR-Pump ca. 130 μJ, IR-Probe ca. 60 μJ, Vis ca. 20 μJ.
- Präparationswerkzeuge:
 - Atomare Wasserstoffquelle, basierend auf einer elektronenstoßgeheizten Kapillare.
 - Ar-Sputterkanone zur Reinigung von Metalleinkristallen.
- LN₂-Kühlung der Probe auf ca. 100 K.
- Spektroskopischer Aufbau:
 - Verfügbare Wellenlängen: 266 nm, 532 nm, 2,5-10 μm (Bandbreite 9 cm⁻¹).
 - Pulsenergien auf der Probe: IR-Pump ca. 130 μJ, IR-Probe ca. 60 μJ, Vis ca. 20 μJ.

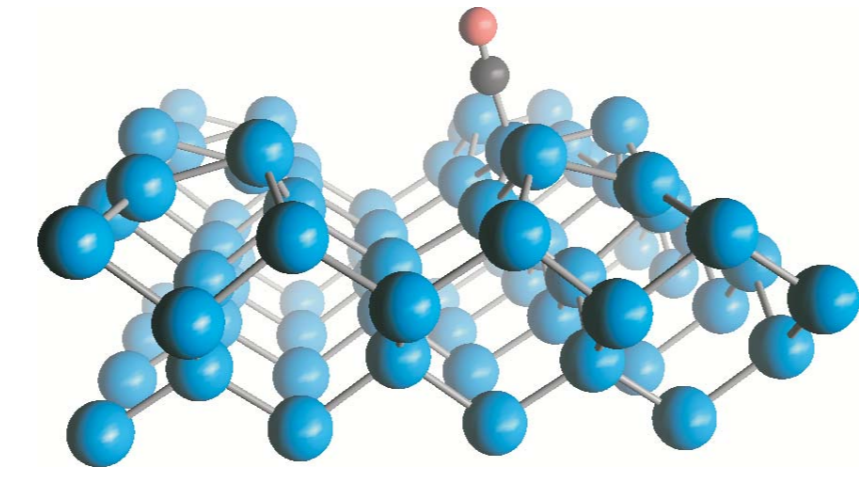
Adsorbate auf Si(100): H und CO

Si(100)-(2x1):H



- Zwei H-Atome werden pro Si-Dimer gebunden.*
- Stabile kovalente Bindung: TPD-Peakmaximum bei ca. 800 K.
- Si-H-Streckschwingung bei 2099 cm⁻¹.
- Präparation mit atomarem Wasserstoff bei 630 K.*

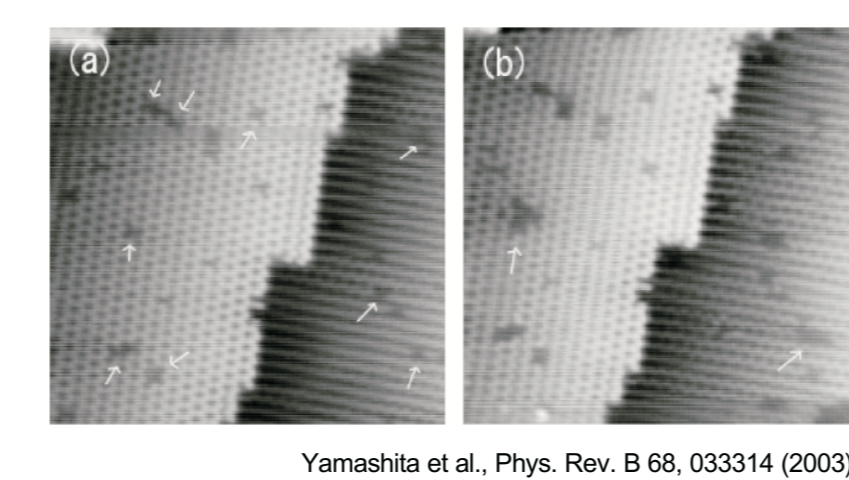
CO/Si(100)



- Ein CO-Molekül wird pro Si-Dimer adsorbiert (0,5 ML).
- Wird nur schwach gebunden: TPD-Peakmaximum bei ca. 180 K.
- C-O-Streckschwingung bei 2081 cm⁻¹.
- C-Si-Streckschwingung bei 407 cm⁻¹.
- CO adsorbiert in Inseln um Typ C-Defekte:

[1] Sinnath et al., JCP 92 (1990), 5700
[2] Sakurai u. Hagerström, PRB 14 (1976), 1593
[3] Guyot-Sionnest et al., JCP 102 (1995), 4289

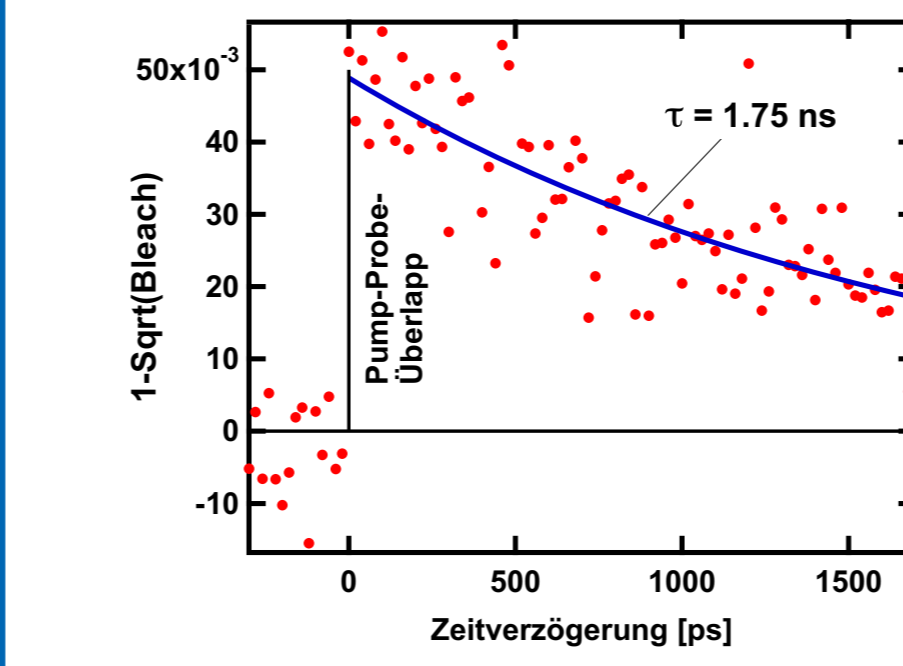
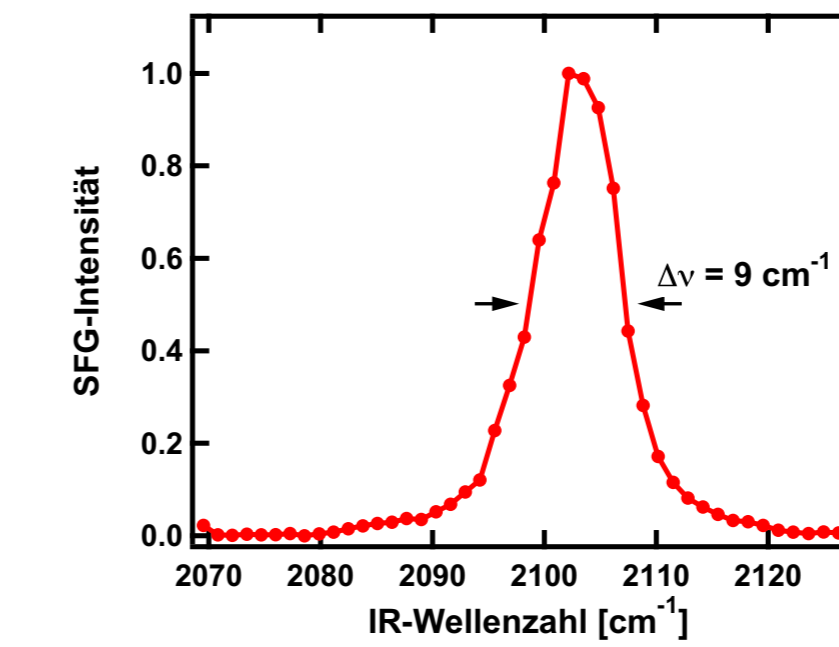
- Detaillierte Beschreibung der Oberfläche und von Adsorbatschwingungen soll im Teilprojekt B6 des SFB616 (Entel) stattfinden.



[4] Bu u. Lin, Surf. Sci. 298 (1993), 94
[5] Kubo et al., Surf. Sci. 395 (1998), L246
[6] Yamashita et al., PRB 68 (2003), 033314

Si(100)-(2x1):H

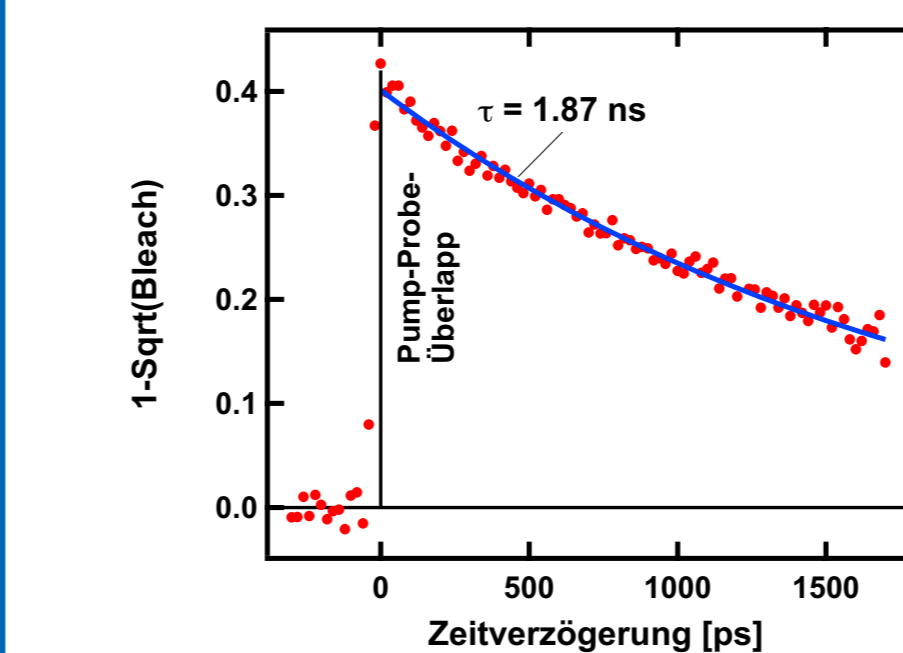
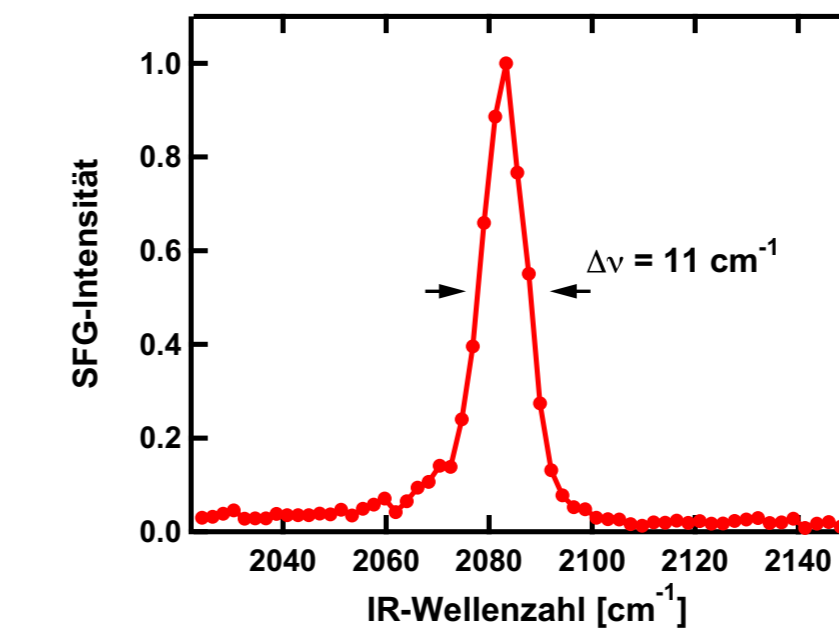
- Symmetrische Streckschwingung.
- Linienbreite entspricht der IR-Laserlinienbreite (natürliche Linienbreite des Übergangs ist deutlich kleiner).



- Erreichte Anregungsdichte in der Größenordnung von 5%.
- Beobachtete Lebensdauer im Bereich 1,55 bis 1,75 ns bei 110 K Probenstemperatur (einfacher exponentieller Fit), abhängig vom Probenalter.
- Beobachtete Lebensdauer bei 300 K mit 1,2 ns kleiner und mit weniger Streuungen.

CO/Si(100)

- C-O-Streckschwingung bei 2081 cm⁻¹.
- Δν_{Resonanz} = 11-13 cm⁻¹ > Δν_{Laserlinie}. Gründe:
 - Interadsorbatdipolkopplung > Energiedelokalisierung > schnellere Dephasierung.
 - Power Broadening.

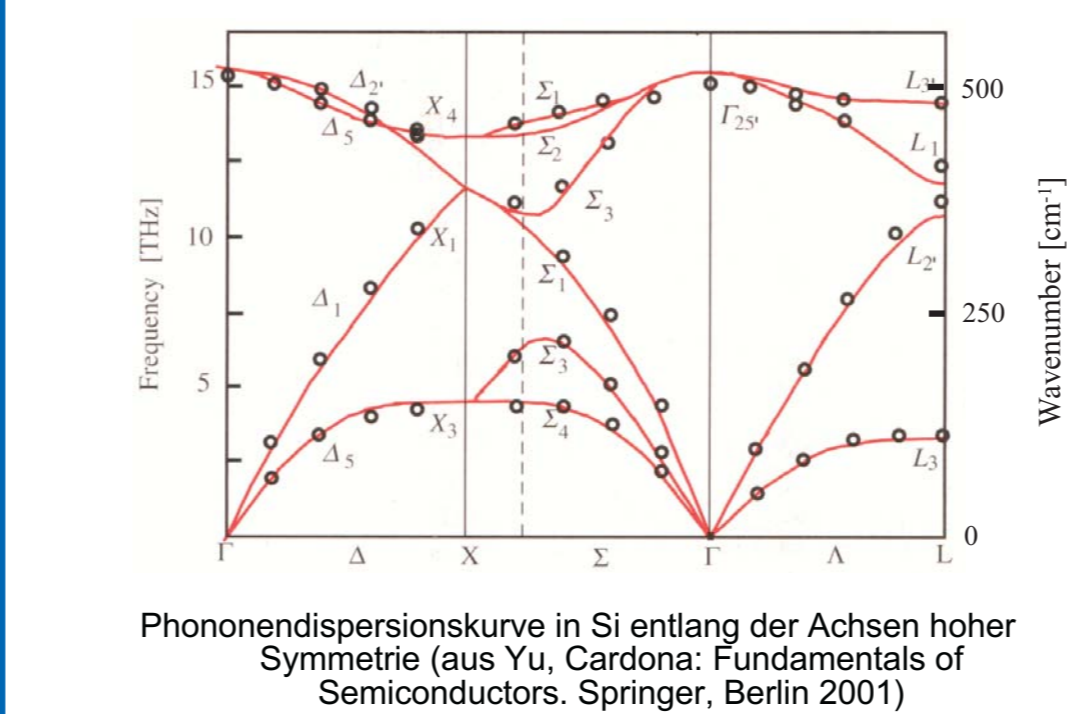


- Signalabfall durch exponentiellen Fit gut beschreibbar.
- Beobachtete Lebensdauer: 1,8 bis 4 ns.
- Maximale Anregungsdichte ca. 40%. τ unabhängig von Anregungsdichte.

No.	1	2	3	Gesamt
Dotierungstyp	p	n	n	
Dopand	B	P	As	
Dopandendichte [cm ⁻³]	5 · 10 ¹⁵	5 · 10 ¹²	5 · 10 ¹⁹	
τ [ps] (Schnitt)	2080	2550	2100	2300
σ _r [ps] (Std.-Abw.)	330	650	280	500

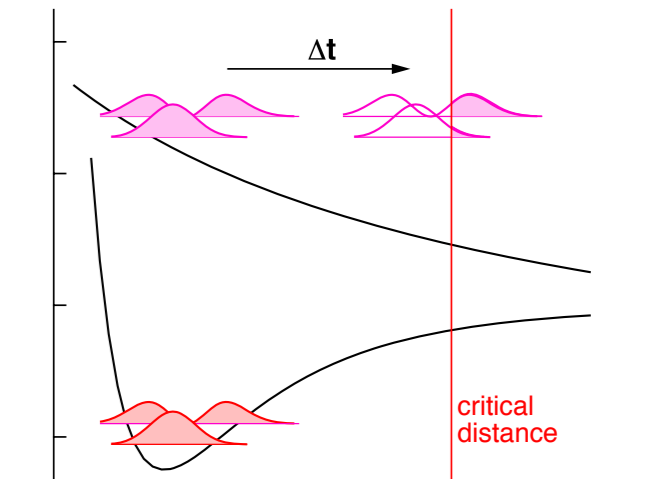
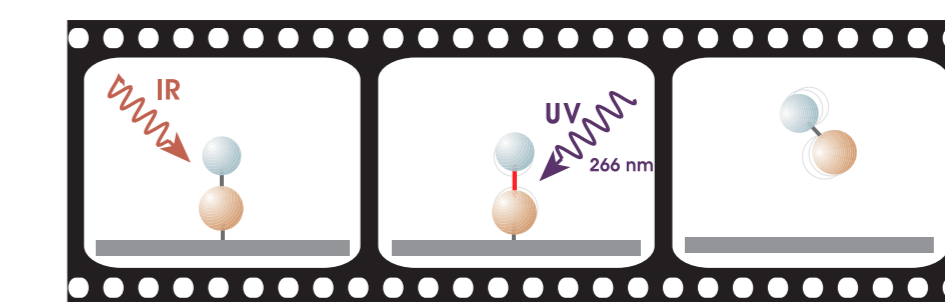
- Schwingungslebensdauer auf unterschiedlich dotierten Siliziumproben: Kein Zusammenhang mit der Ladungsträgerdichte.
- Schwingungslebensdauer: τ = 2,3 ± 0,5 ns (Annahme: rein statistische Verteilung).
- C-O-Schwingungsquant ca. 260 meV. Bandlücke 1,17 eV bzw. 3,4 eV. Daher Schwingungsrelaxation über Elektron-Loch-Paare ausgeschlossen.
- Streuung der beobachteten Lebensdauern > Unregelmäßigkeiten der Oberflächenbeschaffenheit? > Defektdichte, Probenpräparation?
- Rolle von Defekten bei der Schwingungsrelaxation: CO an Defektstellen als Energiesenke (analog zu H auf Stufen im System Si(100):H)?
- Falls gemessene Lebensdauer defektdominiert, Meßwert untere Grenze der wahren Lebensdauer.

- Kopplung an Phononen?
 - Im System Si:H Schwingungsrelaxation durch Multiphononenemission. Hier auch?
 - C-Si-Bindung entkoppelt C-O-Schwingung vom Kristallgitter, aber μ(C-Si) ≠ μ(H-Si).
 - Vier LO-Phononen zu 520 cm⁻¹ ergeben genau ein C-O-Schwingungsquant zu 2081 cm⁻¹.
- Ansatz zur weiteren Aufklärung des Dämpfungsmechanismus:
 - Verwendung von ¹³C¹⁸O: Resonanz mit Multiphononenprozessen.
 - Maskierung der Defekte mit ¹³C¹⁸O vor Adsorption von ¹³C¹⁶O: Einfluß der Defekte als Energiesenke.
 - Korrelation der durch Titration bestimmten Defektdichte mit der Schwingungslebensdauer.
 - Molekulardynamische Simulationen (Kooperation mit B6): Adsorbatschwingungs-Phonon-Kopplung.
 - Ausschluß von Ladungsträgereinfluß mit hoher Sicherheit durch hoch p-dotierten Si-Kristall.



Phononendispersionskurve in Si entlang der Achsen hoher Symmetrie (aus Yu, Cardona: Fundamentals of Semiconductors, Springer, Berlin 2001)

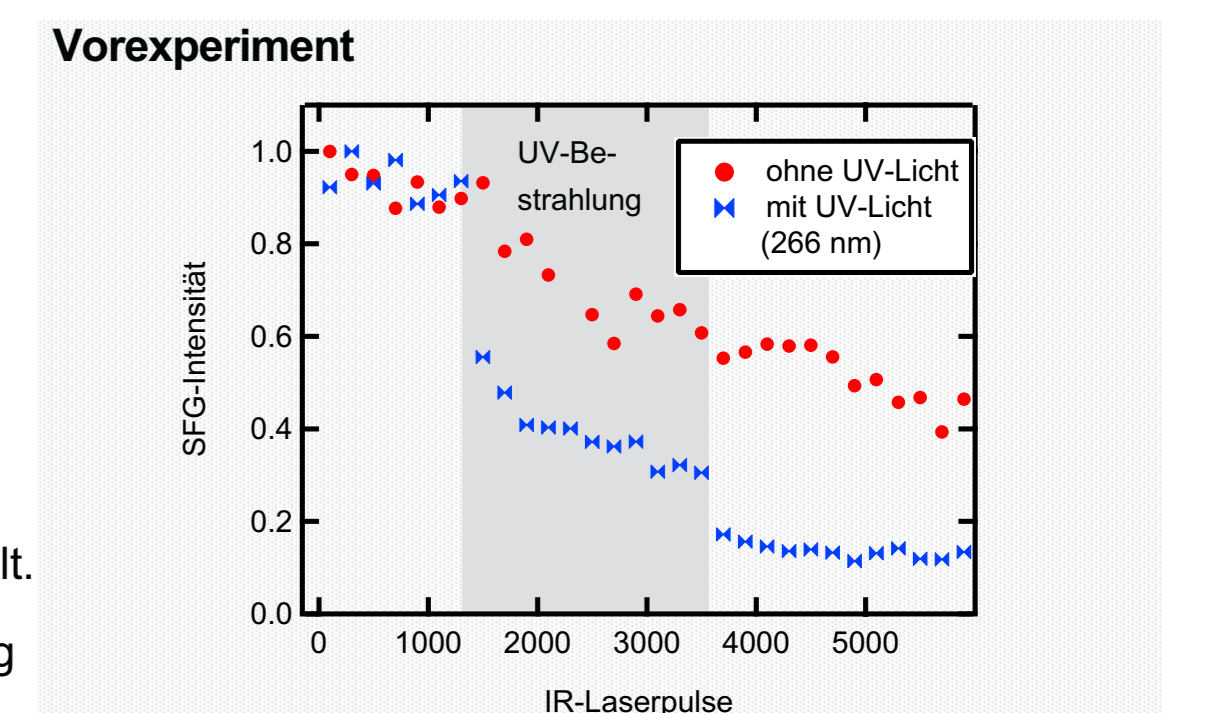
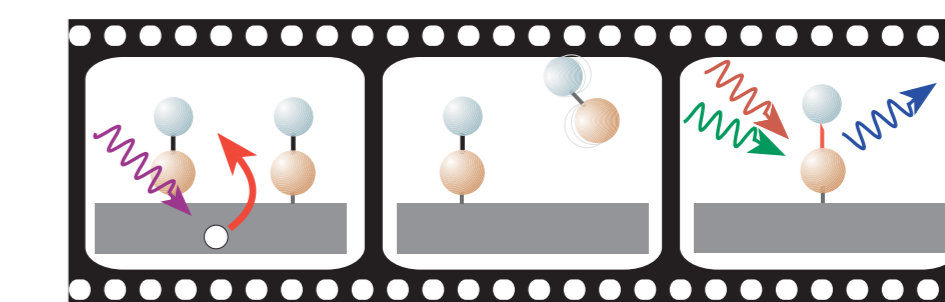
Vibrationsangereicherte Photodesorption: CO/Si(100) und Si(100)-(2x1):H



- H-Atom Desorption von Si(111)-(2x1):H wurde von Vondrak und Zhu für 157 nm Licht demonstriert.
- Die Querschnitt ist außerordentlich klein. Gleichzeitig ist der Isotopeneffekt groß.
- Beide Beobachtungen weisen auf eine ultrakurze Lebensdauer und effektive Anregungsauslöschung hin.
- Die H-Si-Streckschwingung soll gepumpt werden.
- Die größere Ausdehnung der Wellenfunktion des vibrationsangeregten Zustandes erlaubt einen deutlich größeren Desorptionsquerschnitt.
- Vorläufige Modellrechnungen von Klamroth und Saalfraß lassen einen um den Faktor 5 größeren Querschnitt erwarten.

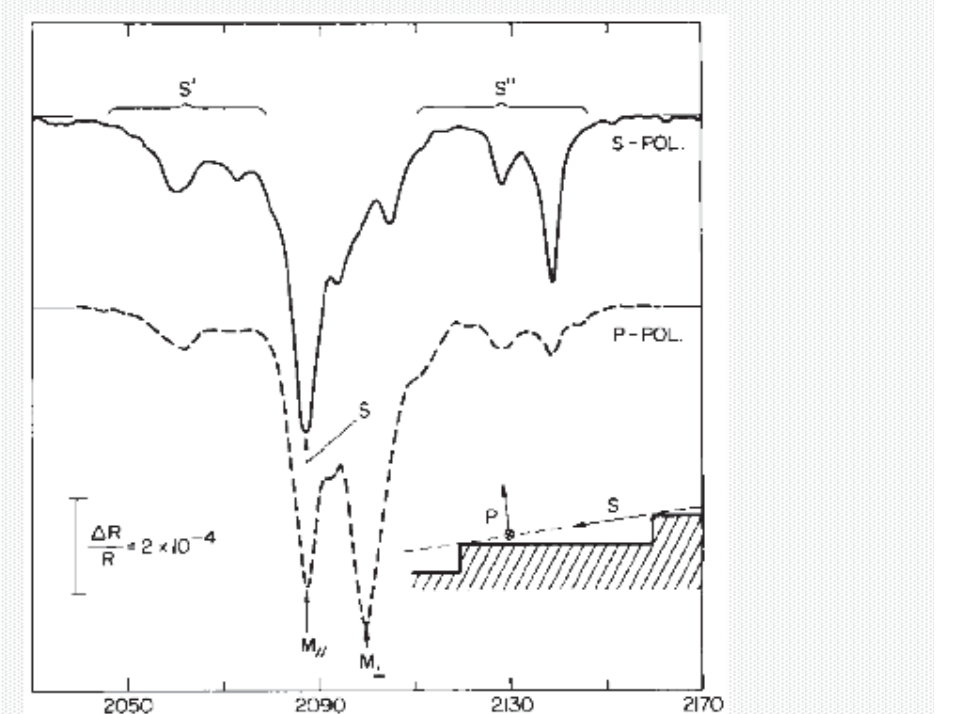
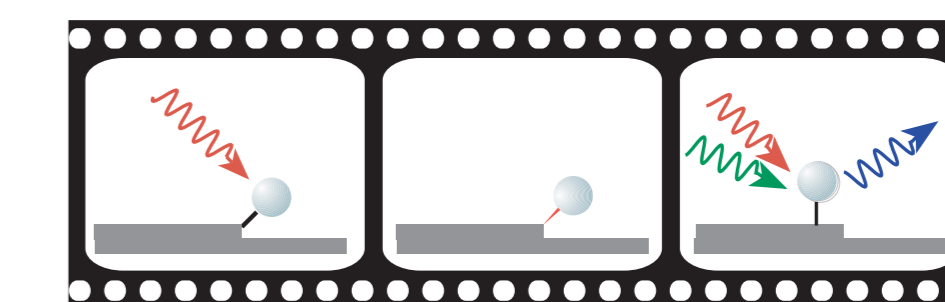
Ziel: Bestimmung des Potentialverlaufs im angeregten Zustand

Vibrationszustände der Adsorbate nach elektronischer (UV-)Anregung: CO/Si(100)



- Elektronische Anregungen der Oberfläche initiieren Photodesorptions- und Photodissoziationsprozesse.
- Solche Prozesse sind zumeist substratvermittelt.
- Aufgrund der effektiven Anregungsauslöschung verbleiben die meisten Adsorbate an der Oberfläche.
- Diese Adsorbate sind in ihrer externen und internen Schwingungen stark angeregt.
- Die Population der internen Schwingungen soll zum ersten Mal experimentell nachgewiesen werden.
- Bedeckungsabnahme bei Photodesorption kann mit SFG in situ verfolgt werden.
- Lineare Abnahme ohne UV-Licht aufgrund von laserinduzierter thermischer Desorption.

Schwingungsanregung und Diffusion: Si(100)-(2x1):H



IR-Spektrum einer vicinalen Si(100):H-Oberfläche. M sind Terrassenmoden; S sind Stufenmoden (aus: Chabal, JVSTA 3 (1985), 1448).

- H adsorbiert mit größerer Bindungsenergie auf Stufenkanten der Si-Oberfläche. Die Diffusion auf die Terrassen ist thermisch aktiviert.
- Vicinalen Oberflächen weisen eine große Zahl von Stufenplätzen auf.
- Die H-Si-Schwingungsfrequenz liegt bei 2087 cm⁻¹, 2100 cm⁻¹ und 2140 cm⁻¹.
- Die H-Atome auf Stufenplätzen können selektiv präpariert und schwingungsangeregt werden.
- Nach Einstrahlen einer bestimmten Zahl von IR-Photonen wird die Population von H auf Terrassenplätzen mittels SFG bestimmt.