

# **Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an der Si(001)-Oberfläche**

**Dynamik heißer Elektronen und  
zweidimensionaler Fano-Effekt**



Im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation von Christian Eickhoff

Berlin, den 17. Juni 2010



Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Weinelt

Zweitgutachter: Prof. Dr. Paul Fumagalli

Drittgutachter: Prof. Dr. Majed Chergui

Tag der Disputation: 27. Oktober 2010

Diese Arbeit entstand am Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in Berlin.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Elektronische und geometrische Struktur der untersuchten Oberflächen</b>	<b>3</b>
2.1 Elektronische Zustände am Beispiel der Cu(111)-Oberfläche . . . . .	3
2.1.1 Oberflächenzustände und -resonanzen . . . . .	3
2.1.2 Bildpotenzialzustände und -resonanzen . . . . .	5
2.2 Geometrische und elektronische Struktur von Silizium . . . . .	10
2.2.1 Volumeneigenschaften von Silizium . . . . .	10
2.2.2 Die Si(001)-Oberfläche . . . . .	11
2.2.3 Ladungsträgerdynamik auf Silizium . . . . .	15
<b>3 Zweiphotonen-Photoemission und der Fano-Effekt</b>	<b>19</b>
3.1 Das Prinzip der energie- und zeitaufgelösten 2PPE . . . . .	20
3.2 Modellierung der 2PPE: Die Optischen Bloch-Gleichungen . . . . .	25
3.3 Resonanzlinienprofile: Der Fano-Effekt . . . . .	28
3.4 Fano-artige Wechselwirkung im Modell der 2PPE . . . . .	31
<b>4 Experimenteller Aufbau</b>	<b>35</b>
4.1 Das Lasersystem . . . . .	35
4.1.1 Erzeugung von durchstimmbaren Laserpulsen . . . . .	35
4.1.2 Aufbau und Charakterisierung des Lasersystems . . . . .	38
4.1.2.1 Das CPA-System . . . . .	38
4.1.2.2 Frequenzkonversion und weiterer Strahlengang . . . . .	40
4.1.2.3 Einkopplung in die UHV-Kammer . . . . .	43
4.2 Die Ultrahochvakuum-Apparatur . . . . .	46
4.2.1 Aufbau des UHV-Systems . . . . .	46
4.2.2 Elektronenanalysator Phoibos mit 2D-CCD-Detektor . . . . .	48
4.2.3 Datenerfassung . . . . .	53
4.3 Präparation der Proben . . . . .	54
<b>5 Untersuchung der Si(001)-Oberfläche</b>	<b>57</b>
5.1 Energiebezugspunkt und Ionisierungsenergie von Si(001) . . . . .	57

5.2	Reine Oberflächenzustände auf Si(001) . . . . .	60
5.2.1	<i>Dangling bond</i> -Zustände und exzitonischer Zustand X . . . . .	60
5.2.2	Dispersion der Oberflächenzustände . . . . .	65
5.3	Ladungsträgerdynamik im Leitungsband und Oberflächenrekombination	67
5.3.1	Ladungsträgerdynamik am $\Gamma$ -Punkt . . . . .	70
5.3.2	Heiße Elektronen im X-Tal und ein Phononen-Flaschenhals . . . . .	71
5.3.3	Oberflächenrekombination: Ein weiterer Phononen-Flaschenhals	81
5.4	Bildpotenzialresonanzen auf Si(001) . . . . .	90
5.4.1	Energetik . . . . .	90
5.4.2	Dynamik . . . . .	95
5.4.3	Temperaturabhängige Dephasierung und e-ph-Kopplung . . . . .	99
5.4.4	Inter- und Intrabandzerfall . . . . .	103
5.5	Fano-artige Interferenzeffekte auf Si(001) . . . . .	109
5.5.1	Experimentelle Ergebnisse und analytische Lösung . . . . .	109
5.5.2	Numerische Beschreibung der Daten . . . . .	119
5.5.3	Diskussion . . . . .	124
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
	<b>Anhang A: Details zum Lasersystem und zur UHV-Apparatur</b>	<b>131</b>
	<b>Anhang B: Charakterisierung des Analysators</b>	<b>137</b>
	<b>Anhang C: Weiterführende Rechnungen und Messungen auf Si(001)</b>	<b>145</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>
	<b>Eigene Publikationen</b>	<b>167</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>169</b>

# Kurzfassung

Mittels der Kombination aus ultraschneller Laseranregung und energie-, winkel- und zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) werden in dieser Arbeit die elektronischen Eigenschaften von Silizium, insbesondere der Silizium(001)-Oberfläche, untersucht. Ein eigens dafür aufgebautes Laser- und Ultrahochvakuumssystem mit bildgebendem 2D-CCD-Detektor vermittelt dabei neue Einblicke in die Relaxation angeregter Ladungsträger auf der Femtosekundenzeitskala.

Die Bandlücke zwischen besetzten Valenz- und unbesetzten Leitungsbändern beeinflusst die Dynamik angeregter Elektronen sowohl im Volumen als auch in den Zuständen und Resonanzen vor der Oberfläche charakteristisch. So führt beispielsweise die Elektron-Phonon-Wechselwirkung zur Ausbildung eines Flaschenhalses bei der Relaxation heißer Elektronen im Leitungsband. Dies spiegelt sich in einer erhöhten elektronischen Temperatur wider, die über Pikosekunden bestehen bleibt.

Aus dem Leitungsband streuen Elektronen während der Relaxation in den unbesetzten *dangling bond*-Oberflächenzustand  $D_{\text{down}}$ . In Abhängigkeit von der Anregungsdichte dominieren Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Streuprozesse diese Oberflächenrekombination. Die Relaxation der Ladungsträger im  $D_{\text{down}}$ -Zustand wird wiederum durch die Ausbildung eines Flaschenhalses in der Elektron-Phonon-Kopplung verlangsamt.

Die Verwendung des neuen Lasersystems ermöglicht weiterhin den Nachweis der Rydberg-artigen Serie von Bildpotenzialresonanzen vor der Si(001)-Oberfläche. Es wird gezeigt, dass die Lebensdauer der Bildpotenzialresonanzen vor dieser halbleitenden Oberfläche den gleichen Gesetzmäßigkeiten folgt wie vor metallischen Oberflächen. Zusätzlich wird die Elektron-Phonon-Kopplung in der ersten Bildpotenzialresonanz untersucht und mit dem  $D_{\text{down}}$ -Oberflächenzustand verglichen.

Erstmals werden Fano-artige Linienprofile in einem 2PPE-Prozess an Oberflächen nachgewiesen und analysiert. Wird die Photonenenergie des anregenden Laserpulses über die Resonanz zwischen dem besetzten *dangling bond*-Zustand  $D_{\text{up}}$  und der unbesetzten Bildpotenzialresonanz  $n = 1$  variiert, zeigen sich deutliche Intensitätsänderungen, die erfolgreich mit Hilfe einer analytischen Erweiterung des herkömmlichen Fano-Effektes beschrieben werden können. Dieses Interferenzphänomen des sogenannten zweidimensionalen Fano-Effektes beruht dabei auf der gleichzeitigen Entartung des Anfangs- und des Zwischenzustandes mit Kontinuumszuständen. Die Einführung einer Kopplung in die Optischen Bloch-Gleichungen erlaubt des Weiteren eine numerische Bestimmung der Kopplungsstärken zwischen den diskreten Oberflächenzuständen beziehungsweise Bildpotenzialresonanzen und Volumenzuständen. Mit der Interpretation der Kopplung als Zerfallskanal wird so die Lebensdauer eines einzelnen Photolochs im *dangling bond*-Zustand  $D_{\text{up}}$  und eines Elektrons in der ersten Bildpotenzialresonanz  $n = 1$  in dem inhomogen verbreiterten System der Si(001)-Oberfläche zugänglich.



# Abstract

By combining ultrafast laser excitation with energy-, angle- and time-resolved two-photon photoemission (2PPE), the electronic properties of bulk silicon and the Si(001) surface are investigated in this thesis. A custom-built laser- and UHV-system equipped with a display type 2D-CCD-detector gives new insight into the relaxation dynamics of excited carriers on a femtosecond timescale.

The bandgap between occupied valence bands and unoccupied conduction bands characteristically influences the dynamics of excited electrons in the bulk, as well as in surface states and resonances. For the electron-phonon interaction this leads to the formation of a bottleneck during the relaxation of hot electrons in the conduction band, which maintains the elevated electronic temperature for several picoseconds.

During relaxation, excited electrons also scatter from the conduction band into the unoccupied dangling-bond surface state  $D_{\text{down}}$ . Depending on the excitation density this surface recombination is dominated by electron-electron- or electron-phonon scattering. The relaxation of the carriers in the  $D_{\text{down}}$ -band is again slowed down by the formation of a bottleneck in electron-phonon coupling.

Furthermore, the new laser system has allowed detection of the Rydberg-like series of image-potential resonances on the Si(001)-surface. It is shown that the lifetime of these image-potential resonances in front of the semiconducting surface exhibits the same behavior as those in front of metallic surfaces. Moreover the electron-phonon coupling in the first image-potential resonance was investigated and compared to the  $D_{\text{down}}$ -surface state.

For the first time, Fano-type lineprofiles are demonstrated and analyzed in a 2PPE-process on a surface. Tuning the photon energy of the pump-laser across the resonance between the occupied dangling-bond state  $D_{\text{up}}$ , and the unoccupied image-potential resonance  $n = 1$ , reveals a clear intensity variation that can be successfully described using Fano's theory, which we have extended analytically to include a continuum coupled to the ground state. This interference phenomenon of the so-called two-dimensional Fano effect is based on the simultaneous degeneracy of the initial and intermediate state with a continuum. In addition, integration of off-diagonal coupling into the optical Bloch equations allows us to deduce the coupling strengths between surface and bulk states. Since the coupling can be interpreted as a decay channel, the lifetime of a single photohole in the dangling-bond state  $D_{\text{up}}$ , and that of an electron in the first image-potential resonance  $n = 1$ , is accessible in the inhomogeneously broadened system of the Si(001) surface.



# Kapitel 1

## Einleitung

Silizium ist seit der Entwicklung des ersten integrierten Schaltkreises auf Siliziumbasis in den 1950er Jahren der bei weitem bedeutendste Grundbaustein der Halbleiterindustrie. Die anhaltende Leistungssteigerung bei Prozessoren und flüchtigen Datenspeichern verdeutlicht, dass das Potenzial dieses Werkstoffs in der Informationstechnologie noch immer nicht vollständig ausgeschöpft ist. Auch im Bereich der Solartechnik sind noch weitere Innovationen denkbar. Das zeigt beispielsweise eine kürzlich erschienene Veröffentlichung zu hocheffizienten Solarzellen auf Siliziumbasis [Kem09]. Erstmals erbringen die Autoren den experimentellen Nachweis, dass die sogenannten heißen Elektronen mit überschüssiger Energie für die photovoltaische Stromerzeugung genutzt werden können. In zukünftigen Solarzellen ist mit Extraktion dieser Elektronen eine Effizienzsteigerung um einen Faktor zwei denkbar, was die Kosten für Solarstrom halbieren würde.

Allen halbleiterbasierten Bauelementen gemein ist die Relaxation heißer Ladungsträger über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Die damit verbundene Emission von Phononen entspricht der Aufheizung des Kristallgitters und hat eine reduzierte elektronische Leitfähigkeit sowie in den meisten Fällen eine sinkende Effizienz der Bauelemente zur Folge. Das Studium der Relaxationsprozesse im Volumen von Silizium ist daher von großer wissenschaftlicher und technologischer Relevanz und ein wesentlicher Teil dieser Arbeit. Die erhaltenen Ergebnisse bauen auf den Erkenntnissen der Literatur auf [Sjo98, Gol94, Ich09] und zeigen neue, fundamentale Resultate zur Relaxation heißer Ladungsträger.

Ein weiteres bedeutsames Forschungsgebiet widmet sich dem Studium der Festkörperoberfläche. Bedingt durch die fortschreitende Miniaturisierung in der Informationstechnologie wird der Einfluss der Oberfläche auf die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Systeme immer dominanter. Auf Metallen bereits intensiv untersucht, stellen Oberflächen- und Bildpotenzialzustände beziehungsweise -resonanzen auch auf der technologisch relevanten halbleitenden Si(001)-Oberfläche ein ideales, zweidimensionales Modellsystem dar. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) steht eine leistungsfähige Methode zum Nachweis und zur Charakterisierung dieser Zustände zur Verfügung. Mit einer Zeitauflösung von wenigen zehn Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) kann die Dynamik angeregter La-

dungsträger im Bildpotenzial vor der Oberfläche verfolgt und der Einfluss elastischer und inelastischer Streuprozesse auf den Zerfall der Zustände untersucht werden.

Mit der Existenz der Bildpotenzialresonanzen auf der Si(001)-Oberfläche ergibt sich darüber hinaus in einem weiteren zentralen Teil meiner Arbeit die Möglichkeit, quantenmechanische Interferenzeffekte zu beobachten, die durch die Ankopplung von diskreten Zuständen an ein Kontinuum entstehen. Bei dem in der Literatur als Fano-Effekt bekannten Zusammenhang [Fan61] kommt es bei der Anregung eines Elektrons in die Linearkombination aus diskreten und Kontinuumszuständen zu einer Interferenz, die durch die Nichtunterscheidbarkeit dieser Zustände hervorgerufen wird. In unserem 2PPE-Experiment äußert sich dies sowohl entlang des Resonanzlinienprofils als auch entlang der energetischen Zwischenzustandsposition als konstruktive und destruktive Interferenz der Intensität. Ähnlich den Quantenschwebungen auf Cu(001) [Hfe97] können so Quanteninterferenzeffekte in einem 2PPE-Experiment erfasst und sichtbar gemacht werden. Dieser erstmals beobachtete zweidimensionale Fano-Effekt auf Si(001) zeichnet sich neben der Entartung des Zwischenzustandes durch eine zusätzliche Entartung des Anfangszustandes aus. Zu seiner Beschreibung wird ein neu entwickeltes Modell vorgestellt, das die Intensitätsverteilung einer anregungsenergieabhängigen 2PPE-Serie reproduziert und in dem inhomogen verbreiterten System der Si(001)-Oberfläche die Bestimmung von Elektron- und Lochlebensdauern aus den asymmetrischen Linienprofilen erlaubt.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert. In Kapitel 2 werden die grundlegenden energetischen und dynamischen Eigenschaften von Oberflächen- und Bildpotenzialzuständen eingeführt, mit besonderem Augenmerk auf die Si(001)-Oberfläche. Die theoretischen Grundlagen der Zweiphotonen-Photoemission und des Fano-Effektes werden in Kapitel 3 beschrieben. Da ein wesentlicher Teil dieser Arbeit im Aufbau und der Inbetriebnahme des Lasersystems und der UHV-Apparatur bestand, befasst sich Kapitel 4 eingehend mit den experimentellen Gegebenheiten. Die Ergebnisse der Arbeit werden schließlich im zentralen Kapitel 5 diskutiert, das sich folgendermaßen unterteilt. Zunächst werden in Kapitel 5.1 und 5.2 die Energetik der Si(001)-Oberfläche und der reinen Oberflächenzustände (*dangling bonds*) dargestellt. Der nächste Teil 5.3 beschäftigt sich mit der Relaxation heißer Ladungsträger im Leitungsband von Silizium. Mit dem Nachweis der Rydberg-artigen Serie von Bildpotenzialresonanzen und der Analyse ihrer Eigenschaften in Kapitel 5.4 wird im weiteren Verlauf die Grundlage für die Fano-artigen Interferenzeffekte geschaffen, die sich bei Variation der Anregungsenergie beobachten lassen (Kapitel 5.5). Kapitel 6 fasst meine wichtigsten Erkenntnisse abschließend noch einmal zusammen.

## Kapitel 2

# Elektronische und geometrische Struktur der untersuchten Festkörper und Oberflächen

Der Bruch der Kristallsymmetrie an einer Oberfläche verändert den Potenzialverlauf und die elektronische Struktur. Als Resultat kann es zur Rekonstruktion der Oberfläche und zur Entstehung neuer Zustände kommen. Die Einführung dieser Oberflächen- und Bildpotenzialzustände auf Cu(111) im ersten Teil des Kapitels dient als Grundlage für das Hauptthema dieser Arbeit: die Si(001)-Oberfläche. Die für die vorliegende Arbeit relevanten Ergebnisse aus der Literatur zur geometrischen und elektronischen Struktur der Si(001)-Oberfläche werden im zweiten Teil des Kapitels zusammengefasst.

### 2.1 Elektronische Zustände am Beispiel der Cu(111)-Oberfläche

An einer Oberfläche kann es grundsätzlich zur Ausbildung von zwei verschiedenen Arten elektronischer Zustände kommen, die als Oberflächenzustände und Bildpotenzialzustände klassifiziert werden. Oberflächenzustände sind hauptsächlich an der Grenze zwischen Kristall und Vakuum lokalisiert und wurden erstmals von Tamm [Tam32] und Shockley [Sho39] theoretisch beschrieben sowie experimentell von Gartland *et al.* beobachtet [Gar75]. Bildpotenzialzustände wurden ebenfalls von der Theorie vorhergesagt [Col69, Ech78] wie auch in Experimenten vor Metalloberflächen [Str84], Isolatoren [Bro72] und kürzlich vor Halbleitern [Kut07] nachgewiesen. Diese Zustände sind mehrere Ångström vor dem Kristall lokalisiert und eine Folge der Selbstwechselwirkung eines Elektrons mit der induzierten Polarisation im Kristall. Die Entstehung beider Arten von Zuständen wird in den anschließenden Ausführungen diskutiert.

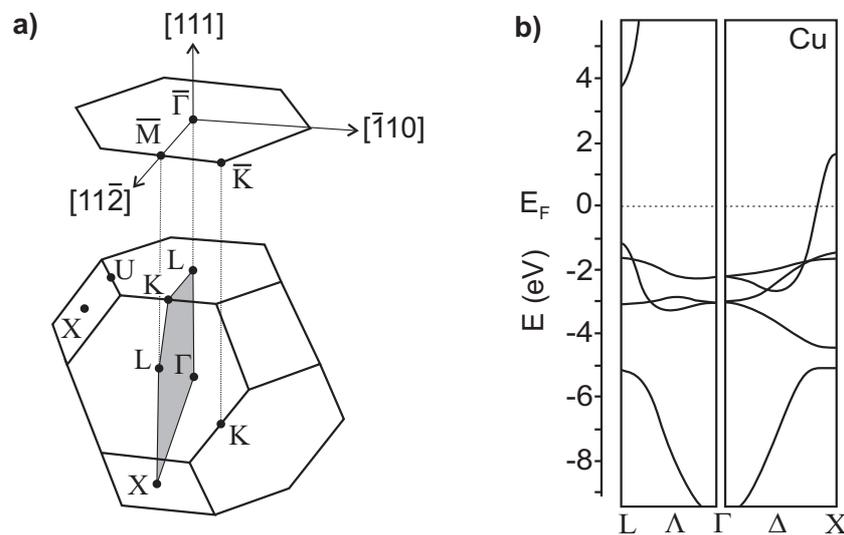
#### 2.1.1 Oberflächenzustände und -resonanzen

Kupfer gehört zu der Gruppe der Übergangsmetalle und hat die atomare Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^14p^0$ . Wie die Edelmetalle besitzt auch Kupfer ein kubisch-

flächenzentriertes (*face-centered cubic, fcc*) Raumgitter mit einatomiger Basis [Kop93]. Die erste Volumen-Brillouin-Zone des kubisch-flächenzentrierten Gitters ist ein stumpfer Oktaeder. Projiziert auf die (111)-Oberfläche erhält man die zweidimensionale Oberflächen-Brillouin-Zone, die zusammen mit den Bezeichnungen der Hochsymmetriepunkte in Abbildung 2.1a dargestellt ist.

Die elektronische Bandstruktur  $E(k_{\parallel}, k_{\perp})$  eines Festkörpers wird üblicherweise für ausgewählte Richtungen oder Punkte in der ersten Brillouin-Zone angegeben. In Abbildung 2.1 sind die  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Richtung dargestellt, die der [001]- beziehungsweise der [111]-Richtung entsprechen. Kupfer besitzt schwach dispergierende  $d$ -Bänder wenige Elektronenvolt unterhalb der Fermi-Energie  $E_F$ . Diese leiten sich von den voll besetzten  $3d$ -Niveaus ab und sind von lokalisiertem Charakter. Das aus den  $s$ - und  $p$ -Niveaus gebildete hybridisierte  $sp$ -Band beginnt etwa 9 eV unterhalb der Fermi-Energie und kreuzt  $E_F$ . Der Verlauf dieses Bandes ähnelt der Dispersionsrelation eines freien Elektrons und spiegelt den quasi-freien Charakter von  $sp$ -artigen Elektronen wider. Ein Blick in die Bandstruktur von Cu entlang  $\Gamma L$  zeigt eine Besonderheit der Oberfläche: die etwa 4 eV große partielle Bandlücke, die knapp unterhalb der Fermi-Energie beginnt. In dieser sogenannten Shockley-invertierten Bandlücke<sup>1</sup> sind die Bänder am unteren Rand  $p$ -artig und haben am oberen Ende  $s$ -artigen Charakter [Mem98]. Die Existenz dieser Bandlücke ist für die Ausbildung der Shockley-Oberflächenzustände von grundlegender Bedeutung.

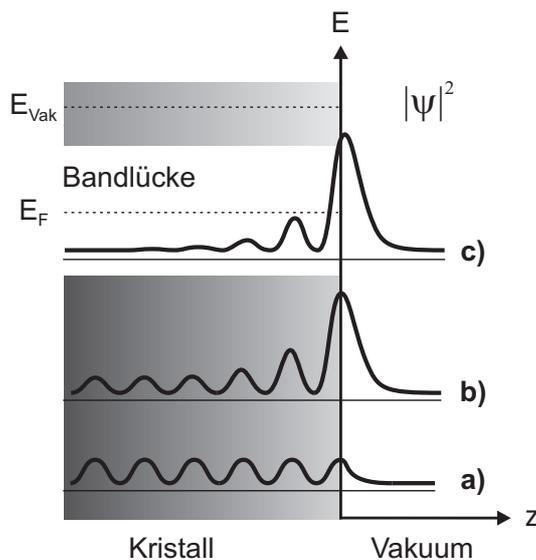
Die Entstehung von oberflächeninduzierten Zuständen kann im Modell quasi-freier Elektronen mit halb-unendlichem Kristall nachvollzogen werden [Lth93, Mem98]. Die darin zu lösende Schrödinger-Gleichung fordert für die Oberfläche stetige und nor-



**Abbildung 2.1:** a) Erste Brillouin-Zone des kubisch flächenzentrierten Gitters. Gezeigt sind die wichtigsten Hochsymmetriepunkte und die Projektion auf die (111)-Oberfläche. b) Bandstruktur von Cu entlang der [111]- und [001]-Richtung (nach Referenz [Chu06]).

<sup>1</sup>Man spricht von einer invertierten Bandlücke, weil hier im Gegensatz zur Reihenfolge im Atom die  $p$ -Orbitale energetisch niedriger liegen als die  $s$ -Orbitale.

mierbare Wellenfunktionen, die zum Kristall und zum Vakuum exponentiell abklingen. Eigenfunktionen mit reellem Wellenvektor, die diesen Bedingungen genügen, sind prinzipiell für alle erlaubten Energien und Wellenvektoren im Kristall möglich. Die Amplitude dieser Wellenfunktionen erreicht in der Nähe der Oberfläche ein Maximum, und man spricht von **Oberflächenresonanzen** (Abbildung 2.2b). Diese Art von elektronischen Zuständen ist mit Volumenzuständen entartet, das heißt, es finden sich gleiche Werte der Energie, des Wellenvektors  $k_{\parallel}$  und der Symmetrie. Existiert, wie auf den (111)-Oberflächen von Cu, eine Bandlücke, können mit einem komplexen Wellenvektor reale Energie-Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung gefunden werden, die in der Bandlücke liegen. Die zugehörigen Eigenzustände sind die reinen **Oberflächenzustände**, die nicht mit Volumenzuständen entartet sind (Abbildung 2.2c). Die Wellenfunktionen der Oberflächenzustände haben ebenfalls ein Maximum nahe der Oberfläche und klingen exponentiell mit zunehmender Entfernung  $z$  zur Grenzfläche ab. Wie schnell sich der Abfall ins Volumen vollzieht, hängt von der Lage des Zustandes innerhalb der Bandlücke ab [Hot99]. Diese, von nahezu freien  $s$ - und  $p$ -Elektronen abstammenden Oberflächenzustände, die sich aus dem Modell des quasi-freien Elektrons ableiten, werden aus historischen Gründen auch Shockley-Zustände genannt [Sho39]. Aufgrund der energetischen Lage unterhalb des  $n = 1$ -Bildpotenzialzustandes ist auch die Bezeichnung als  $n = 0$ -Zustand<sup>1</sup> gebräuchlich [Smi85].



**Abbildung 2.2:** Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|\psi|^2$  von möglichen elektronischen Zuständen. **a)** Volumenzustand, **b)** Oberflächenresonanz, **c)** Oberflächenzustand.

### 2.1.2 Bildpotenzialzustände und -resonanzen

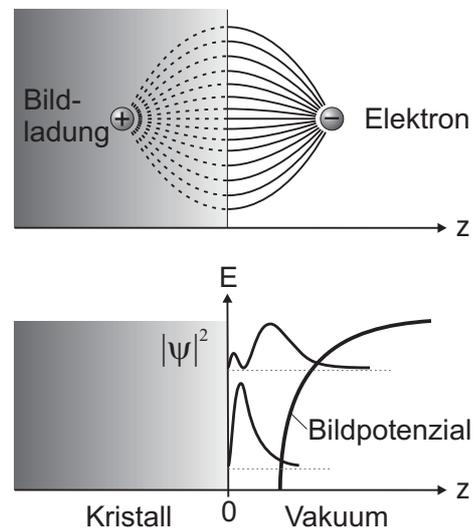
Zur Beschreibung der Oberflächenzustände und -resonanzen reicht die Annahme eines einfachen, stufenförmigen Potentials außerhalb des Kristalls mit konstantem Verlauf im Vakuum aus. Damit werden jedoch wichtige Aspekte der Oberfläche vernach-

<sup>1</sup>Der  $n = 0$ -Oberflächenzustand ist die einzige Lösung für ein stufenförmiges Potenzial, existiert also auch in Abwesenheit eines Bildpotenzials. Er wird oft auch als kristallinduzierter Zustand bezeichnet, wohingegen Bildladungszustände durch das Bildpotenzial induziert werden.

lässigt. Eine genauere Beschreibung des Potentials gelingt mit dem sogenannten Bildpotential [Ech02]. Der Potenzialverlauf im Vakuum vor der Oberfläche nähert sich dabei allmählich der Energie  $E_{\text{Vak}}$  an

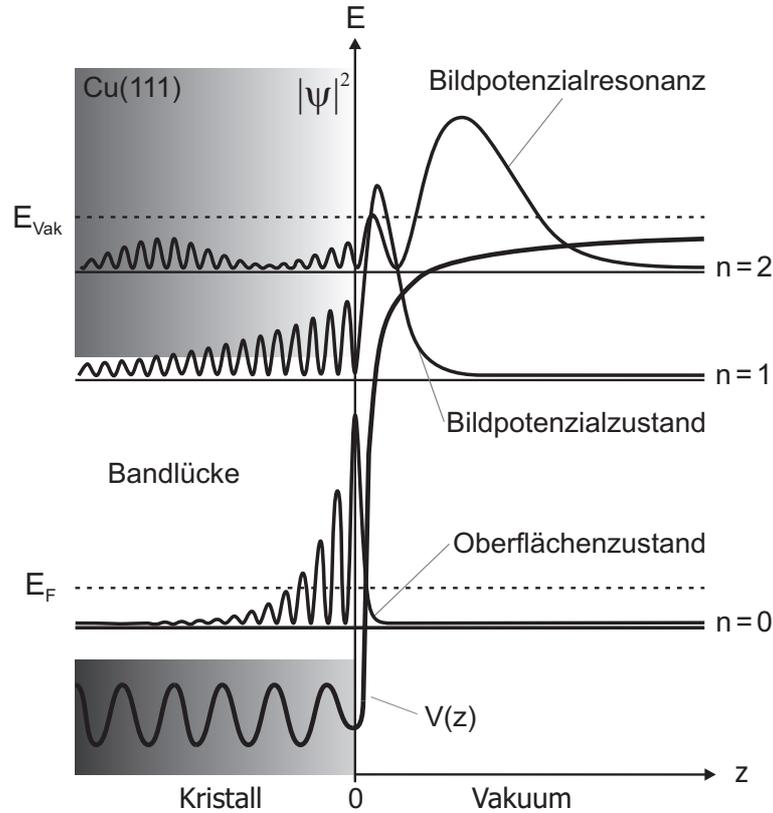
$$V(z) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4z} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}. \quad (2.1)$$

Aus der klassischen Elektrostatik bekannt, beschreibt das Coulomb-artige Bildpotential<sup>1</sup> die Kraft, die ein Elektron der Ladung  $e$  im Abstand  $z$  einer Oberfläche erfährt. Dabei ist  $\epsilon$  die Permittivität oder auch dielektrische Leitfähigkeit und  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums. Anschaulich erklärt induziert das Elektron im Festkörper eine Polarisation, die einer spiegelbildlichen positiven Ladung bei  $-z$  entspricht und anziehend auf das Elektron wirkt (Abbildung 2.3 oben). Klassisch gesehen würde das Elektron zum Kristall hin beschleunigt und von diesem absorbiert werden. Aus quantenmechanischer Sicht aber wird mindestens ein Teil der einfallenden Elektronenwelle an der Kristalloberfläche Bragg-reflektiert. Ist die Energie des einlaufenden Elektrons ausreichend klein, wird der am Kristall reflektierte Teil auch am Bildpotential zurück gestreut, und eine stehende Welle bildet sich aus [Fau02]. Dieser stationäre Zustand beschreibt ein gebundenes Elektron im Abstand von einigen Å vor der Oberfläche, der im Wellenbild der gewichteten Aufenthaltswahrscheinlichkeit entspricht (Abbildung 2.3 unten). Fällt die energetische Lage des Zustandes in den Bereich einer Bandlücke, spricht man von reinen **Bildpotentialzuständen**. Ist der Zustand jedoch mit Volumenbändern entartet, handelt es sich um sogenannte **Bildpotentialresonanzen** (Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.3:** Bildladung und Bildpotentialverlauf an einer Oberfläche. Die zwischen Kristall und Bildpotential gefangenen Elektronen bilden stehende Wellen aus. Die Kristallbarriere wird hier als unendlich hoch angenommen.

<sup>1</sup>Der Abstand  $2z$  zwischen Elektron und Bildladung führt bei der Bildkraft auf einen Term  $\frac{1}{(2z)^2}$ , der beim Potenzial zum Faktor  $\frac{1}{4z}$  führt.



**Abbildung 2.4:** Berechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die elektronischen Zustände und Resonanzen auf Cu(111) (nach Referenz [Hot99]). Die Schwebungen im  $n = 2$ -Zustand entstehen durch eine Überlagerung der reflektierten Wellen im Kristall. Die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit verlagert sich mit steigendem  $n$  immer weiter ins Vakuum. Das Potenzial im Kristall wird wie im Modell des quasi-freien Elektrons als periodisch angenommen, zum Vakuum fällt es mit  $(4z)^{-1}$  ab (nach Referenz [Ech04]).

In Analogie zum Wasserstoffatom entsteht aufgrund der langreichweitigen Wirkung des Bildpotenzials eine unendliche Serie an Rydberg-artigen Zuständen mit Bindungsenergien  $E_n$  bezüglich der Vakuumenergie

$$E_n = -\frac{Ry}{16(n+a)^2} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}\right)^2 = -\frac{0.85 \text{ eV}}{(n+a)^2} \left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}\right)^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (2.2)$$

Die Bindungsenergie von Bildpotenzialzuständen ist im Vergleich zum Wasserstoffatom um den Faktor  $1/16$  verringert. Der Quantendefekt  $a$  mit  $0 \leq a \leq 0.5$  führt zu einer weiteren Modifikation der Bindungsenergie und hängt von der energetischen Lage des Zustandes im Bereich einer Bandlücke ab<sup>1</sup> [Smi85]. Der letzte Term in (2.2) ist materialabhängig und wird wegen  $\epsilon \approx \infty$  für Metalle eins. Setzt man für Bildpotenzialzustände am oberen Ende einer Bandlücke  $a = 0$ , führt das auf Metallen nach  $E_n = 0.85 \text{ eV} / n^2$  zu Bindungsenergien von mehreren hundert meV. Für endliche Werte

<sup>1</sup>Für Zustände am oberen Ende einer Shockley-invertierten Bandlücke und darüber ist  $a = 0$ .

von  $\epsilon$  wie im Fall von Isolatoren und Halbleitern verringert sich die Bindungsenergie entsprechend.

Elektronen in Bildpotenzialzuständen sind senkrecht zur Oberfläche lokalisiert. Parallel zur Oberfläche haben sie einen quasi-freien Charakter und können, wie die Oberflächenzustände, in einer zweidimensionalen Bandstruktur  $E(k_{||})$  mit  $k_{||} = (k_x, k_y)$  beschrieben werden. Üblicherweise benutzt man die vektorfreie Bezeichnung  $k_{||}$  und erweitert (2.2) für  $k_{||} \neq 0$

$$E_n(k_{||}) = -\frac{0.85 \text{ eV}}{(n+a)^2} \left( \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} \right)^2 + \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m_{\text{eff}}}. \quad (2.3)$$

Diese Gleichung ergibt parabolisch dispergierende Bänder mit einer effektiven Masse  $m_{\text{eff}}$ , die bei den meisten Metallen annähernd der freien Elektronenmasse  $m_e$  entspricht. In der auf die (111)-Oberfläche projizierten Volumenbandstruktur für Cu erkennt man die parabolischen Krümmungen des Oberflächenzustandes  $n=0$  und der ersten beiden Bildpotenzialzustände beziehungsweise -resonanzen (Abbildung 2.5). Da sich der Shockley-Zustand aus den  $sp$ -artigen Volumenbändern ableitet, folgt die Dispersion des  $n=0$ -Zustandes im Wesentlichen dem Verlauf der Volumenbänder.

Bildpotenzialzustände und -resonanzen zerfallen hauptsächlich inelastisch über die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren [Fau95]. Die Lebensdauer von Bildpotenzialzuständen  $\tau_n$  wird deshalb oft über  $\tau_n = p_{\text{Vol}}^{-1} \tau_{\text{Vol}}$  abgeschätzt. Die Eindringtiefe der Wellenfunktionen ins Volumen  $p_{\text{Vol}}$  skaliert für Bildpotenzialzustände mit  $n^{-3}$ , da sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen für höhere  $n$  von der Oberfläche entfernt [Ech78]. Die Lebensdauer eines Volumenzustandes gleicher Energie  $\tau_{\text{Vol}}$  nimmt oberhalb der Fermi-Energie mit wachsendem Abstand zu  $E_F$  mit  $\tau_{\text{Vol}} \propto (E - E_F)^{-2}$  ab<sup>1</sup>. Für Bildpotenzialzustände  $n > 2$  ist die Änderung von  $\tau_{\text{Vol}}$  aufgrund der immer kleiner werdenden Energieabstände vernachlässigbar, was folglich ein Ansteigen der Lebensdauer mit  $\tau_n \propto n^3$  erwarten lässt. Im Grenzfall hoher Quantenzahlen  $n$  lässt sich die Lebensdauer von Bildpotenzialzuständen mit einem klassischen Ansatz herleiten [Fau00]. Befindet sich ein Elektron zwischen einer (partiellen) Bandlücke des Kristalls und dem Bildpotenzial, wird es zwischen diesen beiden hin- und her reflektiert. Mit der Energie aus (2.2) ergibt sich für diese oszillatorische Bewegung eine Periodendauer

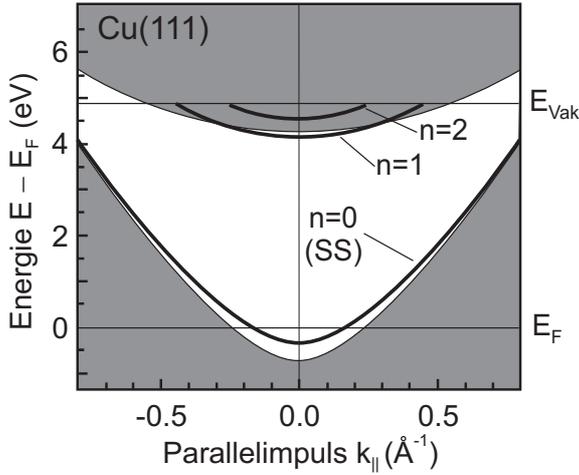
$$T_n = 2.43 (n+a)^3 \text{ fs}. \quad (2.4)$$

Der Vorfaktor von 2.43 fs lässt Lebensdauern  $\tau_n$  für Elektronen im Bildpotenzial von einigen 10 fs erwarten, die mit  $(n+a)^3$  skalieren

$$\tau_n \propto (n+a)^3. \quad (2.5)$$

Diese Abhängigkeit konnte zum Beispiel auf Cu(001) demonstriert werden [Hfe97]. Quasi-elastische Streuprozesse werden mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche ebenfalls geringer, wonach auch die Dephasierungsraten mit  $n^{-3}$  skalieren [Fau00]. Für  $n \leq 2$  zeigen sich Abweichungen, und ein Verhalten  $\tau_n \propto (n+a)^2$  wird beobachtet (siehe auch Referenz [Wei02]).

<sup>1</sup>Bekannt aus der Fermi-Flüssigkeits-Theorie, siehe zum Beispiel Referenz [Ech00].



**Abbildung 2.5:** Projizierte Volumenbandstruktur (graue Bereiche), partielle Bandlücke (weißer Bereich), Oberflächenzustand und Bildpotenzialzustände beziehungsweise -resonanzen auf Cu(111) (nach Referenz [Smi85]).

Die Überlegungen zur Lebensdauer von Bildpotenzialzuständen kann für Bildpotenzialresonanzen übernommen werden. Aufgrund der stärkeren Entartung mit Volumenzuständen und der daraus resultierenden größeren Ankopplung ans Volumen werden deutlich niedrigere Lebensdauern für Resonanzen erwartet. Der experimentelle Nachweis erfolgt in Referenz [Wei02] für Cu(111). Dabei hat der  $n = 1$ -Bildpotenzialzustand im Vergleich zu den Resonanzen auf Cu(111) oder auch zu Bildpotenzialzuständen auf Cu(001) eine auffallend kurze Lebensdauer<sup>1</sup>. Diese kommt zum einen durch die Nähe zur oberen Bandkante zustande, was eine erhöhte Eindringtiefe in das Volumen bedeutet [Kno98]. Zum anderen eröffnet der unbesetzte Teil des Shockley-Zustandes oberhalb von  $E_F$  einen zusätzlichen Zerfallskanal. Er trägt mit 40 % zur gesamten Zerfallsrate bei und ist damit hauptverantwortlich für die kurzen Lebensdauern auf Cu(111) [Chu98] im Vergleich zu Cu(001).

Tabelle 2.1 gibt abschließend eine Übersicht der experimentell bestimmten Werte der Austrittsarbeiten, Bindungsenergien, Lebensdauern und effektiven Massen der Oberflächen- und Bildpotenzialzustände auf Cu(111).

$n$	$E_n$ (meV)	$m_{\text{eff}}/m_e$	$\tau_n$ (fs)
$\Phi = 4.89 \dots 4.94$ eV			
0	$389 \pm 5^a$	$0.412 \pm 0.004^b$	-
1	$830 \pm 50^c$	$1.0 \pm 0.1^d$	$18 \pm 5^e$
2	$250 \pm 50^c$	-	$14 \pm 3^e$
3	$95 \pm 10^e$	-	$40 \pm 6^e$

**Tabelle 2.1:** Experimentell bestimmte Eigenschaften der elektronischen Zustände auf der Cu(111)-Oberfläche. Die Bindungsenergie des  $n = 0$ -Zustandes bezieht sich auf die Fermi-Energie, die der Bildpotenzialzustände auf die Vakuumenergie. Literaturwerte stammen aus den Referenzen <sup>a</sup> [Kev83], <sup>b</sup> [Rei01], <sup>c</sup> [Fau94], <sup>d</sup> [Fau95], <sup>e</sup> [Wei02].

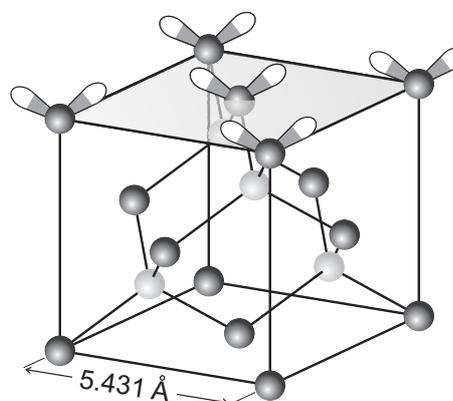
<sup>1</sup>Die Lebensdauer des  $n = 1$ -Bildpotenzialzustandes auf Cu(001) beträgt  $\tau_n = 40 \pm 6$  fs [Hfe97].

## 2.2 Geometrische und elektronische Struktur von Silizium

Dieser zweite Teil des Kapitels widmet sich den Volumeneigenschaften von Silizium und speziell den geometrischen und elektronischen Besonderheiten der Si(001)-Oberfläche. Dazu gehören unter anderem die bekannte Rekonstruktion der obersten Atomlage zu Dimerreihen und die daraus resultierenden besetzten und unbesetzten Oberflächenzustände sowie die kürzlich erstmals beobachtete  $n = 1$ -Bildpotenzialresonanz. Eine Diskussion der Ladungsträgerdynamik auf Silizium schließt dieses Kapitel.

### 2.2.1 Volumeneigenschaften von Silizium

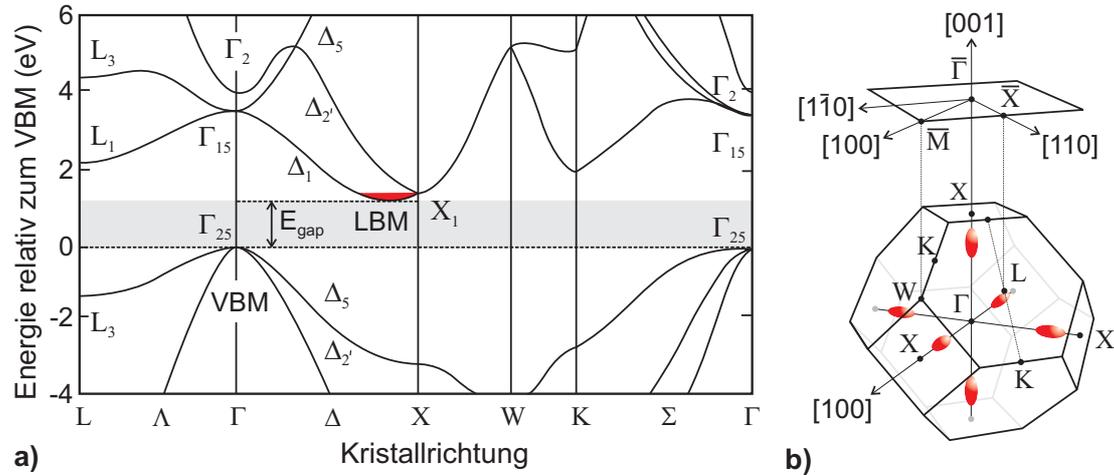
Silizium ist ein Elementhalbleiter und in der 4. Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente zu finden. Mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Ne}]3s^23p^2$  bilden die vier Elektronen der unvollständig gefüllten äußeren Schalen über eine  $sp^3$ -Hybridisierung kovalente Bindungen zu je vier Nachbarn. Silizium kristallisiert daher in der Diamantstruktur mit kubisch flächenzentriertem Gitter und einer zweiatomaren Basis an den Koordinaten  $(0,0,0)$  und  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  [Ber05]. Das entspricht der Kombination zweier ineinander geschachtelter kubisch-flächenzentrierter Gitter, wobei eines davon um  $\frac{1}{4}$  entlang der Raumdiagonalen verschoben ist (Abbildung 2.6).



**Abbildung 2.6:** Elementarzelle von Silizium. Die graue unterlegte Ebene markiert die (001)-Oberfläche.

In Abbildung 2.7a ist die gerechnete Volumenbandstruktur  $E(\mathbf{k})$  von Silizium entlang einiger Hochsymmetrierichtungen zu finden [Roh95a]. Die experimentell ermittelte Volumenbandstruktur wird zum Beispiel in Referenzen [Ort93] oder [Ken01] diskutiert. Der Nullpunkt der Energieskala wird üblicherweise durch die obere Kante des Valenzbandes (VBM) definiert und nicht durch die Fermi-Energie wie in Metallen. Das absolute Minimum des Leitungsbandes (LBM) liegt in  $\Gamma X$ -Richtung und macht Silizium zum intrinsischen Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von  $E_{\text{gap}} = 1.13$  eV bei  $T = 300$  K. Entlang der sechs  $\Gamma X$ -Richtungen ergeben sich sechs symmetriebedingte Energieminima, die auch als Täler (*valleys*) bezeichnet werden. Die Flächen konstanter Energie sind in der Nähe der Minima Rotationsellipsoide, wie in Abbildung 2.7b verdeutlicht [Iba90]. Die großen Halbachsen liegen entlang der  $[100]$ -Richtungen, wonach angeregte Elektronen im Leitungsband, die sich in den energetisch niedrigsten Zuständen befinden (roter Bereich in Abbildung 2.7a),  $\mathbf{k}$ -Vektoren in  $\Gamma X$ -Richtung besitzen. Die  $E(\mathbf{k})$ -Abhängigkeit, also die Form des Rotationsellipsoiden, lässt sich durch

$$E(\mathbf{k}) = E_{\text{LBM}} + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m_{et}} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{el}} \quad (2.6)$$



**Abbildung 2.7:** a) Volumenbandstruktur von Silizium entlang verschiedener Kristallrichtungen (nach Referenzen [Ken01] und [Roh95a]). b) Erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters mit Projektion auf die (001)-Oberfläche inklusive der sechs Energieminima.

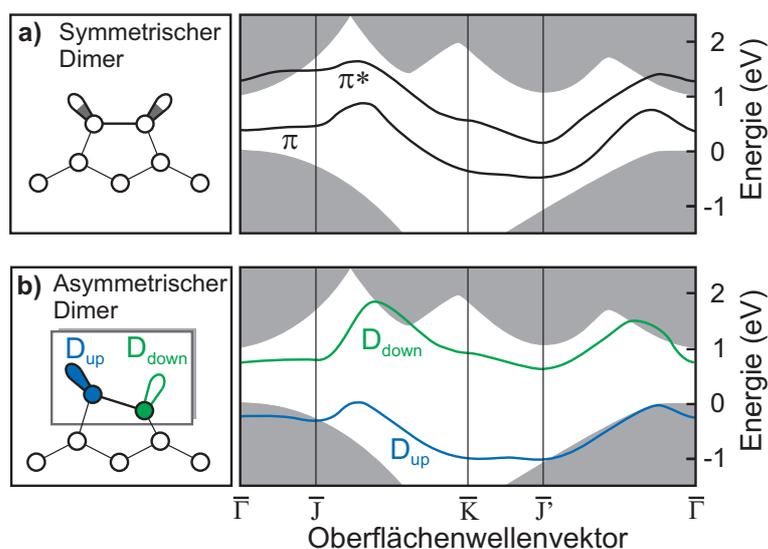
darstellen. Dabei ist  $E_{\text{LBM}}$  die untere Kante des Leitungsbandes,  $m_{\text{et}} = 0.19 m_e$  und  $m_{\text{el}} = 0.98 m_e$  sind die transversalen beziehungsweise longitudinalen effektiven Massen der Leitungselektronen [Kir74].

### 2.2.2 Die Si(001)-Oberfläche: Rekonstruktion und elektronische Struktur

Die Atome in der Oberflächenschicht zeichnen sich dadurch aus, dass ihnen zu einer Seite die nächsten Nachbarn fehlen. Im Fall von Silizium können als Folge die kovalenten Bindungstetraeder der Oberflächenatome nicht abgesättigt werden. Die ideale Si(001)-Oberfläche, wie sie schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt ist, weist daher freie Valenzen in Form halb gefüllter Orbitale auf: die sogenannten *dangling bonds* (engl. für baumelnde/wackelnde Bindungen). Diese (1x1)-Struktur der *dangling bonds* ist energetisch ungünstig und damit nicht stabil. Einhergehend mit einem Energiegewinn von circa 2 eV [Ram95] nähern sich zwei benachbarte Atome einander an und bilden einen symmetrischen Dimer (Abbildung 2.8a). In der neu gebildeten (2x1)-Rekonstruktion findet die Hälfte der ungesättigten Orbitale einen Bindungspartner. Pro Atom verbleibt ein halb besetztes Orbital, aus denen die Bänder der Oberflächenzustände auf Si(001) gebildet werden. Dazu gehören ein bindendes und fast voll besetztes  $\pi$ -Band und ein antibindendes, nahezu völlig leeres  $\pi^*$ -Band. Aufgrund der starken Dispersion überlappen sich beide Bänder, und die Si(001)-Oberfläche mit symmetrischer Dimeranordnung hat metallischen Charakter [Roh95b].

Nach dem Jahn-Teller-Theorem<sup>1</sup> ist unter Aufgabe der symmetrischen Anordnung ein weiterer Energiegewinn von etwa 0.2 eV pro Dimer möglich. Dabei verkippt der Dimer bezüglich der Probenoberfläche um  $\sim 15^\circ$  [Dab92] und es kommt zu einer Rehybridisierung der  $sp^3$ -artigen Orbitale. Ein Atom des Dimers nähert sich der Ober-

<sup>1</sup>Das Theorem besagt, dass durch Erniedrigung der Symmetrie ein entarteter Zustand aufgespalten und so Energie gewonnen werden kann.

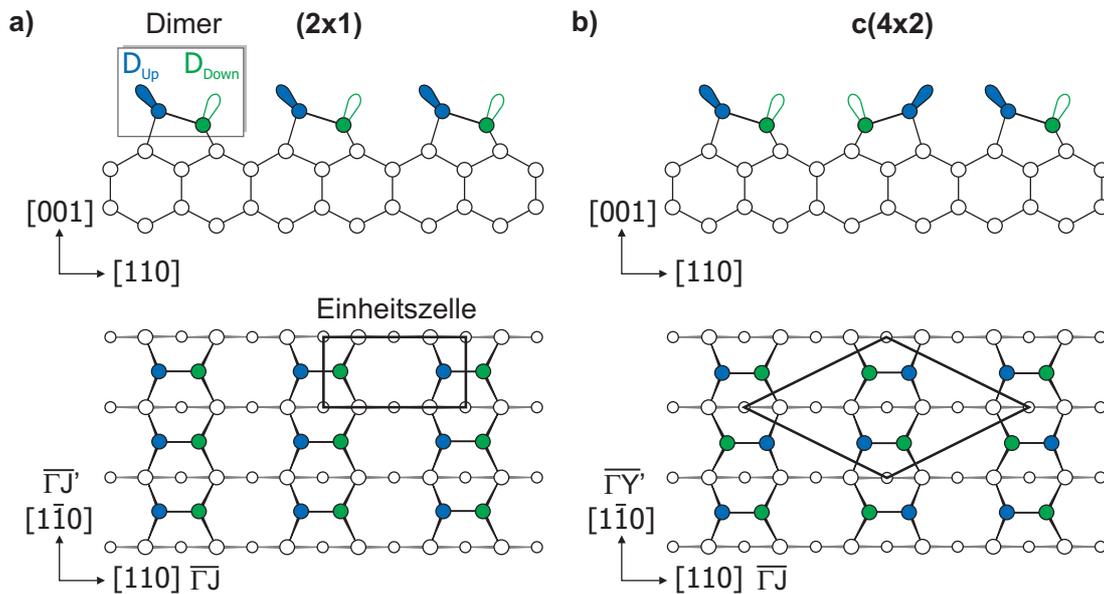


**Abbildung 2.8:** Geometrie und Bandstruktur der **a)** symmetrischen und **b)** asymmetrischen Dimeranordnung auf Si(001)-(2x1) (nach Referenz [Pol96]).

fläche und trägt das neu gebildete und entleerte  $p_z$ -artige Orbital  $D_{down}$ . Das mit zwei Elektronen gefüllte neue  $sp^2$ -Orbital ist am oberflächenfernen Atom lokalisiert und wird  $D_{up}$  genannt. In der Bandstruktur der asymmetrischen Dimerkonfiguration macht sich die Rehybridisierung durch das Öffnen einer Oberflächenbandlücke bemerkbar (Abbildung 2.8b). Das leere  $D_{down}$ -Band verlagert sich zu höheren Energien, das besetzte  $D_{up}$ -Band verschiebt zum Teil in das Leitungsband und bildet eine Oberflächenresonanz. Die (2x1)-rekonstruierte Si(001)-Oberfläche mit asymmetrisch angeordneten Dimeren ist damit halbleitend [Cha79, Krg95].

Lange Zeit war umstritten, ob auf Si(001) eine symmetrische oder asymmetrische Dimeranordnung bevorzugt wird. In Rastertunnelmikroskop(RTM)-Messungen wurden symmetrische Ladungsverteilungen gefunden [Ham86], Daten aus winkelaufgelöster Photoemission dagegen sprachen für eine halbleitende Oberfläche [Uhr81]. Mittlerweile gilt es als gesichert, dass auf Si(001) bei Raumtemperatur eine asymmetrische Dimeranordnung vorliegt. Zum einen zeigen gerechnete Bandstrukturen für die halbleitende Oberflächenbandstruktur eine bessere Übereinstimmung mit Experimenten als mit der metallischen Bandstruktur [Krg95]. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass die gekippten Dimere mit einer Periode von 0.2 ps in einer *Flip-Flop*-Bewegung oszillieren (Kippschwingung) und in RTM-Aufnahmen mit  $\sim 0.1$  s Integrationszeit zu symmetrischen Bildern führen [Wea90]. Mit den gekippten Dimeren werden auf der Si(001)-Oberfläche in Abhängigkeit der Temperatur zwei unterschiedliche geometrische Strukturen realisiert, die in Abbildung 2.9 dargestellt sind. Abgesehen von der Kippschwingung, sind bei Raumtemperatur alle Dimere in die gleiche Richtung gekippt und bilden lange einheitliche Dimerreihen. Diese (2x1)-Struktur besitzt pro Einheitszelle zwei Atome und beinhaltet somit zwei Orbitale, die die beiden Oberflächenzustände  $D_{up}$  und  $D_{down}$  bilden<sup>1</sup>. Zwischen 290 K und 200 K findet ein Phasenübergang zu einer c(4x2)-Periodizität statt [Tab87]. Die zugehörige Einheitszelle besteht aus

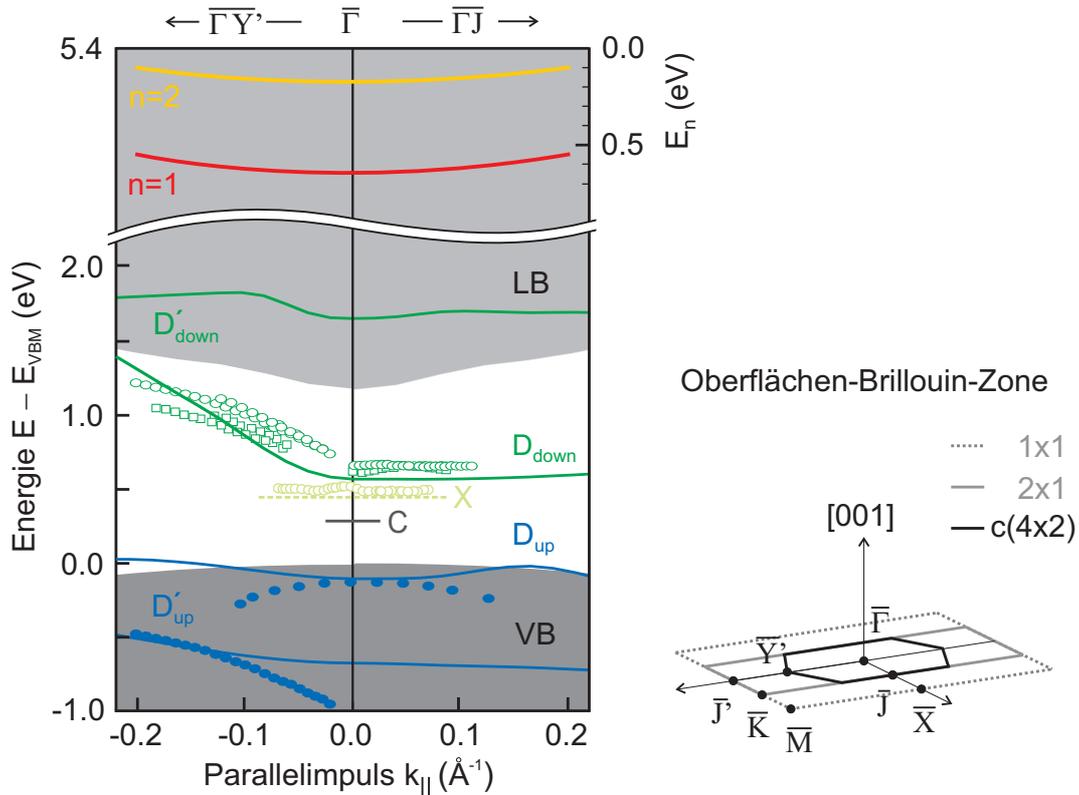
<sup>1</sup>Streng genommen ist auch der  $D_{up}$ -Zustand eine Resonanz. Im Hinblick auf die Bildpotenzialresonanzen wird zur besseren Übersicht bei der Benennung in dieser Arbeit der  $D_{up}$  als Zustand bezeichnet.



**Abbildung 2.9:** Seitenansicht und Draufsicht der beiden Rekonstruktionen auf Si(001) mit zugehöriger Einheitszelle. **a)** Bei Raumtemperatur sind die Dimere in der (2x1)-Rekonstruktion gleichmäßig entlang der Dimerreihen angeordnet. **b)** Bei Temperaturen unterhalb 200 K liegt überwiegend eine c(4x2)-Rekonstruktion vor, in der die Dimere alternierend arrangiert sind. Die Einheitszelle der c(4x2)-Rekonstruktionen umfasst die doppelte Anzahl an Atomen.

vier Oberflächenatomen mit ebenso vielen Orbitalen. Die zwei zusätzlichen Oberflächenzustände werden mit  $D'_{\text{up}}$  und  $D'_{\text{down}}$  bezeichnet. Die Ausrichtung der verkippten Dimere ist hier sowohl entlang als auch senkrecht zu den Dimerreihen alternierend. Da der Phasenübergang kontinuierlich über einen breiten Temperaturbereich abläuft, können auch bei Raumtemperatur Ansätze einer c(4x2)-Struktur zu erkennen sein [Tab87]. Beide Rekonstruktionen führen zu Verspannungen des Gitters bis in tiefere Lagen. Als Folge bilden sich zwei verschiedene Domänen aus, in denen die Dimerreihen um  $90^\circ$  zueinander verdreht sind und so die Spannung reduzieren [Ale88]. Die Domänen liegen in Form von monoatomaren Terrassen vor und sind auf defektfreien Si(001)-Oberflächen gleichmäßig verteilt [Mnc01].

In Experimenten, in denen der untersuchte Probenbereich größer als die Terrassenbreite ist, wird das detektierte Signal Informationen über beide Domänen und damit über zwei verschiedene Richtungen der Bandstruktur enthalten. Die Darstellung der Oberflächenbandstruktur in Abbildung 2.10 zeigt aus diesem Grund die Dispersionen der vier Oberflächenzustände  $D_{\text{up}}$  und  $D_{\text{down}}$  entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{J}$ - und der  $\bar{\Gamma}\bar{Y}'$ -Richtung [Wei04]. Die Symbole zeigen Zweiphotonen-Photoemissionsdaten bei 90 K und 300 K, die grauen Bereiche stellen die projizierte Volumenbandstruktur dar. Entlang  $\bar{\Gamma}\bar{J}$  ist der Bandverlauf der Oberflächenzustände aufgrund der kleinen Überlappung mit benachbarten Orbitalen nahezu flach. Die Oberflächenzustände haben hier eher lokalisierten Charakter. In  $\bar{\Gamma}\bar{Y}'$ -Richtung dagegen sind die Abstände zwischen zwei Orbitalen kleiner, die Wechselwirkung zwischen ihnen ist daher größer. Hier zeigt sich eine stärkere



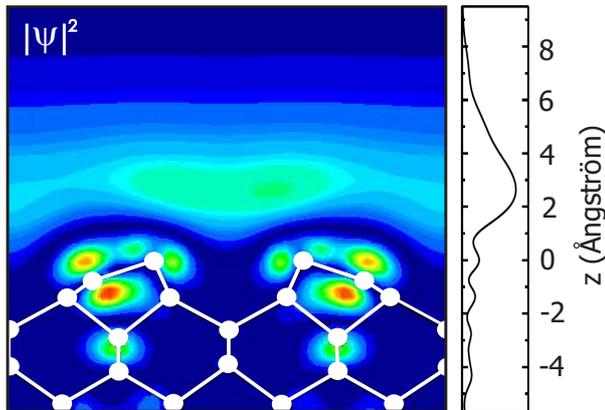
**Abbildung 2.10:** Gemessene (Kreise: 90 K, Quadrate: 300 K) und gerechnete Oberflächenbandstruktur (graue Bereiche und durchgezogene Linien) der Si(001)-Oberfläche mit c(4x2)-Rekonstruktion bei 90 K (nach Referenz [Wei04]). Knapp unterhalb der Vakuumenergie ist der erwartete Verlauf von Bildpotenzialresonanzen gezeigt. Die Grafik rechts stellt die Oberflächen-Brillouin-Zone für die verschiedenen Rekonstruktionen dar.

Dispersion der zugehörigen Bänder<sup>1</sup>. Die von Weinelt *et al.* gemessene Oberflächenbandstruktur und insbesondere die Dispersion des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes sind für Temperaturen von 90 K und 300 K annähernd identisch. Lediglich eine um 40 meV reduzierte Bindungsenergie des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes konnte für  $T = 300$  K beobachtet werden. Eine direkte Anlehnung an die Änderung der Volumenbandlücke von  $E_{\text{gap}} = 1.17$  eV für  $T = 90$  K auf  $E_{\text{gap}} = 1.13$  eV für  $T = 300$  K ist wahrscheinlich.

In der Bandlücke konnten zwei stark lokalisierte Zustände X und C nachgewiesen werden, die eine vernachlässigbare Dispersion zeigen [Wei05]. Intensität aus Zustand C macht sich als breite Verteilung im Hintergrund gemessener 2PPE-Spektren bemerkbar und wird Oberflächendefekten zugeordnet [Ham89]. Zustand X wird ausschließlich bei tiefen Temperaturen von 90 K beobachtet und als Exziton interpretiert.

Ein weiterer unbesetzter Zustand mit einer Bindungsenergie von  $E_1 = 0.69 \pm 0.05$  eV relativ zum Vakuumniveau konnte kürzlich gefunden werden [Kut07]. Er ist als  $n = 1$ -Bildpotenzialresonanz identifiziert worden und gilt damit als erster nach-

<sup>1</sup>Insgesamt ist die Dispersion der Oberflächenzustände im Vergleich zu den Shockley-Oberflächenzuständen auf Cu(111) und Au(111) moderat, da die Zustände auf Si(001) von ungesättigten Valenzen abgeleitet sind und daher lokalisierten Charakter haben.



**Abbildung 2.11:** Berechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi|^2$  der  $n = 1$ -Bildpotentialresonanz nach Referenz [Kut07]. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit steigt in der Darstellung von blau nach rot. Positionen der Siliziumatome sind mit weißen Punkten markiert.

gewiesener Zustand im Bildpotential vor einer Halbleiteroberfläche. Dass es sich bei dem gefundenen resonanten Zustand tatsächlich um den ersten Vertreter der Rydberg-artigen Serie handelt, kann zum einen mit der Berechnung der Bindungsenergie überprüft werden. Mit 3.5 eV ist der erwartete Abstand zur Bandlücke so groß, dass  $a = 0$  gesetzt werden kann. Die dielektrische Leitfähigkeit für Silizium beträgt  $\epsilon = 11.9$  [Sze81]. Mit Formel (2.2) ergibt sich damit die Bindungsenergie zu  $E_1 = 0.61$  eV. Trotz leichter Abweichung liegt die berechnete Bindungsenergie im erwarteten Bereich. Zum anderen haben Rechnungen im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie in Referenz [Kut07] ergeben, dass sich für einen Kristall aus acht Atomlagen etwa 80 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi|^2$  der  $n = 1$ -Resonanz einige Ångström vor der Oberfläche zwischen den Dimerreihen befinden (Abbildung 2.11). Zum Volumen fällt die Intensität schnell ab und spiegelt somit die typischen Eigenschaften einer Bildpotentialresonanz wider. Da Bildpotentialresonanzen theoretisch immer Rydberg-artige Serien ausbilden, sollte auch der zweite Vertreter auf Si(001) existieren. Mit einer Bindungsenergie von  $E_2 = 0.15$  eV wird er 5.25 eV oberhalb des Valenzbandmaximums erwartet. Die  $n = 1$ - und  $n = 2$ -Resonanz sind in Abbildung 2.10 mit ihrer berechneten Bindungsenergie eingezeichnet. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht der aktuellsten Werte für die Oberflächenbandstruktur von Si(001) am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass, in Analogie zur Austrittsarbeit bei Metallen, für Halbleiter die sogenannte Ionisierungsenergie  $\chi$  definiert ist, die den Abstand zwischen VBM und  $E_{\text{Vak}}$  angibt. Die zur Referenzierung der gemessenen Daten benötigte Fermi-Energie wird als Funktion der Temperatur und der Dotierung berechnet. Zusammen mit einer Diskussion über mögliche Bandverbiegungen in Halbleitern wird dies in Kapitel 3 und 5 eingehender diskutiert.

### 2.2.3 Ladungsträgerdynamik auf Silizium

Bislang wurden die statischen elektronischen Eigenschaften der Si(001)-Oberfläche wie die Lage der Volumen- und Oberflächenbänder betrachtet. Optische Anregungen zum Beispiel in Form eines intensiven Laserstrahls, dessen Energie  $h\nu$  größer als die Bandlücke ist, führen in Halbleitern zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren mit überschüssiger Energie. Die dynamischen Eigenschaften von angeregten Ladungsträgern

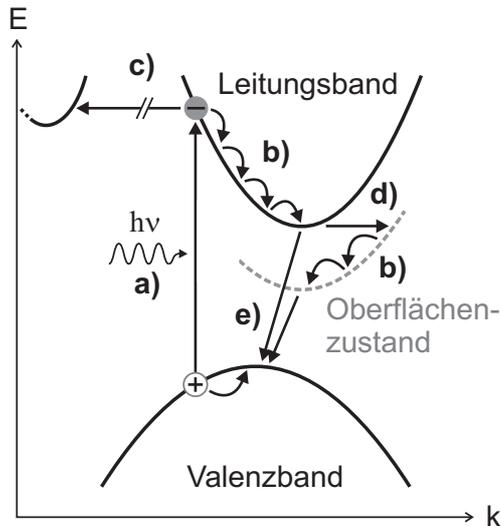
	90 K	300 K	Theorie
	$\chi = 5.40 \pm 0.03$		
VBM	0	0	0
LBM	1.17	1.14	1.17 (1.13)
D <sub>up</sub>	$-0.15 \pm 0.05$	$-0.15 \pm 0.05$	-0.10
D' <sub>up</sub>	$-0.71 \pm 0.10$	-	-0.67
D <sub>down</sub>	$0.65 \pm 0.05$	$0.61 \pm 0.05$	0.57
D' <sub>down</sub>	$1.48 \pm 0.10$	-	1.66
D <sub>down</sub> - X	$0.13 \pm 0.02$	-	0.10
n = 1	-	$4.71 \pm 0.05$	4.79
n = 2	-	-	5.25

**Tabelle 2.2:** Experimentelle und theoretische Daten für die Si(001)-Oberflächenbandstruktur am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt (in eV) [Wei04, Ich07, Ken01, Kut07]. Alle Angaben beziehen sich auf das VBM als Nullpunkt der Energieskala. Die Berechnung der temperaturabhängigen Position des LBM (Größe der Volumenbandlücke) erfolgte nach Referenz [Kir74].

sollen im Folgenden diskutiert werden. Eine weiterführende Übersicht zur Elektrodynamik in Halbleitern geben Haight [Hai95] oder Othonos [Oth98].

In Abbildung 2.12 ist der schematische Verlauf der Energie- und Impulsrelaxation eines heißen Elektronengases nach optischer Anregung (a) gezeigt. Abhängig von der Anregungsdichte befinden sich unmittelbar nach der Anregung die erzeugten Elektronen und das Kristallgitter außerhalb ihres thermischen Gleichgewichts. Ebenfalls abhängig von der Dichte, kommt es typischerweise innerhalb einiger zehn bis hundert Femtosekunden durch Elektron-Elektron-Streuung zu einer Thermalisierung von Energie und Impuls der Ladungsträger. Die Elektronen im Leitungsband können zu diesem Zeitpunkt durch eine Fermi-Verteilung mit einer definierten Temperatur beschrieben werden. Elektronen im Leitungsband oder im Oberflächenzustand können über Emission von optischen Phononen mit kleinem Wellenvektor innerhalb des Bandes zerfallen (Intrabandzerfall (b)) und so Energie und Impuls an das Kristallgitter abgeben. Das sogenannte Zwei-Temperatur-Modell (siehe zum Beispiel Referenz [Ret02]) beschreibt diesen Vorgang, bei dem ein vollständiges Gleichgewicht zwischen beiden Temperaturen meist erst nach mehreren 100 ps erreicht wird. Da in nichtpolaren Halbleitern wie Silizium die Streuprozesse durch die sogenannte Deformations-Potenzial-Streuung<sup>1</sup> (*deformation-potential scattering*) beschrieben werden [Bar50], kommt es ebenfalls zu Phononenemission mit großem Impulsübertrag. Das ermöglicht einem Elektron in angrenzende Täler zu streuen, weshalb man von Interbandstreuung spricht (c). Der Interbandzerfall der Elektronenpopulation aus einem Volumenzustand in einen Oberflächenzustand wird als Volumen-Oberflächen-Streuung oder Oberflächenrekombination bezeichnet (d). Der Zerfall über die Elektron-Phonon-Streuung dauert einige

<sup>1</sup>Eine wichtige Eigenschaft dieses Streumechanismus ist die Unabhängigkeit der Streuwahrscheinlichkeit eines Elektrons mit einem Phonon vom Wellenvektor  $q$  des Phonons. Dies erlaubt auch große Impulsüberträge. Für polare Halbleiter wie GaAs gilt die Fröhlich-Streuung, bei der die Streuwahrscheinlichkeit mit  $1/q^2$  verläuft. Die Erzeugung von Phononen mit großem  $q$  ist hier eher unwahrscheinlich.

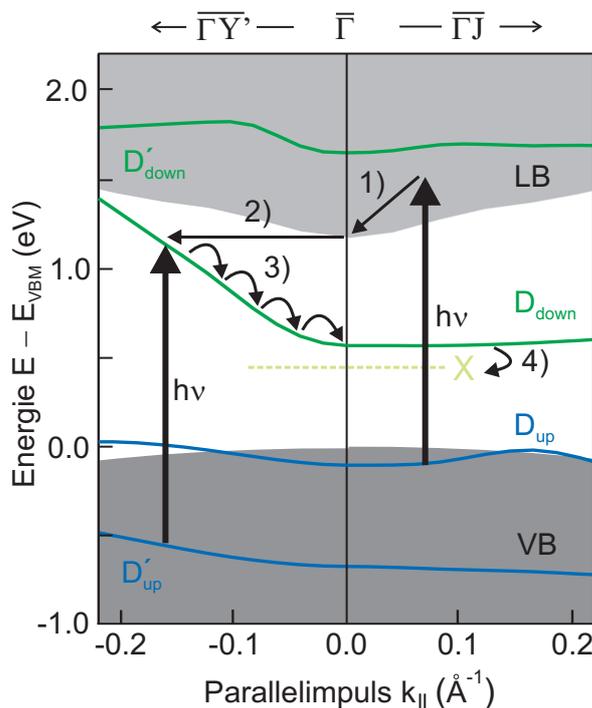


**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung der Elektronendynamik in Halbleitern. **a)** Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares. **b)** Intradbandstreuung. **c)** Interbandstreuung. **d)** Volumen-Oberflächen-Streuung (Oberflächenrekombination). **e)** Elektron-Loch-Rekombination (Auger-Prozess).

Pikosekunden, die Temperaturabhängigkeit ergibt sich wie folgt: Ein Ausfrieren von Phononen bei tiefen Temperaturen führt zu kleineren Streuraten und damit längeren Lebensdauern der angeregten Elektronen [Hai95]. Abhängig von der Ladungsträgerkonzentration kommt es im letzten Relaxationsschritt am jeweiligen Bandboden des tiefsten Energieniveaus in mehreren 100 ps zur Elektron-Loch-Rekombination über einen Auger-Zerfall (e). Zusätzliche Strahlungsübergänge hingegen besitzen Lebensdauern von bis zu mehreren Nanosekunden.

Die Elektronendynamik auf der Si(001)-Oberfläche war in den vergangenen Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Daraus entstand ein detailliertes aber längst nicht vollständiges Bild, welches anhand der Abbildung 2.13 im Wesentlichen skizziert wird. Über das Leitungsbandminimum angeregte Elektronen wurden mit Subpikosekunden Laserpulsen erstmals 1994 untersucht [Gol94]. Goldman *et al.* beobachteten eine Elektron-Elektron-Thermalisierungszeit des angeregten Elektronengases von unter 120 fs. Die heiße Elektronenverteilung zeigt anfangs eine rasche Abkühlung durch Elektron-Phonon-Streuung und eine anschließende Relaxation zum Minimum des Leitungsbandes innerhalb einer Pikosekunde nach Anregung (1). Sjodin *et al.* bestimmen diese Relaxationszeit genauer zu  $\tau_{\text{LBM}} = 240 \pm 30$  fs [Sjo98].

Für die zum Leitungsbandminimum relaxierten Elektronen existiert ein effizienter Zerfallskanal in Form von Interbandstreuung vom Volumen zur Oberfläche [Wei04, Tan03, Tan09]. Elektronen am LBM streuen in  $220 \pm 30$  ps bei 90 K (10 ps bei 300 K) in den stark dispergierenden Zweig des unbesetzten  $D_{\text{down}}$ -Zustandes in  $\overline{\Gamma Y'}$ -Richtung (2). Neben dieser Volumenanregung kann, bei entsprechender Wellenlänge, eine resonant Anregung aus dem besetzten  $D'_{\text{up}}$ -Zustand erfolgen. Lebensdauerermessungen am  $D_{\text{down}}$ -Zustand bei  $k_{\parallel} \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$  zeigen eine extrem kurze Zeitkonstante von 200 fs bei 90 K beziehungsweise 130 fs bei Raumtemperatur, die als Intradband-Streuzeit  $\tau_{\text{intra}}$  interpretiert wird. Fehlende Phononen bei 90 K erklären die längeren Streuzeiten. Volkmann *et al.* ermitteln für die Streuung von angeregten Elektronen im  $D_{\text{down}}$ -Zustand eine Zeitskala von 50 – 250 fs, die den genannten Werten für  $\tau_{\text{intra}}$  entspricht [Voe04]. In Einklang mit diesen Intradband-Streuzeiten erreicht der  $D_{\text{down}}$ -Zustand das Beset-



**Abbildung 2.13:** Elektronendynamik auf Si(001) bei 90 K nach Referenz [Wei04]. Mit einem Laser der Energie  $h\nu$  ins Leitungsband angeregte Ladungsträger relaxieren durch Elektron-Phonon-Streuung über verschiedene Inter- und Intra-bandzerfälle.

zungsmaximum am Bandboden nach  $1.5 \pm 0.2$  ps. Das stimmt mit der Vorstellung überein, dass die Elektronen in einigen Elektron-Phonon-Streuprozessen entlang des dispergierenden Oberflächenbandes zum Bandboden relaxieren (3). Als Streupartner kommen die Oberflächenphononen in Frage, die durch die Kipp- (20 meV) und Streckschwingung (64 meV) des Dimers verursacht werden [Tak99].

Für Elektronen am Boden des  $D_{down}$ -Oberflächenzustandes werden zwei dominante Zerfallskanäle diskutiert. Bei 90 K wird eine Zerfallszeit von  $7.5 \pm 3.5$  ps gemessen, bei Raumtemperatur dagegen eine von 210 ps. Vermutungen gehen dahin, dass die Defektzustände C im unteren Teil der Bandlücke gerade bei Raumtemperatur für einen Großteil des Zerfalls verantwortlich sind. An Defekten lokalisierte Elektronen und Löcher vollführen dabei schnelle Elektron-Loch-Rekombinationen und tragen somit zu einem Abbau der Elektronenpopulation bei. Der exzitonische Zustand X scheint für tiefe Temperaturen einen zusätzlichen Zerfallsweg zu öffnen (4), da Lebensdauermessungen ein Auffüllen des Zustandes X in  $5.0 \pm 2.5$  ps zeigen. Damit laufen der Zerfall des  $D_{down}$  bei 90 K und die Population von X auf der gleichen Zeitskala ab. Der Unterschied in den temperaturabhängigen Zerfallsraten stimmt aufgrund des fehlenden Exzitons bei Raumtemperatur mit dieser Vorstellung überein. Der Zerfall des Exzitons und damit die endgültige Relaxation der Elektronen zurück in das Valenzband wurde mit 80 ns abgeschätzt [Wei04].

Die Entdeckung der ersten Bildpotenzialresonanz durch Kutschera *et al.* rückt auch ihre Dynamik stärker ins Blickfeld. Die mittlere Lebensdauer der  $n = 1$ -Resonanz wurde zu  $10_{-5}^{+15}$  fs bestimmt und zeigt im Vergleich mit zum Beispiel Cu(111) eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten für resonante Bildpotenzialzustände [Kut07].

## Kapitel 3

# Zweiphotonen-Photoemission und der Fano-Effekt

Durch die Einstein'schen Erkenntnisse zum Photoelektrischen Effekt [Ein05] wurde 1905 die Grundlage für die Untersuchungsmethode der Photoemission (PE) geschaffen. Der Photoeffekt beschreibt die Emission von Elektronen aus einer Metalloberfläche mit Austrittsarbeit  $\Phi$ , die mit Licht der Energie  $h\nu \geq \Phi$  bestrahlt wird. Abhängig von der Anfangszustandsenergie  $E_i$  unterhalb des Fermi-Niveaus  $E_F$  verlassen die Elektronen besetzter Zustände den Festkörper mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$

$$E_{\text{kin}} = h\nu - (E_i - E_F) - \Phi . \quad (3.1)$$

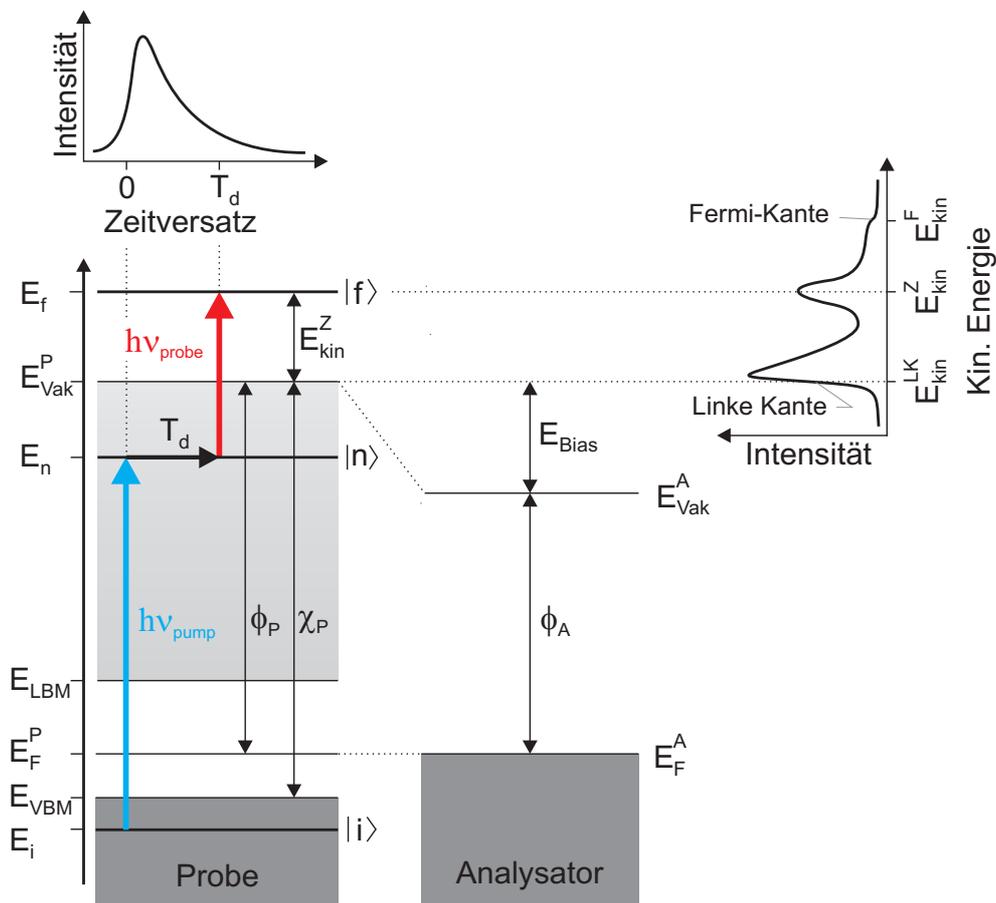
Da der Impuls dieser Elektronen parallel zur Oberfläche eine Erhaltungsgröße ist, kann über die kinetische Energie als Funktion des Emissionswinkels  $\varphi$  die Dispersionsrelation  $E(k_{\parallel})$  bestimmt werden

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \sin \varphi \simeq 0.512 \text{ \AA}^{-1} \text{ eV}^{-1/2} \sqrt{E_{\text{kin}}} \sin \varphi . \quad (3.2)$$

Eine Erweiterung der PE ist die Zweiphotonen-Photoemission (2PPE). In diesem Anrege-Abtast-Verfahren (Pump-Probe-Experiment) wird die Ionisation eines Elektrons durch die Absorption von zwei Photonen verursacht. Dies erlaubt, sowohl besetzte als auch unbesetzte elektronische Zustände zu untersuchen [Wil82, Gie85]. Da die Effizienz dieses Prozesses um 4 - 5 Größenordnungen niedriger ist als die Ionisationswahrscheinlichkeit bei der PE [Wal95], ist der Einsatz von intensiven Ultrakurzpulslasern erforderlich. Neben den notwendigen Leistungsdichten können die kurzen Pulsdauern der Laser ausgenutzt werden, um die Dynamik der unbesetzten Zustände zu studieren. Diese Technik der zeitaufgelösten 2PPE (TR2PPE) kam für die elektronenspektroskopischen Messungen der vorliegenden Arbeit zum Einsatz. Ihr Prinzip soll im ersten Teil dieses Kapitels erläutert werden. Der zweite Teil befasst sich mit der Modellierung der 2PPE mit Hilfe der Optischen Bloch-Gleichungen. Unterkapitel 3.3 gibt eine Übersicht über die entstehenden Interferenzeffekte bei Wechselwirkung eines diskreten Zustandes mit einem Kontinuum, dem sogenannten Fano-Effekt. Im letzten Abschnitt wird durch die Einführung dieser Wechselwirkung in die Optischen Bloch-Gleichungen der Fano-Effekt in die Modellierung der 2PPE integriert.

### 3.1 Das Prinzip der energie- und zeitaufgelösten 2PPE

In der 2PPE (Abbildung 3.1) regt ein erstes Photon der Energie  $h\nu_{\text{pump}}$  ein Elektron aus einem besetzten Anfangszustand  $|i\rangle$  unterhalb der Fermi-Energie in einen unbesetzten Zwischenzustand  $|n\rangle$  oberhalb von  $E_F^P$  an. Mit dem zweiten Photon der Energie  $h\nu_{\text{probe}}$  wird das Elektron aus dem Zwischenzustand in den Endzustand  $|f\rangle$  oberhalb der Vakuumenergie  $E_{\text{Vak}}^P$  photoemittiert und kann dort in einem geeigneten Spektrometer nachgewiesen werden. Typischerweise werden in der 2PPE die Photonenenergien des Anrege- und Abfragepulses kleiner als die Austrittsarbeit  $\Phi_P$  der untersuchten Probe gewählt, um intensive Beiträge der direkten Photoemission zu vermeiden, die das 2PPE-Signal überstrahlen würden.



**Abbildung 3.1:** Prinzip der zeit- und energieaufgelösten 2PPE. Das erste Photon der Energie  $h\nu_{\text{pump}}$  regt Elektronen aus dem besetzten Anfangszustand  $|i\rangle$  in den unbesetzten Zwischenzustand  $|n\rangle$  an. Das abfragende Photon  $h\nu_{\text{probe}}$  hebt das Elektron in den Endzustand  $|f\rangle$ , das Photoemissionsspektrum. Über die Variation des Zeitversatzes  $T_d$  zwischen den Laserpulsen kann die Dynamik des Zwischenzustandes verfolgt werden.

### Energieskalierung in der 2PPE

Zur Bestimmung der Bindungsenergien der untersuchten Zustände sind einige Überlegungen zur Referenzierung der Energieniveaus der Probe relativ zum Analysator notwendig. Das dargestellte Schema zur Energieskalierung für halbleitende Proben in Abbildung 3.1 kann unter der Annahme voll besetzter Zustände bis zur Fermi-Energie für Metalle übernommen werden. Unabhängig vom untersuchten Material wird im Experiment die kinetische Energie photoemittierter Elektronen relativ zum Vakuumniveau des Analysators  $E_{\text{Vak}}^A$  gemessen. Letzteres ist über die Austrittsarbeit  $\Phi_A$  fest mit dem Fermi-Niveau des Analysators  $E_F^A$  verknüpft. Da während einer Messung Probe und Analysator über eine gemeinsame Masse verbunden sind, sind die Fermi-Niveaus ausgeglichen, und es gilt  $E_F^P = E_F^A$ . Die Austrittsarbeit einer metallischen Probe  $\Phi_P$  kann dann mit der entsprechenden Vorspannung  $E_{\text{Bias}} = E_{\text{Vak}}^P - E_{\text{Vak}}^A$  aus der linken Kante<sup>1</sup> des Spektrums bestimmt werden, die hier auf null kinetische Energie gesetzt wird

$$\Phi_P = \Phi_A + E_{\text{Bias}} . \quad (3.3)$$

Die Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_P$  lässt sich im Allgemeinen auch aus der Summe der verwendeten Photonenenergien der Laserpulse und der kinetischen Energie der Fermi-Kante  $E_{\text{kin}}^F$  bestimmen

$$\Phi_P = h\nu_{\text{pump}} + h\nu_{\text{probe}} - E_{\text{kin}}^F . \quad (3.4)$$

Typischerweise ist die Fermi-Energie der Bezugspunkt für die Angabe von Bindungsenergien in Metallen. In Halbleitern dagegen ist die Lage des Fermi-Niveaus von der Dotierung und der Temperatur abhängig und in Photoemissionsspektren nicht sichtbar. Die Energieskala wird daher bei Halbleitern üblicherweise auf das Valenzbandmaximum  $E_{\text{VBM}} = 0$  eV referenziert. Der Abstand vom VBM zur Vakuumenergie wird als Ionisierungsenergie  $\chi_P$  bezeichnet. Für p-dotierte Si(001)-Proben ist eine Bandverbiegung bei ausreichenden Laserleistungen vernachlässigbar [Wei05, Bro04] und es gilt

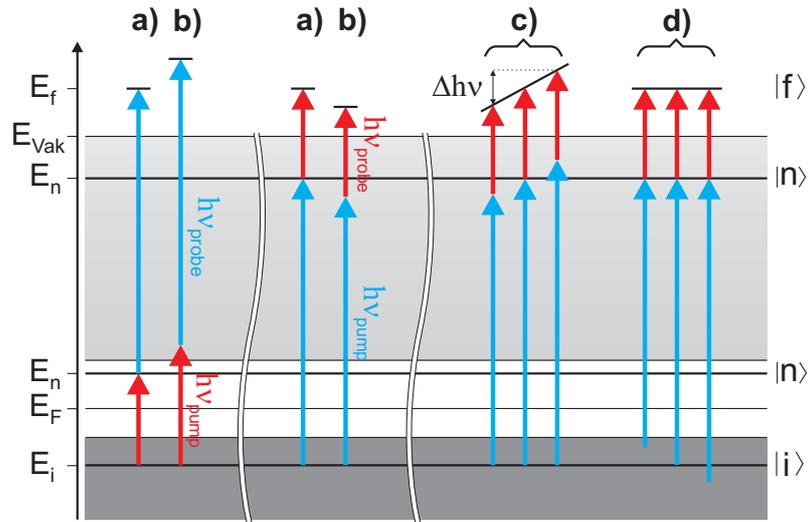
$$\chi_P = \Phi_A + E_{\text{kin}}^{\text{LK}} + E_F^P = \Phi_P + E_F^P . \quad (3.5)$$

Die Lage des Fermi-Niveaus  $E_F^P$  zwischen Valenz- und Leitungsband kann in Abhängigkeit von der Dotierung und der Temperatur berechnet werden (siehe Anhang C).

Die Bestimmung der Bindungsenergien erfordert zusätzlich die Kenntnis darüber, ob es sich bei dem detektierten Zustand mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}^Z$  um einen Anfangs- oder Zwischenzustand handelt, und mit welchem der beiden Laserpulse der Zustand populierte wird. In Abbildung 3.2 sind einige der vielfältigen Anregungsszenarien eines 2PPE-Prozesses dargestellt, wobei  $|i\rangle$  und  $|n\rangle$  Oberflächenzustände darstellen, die keine Dispersion senkrecht zur Oberfläche besitzen.

**a) Resonante Anregung eines Zwischenzustandes:** Die Photonenenergie des anregenden Laserpulses entspricht exakt dem energetischen Abstand des Anfangs- und Zwischenzustandes  $E_i - E_n = h\nu_{\text{pump}}$ . Die beobachtete Intensität des Zwischenzustandes im Fall resonanter Anregung ist typischerweise überhöht.

<sup>1</sup>Die linke oder auch sekundäre Kante wird bei Metallen größtenteils von gestreuten Sekundärelektronen gebildet, die gerade genügend Energie besitzen, um die Probe zu verlassen.



**Abbildung 3.2:** Mögliche Anregungsmechanismen in der 2PPE. Graue Bereiche stellen Volumenzustände dar. Durch Variation der Photonenenergie des Anrege- beziehungsweise Abfragepulses ist die Bestimmung von Anfangs- und Zwischenzuständen möglich.

- b) Nicht-resonante Anregung des Anfangszustandes:** Die Anregungsenergie ist kleiner oder größer als der energetische Abstand der Zustände  $|i\rangle$  und  $|n\rangle$ , also  $E_i - E_n \neq h\nu_{\text{pump}}$ . Im Fall fehlender Dephasierung (siehe Kapitel 3.2) wird nur der Anfangszustand in den Spektren durch simultane Absorption von Anrege- und Abfragepuls sichtbar.
- c) Bestimmung von Oberflächen-Anfangszuständen:** Die Variation der Anregungsenergie hat eine Verschiebung des nicht-resonant angeregten Anfangszustandes zur Folge, die linear von  $\Delta h\nu_{\text{pump}}$  abhängt. Gleiches gilt bei Variation der Energie des Abfragepulses.
- d) Bestimmung von Zwischenzuständen:** Durch Übergänge aus dem Kontinuum von Volumenzuständen ist eine zu  $|i\rangle$  nicht-resonante Population des Zwischenzustandes möglich. Der Beitrag von  $|n\rangle$  wird sich im 2PPE-Spektrum durch Variation der Anregungsenergie nicht verschieben. Eine weitere Möglichkeit zur nicht-resonanten Anregung des Zwischenzustandes durch Dephasierung wird später behandelt, führt aber ebenfalls zum gerade beschriebenen Verhalten.

Die Variation der Anregungs- beziehungsweise Abfrageenergie der beteiligten Laserpulse erlaubt demnach die Identifikation des Anfangs- und des Zwischenzustandes. Die Bindungsenergien für  $|i\rangle$  und  $|n\rangle$  berechnen sich bezüglich der Fermi-Energie beziehungsweise bezüglich des VBM nach

$$E_i = \Phi_P + E_{\text{kin}}^Z - (h\nu_{\text{pump}} + h\nu_{\text{probe}}) \quad (3.6)$$

$$E_n = \Phi_P + E_{\text{kin}}^Z - h\nu_{\text{probe}} \cdot \quad (3.7)$$

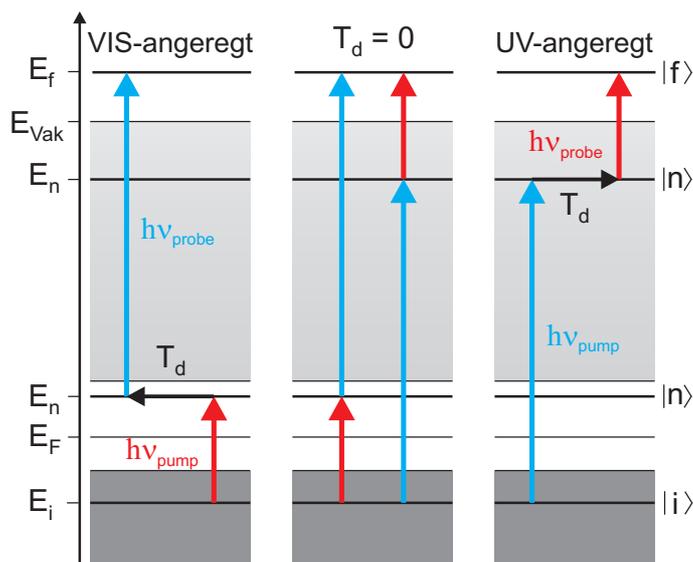
### Zeitauflösung: *time-resolved* 2PPE (TR2PPE)

Durch den Einsatz von ultrakurzen Laserpulsen mit einigen zehn Femtosekunden Pulsdauer kann die Elektronendynamik der unbesetzten Zustände in der zeitaufgelösten 2PPE verfolgt werden. Dazu wird ein zeitlicher Versatz  $T_d$  zwischen Anregungs- und Abfragepuls eingeführt und die Intensität photoemittierter Elektronen als Funktion des Zeitversatzes aufgenommen. Das anregende Photon hebt ein Elektron in den Zwischenzustand, von wo es nach der Zeit  $T_d$  vom abfragenden Puls in den Endzustand photoemittiert wird. Üblicherweise erfolgt die Messung und Darstellung eines TR2PPE-Spektrums mit positiven und negativen Zeitversätzen. In den hier durchgeführten Experimenten wird für negative Zeiten  $T_d$  die Dynamik von VIS-angeregten Zwischenzuständen zugänglich. Ein positiver Zeitversatz bedeutet eine Anregung mit UV-Pulsen. Auf die Notation mit negativen Zeiten  $T_d$  wird in dieser Arbeit jedoch größtenteils verzichtet. Zur Einhaltung der Eindeutigkeit erfolgt stattdessen jeweils die Angabe, ob es sich um UV- oder VIS-angeregte Prozesse handelt.

Die Überschreitung des Zeitnullpunktes  $T_d = 0$  bedeutet die Umkehrung der Pulsfolge, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Richtung, in die der Zerfall der Population des Zwischenzustandes beobachtet wird, gibt Aufschluss über den anregenden beziehungsweise abfragenden Puls. Aus der Asymmetrie des Zerfallssignals kann so die energetische Lage von  $|n\rangle$  bestimmt werden. Die nicht-resonante Anregung eines besetzten Anfangszustandes (Abbildung 3.2b) erlaubt die Messung der Kreuzkorrelierten  $\tau_{\text{KK}}$ , die der Faltung der beiden Laserpulse entspricht. Ist die Länge eines Pulses bekannt, kann für Gauß-förmige Pulse und hinreichend nicht-resonante Anregung über Gleichung (3.8) die Länge des zweiten Pulses berechnet werden

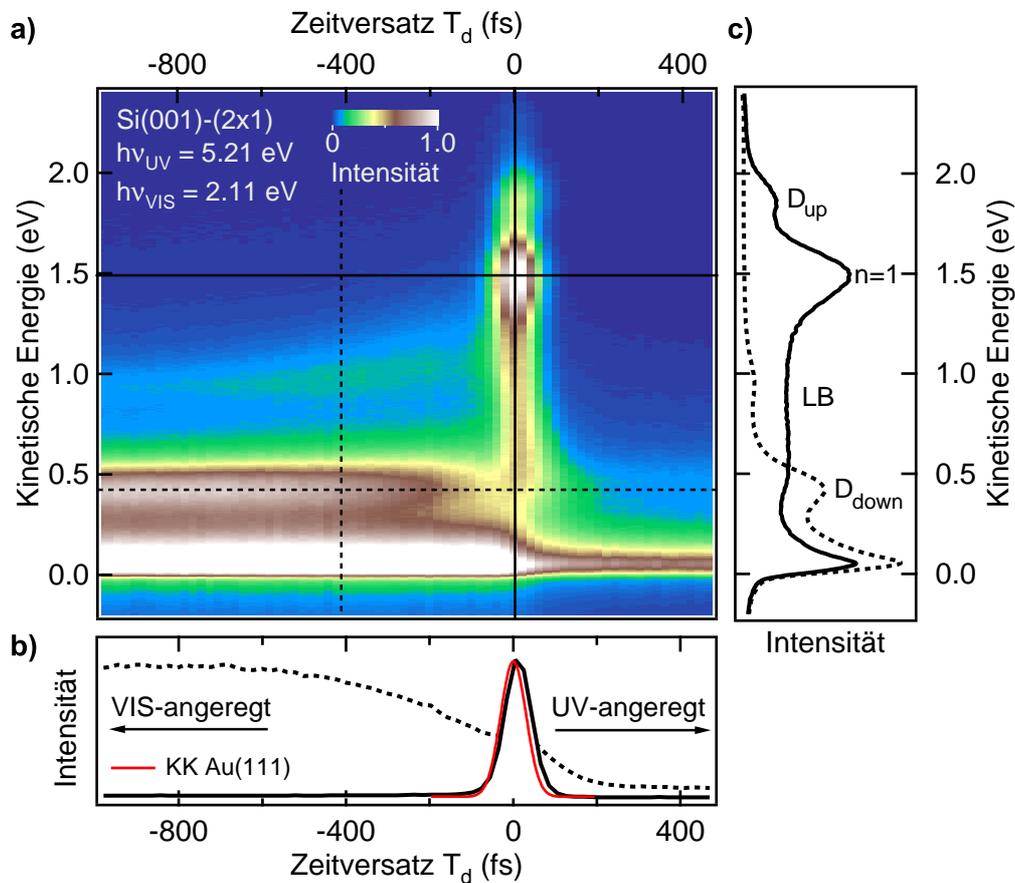
$$\tau_{\text{KK}}^2 = \tau_{\text{pump}}^2 + \tau_{\text{probe}}^2 \quad (3.8)$$

Abbildung 3.4a zeigt ein typisches TR2PPE-Spektrum der Si(001)-Oberfläche. Auf der horizontalen Achse ist der Zeitversatz  $T_d$  zwischen den beiden Pulsen aufgetra-



**Abbildung 3.3:** Schema der zeitaufgelösten 2PPE. In Abhängigkeit des Zeitversatzes  $T_d$  zwischen beiden Laserpulsen kann die Dynamik von UV- oder VIS-angeregten Zwischenzuständen  $|n\rangle$  beobachtet werden.

gen, in vertikaler Richtung die kinetische Energie der emittierten Elektronen<sup>1</sup>. Schnitte entlang der Zeit- und Energieachse erzeugen Kurven der Intensität als Funktion des Zeitversatzes (b) oder als Funktion der kinetischen Energie (c). Letztere zeigen die linke Kante und unterschiedlich angeregte und abgefragte Zustände. Die Gauß-förmige Intensitätsverteilung auf der Zeitachse (rote Kurve) entspricht der Kreuzkorrelierten gemessen am besetzten Anfangszustand  $n = 0$  auf einer Au(111)-Oberfläche mit  $\tau_{\text{KK}} = 72$  fs. Der Versatz der annähernd Gauß-förmigen Kurve der  $n = 1$ -Bildpotenzialresonanz um circa 12 fs zu positiven Zeiten (Anregung mit UV-Pulsen) entspricht der Lebensdauer dieser Resonanz [Her96]. Der Zwischenzustand  $D_{\text{down}}$  wird nach Anregung mit VIS-Pulsen verzögert populiert.



**Abbildung 3.4:** a) TR2PPE-Spektrum der Si(001)-Oberfläche als Funktion des Zeitversatzes und der kinetischen Energie. Für  $T_d = 0$  fs erreichen die Pulse gleichzeitig die Probe, und der Anfangszustand  $D_{\text{up}}$  und der Zwischenzustand  $n = 1$  sind sichtbar c). Das asymmetrische Zerfallssignal des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes b) erlaubt die Bestimmung des anregenden Pulses und damit die Berechnung der Bindungsenergie des unbesetzten *dangling bond*-Zustandes.

<sup>1</sup>Wie diskutiert, wird bei Halbleitern üblicherweise das VBM als Nullpunkt der Energieskala genutzt. Im Fall von Bindungsenergien wird davon im Laufe der Arbeit weiterhin Gebrauch gemacht. Kinetische Energien beziehen sich auf die linke Kante mit  $E_{\text{kin}} = 0$  eV, das heißt das Vakuumniveau der Probe.

### 3.2 Modellierung der 2PPE: Die Optischen Bloch-Gleichungen

In der bisherigen Beschreibung des 2PPE-Prozesses wurden die Möglichkeiten zur Bestimmung der Bindungsenergien beteiligter Zustände aufgezeigt. Die Anrege-Abfrage-Charakteristik in Verbindung mit ultrakurzen Laserpulsen verschiedener Wellenlänge erlaubt die Differenzierung des Anregungsschemas und die Verfolgung der Elektronendynamik auf der Femtosekunden-Zeitskala. Da die Lebensdauer der zu untersuchenden Bildpotenzialresonanzen zum Teil beträchtlich kürzer ist als die Dauer der verwendeten Laserpulse, ändert sich die Besetzung eines angeregten Zustandes, während sie abgefragt wird. Des Weiteren werden Elektronen im Allgemeinen nicht-resonant aus einem Anfangszustand  $|i\rangle$  in die diskreten Zwischenzustände  $|n\rangle = |1\rangle, |2\rangle, \dots, |N\rangle$  angeregt. Vernachlässigt man die Anregung aus Volumenzuständen, kann dieser scheinbare Widerspruch nur anhand von Dephasierungseffekten verstanden werden.

In einem 2PPE-Prozess erzeugen die elektrischen Felder der Laserpulse eine kohärente Überlagerung aller Eigenzustände  $|k\rangle$ , die durch die Linearkombination

$$|\Psi\rangle = \sum_{k \in \{i,n,f\}} a_k(t) |k\rangle \quad (3.9)$$

beschrieben werden kann [Blu96]. Das Betragsquadrat der Besetzungsamplitude  $a_k(t)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, das System im Zustand  $|k\rangle$  vorzufinden. Durch Dephasierung infolge quasi-elastischer Streuung zerfällt diese Linearkombination in eine inkohärente Mischung der Eigenzustände, was einer tatsächlichen Besetzung des Zwischenzustandes entspricht. Das Konzept der Wellenfunktionen muss in diesem Fall durch den Dichtematrixformalismus ersetzt werden. Ein System mit der Wahrscheinlichkeit  $p_j$  im Zustand  $|\Psi_j\rangle$  vorzufinden, ist durch den Dichteoperator  $\rho$  mit den Matrixelementen  $\rho_{kl}$  gegeben

$$\rho = \sum_j p_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \quad \rho_{kl} = \langle k | \rho | l \rangle . \quad (3.10)$$

In der Dichtematrix geben die Diagonalelemente  $\rho_{kk}$  die Besetzungswahrscheinlichkeit, also die Population des Zustandes  $|k\rangle$  an. Kohärenzen zwischen zwei Zuständen  $|k\rangle$  und  $|l\rangle$  sind durch die Nebendiagonalelemente  $\rho_{kl} = \rho_{lk}^*$  gegeben. Sie beschreiben die laserinduzierte Kopplung zwischen den Zuständen, das heißt die Polarisation des Übergangs von  $|k\rangle$  nach  $|l\rangle$ .

Dissipative Prozesse, die zur Dephasierung und zum Zerfall eines angeregten Zustandes führen können, entstehen durch die Ankopplung des quantenmechanischen Systems an die Umgebung (offenes System). Diese Ankopplung wird im mathematischen Rahmen der quantendynamischen Halbgruppen eingeführt, die erstmals von Lindblad vorgestellt wurden [Lin76]. Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators eines offenen Systems ist in allgemeinsten Form durch die sogenannte *master*-Gleichung in Lindblad-Form, oder kurz Lindblad-Gleichung, gegeben [Har06, Blu96]

$$\dot{\rho}_{kl} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho]_{kl} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( 2a_{kl}\rho_{kl}a_{kl}^\dagger - a_{kl}^\dagger a_{kl}\rho_{kl} - \rho_{kl}a_{kl}^\dagger a_{kl} \right) . \quad (3.11)$$

Dabei ist  $H$  der Hamilton-Operator des gesamten Systems, die Operatoren  $a_{kl}$  und  $a_{kl}^\dagger$  beschreiben die Wechselwirkung des Systems mit der Umgebung. Die Konkretisierung des zweiten, dissipativen Terms in (3.11) erfolgt über phänomenologische Annahmen zu den möglichen Prozessen eines offenen Systems. Zum Beispiel führt spontaner Zerfall mit der Rate  $\Gamma_k$  zu einer exponentiellen Abnahme der Besetzung  $\rho_{kk}$  eines angeregten Zwischenzustandes. Die zugehörige Lebensdauer beträgt  $\tau_k = \hbar/\Gamma_k$ . Ein Wiederauffüllen des Zustandes  $|k\rangle$  aus Zustand  $|l\rangle$  wird mit  $\Gamma_{kl}$  dargestellt. Der Verlust der Kohärenz (Dephasierung) zwischen zwei Zuständen wird mit

$$\gamma_{kl} = \frac{1}{2} (\Gamma_k + \Gamma_l) + \Gamma_{kl}^* \quad (3.12)$$

berücksichtigt. Da inelastischer Zerfall eines Zustandes immer auch zur Dephasierung führt, tragen  $\Gamma_k$  und  $\Gamma_l$  ebenfalls zu  $\gamma_{kl}$  bei. Der zweite Term wird reine Dephasierungsrate  $\Gamma_{kl}^*$  genannt und ist die Folge quasi-elastischer Streuprozesse. Die reine Dephasierung ändert dabei nicht die Population eines Zustandes. Nach diesen Überlegungen kommt als Operator  $a_{kl}$  in (3.11) beispielsweise ein Absteigeoperator in Frage [Har06], der zum Übergang zurück in den Anfangszustand führt. Unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen erhält man die Matrixelemente der zeitlichen Entwicklung des Dichteoperators

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{kl} &= -\frac{i}{\hbar} [H_0 + H_L, \rho]_{kl} - \gamma_{kl} \rho_{kl} && \text{für } k \neq l \\ \dot{\rho}_{kk} &= -\frac{i}{\hbar} [H_0 + H_L, \rho]_{kk} + \sum_l \Gamma_{kl} \rho_{ll} - \Gamma_k \rho_{kk} . \end{aligned} \quad (3.13)$$

Gleichung (3.13) wird als Liouville-von Neumann-Gleichung im Dichtematrix-Formalismus bezeichnet [Blu96, Her96, Wol99, Bog02, Wei02]. Der Hamilton-Operator setzt sich aus dem Hamilton-Operator  $H_0$  des ungestörten Systems mit  $H_0 |k\rangle = E_k |k\rangle$  und dem Wechselwirkungsoperator  $H_L$  des elektrischen Feldes der Laserpulse  $\mathcal{E}(r, t)$  in Dipolnäherung

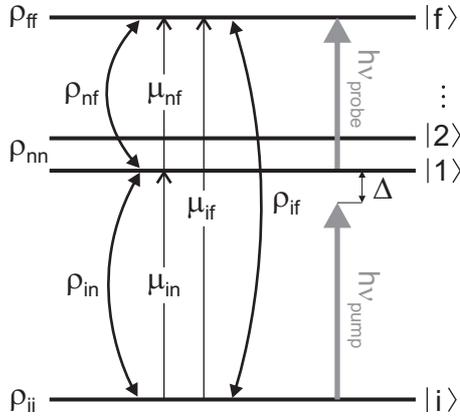
$$\begin{aligned} \mathcal{E}(t) &= \mathcal{E}_{\text{pump}}(t) + \mathcal{E}_{\text{probe}}(t - T_d) \\ &= \epsilon_{\text{pump}} \mathcal{E}_{\text{pump}}(t) \cos(\omega_{\text{pump}} t) + \epsilon_{\text{probe}} \mathcal{E}_{\text{probe}}(t - T_d) \cos(\omega_{\text{probe}}(t - T_d)) \end{aligned} \quad (3.14)$$

zusammen. Für den Wechselwirkungsoperator ergibt sich

$$\begin{aligned} H_L &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathcal{E}(t) \\ &= \sum_n |i\rangle p_a \langle n| + |n\rangle p_b \langle f| + \text{h.c.} . \end{aligned} \quad (3.15)$$

Der Dipoloperator  $\boldsymbol{\mu}$  beschreibt die Kopplungsstärke zwischen zwei Zuständen,  $\epsilon$  den Polarisationsvektor und  $\mathcal{E}(t)$  die Einhüllende des Pulses. Die Frequenzen der beteiligten Pulse sind  $\omega_{\text{pump}}$  und  $\omega_{\text{probe}}$ . Weiterhin wurden in Gleichung (3.15) folgende Abkürzungen eingeführt

$$\begin{aligned} p_n^a &:= \mathcal{E}_{\text{pump}}(t) \langle i | \boldsymbol{\mu}_{in} | n \rangle \\ p_n^b &:= \mathcal{E}_{\text{probe}}(t - T_d) \langle n | \boldsymbol{\mu}_{nf} | f \rangle . \end{aligned} \quad (3.16)$$



**Abbildung 3.5:** Modell zur Beschreibung des 2PPE-Prozesses mit mehreren Zwischenzuständen  $|n\rangle$ . Die Laserpulse erzeugen ein Dipolmatrixelement  $\mu_{kl}$ . Die induzierte Polarisation  $\rho_{kl}$  führt bei nicht-resonanter Anregung und vorhandener Dephasierung zur Population  $\rho_{kk}$ .

Damit wird angenommen, dass der anregende Puls nur Übergänge zwischen  $|i\rangle$  und  $|n\rangle$  vermittelt und der abfragende Puls nur Übergänge zwischen  $|n\rangle$  und  $|f\rangle$  erlaubt. Das Dipolmatrixelement  $\mu_{if}$  ist identisch null (Abbildung 3.5). Nach Referenz [Kla01] verhalten sich die Übergangsmatrixelemente für Bildpotenzialzustände wie

$$\langle i | \mu_{in} | n \rangle \propto \langle n | \mu_{nf} | f \rangle \propto (n + a)^{-\frac{3}{2}}. \quad (3.17)$$

Bei der Anregung mit Laserpulsen einer bestimmten Energie wird es im Allgemeinen zu der anfangs erwähnten nicht-resonanten Anregung zwischen zwei Zuständen kommen. Zur Beschreibung führt man eine Verstimmung (*detuning*)  $\Delta$  der Laserfrequenzen relativ zum energetischen Abstand  $E_k - E_l$  zweier Zustände ein. Für die Notation gilt ab hier  $n, m, k \in \{1, 2, \dots, N\}$ .  $i$  und  $f$  stehen weiterhin für den Anfangs- beziehungsweise den Endzustand

$$\begin{aligned} \Delta_n^a &= \hbar\omega_{\text{pump}} - (E_n - E_i) \\ \Delta_n^b &= \hbar\omega_{\text{probe}} - (E_f - E_n) \\ \Delta^{ab} &= \Delta^a + \Delta^b = \hbar\omega_{\text{pump}} + \hbar\omega_{\text{probe}} - (E_f - E_i). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Für den Fall, dass die Verstimmung klein gegen die Resonanzfrequenz ist, kann die *rotating wave approximation* angewendet werden [Blu96]. Dabei werden die schnell oszillierenden Terme  $\exp(i2\omega t)$  vernachlässigt, und der Laserpuls kann durch seine Einhüllende  $\mathcal{E}(t)$  beschrieben werden. Mit Einführung neuer Größen

$$\begin{aligned} \rho_{in}^{(1)} &= e^{-i\omega_{\text{pump}}t} \rho_{in} \\ \rho_{nf}^{(2)} &= e^{-i\omega_{\text{probe}}t} \rho_{nf} \\ \rho_{if}^{(3)} &= e^{-i(\omega_{\text{pump}} + \omega_{\text{probe}})t} \rho_{if} \end{aligned} \quad (3.19)$$

können die Differentialgleichungen (3.13) umgeschrieben werden, und man erhält die **Optischen Bloch-Gleichungen**

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{ii} &= +\frac{1}{\hbar} \sum_n \text{Im} \left( p_n^{a*} \rho_{in}^{(1)} \right) \\
\dot{\rho}_{mn} &= +\frac{i}{2\hbar} \left( p_m^{a*} \rho_{in}^{(1)} - p_n^a \rho_{im}^{(1)*} \right) - \frac{i}{2\hbar} \left( p_n^{b*} \rho_{mf}^{(2)} - p_m^b \rho_{nf}^{(2)*} \right) - \gamma_{mn} \rho_{mn} \quad \text{für } m \neq n \\
\dot{\rho}_{nn} &= -\frac{1}{\hbar} \text{Im} \left( p_n^{a*} \rho_{in}^{(1)} \right) + \frac{1}{\hbar} \text{Im} \left( p_n^{b*} \rho_{nf}^{(2)} \right) - \Gamma_{nn} \rho_{nn} + \sum_k \Gamma_{nk} \rho_{kk} \\
\dot{\rho}_{ff} &= -\frac{1}{\hbar} \sum_n \text{Im} \left( p_n^{b*} \rho_{nf}^{(2)} \right) \\
\dot{\rho}_{in}^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \Delta_n^a \rho_{in}^{(1)} - \frac{i}{2\hbar} p_n^{b*} \rho_{if}^{(3)} - \frac{i}{2\hbar} \left( p_n^a \rho_{ii} - \sum_k p_k^a \rho_{kn} \right) - \rho_{in}^{(1)} \left( \frac{\Gamma_n}{2} + \Gamma_{in}^* \right) \\
\dot{\rho}_{nf}^{(2)} &= -\frac{i}{\hbar} \Delta_n^b \rho_{nf}^{(2)} + \frac{i}{2\hbar} p_n^{a*} \rho_{if}^{(3)} - \frac{i}{2\hbar} \left( \sum_k p_k^b \rho_{nk} - p_n^b \rho_{ff} \right) - \rho_{nf}^{(2)} \left( \frac{\Gamma_n}{2} + \Gamma_{nf}^* \right) \\
\dot{\rho}_{if}^{(3)} &= -\frac{i}{\hbar} \Delta^{ab} \rho_{if}^{(3)} + \frac{i}{2\hbar} \sum_k \left( p_k^a \rho_{kf}^{(2)} - p_k^b \rho_{ik}^{(1)} \right) - \rho_{if}^{(3)} \Gamma_{if}^* .
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Mit diesen Differentialgleichungen ist man in der Lage, energie- und zeitaufgelöste 2PPE-Spektren numerisch zu simulieren [Bog02]. Dazu wird die Besetzung des Endzustandes  $\rho_{ff}$  als Funktion des Zeitversatzes  $T_d$  oder der Verstimmung  $\Delta$  der Laserpulse berechnet. Die weiterführende Diskussion zu den Auswirkungen der Optischen Bloch-Gleichungen wird an den entsprechenden Stellen der folgenden Kapitel gegeben.

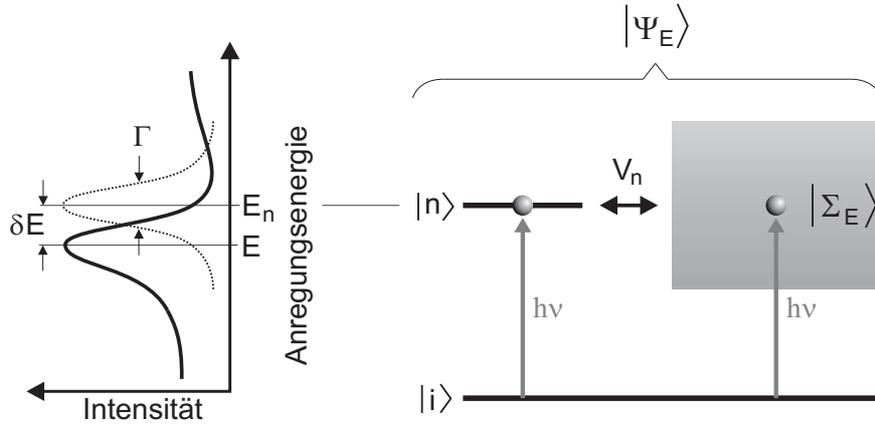
### 3.3 Resonanzlinienprofile: Der Fano-Effekt

In seiner Arbeit aus dem Jahr 1961 beschreibt Fano die auftretenden Interferenzeffekte bei Wechselwirkung eines diskreten Zustandes mit einem Kontinuum von Zuständen [Fan61]. Die unter dem Begriff Fano-Effekt bekannt gewordene Interaktion von quantenmechanischen Zuständen wurde experimentell an einer Vielzahl unterschiedlichster Systeme nachgewiesen [Che91, Fai97, Wei97]. Selbst konkrete Anwendungsideen wurden vorgestellt [Har89]. Das Prinzip des Fano-Effektes und dessen Auswirkungen auf Intensitätsprofile in Absorptionsspektren sollen hier in Anlehnung an Referenz [Fan61] zusammengefasst werden.

Eröffnet die Kopplung  $V_n$  an ein Kontinuum  $|\Sigma_E\rangle$  den einzig möglichen Zerfallskanal eines Zustandes  $|n\rangle$ , entspricht die Lorentz-förmige Linienbreite  $\Gamma$  des Zustandes der Lebensdauer

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} = \frac{658 \text{ meV} \cdot \text{fs}}{\Gamma} \tag{3.21}$$

(Abbildung 3.6). Sobald Übergänge aus dem Grundzustand in das Kontinuum eine vergleichbare Größenordnung haben wie Übergänge in den diskreten Zustand, weist



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des Fano-Effektes. Koppelt ein diskreter Zustand  $|n\rangle$  an ein Kontinuum  $|\Sigma_E\rangle$  können bei vergleichbarer Anregungswahrscheinlichkeit aus dem Anfangszustand  $|i\rangle$  Interferenzen entstehen. Diese äußern sich in Form asymmetrischer Intensitätsprofile und eines Versatzes  $\delta E$  des Resonanzmaximums.

das Resonanzlinienprofil als Funktion der Anregungsenergie Asymmetrien auf. Zusätzlich verschiebt sich das Maximum des Intensitätsprofils um einen Betrag  $\delta E$ . Interferenzeffekte dieser Art treten immer dann auf, wenn ein Endzustand auf mindestens zwei nicht unterscheidbaren Wegen erreicht werden kann. Einer der beiden Wege muss dabei über eine Resonanz führen. Die theoretische Beschreibung dieses Effekts erfordert zunächst die Definition der Energieeigenwerte beziehungsweise des energieabhängigen Kopplungsparameters  $V_n$

$$\langle n|H|n\rangle = E_n \quad (3.22a)$$

$$\langle \Sigma_{E'}|H|n\rangle = V_n \quad (3.22b)$$

$$\langle \Sigma_{E''}|H|\Sigma_{E'}\rangle = E'\delta(E'' - E'). \quad (3.22c)$$

Aus Normalisierungsgründen besitzt  $|V_n|^2$  die Einheit einer Energie. Der gesuchte Eigenvektor ist die kohärente Überlagerung des diskreten Zustandes mit dem Kontinuum

$$|\Psi_E\rangle = a|n\rangle + \int b_{E'}|\Sigma_{E'}\rangle dE'. \quad (3.23)$$

Nach Referenz [Fan61] kann das Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude  $a$  ermittelt werden

$$|a|^2 = \frac{|V_n|^2}{[E - E_n - \delta E]^2 + \pi^2|V_n|^4}, \quad (3.24)$$

mit  $\delta E$  als Verschiebung des Resonanzmaximums. Gleichung (3.24) zeigt, dass das Profil des reinen Zustandes  $|n\rangle$  durch eine Lorentz-förmige Resonanzkurve der Breite  $\Gamma = 2\pi|V_n|^2$  beschrieben werden kann.

Um den Zustand  $|\Psi_E\rangle$  aus dem Grundzustand  $|i\rangle$  anzuregen, bedarf es eines entsprechenden Übergangsoperators  $T$ . Die Amplitude der Übergangswahrscheinlichkeit, die im Bloch-Bild als Polarisation zwischen zwei Zuständen verstanden werden kann, ist dann durch das Matrixelement

$$\begin{aligned}\langle\Psi_E|T|i\rangle &= \frac{1}{\pi V_n} \langle n|T|i\rangle \sin\Delta(E) \\ &+ \frac{1}{\pi V_n} \wp \int dE' \frac{V_n \langle\Sigma_{E'}|T|i\rangle}{E-E'} \sin\Delta(E) - \langle\Sigma_E|T|i\rangle \cos\Delta(E) \\ &= \frac{1}{\pi V_n} \langle\Phi|T|i\rangle \sin\Delta(E) - \langle\Sigma_{E'}|T|i\rangle \cos\Delta(E)\end{aligned}\quad (3.25)$$

gegeben. Der Zustand  $|\Phi\rangle$  repräsentiert den diskreten Zustand mit einer Beimischung aus Kontinuumszuständen

$$|\Phi\rangle = |n\rangle + \wp \int dE' \frac{V_n |\Sigma_{E'}\rangle}{E-E'}, \quad (3.26)$$

wobei  $\wp$  vor dem Integralzeichen für *principal part* oder *Cauchy'scher Hauptwert* steht und auch im Fall von Singularitäten eine Lösung des Integrals erlaubt.

$$\Delta(E) = -\arctan \frac{\pi|V_n|^2}{E-E_n-\delta E} \quad (3.27)$$

ist die Phasenverschiebung zwischen  $|n\rangle$  und  $|\Sigma_E\rangle$ , die beim Durchlaufen der Resonanz bei  $E = E_n + \delta E$  einen Phasensprung von  $\pi$  erfährt<sup>1</sup> und so zur Variation von  $\langle\Psi_E|T|i\rangle$  führt. Da  $\sin\Delta(E)$  und  $\cos\Delta(E)$  gerade beziehungsweise ungerade Funktionen von  $E - E_n - \delta E$  sind, interferieren die Beiträge  $\langle\Phi|T|i\rangle$  und  $\langle\Sigma_E|T|i\rangle$  mit entgegengesetzter Phase auf den beiden Seiten der Resonanz. Das führt in Abhängigkeit der gegebenen Phasenbeziehung zur Auslöschung oder zur Addition der Intensitäten vor beziehungsweise nach der Resonanz (siehe Abbildung 3.7).

Der sogenannte Fano-Parameter  $q$  ist über

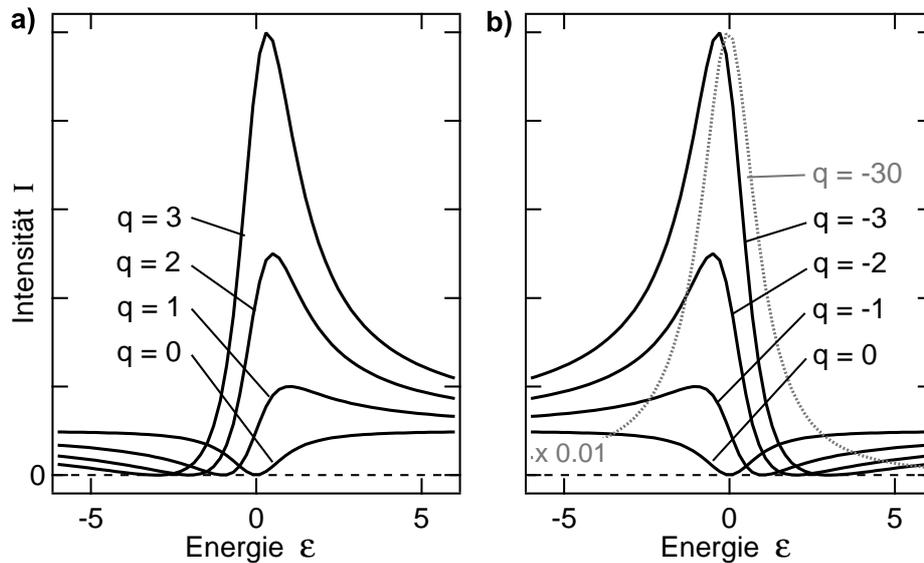
$$q = \frac{\langle\Phi|T|i\rangle}{\pi V_n \langle\Sigma_E|T|i\rangle} \quad (3.28)$$

definiert und beschreibt die Kopplungsstärke beziehungsweise das Verhältnis zwischen Kontinuumsamplitude und Resonanzamplitude. Er ist damit ein Maß für die Ankopplung des Laserfeldes an die beteiligten Zustände. Mit dieser Definition ergibt sich das Verhältnis der Betragsquadrate der Übergangswahrscheinlichkeiten<sup>2</sup> via diskretem Zustand und Kontinuumszuständen zu

$$I = \frac{|\langle\Psi_E|T|i\rangle|^2}{|\langle\Sigma_E|T|i\rangle|^2} = \frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} \quad \text{mit} \quad \epsilon = \frac{E-E_n-\delta E}{\pi|V_n|^2} = \frac{E-E_n-\delta E}{\frac{1}{2}\Gamma}. \quad (3.29)$$

<sup>1</sup>Ein analoges Beispiel stellt der klassische harmonische Oszillator mit externer Kraft und Dämpfung dar. Die Oszillationsamplitude sowie die Phase sind eine Funktion der Energie, wobei die Phase in Resonanz einen Sprung um  $\pi$  vollführt. Je nach Stärke der Dämpfung (= Ankopplung an das Volumen bei Fano) ergibt sich ein verschobenes Amplitudenmaximum.

<sup>2</sup>Das Betragsquadrat der Übergangswahrscheinlichkeit entspricht im Bloch-Bild der Population eines Zustandes.



**Abbildung 3.7:** Fano-Profilen für verschiedene **a)** positive und **b)** negative Werte des Fano-Parameters  $q$ . Aufgetragen ist das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten als Funktion der reduzierten Energie. Für große Werte von  $q$  verschwinden die Interferenzeffekte.

Dieses Verhältnis entspricht der gemessenen Intensität  $I$  als Funktion der reduzierten Energie  $\epsilon$ , die wiederum ein Maß für die Wechselwirkung  $V$  zwischen den Zuständen darstellt. Die resultierenden Resonanzlinienprofile werden auch als Fano-Profilen bezeichnet. Abbildung 3.7 zeigt die berechneten Linienformen nach Gleichung (3.29) für unterschiedliche Vorzeichen und Werte von  $q$ . Für positive  $q$  erreicht die Intensität  $I$  das Maximum nach der Resonanzposition des ungestörten Systems, für negative Fano-Parameter davor. Im Fall von  $q = 0$  wird ein symmetrischer Einbruch der Intensität beobachtet. Große Werte wie  $q = -30$  (Abbildung 3.7b) können zwei Ursachen haben. Aus Gleichung (3.28) wird ersichtlich, dass zum einen die  $q$ -Werte bei verschwindender Kopplung  $V_n$  anwachsen können. Zum anderen führt eine vernachlässigbare Anregung ins Kontinuum ebenfalls zu großen Werten von  $q$ . In beiden Fällen wird eine deutliche Abschwächung bis Auslöschung der Interferenzeffekte beobachtet, und das Linienprofil zeigt einen Lorentz-förmigen Verlauf.

### 3.4 Fano-artige Wechselwirkung im Modell der 2PPE

Die Auswirkungen von Zerfalls- und Dephasierungseffekten auf die Dynamik und die Linienprofile in einem 2PPE-Prozess können erfolgreich mit den in Kapitel 3.2 eingeführten Optischen Bloch-Gleichungen beschrieben werden (siehe zum Beispiel Referenzen [Bog02, Wei02]). Das oben diskutierte N-Niveausystem, bestehend aus einem diskreten Anfangszustand  $|i\rangle$ , den Zwischenzuständen  $|n\rangle$  und einem Endzustand  $|f\rangle$ , reproduziert die physikalischen Eigenschaften von zum Beispiel Cu(001) oder Cu(111) sehr gut [Her96, Kno98]. Liegt jedoch wie auf Si(001) eine Entartung zwischen dis-

kreten Zuständen und Volumenbändern vor, muss das Modell entsprechend erweitert werden (Abbildung 3.8). Die Erweiterung umfasst zum einen die Einführung eines mit Volumenzuständen entarteten Anfangs- und Zwischenzustandes. Dies wird jeweils durch ein Quasi-Kontinuum

$$|\Sigma_E^k\rangle = \sum_j a_{kj}^b(t) |b_{kj}\rangle \quad \text{mit } k = i, n \quad (3.30)$$

aus diskreten Zuständen mit Abstand  $\Delta E$  realisiert, welches zusätzlich zum diskreten Zustand  $|i\rangle$  beziehungsweise  $|n\rangle$  existiert. Zum anderen soll die Möglichkeit der kohärenten Wechselwirkung zwischen diskreten Zuständen und dem Kontinuum im Fano'schen Sinne geschaffen werden. Eine mögliche Wechselwirkung mit den geforderten Bedingungen ist zum Beispiel das quantenmechanische Tunneln. Der Hamilton-Operator der Liouville-von Neumann-Gleichung (3.13) wird dazu um einen additiven Kopplungsterm  $V$  erweitert

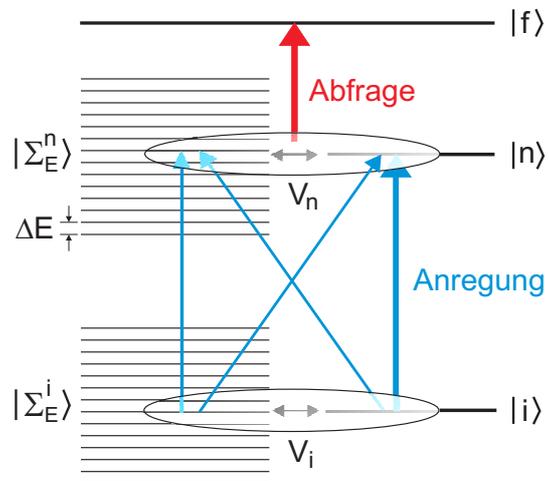
$$\begin{aligned} V &= \sum_{k \in \{i, n\}} V_k = \sum_{k \in \{i, n\}} \sum_{b_k} |k\rangle V_{b_k} \langle b_k| \\ &= \sum_{b_i} |i\rangle V_{b_i} \langle b_i| + \sum_{b_n} |n\rangle V_{b_n} \langle b_n|. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Die Kopplung soll dabei nicht zwischen den diskreten Zuständen  $k$  oder zwischen den einzelnen Kontinuumszuständen  $b_k$  wirken. Die zu lösenden Gleichungen lauten

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{kl} &= -\frac{i}{\hbar} [H_0 + H_L + V, \rho]_{kl} - \gamma_{kl} \rho_{kl} && \text{für } k \neq l \\ \dot{\rho}_{kk} &= -\frac{i}{\hbar} [H_0 + H_L + V, \rho]_{kk} + \sum_l \Gamma_{kl} \rho_{ll} - \Gamma_k \rho_{kk}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

An dieser Stelle sei vermerkt, dass mit Einführung der Kopplung  $V_n$  in Gleichung (3.32) der „herkömmliche“ Fano-Effekt in die 2PPE integriert wird. Durch Einführung

**Abbildung 3.8:** Erweitertes Modell zur Simulation von 2PPE-Prozessen. Mit Einführung der Zustände  $|\Sigma_E\rangle$  mit Abstand  $\Delta E$  wird ein Quasi-Kontinuum an Volumenzuständen modelliert, welches die Entartung der diskreten Zustände  $|i\rangle$  und  $|n\rangle$  generiert. Sämtliche Anregungen zwischen den diskreten und kontinuierlichen Anfangs- und Zwischenzuständen sind möglich (blaue Pfeile). Zusätzlich wird die Kopplung  $V$  zwischen diskreten und Kontinuumszuständen eingeführt, die Fano-artige Interferenzeffekte im 2PPE-Prozess zur Folge haben kann.



---

der Kopplung  $V_i$  im Anfangszustand wird das Modell um eine zweite Interferenzdimension erweitert. Die Auswirkungen dieses **zweidimensionalen Fano-Effektes** werden im entsprechenden Kapitel 5.5 der Auswertung ausführlicher betrachtet. Um energie- und zeitaufgelöste 2PPE-Spektren des vorgestellten Modells numerisch zu berechnen, wurde in enger Zusammenarbeit mit Martin Teichmann eine neue Software entwickelt. Diese löst mathematisch korrekt die verallgemeinerte Form der Liouville-von Neumann-Gleichung, die Lindblad-Gleichung (C7) und bietet die Möglichkeit der graphischen Darstellung der Ergebnisse. Weitere Details dazu sind im Anhang zu finden.



## Kapitel 4

# Experimenteller Aufbau

Um die geplanten zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissionsexperimente an der Siliziumoberfläche durchführen zu können, sind durchstimmbare Laserpulse mit Wellenlängen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich mit einer Zeitauflösung von  $\Delta\tau \sim 50$  fs zu erzeugen. Darüber hinaus wird ein Ultrahochvakuum(UHV)-System zur Elektronenspektroskopie an wohldefinierten Festkörperoberflächen benötigt. Diese Anforderungen bestimmten den nachfolgend beschriebenen experimentellen Aufbau, den ich in den ersten zwei Jahren meiner Doktorarbeit entwickelt, installiert und charakterisiert habe. Sämtliche hier vorgestellten Messungen wurden mit diesem System durchgeführt. Die Beschreibung des Lasersystems und der UHV-Apparatur mit einem Phoibos 100 als Elektronenspektrometer sind Gegenstand des vorliegenden Kapitels.

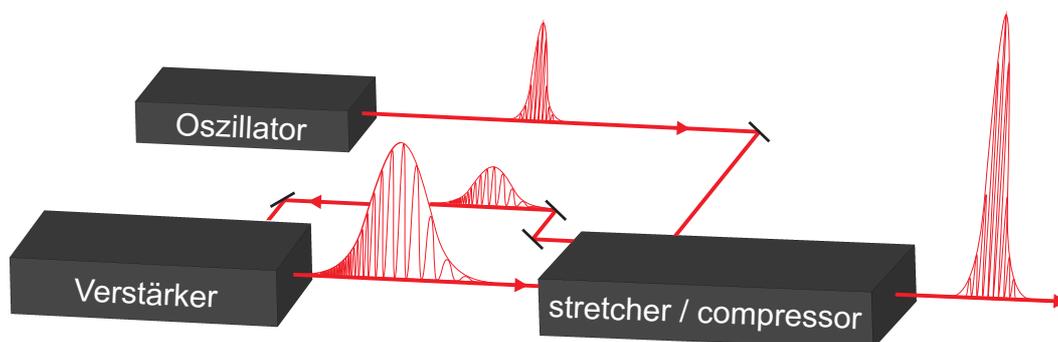
### 4.1 Das Lasersystem

Zunächst wird ein Überblick über die Technik und den Aufbau des verwendeten Lasersystems gegeben. Für ein tiefergehendes Verständnis der physikalischen Vorgänge in Ultrakurzpulslasern, wie Modenkopplung, Selbstphasenmodulation und Frequenzkonversion sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [Dem00, Cer03, Fre95].

#### 4.1.1 Erzeugung von durchstimmbaren Laserpulsen

Die Entdeckung der Modenkopplung (*Kerr-lens mode locking*) in Titan dotierten Saphir (Ti:Sa)-Laserresonatoren durch Spence *et al.* [Spe91] führte schnell zu einer kommerziellen Verfügbarkeit von Ultrakurzpulslasern. Mit wenigen 10 fs Pulsdauern und hohen Repititionsraten von 80 MHz erreichen diese Resonatoren Ausgangsenergien von einigen Nanojoule pro Puls. Die Zentralwellenlänge lässt sich typischerweise in einem schmalen Wellenlängenbereich von 725 nm bis 850 nm durchstimmen. Damit eröffnete diese Lasergeneration erstmals die Möglichkeit, Elektronendynamik auf der Femtosekunden-Zeitskala in elektronenspektroskopischen Experimenten zu verfolgen. Gleichzeitig aber begrenzt die limitierte Durchstimbarkeit dieser Resonatoren die Vielfalt an erreichbaren Anregungszuständen der Elektronen im Festkörper. Um diese Begrenzung aufzuheben, also einen großen durchstimmbaren Wellenlängenbe-

reich zugänglich zu machen, kann der Weg der Erzeugung eines Weißlichtkontinuums in Saphir beschrieben werden [Alf70]. Da die Laserpulse der oben beschriebenen Ti:Sa-Laserresonatoren dafür keine ausreichende Energie liefern, wird eine vorangehende Verstärkung der Pulse notwendig. Eine entsprechende Methode geht auf ein optisches Verfahren zurück, das erstmals von Strickland *et al.* beschrieben wurde und unter dem Namen *chirped pulse amplification* (CPA) bekannt ist [Str85].



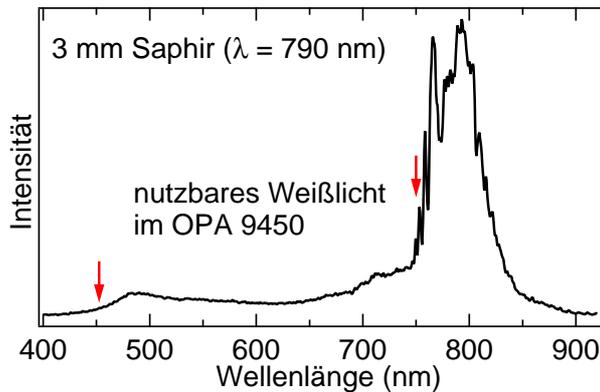
**Abbildung 4.1:** Prinzip der *chirped pulse amplification*. Aus Oszillatorpulsen im nJ-Bereich werden im Verstärkungsvorgang Pulse mit Energien im  $\mu$ J-Bereich generiert.

Die im Oszillator erzeugten Pulse werden dabei in einen weiteren Resonator akusto-optisch eingekoppelt. In 20 - 30 Durchläufen durch einen Ti:Sa-Kristall greift der Puls die dort gespeicherte Energie ab und gewinnt an Intensität. Anschließend wird der verstärkte Puls wieder ausgekoppelt, und der Kristall kann sich für den nächsten Verstärkungsvorgang regenerieren. Dieser Resonator, dessen erstmalige Verwendung mit einem Dauerstrich-Pumplaser und akusto-optischen Elementen auf Norris *et al.* zurückgeht [Nor92], wird daher regenerativer Verstärker (*regenerative amplifier*, RegA) genannt. Durch den Verstärkungsvorgang erfahren die Laserpulse einen Intensitätsgewinn von bis zu fünf Größenordnungen. Damit liegen die Spitzenwerte der Intensität über der Zerstörschwelle von Titan dotiertem Saphir, was eine zeitliche Streckung der Pulse (*stretcher*) vor der Verstärkung um mehrere Größenordnungen notwendig macht. Unter Ausnutzung der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*group velocity dispersion*, GVD) wird ein zeitlicher Versatz zwischen den verschiedenen Frequenzanteilen des Pulses eingeführt. Man bezeichnet diesen Puls dann als frequenzmoduliert oder gebräuchlicher als *gechirpt*<sup>1</sup>. Nach der Verstärkung wird der Laserpuls wieder in den Femtosekunden-Bereich komprimiert (*compressor*).

Durch die Technik der CPA sinkt die Wiederholrate, gleichzeitig ist aber ein Intensitätsgewinn der ursprünglichen Oszillatorpulse zu erwarten, der schließlich im Microjoule-Bereich liegt. Mit diesen hohen Intensitäten ist man in der Lage, ein Weißlichtkontinuum zu erzeugen. Wie der Name schon vermuten lässt, umfasst das Kontinuum typischerweise einen Frequenzbereich von mehreren hundert Nanometern vom sichtbaren (VIS) bis in den infraroten (IR) Spektralbereich (siehe Abbildung 4.2).

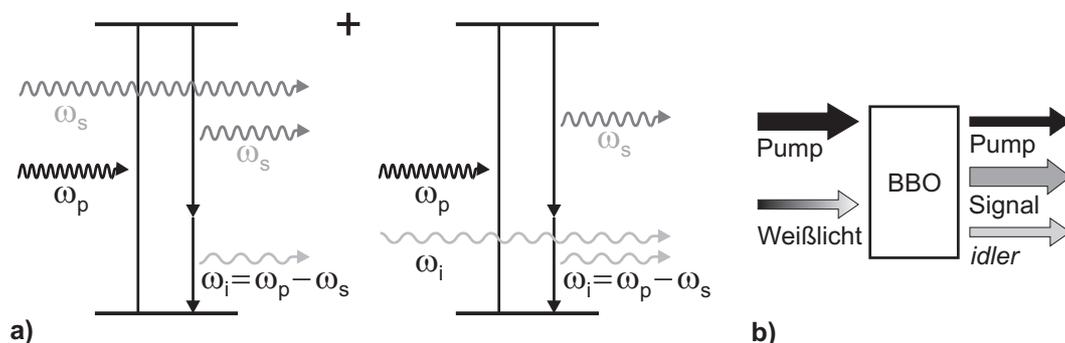
Eine Möglichkeit, um aus dem Weißlichtkontinuum Laserpulse bestimmter Wellenlänge und Halbwertsbreite von einigen Nanometern zu erzeugen, bietet die optisch pa-

<sup>1</sup>*Chirp* bedeutet wörtlich aus dem Englischen übersetzt „zwitschern“.



**Abbildung 4.2:** Gemessenes Weißlichtkontinuum des OPA 9450. Der nutzbare Bereich im Sichtbaren erstreckt sich von 450 nm bis 750 nm. Anteile im infraroten Spektrum sind aufgrund der Unempfindlichkeit des verwendeten Spektrometers im Infraroten nicht sichtbar. Bei  $\lambda = 790$  nm ist der Restanteil des Verstärkerpulses zu erkennen.

rametrische Verstärkung (*optical parametric amplification*, OPA). Der OPA-Prozess selbst wurde experimentell erstmalig von Wang *et al.* 1965 beobachtet [Wan65]. Mit einem kontinuierlich gepumpten Oszillator und einem CPA-System, wie oben beschrieben, gelang es Reed *et al.*, ein von 470 - 700 nm voll durchstimmbares OPA-System zu betreiben [Ree94, Ree95]. Der Verstärkerpuls mit typischerweise 800 nm Zentralwellenlänge wird dabei in zwei Teile aufgespalten. Der intensitätsschwächere Teilstrahl erzeugt das Weißlichtkontinuum in Saphir (Signalpuls  $\omega_s$ ), der andere wird zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (*second harmonic generation*, SHG) [Fra61] in einen Beta-Bariumborat-Kristall (BBO) fokussiert. Dieser frequenzverdoppelte Puls mit einer Wellenlänge von  $\lambda_p = 400$  nm dient als Anregungspuls (Pumpimpuls) und wird mit dem Signalpuls räumlich und zeitlich in einem weiteren BBO-Kristall kollinear überlagert. Hier findet die eigentliche optisch parametrische Verstärkung statt. Dieser Verstärkungsvorgang kann als iterativer Prozess der Differenzfrequenz-Erzeugung (DFG) beschrieben werden [Jes05] (Abbildung 4.3). Im ersten Schritt erzeugt der Signalpuls zusammen mit dem Pumpimpuls einen neuen Puls bei der Wellenlänge  $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ , genannt *idler* (engl. für Faulenzer). Der *idler* generiert im nächsten Schritt wiederum mit dem 400 nm-Licht die Wellenlänge  $\omega_s = \omega_p - \omega_i$ , also die Signalwellenlänge. Auf Kosten des Pumpimpulses werden so bei korrekter Phasen Anpassung Signal und *idler*



**Abbildung 4.3:** Prinzip des OPA-Prozesses. **a)** Wellenbild: in iterativen DFG-Prozessen wird ein Signalpuls erzeugt und verstärkt. **b)** Resultat der in (a) gezeigten Prozesse. Auf Kosten des Pumpimpulses wird ein Teil des Weißlichtes (Signalpuls) verstärkt.

verstärkt [Sha06, Dem00]. Einer mit der Kristalllänge immer stärker anwachsenden Signalintensität wirkt die Gruppengeschwindigkeitsdispersion und das daraus resultierende zeitliche Auseinanderlaufen (*temporal walk-off*) zwischen Signal-, *idler*- und Pumpimpuls entgegen. Sie ist der intensitätslimitierende Faktor der Signalverstärkung im optisch parametrischen Prozess. Um den *walk-off* möglichst klein zu halten, aber dennoch genügend Signalintensität zu generieren, wird der OPA-Prozess daher typischerweise in zwei Durchgängen durch einen dünnen BBO-Kristall realisiert [Ree95]. Die Durchstimmbarkeit der Signalpulse erreicht man unter Ausnutzung des starken positiven *chirps* des Weißlichts. Über eine Verzögerungsstrecke kann ein zeitlicher Versatz zwischen Weißlicht- und Pumpimpuls eingeführt werden. Räumliche Überlagerung vorausgesetzt, wird nur der spektrale Teil des Weißlichts bei korrekt gewählter Phasen Anpassung verstärkt, der zeitlich mit dem Pumpimpuls im BBO-Kristall zusammenfällt<sup>1</sup>.

Benutzt man anstelle des frequenzverdoppelten Lichts mit  $\lambda_p = 400$  nm die ursprüngliche Wellenlänge bei  $\lambda_p = 800$  nm als Pumpimpuls, hat man einen OPA-Prozess realisiert, der die infraroten Wellenlängenbereiche im Weißlicht von 1100 - 1600 nm zur Verstärkung zugänglich macht. Da nicht nur die Signale der beiden beschriebenen OPA-Prozesse, sondern auch die jeweiligen *idler* zwischen 1000 - 2400 nm nutzbar sind, wird ein sehr großer Wellenlängenbereich verfügbar.

Eine Weiterentwicklung des OPA ist der sogenannte NOPA (*nonlinear optical parametric amplifier*) [Pie06]. Das Funktionsprinzip ist mit dem des OPA vergleichbar mit dem Unterschied, dass im NOPA Signal- und Pumpimpuls einen Winkel von wenigen Grad einschließen. Diese nicht-kollineare Geometrie erlaubt eine Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten von Signal und *idler* [Gal95], was einer sehr breitbandigen Phasen Anpassung im OPA-Prozess entspricht [Wil97, Cer03]. Folglich wird ein sehr großer Spektralbereich des Signalpulses verstärkt und dadurch die Erzeugung ultrakurzer Pulse mit einer Dauer unter 20 fs ermöglicht. Die Anpassung der Gruppengeschwindigkeiten schafft außerdem die Voraussetzung zum Einsatz eines längeren BBO-Kristalls. Ein Durchgang im OPA-Prozess reicht damit aus, um hohe Intensitätsgewinne des Signals zu erzielen.

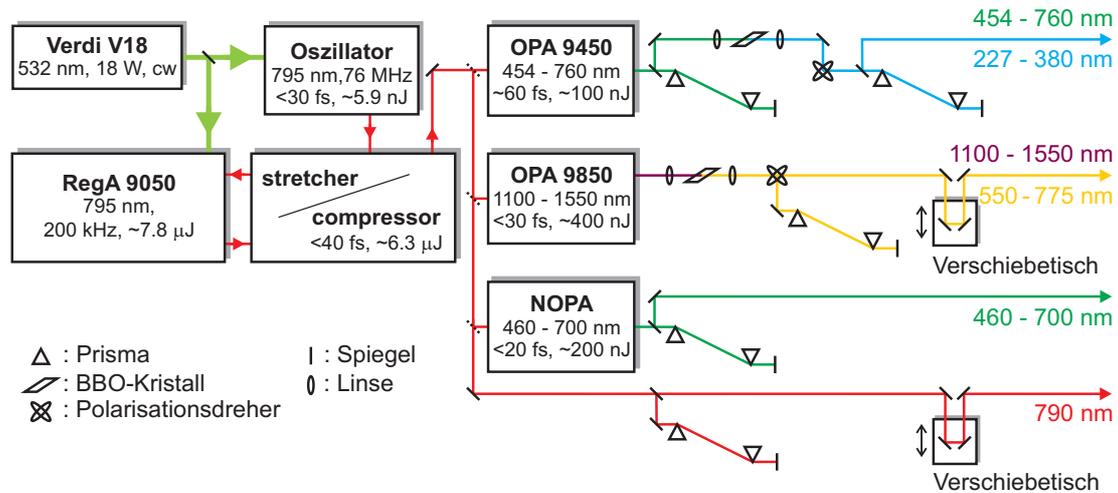
## 4.1.2 Aufbau und Charakterisierung des Lasersystems

### 4.1.2.1 Das CPA-System

Das hier verwendete CPA-Lasersystem (Abbildung 4.4) besteht zum Teil aus kommerziell erhältlichen Komponenten der Firma *Coherent*. Ein diodengepumpter und frequenzverdoppelter Festkörperlaser Verdi V18 mit einer Wellenlänge von 532 nm pumpt im Dauerstrichbetrieb (*continuous wave, cw*) mit 3.9 W den Oszillator und mit 9.1 W einen regenerativen Verstärker<sup>2</sup> RegA 9050. Die im Oszillator erzeugten Femtosekundenpulse bei einer Wellenlänge von 790 nm und einer Wiederholrate von 76 MHz werden im regenerativen Verstärker von  $\sim 5.9$  nJ auf  $\sim 6.3$   $\mu$ J nach Kompression ver-

<sup>1</sup>Dies ist der Grund für die Namensgebung „parametrische Verstärkung“. Der zeitliche Versatz und die Phasen Anpassung, die über den Kristallwinkel eingestellt werden kann, sind die Parameter des Prozesses.

<sup>2</sup>Zum Zeitpunkt dieser Arbeit wurde der Verdi V18 mit lediglich 13 W betrieben. Die Ausnutzung der vollen Pumpleistung von 18 W ist in Zukunft geplant.



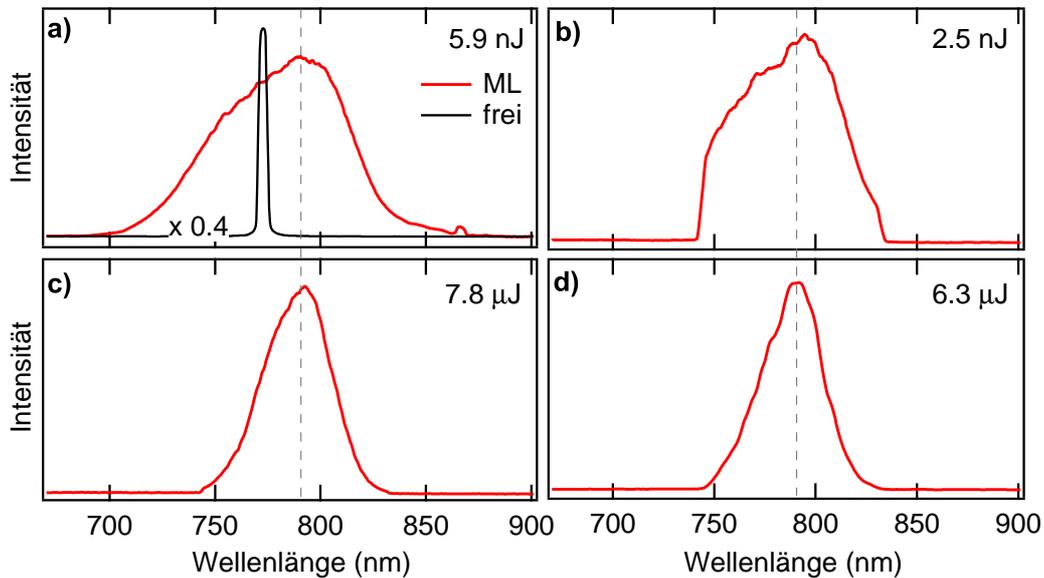
**Abbildung 4.4:** Schematischer Aufbau des Lasersystems. Ein Verdi V18 pumpiert den selbstgebauten Oszillator und den regenerativen Verstärker RegA 9050. Die im Oszillator erzeugten fs-Laserpulse werden im *stretcher* zeitlich gestreckt und im RegA verstärkt. Die anschließend wieder auf Femtosekunden-Dauer komprimierten Pulse bei einer zentralen Wellenlänge von 790 nm treiben über eine Strahlteileranordnung wahlweise einen oder zwei optisch parametrische Verstärker OPA 9450 und OPA 9850, einen NOPA oder werden direkt zum Experiment geleitet. Nach optionaler Frequenzverdopplung und erneuter Kompression durch Prismenpaare stehen ultrakurze Laserpulse von wenigen zehn Femtosekunden mit Wellenlängen im Bereich von 227 nm bis 1550 nm zur Verfügung. Die *idler*-Pulse wurden in der Skizze nicht integriert, da sie in dieser Arbeit keine Verwendung fanden.

stärkt. Die Repetitionsrate wird im RegA auf 200 kHz reduziert, wie sie auch später in den Experimenten zur Verfügung steht. Zur zeitlichen Streckung und Komprimierung der Pulse im CPA-Prozess wurde erstmalig in unserem Lasersystem der *stretcher/compressor* „Legend Elite USP“ der Firma Coherent integriert. Im Unterschied zu bis dahin verwendeten *stretcher/compressor*-Einheiten wurden zwei Faktoren geändert, um kürzere Pulsdauern zu erreichen. Zum einen wird durch den Einsatz größerer Optiken eine größere Bandbreite bei der zeitlichen Streckung der Laserpulse unterstützt. Nach dem sogenannten Zeit-Bandbreiten-Produkt, dem Produkt aus Pulsdauer und Bandbreite eines Laserpulses, kann ein Puls umso kürzer sein, je größer seine spektrale Breite ist

$$\Delta\tau \cdot \Delta\nu \geq 0.441 \quad (\text{FWHM für Gauß-förmige Pulse}). \quad (4.1)$$

Zum anderen werden die Streckung und Komprimierung der Pulse durch zwei Gitter mit unterschiedlicher Linienzahl realisiert, was nach Referenz [Squ98] zu einer besseren Kompensation des *chirps* 3. Ordnung führt. Als Resultat der beiden Neuerungen werden in unserem System typische Pulslängen von 36 fs nach der Komprimierung erreicht (siehe Abbildung 4.7).

Neben der Erhöhung der Intensität ändert sich die spektrale Form der ursprünglichen Oszillatorpulse in den verschiedenen Stufen des Verstärkungsprozesses. Die zentrale Wellenlänge von 790 nm bleibt jedoch erhalten. Abbildung 4.5 stellt die Veränderung der Spektren an verschiedenen Punkten des CPA-Prozesses dar. Die Bandbreite

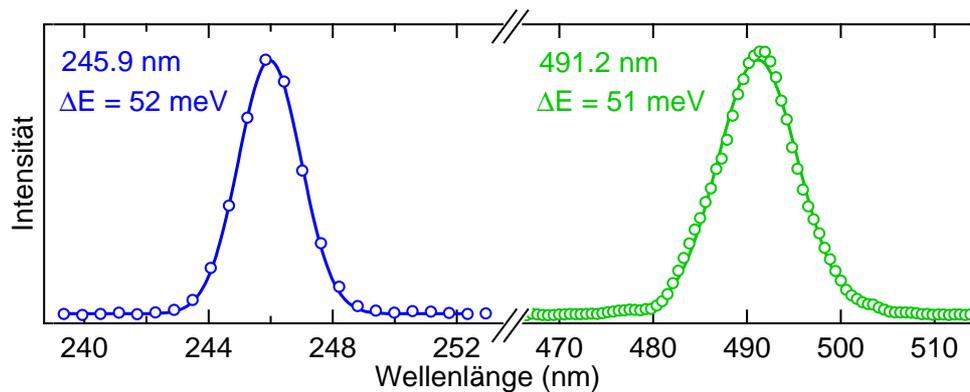


**Abbildung 4.5:** Spektrale Form der Laserpulse an verschiedenen Stellen des CPA-Prozesses. **a)** Spektrum des freilaufenden und modengekoppelten Oszillators. Letzteres hat eine Zentralwellenlänge von 790 nm und umfasst eine spektrale Breite von 70 nm. **b)** Nach Durchlaufen des *stretchers* ist trotz Verwendung großer Optiken ein deutliches Abschneiden des Spektrums an den Rändern zu erkennen. **c)** Verstärkter Puls nach Verlassen des RegA. **d)** Komprimierter Puls am Ausgang des *compressors* mit geringem Bandbreitenverlust durch die Kompression. Die endgültige Bandbreite des Pulses beträgt  $\sim 35$  nm.

von etwa 70 nm des ursprünglichen Pulses (Abbildung 4.5a) wird durch die begrenzte Größe der im *stretcher* verwendeten Optiken deutlich sichtbar reduziert (b). Nach der Verstärkung im RegA beträgt die Bandbreite noch  $\sim 37$  nm (c). Durch das Design des *compressors* erfolgt nur ein sehr geringer Bandbreitenverlust in der Kompressionsstufe, was zu einer finalen Bandbreite des verstärkten und komprimierten Pulses von  $\sim 35$  nm führt (d). Nach dem Zeit-Bandbreiten-Produkt wäre damit bei Annahme von transformlimitierten Gauss-Pulsen eine Pulsdauer von  $\sim 27$  fs möglich.

#### 4.1.2.2 Frequenzkonversion und weiterer Strahlengang

Nach Verlassen des *compressors* werden die  $\sim 6.3$   $\mu\text{J}$  Pulsenergie in einer Strahlteileranordnung je nach Anforderung an das Experiment auf verschiedene Komponenten zur Frequenzkonversion verteilt. So wird die Möglichkeit geschaffen, unabhängig durchstimmbare Wellenlängen über einen großen Spektralbereich zu erzeugen. Der Großteil der Messungen wurde mit zwei optisch parametrischen Verstärkern OPA 9450 und OPA 9850 der Firma *Coherent* durchgeführt. Der Verstärkerpuls wird dazu mit je 50 % seiner Leistung in die OPAs eingekoppelt. Der OPA 9450 erzeugt Signalwellenlängen im optischen Bereich zwischen 454 nm und 760 nm bei typischen Ausgangsleistungen von 10 - 30 mW. Die Ausgangsleistung des OPA 9450 kann stufenlos eingestellt werden, indem die Polarisation des Pumpstrahls vor der SHG mittels einer  $\lambda/2$ -Platte



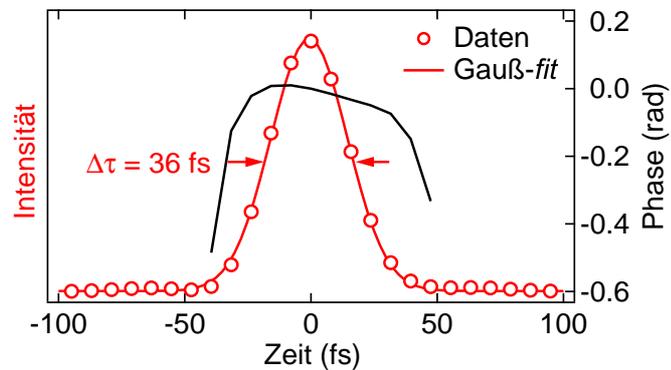
**Abbildung 4.6:** Spektrum des OPA 9450 und des gleichen Pulses nach dem SHG-Prozess. Die spektrale Breite der verdoppelten Pulse liegt typischerweise im Bereich von 50 meV.

gedreht wird. Lediglich der p-polarisierte Anteil wird im BBO frequenzverdoppelt. Der OPA 9850 liefert einen infraroten Signal-Wellenlängenbereich von 1100 nm bis 1550 nm. Typische Werte der Ausgangsleistungen betragen 60 - 90 mW. Da die Verdopplungsstrecke in diesem OPA fehlt, wird das Signal mit Hilfe eines Filterrades hinter dem OPA reduziert. Die jeweiligen *idler*-Pulse wurden für die durchgeführten Experimente nicht benötigt. In dieser Arbeit wurde außerdem ein NOPA (*HORIBA Jobin Yvon*) installiert, der mit 100 % Ausgangsleistung des *compressors* in Betrieb genommen wurde und für kommende Experimente bereitsteht. Der Wellenlängenbereich liegt wie beim OPA 9450 zwischen 450 nm und 700 nm. Wahlweise kann über die Strahlteileranordnung ein Teil des Verstärkerpulses bei 790 nm auch direkt für Experimente genutzt werden. Eine zusätzliche Erweiterung der verfügbaren Energien bietet die optionale Erzeugung der zweiten Harmonischen. Eine Linse fokussiert dazu das Ausgangssignal der OPAs, des NOPAs oder direkt das 790 nm-Licht in einen BBO-Kristall. Eine zweite Linse rekollimiert anschließend das frequenzverdoppelte Licht. Damit steht letztendlich ein fast kontinuierlich durchstimmbarer Wellenlängenbereich von Ultraviolett bis Infrarot zwischen 227 nm und 1550 nm zur Verfügung. Die Pulslängen des frequenzverdoppelten Lichts betragen 50 - 75 fs für den OPA 9450 und 30 - 40 fs für den OPA 9850. Ein typisches Beispiel des nahezu Gauß-förmigen Spektrums des OPA 9450 und dessen SHG zeigt Abbildung 4.6. Die Bestimmung der Wellenlängen erfolgte mit einem Spektrometer (*Avaspec 2048, Avantes*) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.5 \text{ nm}$ . Im weiteren Kontext werden für Pulse verschiedener Wellenlängen die Bezeichnungen IR ( $\lambda \geq 790 \text{ nm}$ ), VIS ( $790 \geq \lambda \geq 450 \text{ nm}$ ) und UV ( $\lambda \leq 450 \text{ nm}$ ) verwendet.

Die Durchstimbarkeit der Wellenlängen des Lasersystems erfordert den Einsatz metallbeschichteter Spiegel. Um hohe Reflektivitäten zu gewährleisten wird Aluminium für die Wellenlängen  $< 450 \text{ nm}$  beziehungsweise Silber für alle Wellenlängen  $> 450 \text{ nm}$  als Beschichtung verwendet.

Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, kommen an verschiedenen Stellen des Laseraufbaus Prismenkompressoren zum Einsatz. In Referenz [For84] wird gezeigt, dass sie zur Kompensation der positiven GVD genutzt werden können, der beim Durchlauf durch optische Elemente wie Linsen und Kristalle eingeführt wird. Die Pulsdauer kann mit

**Abbildung 4.7:** Mit dem *Grenouille* ermittelte Pulslänge und Phase der komprimierten Verstärkerpulse. Die Variation der Phase über die Pulsbreite deutet auf einen leichten linearen *chirp* hin, der zu einer Pulsdauer von  $\Delta\tau = 36$  fs führt.



diesem einfachen Verfahren kurz gehalten werden, was die Effizienz bei der Erzeugung der SHG nach dem OPA 9450 stark erhöht. Da längere Wellenlängen weniger GVD beim Durchgang durch optische Elemente erfahren, ist vor der SHG des OPA 9850 keine Prismenstrecke erforderlich. Nach der Erzeugung der zweiten Harmonischen, beziehungsweise im 790 nm-Strahlengang, sorgt je ein weiterer Prismenkompressor für die Vorkompensierung des positiven *chirps*, der beim Durchgang durch die Fenster bei der Einkopplung in die UHV-Kammer erzeugt wird. So wird gewährleistet, dass am Probenort möglichst *chirp*-freie kurze Pulse zur Verfügung stehen.

Die tägliche Überwachung der Pulslänge für den Wellenlängenbereich von 420 nm bis 1100 nm kann mit Hilfe eines Autokorrelators (*PulseCheck*, *APE*) vorgenommen werden. Informationen über die wahre Pulsform, Pulslänge und die Phase des komprimierten Verstärkerpulses können mit Hilfe eines sogenannten *Grenouille*<sup>1</sup> zugänglich gemacht werden. Abbildung 4.7 zeigt eine entsprechende Messung. Aus der Gaussförmigen Intensität als Funktion der Zeit kann eine Pulsdauer von  $\Delta\tau = 36$  fs abgelesen werden. Der leicht abfallende Verlauf der Phase (schwarze Kurve) von negativen zu positiven Zeiten deutet auf einen geringen linearen *chirp* hin, der offensichtlich im Kompressor nicht kompensiert werden kann. Ebenfalls können Anteile eines *chirps* höherer Ordnung nicht ausgeschlossen werden. Anstatt der nach dem Zeit-Bandbreiten-Produkt theoretisch möglichen Pulslänge von  $\Delta\tau \sim 27$  fs (Abbildung 4.5d) werden so  $\Delta\tau = 36$  fs erreicht.

Um ein Gefühl für die durch den *chirp* erzeugte Pulsverbreiterung zu bekommen, kann man diese unter Annahme eines rein linearen *chirps* berechnen [Fre95]. Danach entspricht die beobachtete Verbreiterung in etwa der, die beim Durchlauf eines Laserpulses mit  $\lambda = 800$  nm durch einen 4 mm dünnen Ti:Sa-Kristall ( $GVD \approx 250$  fs<sup>2</sup>) eingeführt wird.

Weitere Informationen zu den genannten Messmethoden können zum Beispiel in Referenzen [Tre01] oder [Kan93] nachgeschlagen werden. Eine gute Übersicht über gängige Verfahren zur Pulslängenmessung gibt Referenz [Ste05].

Zur Durchführung zeitaufgelöster Experimente muss der zeitliche Versatz zwischen den erzeugten Laserpulsen im fs-Bereich kontrolliert werden. Dies wird mit Hilfe einer computergesteuerten Verzögerungsstrecke realisiert, die jeweils von einem der

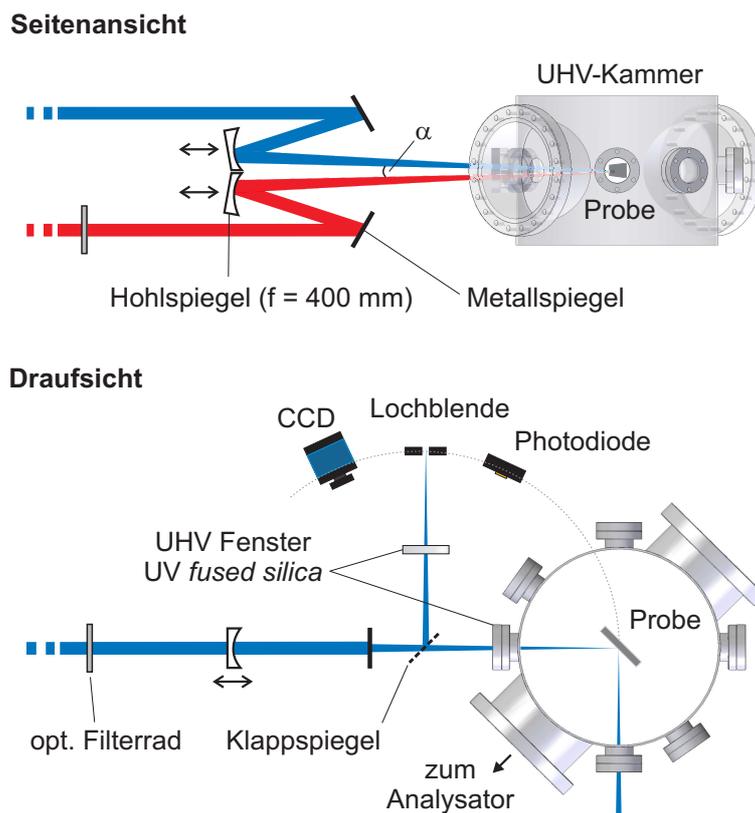
<sup>1</sup>*Grating-eliminated no-nonsense observation of ultrafast incident laser light e-fields*

beiden verwendeten Laserpulse durchlaufen wird. Die Strecke besteht aus einem Verschiebetisch (*M-405.DG, PI*) mit Retroreflektor. Die erreichbare Anfahrge nauigkeit liegt laut Hersteller bei 0.7 fs, die kleinste Schrittweite bei 0.4 fs.

#### 4.1.2.3 Einkopplung in die UHV-Kammer

Die Einkopplung der beiden Laserpulse in die UHV-Kammer erfordert einen weiteren optischen Aufbau auf einer schwingungsgedämpften Montageplatte (*breadboard*). Diese ist abnehmbar, aber starr mit der UHV-Apparatur verbunden und dient gleichzeitig zur Einkopplung und Fokussierung in die Kammer, zur groben Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Überlappung der Laserpulse sowie zur Analyse des Strahlquerschnitts. Mit Hilfe eines Filtrerrades im IR- beziehungsweise VIS-Strahlengang kann die Signalintensität variiert werden. Abbildung 4.8 zeigt den schematischen Aufbau.

Die vom Lasertisch eintreffenden, vertikal versetzten Pulse werden z-förmig über zwei planare Metallspiegel auf zwei metallbeschichtete Hohlspiegel gelenkt. Um die Zeitauflösung im Experiment nicht zu verschlechtern, sollte der Einfallswinkel  $\alpha$  zwi-



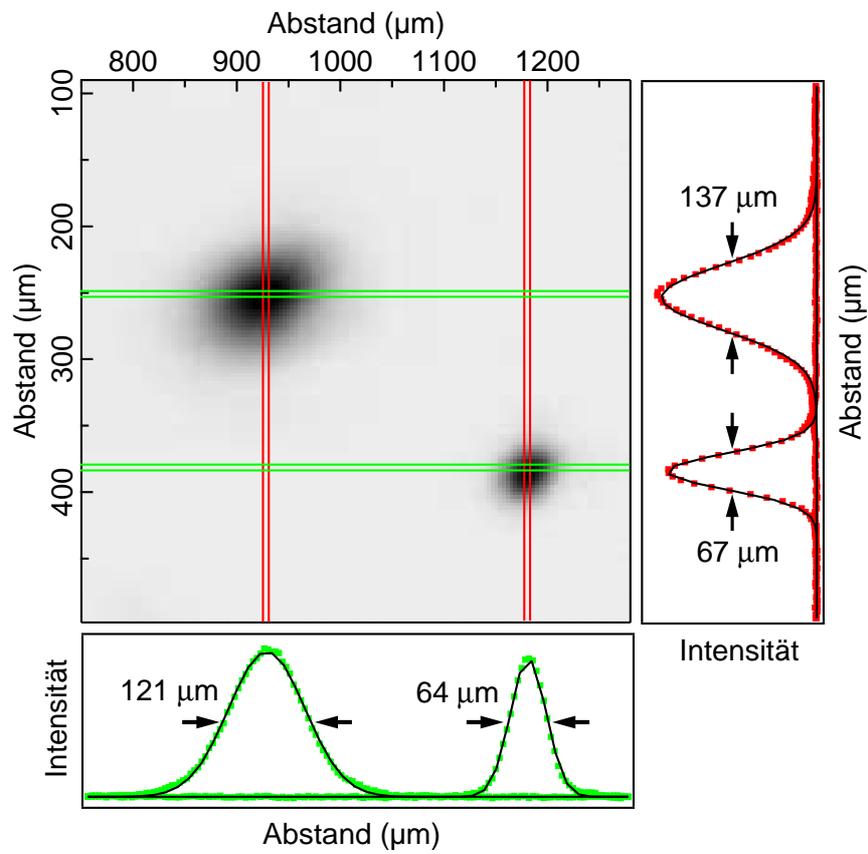
**Abbildung 4.8:** Seitenansicht und Draufsicht der Einkopplung des Lasers in die UHV-Kammer. Die vertikal versetzten Pulse werden über Metallspiegel auf metallbeschichtete Hohlspiegel gelenkt. Diese fokussieren die beiden Pulse auf die 400 mm entfernte Probe. Zur Strahlprofilanalyse und zur Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Überlappung existiert ein Referenzstrahlengang außerhalb des Vakuums.

schen den beiden Laserstrahlen klein gehalten werden. Er beträgt in diesem Experiment  $\alpha \leq 2^\circ$ . Das erreicht man mit einem möglichst geringen Abstand der beiden Hohlspiegel, von denen aus diesem Grund jeweils etwa ein Fünftel des Durchmessers abgeschliffen wurde. Nach Reflexion am Hohlspiegel werden beide Strahlen durch ein UHV-Fenster aus UV *fused silica*<sup>1</sup> auf die Probe fokussiert, die sich im Abstand von 400 mm im UHV befindet. Um im Experiment ein korreliertes Signal zu erhalten, müssen beide Laserpulse zeitgleich am selben Ort vorzufinden sein. Diese zeitliche und räumliche Überlappung kann außerhalb des Vakuums über einen externen Referenzstrahlengang voreingestellt werden, indem eine Lochblende und eine schnelle Photodiode an den Ort des Fokus gebracht werden. Mit einem Oszilloskop lässt sich die zeitliche Abweichung beider Pulse auf unter 100 ps reduzieren, die Lochblende mit 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser garantiert die räumliche Überlagerung. Um auf der Probe die genaue zeitliche Überlappung beider Pulse zu finden, eignet sich der Einsatz einer Probe mit sehr langlebigen Zuständen. Der unbesetzte Oberflächenzustand  $D_{\text{down}}$  auf der Si(001)-Oberfläche mit einer Lebensdauer von mehreren hundert Pikosekunden erweist sich als ausgesprochen gutes Hilfsmittel (siehe Abbildung 3.4). Zur Vermessung des Strahlquerschnitts (Abbildung 4.9) kann eine modifizierte CCD-Kamera (DMK 21AU04, *The Imaging Source*) in den Strahlengang eingebracht werden. Die Modifikation besteht in der Entfernung des Schutzglases vor dem CCD-Chip, um eine Detektion der UV-Wellenlängen bis 227 nm zu ermöglichen.

Die beiden Hohlspiegel, zu sehen in der Seitenansicht in Abbildung 4.8, sind jeweils auf einem Verschiebetisch montiert. Der Durchmesser der Foki kann so für beide Strahlen unabhängig voneinander eingestellt werden. Der Durchmesser des IR- beziehungsweise VIS-Pulses wird im Experiment immer etwa doppelt so groß eingestellt wie der Durchmesser des UV-Pulses. Für IR- oder VIS-gepumpte und UV-geprobte Messungen wird auf diese Weise eine homogene Ausleuchtung des geprobten Gebietes garantiert. Außerdem haben leichte Abweichungen der idealen räumlichen Überlagerung nur geringe Auswirkungen auf die Anzahl der detektierten Elektronen.

---

<sup>1</sup>UV *fused silica* wird im Deutschen auch als Kieselglas bezeichnet und ist die nichtkristalline Form von Siliziumdioxid, also Quarz, die einen sehr geringen Anteil an metallischen Verunreinigungen enthält. Dadurch wird eine hohe Transparenz für Wellenlängen bis tief ins UV erreicht.



**Abbildung 4.9:** Räumliches Strahlprofil der beiden Laserpulse im Fokus. Die bestimmten Breiten aus der Anpassung mit einem Gauß-Profil sind typische Werte, die je nach Wellenlänge leicht variieren.

## 4.2 Die Ultrahochvakuum-Apparatur

Die Grundvoraussetzung bei der experimentellen Untersuchung von sauberen und wohldefinierten Oberflächen ist die Erzeugung einer Probenumgebung mit Ultrahochvakuumbedingungen. Setzt man eine typische Zeit von einigen Stunden für eine Oberflächenuntersuchung voraus, benötigt man einen Druck von  $p \leq 3 \cdot 10^{-11}$  mbar, um die Verunreinigung der Oberfläche mit Restgas unter einem Zehntel einer Monolage zu halten [Iba06]. Außerdem wird ab einem Druckbereich von  $10^{-8}$  mbar eine mittlere freie Weglänge für Elektronen geschaffen, die es ihnen ohne Stöße mit Restgasatomen ermöglicht, detektiert zu werden. In den folgenden Unterkapiteln werden die UHV-Apparatur und der Elektronenanalysator näher erläutert.

### 4.2.1 Aufbau des UHV-Systems

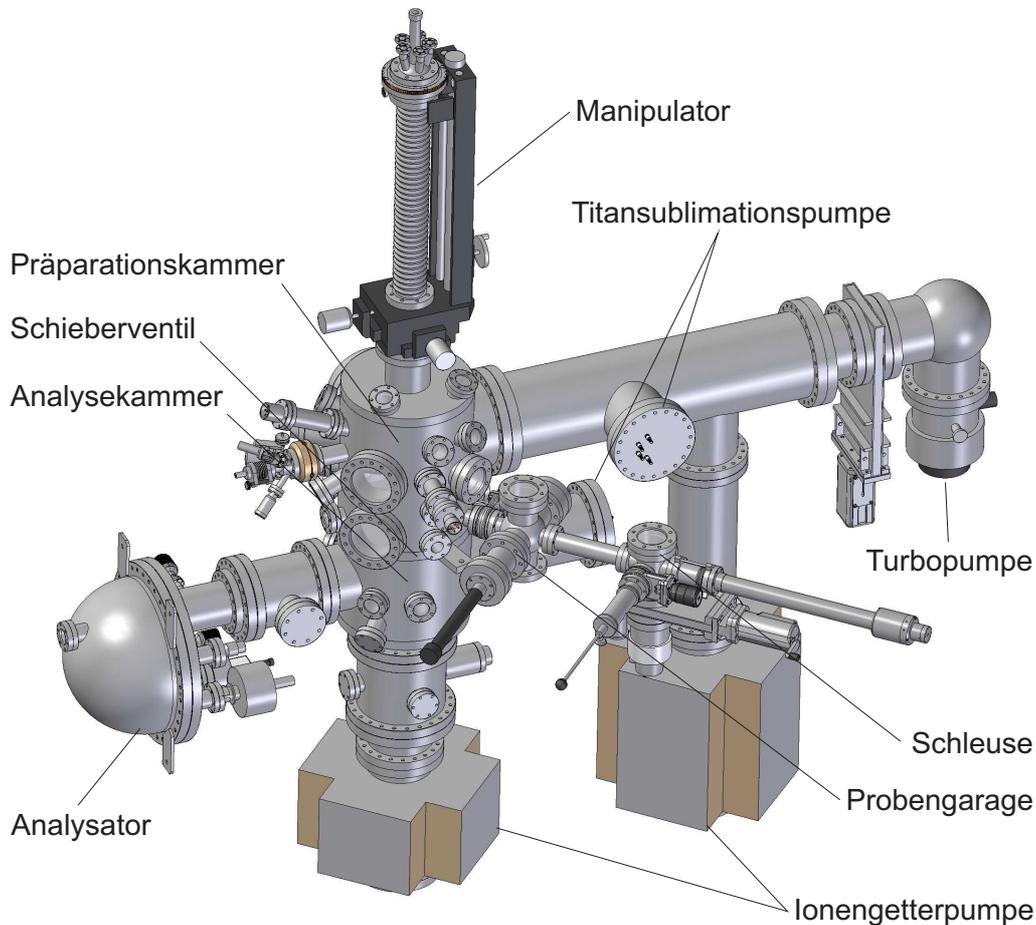
Die UHV-Apparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit speziell für die Bedürfnisse der Zweiphotonen-Photoemission entwickelt und aufgebaut. Sie dient zur Präparation und Analyse der zu untersuchenden Proben und besteht im Wesentlichen aus zwei, durch ein Schieberventil voneinander trennbaren Edelstahlkammern (Abbildung 4.10).

Die obere Ebene, auch Präparationskammer genannt, dient zur Herstellung wohldefinierter Probenoberflächen und deren Charakterisierung. Dazu stehen eine Ionenquelle für  $\text{Ar}^+$ -Ionen (*Sputterkanone*) (*VARIAN 3keV Ion Gun, Eurovac*) sowie eine LEED-Optik zur Beugung langsamer Elektronen (*RVL 8-120, PRI*) zur Verfügung. Restgasanalysen und die Überprüfung des Edelgases zum *sputtern*<sup>1</sup> können mit Hilfe eines Massenspektrometers (*PrismaPlus, Pfeiffer*) durchgeführt werden. In Abbildung 4.11 ist neben den genannten Komponenten ein weiteres Kernstück der Präparationskammer zu sehen: die doppelstufig gepumpte Schleuse mit kombinierter Probengarage. Diese ermöglicht einen Probenwechsel, ohne dabei das Ultrahochvakuum öffnen zu müssen. Eine zeitaufwendige Wiederherstellung der UHV-Bedingungen entfällt somit. Neue Proben können über die Schleuse mit einem Druck von  $p < 5 \cdot 10^{-5}$  mbar fünf Minuten nach Anpumpen in den Parkplatzbereich eingebracht werden, in dem ein Basisdruck von  $p < 5 \cdot 10^{-9}$  mbar vorhanden ist. Von hier ist ein Transfer in die UHV-Umgebung der Apparatur mit  $p < 3 \cdot 10^{-11}$  mbar möglich, ohne einen nennenswerten Druckanstieg in der Kammer zu beobachten. In der Garage mit zehn vorhandenen Probenparkplätzen können zudem schon saubere Proben aus dem UHV zwischengelagert und bei Bedarf wieder in die Kammer geschleust werden. Typischerweise reichen dann wenige Präparationszyklen aus, um wieder eine saubere Probenoberfläche herzustellen.

Die Analysekammer bildet den unteren Teil der UHV-Apparatur. In ihr werden die elektronenspektroskopischen Messungen durchgeführt. Herzstück dieser Kammer ist der Elektronenanalysator Phoibos 100 (*Specs GmbH*), der im nächsten Abschnitt eingehender behandelt wird. Über die im Laseraufbau schon beschriebenen UV *fused silica*-UHV-Fenster kann der Laser unter  $45^\circ$  oder  $80^\circ$  auf die Probe gebracht werden. Beide Kammern können bei geöffnetem Ventil durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe an der Präparationskammer evakuiert werden. Zusätzlich

---

<sup>1</sup>*Sputtern* meint das Zerstäuben beziehungsweise Abtragen von Molekülen und Atomen von Festkörperoberflächen durch Ionenbeschuss.

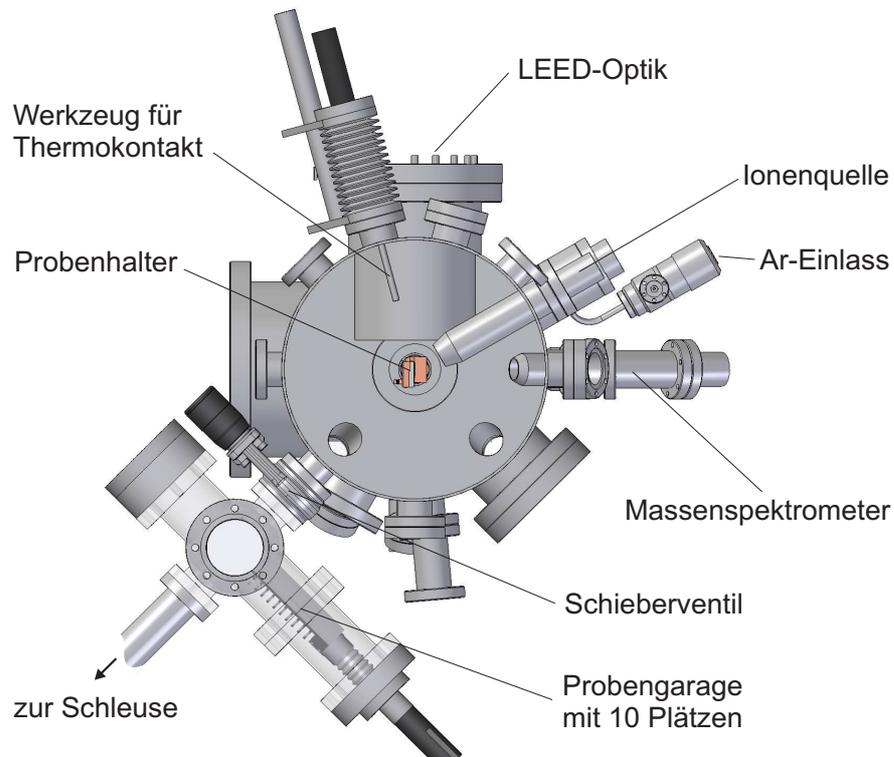


**Abbildung 4.10:** 3D-Zeichnung der UHV-Apparatur. Durch ein Schieberventil können die Präparations- und die Analyseebene voneinander getrennt werden. Das Herzstück der Apparatur bildet der Elektronenanalysator Phoibos 100 mit 2D-CCD-Detektor. Ein Schleusensystem mit kombinierter Probengarage ermöglicht schnelle Probentransfers. Der Basisdruck in der Kammer beträgt  $p \leq 3 \cdot 10^{-11}$  mbar.

stehen in beiden Kammerteilen jeweils eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe zur Verfügung.

Ein doppelt differentiell gepumpter Manipulator mit Helium-Verdampfer-Kryostat (PM12-400 + HVK-St, VAb) ermöglicht die Bewegung der Proben zwischen beiden Kammern. Eine Manipulation ist mit 400 mm z-Hub,  $\pm 12.5$  mm x-y-Hub und  $360^\circ$  Rotation um die Senkrechte möglich. An den Kryostaten schließt sich der in dieser Arbeit entwickelte transferfähige Probenhalter an (Abbildung 4.12).

Der Probenhalter wurde in erster Linie so konstruiert, dass er standardmäßig verwendete Probenträger verschiedener Hersteller wie auch der Arbeitsgruppe fassen kann. Eine Neuentwicklung ist die Temperaturmessung mittels Thermodraht des Typs K (NiCr - NiAl) direkt an der Probe bei gleichzeitiger Transferfähigkeit. Dazu wurde eine bewegliche Schiene angefertigt, die kleine Plättchen aus Thermoelementmaterial führt. Durch Betätigen der in Abbildung 4.12 gezeigten Schraube an dieser Schiene

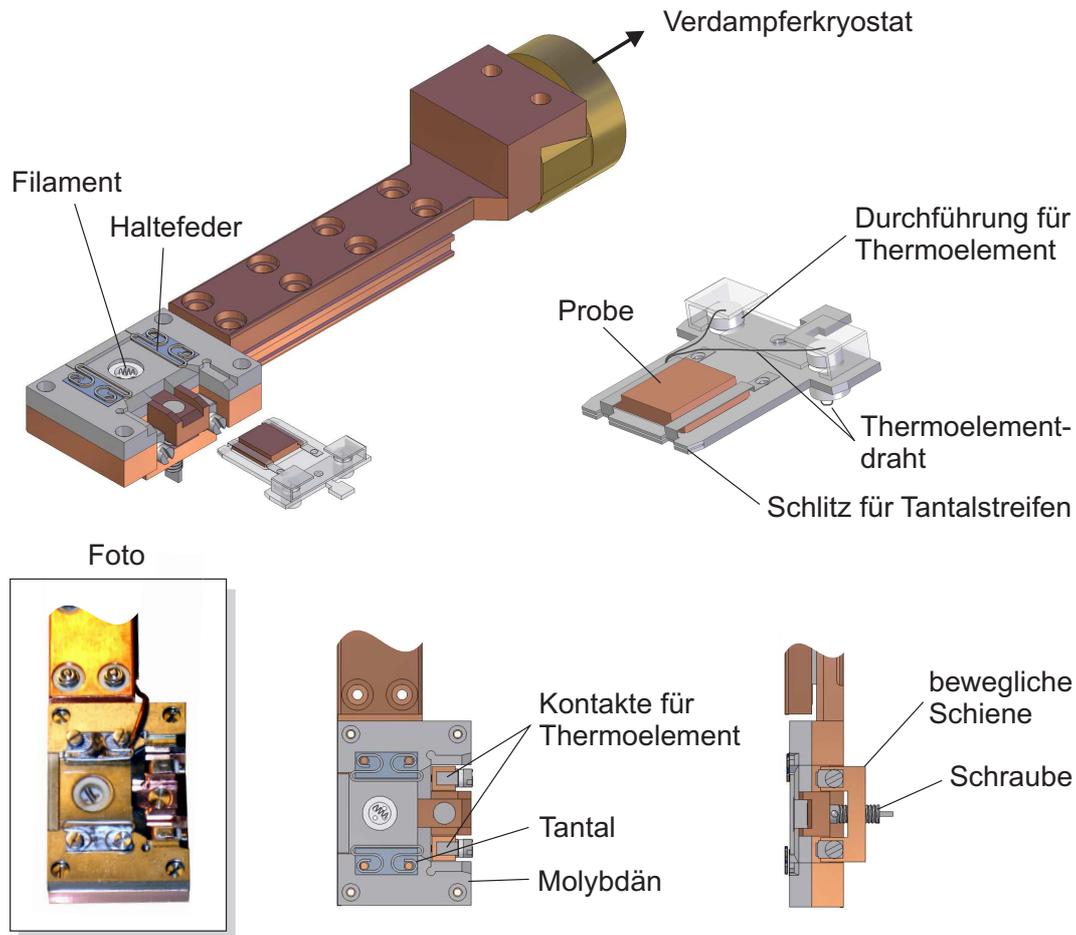


**Abbildung 4.11:** Untersicht der Präparationskammer. Eine  $\text{Ar}^+$ -Ionenquelle und eine LEED-Optik dienen zur Herstellung und Charakterisierung wohldefinierter Kristalloberflächen. Restgasanalysen können mit einem Massenspektrometer durchgeführt werden. Eine Schleuse mit Probengarage ermöglicht schnelle Probenwechsel ohne zeitaufwendige Wiederherstellung der UHV-Bedingungen.

kann das Thermoelement an den eigens dafür entwickelten Probenträger herangeführt werden. In diesem sind zwei Keramikdurchführungen integriert, die den Thermodraht von der Probe auf die Rückseite des Trägers führen und so das zu kontaktierende Gegenstück bilden. Die Probenträger selbst bestehen aus 1 mm starkem Molybdän. Proben werden mit Tantalstreifen auf dem Träger befestigt. Im Probenhalter eingelassen findet sich ein aus zehn Windungen bestehendes selbstgedrehtes Filament aus thorisiertem Wolframdraht, welches zum Erhitzen der Proben mittels Elektronenstoßheizung genutzt wird.

#### 4.2.2 Elektronenanalysator Phoibos mit 2D-CCD-Detektor

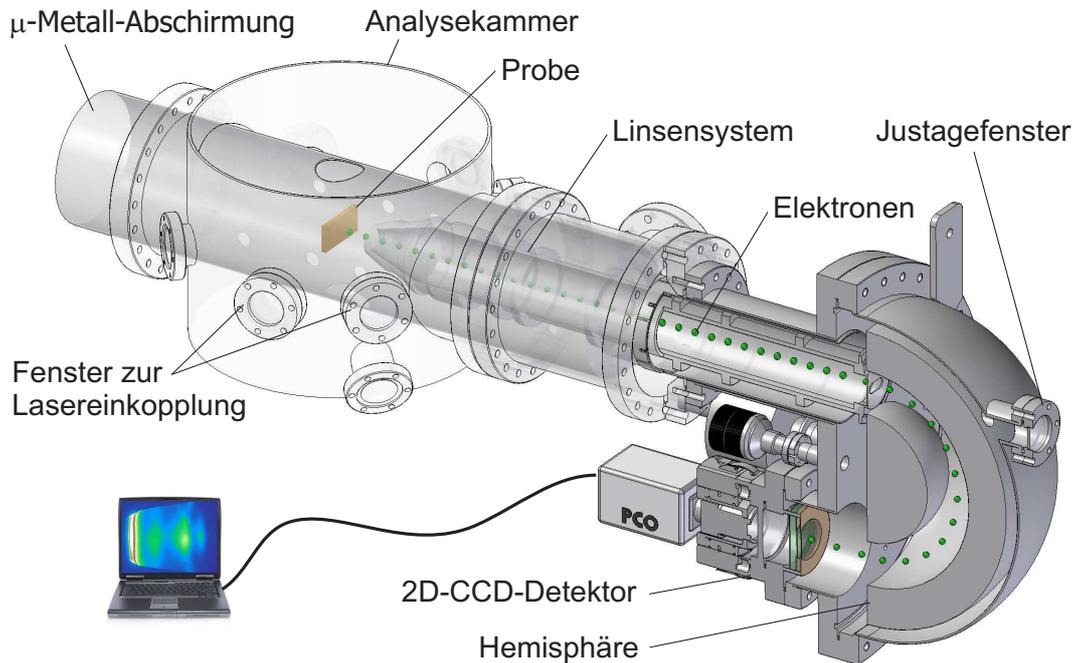
Das Kernstück der Analysechamber und gleichzeitig der gesamten UHV-Apparatur ist der hemisphärische Elektronenanalysator Phoibos 100, ausgerüstet mit einem ortssensitiven zweidimensionalen Elektronendetektor (2D-CCD-Detektor). Der Phoibos kann in zwei zentrale Bereiche unterteilt werden: das Linsensystem, welches die winkel-



**Abbildung 4.12:** 3D-Zeichnung des Probenhalters. Besonders hervorzuheben ist die Möglichkeit der Anbringung eines Thermoelementes direkt an der Probe bei gleichzeitiger Transfermöglichkeit. Dies wird probenhalterseitig über die bewegliche Schiene mit angebrachten Thermoelementkontakten ermöglicht. Am Probenplättchen befinden sich auf der Rückseite die entsprechenden Gegenstücke zur Kontaktierung. Keramikdurchführungen leiten den Thermoelementdraht direkt zur Probe. Ein Filament unterhalb der Probe dient zur Elektronenstoßheizung.

abbildenden Eigenschaften steuert, und die sich anschließende Hemisphäre mit 2D-CCD-Detektor, die den energiedispersiven Bereich kontrolliert. Eine 3D-Zeichnung der Analysechamber mit Schnitt durch den eingebauten Phoibos veranschaulicht in Abbildung 4.13 die Funktionsweise. Über einen DN160CF-Flansch ist der Phoibos mit der Kammer verbunden. Er wird über sein Linsensystem und zusätzlich über einen *bypass* mit integrierter NEG<sup>1</sup>-Pumpe (*CapaciTorr, Saes Getters*) an der Hemisphäre gepumpt. Dadurch soll verhindert werden, dass Restgas ausschließlich durch die Linsensystemöffnung gepumpt wird, denn dies hätte eine kontinuierliche Kontamination der Probe zur Folge, die sich während der Messungen unmittelbar vor dieser Öffnung

<sup>1</sup>*Non-evaporable getter*, engl. für nicht verdampfende Getterpumpe



**Abbildung 4.13:** 3D-Zeichnung des Energieanalysators Phoibos 100. Die gesamte Probenumgebung sowie das Linsensystem des Phoibos werden durch  $\mu$ -Metall vor äußeren Magnetfeldern abgeschirmt. Von der Probe emittierte Elektronen erreichen energieselektiert den 2D-CCD-Detektor. Das auf dem Phosphorschirm erzeugte Bild wird über eine CCD-Kamera detektiert und optisch zur Datenerfassung weitergeleitet.

befindet. Die gesamte Probenumgebung und das Linsensystem des Phoibos sind von einer selbstentwickelten  $\mu$ -Metall-Abschirmung umgeben, um Störeinflüsse von externen magnetischen Feldern zu minimieren. Über Öffnungen können die Probe und die Laserstrahlen durch die Abschirmung und vor das Linsensystem des Analysators gebracht werden. Die Ankopplung dieser  $\mu$ -Metall-Abschirmung an die Abschirmung des Phoibos erfolgt, abweichend von den Herstelleranforderungen, nicht nur über drei M2-Schrauben, sondern zusätzlich über eine Schelle, um eine optimale Verbindung zu gewährleisten.

Der Phoibos funktioniert prinzipiell mit der gleichen Technik wie ein herkömmlicher Halbkugelanalysator. Von einer Probe emittierte Elektronen erreichen ein Linsensystem mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$ . Im Linsensystem durchlaufen alle Elektronen eine konstante Vorbeschleunigung  $U_{\text{Bias}}$ , bevor sie den Eintrittsspalt des Analysators erreichen. Durch die Wahl einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Halbkugeln wird eine Passenergie  $E_{\text{Pass}}$  definiert. Nur die Elektronen, deren ursprüngliche kinetische Energie addiert mit der Vorbeschleunigung<sup>1</sup> der Passenergie entspricht, können die Hemisphären mittig passieren und erreichen den Austrittsspalt des Halbkugelan-

<sup>1</sup>Diese Energie wird im Folgenden als zentrale kinetische Energie  $E_{\text{kin},0}$  bezeichnet. Stellt man im Messprogramm die korrekte Austrittsarbeit des Analysators  $\Phi_A$  ein (hier 4.22 eV), bezieht sich  $E_{\text{kin},0}$  direkt auf das Fermi-Niveau der Probe und entspricht der Summe aus Austrittsarbeit der Probe plus wahrer kinetischer Elektronenenergie.

lysators. Elektronen mit „falschen“ kinetischen Energien werden auf die innere beziehungsweise äußere Hemisphäre gelenkt. Die durch den Analysator transmittierten Elektronen können hinter dem Austrittsspalt zum Beispiel von einem *channeltron*<sup>1</sup> detektiert werden. Ein Energiespektrum von Elektronen wird typischerweise erfasst, indem bei fester Passenergie  $U_{\text{Bias}}$  variiert wird. Die durch die Halbkugel transmittierte Anzahl an Elektronen als Funktion der eingestellten Beschleunigungsspannung ergibt das Spektrum kinetischer Energie.

Im Gegensatz zu diesen 1D-Energieanalysatoren, in denen jeweils nur Elektronen einer bestimmten Energie mit senkrechter Emissionsrichtung relativ zur Probenormalen detektiert werden können, erlaubt der Phoibos die gleichzeitige Erfassung eines ausgedehnten Energiebereichs. Das entspricht der simultanen Detektion von Elektronen mit größeren und kleineren Bahnradien in der Hemisphäre entsprechend höheren und niedrigeren kinetischen Energien. Der klassische Austrittsspalt sowie das *channeltron* sind in dieser Anordnung nicht mehr vorhanden und werden durch die Austrittsebene und einen ortssensitiven Detektor ersetzt. Dieser besteht aus zwei gestapelten Vielkanalplatten (*multi channel plate*, MCP) mit anschließendem Phosphorschirm und befindet sich auf Höhe der Austrittsebene. Auf die MCPs einfallende Elektronen werden etwa um einen Faktor  $10^8$  vervielfacht und mit 1.5 kV auf den Phosphorschirm beschleunigt, um dort Lichtblitze zu erzeugen. *Extra situm* werden diese Lichtblitze über ein Linsensystem auf eine CCD-Kamera abgebildet. Durch die Kombination aus MCP, Phosphorschirm und CCD-Kamera wird letztendlich die Erfassung eines ausgedehnten Energiebereichs von bis zu  $\pm 10\%$  der Passenergie um die zentrale kinetische Energie  $E_{\text{kin},0}$  ermöglicht. Am Detektor kommt eine 12 bit Kamera (*SensiCam qe*, PCO) mit 2/3" CCD-Sensor zum Einsatz, der zwecks Rauschunterdrückung auf  $-12\text{ °C}$  Peltier-gekühlt wird. Die Informationen der Kamera werden optisch an einen PC zur Datenerfassung weitergeleitet. Das zwischen Phosphorschirm und Kamera angebrachte Standard-UHV-Fenster wurde durch ein UHV-Fenster mit beidseitiger  $\text{MgF}_2$ -Antireflexbeschichtung ersetzt, um störende Rückreflexe auf dem CCD-Chip zu vermeiden.

Das Linsensystem des Phoibos kann entweder in orts- oder winkelauflösenden Modi betrieben werden. Im ortsauflösenden Modus wird ein vergrößertes Abbild des Bereichs emittierter Elektronen erzeugt. Zusammen mit dem Fenster zur Justage des Laserstrahls am oberen Ende der Hemisphäre kann so eine präzise Ausrichtung des Lasers und der Probenposition 40 mm vor der Eintrittsöffnung des Linsensystems erfolgen. Im winkelauflösenden Modus werden die Elektronen, die von der Probe an verschiedenen Orten, aber unter gleichem Winkel emittiert werden, winkeltreu auf den Eintrittsspalt des Analysators abgebildet. Da sie die Hemisphäre senkrecht zur Energieachse passieren, bleibt die Winkelverteilung der Elektronen unberührt und ist auch nach Verlassen des Analysators unverändert. Einer anschließenden Detektion mit einem Akzeptanzwinkel von bis zu  $\pm 13^\circ$  im sogenannten WAM-Modus (*wide angle mode*, breiter Winkelmodus) stehen die Elektronen winkeltreu zur Verfügung. Weitere Ausführungen zu den verschiedenen Linsenmodi sind im Anhang nachzulesen.

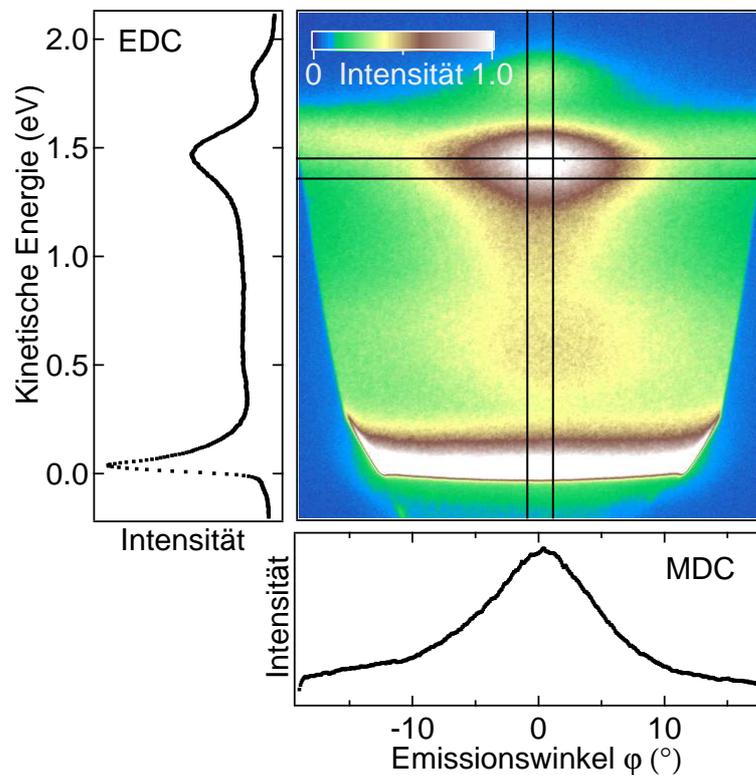
Zusammenfassend ermöglicht es die Kombination aus Linsensystem, Hemisphäre und 2D-CCD-Detektor, gleichzeitig einen erweiterten Winkel- und Energiebereich an

---

<sup>1</sup>Trichterförmiger Detektor zur Vervielfachung und Registrierung einfallender geladener Teilchen.

emittierten Elektronen in einer Messung abzubilden. Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, lässt sich aus dem Emissionswinkel und der kinetischen Energie eines photoemittierten Elektrons der Parallelimpuls  $k_{\parallel}$  der Elektronen im Kristall berechnen. Mit dem Phoibos ist man daher in der Lage, in einer einzigen Messung ein komplettes  $E(k_{\parallel})$ -Abbild zu erzeugen und somit Informationen über die Oberflächenbandstruktur zu erhalten. Als Beispiel ist ein zweidimensionales  $E(\varphi)$ -Bild in Abbildung 4.14 gezeigt. Wie in allen 2D-Abbildungen in dieser Arbeit entspricht hier eine Intensität von 0 dem niedrigsten und 1 dem höchsten ermittelten Signal der gezeigten Messung.

Die parallele Erfassung von der Impuls- und Energieverteilung eröffnet für viele Messungen neue Möglichkeiten, da Elektronen an verschiedenen Orten im Impulsraum gleichzeitig erfasst und so Umverteilungen verfolgt werden können. Schnitte in energie- oder winkeldispersiver Richtung erzeugen Datensätze der Intensität als Funktion der Energie (*energy distribution curve, EDC*)<sup>1</sup> oder als Funktion des Winkels (*momentum distribution curve, MDC*).



**Abbildung 4.14:** Zweidimensionales  $E(\varphi)$ -Bild aufgenommen mit dem 2D-CCD-Detektor. Gezeigt ist ein Beispielbild der Si(001)-Oberfläche mit Schnitten in energie- und winkeldispersiver Richtung. Eine Intensität von 0 entspricht dem niedrigsten und 1 dem höchsten Signal der Messung.

<sup>1</sup>EDCs sind prinzipiell die „altbekannt“ Datensätze der 1D-Energieanalysatoren.

Es existieren nur wenige Parameter beim Phoibos, mit denen sich die Energieauflösung im Experiment beeinflussen lässt. Wie oben beschrieben, fehlt der Spalt der Breite  $s_{\text{out}}$  in der Austrittsebene der Hemisphäre im herkömmlichen Sinne. Vielmehr wird diese Spaltbreite hier über die Auflösung der MCPs und den Bereich definiert, der von einem CCD-Pixel in Energierichtung erfasst werden kann. Eine Abschätzung ergibt einen Wert von  $s_{\text{out}} = 0.1$  mm [Dil06]. Nach der Formel für die Energieauflösung  $\Delta E$  eines Halbkugelanalysators

$$\Delta E = \frac{E_{\text{Pass}}}{4} \left( \frac{s_{\text{in}} + s_{\text{out}}}{R_0} + \alpha^2 \right) \quad (4.2)$$

bleiben der Eingangsspalt mit Breite  $s_{\text{in}}$  in der energieauflösenden Richtung und die Passenergie  $E_{\text{Pass}}$  die einzigen beiden Parameter, von denen die Energieauflösung abhängt. Der Radius  $R_0$  ist die mittlere Bahn zwischen den beiden Hemisphären und entspricht beim Phoibos genau 100 mm. Die Größe  $\alpha$  gibt den Akzeptanzwinkel in der energiedispersiven Richtung an und kann mit der Breite von  $s_{\text{in}}$  in Grad abgeschätzt werden. Über ein mechanisches System können manuell verschiedene Eintrittsspalte von 0.1 mm bis 7 mm in die Abbildungsebene gedreht werden. Je kleiner nach Gleichung (4.2) diese Schlitzbreite und je kleiner die Passenergie gewählt werden, desto besser ist die Energieauflösung. Da die Transmission allerdings proportional zu  $\Delta E$  ist [Roy90], muss im Experiment ein Kompromiss zwischen Energieauflösung und Transmission gefunden werden. In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich eine Schlitzbreite von 0.2 mm verwendet. Mit typischen kinetischen Energien von 1.5 eV und einer Passenergie von 12 eV wird so eine gemessene Energieauflösung von  $\Delta E \approx 0.04$  eV im Experiment erreicht. Die Winkelauflösung hängt vom Linsenmodus ab und wurde im WAM-Modus zu  $0.43^\circ$  bestimmt [Roh07]. Dil konnte in seiner Arbeit für einen Modus mit mittlerem Winkelbereich (*medium angular dispersion*, MAD) eine Winkelauflösung von  $0.25^\circ$  erreichen [Dil06]. Da bei der Mehrzahl der Messungen in der vorliegenden Arbeit ebenfalls im WAM-Modus gearbeitet wurde, kann für die hier erreichte Winkelauflösung eine obere Grenze von  $0.5^\circ$  angenommen werden. Die Charakterisierung des Phoibos bezüglich Energieauflösung und Linearität ist im Anhang zu finden. Mehr über Elektronenanalysatoren und speziell über den Phoibos kann der Literatur entnommen werden [Spe, Roy90, Kuy67, Roh07].

### 4.2.3 Datenerfassung

Die Steuerung des Phoibos umfasst sowohl die Kontrolle der Linsen- und Hemisphärenspannungen als auch die Ansteuerung und das Auslesen der CCD-Kamera. Sie wird im Experiment durch eine Kombination aus vom Hersteller bereitgestellter Software und einem, in enger Zusammenarbeit mit Sebastian John, in dieser Arbeit neu entwickelten Programm zur Datenerfassung realisiert. Der sogenannte „Juggler“ und das Programm „CCDAcquire“ werden von der Specs GmbH zur Verfügung gestellt. Im „Juggler“ lassen sich die Energien wie  $E_{\text{Pass}}$ ,  $E_{\text{kin},0}$  und  $\Phi_A$  sowie die Hochspannungen für die MCPs und den Phosphorschirm einstellen. Weiterhin können hier die verschiedenen Winkelmodi ausgewählt werden, wobei der „Juggler“ dann automatisch die erforderlichen Spannungen der Elektronenlinsen zur Realisierung der Winkelmodi

steuert. Über die Bilderfassungssoftware „*CCDAcquire*“ lassen sich unter anderem Kameraparameter wie Belichtungszeiten, Anzahl der Summationen und ein ROI<sup>1</sup> einrichten. Die CCD-Kamera nimmt im Experiment dann mit diesen Einstellungen ein zweidimensionales Bild mit einer Auflösung von 1376 x 520 Pixel auf, welches per Lichtleiterkabel an einen PC übertragen und im „*CCDAcquire*“ angezeigt wird.

Um zeitaufgelöste Experimente durchführen zu können, war die Entwicklung einer zusätzlichen Software, genannt „*CCD3D*“, erforderlich. Die Hauptaufgabe dieses Programms liegt in der Ansteuerung des oben erwähnten Verschiebetisches bei gleichzeitiger Aufnahme eines energie- und winkelaufgelösten 2D-Bildes der CCD-Kamera. Diese Bilder als Funktion des zeitlichen Versatzes zwischen beiden Laserpulsen ermöglichen eine Verfolgung der Elektronendynamik im Energie- und Winkelraum. Für ein definiertes Zeitfenster erfasst das Programm für jeden Zeitschritt das zweidimensionale Kamerabild, das von „*CCDAcquire*“ in der Zwischenablage von Windows gespeichert wird. Für frei wählbare Energie- und Winkelbereiche lassen sich die integrierten Intensitäten der gewählten Bereiche als Funktion der Zeit darstellen. Informationen über die Dynamik der detektierten Elektronen werden damit in Realzeit zugänglich. So kann bei geeigneter Probe zum Beispiel direkt die Kreuzkorrelierte der Laserstrahlen gemessen werden. Verschiedene weitere Funktionen wie Schnitte entlang der energiedispersiven Richtung des 2D-Bildes, logarithmische Darstellung, Untergrundabzug und individuelle Speichermöglichkeiten der erfassten Daten gestalten das Programm sehr reichhaltig. Ein Bildschirmdruck (*screenshot*) des Programms „*CCD3D*“ mit weiterer Beschreibung ist im Anhang zu finden.

### 4.3 Präparation der Proben

Die in dieser Arbeit untersuchten Silizium-Proben mit (001)-Oberfläche stammen von der Firma *MaTeck* aus Jülich. Die Wafer sind laut Herstellerangaben mit Bor p-dotiert und besitzen einen spezifischen Widerstand von 6.25  $\Omega\text{cm}$ . Mit einem Diamantschneider werden aus den Wafern mit einem Durchmesser von 125 mm passende Stücke von circa 10 x 10 mm<sup>2</sup> zugeschnitten. Die Reinigung vor der Einschleusung ins UHV und die Präparation der Si-Proben im UHV werden in Anlehnung an Hata *et al.* [Hat00] und Kutschera [Kut01] durchgeführt. Bei neuen Proben werden zuerst organische Verunreinigungen *extra situm* durch dreimaliges Einlegen der Proben in Azeton, Methanol und destilliertem Wasser für je zehn Minuten in einem Ultraschallbad entfernt. Nach der Montage auf den Probenhalter und dem Transfer in die UHV-Apparatur wird der Probenhalter inklusive Probenplättchen und Silizium-Probe für mindestens 12 Stunden bei 600 °C ausgegast. Der Basisdruck in der Kammer sollte am Ende dieser Prozedur wieder einen Wert von  $p \leq 3 \cdot 10^{-11}$  mbar erreichen. Als letzter Schritt bei neu eingeschleusten Proben und zur täglichen Reinigung wird die Probe für fünf Sekunden auf 1150 °C erhitzt (*flashen*). Dabei werden die natürliche SiO<sub>2</sub>-Schicht sowie Restgasatome entfernt, und die reine Si(001)-Oberfläche tritt hervor. Der Druck in der Präparationskammer darf bei dieser Behandlung einen Wert von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar nicht

<sup>1</sup>*Region of interest*. Definiert einen Bereich relevanter Bildinformationen. Die native Auflösung der verwendeten CCD-Kamera von 1376 x 1040 Pixel kann mit Definition eines ROI zugeschnitten und verkleinert werden, was die Datenmenge deutlich reduziert.

überschreiten, da die in dem Augenblick erhöhte Menge an Restgasatomen die reine Si-Oberfläche irreversibel kontaminieren würde. Wie in Referenz [Wei05] gezeigt wird, führen *sputter*zyklen zu Oberflächendefekten, die durch *flashen* auf 1200 °C nicht wieder zu beseitigen sind. Als Präparationsmethode bleibt nur das kurzzeitige Erhitzen der Proben, was alleine nicht ausreicht, um jegliche Art von Kontamination zu entfernen. Aus diesem Grund erfolgte ein Austausch der Proben nach etwa zwei Wochen Messzeit. Bei der gesamten Präparation und auch auf dem Probenplättchen darf das Silizium nicht mit Silizid-bildenden Metallen in Berührung kommen, da deren nachträgliche Entfernung nicht möglich ist.

Neben den Silizium-Proben wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch ein Kupferkristall mit (111)-Oberfläche (Cu(111)) zur Charakterisierung des Phoibos eingesetzt. Beim Cu(111)-Kristall ist vor dem Einbau in die UHV-Umgebung keine weitere Reinigungsmaßnahme wie im Fall der Si-Proben erforderlich. Die Reinigung *in situ* aus einer Kombination von zehnmütigen *sputter*- und Heizzyklen führt nach ausreichenden<sup>1</sup> Wiederholungen zu einer sauberen und geordneten Oberfläche. Beim *sputter*prozess steht die Probe senkrecht vor der Ar<sup>+</sup>-Ionenquelle. Der Prozess wird mit einer Beschleunigungsspannung von 800 V, einem Filamentstrom von 15 mA und einem Probenstrom von circa 8 µA durchgeführt. Der Druck in der Kammer bei geöffnetem Argon-Ventil beträgt dabei  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar. Die Temperatur beim Heizvorgang für Kupfer beläuft sich auf 540 °C. Die Heizung aller Proben wird mit dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Filament mittels Elektronenstoßheizung bei typischerweise 2.45 A Filamentstrom und einer Beschleunigungsspannung zwischen Probe und Filament von bis zu 1200 V durchgeführt. Die Temperaturmessung beim *flashen* der Siliziumproben erfolgt aufgrund der schnelleren Reaktionszeit gegenüber einem Thermolement mit einem Pyrometer (Typ 280B, 1.58 bis 1.80 µm, Kleiber) mit einer eingestellten Emissivität von  $\epsilon = 0.4$ .

---

<sup>1</sup>Bei neuen Proben sind typischerweise 20 - 30 Zyklen erforderlich. Zur täglichen Reinigung reicht in der Regel ein Zyklus aus.



## Kapitel 5

# Untersuchung der Si(001)-Oberfläche

### 5.1 Energiebezugspunkt und Ionisierungsenergie von Si(001)

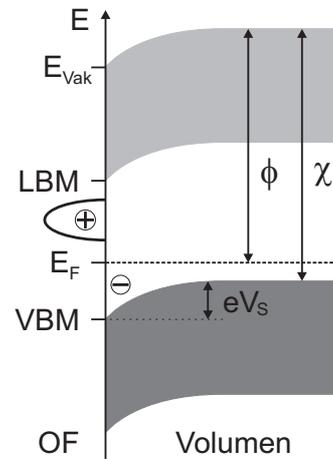
In den vergangenen Jahren wurde sowohl experimentell als auch theoretisch ein umfangreiches Verständnis der Energetik und Dynamik der Si(001)-Oberfläche entwickelt [Roh95a, Roh95b, Ich07, Ken01, Kut01, Shu01, Tan09, Wei04, Wei05]. Um die Grundlage für weiterführende Messungen zu schaffen und gleichzeitig das neu aufgebaute Laser- und UHV-System zu überprüfen, war die Untersuchung der bekannten Oberflächenzustände von p-dotiertem Silizium Inhalt der ersten Experimente dieser Arbeit. Die Resultate, die einige neue Erkenntnisse zur Energetik der Oberfläche bereithalten, werden im Folgenden vorgestellt.

Bevor Aussagen über Bindungsenergien auf einem Halbleiter gemacht werden können, sind einige Überlegungen zur Bandverbiegung und zur Ionisierungsenergie notwendig. Eine weiterführende Diskussion findet sich zum Beispiel in Referenz [Mnc01]. Das Fermi-Niveau an einer Halbleiteroberfläche  $E_F^{\text{OF}}$  wird in der Regel durch Oberflächenzustände und -defekte bestimmt. Die Abhängigkeit der Fermi-Energie von der Dotierung ist im Gegensatz zum Volumen vernachlässigbar, da an der Oberfläche die Anzahl der Dotieratome um Größenordnungen kleiner ist als die der Oberflächenatome. Die relative Lage von Valenz- und Leitungsband zum Fermi-Niveau des Volumens  $E_F^{\text{Vol}}$  kann daher unterschiedlich zur Oberfläche sein. Im thermischen Gleichgewicht müssen das Fermi-Niveau der Oberfläche und des Volumens identisch sein. In diesem Fall kommt es zu einem Ladungsträgeraustausch zwischen Oberfläche und Volumen (Abbildung 5.1). Die Folgen sind eine Bandverbiegung in  $\mu\text{m}$ -weiten Schichten und die Ausbildung einer Raumladungszone. Werden genügend Elektronen-Loch-Paare in der Raumladungszone, zum Beispiel durch einen Laserpuls, erzeugt, bewirkt dies eine Abschwächung und im Extremfall sogar eine Aufhebung der Bandverbiegung. Bis zum Erreichen dieser sogenannten Flachbandsituation beobachtet man ein Verschieben des gesamten Spektrums als Funktion der Laserleistung aufgrund einer sich ändernden Oberflächen-Photospannung  $V_s$  [Wid03]. Für Si(001)-(2x1) konnte eine Verschiebung von 0.03 - 0.05 eV bis zum Erreichen der Flachbandsituation nach-

gewiesen werden [Bro04, Wei05]. In dieser Arbeit wird eine Verschiebung des Spektrums von maximal 0.03 eV bei einer Intensitätsvariation von einer Größenordnung festgestellt. Die Flachbandsituation sollte demnach sichergestellt sein.

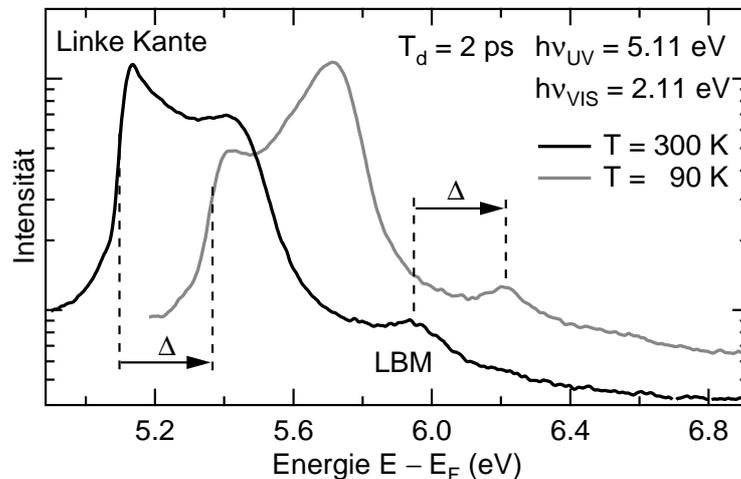
Zur Bestimmung von Bindungsenergien bezüglich des VBM wird nach den Gleichungen (3.6) und (3.7) die temperatur- und dotierungsabhängige Lage des Fermi-Niveaus sowie die Ionisierungsenergie  $\chi$  benötigt. Die Berechnung der Fermi-Energie bezüglich  $E_{\text{VBM}}$  für die verwendeten Proben mit einer Dotierung von  $N_A = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  ergibt einen Wert von  $E_F(300\text{K}) = 0.29 \text{ eV}$  und  $E_F(90\text{K}) = 0.07 \text{ eV}$  (siehe Anhang). Die daraus resultierende temperaturabhängige Austrittsarbeit der Si-Probe kann bei korrekt eingestellter Austrittsarbeit des Analysators direkt aus den gemessenen Spektren anhand der Position der niederenergetischen Kante abgelesen werden. Dazu sind zwei typische 2PPE-Spektren in normaler Emission in Abbildung 5.2 dargestellt. Wird die Probe von Raumtemperatur auf 90 K abgekühlt, stellt sich eine Verschiebung von  $\Delta = 0.26 \pm 0.02 \text{ eV}$  des gesamten Spektrums zu höheren Energien ein. Über mehrere Proben gemittelt, können für die Austrittsarbeit von Si(001) Werte von  $\Phi(300\text{K}) = 5.11 \pm 0.03 \text{ eV}$  und  $\Phi(90\text{K}) = 5.37 \pm 0.03 \text{ eV}$  ermittelt werden.

Zur Ionisierungsenergie  $\chi$  kann eine neue Erkenntnis gewonnen werden. Die intensiven Pulse des neuen Lasersystems bauen eine genügend hohe Ladungsträgerkonzentration im LB auf, sodass dessen Signatur in den Spektren  $\sim 0.85 \text{ eV}$  zu höheren Energien bezüglich der niederenergetischen Kante sichtbar wird (Abbildung 5.2). Auffallend ist hier, dass sich der Beitrag des LBM um den gleichen Betrag von  $\Delta = 0.26 \pm 0.02 \text{ eV}$  verschiebt wie die niederenergetische Abrisskante. Damit ist eindeutig gezeigt, dass



**Abbildung 5.1:** Bandverbiegung im p-dotierten Halbleiter. Durch Abgleich der Fermi-Niveaus von Oberfläche (OF) und Volumen kann es zu einer Bandverbiegung  $eV_s$  kommen.

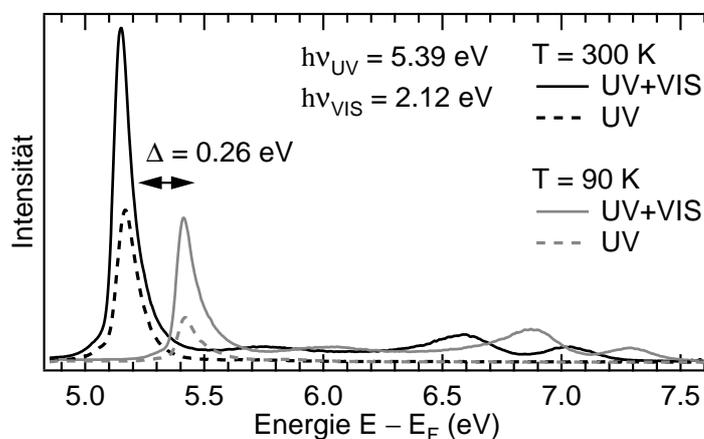
**Abbildung 5.2:** 2PPE-Spektren für 300 K und 90 K bei einem Zeitversatz von 2 ps nach VIS-Anregung. Die linke Kante und die Signatur des LBM verschieben sich mit sinkender Temperatur um den gleichen Betrag  $\Delta = 0.26 \text{ eV}$  zu höheren Energien. Als Folge muss sich die Ionisierungsenergie zwischen 300 K und 90 K ändern.



sich die Lage des LBM bezüglich der Vakuumenergie zwischen 300 K und 90 K nicht verändert. Da aber die Größe der Bandlücke in diesem Temperaturbereich bekanntermaßen um 0.04 eV variiert (C2), muss die Lage des VBM bezüglich des Vakuumniveaus beim Einkühlen der Probe um den genannten Betrag absinken. Der Abstand  $E_{\text{Vak}} - E_{\text{VBM}}$  ist definitionsgemäß die Ionisierungsenergie  $\chi$ , die sich damit temperaturabhängig ändert. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der exakten Lage der Fermi-Energie und kann mit der Änderung des Oberflächendipols beim Wechsel von einer (2x1)- auf eine c(4x2)-Rekonstruktion bei tiefen Temperaturen in Zusammenhang gebracht werden [Har76]. Mit dieser Erkenntnis kann die temperaturabhängige Verschiebung des gesamten Spektrums von  $0.26 \pm 0.02$  eV erklärt werden, die nicht allein durch die temperaturbedingte Verlagerung des Fermi-Niveaus um  $0.22 \pm 0.04$  eV beschrieben wird.

In Abbildung 5.2 ist neben der Verschiebung eine weitere typische Auffälligkeit in den 2PPE-Spektren der untersuchten Si-Proben erkennbar. Die niederenergetische Kante ist im Vergleich zu tiefen Temperaturen bei Raumtemperatur nahezu doppelt so intensiv. Diese Beobachtung gilt sowohl für reine UV-Spektren als auch für UV-VIS-Spektren (Abbildung 5.3). Die thermische Besetzung von Zuständen in der Bandlücke, das heißt letztlich von Defektzuständen, stellt eine mögliche Ursache dieser Beobachtung dar, die durch zeitaufgelöste Messungen gestützt wird. Für Zeitversätze nach VIS- oder IR-Anregung ist die Intensität der niederenergetischen Kante für alle eingestellten UV-Energien dieser Arbeit von 4.58 eV bis 5.47 eV ausnahmslos höher als nach der Anregung mit UV-Pulsen. Das lässt auf eine Population von Zuständen in der Bandlücke mit IR- und VIS-Pulsen schließen. In Referenz [Wei05] wird die Intensität der niederenergetischen Kante Photoemission aus diskreten Defektzuständen in der Bandlücke zugeschrieben. Wenn aber die Intensität der niederenergetischen Kante bei einer Photonenenergie von 4.6 eV schon durch Defektzustände bestimmt wäre, müssten diese bei einer Abfrageenergie von 5.4 eV bei erhöhten kinetischen Energien im Spektrum sichtbar sein. Dies wird jedoch nicht beobachtet.

Eine mögliche Erklärung aller Beobachtungen könnten die sogenannten *Urbach tails* liefern [Urb53]. Hierbei handelt es sich um exponentielle Ausläufer der Volumen-zustandsdichte in die Bandlücke an den sonst scharfen Kanten von Valenz- und Lei-



**Abbildung 5.3:** Intensität der niederenergetischen Kante für UV-VIS-Spektren mit  $T_d = 0$  fs und reine UV-Spektren bei  $T = 300$  K und  $T = 90$  K. *Urbach tails* liefern eine mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten.

tungsband. Als Ursache dieser Ausläufer werden Kristalldefekte und damit verbundene Potenzialfluktuationen diskutiert [Pan08]. Eine thermische Besetzung dieser zusätzlichen Zustände in der Bandlücke aufgrund eines höher liegenden Fermi-Niveaus bei erhöhten Temperaturen ist denkbar. Durch die Vergrößerung der Ionisierungsenergie sind bei gleichen UV-Pulsenergien weniger Zustände bei  $T = 90$  K zugänglich als bei  $T = 300$  K. Der Effekt der Intensitätserniedrigung der niederenergetischen Kante beim Einkühlen der Probe wird neben der Verschiebung der Fermi-Energie dadurch noch verstärkt. Die erhöhte Intensität der niederenergetischen Kante von UV-abgefragten Prozessen in zeitaufgelösten Messungen erklärt sich durch eine mögliche Population der *Urbach tails* durch VIS-Pulse. Wie in Abbildung 5.50 gezeigt wird, steigt die Intensität der niederenergetischen Kante mit steigender UV-Photonenenergie schon bei Energien weit unterhalb der Ionisierungsenergie stark an. Auch diese Beobachtung stimmt mit der Vorstellung von exponentiell zum VBM ansteigenden Zuständen überein. Mit diesem Modell konform ist ebenfalls das Anwachsen der niederenergetischen Kante durch wiederholte *sputter*-Zyklen, die die Ordnung des Kristallgitters zerstören [Wei05] und damit zu stärkeren *Urbach tails* führen können.

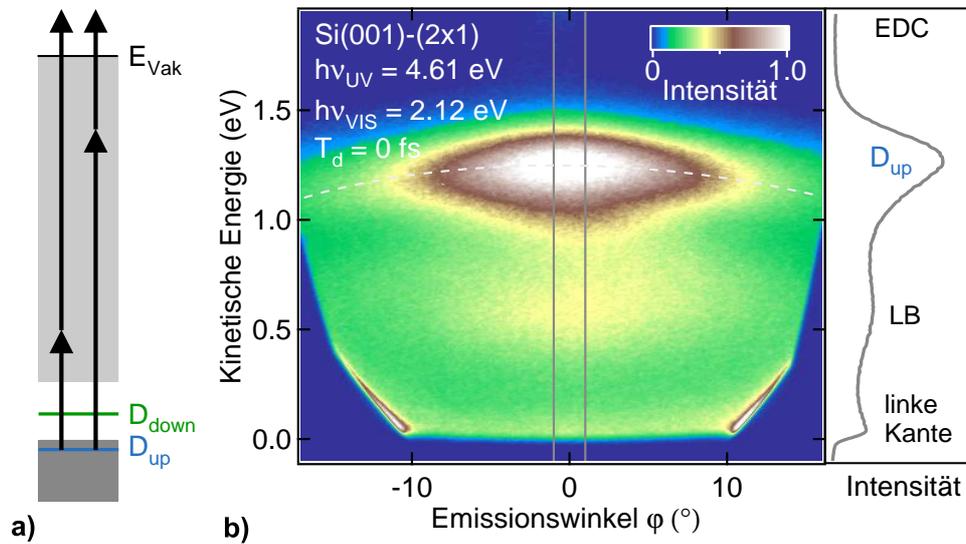
## 5.2 Reine Oberflächenzustände auf Si(001)

Nachdem im Vorfeld einige grundlegende Überlegungen zum Referenzniveau und zum Verhalten der niederenergetischen Abrisskante aufgeführt wurden, können jetzt die reinen Oberflächenzustände auf Si(001) diskutiert werden.

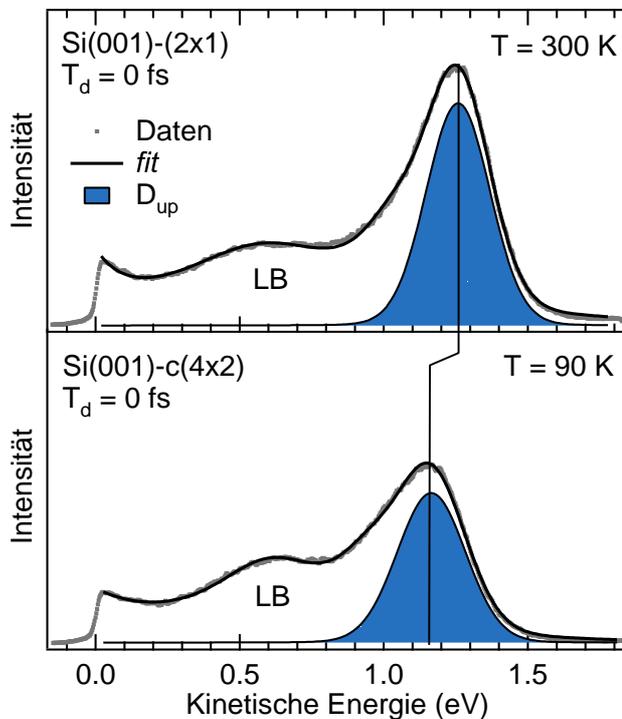
### 5.2.1 *Dangling bond*-Zustände und exzitonicer Zustand X

In einem ersten Experiment sollten sowohl die Dispersion als auch die Bindungsenergien der *dangling bond*-Oberflächenzustände reproduziert werden. Durch Verwendung des 2D-CCD-Detektors können diese Zustände erstmals bei der Untersuchung der Si(001)-Oberfläche simultan im Energie- und Winkelraum beobachtet werden. Nach dem bekannten Anregungsschema wird der  $D_{\text{up}}$ -Zustand bei zeitlich überlappenden Laserpulsen ionisiert (Abbildung 5.4a). Die 2D-Darstellung der 2PPE-Daten in 5.4b zeigt die photoemittierten Elektronen, die im WAM-Modus aufgenommen wurden. Anhand eines Linienprofiles entlang der Energieachse wird die Bindungsenergie des Oberflächenzustandes in senkrechter Emission ermittelt. Abbildung 5.5 zeigt EDCs für  $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$  bei Raumtemperatur und bei  $T = 90$  K. Die niederenergetische Abrisskante ist definitionsgemäß auf  $E_{\text{kin}} = 0$  eV gesetzt. Für kinetische Energien im Bereich von 0.6 eV findet sich ein Beitrag in den Spektren, der dem Leitungsband zugeordnet werden kann und in Kapitel 5.3 eingehender behandelt wird.

Die Anpassung der experimentellen Daten zur Bestimmung der Bindungsenergie des besetzten Oberflächenzustandes gestaltet sich schwierig. Zum einen ist eine leichte Asymmetrie des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes vorhanden, die in Interferenzeffekten (Kapitel 5.5) begründet liegt und in numerischen Simulationen reproduziert werden kann (Abbildung C3). Zum anderen müsste die Population des Leitungsbandes bei  $T_d = 0$  fs durch eine unbekannt, nicht-thermische Verteilung beschrieben werden (Kapitel 5.3.2). Über einen exponentiell abfallenden Hintergrund zur Beschreibung der niederenergetischen



**Abbildung 5.4:** a) Anregungsschema des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. b) Typisches zweidimensionales  $E(\varphi)$ -Bild der Si(001)-Oberfläche. Eine Intensität von 0 entspricht dem niedrigsten und 1 dem höchsten gemessenen Signal der Messung. Rechts: EDC mit  $2^\circ$  Breite bei  $\varphi = 0^\circ$  zur Bestimmung der Bindungsenergie des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes.



**Abbildung 5.5:** Bindungsenergie des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes auf der (2x1)- und c(4x2)-Oberfläche, das heißt für 300 K und 90 K Proben temperatur. Die breite Verteilung bei  $E_{\text{kin}} \approx 0.6 \text{ eV}$  wird aus Übergängen im LB gebildet. Für Raumtemperatur ergibt sich für den  $D_{\text{up}}$ -Zustand eine Bindungsenergie bezüglich VBM von  $E_{D_{\text{up}}} = -0.08 \pm 0.02 \text{ eV}$ , für tiefe Temperaturen von  $E_{D_{\text{up}}} = -0.16 \pm 0.03 \text{ eV}$ .

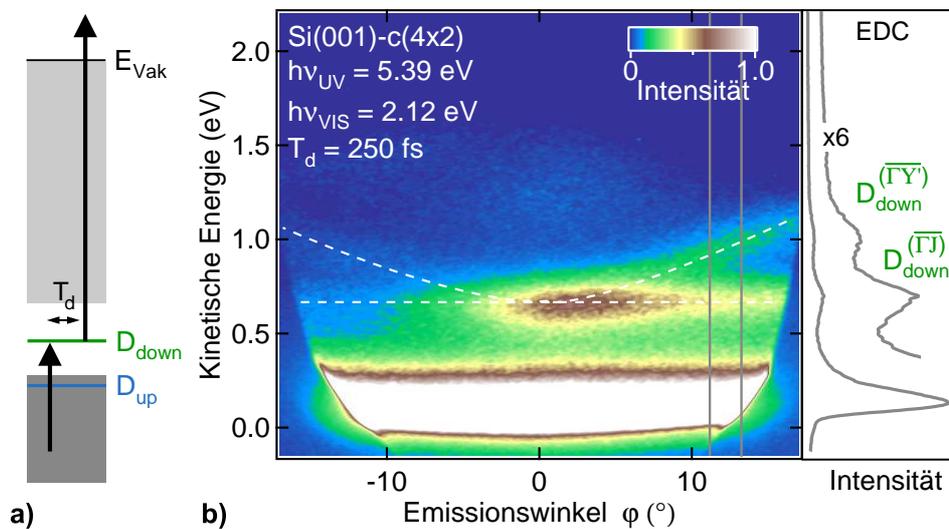
Kante und drei Voigt-Beiträgen ist eine Anpassung der Spektren näherungsweise möglich. Mit der verwendeten Photonenenergie von  $h\nu_{UV} + h\nu_{VIS} = 6.73 \pm 0.03$  eV wird das Signal des Oberflächenzustandes  $D_{up}$  in senkrechter Emission bei kinetischen Energien  $E_{kin} = 1.25 \pm 0.03$  eV beobachtet. Die über mehrere Messungen gemittelte Bindungsenergie des  $D_{up}$ -Zustandes bezüglich des VBM bei Raumtemperatur ist  $E_{D_{up}} = -0.08 \pm 0.02$  eV. Die Bestätigung des Wertes innerhalb der Fehlergrenzen erfolgt außerdem mit einer linearen Anpassung der maximalen kinetischen Energie des  $D_{up}$ -Zustandes als Funktion der Anregungsenergie (erste sechs Datenpunkte in Abbildung 5.50b). Für  $T = 90$  K berechnet sich die Bindungsenergie zu  $E_{D_{up}} = -0.16 \pm 0.03$  eV. Damit ergibt sich eine temperaturabhängige Erhöhung der Bindungsenergie des  $D_{up}$ -Zustandes von  $0.08 \pm 0.05$  eV. Als direkte Folge der Bindungsenergieänderung kann eine Intensitätsabnahme und eine kontraintuitive Vergrößerung<sup>1</sup> der Linienbreite des Zustandes bei  $T = 90$  K beobachtet werden. Die größere Verstimmung der Laserpulse zur  $n = 1$ -Bildpotenzialresonanz (Kapitel 5.4) allein kann dieses Verhalten nicht vollständig aufklären. Mit Vorgriff auf Kapitel 5.5 kann eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung diskutiert werden. Mit der Verschiebung des Oberflächenzustandes ist eine stärkere Entartung mit den Volumenzuständen des Valenzbandes und damit eine erhöhte Ankopplung an dieses Kontinuum wahrscheinlich. Eine stärkere Kopplung ist nach Gleichung (5.12) mit der Lebensdauer des Photolochs verbunden, die zu einer Linienverbreiterung führt.

Zur Ionisation des unbesetzten  $D_{down}$ -Zustandes ist nach dem Anregungsschema in Abbildung 5.6a eine größere Photonenenergie erforderlich. Die Energie der UV-Pulse wurde auf  $h\nu_{UV} = 5.21 \pm 0.02$  eV erhöht, was aufgrund der anfangs diskutierten *Urbach tails* zu einer intensiveren niederenergetischen Kante führt. Die Energie des anregenden Pulses bleibt mit  $h\nu_{VIS} = 2.12 \pm 0.01$  eV unverändert. Für verschwindenden Zeitversatz  $T_d$  und mit der verwendeten Photonenenergie ist keine direkte Population des  $D_{down}$ -Zustandes sowohl am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als auch entlang der  $\bar{\Gamma}Y'$ -Richtung für  $k_{||} \leq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$  aus besetzten Oberflächenzuständen möglich. Aufgrund der Resonanz zwischen  $D'_{up}$  und  $D_{down}$  bei einer Anregungsenergie von 1.69 eV und  $k_{||} = -0.11 \text{ \AA}^{-1}$  beobachten Weinelt *et al.* ein deutlich messbares Signal des Oberflächenzustandes<sup>2</sup> auch bei  $T_d = 0$  fs [Wei05]. Eine Möglichkeit zur Detektion des Zustandes in der vorliegenden Arbeit eröffnet das dynamische Verhalten. Nach dem von Weinelt *et al.* beschriebenen Populationsmechanismus steigt die detektierte Intensität des  $D_{down}$ -Zustandes mit wachsendem Zeitversatz nach Anregung mit IR-/VIS-Pulsen an (siehe auch Kapitel 5.3.3). Mit einem Zeitversatz von  $T_d = 250$  fs erhält man die Spektren in Abbildung 5.7, mit deren Hilfe die Bestimmung der Bindungsenergie des unbesetzten Oberflächenzustandes ermöglicht wird.

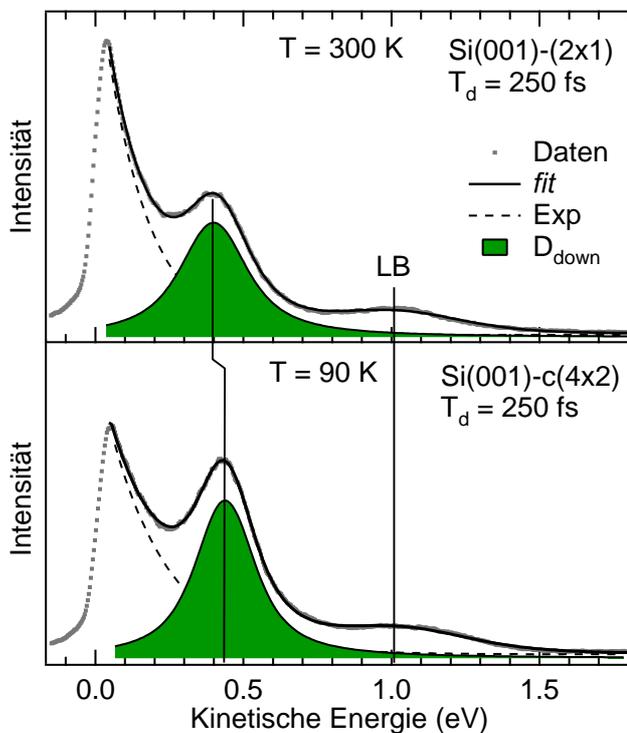
Die gezeigte Anpassung an die Daten beinhaltet neben einem exponentiell abfallenden Hintergrund eine heiße Elektronenverteilung für ins Leitungsband angeregte Elektronen. Wie in Kapitel 5.3.2 gezeigt wird, ist diese Annahme für  $T_d = 250$  fs bereits

<sup>1</sup>Die Linienbreite eines Zustandes verkleinert sich üblicherweise mit sinkender Temperatur, da verbreiternde Elektron-Phonon-Streuprozesse geringer werden. Das zeigen zum Beispiel die Messungen am  $D_{down}$ -Zustand und an der Bildpotenzialresonanz, die später diskutiert werden.

<sup>2</sup>Die längeren Pulsdauern in der genannten Literatur begünstigen, aufgrund schon einsetzender Besetzungsdynamik, ebenfalls die Detektion des  $D_{down}$ -Zustandes bei  $T_d = 0$  fs.



**Abbildung 5.6:** a) Anregungsschema des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. b) Zweidimensionales Intensitätsprofil 250 fs nach VIS-Anregung. Rechts: EDC mit  $2^\circ$  Breite bei  $\varphi = 12^\circ$ . Deutlich sind die beiden verschiedenen Dispersionen des Zustandes zu erkennen, die auf eine zweidimensionale Probe schließen lassen.



**Abbildung 5.7:** Bindungsenergie des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes bei  $\bar{\Gamma}$  auf der (2x1)- und c(4x2)-Oberfläche. Die gezeigten Spektren wurden bei einem Zeitversatz von  $T_d = 250$  fs nach VIS-Anregung und für Photonenenergien von 2.12 eV und 5.21 eV aufgenommen. Die Anpassung der experimentellen Daten setzt sich aus einem exponentiell abfallenden Untergrund, einem Voigt-Beitrag und einer heißen Elektronenverteilung (siehe Kapitel 5.3.2) zusammen. Die ermittelten Bindungsenergien sind  $E_{D_{\text{down}}} = 0.60 \pm 0.03$  eV für Raumtemperatur und  $E_{D_{\text{down}}} = 0.65 \pm 0.03$  eV für  $T = 90$  K.

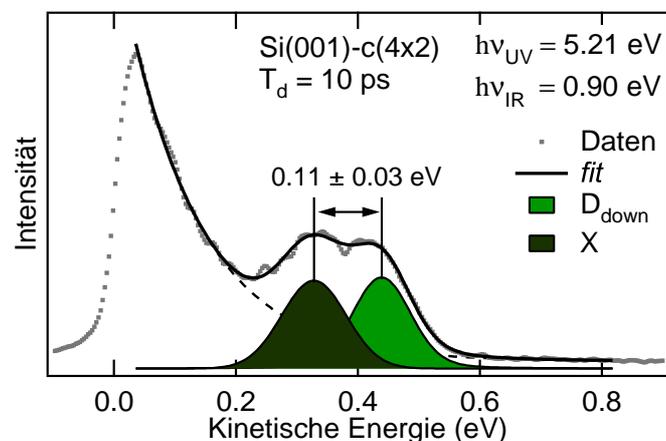
annähernd gerechtfertigt. Die Temperatur der Fermi-Verteilung zu diesem Zeitpunkt muss für  $T = 300$  K geringer angenommen werden als für  $T = 90$  K (siehe Kapitel 5.3.2), da phononische Beiträge zu einer erhöhten Zerfallsrate bei Raumtemperatur führen [Ich09]. Mit Hilfe eines Voigt-Beitrages kann die Bindungsenergie des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes bei Raumtemperatur zu  $E_{D_{\text{down}}} = 0.60 \pm 0.03$  eV am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt bestimmt werden. Bei  $T = 90$  K ist die Bindungsenergie gegenüber dem VBM erhöht und beträgt  $E_{D_{\text{down}}} = 0.65 \pm 0.03$  eV. Die Abnahme der Intensität bei gleichzeitiger Zunahme der Linienbreite bei hohen Temperaturen ist auf eine erhöhte Wechselwirkung mit Phononen zurückzuführen und wird eingehender in Kapitel 5.4.3 diskutiert.

Die temperaturabhängige Verschiebung des  $D_{\text{up}}$ - und des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes kann als mögliche Folge des Phasenübergangs von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen diskutiert werden. Theoretische Berechnungen der Bindungsenergien für die (2x1)- und c(4x2)-Struktur geben aber aufgrund der Unsicherheit in der Berechnung keinen weiteren Aufschluss [Roh95a, Wei04]. Die Vergrößerung der Oberflächenbandlücke bei  $T = 90$  K könnte ebenfalls mit dem temperaturabhängigen interatomaren Abstand verknüpft sein, der auch zur Vergrößerung der Volumenbandlücke bei tiefen Temperaturen führt [Mnc01]. Mit 0.13 eV liegt jedoch an der Oberfläche eine deutlich stärkere Variation der Bandlücke vor als im Volumen mit 0.04 eV.

Neben den beiden *dangling bond*-Oberflächenzuständen existiert auf Si(001)-c(4x2) ein exzitonicer Zustand X knapp unterhalb des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes [Wei04]. Zustand X ist ausschließlich bei tiefen Temperaturen und einige ps nach Anregung mit VIS-Pulsen zu beobachten. Zur Bestimmung der Bindungsenergie ist in Abbildung 5.8 ein Spektrum bei  $T_d = 10$  ps gezeigt. Daraus lässt sich ein Wert von  $E_{D_{\text{down}}} - E_X = 0.11 \pm 0.03$  eV ermitteln, der in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Wert von 0.10 eV ist [Wei04].

Der vorgeschlagene Populationsmechanismus beinhaltet, dass relaxierende Elektronen aus dem  $D_{\text{down}}$ -Oberflächenzustand in  $5 \pm 2.5$  ps zur maximalen Auffüllung des Zustandes X führen [Wei04]. Gleiches Verhalten konnte auch in zeitaufgelösten Messungen in dieser Arbeit beobachtet werden. Im Unterschied zu den früheren Messungen wurde in dem hier durchgeführten Experiment eine Anregungsenergie von  $h\nu_{\text{IR}} = 0.90 \pm 0.01$  eV benutzt. Aufgrund der Bandlücke von  $E_{\text{gap}} = 1.17$  eV wird

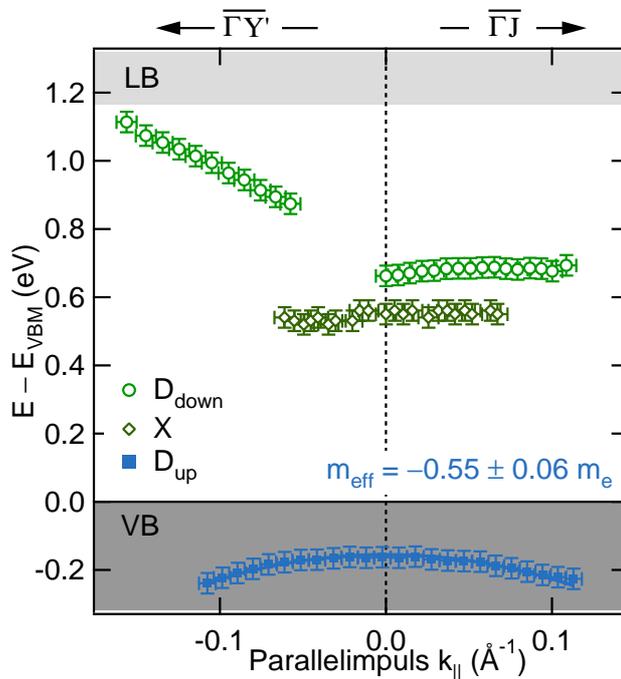
**Abbildung 5.8:** Bindungsenergie des exzitonicen Zustandes X bei  $T = 90$  K. In Übereinstimmung mit dem beschriebenen Populationsverhalten in [Wei04] wird dieser Zustand erst einige Pikosekunden nach dem Zeitnullpunkt mit hinreichender Intensität beobachtet.



die Population des Leitungsbandes weitestgehend verhindert, wonach als Elektronen-Reservoir nur der  $D_{\text{down}}$ -Zustand in Frage kommt. Der beschriebene Prozess zur Bildung und Dynamik des Exzitons kann damit bekräftigt werden.

### 5.2.2 Dispersion der Oberflächenzustände

Die Stärke eines Elektronenanalysators mit 2D-CCD-Detektor ist die gleichzeitige Erfassung des Winkel- und Energieraums. Danach lässt sich direkt die Dispersion und damit die effektive Masse eines Zustandes aus einer Aufnahme wie in Abbildung 5.4 extrahieren. Zur Bestimmung der Dispersion wurden in Abständen von einem Grad EDCs mit einer Breite von  $0.3^\circ$  erzeugt und die kinetische Energie als Funktion des Winkels bestimmt. Über Gleichung (3.2) wird der Parallelimpuls  $k_{\parallel}$  berechnet. Unter Annahme einer parabelförmigen Dispersion ergibt sich für den besetzten Oberflächenzustand  $D_{\text{up}}$  eine effektive Masse von  $m_{\text{eff}} = -0.55 \pm 0.06 m_e$  (Abbildung 5.9). Damit kann der von Weinelt *et al.* bestimmte Wert von  $m_{\text{eff}} = -0.50 \pm 0.15 m_e$  bestätigt werden [Wei05]. Die Dispersion bei Raumtemperatur und  $T = 90 \text{ K}$  ist auch hier im Rahmen der Fehler identisch. In der Aufnahme 5.6 ist zu erkennen, dass die untersuchten Si-Proben zweidomänig sind. Deutlich sind die beiden verschiedenen Dispersionen des  $D_{\text{down}}$  entlang der  $\overline{\Gamma\text{J}}$ - und der  $\overline{\Gamma\text{Y}'}$ -Richtung zu beobachten<sup>1</sup>. Die dispergierenden Oberflächenzustände sind als Funktion des Parallelimpulses zusammenfassend in Abbildung 5.9 dargestellt. Der flache Bandverlauf des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes entlang  $\overline{\Gamma\text{J}}$ ,



**Abbildung 5.9:** Dispersion der Oberflächenzustände  $D_{\text{up}}$ ,  $D_{\text{down}}$  und  $X$  bei  $T = 90 \text{ K}$  entlang der  $\overline{\Gamma\text{J}}$ - und der  $\overline{\Gamma\text{Y}'}$ -Richtung. Bei Erwärmung auf Raumtemperatur bleibt die Dispersion unverändert und die oben diskutierte Verschiebung der Bindungsenergie der *dangling bond*-Zustände sowie eine schwindende Intensität des Zustandes  $X$  können beobachtet werden.

<sup>1</sup>Der Intensitätsunterschied zu negativen und positiven Winkeln wird auf eine asymmetrische Anregung aufgrund der Lasereinkopplung unter  $45^\circ$  zurückgeführt. Einkopplung unter  $-45^\circ$  sollte demnach ein Spiegelbild der Intensitätsverhältnisse ergeben.

der stark dispergierende Zweig dieses Zustandes entlang der  $\overline{\Gamma Y'}$ -Richtung und auch der nahezu flache Bandverlauf des exzitonischen Zustandes stimmen sehr gut mit Referenz [Wei04] überein.

Zusammenfassend sind in Tabelle 5.1 die ermittelten Bindungsenergien der Oberflächenzustände am  $\overline{\Gamma}$ -Punkt sowie die weiteren temperaturabhängigen Veränderungen aufgeführt. Zum Vergleich beinhaltet die rechte Spalte theoretisch berechnete Werte für Si(001)-c(4x2) nach Referenz [Wei04].

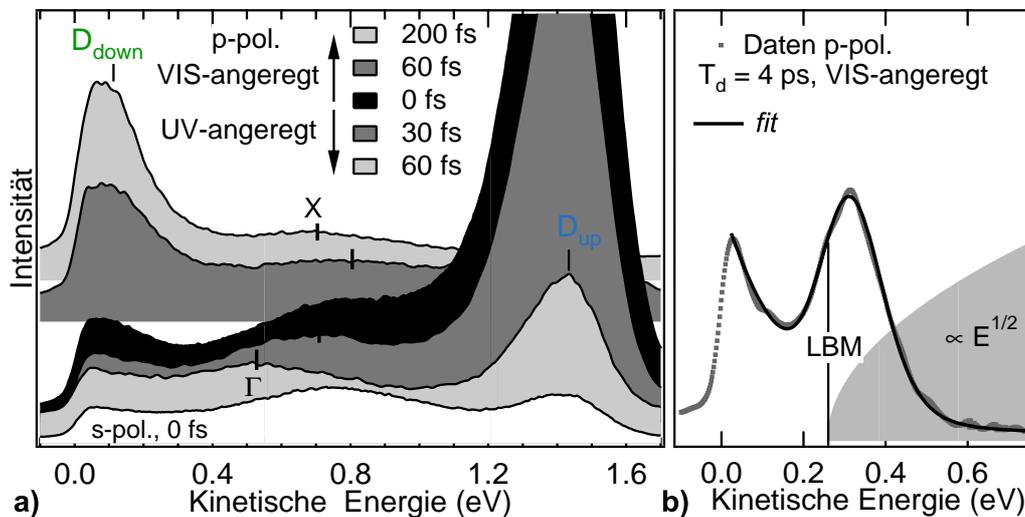
	300 K	90 K	GW
$E_F$	0.29	0.07	-
$\Phi$	$5.11 \pm 0.03$	$5.37 \pm 0.03$	-
$\chi$	$5.40 \pm 0.03$	$5.44 \pm 0.03$	-
$E_{\text{gap}}^{\text{Vol}}$	1.13	1.17	-
$D_{\text{up}}$	$-0.08 \pm 0.02$	$-0.16 \pm 0.03$	-0.10
$D_{\text{down}}$	$0.60 \pm 0.03$	$0.65 \pm 0.03$	0.57
$E_{\text{gap}}^{\text{OF}}$	$0.68 \pm 0.03$	$0.81 \pm 0.03$	-
$D_{\text{down}} - X$	-	$0.11 \pm 0.03$	0.10

**Tabelle 5.1:** Lage des Fermi-Niveaus und in dieser Arbeit ermittelte Austrittsarbeit  $\Phi$ , Ionisierungsenergie  $\chi$  und Bindungsenergien der Oberflächenzustände von Si(001) für zwei verschiedene Temperaturen. Die Energien beziehen sich auf das VBM. GW sind die Ergebnisse einer *ab initio* Modellierung aus Referenz [Wei04].

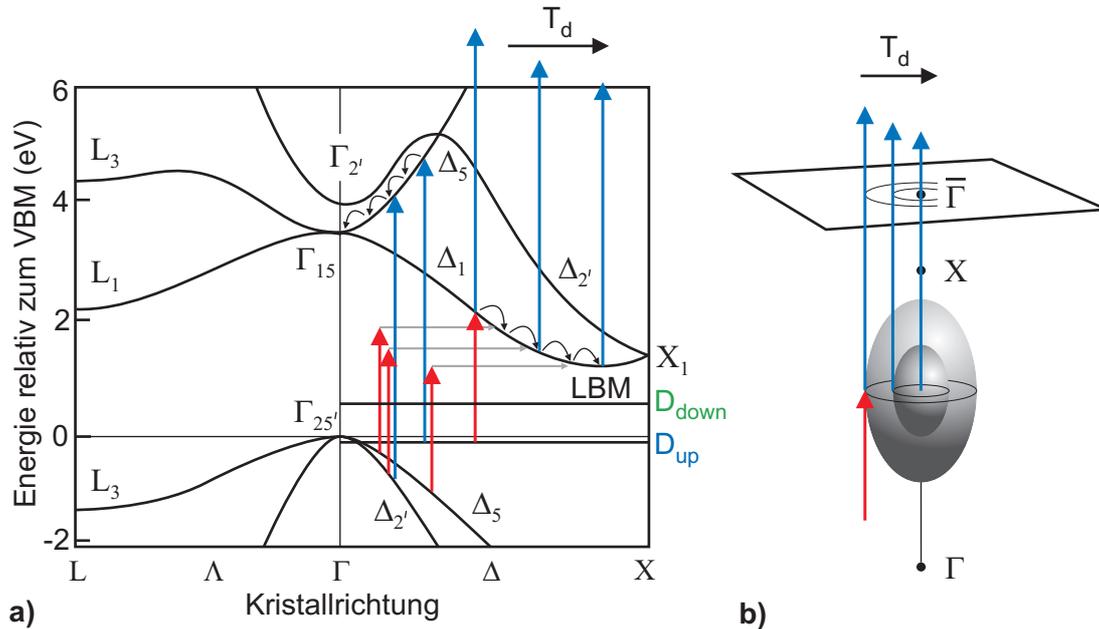
### 5.3 Ladungsträgerdynamik im Leitungsband und Oberflächenrekombination

Im Gegensatz zu Halbleitern mit direkter Bandlücke liegen bislang zur ultraschnellen Ladungsträgerdynamik im Leitungsband von indirekten Halbleitern wie Silizium und Germanium nur wenige experimentelle Arbeiten vor. Bis vor wenigen Jahren erlaubten die bekannten spektroskopischen Techniken nur begrenzte Einblicke in diese Materialien [Oth98]. Mit Hilfe leistungsfähiger Lasersysteme hat sich die 2PPE zu einer Methode etabliert, um die Relaxation heißer Ladungsträger in Silizium direkt in der Zeitdomäne nachzuweisen [Gol94, Jeo96, Ich09]. Eine detaillierte Interpretation der Ergebnisse im Hinblick auf die zugrunde liegenden mikroskopischen Prozesse steht bislang jedoch aus. Des Weiteren ist die Frage nach der Thermalisierungszeit der heißen Elektronen aufgrund fehlender Zeitauflösung und einer Unstimmigkeit in der Auswertung ungeklärt. Diese Fragestellungen waren der Ausgangspunkt für die folgenden Messungen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zur Ladungsträgerdynamik im Leitungsband wird zum Ende dieses Kapitels gegeben.

Wie in Kapitel 5.2 erwähnt und in Referenz [Ken01] gezeigt, enthalten 2PPE-Spektren der Si(001)-Oberfläche mehrere Beiträge aus Volumenübergängen. Zunächst soll gezeigt werden, um welche Übergänge es sich dabei handelt. Dazu wurden die in Ab-



**Abbildung 5.10:** a) Polarisations- und zeitabhängige 2PPE-Spektren ( $h\nu_{UV} = 4.74$  eV (p- und s-pol.),  $h\nu_{VIS} = 2.12$  eV (p-pol.)). Grau unterlegte Spektren wurden mit p-polarisiertem UV-Licht aufgenommen. Für  $T_d = 0$  fs ist eine breite Verteilung heißer Leitungsbandelektronen oberhalb des LBM sichtbar. Nach Art der Anregung ist die Relaxation heißer Ladungsträger im X- oder im  $\Gamma$ -Tal zu beobachten. Für s-polarisiertes UV-Licht bei  $T_d = 0$  fs (weiß unterlegtes Spektrum) setzt sich der Beitrag zwischen 0,3 eV und 1,2 eV kinetischer Energie zum Großteil aus Volumenübergängen nahe dem  $\Gamma_{15}$ -Punkt zusammen. b) 2PPE-Spektrum bei einem Zeitversatz von 4 ps nach VIS-Anregung ( $h\nu_{UV} = 4.59$  eV,  $h\nu_{VIS} = 2.12$  eV). Mit Hilfe der Gleichung (5.1) berechnet sich die Position des LBM zu  $E - E_{VBM} = 1.08 \pm 0.03$  eV.

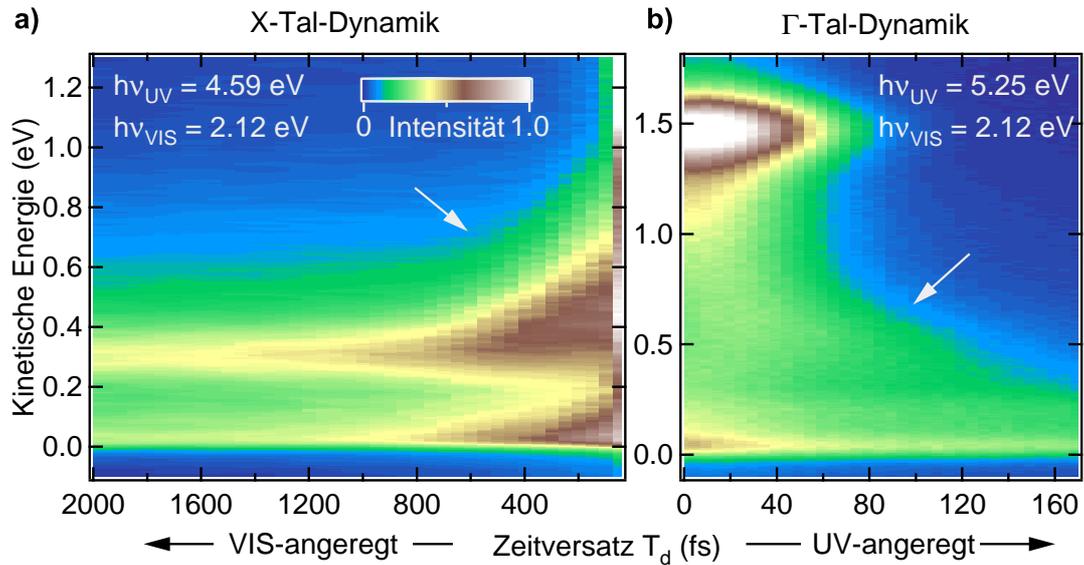


**Abbildung 5.11:** **a)** Mögliche Anregungen aus den Valenzbändern und dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand ins Leitungsband. Die Population des  $\Gamma$ -Tals erfolgt mit UV-Licht (blaue Pfeile), die des  $X$ -Tals mit VIS-Licht (rote Pfeile). VIS-angeregte Übergänge zwischen Volumenzuständen sind nur durch phononenassistierte Prozesse möglich (graue Pfeile). Die energetische Ladungsträgerrelaxation kann in TR2PPE-Spektren als Funktion von  $T_d$  verfolgt werden. **b)** Relaxation im Winkelraum. Angeregte Elektronen auf der äußeren Fläche des Rotationsellipsoids besetzen durch Relaxation zu späteren Zeiten kleinere Schalen konstanter Energie. Die Abfrage mit UV-Pulsen als Funktion der Zeit erlaubt die Verfolgung der Elektronenverteilung im Winkelraum.

bildung 5.10a gezeigten Spektren mit UV- und VIS-Laserpulsen (4.74 eV und 2.12 eV) als Funktion des Zeitversatzes und der Polarisation des UV-Pulses (s und p) aufgenommen<sup>1</sup>. Zusätzlich zum  $D_{\text{up}}$ - und  $D_{\text{down}}$ -Zustand sind zwei dominante Volumenbeiträge in den Spektren vorhanden. Mit Hilfe des Bänderschemas in Abbildung 5.11a und Referenz [Ken01] können diese wie folgt nach Art der Anregung und der Polarisation unterschieden werden.

P-polarisierte VIS-Pulse induzieren direkte Übergänge aus dem Oberflächenzustand  $D_{\text{up}}$  und phononenassistierte Übergänge aus dem  $\Delta_{2'}$ - und  $\Delta_5$ -Band in das  $\Delta_1$ -Band oberhalb des LBM. Mit den verwendeten Laserpulsen von 2.12 eV und der indirekten Bandlücke von 1.13 eV bei Raumtemperatur [Sze81] kann demnach ein etwa 1 eV breiter Bereich oberhalb des LBM im  $X$ -Tal angeregt werden. Mit p-polarisierten UV-Abfragepulsen kann diese breite Verteilung ionisiert und in den 2PPE-Spektren beobachtet werden (Abbildung 5.10a, VIS-Anregung). Hingegen ist für s-polarisierte UV-Pulse eine Anregung aus dem  $\Delta_1$ -artigen Band am LBM in den erforderlichen totalsymmetrischen  $\Delta_1$ -artigen Endzustand nicht möglich, da keine parallele Komponente des Vektorpotenzials  $\mathbf{A}$  und damit des elektrischen Feldes der anregenden Pulse

<sup>1</sup>p-polarisiertes Licht besitzt eine Komponente parallel und senkrecht zur Probenoberfläche, während s-polarisiertes Licht lediglich eine Komponente parallel zur Oberfläche aufweist.



**Abbildung 5.12:** 2D-Darstellung der Ladungsträgerrelaxation im Leitungsband. Beide Spektren zeigen EDCs in normaler Emission als Funktion des Zeitversatzes. Nahe 0 fs ist die breite Verteilung heißer Elektronen im Leitungsband zu erkennen. **a)** VIS-angeregt: Relaxation heißer Ladungsträger zum LBM. **b)** UV-angeregt: Relaxation am  $\Gamma_{15}$ -Punkt. Man beachte die unterschiedlichen Energieskalen.

zur  $\Delta$ -Richtung existiert [Ebe80]. Beiträge in 2PPE-Spektren bei  $T_d = 0$  fs und unter s-polarisiertem UV-Licht (weiß unterlegtes Spektrum in Abbildung 5.10a) stammen demnach hauptsächlich von UV-angeregten Prozessen. Unter Berücksichtigung der Dipolauswahlregeln [Ebe80] sind nicht nur für s-polarisierte, sondern auch für p-polarisierte UV-Pulse Übergänge aus dem  $\Delta_2'$ -Band und dem  $D_{up}$ -Zustand in das  $\Delta_5$ -artige Band erlaubt. Sie führen zu einer Population in der Nähe des  $\Gamma_{15}$ -Punktes und äußern sich in einer breiten Verteilung um 0.8 eV kinetische Energie in den 2PPE-Spektren.

Betrachten wir zusätzlich die Dynamik der Ladungsträger, so lassen sich die obigen Überlegungen bestätigen (Abbildung 5.10 und 5.12). Für VIS-angeregte Prozesse wird eine Relaxationsdynamik oberhalb des LBM beobachtet. Eine Anpassung von Gleichung (5.1) an das Spektrum in Abbildung 5.10b bei  $T_d = 4$  ps ergibt eine Bindungsenergie von  $E - E_{VBM} = 1.08 \pm 0.03$  eV. Mit einer erwarteten Bandlücke von 1.13 eV ist der Zustand dem Leitungsbandminimum zuzuordnen. Renormalisierungseffekte, hervorgerufen durch die optische Anregung und Dichte der Ladungsträger im LB (*photodoping*), führen zu einer Verkleinerung der Bandlücke um 50 meV [Ove87]. Die Dynamik aus UV-angeregten Prozessen stammt aus Übergängen in der Nähe des  $\Gamma_{15}$ -Punktes, wie weiter unten gezeigt wird.

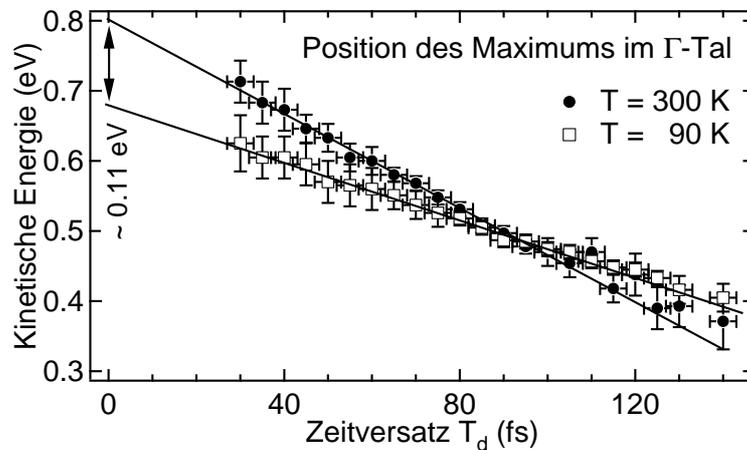
Zusammenfassend setzt sich die Intensität zwischen der niederenergetischen Kante und dem  $D_{up}$ -Zustand für p-polarisierte UV- und VIS-Pulse zum Zeitnullpunkt also aus mindestens zwei dominanten Volumenbeiträgen zusammen. Ihre Dynamik wird im Folgenden besprochen.

### 5.3.1 Ladungsträgerdynamik am $\Gamma$ -Punkt

Für Zeiten bis etwa 140 fs nach UV-Anregung ist die Elektronenpopulation oberhalb des  $\Gamma$ -Punktes als Intensitätsverteilung in den 2PPE-Spektren zu beobachten (Pfeil in Abbildung 5.12b). Die energetische Position dieser Verteilung kann nach etwa 40 fs in den zeitaufgelösten 2PPE-Spektren identifiziert werden, nachdem überlagernde kohärente Beiträge an Intensität verloren haben. Abbildung 5.13 zeigt die kinetische Energie des Intensitätsmaximums bis zu einem Zeitversatz von  $T_d = 140$  fs. Die lineare Extrapolation des beobachteten Maximums auf  $T_d = 0$  fs ergibt bei Raumtemperatur eine kinetische Energie von  $0.80 \pm 0.05$  eV. Mit der verwendeten UV-Photonenenergie werden damit Elektronen  $4.09 \pm 0.05$  eV oberhalb des VBM angeregt. Für p-polarisiertes Licht kommen sowohl Anregungen in das  $\Delta_5$ - als auch in das  $\Delta_2'$ -Band in Frage. Da das lokale Minimum des letzteren am  $\Gamma_2'$ -Punkt eine Bindungsenergie von 3.9 - 4.1 eV besitzt [Ken01], würde eine Anregung in das  $\Delta_2'$ -artige Band ausschließlich eine Abnahme der Intensität als Funktion der Zeit zur Folge haben. Mit der hier beobachteten energetischen Verschiebung des Maximums der Verteilung erscheint eine Anregung in das  $\Delta_5$ -Band mit einer anschließenden Relaxation zum  $\Gamma_{15}$ -Punkt jedoch plausibler. Dieser hat eine erwartete Bindungsenergie von 3.4 eV (Referenz [Ken01] und dort enthaltene Literaturangaben); die Vakuumenergie von Si(001) bei Raumtemperatur beträgt  $\chi = 5.40 \pm 0.03$  eV. Damit liegt der relaxierende Beitrag an der Grenze des detektierbaren Energiebereiches und kann nach etwa 140 fs mit der verwendeten Photonenenergie des abfragenden Laserpulses von 2.12 eV nicht mehr eindeutig im 2PPE-Spektrum nachgewiesen werden.

In der gezeigten Messung ist die folgende Beobachtung entscheidend: Im Vergleich zu  $T = 90$  K ist für  $T = 300$  K ein schnelleres Verschieben der maximalen Intensität zu niedrigeren Energien erkennbar. Beim Zerfall der Population spielt demnach die Streuung mit Phononen eine wesentliche Rolle. Dies konnte auch in Referenz [Ich09] für die Relaxation angeregter Ladungsträger oberhalb des LBM gezeigt werden.

Eine weitere Auffälligkeit in den Spektren für  $T = 300$  K und  $T = 90$  K ist der Unterschied der kinetischen Energie des Beitrages von  $\sim 0.11$  eV bei  $T_d = 0$  fs. Dieser Wert entspricht in etwa der temperaturabhängigen Bindungsenergieänderung des besetzten

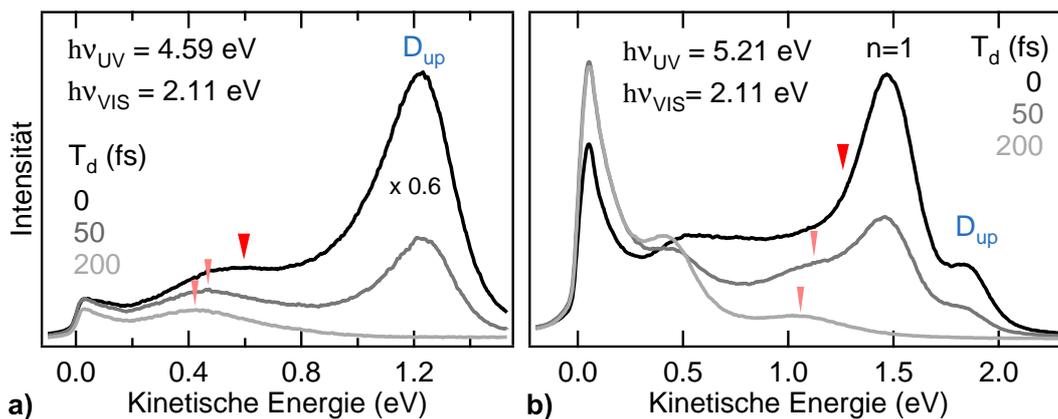


**Abbildung 5.13:** Position des Leitungsbandbeitrages am  $\Gamma$ -Punkt als Funktion des Zeitversatzes. Im Gegensatz zu  $T = 90$  K ist für  $T = 300$  K eine schnellere Relaxation zu beobachten.

$D_{\text{up}}$ -Zustandes um 0.08 eV addiert zu der Ionisierungsenergieänderung von 0.04 eV (Kapitel 5.2.1). Eine ausschließliche Anregung aus dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand kann allerdings ausgeschlossen werden, da der Leitungsbandbeitrag nicht die gleiche kinetische Energie aufweist wie der Beitrag des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes. Damit ist auch die Anregung aus dem 0.5 eV tiefer liegenden  $D'_{\text{up}}$ -Zustand unwahrscheinlich. Falls keine ultraschnelle Ladungsträgerrelaxation innerhalb der Pulsdauer vorliegt, muss der Großteil der Anregungen aus den  $\Delta_2$ -artigen Valenzbändern stammen. Eine Steigung von  $m \neq 1$  in der wellenlängenabhängigen Serie in Abbildung 5.50 unterstützt diese Vermutung. Da die Verschiebung der Volumenbänder aber schon mit 0.04 eV Ionisierungsenergieänderung berücksichtigt ist, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden, was zu dem beobachteten Verhalten führt. Die Unterdrückung von Oberflächenzuständen durch Adsorption von Sauerstoff könnte zur Klärung des Anregungsmechanismus beitragen.

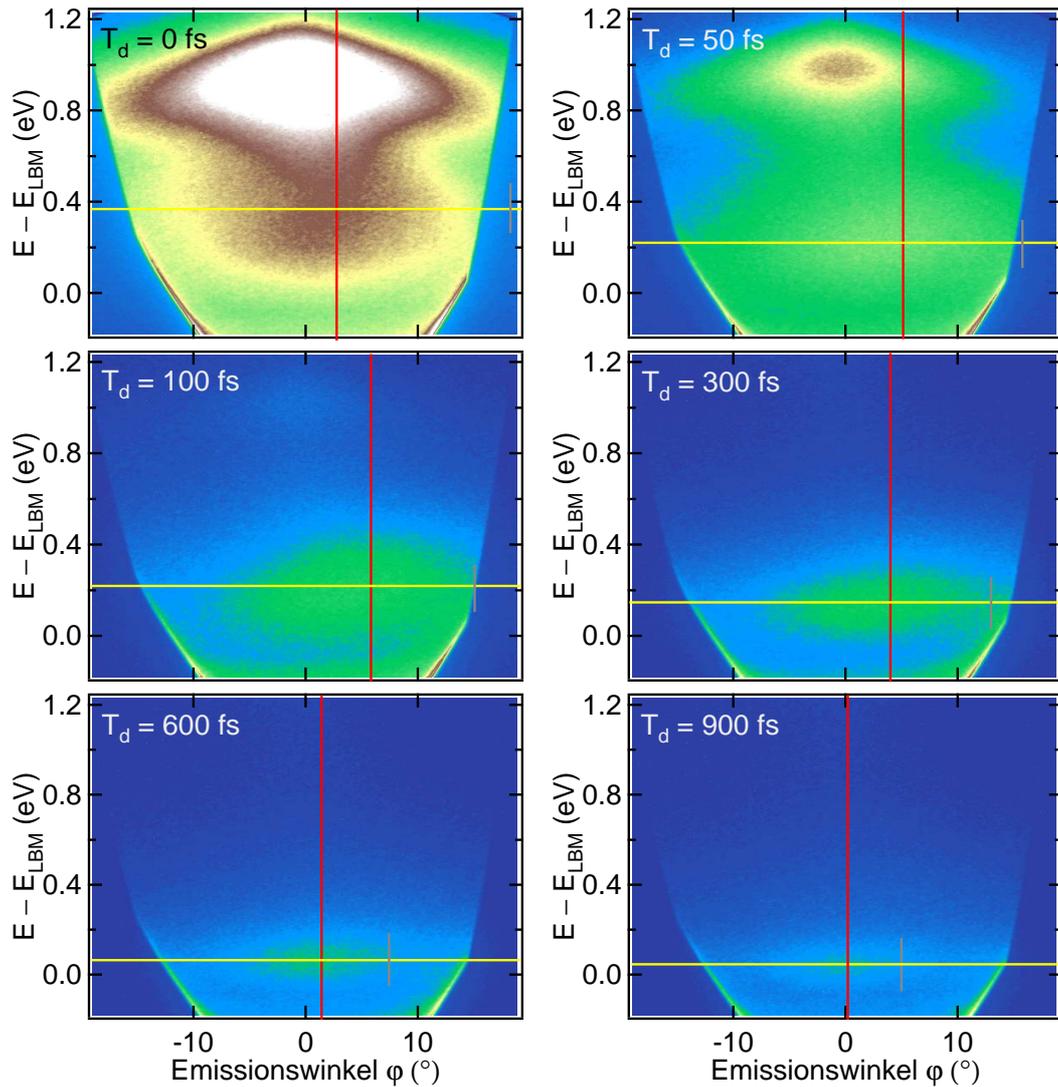
### 5.3.2 Heiße Elektronen im X-Tal und ein Phononen-Flaschenhals

Für einige Pikosekunden nach der Anregung mit VIS-Pulsen ist eine ausgeprägte Energie- und Winkelrelaxation der Elektronen im X-Tal zu beobachten. Bedingt durch die kurze Laserpulsdauer in dieser Arbeit ( $KK = 65$  fs), können bereits für  $T_d \approx 100$  fs die reinen Beiträge der relaxierenden Elektronen im LB detektiert werden, im Unterschied zu den Arbeiten von Ichibayashi *et al.* [Ich09]. Abbildung 5.14 zeigt den Leitungsbandbeitrag für zwei verschiedene Anregungsenergien, der sich mit fortschreitender Zeit durch eine kontinuierliche Verlagerung zu niedrigeren Energien offenbart. Die genauere Analyse der Relaxation wird aufgrund der kleineren niederenergetischen Kante für eine UV-Energie von 4.59 eV durchgeführt.



**Abbildung 5.14:** Beiträge heißer Elektronen aus dem Leitungsband für zwei unterschiedliche UV-Wellenlängen und verschiedene Zeiten  $T_d$ . Die Fluenz der anregenden VIS-Pulse beträgt in beiden Messungen  $575 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Unabhängig von der UV-Wellenlänge liegt das Maximum der nicht-thermischen Elektronenverteilung bei  $T_d = 0$  fs jeweils etwa 0.6 eV unterhalb des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes (rote Pfeile) (siehe zum Beispiel Abbildung 5.36). Für  $T_d > 50$  fs kann eindeutig der relaxierende Beitrag im X-Tal in den 2PPE-Spektren ausgemacht werden (hellrote Pfeile).

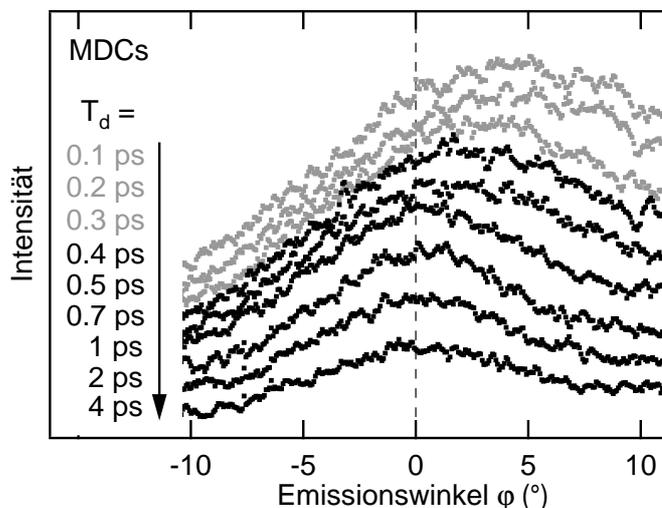
In Abbildung 5.15 ist eine Serie von 2D-2PPE-Spektren als Funktion des Zeitversatzes  $T_d$  nach Anregung mit VIS-Pulsen dargestellt. Als Nullpunkt der Ordinate wurde das oben ermittelte Leitungsbandminimum  $E - E_{LBM}$  gewählt. Bei zeitlich überlappenden Laserpulsen wird das aus Kapitel 5.2.1 bekannte Spektrum mit einem dominierenden Beitrag des  $D_{up}$ -Zustandes beobachtet. Das Auge des Betrachters sollte sich



**Abbildung 5.15:** 2D-2PPE-Spektren der Leitungsbanddynamik im X-Tal als Funktion des Zeitversatzes  $T_d$  bei Raumtemperatur. Die Intensitätsskala aller sechs Spektren ist identisch. Die Photonenenergien betragen 4.59 eV und 2.12 eV, der Fluss des VIS-Pulses berechnet sich zu  $f = 575 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Mit fortschreitender Zeit ist eine Relaxation zu kleineren kinetischen Energien und zu kleineren Emissionswinkeln sowie ein Einschnüren der Verteilung zu erkennen. Rote und gelbe Linien geben die Position der maximalen Intensität im Winkel- beziehungsweise Energieraum wieder. Die graue Linie kennzeichnet den erwarteten Impuls von Elektronen im Leitungsband.

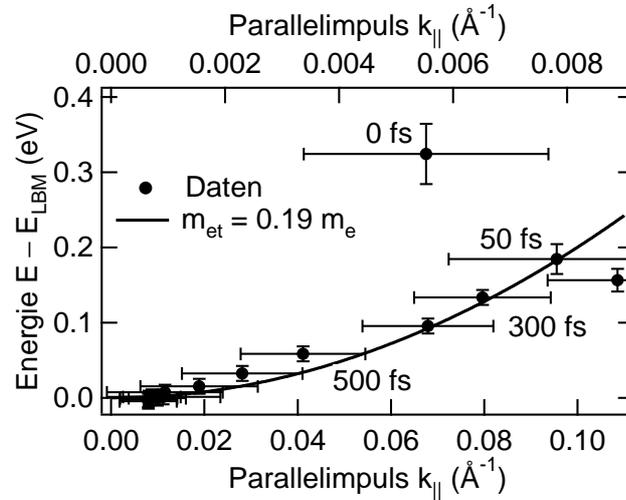
nun auf die Intensität entlang der gelben, horizontalen Linie konzentrieren, die jeweils das energetische Maximum des Leitungsbandbeitrags markiert. Mit fortschreitender Zeit nach der Anregung ist eine Relaxation der Verteilung zum Boden des Leitungsbandes zu erkennen (siehe auch Abbildung 5.12). Weiterhin fällt auf, dass die maximale Intensität im Winkelraum nur zu späten Zeiten symmetrisch um  $\varphi = 0^\circ$  verteilt ist. Zuvor ist eine Verschiebung zu positiven Emissionswinkeln vorhanden. Dies wird, analog zum  $D_{\text{down}}$ -Zustand, auf die Einkopplung der Laserpulse unter  $45^\circ$  zur Probenoberfläche und damit asymmetrische Übergangsmatrixelemente bezüglich  $0^\circ$  zurückgeführt. Ohne diese Gegebenheit erwartet man für alle Zeitversätze eine um  $\varphi = 0^\circ$  symmetrische Verteilung, die sich als Funktion von  $T_d$  zusammenschnürt. Das dritte auffällige Merkmal ist das Einschnüren der energetischen Breite der Verteilung. Wie schon in Referenzen [Gol94, Jeo96, Ich09] ausschließlich in senkrechter Emission im Energieraum beobachtet, handelt es sich bei den oben beschriebenen Prozessen um die Relaxation heißer Ladungsträger oberhalb des LBM. Der entscheidende Vorteil des vorliegenden experimentellen Aufbaus sind die deutlich kürzeren Pulsdauern und die simultane Erfassung eines ausgedehnten Energie- und Winkelfensters der Photoelektronen. Das ermöglicht die gleichzeitige Beobachtung der Energie- und Winkelrelaxation.

Zur quantitativen Analyse der Elektronendynamik werden MDCs aus den Spektren in Abbildung 5.15 entlang der gelben Linien erzeugt. Diese sind in Abbildung 5.16 gezeigt. Die Position des Intensitätsmaximums verschiebt sich als Funktion der Zeit zu immer kleiner werdenden Emissionswinkeln (siehe auch Abbildung 5.20), was die Besetzung immer tiefer liegender Flächen konstanter Energie in der Nähe des LBM widerspiegelt. Veranschaulicht dargestellt entspricht das dem Schrumpfen des Rotationsellipsoiden (Abbildung 5.11b). Zur Bestimmung der jeweils äußeren Sphäre des Ellipsoiden zu verschiedenen Zeiten sind in Abbildung 5.17 Energie und Parallelimpuls der maximalen Intensität der heißen Elektronen als Funktion von  $T_d$  aufgetragen (Symbole). Mit fortschreitender Zeit werden immer kleinere Energien und  $k_{\parallel}$ -Werte erreicht. Nach Gleichung (2.6) lässt sich aus der  $E(\mathbf{k})$ -Abhängigkeit eine Dispersions-



**Abbildung 5.16:** MDCs aus Abbildung 5.15 als Funktion des Zeitversatzes  $T_d$ . Spektren zu Zeiten, zu denen die Verteilung im Energieraum nicht durch eine thermische Verteilung beschrieben werden kann (Abbildung 5.19), sind in grau dargestellt. Erst ab etwa 1.5 ps liegt die maximale Intensität des Leitungsbandbeitrages symmetrisch um  $\varphi = 0^\circ$ .

**Abbildung 5.17:** Energie und Parallelimpuls der maximalen Intensität der heißen Elektronenverteilung für verschiedene Zeiten  $T_d$  aus Abbildung 5.15 (Symbole, Skala oben). Die Kurve entspricht der Dispersionsrelation für Elektronen im Rotationsellipsoiden senkrecht zur  $\Gamma X$ -Richtung mit  $m_{et} = 0.19 m_e$  (Skala unten). Für verschiedene  $T_d$  lässt sich so der erwartete Parallelimpuls für Elektronen auf dem Rand des Rotationsellipsoiden bestimmen.



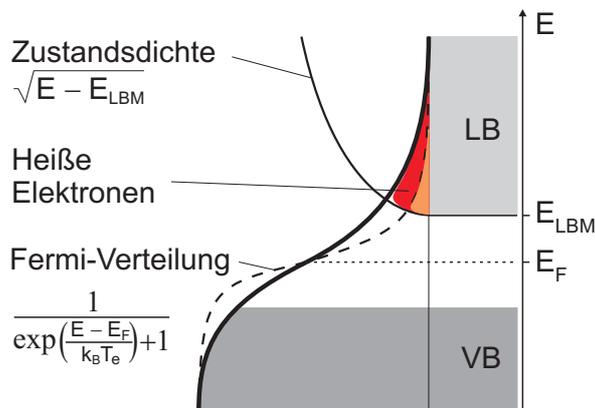
relation in der  $k_x, k_y$ -Ebene erzeugen. Diese ist in Abbildung 5.17 für eine transversale Elektronenmasse  $m_{et} = 0.19 m_e$  eingetragen, die für Elektronen im Leitungsband erwartet wird. Für die ermittelten Energien  $E - E_{LBM}$  zu den Zeiten  $T_d$  lässt sich damit der Parallelimpuls bestimmen, den man für Elektronen erwartet, die vom Rand des sich zusammenschnürenden Rotationsellipsoiden emittiert werden (graue senkrechte Linien in Abbildung 5.15). Diese Linien koinzidieren offensichtlich nicht mit der maximalen Intensität des Leitungsbandbeitrages im Winkelraum, markieren allerdings den Rand der heißen Elektronenverteilung recht genau.

Als nächstes soll eine quantitative Betrachtung der Relaxation im Energieraum durchgeführt werden. Die gleichzeitige Erfassung des ausgedehnten Energie- und Winkelfensters erlaubt die Erstellung von EDCs bei Winkeln der maximalen Leitungsbandintensität (rote Linien in 5.15). Abbildung 5.19 zeigt die ermittelten Kurven als Funktion des Zeitversatzes von  $T_d = 0.1$  ps bis 4 ps. Die Spektren zwischen 0 und 100 fs werden im Folgenden nicht berücksichtigt, da sie unter anderem von kohärenten Beiträgen des  $D_{up}$ -Zustandes dominiert werden. Zur Modellierung der EDCs wird eine wurzelförmige Zustandsdichte im Leitungsband angenommen (Abbildung 5.18). Der Nullpunkt dieser Wurzelfunktion  $E_{LBM}$  ist das Leitungsbandminimum. Die Besetzung der Leitungsbandzustände wird mit einer Fermi-Verteilung beschrieben, die von der Position des Fermi-Niveaus  $E_F$  und der elektronischen Temperatur  $T_e$  abhängig ist. Mit einem exponentiell abfallenden Hintergrund zur Beschreibung der Abrisskante lautet die verwendete Modell-Funktion

$$v(E_F, T_e) = A e^{-B(E-E_0)} + C \frac{1}{\frac{E-E_F}{e^{k_B T_e}} + 1} \cdot \sqrt{E - E_{LBM}}, \quad (5.1)$$

wobei  $A$  und  $C$  Faktoren der einzelnen Beiträge sind, und  $B$  die Stärke des Abfalls der niederenergetischen Kante wiedergibt.

Zur Anpassung an die experimentellen Daten ist die Funktion  $v(E_F, T_e)$  noch mit einer Gauß-Verteilung zu falten, um die experimentelle Auflösung und die inhomogene Verbreiterung auf Si(001) zu berücksichtigen. Die Summe beider Beiträge kann hier mit Hilfe der vollen Breite der  $n = 1$ -Bildpotenzialresonanz zu späten Zeitversät-

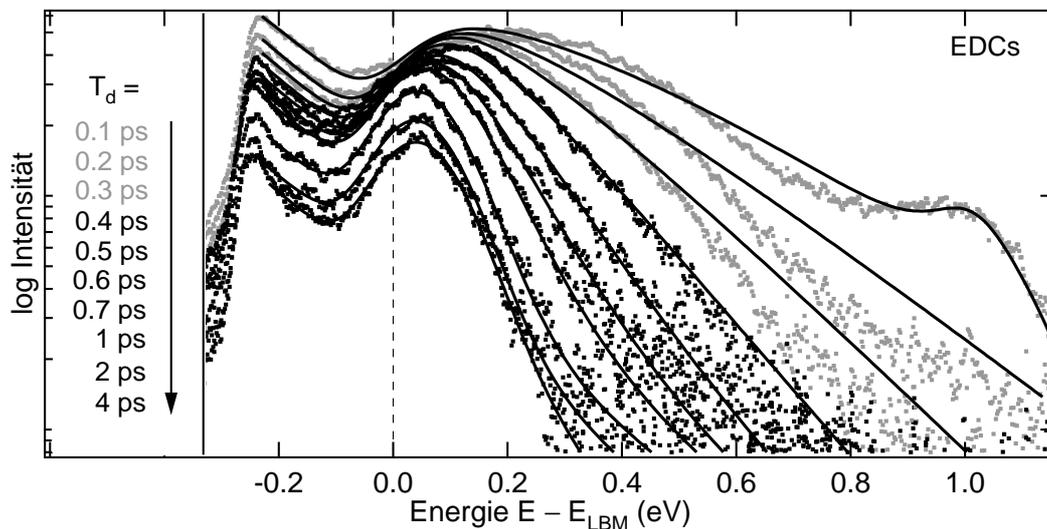


**Abbildung 5.18:** Modell zur Verteilung heißer Elektronen im Leitungsband. Die wurzelförmige Zustandsdichte multipliziert mit einer Fermi-Verteilung ergibt die angenommene Verteilungsfunktion für die Anpassung der Spektren. Für niedrigere elektronische Temperaturen (gestrichelte Kurve) nimmt die Anzahl heißer Ladungsträger im Leitungsband ab, und das Maximum der Verteilung verschiebt sich zu niedrigeren Energien.

zen bei Raumtemperatur zu 150 meV als obere Grenze abgeschätzt werden (Kapitel 5.4). Die Modellkurve bei  $T_d = 100$  fs beinhaltet neben der Funktion  $v(E_F, T_e)$  noch einen additiven Voigt-Beitrag, der die Restintensität des Oberflächenzustandes  $D_{up}$  beschreibt.

Die besten Anpassungen an die experimentellen Daten sind in Abbildung 5.19 als schwarze Linien gezeigt. Dabei wurden die Parameter  $E_{LBM} = 1.08$  eV,  $B$  und  $C$  für alle Spektren festgehalten. Die Intensität  $A$  der niederenergetischen Kante nimmt mit fortschreitender Zeit ab, so wie in Kapitel 5.1 zu den *Urbach tails* beschrieben. Die Temperatur  $T_e$  sowie  $E_F$  sind die zu bestimmenden Parameter.

Für große Zeitversätze  $0.4 < T_d < 4$  ps werden die Daten sehr gut durch die Modellkurven reproduziert. Zwischen 0.1 ps und 0.3 ps gibt es jedoch Abweichun-



**Abbildung 5.19:** EDCs entlang der roten Linien aus Abbildung 5.15 als Funktion des Zeitversatzes  $T_d$  (Punkte). Die reinen UV- und VIS-Spektren wurden als Hintergrund abgezogen. Schwarze Linien zeigen die bestmögliche Anpassung an die Datenpunkte. Graue Punkte indizieren Spektren, die sich nicht mit einer thermischen Verteilung beschreiben lassen.

gen zwischen bester Anpassung und experimentellen Daten<sup>1</sup>. Somit liegt hier offensichtlich keine thermische Verteilung heißer Elektronen vor. Im Einklang mit Messungen von Jeong *et al.* [Jeo99] steht die gefundene Thermalisierungszeit von 400 fs allerdings im Widerspruch zu den Resultaten von Goldman *et al.* [Gol94]. Der Beitrag des Leitungsbandes kann von den Autoren schon nach 120 fs korrekt durch eine heiße Elektronenverteilung beschrieben werden. Die Modellierung der Daten erfolgte in beiden Referenzen jedoch lediglich durch Anpassung einer Boltzmann-Verteilung an die hochenergetische Flanke der Daten. Der klare energetische Versatz der Boltzmann-Verteilung mit steigendem Zeitversatz bleibt unmotiviert. Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels gezeigt wird, verlagert sich das Fermi-Niveau nach optischer Anregung in Richtung LBM. Der Grenzfall  $E \gg E_F$  zur berechtigten Annahme einer Boltzmann-Verteilung zur Beschreibung der Daten in Referenz [Gol94] und [Jeo99] ist damit fraglich.

Eine weitere mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen der Literatur und dieser Arbeit liegt in der Qualität der Probenpräparation. Auffällig ist einerseits der Abstand vom LBM zu  $E_{\text{vak}}$  von lediglich 3.7 eV in Referenz [Gol94] im Gegensatz zu 4.27 eV in der vorliegenden Arbeit. Mit einer Kreuzkorrelierten von 150 fs sollte außerdem der Oberflächenzustand  $D_{\text{up}}$  in den Spektren von Goldman *et al.* sichtbar sein, was offensichtlich nicht der Fall ist. Ob dieser neben den Valenzbändern als Anfangszustand bei der Population des Leitungsbandes beitragen konnte, ist somit in Frage zu stellen. Die nicht zu vernachlässigende Bedeutung des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes bei der Population von Volumenzuständen wird in Kapitel 3.3 ersichtlich.

Auch der Vergleich mit einer erst kürzlich erschienenen Veröffentlichung [Ich09] zu heißen Elektronen in Silizium bringt keine neue Erkenntnis zur Thermalisierungszeit. Abweichungen von einer heißen Elektronenverteilung in den ersten 400 fs müssen aufgrund einer Kreuzkorrelierten von 180 fs auf kohärente Beiträge von überlappenden Laserpulsen zurückgeführt werden. Mit einer Kreuzkorrelierten von nur 65 fs in der vorliegenden Arbeit ist der Zustand  $D_{\text{up}}$  für  $T_d > 100$  fs nicht mehr sichtbar. Andere kohärente Beiträge als Ursache einer Abweichung von einer thermischen Verteilung scheiden damit in den hier durchgeführten Messungen ebenfalls aus. Folglich können für  $T_d > 100$  fs die unverfälschten Beiträge der relaxierenden Elektronen im LB detektiert werden.

Eine andere, noch zu diskutierende Möglichkeit, die zu einer nicht-thermischen Verteilung nach der Anregung führen könnte, ist die Interbandstreuung. Typische Zeitskalen dieses Streumechanismus liegen im Bereich von einigen 10 - 100 fs [Oth98]. Mit der verwendeten Anregungsenergie von 2.12 eV ist die Population des  $X_1$ -Punktes möglich. Dort hin angeregte und ins LBM rückgestreute Elektronen könnten für einen athermischen Beitrag in den EDCs in Abbildung 5.19 zu frühen Zeiten führen. Um den Einfluss von Interbandstreuungsprozessen zu separieren, kann in einem zukünftigen Experiment die Anregungsenergie erhöht werden. Sobald dadurch Interbandstreuung ermöglicht wird, ist ein deutlicher Unterschied im zeitlichen Verhalten der LBM-Population detektierbar [Obe89]. Mit Photonenenergien  $> 2.2$  eV wird auf Silizium die Anregung des L-Tals und anschließender Rückstreuung erwartet, die einen messbaren Beitrag in TR2PPE-Messungen erzeugen sollte.

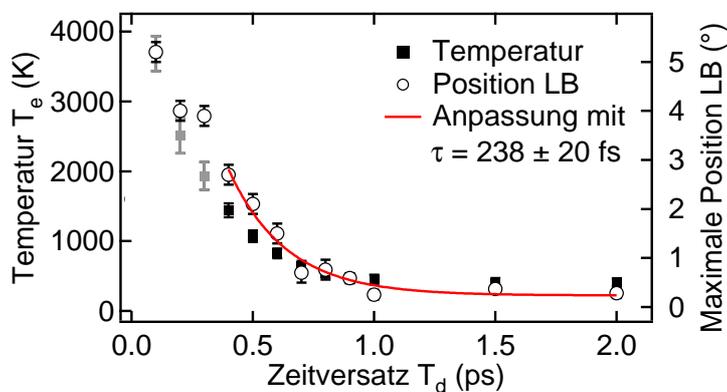
<sup>1</sup>Gleiches Verhalten zeigt eine Messung mit einem Viertel der Laserleistung.

Die Thermalisierung heißer Elektronen zu einer Fermi-Verteilung mit definierter Temperatur erfolgt durch die dichteabhängige Elektron-Elektron(e-e)-Streuung [Oth98]. Wie von Elsaesser *et al.* gezeigt werden konnte, ist ab einer Dichte von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  der Beitrag der e-e-Streuung zur Relaxation angeregter Leitungsbandelektronen in GaAs beobachtbar [Els91]. Dieser Grenzwert sollte auch für Si übernommen werden können. Zur Berechnung der erzeugten Ladungsträgerdichte  $n_e$  in der vorliegenden Arbeit nach Gleichung

$$n_e = \frac{\alpha \cdot f}{h\nu} \quad (5.2)$$

wird unter anderem der Fluss  $f$  des Lasers benötigt. Mit einer VIS-Laserleistung von 13 mW, einer Repetitionsrate von 200 kHz und einem fokussierten Strahldurchmesser von  $120 \mu\text{m}$  ergibt sich dieser zu  $f = 575 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  für Si bei Raumtemperatur beträgt  $\alpha \approx 7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 2.1 \text{ eV}$  [Sze81]. Daraus berechnet sich die mittlere erzeugte Ladungsträgerdichte im Leitungsband zu  $n_e \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Zwei weitere Faktoren mit entgegengesetztem Vorzeichen sind für die erreichten Anregungsdichten relevant. Erstens wird die tatsächlich abgefragte Dichte aufgrund des deutlich kleineren Radius des UV-Pulses höher sein als der berechnete Wert für den gesamten Strahldurchmesser des VIS-Pulses. Zweitens mindern Reflexionen an der Probenoberfläche den Wert wiederum; demnach sollte die oben berechnete Ladungsträgerdichte als gute Abschätzung angesehen werden können. Nach Referenz [Els91] ist damit die e-e-Streuung für die beobachtete Thermalisierungszeit der heißen Ladungsträger in Silizium von 400 fs verantwortlich.

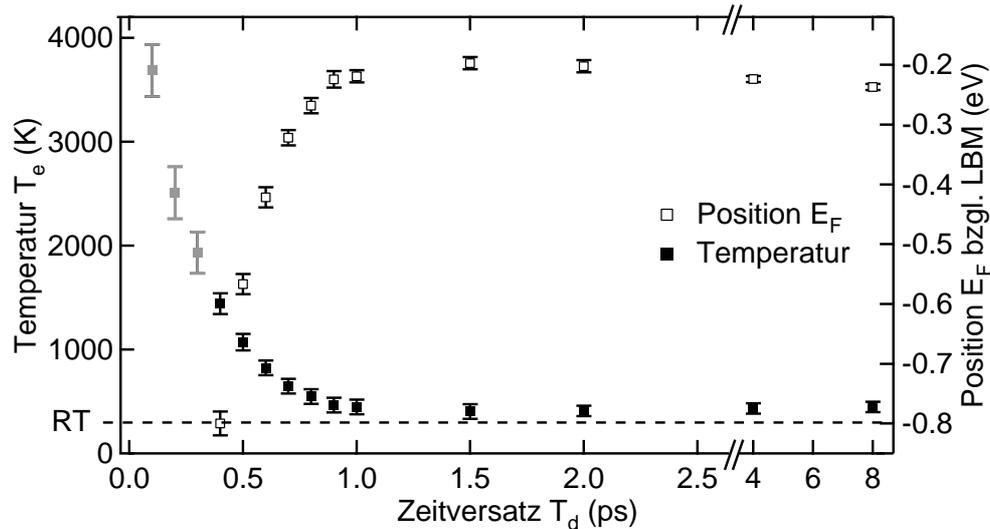
Neben der Frage nach der Thermalisierungszeit ist vor allem der Verlauf der elektronischen Temperatur von Interesse. Zusammen mit der Position des LB-Beitrages im Winkelraum zeigt die Temperatur ein Abklingverhalten, das für  $0.3 \text{ ps} < T_d < 1.5 \text{ ps}$  mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden kann (Abbildung 5.20). Die Anpassung ergibt im Rahmen des Fehlers identische Zeitkonstanten von  $\tau = 219 \pm 20 \text{ fs}$  für die Temperatur und  $\tau = 238 \pm 20 \text{ fs}$  für das Maximum der Winkelverteilung. Die übereinstimmenden Zeitkonstanten legen nahe, dass derselbe Zerfallsprozess für beide Beobachtungen verantwortlich ist. Für Zeiten  $T_d < 0.3 \text{ ps}$ , zu denen keine thermische Verteilung vorliegt, weichen sowohl die ermittelten Temperaturen als auch die Positionen im Winkelraum von einem exponentiellen Verhalten ab und sind in der Anpassung



**Abbildung 5.20:** Temperatur der heißen Elektronen im Leitungsband und Position des Leitungsbandbeitrages als Funktion von  $T_d$ . Für beide Größen kann ein identisches Abklingverhalten beobachtet werden.

nicht berücksichtigt. Mit diesem Ergebnis in sehr gutem Einklang sind zeitaufgelöste Reflexionsmessungen an Si(111) von Sjodin *et al.* [Sjo98]. Die Autoren finden eine Zeitkonstante von 240 fs für die Relaxation angeregter Ladungsträger  $1.4 \pm 0.6$  eV über dem CBM bei einer Ladungsträgerdichte zwischen  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} < n_e < 8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Auf oxidiertem Si(001) bestimmen Sabbah *et al.* bei einer Ladungsträgerdichte von  $5.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  eine Elektronen-Phonon(e-ph)-Streuzeit von  $\tau = 260 \pm 30$  fs [Sab02]. Auch die bereits erwähnten 2PPE-Experimente von Ichibayashi *et al.* [Ich09] zeigen eine Zeitkonstante von 240 fs für den Abfall der elektronischen Temperatur der Leitungsbandelektronen auf Si(111) bei Raumtemperatur.

Über die Auswertungen der Literaturangaben hinausgehend kann mit der Modellfunktion (5.1) neben der elektronischen Temperatur auch die zeitabhängige Lage des Fermi-Niveaus aus den EDCs bestimmt werden. In Abbildung 5.21 sind beide Größen als Funktion von  $T_d$  bis 8 ps nach Anregung dargestellt. Eine sorgfältige Anpassung an die Daten ergibt die bereits diskutierte anfänglich exponentiell abfallende Temperatur. Das (quasi-)Fermi-Niveau, dessen ursprüngliche Position für die unbeleuchtete p-dotierte Si(001)-(2x1)-Oberfläche  $E_{\text{LBM}} - E_{\text{F}} = -0.84$  eV beträgt, verschiebt sich zwischen 0.4 ps und 1 ps auf circa  $-0.2$  eV unterhalb des LBM<sup>1</sup>. Für Zeiten  $T_d < 0.4$  ps, zu denen keine definierte elektronische Temperatur vorliegt, ist die korrekte Bestim-



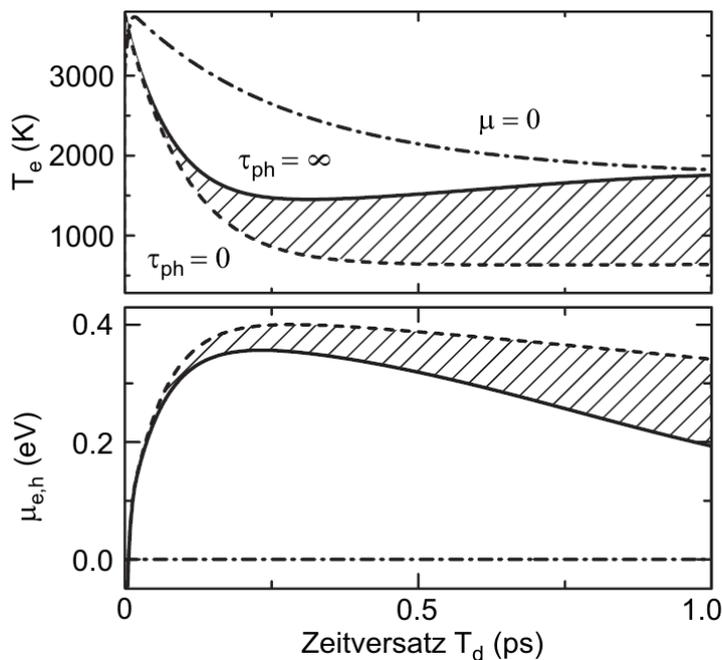
**Abbildung 5.21:** Temperatur der heißen Elektronen im LB und Position des Fermi-Niveaus als Funktion des Zeitversatzes. Auch nach mehreren ps bleibt die elektronische Temperatur oberhalb der Raumtemperatur. Für große  $T_d$  werden darüber hinaus tendenziell ein erneutes Ansteigen der Temperatur, zurückzuführen auf einen Phononen-Flaschenhals, sowie ein sinkendes Fermi-Niveau beobachtet.

<sup>1</sup>So kann auch nach einigen Pikosekunden die beobachtete Ladungsträgerdichte im LB mit wenigen hundert Kelvin elektronischer Temperatur aufrecht erhalten werden, da die Fermi-Verteilung weit ins Leitungsband hineinragt. Um eine Ladungsträgerdichte von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  mit der ursprünglichen Position von  $E_{\text{F}} = 0.84$  eV unterhalb des LBM für  $T_d = 1$  ps zu generieren, wäre nach dem Modell in Abbildung 5.18 eine elektronische Temperatur von mehreren tausend Kelvin zu dieser Zeit erforderlich.

mung von  $E_F$  nicht möglich. Zu längeren Zeitversätzen ist ein langsames Verschieben des Fermi-Niveaus zurück in Richtung VBM erkennbar.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wurde ein analoges Verhalten für die ultraschnelle Relaxationsdynamik in Graphit beobachtet [Bre09]. Die Analyse der experimentellen Daten erfolgte durch Simulation der Bloch-Boltzmann-Peierls(BBP)-Gleichungen (siehe zum Beispiel Referenz [But07]). Sie berücksichtigen die mikroskopischen Streuprozesse zwischen Ladungsträgern und optischen Phononen, die maßgeblich zur Relaxation der heißen Elektronen in Halbleitern und Graphit beitragen. Als Parameter geht unter anderem die Zerfallszeit optischer Phononen ein. Mit Hilfe der BBP-Gleichungen können damit die Temperatur und die Lage des Fermi-Niveaus beziehungsweise des chemischen Potentials  $\mu$  berechnet werden. Die Simulation zur quantitativen Analyse der Daten würde über den Rahmen dieses Kapitels hinausgehen, ist jedoch in einer zukünftigen Veröffentlichung geplant [Eic]. An dieser Stelle beschränke ich mich auf die Interpretation und Anwendung der Simulation von Breusing *et al.* auf meine Daten.

Wie in Abbildung 5.22 dargestellt, wurden drei Extremfälle,  $\tau_{ph} = \infty$ ,  $\tau_{ph} = 0$  und  $\mu = 0$ , das heißt  $E_F = E_{LBM}$  simuliert. Die Annahme eines verschwindenden chemischen Potentials  $\mu = 0$  setzt identische Intra-Band-Relaxationsraten und damit ein gemeinsames Fermi-Niveau für Ladungsträger im LB und VB voraus. Das ist aufgrund der unterschiedlichen effektiven Elektronen- und Löchermasse in Silizium sicher nicht erfüllt und wird im Folgenden nicht weiter diskutiert. Ein Vergleich von Abbildung 5.22 mit Abbildung 5.21 zeigt, dass, unter Vernachlässigung der Zeitskala, die Daten für Silizium dem Kurvenverlauf für  $\mu \neq 0$  und kleine  $\tau_{ph}$  folgen. Eine Modellrechnung sollte die Einordnung der experimentellen Daten im gestreiften Bereich für endliche Phononenlebensdauern ergeben. Die Bestimmung der Lebensdauer von Phononen auf



**Abbildung 5.22:** Simulation der elektronischen Temperatur  $T_e$  und des chemischen Potentials  $\mu_{e,h}$  als Funktion des Zeitversatzes mit Hilfe der Bloch-Boltzmann-Peierls-Gleichungen (nach Referenz [Bre09]). Durchgezogene Linie: Rechnung mit Phononenlebensdauer  $\tau_{ph} = \infty$ . Gestrichelte Linie:  $\tau_{ph} = 0$ . Die Punkt-Strich-Kurve zeigt eine Simulation für  $\mu = 0$ .

Si(001) über den Zerfall heißer Ladungsträger lässt den Wert von  $\tau_{\text{ph}} = 4.9$  ps erwarten [Ulr97].

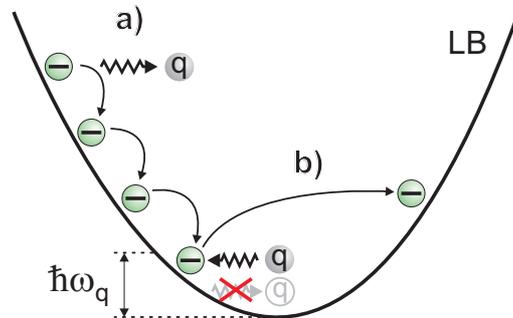
Das bemerkenswerteste experimentelle Ergebnis nach Abbildung 5.21 ist, dass auch 8 ps nach der Anregung die elektronische Temperatur nicht auf Raumtemperatur zurückgegangen ist<sup>1</sup>. Eine von N. Bulgakova durchgeführte Simulation der Daten mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells [Bul05] beschreibt zwar die anfängliche Relaxation der Ladungsträger recht gut, erreicht aber bereits nach 2 ps Raumtemperatur. Die phänomenologische Beschreibung im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells mit einer einfachen Zerfallszeit von  $\tau = 210$  fs ist hier nicht anwendbar. Erst die in diesem Modell fehlende Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und Phononen als mikroskopischer Prozess kann die Relaxation der Ladungsträger auf Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur erklären. Die obige Beobachtung erläutert sich wie folgt.

Phononen sind Bosonen, deren Besetzung im Rahmen der Bose-Einstein-Statistik beschrieben wird. Die Besetzungszahl

$$n = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/k_B T} - 1} \quad (5.3)$$

gibt an, wie viele angeregte Phononen der Energie  $\hbar\omega_q$  bei der Temperatur  $T$  vorzufinden sind. In die Streurate zwischen Ladungsträgern und Phononen geht nun unter anderem die Streurate der Absorption und der Emission von Gitterschwingungen ein. Für eine Absorption wird ein Phonon benötigt, das mit der Wahrscheinlichkeit ( $n$ ) vorliegt. Bei der Emission wird ein Phonon angeregt, und man erhält eine Streurate proportional zu  $(n + 1)$  [Hau04], Kapitel 12. Wie im Modell in Abbildung 5.23 skizziert, wird der Zerfall der Ladungsträger im Leitungsband durch Emission optischer Phononen bestimmt, die für Si am  $\Gamma$ -Punkt eine Energie von  $\hbar\omega_q \approx 65$  meV besitzen (siehe zum Beispiel Referenz [Ber05]). Während der Relaxation dominiert für optische Phononenenergien bei  $T = 300$  K der Faktor  $(n + 1)$  über  $(n)$  in der e-ph-Streurate, wie man durch einfache Berechnung der Besetzungszahl verifizieren kann. Erreichen Elektronen Zustände oberhalb des LBM, dessen Bindungsenergie bezüglich  $E_{\text{LBM}}$  kleiner als die minimale optische Phononenenergie  $\hbar\omega_q$  ist, wird die weitere Relaxation über die Emission dieser Phononen mit diskreter Energie unterdrückt. Ein Absinken der elektronischen Temperatur auf Raumtemperatur wird so verhindert. Der beschriebene

**Abbildung 5.23:** Modell zum Phononen-Flaschenhals im Leitungsband. **a)** Relaxation der Ladungsträger durch Emission optischer Phononen mit Energie  $\hbar\omega_q$ . **b)** In LB-Zuständen unterhalb der minimalen optischen Phononenenergie ist die Emission dieser Phononen verboten. Durch Phononenabsorption können Ladungsträger erneut angeregt werden und die elektronische Temperatur erhöhen.



<sup>1</sup>Mit Annahme einer oberen Grenze für den Wert der Gauß-Verteilung zur Berücksichtigung der Oberflächeninhomogenitäten auf Seite 75 bilden die ermittelten elektronischen Temperaturen eine untere Grenze.

Prozess wird als sogenannter Flaschenhals (*bottleneck*) für die Streuung der Ladungsträger mit optischen Phononen bezeichnet. Ein weiterer möglicher Prozess, der zu einem Phononen-Flaschenhals führen kann, ist der folgende. Koppeln die relaxierenden Elektronen hauptsächlich an eine bestimmte Phononenmode, kann es zur Erzeugung einer sogenannten heißen Phononenverteilung kommen. Diese Verteilung equilibriert in kurzer Zeit mit den heißen Elektronen und blockiert aufgrund der langen Phononenlebensdauer von einigen Pikosekunden die weitere Relaxation der Ladungsträger [Per07].

Nach der Simulation in Abbildung 5.22 ist für endliche Phononenlebensdauern sogar ein erneutes Ansteigen der Temperatur möglich, was ebenfalls durch die unterdrückte Phononenemission nahe des Bandbodens erklärt werden kann. Die nach wie vor erlaubte Absorption optischer Phononen dominiert in diesem Fall und regt die Ladungsträger erneut in höher liegende Zustände an (Abbildung 5.23). Das entspricht der Erhöhung der elektronischen Temperatur. Der Zeitpunkt des wiederholten Temperaturanstiegs wird dabei durch die Lebensdauer der Phononen bestimmt. In den Daten in Abbildung 5.21 und in einer zweiten, nicht gezeigten Messung ist diese Tendenz ebenfalls zu erkennen. Zwischen 1.5 ps und 8 ps können Temperaturen von  $T_e = 401 \pm 50$  K und  $T_e = 445 \pm 50$  K ermittelt werden, entsprechend einer Steigung von  $dT_e/dT_d = 7 \pm 10$  K/ps. Die Signifikanz des Temperaturanstiegs soll in einer zukünftigen Messung erbracht werden.

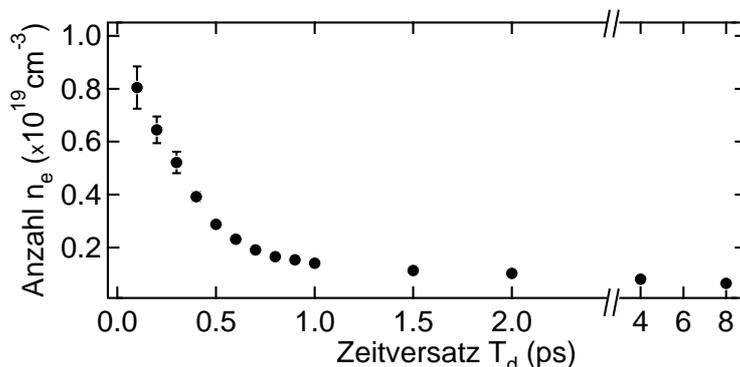
Dass der Relaxationsprozess im LB für mittlere Anregungsdichten durch die e-ph-Streuung beherrscht wird<sup>1</sup>, konnte bereits bei der Relaxation angeregter Ladungsträger im  $\Gamma$ -Tal (Abbildung 5.13) sowie in Referenz [Ich09] gezeigt werden. Die Autoren beobachten unter Annahme eines exponentiellen Verhaltens eine Zerfallszeit der elektronischen Temperatur von  $\tau = 240 \pm 10$  fs für Raumtemperatur und  $\tau = 310 \pm 10$  fs für  $T = 90$  K. Die Kühlung der Probe bewirkt ein Ausfrieren der Phononen, wonach die Wahrscheinlichkeit einer Absorption ( $n$ ) nahezu völlig vernachlässigt werden kann, während die Streuung durch Phononenemission ( $n+1$ ) minimiert ist. Auch in Abbildung 5.7 kann der Einfluss der Proben temperatur auf die Zerfallskonstante der elektronischen Temperatur beobachtet werden. Für die Modellierung des Leitungsbandbeitrages beinhaltet die Anpassung an das Spektrum eine heiße Elektronenverteilung nach Gleichung (5.1). Da bei tiefen Temperaturen die Abnahme der elektronischen Temperatur verlangsamt ist, zeigt  $T_e$  in der Anpassung bei  $T_d = 250$  fs einen erhöhten Wert gegenüber Raumtemperatur. Als Resultat ist das Maximum des Leitungsbandbeitrages im Vergleich zu Raumtemperatur bei größeren kinetischen Energien zu finden, analog zu Abbildung 5.19.

### 5.3.3 Oberflächenrekombination: Ein weiterer Phononen-Flaschenhals

Neben der Relaxation der angeregten Ladungsträger im Leitungsband ist in Abbildung 5.19 eine stetige Abnahme des Leitungsbandbeitrages festzustellen. Zur Analyse wird die Fläche der angepassten Kurven ohne exponentiellen Hintergrund bestimmt (Abbildung 5.24). Nach der Abschätzung der erzeugten Ladungsträgerdichte  $n_e$  zum

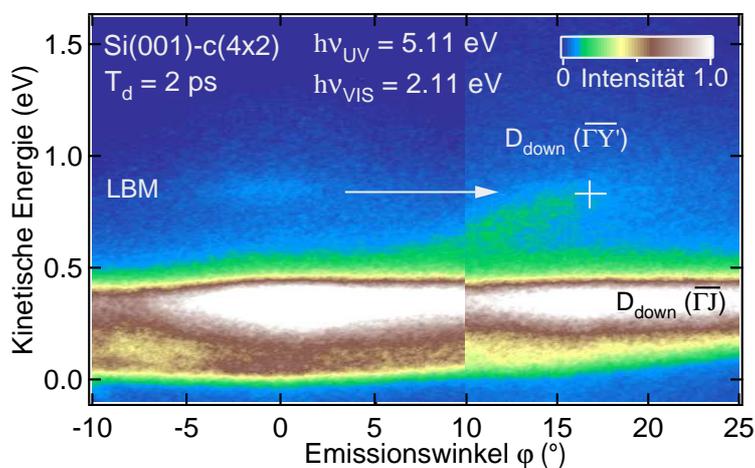
<sup>1</sup>Dies trifft auch für die hohen, in dieser Arbeit erzeugten Anregungsdichten und genügend große Zeitversätze von einigen 100 fs zu, nachdem die e-e-Streuung vernachlässigbar wird.

**Abbildung 5.24:** Zeitabhängige Ladungsträgerdichte  $n_e$  im LB, bestimmt aus der angepassten Fläche in Abbildung 5.19. Die schnelle Abnahme der Ladungsträgeranzahl zu frühen Zeiten ist nach  $\sim 1$  ps deutlich verlangsamt.



Zeitnullpunkt auf Seite 77 wird die Fläche in die Anzahl  $n_e$  umgesetzt. Innerhalb der ersten 4 ps kommt es zu einer Dichteabnahme um den Faktor 12. Bereits nach 1 ps ist ein deutlich verlangsamer Zerfall festzustellen (siehe auch Referenz [Jeo99]). Der Hauptmechanismus, der den Verlust der Elektronenpopulation im LB verursacht, ist die sogenannte Oberflächenrekombination. Dabei streuen Elektronen aus den Volumenzuständen des Leitungsbandes in den unbesetzten Oberflächenzustand  $D_{\text{down}}$ . In früheren Veröffentlichungen konnte bereits gezeigt werden, dass die Auffüllung des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes bei  $k_{\parallel} \approx 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  aus dem LBM stattfindet und für mehrere Pikosekunden verfolgt werden kann [Tan09, Wei04]. Die zweidimensionalen 2PPE-Spektren, die mit Hilfe des Analysators gemessen werden können, geben einen anschaulichen Einblick in diesen Prozess (Abbildung 5.25). Neben einem dominanten Beitrag des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes entlang  $\bar{\Gamma}\bar{Y}$  sind auch die 2PPE-Beiträge des gleichen Zustandes entlang der  $\bar{\Gamma}\bar{Y}'$ -Richtung und Beiträge des LBM in normaler Emission zu erkennen. Oberhalb von  $\approx 0.83 \text{ eV}$  kinetischer Energie beziehungsweise für  $\varphi > 17^\circ$  (weißes Kreuz) ist keine Intensität des  $D_{\text{down}}$ -Zweiges vorhanden. Aus der gezeigten Messung berechnet sich damit der Parallelimpuls, bei dem die Population des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes erfolgt, zu  $k_{\parallel} = 0.14 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ , in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur.

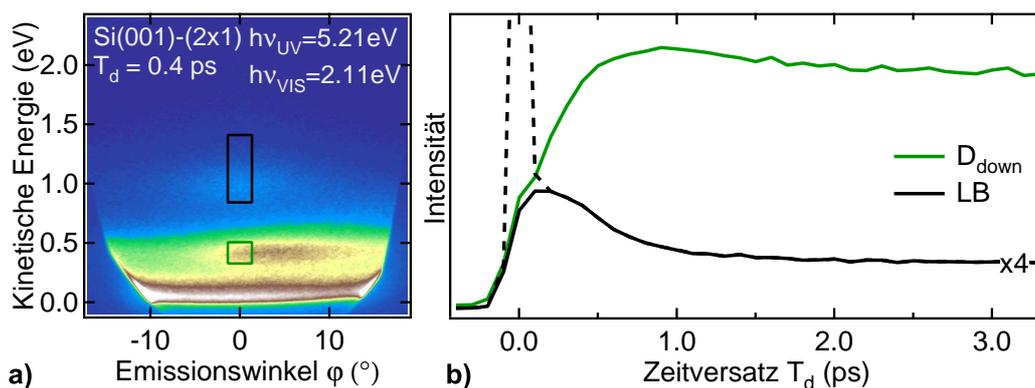
**Abbildung 5.25:** Energie- und winkelaufgelöstes 2PPE-Spektrum der Streuung vom LBM zum  $D_{\text{down}}$  bei  $T_d = 2$  ps nach Laseranregung. Für kinetische Energien größer  $E_{\text{kin}}(\text{LBM})$  ist auch der dispergierende Ast des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes nicht populiert, sodass nur das LBM als Ladungsträgerquelle für die Population des  $D_{\text{down}}$ -Bandes in Frage kommt.



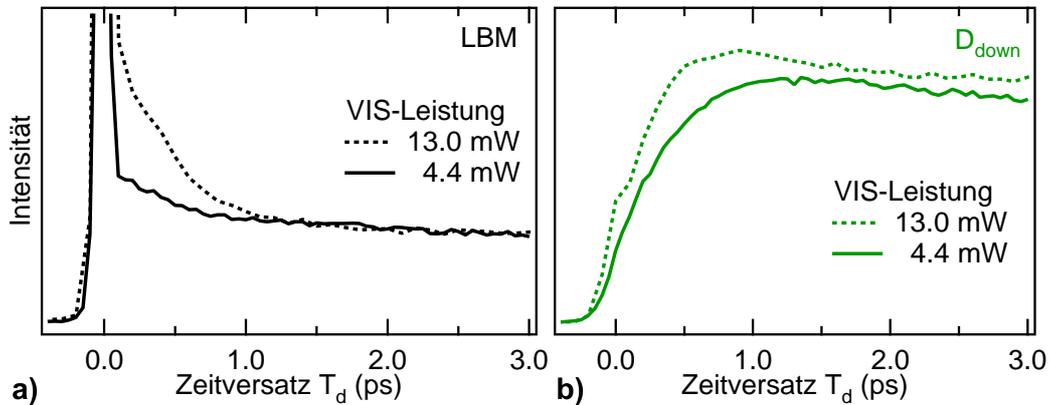
Ein weiterer, möglicher Zerfallskanal für Elektronen im Leitungsband ist die Ladungsträgerdiffusion [Row93, Tan09]. Dieser kann jedoch bei der verwendeten Photonenenergie von 2.1 eV auf der beobachteten Zeitskala von einigen Pikosekunden vernachlässigt werden, was eine einfache Abschätzung nach Referenz [Row93] zeigt. Demnach benötigt ein Elektron 1 ns, um über eine Strecke zu diffundieren, die dem inversen Absorptionskoeffizienten  $\alpha^{-1} \approx 1.4 \cdot 10^{-6}$  m entspricht (siehe Seite 77).

Der 2D-CCD-Detektor ermöglicht in einer zeitaufgelösten Messung die direkte Beobachtung der Umverteilung der Elektronen vom LBM zum  $D_{\text{down}}$ -Zustand (Abbildung 5.26a). Die 2PPE-Intensität aus den markierten Bereichen ist als Funktion der Zeit in Abbildung 5.26b dargestellt. Am Zeitnullpunkt wird in den TR2PPE-Messungen des Leitungsbandes ein kohärenter Beitrag sichtbar (gestrichelte Kurve). Dieser entsteht durch resonante Übergänge zwischen Volumenzuständen und überlagert das Signal der heißen Elektronen (schwarze Kurve). Mit dem Abzug einer Gauß-Verteilung der Breite der Kreuzkorrelierten bei  $T_d = 0$  fs vom LB-Signal erhält man den Beitrag der heißen Elektronen. Dieser erreicht annähernd sein Maximum, sobald der anregende Puls vorüber ist, und fällt bis etwa 1 ps stark ab. Auf der gleichen Zeitskala erreicht die Besetzung des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt ihr Maximum (grüne Kurve). Diese Korrelation zeigt, dass Elektronen aus dem LB mit verschwindendem Impulsübertrag und einem Energieübertrag deutlich über der Phononenenergie „senkrecht“ in den tiefer liegenden  $D_{\text{down}}(\bar{\Gamma})$ -Zustand streuen können. Auf den vorliegenden Zeitskalen und mit dem verwendeten Fluss kommt demnach nur die e-e-Streuung für diesen Prozess in Frage.

Um den Einfluss der e-e-Streuung zu demonstrieren, wird eine Messung mit einem geringeren Fluss des anregenden Pulses durchgeführt. Abbildung 5.27 zeigt die zeitabhängigen Intensitäten im LB und im  $D_{\text{down}}(\bar{\Gamma})$ -Zustand für Ladungsträgerdichten von  $n_e \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und  $n_e \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Im Vergleich zu höheren VIS-Leistungen (gepunktet) erreicht die Intensität des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes für niedrige Anre-



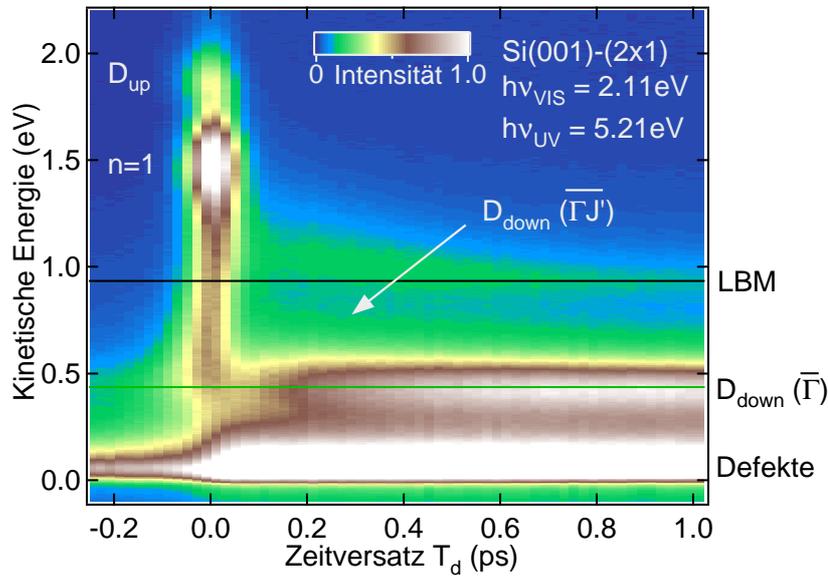
**Abbildung 5.26:** Streuung angeregter Ladungsträger aus dem Leitungsband in den unbesetzten Oberflächenzustand  $D_{\text{down}}$  am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. a) 2D-2PPE-Momentaufnahme 0.4 ps nach Anregung mit VIS-Pulsen ( $f = 575 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ). Rechteckige Markierungen zeigen die Bereiche, in denen die Intensität als Funktion der Zeit b) bestimmt wird. Als kohärenter Beitrag bei  $T_d = 0$  fs (gestrichelte Kurve) wird eine Gauß-Verteilung angenommen.



**Abbildung 5.27:** Einfluss der Anregungsdichte auf die Oberflächenrekombination. Gezeigt sind die zeitaufgelösten 2PPE-Signale des **a)** Leitungsbandes und des **b)**  $D_{\text{down}}(\bar{\Gamma})$ -Zustandes am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt.

gungsdichten erst einige 100 fs später bei  $\sim 1.2$  ps ihr Maximum. Gleichzeitig ist der stark abfallende Beitrag im LB zwischen 0.2 ps und 1 ps stark reduziert, da der schnelle Zerfallskanal der e-e-Streuung vermindert ist. In früheren Messungen an Si(001)-(2x1) von Weinelt *et al.* wird eine Anstiegszeit von 10 ps für den  $D_{\text{down}}$ -Zustand beobachtet [Wei]. Die erzeugte Ladungsträgerdichte beträgt dort lediglich  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und liegt damit in einem Bereich, der nahezu ausschließlich von e-ph-Streuung geprägt ist. Die verzögerten Anstiegszeiten bei der Besetzung des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt verdeutlichen die dichteabhängige Ladungsträgerrelaxation. Im Einklang mit den oben zitierten Messungen von Elsaesser *et al.* wird der Einfluss der e-e-Streuung für Dichten  $> 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  immer dominanter und führt zu einer beschleunigten Population des  $D_{\text{down}}(\bar{\Gamma})$ -Zustandes.

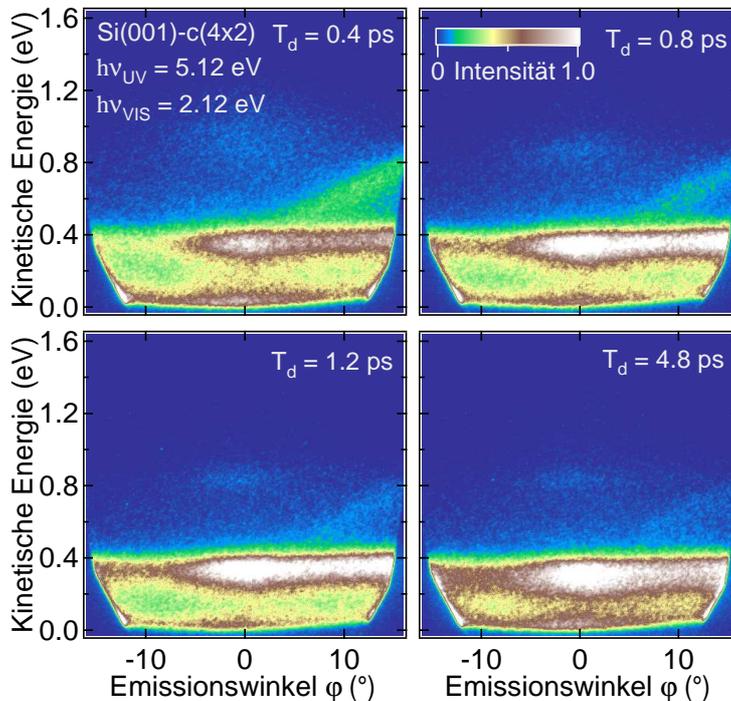
Dass der oben vorgeschlagene Mechanismus der e-e-Streuung zutrifft, zeigt sich ebenfalls in der Population des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes entlang der gesamten  $\bar{\Gamma}\bar{\Gamma}$ -Richtung. Das entspricht hohen Impuls- und Energieüberträgen, wie sie für die Streuung unter Ladungsträgern erwartet werden. Dazu wurden EDCs aus Abbildung 5.26a in normaler Emission als Funktion der Zeit erstellt (Abbildung 5.28). In dieser Darstellung wird zur hochenergetischen Seite des  $D_{\text{down}}(\bar{\Gamma})$ -Zustandes zwischen 0 und 1 ps eine absinkende Intensität sichtbar, die der Photoemission aus dem dispergierenden Ast des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes entspricht. Offensichtlich ist der relaxierende Leitungsbandbeitrag mit der abfallenden Intensität des  $D_{\text{down}}$  entlang  $\bar{\Gamma}\bar{\Gamma}$  korreliert und bestätigt die obige Annahme zur e-e-Streuung. Ein weiteres Indiz findet sich auch in einer zeitaufgelösten Messung, die aufgrund der besseren Sichtbarkeit des dispergierenden Oberflächenzustandes bei  $T = 90$  K durchgeführt wurde (Abbildung 5.29). Innerhalb der 1 ps nach Anregung nimmt die Intensität des gesamten dispergierenden Teils des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes deutlich ab. In den Aufnahmen für 1.2 ps und 4.8 ps nach der Anregung hingegen ist nur eine unwesentlich geringe Intensitätsabnahme zu verzeichnen. Demnach wird der gesamte dispergierende Zweig für hohe Dichten im Leitungsband zunächst



**Abbildung 5.28:** Farbdarstellung von EDCs aus Abbildung 5.26a in senkrechter Emission. Neben der Relaxation des LB ist die Relaxation des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes entlang der  $\overline{\Gamma}\Gamma'$ -Richtung (Pfeil) und das Auffüllen des  $D_{\text{down}}(\overline{\Gamma})$ -Zustandes zu erkennen. Die Intensität entlang der horizontalen Linien ist in Abbildung 5.26b aufgetragen.

durch e-e-Streuung besetzt ( $T_d < 1$  ps). Für Zeiten  $T_d > 1$  ps erfolgt die Besetzung „waagrecht“ durch e-ph-Streuung aus dem LBM.

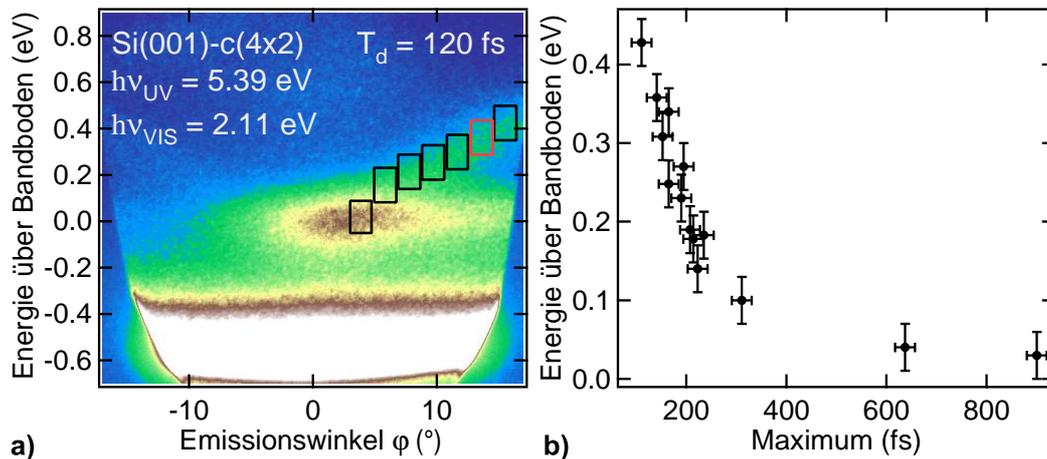
Die aus dem LBM in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand gestreuten Elektronen relaxieren anschließend über die Phononenemission in Richtung Bandboden am  $\overline{\Gamma}$ -Punkt. Voelkmann *et al.* beobachten eine Zeitskala von 50 - 250 fs für die Streuung der Elektronen im disper-



**Abbildung 5.29:** Intensität des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes entlang der  $\overline{\Gamma}\Gamma'$ -Richtung für verschiedene Zeitversätze. Innerhalb einer Pikosekunde nach der Anregung sinkt die Intensität des gesamten dispergierenden Teils des Zustandes stark ab. Auf einer längeren Zeitskala bis 4.8 ps ist die Intensitätsabnahme dagegen verlangsamt.

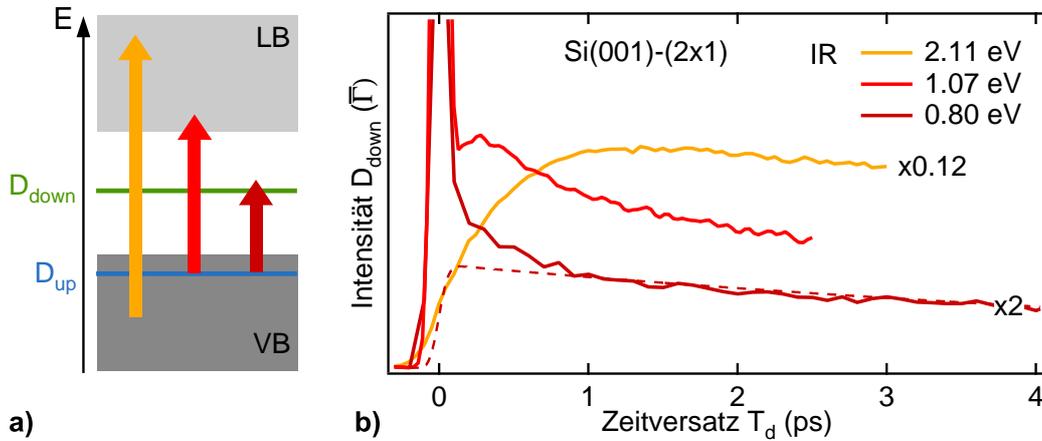
gierenden Teil des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes [Voe04]. Weinelt *et al.* finden Zerfallszeiten zwischen 400 fs und  $< 100$  fs, abhängig von der Position über dem Bandboden [Wei04]. Der Analysator mit 2D-Detektor zeigt zur Untersuchung dieser Intradbandrelaxation ein weiteres Mal sein Potenzial. Mittels einer zeitaufgelösten Messreihe wie in Abbildung 5.30a kann der Zerfall innerhalb des  $D_{\text{down}}$ -Bandes verfolgt werden. Die Energie des Maximums der Korrelationskurve als Funktion der Zeit ist in Abbildung 5.30b dargestellt. Im Bereich hoher Energien ist ein annähernd linearer Verlauf zu beobachten, was auf eine konstante Intradbandstreurate im Oberflächenzustand zurückgeführt werden kann (siehe dazu Kapitel 5.4.4). In der Nähe des Bandbodens wird das Maximum der Korrelationskurve weitaus später erreicht, die Streuraten werden demnach kleiner. Der Verlauf der Datenpunkte zeigt hier ein Sättigungsverhalten. Die Existenz eines weiteren Flaschenhalses für die Streuung der Ladungsträger mit optischen Phononen liefert eine mögliche Erklärung. Erreichen Elektronen Zustände unterhalb der optische Phononenenergie  $\hbar\omega_q$  über dem Bandboden, ist eine weitere Relaxation lediglich über die Streuung mit akustischen Phononen möglich. Da die Kopplung zwischen Elektronen und akustischen Phononen ( $7.4$  eV für  $q \leq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) jedoch um einen Faktor fünf niedriger ist als die Kopplung zwischen Elektronen und optischen Phononen ( $40$  eV) [Bue08], verlangsamt sich die Abkühlung der angeregten Ladungsträger zu späten Zeiten<sup>1</sup>. Als mögliche Streupartner für Elektronen im  $D_{\text{down}}$ -Zustand auf Si(001) kommen unter anderem optische Oberflächenphononen in Form der Dimer-Streckschwingung ( $\hbar\omega_q = 64$  meV) und der Dimer-Kippschwingung ( $\hbar\omega_q = 20$  meV) in Frage [Tak99].

Schließlich bleibt zu diskutieren, welche Zerfallskanäle den Elektronen am Boden des  $D_{\text{down}}$ -Bandes zur Verfügung stehen. Neben dem Zerfall in Defektzustände und



**Abbildung 5.30:** Intradbandzerfall im  $D_{\text{down}}$ -Zustand. **a)** Momentaufnahme bei  $T_d = 120$  fs. Schwarze Rechtecke markieren die Positionen, an denen Korrelationskurven am  $D_{\text{down}}$ -Zustand ermittelt werden. Für  $T_d = 120$  fs ist die Intensität im roten Rechteck maximal. **b)** Maximum der zeitlichen Korrelationskurven für verschiedene Energien über dem Bandboden.

<sup>1</sup>An dieser Stelle sei angenommen, dass die e-ph-Wechselwirkungen an der Oberfläche und im Volumen vergleichbar sind.



**Abbildung 5.31:** Variation der IR-Anregungsenergie zur Bestimmung der Lebensdauer des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes bei Raumtemperatur. **a)** Schematische Darstellung der Anregung in der Oberflächenbandstruktur. **b)** Intensität des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Mit sinkender Photonenenergie kann der Einfluss der Wiederauffüllung aus dem LBM unterdrückt werden. Gestrichelte Linie: Annahme eines rein exponentiellen Zerfalls nach Gleichung (5.4).

der Auger-Rekombination wurde bei  $T = 90$  K zusätzlich der exzitonische Zustand X als transienter Endzustand identifiziert [Wei04]. Bei allen bislang durchgeführten Messungen wurden allerdings Photonenenergien  $> E_{\text{gap}}$  verwendet, die zur Populいたion des Leitungsbandes und damit zum Wiederauffüllen des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes führen [Wei04, Tan09]. So finden Tanaka *et al.* gleiche Zerfallszeiten der Intensität im  $D_{\text{down}}$ -Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt und der LBM-Population. Hier liegt die Vermutung nahe, dass mit Anregungsenergien  $> E_{\text{gap}}$  am Boden des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes nicht die Lebensdauer des Oberflächenzustandes sondern der Populationsverlust des LBM gemessen wird. Eine einfache Abschätzung aufgrund der Daten der hier vorliegenden Arbeit bekräftigt diese Annahme. Nach einer linearen Extrapolation der letzten drei Datenpunkte der Fermi-Energie in Abbildung 5.21 wird dessen ursprüngliche Lage  $0.84$  eV unter dem LBM nach  $110 \pm 50$  ps erreicht. Zu dieser Zeit sollte die Population im LBM zerfallen sein. Von der gleichen Größenordnung ist der Wert, der als Depopulationszeit des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes bei Raumtemperatur interpretiert wurde [Wei]. Die Lebensdauer des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes selbst ist damit nur schwer zu extrahieren.

Durch den Einsatz des IR-OPAs können Anregungsenergien unterhalb der Volumenbandlücke von Si(001) erzeugt werden, die im Folgenden zur Untersuchung des Zerfalls des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes genutzt werden sollen. Abbildung 5.31b zeigt die Intensität dieses Zustandes am Bandboden als Funktion des Zeitversatzes für verschiedene Anregungsenergien. Mit  $2.11$  eV wird das bereits oben diskutierte Verhalten des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes ersichtlich, welches vom Zerfall der Leitungsbandpopulation bestimmt ist. Mit der Absenkung der Anregungsenergie auf  $1.07$  eV wird dieser Beitrag deutlich reduziert und verschwindet bei  $0.80$  eV schließlich vollständig. Die so detektierte Intensität sollte allein durch den Zerfall des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes bestimmt sein. Nach Halas

*et al.* [Hal89] kann die zeitliche Änderung der Ladungsträgerdichte  $n$  durch einen linearen und einen quadratischen Term modelliert werden

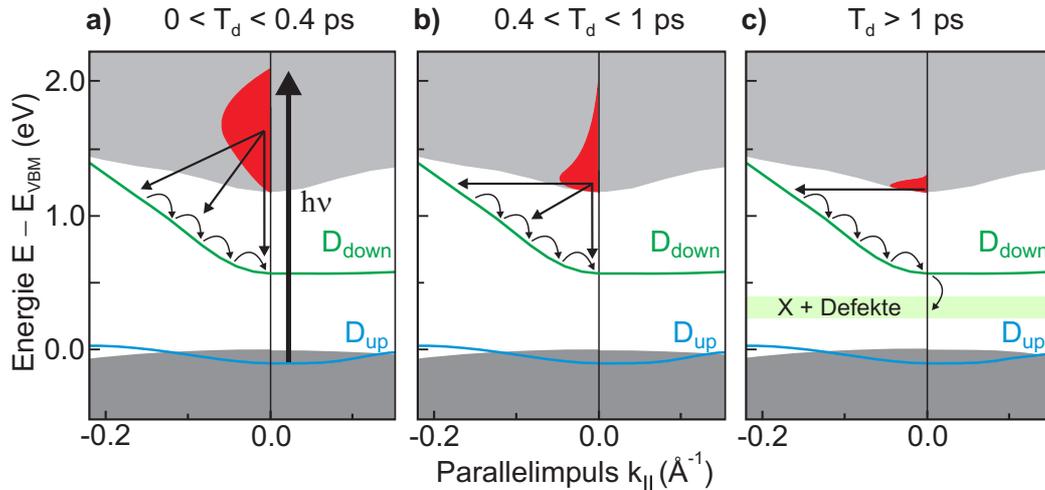
$$\frac{dn}{dt} = g(t) - \alpha n(t) - \beta n(t)^2. \quad (5.4)$$

Der Parameter  $\alpha$  beschreibt dabei den Zerfall in Defektzustände,  $\beta$  berücksichtigt die Elektron-Loch-Rekombination, die proportional zum Quadrat der erzeugten Ladungsträger ist. Der Generationsterm  $g(t)$  beschreibt hier den Gauß-förmigen IR-Puls, der die Ladungsträger im  $D_{\text{down}}$ -Zustand erzeugt. Legt man einen reinen exponentiellen Zerfall in Defektzustände zugrunde<sup>1</sup>, erhält man die gestrichelte Linie in Abbildung 5.31b. Die Zerfallskonstante der Anpassung ergibt sich zu  $7 \pm 1$  ps. Mit dem angenommenen Modell ist dies die bestmögliche Beschreibung der Daten, die den experimentellen Verlauf für  $T_d > 0.8$  ps gut reproduziert. Die zusätzliche Intensität in den ersten 0.8 ps wird jedoch nicht wiedergegeben. Die Annahme eines abweichenden Modells zum Zerfall des Oberflächenzustandes ist sehr unwahrscheinlich. Obwohl die verwendete Laserleistung möglichst gering gewählt und keine Signatur des Leitungsbandes in den durchgeführten Messungen beobachtet wird, ist ein Beitrag der Oberflächenrekombination wahrscheinlicher und erklärt die zusätzliche Intensität für  $T_d < 0.8$  ps. Durch die simultane Absorption zweier IR-Photonen könnte eine geringe, in der 2PPE nicht direkt nachweisbare, Elektronendichte im Leitungsband aufgebaut werden<sup>2</sup>. Diese kann zur detektierten Intensität des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes beitragen, was die Bestimmung der Lebensdauer über Gleichung (5.4) verhindert. Es bleibt an dieser Stelle festzuhalten, dass zukünftige Messungen mit noch geringerer Laserleistung und dementsprechend höheren Integrationszeiten bei der Datenerfassung das Vorhaben der direkten Lebensdauerermessung des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes zum Erfolg führen könnten.

Zum Abschluss dieses Kapitels lässt sich zusammenfassend in Abbildung 5.32 folgendes Modell für die Relaxation angeregter Elektronen im X-Tal aufstellen. Innerhalb der ersten 0.3 ps nach Anregung liegt eine mehrere tausend Kelvin heiße, nicht-thermische Verteilung angeregter Elektronen vor. Mit einer Ladungsträgerdichte von  $n_e \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dominiert zu diesen Zeiten die e-e- über die e-ph-Streuung, die eine Population des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes entlang der  $\bar{\Gamma}\text{J}$ -Richtung und am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt selbst ermöglicht und Oberflächenrekombination genannt wird. Im Bereich zwischen  $0.4 \leq T_d < 1$  ps kann die abkühlende Elektronenverteilung durch eine Fermi-Verteilung mit definierter elektronischer Temperatur beschrieben werden. Die gleichzeitig sinkende Ladungsträgerdichte führt zu einer nachlassenden e-e-Streuung, und die e-ph-Streuung gewinnt an Bedeutung. Diese ist durch quasi-elastische Übergänge gekennzeichnet, die als horizontale Pfeile in Abbildung 5.32b und 5.32c eingezeichnet sind. Die damit verbundene Einschränkung der möglichen Endzustände und die kleinere Streurrate der e-ph-Kopplung führen zu einer deutlich verlangsamten Ober-

<sup>1</sup>Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die geschätzte erzeugte Ladungsträgerdichte im unbesetzten Oberflächenzustand gering ist. Eine Berechnung von  $n_e$  kann aufgrund fehlender Messungen zum Absorptionskoeffizienten an der Si-Oberfläche nicht durchgeführt werden.

<sup>2</sup>Die detektierten Leitungsbandbeiträge in den 2PPE-Messungen dieser Arbeit sind allesamt weitaus weniger intensiv als die Beiträge von Oberflächenzuständen. Das zeigt, dass die Kopplung von Volumenzuständen an evaneszente Endzustände schwach ist im Vergleich zu Oberflächenzuständen. Siehe dazu auch Referenzen [Ich07, Ich09].



**Abbildung 5.32:** Modell zur Relaxation heißer Ladungsträger und Oberflächenrekombination. **a)** Innerhalb der ersten 400 fs nach Anregung kommt es zur Thermalisierung der elektronischen Verteilung im LB. Starke e-e-Wechselwirkung bestimmt während dieser Zeit die Besetzung des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes sowohl am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als auch entlang des dispergierenden Astes. **b)** Bis zu einer Pikosekunde führen die e-e- und die e-ph-Streuung zur Besetzung des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes. **c)** Für  $T_d > 1$  ps erfolgt die Oberflächenrekombination durch e-ph-Streuung in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand bei  $k_{\parallel} = 0.14 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Zerfall des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes am Bandboden erfolgt mit einer Zeitkonstanten von  $\sim 7$  ps.

flächenrekombination, die über mehrere 100 ps beobachtet wird (siehe auch Referenz [Tan09]).

Sowohl die Elektronen im Leitungsband als auch im dispergierenden Teil des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes relaxieren unter Phononenemission in Richtung des Bandbodens. Sie erreichen diesen jedoch nicht innerhalb der ersten Pikosekunden, da in beiden Bändern ein Flaschenhals für die Streuung mit optischen Phononen vorliegt, der zu einer Verlangsamung der Ladungsträgerrelaxation oberhalb des Bandbodens führt. Darüber hinaus wird theoretisch sogar eine steigende elektronische Temperatur im LB durch Phononenabsorption erwartet, was in den hier gemessenen Spektren beobachtet werden kann, im Rahmen des experimentellen Fehlers jedoch nicht signifikant ist.

Am Boden des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes zerfällt die Population schließlich exponentiell mit einer Zeitkonstanten von  $\sim 7$  ps in Defektzustände (Abbildung 5.32c). Dieser Prozess ist nur dann zu beobachten, wenn die Oberflächenrekombination aus dem Leitungsband durch Wahl einer niedrigen Photonenenergie des anregenden Pulses unterdrückt wird. Hier sei noch angemerkt, dass der bei niedrigen Temperaturen beobachtete exzitonische Zustand X auf einer vergleichbaren Zeitskala populierte wird [Wei04] wie die Besetzung des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes zerfällt. Eine Lokalisierung von Exzitonen an Defekten gibt eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung.

## 5.4 Bildpotenzialresonanzen auf Si(001)

Bildpotenzialzustände und -resonanzen stellen ein Modellsystem dar, an denen sich grundlegende physikalische Eigenschaften untersuchen lassen [Gie85, Her96, Wei02]. Dazu zählen unter anderem die Kopplung des zweidimensionalen Elektronengases an Volumenzustände und die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Phononen. Für Metalle existiert eine große Anzahl experimenteller Arbeiten an Elektronen im Bildpotenzial vor der Oberfläche. Mit Unterstützung theoretischer Modellrechnungen sind die Eigenschaften dieser Zustände auf mikroskopischer Ebene gut verstanden [Ech00]. Auf Halbleitern dagegen konnte erst vor kurzem die Existenz der ersten Bildpotenzialresonanz in einer 2PPE-Studie an Si(001) nachgewiesen werden [Kut07]. Aus diesem Grund ist eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit die Detektion der Rydbergartigen Serie von Bildpotenzialresonanzen auf der Si(001)-Oberfläche sowie die Untersuchung ihrer Eigenschaften. Letztere sind zur Übersicht bereits zu Beginn dieses Kapitels in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

$n$	$E_n$	$E_n(\text{exp})$	$m_{\text{eff}}/m_e$	$\tau_n(\text{Bloch})$	$\tau_n(\text{Fano})$	$\frac{d\Gamma_n}{dE} \left( \frac{\text{meV}}{\text{eV}} \right)$
1	0.61	$0.61 \pm 0.03$	$1.1 \pm 0.2$	$12 \pm 2$	$11 \pm 2$	$\sim 20$
2	0.15	$0.18 \pm 0.03$	$1.7 \pm 0.4$	$28 \pm 5$	$23 \pm 6$	-
3	0.07	-	-	$85 \pm 10$	$82 \pm 25$	-
4	0.04	-	-	$190 \pm 80$	$210 \pm 110$	-

**Tabelle 5.2:** Eigenschaften der Bildpotenzialresonanzen auf Si(001)-(2x1). Erwartete Bindungsenergien (eV) berechnen sich nach Gleichung (2.2) mit  $\epsilon = 11.9$  und  $a = 0$ . Die Ermittlung der Lebensdauern  $\tau_n(\text{Bloch})$  (fs) erfolgt durch Simulationen der herkömmlichen Optischen Bloch-Gleichungen<sup>1</sup>. Die Lebensdauern  $\tau_n(\text{Fano})$  (fs) sind aus den Kopplungen bei der Verwendung der erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen bestimmt. Die experimentelle Bindungsenergie und die effektive Masse der  $n = 2$ -Resonanz entsprechen einer oberen Grenze.

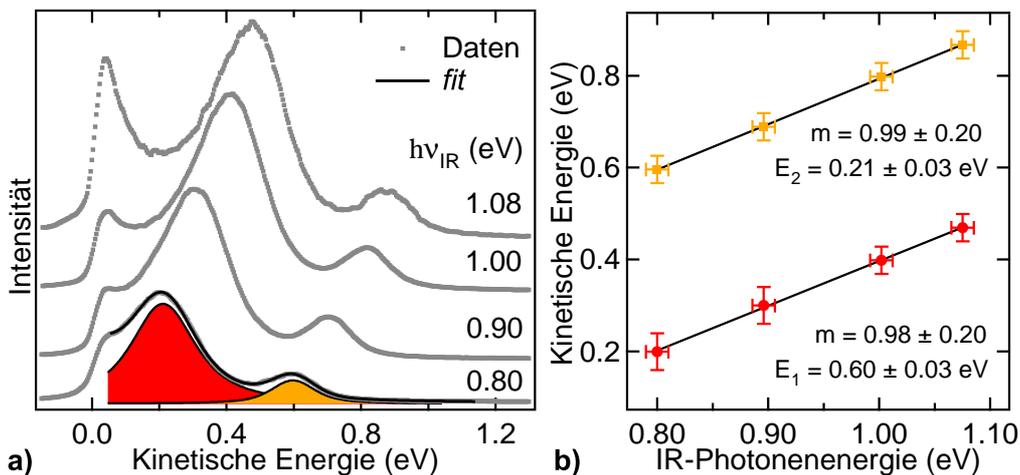
### 5.4.1 Energetik

Die Entdeckung des ersten Vertreters der Serie von Bildpotenzialresonanzen vor der Si(001)-Oberfläche erfolgte durch Kutschera *et al.*. Mit einem erwarteten Abstand von  $> 5.2$  eV zwischen dem VBM und den unbesetzten Bildpotenzialresonanzen  $n \geq 2$ , war die Anregung der höheren Resonanzen aufgrund einer limitierten Photonenenergie von 5.07 eV im besagten Experiment ausgeschlossen. Mit dem in dieser Arbeit aufgebauten Lasersystem können Photonenenergien von bis zu 5.47 eV erzeugt werden. Damit wird die Anregung von Elektronen aus besetzten Volumenzuständen und dem diskreten  $D_{\text{up}}$ -Oberflächenzustand in die Bildpotenzialresonanzen nahe der Vakuumenergie ermöglicht. Um Beiträge direkter Photoemission möglichst gering zu halten, beträgt die UV-Photonenenergie in einem ersten Experiment 5.21 eV. Danach sind die

<sup>1</sup>Im weiteren Verlauf sind mit den herkömmlichen Optischen Bloch-Gleichungen diejenigen gemeint, mit denen ein einfaches N-Niveau-System nach Kapitel 3.2 modelliert werden kann. Die erweiterten Bloch-Gleichungen beinhalten nach Kapitel 3.4 eine Fano-artige Wechselwirkung.

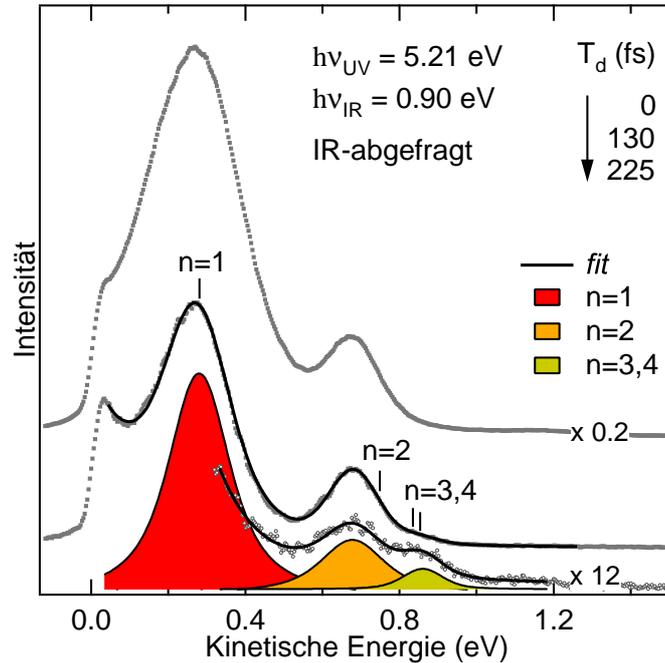
Anregungen der  $n \geq 2$ -Resonanzen bis auf wenige meV resonant mit den höchsten besetzten Volumenzuständen des Valenzbandes. Die Energie der IR-Pulse wurde zwischen 0.80 eV und 1.08 eV variiert. In Abbildung 5.33a sind EDCs, gemessen in normaler Emission, mit einer Breite von  $\pm 2^\circ$  für die verschiedenen Wellenlängen dargestellt. Neben der niederenergetischen Abrisskante können zwei ausgeprägte Maxima beobachtet werden, die sich mit zunehmender IR-Photonenenergie zu höheren kinetischen Energien verschieben. Zur Bestimmung der Bindungsenergie der zugrunde liegenden Zustände werden die Spektren mit einem exponentiell abfallenden Untergrund und zwei Voigt-Beiträgen angepasst. Der jeweilige Gauß-Anteil entspricht der experimentellen Auflösung inklusive spektraler Laserpulsbreite und wird konstant auf 0.08 eV gehalten. In Abbildung 5.33b sind die ermittelten Positionen der maximalen Intensität der zwei Beiträge als Funktion der IR-Photonenenergie dargestellt. Die Steigung von  $m \approx 1$  zeigt, dass die beobachteten Zustände mit den IR-Pulsen abgefragt werden. Als Mittelwert der Bindungsenergien aus den vier gezeigten Messungen ergeben sich Werte von  $E_1 = 0.60 \pm 0.03$  eV und  $E_2 = 0.21 \pm 0.03$  eV relativ zu  $E_{\text{Vak}}$ .

Dass es sich bei den beobachteten Zuständen um Zwischenzustände handelt, wird durch 2PPE-Spektren für verschiedene Zeitversätze  $T_d$  zwischen Anrege- und Abfragepuls bestätigt (Abbildung 5.34). Mehrfache Photonabsorption ausgeschlossen, müssen mit den IR-Pulsen als abfragende Pulse alle im Spektrum sichtbaren Beiträge aus Zuständen nahe der Vakuumenergie stammen. Bei  $T_d = 0$  fs und 130 fs sind die aus Abbildung 5.33 schon bekannten Photoemissionsbeiträge vorhanden. Zusätzlich wird nun mindestens ein dritter Beitrag bei  $\sim 0.85$  eV benötigt, um die Spektren  $> 0$  fs korrekt zu beschreiben. Für späte Zeiten  $T_d = 225$  fs bleiben lediglich die Beiträge bei hohen kinetischen Energien sichtbar, was auf längere Lebensdauern dieser Zustände hinweist. In Abbildung 5.36b und in der zweidimensionalen Darstellung im eingebet-



**Abbildung 5.33:** a) Energieaufgelöste 2PPE-Spektren zur Bestimmung der Bindungsenergie der Bildpotenzialresonanzen für  $h\nu_{\text{UV}} = 5.21$  eV. Als Funktion der IR-Photonenenergie können zwei Beiträge bei  $T_d = 0$  fs verfolgt werden. b) Positionen der maximalen Intensität aus (a) als Funktion der IR-Pulsenergie. Die mit  $n = 1$  und  $n = 2$  gekennzeichneten Zustände verschieben sich mit einer Steigung von  $m \approx 1$ .

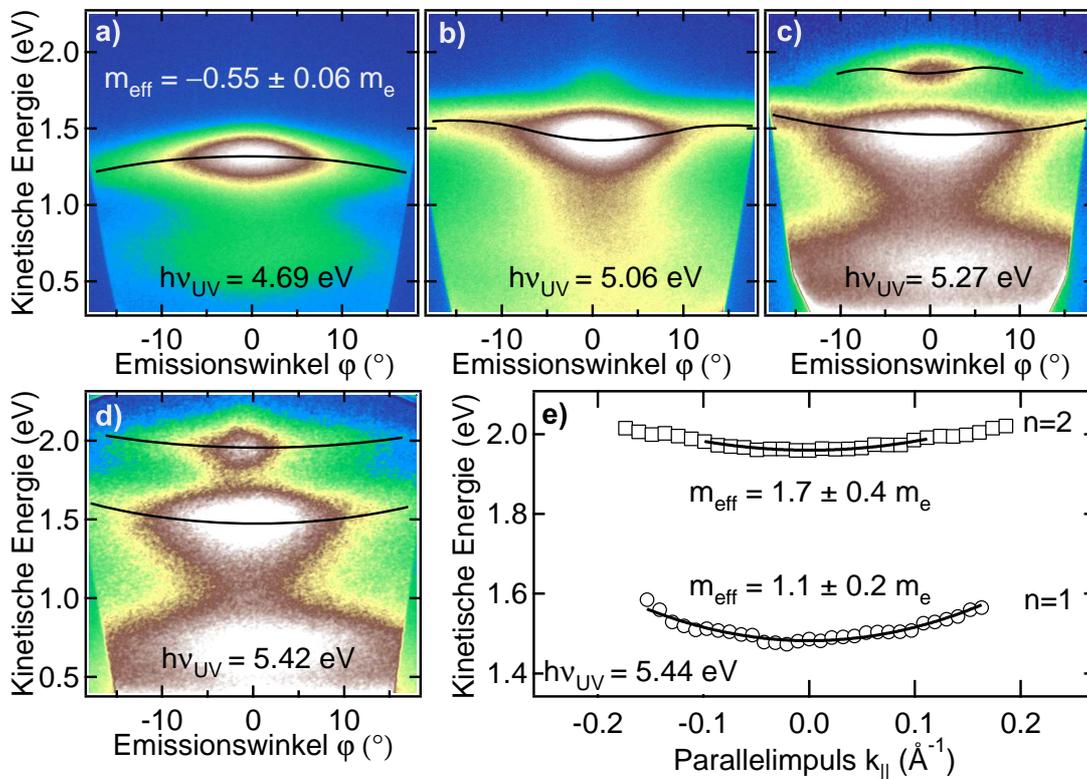
**Abbildung 5.34:** 2PPE-Spektren aufgenommen mit 0.90 eV und 5.21 eV Photonenenergie für verschiedene  $T_d$ . Nach UV-Anregung ist eine Rydberg-artige Serie von Zuständen sichtbar. Erwartete kinetische Energien der Resonanzen sind markiert. Aufgrund einer längeren Lebensdauer werden Beiträge von energetisch höher liegenden Resonanzen zu späteren Zeiten ausgeprägter. Die Bindungsenergie der  $n = 1$ -Resonanz berechnet sich aus dieser Messreihe zu  $E_1 = 0.62 \pm 0.03$  eV, die der  $n = 2$ -Resonanz zu  $E_2 = 0.22 \pm 0.03$  eV.



teten Bild in Abbildung 5.37 ist dieses Verhalten ebenfalls gut zu erkennen. Zusammen mit den zur Vakuumenergie konvergierenden Bindungsenergien kann gefolgert werden, dass es sich hier um die Rydberg-artige Serie von Bildpotenzialresonanzen vor der Si(001)-Oberfläche handelt.

Um die beobachteten Energien mit den nach Formel (2.2) berechneten Bindungsenergien für Bildpotenzialzustände vergleichen zu können, sind Markierungen für die Resonanzen  $n = 1$  bis 4 bei den entsprechenden kinetischen Energien in Abbildung 5.34 gezeigt. Demnach stimmt der erwartete Wert für die  $n = 1$ -Resonanz von 0.61 eV sehr gut mit den beobachteten Werten aus den gezeigten Messreihen überein. Die gemessene Bindungsenergie der  $n = 2$ -Resonanz weicht dagegen sichtbar zu niedrigeren kinetischen Energien ab. Da diese Abweichung deutlich außerhalb der Größtfehlergrenze liegt, muss sie eingehender behandelt werden. Ein Blick in die Literatur offenbart ein analoges Verhalten für die  $n = 1$ -Resonanz [Kut07]. Mit einer Anregungsenergie von 5.07 eV finden Kutschera *et al.* eine Bindungsenergie von  $0.69 \pm 0.05$  eV, etwa 0.08 eV höher als erwartet. Mit der höheren Anregungsenergie von 5.21 eV in der vorliegenden Arbeit stimmt die Bindungsenergie der  $n = 1$ -Resonanz nahezu mit dem erwarteten Wert überein, und die der  $n = 2$ -Resonanz erscheint bei zu hohen Bindungsenergien. Verfolgt man diesen Gedanken weiter, scheint auf Si(001) die beobachtete kinetische Energie der Bildpotenzialresonanzen von der Anregungsenergie abzuhängen. Aus diesem Grund wird im Folgenden die schrittweise Erhöhung der UV-Photonenenergie studiert. Da die niederenergetische Abrisskante ab Photonenenergien von 5.2 eV aufgrund direkter Photoemission immer dominanter wird, ist die fortlaufende Detektion der  $n = 1$ - und  $n = 2$ -Resonanz nur mit großer Sorgfalt möglich.

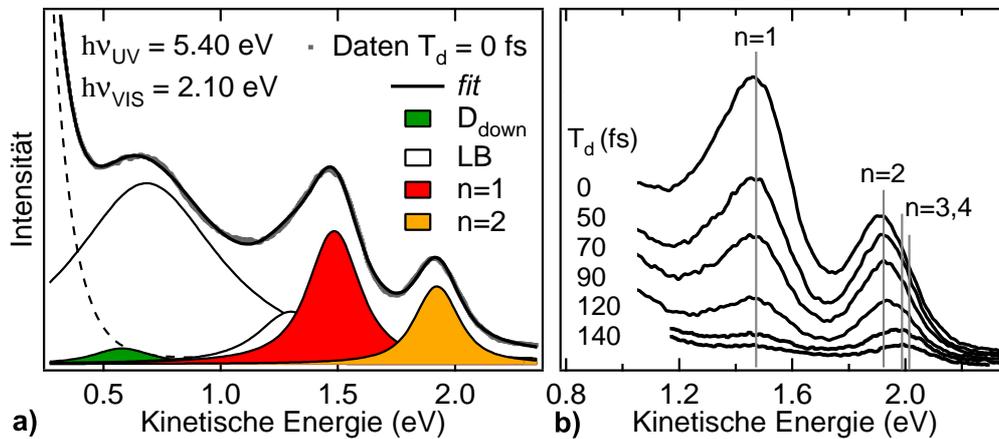
In Abbildung 5.35 ist zur Veranschaulichung des Effekts steigender UV-Photonenenergien eine Serie von 2D-2PPE-Spektren dargestellt (siehe auch Abbildung 5.50). Beginnend mit kleinen Anregungsenergien von  $h\nu_{UV} = 4.69$  eV ist zunächst der besetzte Oberflächenzustand  $D_{up}$  detektierbar (a). Gekennzeichnet durch eine deutliche Intensitätserhöhung wird bei einer UV-Photonenenergie von etwa 4.81 eV die Resonanz zwischen dem  $D_{up}$ -Zustand und  $n = 1$  erreicht. Nach einer weiteren Steigerung in (b) liegt die Photonenenergie mit 5.06 eV in etwa bei dem Wert, der auch von Kutschera *et al.* verwendet wurde. Bei dieser Anregungsenergie wird in der vorliegenden Arbeit eine kinetische Energie gemessen, die einer Bindungsenergie von  $0.66 \pm 0.03$  eV für die  $n = 1$ -Resonanz entspricht, in guter Übereinstimmung mit Referenz [Kut07]. Die Erhöhung von  $h\nu_{UV}$  auf 5.27 eV in (c) führt zu einer ermittelten Bindungsenergie von



**Abbildung 5.35:** Dispersionen der Oberflächenzustände und Bildpotenzialresonanzen als Funktion der UV-Anregungsenergie. Die Photonenenergie des abfragenden Pulses beträgt 2.11 eV. Zur Verdeutlichung wurden die Dispersionen mit Linien hervorgehoben. **a)** Vor der Resonanz zwischen  $D_{up}$  und  $n = 1$  ist die negative effektive Masse des  $D_{up}$ -Zustandes zu erkennen. **b)** Nach der ersten Resonanz wird eine Mischung aus positiver und negativer Dispersion sichtbar. **c)** Bei Anregungsenergien zwischen 5.1 eV und 5.3 eV ist sowohl die erwartete positive Dispersion der  $n = 1$ -Resonanz wie auch die negative Dispersion des  $D_{up}$ -Zustandes beziehungsweise eine Vermischung ähnlich zu (b) sichtbar. **d)** Die charakteristischen positiven Dispersionen der  $n = 1$ - und  $n = 2$ -Bildpotenzialresonanz werden oberhalb von 5.4 eV ausgeprägt. **e)** Bestimmung der effektiven Massen der ersten beiden Bildpotenzialresonanzen. Die Fehlergrenzen liegen innerhalb der Symbolgrößen.

$E_1 = 0.62 \pm 0.03$  eV, die innerhalb der Fehlergrenzen ab Anregungsenergien größer  $\sim 5.15$  eV konstant ist.

Analog zur ersten Bildpotenzialresonanz verändert sich auch die kinetische Energie des Beitrages der  $n = 2$ -Resonanz mit steigender UV-Photonenenergie, wie im Folgenden erläutert werden soll. In Abbildung 5.36 ist eine Messung zur Bestimmung der Bindungsenergie bei  $h\nu_{UV} = 5.40$  eV dargestellt. Abbildung 5.36a zeigt die Anpassung an das Spektrum bei  $T_d = 0$  fs, die sich aus einem exponentiell abfallenden Untergrund und fünf Voigt-Beiträgen zusammensetzt. Die experimentelle Auflösung bei diesen Wellenlängen beträgt 0.11 eV, die als Gauß-Breite einfließt. Mit LB gekennzeichnete Beiträge werden Volumenübergängen im  $\Gamma$ - und X-Tal zugeschrieben (Kapitel 5.3). Eine vollständige Beschreibung dieser heißen Elektronenverteilungen ist sicherlich nicht im Rahmen eines Voigt-Beitrages möglich, beschreibt sie hier allerdings recht gut. Für die ersten zwei Bildpotenzialresonanzen ergeben sich kinetische Energien, die einer Bindungsenergie von  $E_1 = 0.62 \pm 0.03$  eV und  $E_2 = 0.18 \pm 0.03$  eV bezüglich  $E_{Vak}$  entsprechen. Mit dem verwendeten VIS-OPA können Photonenergien bis maximal 5.47 eV erzeugt werden. Unter starken Beiträgen direkter Photoemission und unter dem Vorbehalt von möglichen Raumladungseffekten wird für die höchsten zwei Photonenergien die  $n = 2$ -Resonanz bei der berechneten Bindungsenergie von 0.15 eV detektiert. Der verfolgte Gedanke der Abhängigkeit der kinetischen Energien der beiden Bildpotenzialresonanzen von der Anregungsenergie bestätigt sich damit und kann zusammenfassend in Abbildung 5.50b betrachtet werden. An dieser Stelle soll zum besseren Verständnis bereits erwähnt werden, dass als mögliche Ursache der anregungsenergieabhängigen Bindungsenergie die Ausbildung eines Exzitons mit



**Abbildung 5.36:** 2PPE-Spektren der Bildpotenzialresonanzen bei einer Anregungs- und Abfrageenergie von 5.40 eV beziehungsweise 2.11 eV. **a)** Im Spektrum für  $T_d = 0$  fs sind die ersten beiden Bildpotenzialresonanzen sowie die bereits diskutierten Beiträge von Volumenübergängen zu sehen. Aus der gezeigten Anpassung werden die Bindungsenergien ermittelt. **b)** Energieaufgelöste Spektren für verschiedene Zeitversätze zwischen Anregung und Abfrage. Die erwarteten Positionen für die Bildpotenzialresonanzen  $n = 1 - 4$  sind markiert. Für  $T_d > 90$  fs verschiebt sich die maximale Intensität für  $n \geq 2$  aufgrund der längeren Lebensdauer zu höheren kinetischen Energien.

etwa 0.04 eV Bindungsenergie im Anregungsschritt verantwortlich gemacht werden kann. Die Ionisierung des zum Exziton gehörenden Elektrons in der Bildpotenzialresonanz erfordert im Abfrageprozess nun zusätzlich die Energie, die zum Aufbrechen des Exzitons benötigt wird und lässt den Zwischenzustand bei Anregungsenergien zwischen  $h\nu_{UV} = 4.8$  eV und 5.1 eV bei einer höheren Bindungsenergie erscheinen. Weiteres dazu in Kapitel 5.5.2.

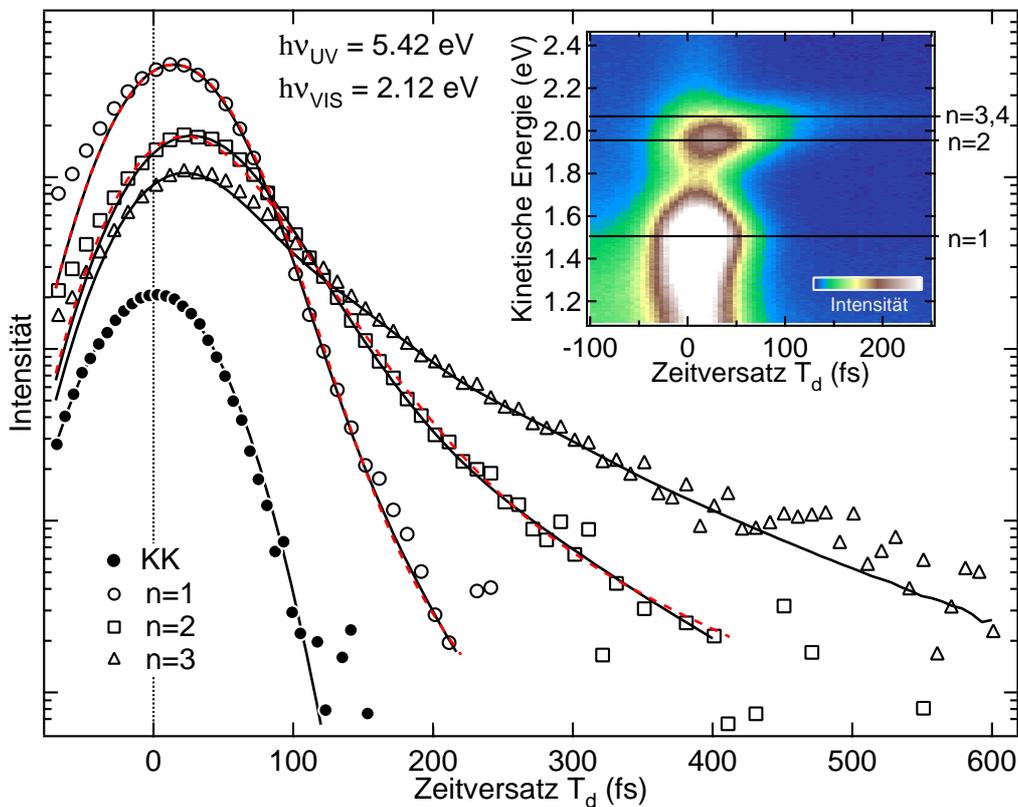
Wie schon in Abbildung 5.34 gezeigt sind auch in Abbildung 5.36b die höheren Bildpotenzialresonanzen  $n = 3$  und  $n = 4$  wegen der größeren Lebensdauer zu späten Zeiten  $T_d$  sichtbar. Aufgrund fehlender Quantenschwebungen (siehe Kapitel 5.4.2) und der großen Linienbreite der Bildpotenzialresonanzen ist die Angabe der Bindungsenergien für  $n > 2$  nicht möglich. Letztere liegen jedoch klar im Rahmen der berechneten Werte von  $E_3 = 0.07$  eV und  $E_4 = 0.04$  eV, wobei auch hier ein energetischer Versatz aufgrund der Exzitonbildung erwartet wird.

Zusätzlich zur anregungsenergieabhängigen kinetischen Energie offenbart auch die Dispersion eine Veränderung mit steigender Photonenenergie. Während in Abbildung 5.35a der  $D_{up}$ -Zustand mit seiner typischen negativen effektiven Masse detektiert wird, ist in (b) für kleine Emissionswinkel die erwartete positive Dispersion der  $n = 1$ -Bildpotenzialresonanz ersichtlich, vermischt mit der negativen Krümmung des  $D_{up}$ -Zustandes bei größeren Winkeln (siehe auch Referenz [Kut07]). Bei genügend hohen UV-Energien (c)+(d) wird schließlich eine ausgeprägte positive Dispersion der  $n = 1$ -Resonanz beobachtet. Ähnliches Verhalten zeigt sich auch für die zweite Resonanz (c)+(d). In (c) wird bei Emissionswinkeln von  $\varphi \approx 16^\circ$  eine erhöhte Intensität in der Parabel der  $n = 1$ -Resonanz sichtbar, was auf eine Kreuzung mit einer nach unten gekrümmten Parabel des energetisch höher liegenden Zustandes zurückgeführt werden kann. Gleichzeitig wird bei dieser UV-Photonenenergie in senkrechter Emission jedoch das typische dynamische Verhalten der  $n = 2$ -Resonanz gemessen (Abbildung 5.34). Wie schon zuvor bei der  $n = 1$ -Resonanz in (b) scheint auch beim zweiten Vertreter der Rydberg-artigen Serie nahe der energetischen Resonanz eine Art Vermischung mit dem  $D_{up}$ -Zustand vorzuliegen. Bei einer Photonenenergie von 5.44 eV können schließlich in (d) zwei positive Dispersionskurven der ersten beiden Bildpotenzialresonanzen  $n = 1$  und  $n = 2$  beobachtet werden. Eine parabolische Anpassung an die Daten in 5.35e ergibt effektive Massen von  $m_{eff} = 1.1 \pm 0.2 m_e$  und  $m_{eff} = 1.7 \pm 0.4 m_e$ , was nahezu dem Charakter eines freien Elektrons der Masse  $m_e$  parallel zur Oberfläche entspricht. Die Anpassung an die  $n = 2$ -Resonanz wurde im Bereich von  $k_{||} = \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  durchgeführt. Die Hinzunahme von Datenpunkten bei größeren Parallelimpulsen führt zu einer größeren effektiven Masse und bestätigt damit das oben diskutierte Verhalten für den Einfluss des  $D_{up}$ -Zustandes auf die Dispersion für große Emissionswinkel. Die gemessene effektive Masse der  $n = 2$ -Resonanz stellt damit nur eine obere Grenze dar. Die Begründung für den beobachteten Effekt wird in Kapitel 5.5.3 gegeben.

## 5.4.2 Dynamik

Dieses Unterkapitel widmet sich den Lebensdauern der Bildpotenzialresonanzen. Zu deren Bestimmung wird in einer zeitaufgelösten 2PPE-Messung die Intensität als

Funktion des Zeitversatzes ermittelt (Abbildung 5.37). Des Weiteren ist die Kenntnis des absoluten Zeitnullpunktes erforderlich. Das stellt auf Si(001) bei der verwendeten UV-Photonenenergie von 5.42 eV eine Herausforderung dar, da bei dieser Anregungsenergie keine Beiträge in den Spektren existieren, die einer nicht-resonanten Zweiphotonenabsorption eines besetzten Zustandes entsprechen. Deshalb wird die Kreuzkorrelierte, und damit auch der Zeitnullpunkt, in einer weiteren Messung am besetzten Shockley-Oberflächenzustand  $n = 0$  auf einer Au(111)-Oberfläche ermittelt (Punkte in Abbildung 5.37). Nach Referenz [Her96] lässt sich nun die Lebensdauer eines Bildpotenzialzustandes aus dem zeitlichen Versatz seiner Korrelationskurve zur Kreuzkorrelierten bestimmen. Die Lebensdauer der  $n = 1$ -Resonanz auf Si(001) kann so zu  $14 \pm 4$  fs abgelesen werden. Wie von Hertel *et al.* gezeigt, können mit dieser Methode ungefähre Werte der Lebensdauern ermittelt werden, die deutlich kürzer als die in



**Abbildung 5.37:** Zeitaufgelöste 2PPE-Spektren der Bildpotenzialresonanzen bei Raumtemperatur (offene Symbole). Punkte repräsentieren die Messung der Kreuzkorrelierten von 78 fs des  $n = 0$ -Zustandes auf Au(111) zur Bestimmung des Zeitnullpunktes. Simulationen mit Hilfe der herkömmlichen Optischen Bloch-Gleichungen sind als schwarze Linien gezeigt, modellierte Kurven anhand der erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen als rot gestrichelte Linien. Das eingebettete Bild oben rechts zeigt einen Ausschnitt der Messung als 2D-Darstellung. Schwarze horizontale Linien stellen den mittleren Energiebereich dar, entlang dessen die Intensität als Funktion der Zeit für die einzelnen Zustände ermittelt wurde. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Lebensdauer der  $n = 1$ -Resonanz für  $T = 90$  K und  $T = 300$  K identisch (nicht gezeigt).

der vorliegenden Arbeit verwendeten Laserpulse von 28 fs und 73 fs sind<sup>1</sup>. Darüber hinaus erlaubt der Einsatz des 2D-Detektors die gleichzeitige Erfassung der Korrelationskurven aller Bildpotenzialresonanzen in nur einer Zeitmessung. Der relative Intensitätsverlauf aller Beiträge untereinander kann deshalb mit hoher Präzision bestimmt werden, um daraus im Folgenden mit Hilfe numerischer Simulationen die Lebensdauern der höheren Bildpotenzialresonanzen zu erhalten.

Zunächst erfolgt ihre Bestimmung durch Simulation der herkömmlichen Optischen Bloch-Gleichungen mit Hilfe des Programms nach K. Boger [Bog04a] (durchgezogene schwarze Kurven in Abbildung 5.37). Bei der Anregungsenergie von 5.42 eV werden die unbesetzten Bildpotenzialresonanzen überwiegend aus Volumenzuständen des Valenzbandes populiert, weshalb eine konstante Anfangszustandsdichte zu Grunde gelegt wird. Die Übergangsmatrixelemente für die Anregung und die Abfrage der Bildpotenzialresonanzen werden nach Referenz [Kla01] proportional zu  $(n + a)^{-3/2}$  angenommen. Die Matrixelemente für die Anregung höherer Bildpotenzialresonanzen sind hier allerdings im Vergleich zur  $n = 1$ -Resonanz erhöht. Damit wird eine zusätzliche Anregung aus dem Oberflächenzustand  $D_{\text{up}}$  in höhere Bildpotenzialresonanzen simuliert, da diese bei der verwendeten Wellenlänge „resonanter“ zum  $D_{\text{up}}$ -Zustand sind als die  $n = 1$ -Resonanz. Die reinen Dephasierungsraten und die Lebensdauern der Bildpotenzialresonanzen werden so angepasst, dass die Datenpunkte so genau wie möglich reproduziert werden. Die besten Simulationen ergeben die Lebensdauern  $\tau_n(\text{Bloch})$  in Tabelle 5.3.

Eine Dephasierung von  $\Gamma_{34}^* = 6 \text{ meV}$  zwischen höheren Bildpotenzialresonanzen unterdrückt mögliche, jedoch nicht beobachtete Quantenschwebungen<sup>2</sup>. Für die Intensität der ersten Bildpotenzialresonanz ab 150 fs wird ein inelastischer Interbandzerfall aus der  $n = 2$ -Resonanz mit anschließendem Intrabandzerfall zum Bandboden der  $n = 1$ -Resonanz verantwortlich gemacht und in der Simulation berücksichtigt. Die bekannte hohe Defektdichte auf Si(001) begünstigt den hauptsächlich durch Defekttreuung verursachten Effekt der elastischen Interbandstreuung (siehe Referenz [Ber01]) und soll in weiterführenden Experimenten untersucht werden. In den Korrelationskurven der jeweils tieferen Resonanz ab  $n \geq 2$  zeigen sich immer auch Beiträge höherer Resonanzen zu positiven Zeiten. Das kann der großen Linienbreite der Bildpotenzialresonanzen zugeschrieben werden. So werden beispielsweise in der Korrelationskurve der  $n = 2$ -Resonanz ab circa 150 fs längerlebige Beiträge der  $n = 3$ -Resonanz sichtbar. Die Abweichungen zwischen Experiment und den Simulationen zu negativen Zeiten sind durch Leitungsbandbeiträge von VIS-UV-Prozessen bedingt, die für  $T_d < 0 \text{ fs}$  in den Spektren vorhanden sind (siehe zum Beispiel Abbildung 5.14b).

In den herkömmlichen Optischen Bloch-Gleichungen ist die Lebensdauer der Bildpotenzialresonanzen durch eine inelastische Zerfallsrate  $\Gamma_n = \hbar/\tau_n$ , das heißt inelastische Streuung in Volumenzustände bestimmt. Wie in Kapitel 5.5 gezeigt wird, existiert für die Bildpotenzialresonanzen auf Si(001) jedoch ein dominanter elastischer Zer-

<sup>1</sup>Die Länge der VIS-Pulse wird direkt über eine Autokorrelationsmessung zu 28 fs bestimmt. Zusammen mit der Kreuzkorrelierten von 78 fs ist damit die Länge der UV-Pulse zugänglich und berechnet sich zu 73 fs.

<sup>2</sup>Die Existenz von Quantenschwebungen kann nicht ausgeschlossen werden. Mit dem maximalen dynamischen Bereich der CCD-Kamera des Elektronendetektors von circa 3.5 Größenordnungen sind sie jedoch möglicherweise nicht detektierbar [Mar].

fallskanal in Form einer Kopplung  $V_n$  an das Kontinuum. Deshalb wird eine Simulation der erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen mit den Kopplungen  $V_n$  als einzige Zerfallskanäle zur Beschreibung der zeitabhängigen Intensitäten durchgeführt. Im Gegensatz zu den Simulationen in Kapitel 5.5.2 wird auf einen kleinen, aber vorhandenen, expliziten inelastischen Zerfall  $\Gamma_n$  verzichtet. Das erleichtert die Diskussion der beiden hier erzeugten Grenzfälle, in denen einmal der Zerfall komplett über einen inelastischen Zerfallskanal (herkömmliche Optische Bloch-Gleichungen) und einmal vollständig über die Kopplung (erweiterte Optische Bloch-Gleichungen) bestimmt ist. Lediglich die Pulsdauern werden auf den gemessenen Wert von 73 fs erhöht und die Kopplungen innerhalb der Fehlergrenzen variiert, um die bestmögliche Beschreibung der experimentellen Daten zu gewährleisten. Die übrigen Parameter sind in Tabelle C1 zu finden. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 5.37 als rot gestrichelte Kurven dargestellt.

Um aus den gefundenen Kopplungen  $V_n$  in Tabelle 5.3 nun die Lebensdauern zu bestimmen, sind folgende Überlegungen anzustellen. Nach Fermi's Goldener Regel ist die inverse Lebensdauer eines Zustandes proportional zum Betragsquadrat der Matrixelemente die den Übergang eines Elektrons vom Anfangs- in den Zwischenzustand beschreiben. Die Kopplung  $V_n$  ist dabei der Übergangsoperator. Wie schon in Referenz [Fan61] eingeführt, ergibt sich damit die Lebensdauer zu

$$\tau_n = \frac{\hbar \Delta E}{2\pi V_n^2}. \quad (5.5)$$

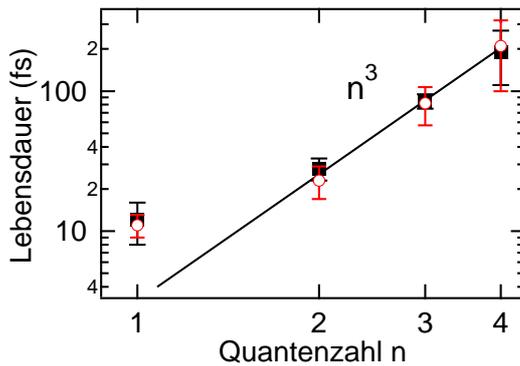
Die Unabhängigkeit der Lebensdauer von der Anzahl der verwendeten diskreten Zustände des Quasi-Kontinuums in den numerischen Simulationen wird über die Normierung auf den Abstand der diskreten Zustände  $\Delta E$  garantiert. Nach Gleichung (5.5) und mit  $\Delta E = 50$  meV berechnen sich aus den Kopplungen die jeweiligen Lebensdauern der Bildpotenzialresonanzen  $\tau_n$ (Fano) (Tabelle 5.3). Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die so berechneten Lebensdauern mit den anfangs bestimmten Werten  $\tau_n$ (Bloch) sehr gut überein.

Es bleibt festzuhalten, dass die Art der Wechselwirkung, die zur Beschreibung des Zerfalls eingeführt wird, die ermittelte Lebensdauer bei der verwendeten Anregungsenergie von 5.42 eV im Rahmen der Fehler und mit den genutzten Modellen nicht beeinflusst. Ein durch die Kopplung  $V_n$  im Zwischenzustand verursachter Effekt in der Lebensdauer ist dennoch denkbar. So finden Kutschera *et al.* eine kürzere Lebensdauer von  $10_{-5}^{+15}$  fs für die erste Bildpotenzialresonanz bei einer Anregungsenergie von 4.77 eV [Kut07]. Damit ist möglicherweise eine Erhöhung der Lebensdauer der  $n = 1$ -Resonanz mit steigender Photonenenergie zu verzeichnen, die aufgrund der großen Fehler jedoch nicht signifikant und in zukünftigen Messungen zu überprüfen ist.

**Tabelle 5.3:** Lebensdauer und Kopplungen der Bildpotenzialresonanzen auf Si(001) in fs. Die Werte in der linken Spalte wurden mit den herkömmlichen Optischen Bloch-Gleichungen ermittelt. Aus der Kopplung  $V_n$  (meV) ergeben sich die Lebensdauern nach (5.5) in der rechten Spalte.

n	$\tau_n$ (Bloch)	$V_n$	$\tau_n$ (Fano)
1	$12 \pm 2$	$22 \pm 2$	$11 \pm 2$
2	$28 \pm 5$	$15 \pm 1.5$	$23 \pm 6$
3	$85 \pm 10$	$8 \pm 1$	$82 \pm 25$
4	$190 \pm 80$	$5 \pm 1$	$210 \pm 110$

Zusammenfassend sind die ermittelten Lebensdauern nach beiden Modellen in Abbildung 5.38 als Funktion der Quantenzahl  $n$  gezeigt. In Übereinstimmung mit Messungen auf Cu(001) [Hfe97] zeigen sie für Bildpotenzialresonanzen  $n \geq 2$  das erwartete kubische Verhalten nach Gleichung (2.5). Auch die in der herkömmlichen Simulation verwendeten Dephasierungsraten folgen annähernd dem erwarteten  $n^{-3}$ -Verhalten. Die kurzen Lebensdauern der Bildpotenzialresonanzen auf Si(001) sind konform mit Messungen an Bildpotenzialresonanzen auf metallischen Oberflächen wie Au(111) [Flc09] oder Cu(111) [Wei04].



**Abbildung 5.38:** Lebensdauern der Bildpotenzialresonanzen als Funktion der Quantenzahl  $n$ . Schwarze Rechtecke repräsentieren die ermittelte Lebensdauer nach den herkömmlichen, rote Kreise nach den erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen. In beiden Fällen zeigen die Lebensdauern ein kubisches Verhalten für Resonanzen  $n \geq 2$ .

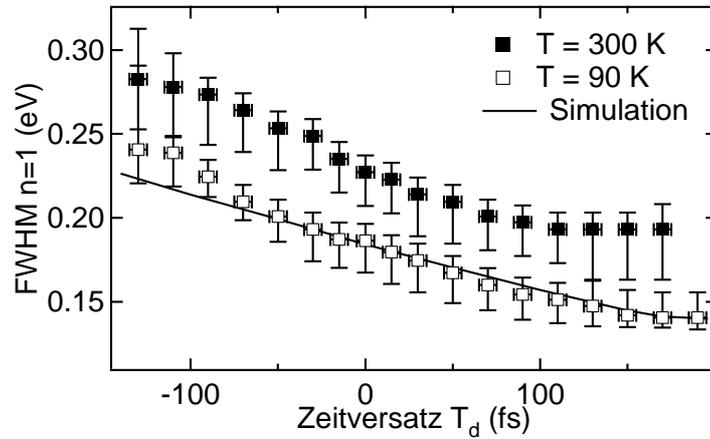
### 5.4.3 Temperaturabhängige Dephasierung und e-ph-Kopplung

Die Linienbreite der  $n = 1$ -Resonanz zeigt bei genauerer Betrachtung eine Abhängigkeit vom Zeitversatz  $T_d$  und von der Temperatur  $T$  (Abbildung 5.39). Dieses Verhalten soll im Folgenden zur Untersuchung der Elektron-Phonon-Kopplung genutzt werden.

Im Gegensatz zur Photoemission, in der die Linienbreite eines abgefragten Zustandes lediglich von der Lebensdauer und der Dephasierungsrate bestimmt ist, wird in der 2PPE zusätzlich ein Einfluss des Zeitversatzes und der Pulsform der verwendeten Laserpulse beobachtet. Die zeitabhängige Änderung der Linienbreite eines Zwischenzustandes in der 2PPE ist ausführlich von Boger *et al.* beschrieben worden [Bog02]. Kurz zusammengefasst, wird die Breite für negative  $T_d$  nur durch die überlagernden Pulsflanken bestimmt und nimmt mit wachsendem Zeitversatz ab. Dabei wird der Kurvenverlauf bei hohen negativen  $T_d$  stark von der Laserpulsform beeinflusst. Die Steigung der Kurve im Bereich um 0 fs ist allein durch die Dauer der Laserpulse festgelegt. Für große positive Zeitversätze, das heißt im Grenzfall zeitlich völlig getrennter Laserpulse, entfällt jeglicher Einfluss des Anfangszustandes, der zur Population des Zwischenzustandes geführt hat. Für Gauß-förmige Laserpulse, unter der Annahme eines mit der Rate  $\Gamma_n$  exponentiell zerfallenden Zwischenzustandes und bei Vernachlässigung der Dephasierung im Endzustand [Wei02] ist die Linienbreite hier durch die doppelte Dephasierungsrate  $2\Gamma_n^*$  bestimmt. Informationen über quasi-elastische Streuprozesse, wie die e-ph-Streuung, werden so in Form dieser reinen Dephasierungsrate für hohe Zeitversätze über die Linienbreite des Zwischenzustandes zugänglich.

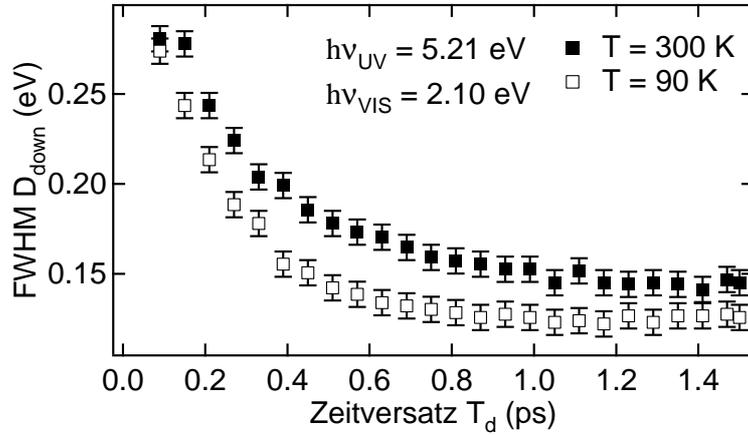
In Abbildung 5.39 wird erwartungsgemäß die sinkende Linienbreite der  $n = 1$ -Resonanz auf Si(001) mit steigendem  $T_d$  beobachtet. Zur Beschreibung des Verlaufs werden die erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen unter Annahme Gauß-förmiger

**Abbildung 5.39:** Linienbreiten (FWHM) der  $n = 1$ -Resonanz als Funktion von  $T_d$  für 300 K und 90 K in normaler Emission. Die verwendeten Photonenenergien sind 5.21 eV und 0.90 eV, wobei Energien von 5.44 eV und 2.12 eV ein identisches Verhalten liefern. Durchgezogene Linie: Simulation der erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen.



Laserpulse simuliert. Die Parameter der Simulation sind im Rahmen der Fehler identisch zu denen im vorangehenden Kapitel beziehungsweise im kommenden Kapitel 5.5.2, wonach der Zerfall der  $n = 1$ -Resonanz hauptsächlich durch die Kopplung  $V_1$  an das Volumen bestimmt ist. Die angenommene doppelte reine Dephasierungsrate beträgt  $2\Gamma_1^* = 20$  meV. Zum Vergleich mit den Daten wird die bestimmte Linienbreite mit einer 80 meV breiten Gauß-Verteilung gefaltet, um Inhomogenitäten zu berücksichtigen. Der Kurvenverlauf für  $T = 90$  K kann damit sehr gut beschrieben werden (durchgezogene Kurve). Mit einem zusätzlichen Versatz der Kurve wird auch der Datenverlauf bei Raumtemperatur reproduziert. Die leichte Abweichung der Datenpunkte von einem linearen Verlauf zu negativen Zeiten deutet auf eine geringe Beimischung einer sech-Pulsform hin. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Kopplung als Zerfallskanal die Lebensdauer und damit die Linienbreite der Bildpotenzialresonanz auch zu späten Zeiten  $T_d > 100$  fs noch beeinflusst. Aufgrund der unbekanntenen Verbreiterung durch Oberflächeninhomogenitäten kann kein exakter Wert der reinen Dephasierungsrate  $\Gamma_1^*$  ermittelt werden. Bei den hier angestrebten Betrachtungen zur e-ph-Kopplung beeinflusst der absolute Wert der reinen Dephasierungsrate jedoch nicht das Ergebnis. Vielmehr ist im Folgenden der relative Unterschied der Linienbreite als Funktion der Temperatur in Abbildung 5.39 von Interesse. Für Raumtemperatur ergibt sich als Mittelwert der letzten drei Datenpunkte eine Linienbreite von  $0.19^{+0.01}_{-0.03}$  eV. Für  $T = 90$  K wird ein Wert von  $0.14^{+0.02}_{-0.01}$  eV ermittelt. Damit wird für die erste Bildpotenzialresonanz eine Erhöhung der Linienbreite von  $0.05^{+0.02}_{-0.04}$  eV zwischen 90 K und 300 K beobachtet.

Um im weiteren Verlauf qualitative Aussagen über die e-ph-Kopplung in den Oberflächenzuständen und -resonanzen auf Si(001) treffen zu können, erfolgt eine kurze Betrachtung zum  $D_{\text{down}}$ -Zustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Da auch dieser unbesetzte Zwischenzustand eine Ankopplung an Phononen besitzt, wird hier ebenfalls eine temperaturabhängige Linienbreite erwartet. In Abbildung 5.40 ist der Verlauf der Linienbreite für zwei verschiedene Temperaturen als Funktion des Zeitversatzes dargestellt. Interessanterweise verhält sich die zeitabhängige Linienbreite des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes ähnlich zur Breite der  $n = 1$ -Resonanz, nur auf einer deutlich längeren Zeitskala von einigen Pikosekunden. Dies scheint mit der Zeitskala zu korrelieren, auf der die Be-



**Abbildung 5.40:** Linienbreiten (FWHM) des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Funktion des Zeitversatzes für  $T = 300\text{ K}$  und  $T = 90\text{ K}$ . Der mittlere Abstand zwischen beiden Kurven beträgt  $0.03 \pm 0.01\text{ eV}$ .

setzung des jeweiligen Zustandes abläuft. Während bei der Bildpotenzialresonanz die Laserpulse im 100 fs-Bereich zur Besetzung führen, erfolgt die Population des Oberflächenzustandes  $D_{\text{down}}$  aus dem LBM über mehrere Pikosekunden. Weitere Betrachtungen, beispielsweise die Simulation der Optischen Bloch-Gleichungen mit Integration eines zusätzlichen Populationsterms zur Beschreibung der Linienbreiten, müssen an dieser Stelle auf zukünftige Veröffentlichungen verlagert werden. Für die hier angestrebten Betrachtungen ist nur die temperaturabhängige Veränderung der Linienbreite des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes von Interesse. Da diese Veränderung, analog zur  $n = 1$ -Resonanz, über den gesamten erfassten Zeitbereich im Rahmen der Fehler konstant ist, wird der Mittelwert der Linienbreitenänderung von  $0.03 \pm 0.01\text{ eV}$  bestimmt.

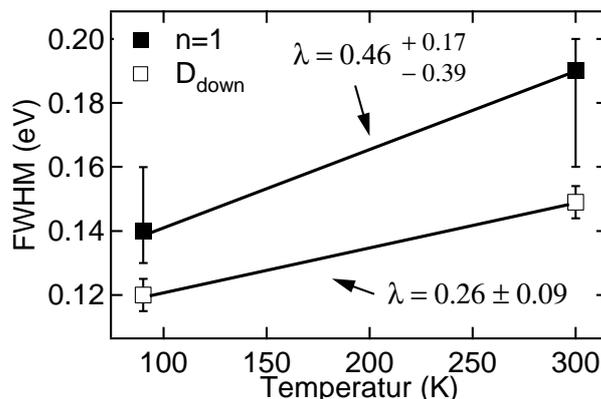
Als Ursache der erhöhten Linienbreite des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes und der  $n = 1$ -Resonanz bei Raumtemperatur wird die stärkere Rate an quasi-elastischen e-ph-Streuprozessen angenommen. Als Streupartner für angeregte Elektronen kommen die stark ausgeprägten Oberflächenphononen auf Si(001) [Tak99], wie beispielsweise die Dimer-Kippschwingung, in Frage. Aufgrund ausgefrorener Phononen treten quasi-elastische Streuprozesse bei tiefen Temperaturen nur vermindert auf, was zur beobachteten Abnahme der Linienbreite führt. Temperaturabhängige Beiträge zur Linienbreite, hervorgerufen durch thermisch aktivierte Defekte (atomare Fehlstellen), wie sie kürzlich auf Au(111) nachgewiesen wurden [Ere09], sind nach Wolkow *et al.* auf Si(001) unwahrscheinlich<sup>1</sup>. Das geht aus einer STM-Untersuchung hervor, in der zwischen 120 K und Raumtemperatur keine Zunahme der Defektdichte beobachtet werden kann [Wol92].

Mit den oben ermittelten Werten der temperaturabhängigen Linienbreiten  $\Gamma$  kann nach den Ausführungen in Referenz [Gri81], Kapitel 5, der sogenannte Elektron-Phonon-Kopplungsparameter  $\lambda$  bestimmt werden

$$\lambda = \frac{1}{2\pi k_B} \frac{d\Gamma}{dT}. \quad (5.6)$$

<sup>1</sup>Interessanterweise wird eine Vergrößerung der Linienbreite der  $n = 1$ -Resonanz und des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes sowohl in den gezeigten temperaturabhängigen Messungen wie auch in einer Messung an zwei Probenorten mit unterschiedlichen Defektdichten beobachtet (Abbildung C2).

**Abbildung 5.41:** Elektron-Phonon-Kopplungsparameter auf Si(001). Die Bestimmung erfolgt aus der mittleren, temperaturabhängigen Linienbreitenänderung des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes beziehungsweise aus der Linienbreitenänderung der  $n = 1$ -Resonanz zu späten Zeiten  $T_d$ . Der vorausgesetzte lineare Anstieg nach Referenz [Bar06] ergibt die gezeigten Kopplungsparameter.



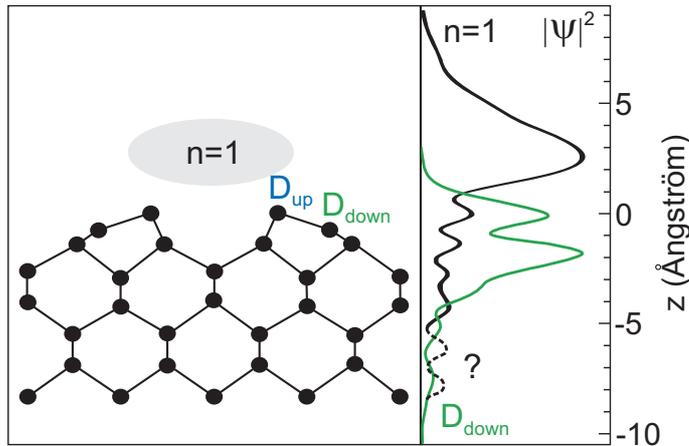
Für Si(001) können aus den beobachteten Linienbreitenänderungen Werte von  $\lambda = 0.46^{+0.17}_{-0.39}$  für die  $n = 1$ -Resonanz und  $\lambda = 0.26 \pm 0.09$  für den  $D_{\text{down}}$ -Zustand berechnet werden (Abbildung 5.41). Zusätzliche Messungen für verschiedene Temperaturen müssen in zukünftigen Experimenten das vorausgesetzte lineare Verhalten nach den Referenzen [Bar06, Kno98] in diesem Temperaturbereich für beide Zustände bestätigen.

Die ermittelten Kopplungsparameter auf Si(001) ordnen sich zwischen den gefundenen Werten für die  $n = 0$ - und  $n = 1$ -Zustände auf Cu(111) ( $\lambda = 0.14$  und  $\lambda = 0.06$ ) [Kno98] und den Adatomen auf der Si(111)-Oberfläche ( $\lambda \approx 1$ ) [Bar06] ein. Eine tabellarische Übersicht für weitere metallische Oberflächen<sup>1</sup> ( $0.02 < \lambda < 1.45$ ) gibt Referenz [Plu03]. Insgesamt zeigt der Vergleich, dass auf der Si(001)-Oberfläche eine mäßig starke Ankopplung der Oberflächenzustände und Bildpotenzialresonanzen an Phononen vorliegt.

Nach Referenz [Kno98] erklären sich die unterschiedlichen Stärken der Kopplung von Oberflächenzuständen aus der jeweiligen Überlappung mit Volumenzuständen. Auf Cu(111) korrelieren die verschiedenen Werte für  $\lambda$  mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion des Oberflächen- beziehungsweise Bildpotenzialzustandes (85 % und 40 %) im Volumen. Eine größere Überlappung mit Volumenzuständen führt demnach zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit einer quasi-elastischen Streuung mit Phononen. Auf Si(001) wird auf den ersten Blick mit den gefundenen Werten für  $\lambda$  allerdings ein gegenteiliges Verhalten beobachtet. Nach Abbildung 5.42 ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes<sup>2</sup> im Kristall ( $z < 0 \text{ \AA}$ ) bedeutend größer als die der  $n = 1$ -Resonanz mit lediglich 23 %, wie für einen Oberflächenzustand üblich. Danach sollte also die Kopplung an Phononen im  $D_{\text{down}}$ -Zustand größer sein. Der Wert der Eindringtiefe der  $n = 1$ -Resonanz nach Referenz [Kut07] ist bei genauerer Betrachtung jedoch sehr fragwürdig. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, dringt die Wellenfunktion einer Bildpotenzialresonanz theoretisch unendlich weit in den Kristall ein. Eine genaue Angabe der Aufenthaltswahrscheinlichkeit vor der Oberfläche ist damit

<sup>1</sup>In der Diplomarbeit von L. Flückiger, die 2009 von mir betreut wurde, konnte für den  $n = 0$ -Zustand auf Au(111) ein Wert von  $\lambda = 0.15 \pm 0.04$  ermittelt werden [Flc09].

<sup>2</sup>Die Berechnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes wurde von H. Husser auf der  $p(2 \times 2)$ -rekonstruierten Si(001)-Oberfläche für eine Schicht mit 24 Lagen Silizium am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt durchgeführt [Peh]. Eine verlässliche Angabe der Eindringtiefe ist nach E. Pehlke nicht möglich.



**Abbildung 5.42:** Aufenthaltswahrscheinlichkeiten  $|\Psi|^2$  der  $n = 1$ -Resonanz nach Referenz [Kut07] und des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes nach Referenz [Peh]. Die Position des  $D_{\text{up}}$ -Atoms bei  $z = 0 \text{ \AA}$  definiert die Grenzfläche zwischen Vakuum und Kristall. Der Resonanzcharakter der  $n = 1$ -Resonanz lässt bei genauerer Betrachtung eine höhere Überlappung mit Volumenzuständen erwarten als der  $D_{\text{down}}$ -Zustand.

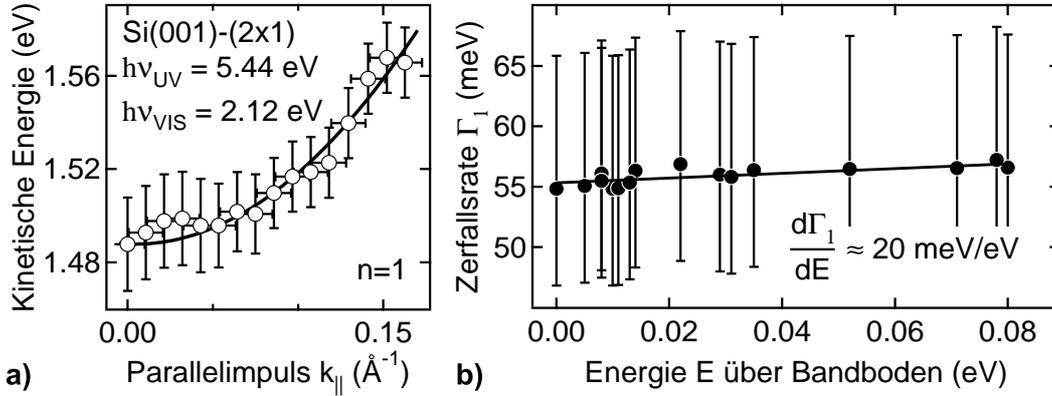
nur bedingt möglich und hängt entscheidend von der angenommenen Kristalldicke in der theoretischen Berechnung ab (gekennzeichnet durch ein Fragezeichen in Abbildung 5.42). Die tatsächliche Überlappung mit Volumenzuständen der  $n = 1$ -Resonanz auf Si(001) ist demnach sicherlich bedeutend höher als bisher angenommen. Das wird ebenfalls anhand der vollständigen Entartung der ersten Bildpotenzialresonanz mit Volumenzuständen plausibel (siehe Abbildung 2.10). Die Lage des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes in der Mitte der Bandlücke am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt dagegen erklärt eine geringere Überlappung des unbesetzten Oberflächenzustandes mit Volumenzuständen und damit eine geringere Ankopplung an Phononen.

Die insgesamt erhöhte e-ph-Kopplung auf Si(001) gegenüber Cu(111) wird mit Betrachtung des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes plausibel, der als Teil des Dimers direkt mit den Oberflächenphononen zusammenhängt. Die Verbindung zwischen den *dangling bond*-Zuständen und den Oberflächenphononen wird in einer aktuellen Arbeit von J. van Heys und E. Pehlke ersichtlich [Hey07]. Demnach führt die Umverteilung von Elektronen aus dem  $D_{\text{up}}$ - in den  $D_{\text{down}}$ -Zustand mit genügend hoher Anregungsdichte zu einer Verkleinerung des Dimer-Kippwinkels und einer anschließenden Oszillation des Dimers. Dieses kohärente Phonon sollte sich in der Änderung der Bindungsenergie der beteiligten Zustände äußern, konnte bislang, auch in der vorliegenden Arbeit, allerdings nicht beobachtet werden.

#### 5.4.4 Inter- und Intrabandzerfall

Neben der Lebensdauer am Bandboden gibt das Verhalten für angeregte Elektronen mit  $k_{\parallel} \neq 0$  weiteren Aufschluss über die Zerfallsmechanismen von Bildpotenzialresonanzen, die in diesem Unterkapitel näher betrachtet werden.

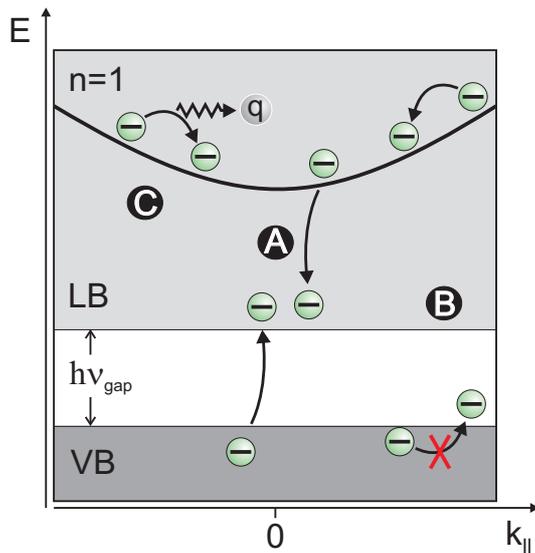
Dazu wird in einer zeitaufgelösten 2PPE-Messung die energieabhängige Zerfallsrate der  $n = 1$ -Resonanz  $d\Gamma_1/dE$  bestimmt. Mit den verwendeten Photonenenergien von 5.44 eV und 2.12 eV sind Energien von  $E = 0.08 \text{ eV}$  über dem Bandboden beziehungsweise Parallelimpulse von  $k_{\parallel} \approx 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  zugänglich (siehe Abbildung 5.43a). Die Zerfallsrate der  $n = 1$ -Resonanz wird nun aus der Verschiebung der Korrelationskurve für steigende Energien gegenüber der Korrelationskurve am Bandboden



**Abbildung 5.43:** Zerfallsrate der ersten Bildpotenzialresonanz. **a)** Parabolische Dispersion der ersten Bildpotenzialresonanz. Punkte zeigen die  $E(k_{\parallel})$ -Positionen, bei denen die Zerfallsraten für **(b)** bestimmt werden. **b)** Zerfallsrate der  $n = 1$ -Resonanz als Funktion der Energie über dem Bandboden bei Raumtemperatur.

ermittelt. Die Auswertung zeigt, dass sich das Maximum der Korrelationskurve mit wachsendem Abstand zum Bandminimum zu früheren Zeiten verschiebt, was nach den Ausführungen in Kapitel 5.4.2 einer kürzeren Lebensdauer entspricht. Nach Gleichung (3.21) können aus den so bestimmten Lebensdauern die Zerfallsraten berechnet werden. Letztere sind als Funktion der Energie in Abbildung 5.43b aufgetragen. Am Bandboden entspricht die gefundene Lebensdauer von  $\tau_1 = 12 \pm 2 \text{ fs}$  einer Zerfallsrate von  $\Gamma_1 = 55_{-8}^{+11} \text{ meV}$ , die mit zunehmender Energie ansteigt. Eine lineare Anpassung ergibt eine Steigung von  $d\Gamma_1/dE \approx 20 \text{ meV/eV}$ . Die kurze Lebensdauer mit dem Fehler von  $\pm 2 \text{ fs}$  führt bei der Zerfallsrate zu dem recht großen Fehler. Die bestimmte Steigung von  $d\Gamma_1/dE \approx 20 \text{ meV/eV}$  ist damit ebenfalls mit einem großen Fehler behaftet, der über dem Wert selbst liegt. Eine verschwindende oder auch erhöhte Zerfallsratenänderung ist somit im Rahmen der Fehler nicht auszuschließen.

Zum Vergleich des erhaltenen Wertes von  $d\Gamma_1/dE$  auf Si(001) wird eine Messung an der Cu(001)-Oberfläche von Berthold *et al.* herangezogen [Ber02]. Die Autoren finden eine Zerfallsratenänderung des ersten Bildpotenzialzustandes von  $d\Gamma_1/dE = 47 \text{ meV}$ . Auf der metallischen Cu(001)-Oberfläche werden nun zwei Hauptzerfallskanäle des ersten Bildpotenzialzustandes diskutiert, die zu der beobachteten Zerfallsratenänderung führen. Ein angeregtes Elektron kann in einem inelastischen Streuprozess mit einem Elektron im Volumen wechselwirken und so einen Populationsverlust im Bildpotenzialzustand hervorrufen (Abbildung 5.44). Neben diesem Interbandzerfall (A) ist für Elektronen mit  $|k_{\parallel}| > 0$  ein ebenfalls inelastischer Intrabandzerfall (B) innerhalb des Zustandes möglich. Dabei wird Energie und Impuls mit Elektronen nahe der Fermi-Energie ausgetauscht. Aufgrund des wachsenden Phasenraums an möglichen Endzuständen mit steigender Energie über dem Bandboden ist eine positive Änderung der Zerfallsrate  $d\Gamma_1/dE$  sowohl für die Intra- als auch die Interbandstreuung zu beobachten. Wie Berthold *et al.* gezeigt haben, trägt der Intrabandzerfall mit circa 50 % entscheidend zur gesamten Zerfallsratenänderung des ersten Bildpotenzialzustandes auf Cu(001) bei.



**Abbildung 5.44:** Mögliche Zerfallsprozesse von Bildpotenzialresonanzen. **(A)** Inelastischer Interbandzerfall in Volumenzustände. **(B)** Intrabandzerfall über die e-e-Streuung innerhalb der Bildpotenzialresonanz. Die Existenz einer Bandlücke kann diesen Zerfallskanal unterdrücken. **(C)** Intrabandzerfall über die quasi-elastische Streuung mit Phononen.

Es existieren weitere Mechanismen, die zwar die Lebensdauer der Bildpotenzialresonanzen, jedoch nicht die Zerfallsratenänderung beeinflussen: Der durch eine quasi-elastische e-ph-Streuung erzeugte Intrabandzerfall (C) kann aus Phasenraumargumenten nicht zu einem Anwachsen von  $d\Gamma_1/dE$  beitragen. Der Phasenraum für die Streuung des Elektrons mit einem Phonon in einem zweidimensionalen Band ist eine Konstante der Energie. Bei einem Streuprozess kann nun maximal die Energie eines optischen Phonons ausgetauscht werden, wonach die Zerfallsrate  $\Gamma \propto E$  konstant bleibt. Das zeigen beispielsweise weitere Experimente an Cu(001), in denen als Funktion der Temperatur keine Veränderung der energieabhängigen Zerfallsrate festgestellt wird [Ber01]. Gleiches gilt dementsprechend auch für die Si(001)-Oberfläche. Für  $T = 90$  K kann der gefundene Wert der Zerfallsratenänderung in meiner Arbeit bestätigt werden, wonach ein vernachlässigbarer Beitrag der e-ph-Kopplung zu  $d\Gamma_1/dE$  vorliegt<sup>1</sup>. Auch die Streuung zwischen einzelnen Elektronen im Bildpotenzialzustand kann wegen der geringen Ladungsträgerdichte unberücksichtigt bleiben [Wei02]. Sicherlich auftretende Defektstreuung ist quasi-elastisch und hat ebenfalls keinen Einfluss auf die Steigung  $d\Gamma_1/dE$  [Bog04b].

Bei dem hier angestrebten Vergleich der metallischen mit einer halbleitenden Oberfläche muss der grundlegende Unterschied zwischen diesen beiden Materialien beachtet werden: die Bandlücke. Auf der halbleitenden Si(001)-Oberfläche lässt die Existenz dieser Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband ein verändertes dynamisches Verhalten von Bildpotenzialresonanzen gegenüber Metallen erwarten. Aufgrund fehlender Zustände oberhalb des VBM wird der durch die e-e-Streuung verursachte Intrabandzerfall (B) für Elektronen im Bildpotenzial mit endlichem Impuls unterdrückt.

<sup>1</sup>Beim phononassistierten Intrabandzerfall im  $D_{\text{down}}$ -Zustand in Abbildung 5.30 wurde, im Unterschied zu der hier gezeigten Auswertung, nur der Zeitpunkt der maximalen Population als Funktion der Energie über dem Bandboden aufgetragen. Aufgrund der punktuellen Population des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes zu späten Zeiten ist das jedoch nicht mit der Verschiebung der Korrelationskurve der Bildpotenzialresonanz als Funktion der Energie über dem Bandboden vergleichbar.

Lediglich der Interbandzerfall (A) für angeregte Elektronen mit einer Energie  $E > E_{\text{gap}}$  ist weiterhin erlaubt<sup>1</sup> und bleibt im Weiteren zu diskutieren.

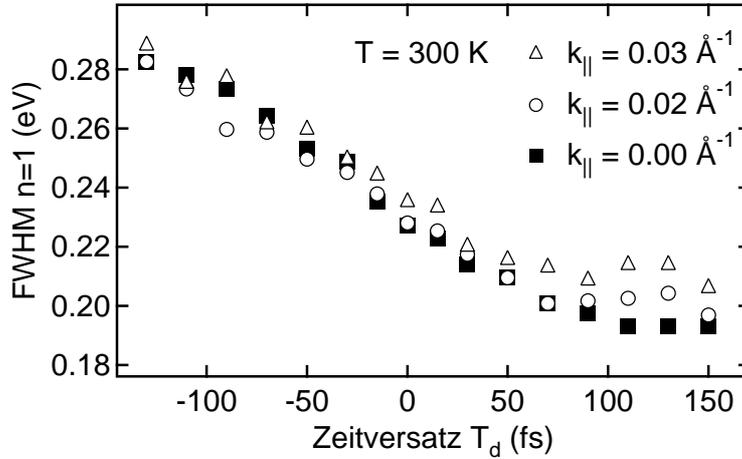
Wie oben schon angeführt, geht dieser Zerfallskanal der Interbandstreuung auf Cu(001) mit  $\approx 24$  meV/eV in die gesamte Zerfallsratenänderung ein [Ber02]. Um nun diesen Wert mit dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Wert von  $d\Gamma_1/dE \approx 20$  meV/eV auf Si(001) zu vergleichen, muss noch Folgendes berücksichtigt werden. Wie K. Schubert und Rohleder *et al.* gezeigt haben, skaliert die Änderung  $d\Gamma_1/dE$  mit der Zerfallsrate am Bandboden [Roh05, Sch07]. Mit steigendem  $\Gamma_1(k_{\parallel} = 0)$  wird demnach ein steigendes  $d\Gamma_1/dE$  beobachtet. Vergleicht man also die Zerfallsrate des  $n = 1$ -Zustandes am Bandboden von 17 meV auf Cu(001) mit der Zerfallsrate von 55 meV der  $n = 1$ -Resonanz auf Si(001), erwartet man etwa eine um den Faktor drei erhöhte Zerfallsratenänderung auf Si(001). Das wird mit dem gefundenen Wert von  $d\Gamma_1/dE \approx 20$  meV/eV offensichtlich nicht beobachtet.

Eine mögliche Erklärung für den damit insgesamt sehr geringen Wert der Zerfallsratenänderung auf Si(001) gibt die Art des Zerfallskanals. Während auf Cu(001) der Zerfall des Bildpotenzialzustandes vollständig über den inelastischen Interbandzerfall mit der Rate  $\Gamma_1$  bestimmt ist, kann auf Si(001) der Zerfall vollständig über die Kopplung  $V_1$  ins Kontinuum beschrieben werden, wie bereits bei der Bestimmung der Lebensdauern im vorangehenden Kapitel 5.4.2 eingeführt. Eine homogene Zustandsdichte vorausgesetzt, sollte diese Kopplung energieunabhängig sein und damit nicht zu  $d\Gamma_1/dE$  beitragen. Ein geringer Beitrag eines inelastischen Interbandzerfalls<sup>2</sup> liegt sicherlich auch auf Si(001) vor und kann so den beobachteten kleinen Wert der Zerfallsratenänderung erklären.

Wie oben beschrieben, äußert sich die quasi-elastische e-ph-Streuung nicht in der energieabhängigen Zerfallsrate. Dennoch sind Aussagen über diesen Streumechanismus mit Hilfe einer Messung der Linienbreite der  $n = 1$ -Resonanz bei hohen Zeitversätzen für verschiedene  $k_{\parallel}$  möglich. Dazu ist in Abbildung 5.45 die volle Breite der  $n = 1$ -Resonanz als Funktion von  $T_d$  für steigende  $k_{\parallel}$  aufgetragen. Die zeitaufgelöste 2PPE-Messung wurde mit Photonenenergien von 5.21 eV und 0.90 eV durchgeführt, sodass Energien von 0.04 eV über dem Bandboden beziehungsweise ein maximales  $k_{\parallel}$  von  $\approx 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  zugänglich sind. Die leicht erhöhte Linienbreite bei  $T_d = 0$  fs für steigende  $k_{\parallel}$  wird zum Teil auf die diskutierte Erhöhung der energieabhängigen Zerfallsrate  $d\Gamma_1/dE$  zurückgeführt. Des Weiteren muss noch die experimentelle Winkelauflösung des Analysators (hier gleich der Breite der Schnitte von  $\pm 2^\circ$  zur Erstellung der EDCs) beachtet werden, die bei einem dispergierenden Zustand eine Linienverbreiterung für steigende  $k_{\parallel}$  verursacht und für alle Zeitversätze in die Linienbreite eingeht [Mat98]. Der Beitrag der Winkelauflösung zur Linienbreite im vorliegenden Experiment kann für die höchsten erfassten Parallelimpulse mit maximal 4 meV ange-

<sup>1</sup>Das geht unter anderem aus der berechneten Zerfallsrate angeregter Volumenzustände in Silizium hervor, die mit zunehmender Energie ansteigt [Fle97].

<sup>2</sup>Eine interessante weiterführende Studie ist eine 2PPE-Messung unter Verwendung zweier UV-Pulse, wobei der erste Puls eine Population in der Bildpotenzialresonanz aufbaut und der zweite Puls genügend Energie besitzen muss, um den  $D_{\text{down}}$ -Zustand zu ionisieren. So könnte überprüft werden, ob der unbesetzte Oberflächenzustand einen zusätzlichen Zerfallskanal für die  $n = 1$ -Resonanz darstellt. Diese Vermutung liegt nahe, da beispielsweise auf Cu(111) die unbesetzten Teile des Shockley-artigen Oberflächenzustandes zu 40 % zum Zerfall des Bildpotenzialzustandes beitragen [Chu98].

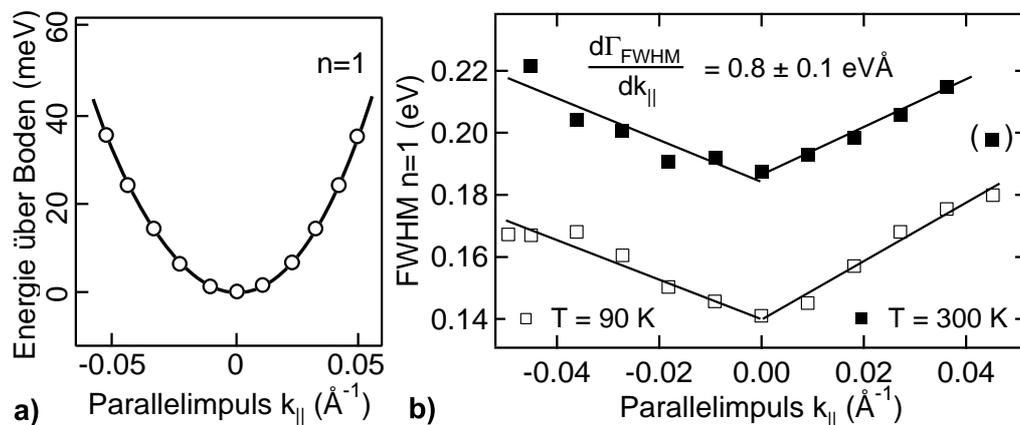


**Abbildung 5.45:** Linienbreite der  $n = 1$ -Bildpotenzialresonanz als Funktion des Zeitversatzes für  $T = 300 \text{ K}$  und verschiedene Parallelimpulse  $k_{\parallel}$ . Die Fehlergrenzen und die zugehörigen TR2PPE-Daten sind identisch zu Abbildung 5.39.

geben werden, und ist damit, im Vergleich zu den unten zu diskutierenden Effekten, vernachlässigbar.

Für  $T_d > 80 \text{ fs}$  kann eine deutliche Erhöhung der Linienbreite mit steigendem Parallelimpuls beobachtet werden. Trotz der großen Fehlergrenzen, die analog zu Abbildung 5.39 und daher hier nicht dargestellt sind, geht diese Beobachtung aus dem eindeutigen Trend der letzten drei Datenpunkte bei hohen Zeitversätzen hervor. Die bestimmten Mittelwerte der Linienbreite zwischen 90 fs und 150 fs als Funktion von  $k_{\parallel}$  sind in Abbildung 5.46b zu sehen. Hier ist zunächst bei  $k_{\parallel} = 0$  der in Kapitel 5.4.3 diskutierte, phononenbedingte Linienbreitenunterschied für die zwei eingestellten Temperaturen zu beobachten. Für steigende Parallelimpulse ist innerhalb der Fehlergrenzen eine identische Zunahme der vollen Breite in beiden Richtungen der Parabel und für beide Temperaturen ersichtlich. Eine lineare Anpassung der Daten ergibt eine mittlere Steigung von  $\frac{d\Gamma_{FWHM}}{dk_{\parallel}} = 0.8 \pm 0.1 \text{ eV\AA}$ , wobei die Größtfehlergrenzen unberücksichtigt bleiben.

Da neben der e-ph-Wechselwirkung auch die Defektstreuung als wichtigster Streuprozess zur Erhöhung der reinen Dephasierung und damit der Linienbreite für steigende  $k_{\parallel}$  führt [Wei99, Bog05], werden im Folgenden zwei Grenzfälle diskutiert. Zunächst wird in einem ersten Fall angenommen, dass die lineare Anhängigkeit der Linienbreite von  $k_{\parallel}$  ausschließlich von Defekten verursacht wird, wie in Referenz [Bog05] im ersten Bildpotenzialzustand auf Cu(001) beobachtet. Gleichzeitig kann der temperaturbedingte Linienbreitenunterschied der  $n = 1$ -Resonanz auf Si(001) bei  $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$  auf die Kopplung der Elektronen an optische Phononen zurückgeführt werden. Die Berechnung der Energie  $\hbar\omega_q$  der beteiligten Phononen erfolgt mit Hilfe der temperaturabhängigen Rate der e-ph-Wechselwirkung  $(2n(T) + 1)$ , wobei ( $n$ ) die Besetzungszahl der Phononen bei gegebener Temperatur  $T$  ist [Rid88]. Das Verhältnis der vollen Linienbreiten für die zwei verwendeten Temperaturen beträgt  $0.19^{+0.01}_{-0.03} \text{ eV} / 0.14^{+0.02}_{-0.01} \text{ meV} = 1.3 \pm 0.4$ . Um nun der Beziehung  $(2n(300 \text{ K}) + 1) / (2n(90 \text{ K}) + 1) = 1.3 \pm 0.4$  zu genügen, müssen optische Phononen der Energie  $\hbar\omega_q = 51 \pm 18 \text{ meV}$  bei der e-ph-Wechselwirkung in der  $n = 1$ -Resonanz auf Si(001)



**Abbildung 5.46:** a) Schematischer Bandverlauf der  $n = 1$ -Resonanz, der in einer  $E(\varphi)$ -Messung mit Photonenenergien von 5.21 eV und 0.90 eV zugänglich ist. b) Linienbreite der ersten Bildpotenzialresonanz für verschiedene  $k_{\parallel}$  (Punkte in (a)). Die gezeigten Werte entsprechen Mittelwerten zwischen 90 fs und 150 fs nach Abbildung 5.45. Die angegebene Fehlergrenze berücksichtigt lediglich den Fehler der Steigung der Daten ohne Größtfehlergrenzen.

beteiligt sein. Wie bereits in Kapitel 5.3.3 eingeführt könnte beispielsweise die Dimer-Streckschwingung dafür in Frage kommen.

Im zweiten Grenzfall wird die Abhängigkeit der Linienbreite von  $k_{\parallel}$  allein über die Ankopplung an akustische Phononen erzeugt. Nach Referenz [Yu01], Kapitel 3.3, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Betragsquadrat des Erwartungswertes des Hamilton-Operators, der die Wechselwirkung zwischen Elektronen und akustischen Phononen beschreibt, und dem Wellenvektor  $q$  des akustischen Phonons. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und optischen Phononen dagegen ist unabhängig von  $q$ . Da bei der e-ph-Streuung im zweidimensionalen Band der Bildpotenzialresonanz maximal der doppelte Elektronenimpuls mit einem Phonon ausgetauscht werden kann ( $q_{\text{max}} \leq 2k_{\parallel}$ ), steigt demzufolge die zugehörige Streurrate aufgrund der Wechselwirkung zwischen Elektronen und akustischen Phononen linear mit  $k_{\parallel}$  an.

Wiederum unter der Voraussetzung einer temperaturunabhängigen Defektstreuung kann auch hier die Phononenenergie aus dem Verhältnis der Linienbreiten berechnet werden. Um die untere Grenze der Phononenenergien zu finden, ist zunächst die obere Grenze für das Linienbreitenverhältnis zu bestimmen. Dazu wird die volle Breite der  $n = 1$ -Resonanz bei  $T = 0$  K benötigt, die sich durch lineare Extrapolation der beiden Datenpunkte für verschwindenden Parallelimpuls aus Abbildung 5.46b zu  $0.12_{-0.02}^{+0.04}$  eV ergibt. Zieht man diesen Beitrag von den beiden Linienbreiten bei 90 K und 300 K ab, erhält man ein Verhältnis von  $0.07 \text{ eV}/0.02 \text{ eV} = 3.5 \pm 1.5$ . Aus der Beziehung  $(2n(300 \text{ K}) + 1)/(2n(90 \text{ K}) + 1) = 3.5 \pm 1.5$  kann in diesem Fall bestätigt werden, dass niederenergetische, und damit akustische Phononen im Bereich von  $0 < \hbar\omega_q < 25$  meV bei der e-ph-Streuung in der ersten Bildpotenzialresonanz auf Si(001) beteiligt sind.

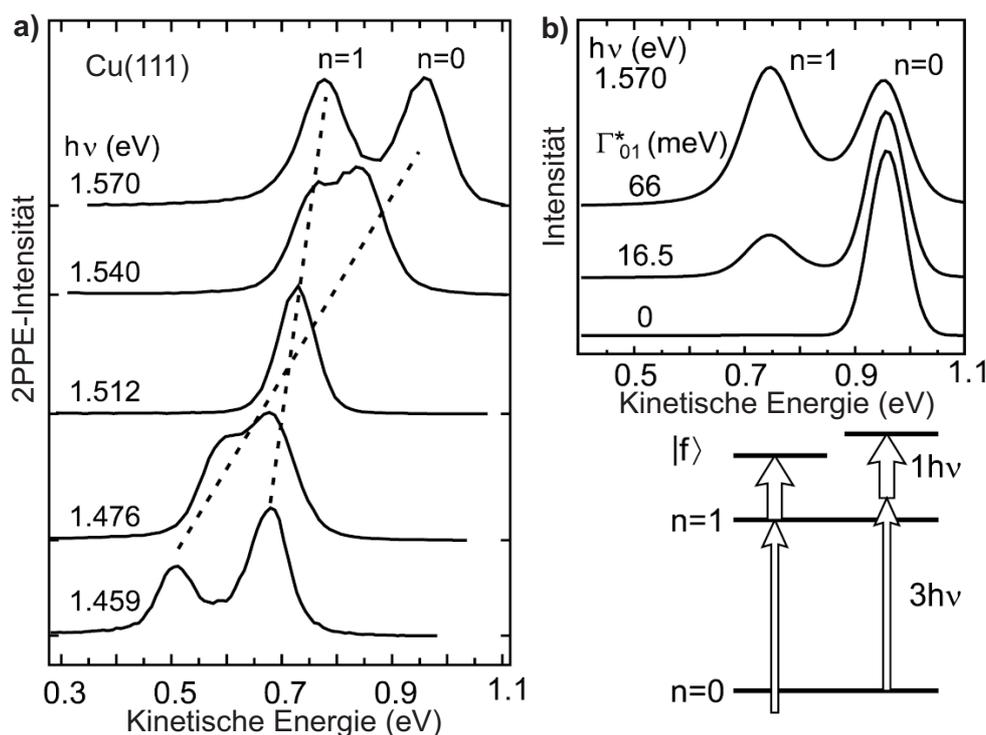
Zukünftige Messungen bei He-Temperaturen werden eine Trennung der beiden dargestellten Szenarien erlauben.

## 5.5 Fano-artige Interferenzeffekte auf Si(001)

Bei der Untersuchung der Bildpotenzialresonanzen im vorhergehenden Kapitel wurden bereits Auffälligkeiten in der Dispersion und bei den kinetischen Energien aufgezeigt. In einer anregungsenergieabhängigen Serie von 2PPE-Spektren finden Kutschera *et al.* zudem ein weiteres unerwartetes Verhalten [Kut07]. Für Anregungsenergien vor der Resonanz des besetzten Oberflächenzustandes mit der ersten Bildpotenzialresonanz  $n = 1$  ist lediglich der  $D_{\text{up}}$ -Zustand in den 2PPE-Spektren sichtbar. Nach der Resonanz dagegen kann nur der Zwischenzustand  $n = 1$  detektiert werden. Als Ursache wird in der genannten Literatur eine energieabhängige Dephasierung eingeführt. Diese beschreibt zwar das beobachtete Verhalten, lässt jedoch eine Erklärung des zugrunde liegenden Mechanismus völlig offen. Im vorliegenden Kapitel wird eine Theorie vorgestellt, die dieses Verhalten auf Fano-artige Interferenzeffekte zurückführt und in der Lage ist, die Lebensdauern von Elektronen und Löchern in inhomogen verbreiteten Systemen wie der Si(001)-Oberfläche zu bestimmen. Dazu wird zunächst eine analytische Berechnung durchgeführt. Um eine detaillierte Beschreibung zu ermöglichen, wird im weiteren Verlauf des Kapitels die numerische Lösung des zweidimensionalen Fano-Effektes im Rahmen der erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen vorgestellt. Eine zusammenfassende und vergleichende Diskussion schließt das Kapitel.

### 5.5.1 Experimentelle Ergebnisse und analytische Lösung

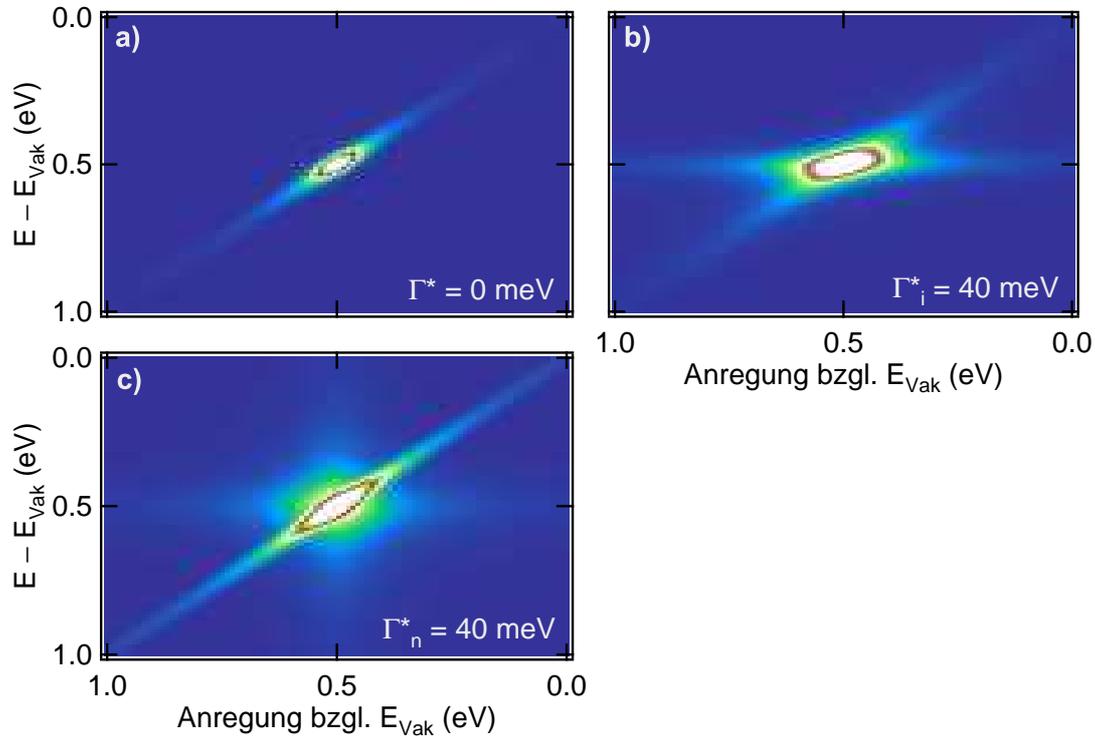
Zu Beginn dieses Abschnitts soll geklärt werden, warum ein asymmetrischer Intensitätsverlauf oder die Auslöschung der Intensität eines Zustandes beim Passieren einer Resonanz im Bild der Optischen Bloch-Gleichungen unerwartet ist. Als klassisches Beispiel sind in Abbildung 5.47 2PPE-Messungen von Kutschera *et al.* an der Cu(111)-Oberfläche gezeigt. Die wellenlängenabhängige Serie veranschaulicht, dass sowohl unter- als auch oberhalb der Resonanz zwischen besetztem  $n = 0$ - und unbesetztem  $n = 1$ -Zustand bei  $h\nu \approx 1.512$  eV beide Zustände in den Spektren sichtbar sind. Diese Beobachtung ist auf den ersten Blick unverständlich, da eine Besetzung mit bestimmter Anregungsenergie unmöglich erscheint. Wie in Kapitel 3 erläutert, lässt sich dies jedoch mit Hilfe der Optischen Bloch-Gleichungen und der darin enthaltenen Dephasierung erklären. Anschaulich ist eine nicht-resonante Population des Zwischenzustandes innerhalb der Energie-Zeit-Unschärferelation erlaubt. Sind die durch den Laserpuls aufgebaute Polarisation zwischen Anfangszustand  $n = 0$  und Zwischenzustand  $n = 1$  sowie das E-Feld des Lasers in Phase, kommt es zu einer kontinuierlichen, dem treibenden Laser folgenden Population und Depopulation des Zwischenzustandes. Wirkt ein dephasierender Prozess in Form einer quasi-elastischen Streuung, wird die feste Phase zwischen Lichtfeld und Polarisation gestört. Das auftretende Ungleichgewicht zwischen Population und Depopulation führt somit zu einer tatsächlichen Besetzung des  $n = 1$ -Zustandes. Die energieaufgelöste Simulation der Optischen Bloch-Gleichungen in Abbildung 5.47b zeigt, dass für verschwindende Dephasierung  $\Gamma_{01}^*$  zwischen Anfangs- und Zwischenzustand letzterer nicht beobachtet wird. Für endliches  $\Gamma_{01}^*$  jedoch gewinnt der  $n = 1$ -Zustand auf Cu(111) an Intensität. Da die Optischen Bloch-Gleichungen symmetrisch mit Verstimmung der Laserpulse, also symmetrisch



**Abbildung 5.47:** Messungen an Cu(111) nach Referenz [Kut07]. **a)** Serie an 2PPE-Spektren als Funktion der Wellenlänge. Sowohl der Oberflächen- als auch der Bildpotenzialzustand sind unter- und oberhalb der Resonanz bei 1.512 eV sichtbar. **b)** Simulation eines Spektrums für verschiedene Dephasierungsraten  $\Gamma_{01}^*$  mit Hilfe der herkömmlichen Optischen Bloch-Gleichungen. Die Skizze unten veranschaulicht die zugehörige, nicht-resonante Anregung des  $n = 0$ - und  $n = 1$ -Zustandes.

um die Resonanz sind, können sowohl vor als auch nach der Resonanz beide Zustände  $n = 0$  und  $n = 1$  detektiert werden [Wal97, Kut07].

Eine detailliertere Untersuchung des Einflusses von Dephasierungen auf die 2PPE-Intensität wird durch das Simulationsprogramm nach Kapitel 3.4 ermöglicht. In der zugehörigen Dephasierungsmatrix kann die reine Dephasierung  $\Gamma^*$  eines Zustandes angegeben werden. Zwar tritt Dephasierung definitionsgemäß weiterhin zwischen zwei Zuständen auf, jedoch kann festgelegt werden, in welchem der beiden Zustände der dephasierende Streuprozess stattfindet. Als Ausgangspunkt dient die Simulation der herkömmlichen Optischen Bloch-Gleichungen für ein einfaches 3-Niveausystem bestehend aus Anfangs-, Zwischen- und Endzustand  $|i\rangle$ ,  $|n\rangle$ ,  $|f\rangle$ . Die Wirkung einer reinen Dephasierung  $\Gamma^*$  ist in den Rechnungen in Abbildung 5.48 gezeigt, in denen die 2PPE-Intensität als Funktion der Endzustandsenergie der Elektronen  $E - E_{\text{Vak}}$  und der Anregungsenergie bezüglich  $E_{\text{Vak}}$  aufgetragen wurde. Abbildung 5.48a zeigt die Intensität für eine verschwindende Dephasierung im gesamten System. Als Funktion der Anregungsenergie kann lediglich der Anfangszustand in einem schmalen Bereich von  $\pm 0.1$  eV um die Resonanz zwischen  $|i\rangle$  und  $|n\rangle$  mit deutlicher Intensität entlang der Diagonalen verfolgt werden. Außerhalb der resonanten Überhöhung bei 0.5 eV fällt die Intensität rasch ab. Der Zwischenzustand ist aufgrund fehlender De-

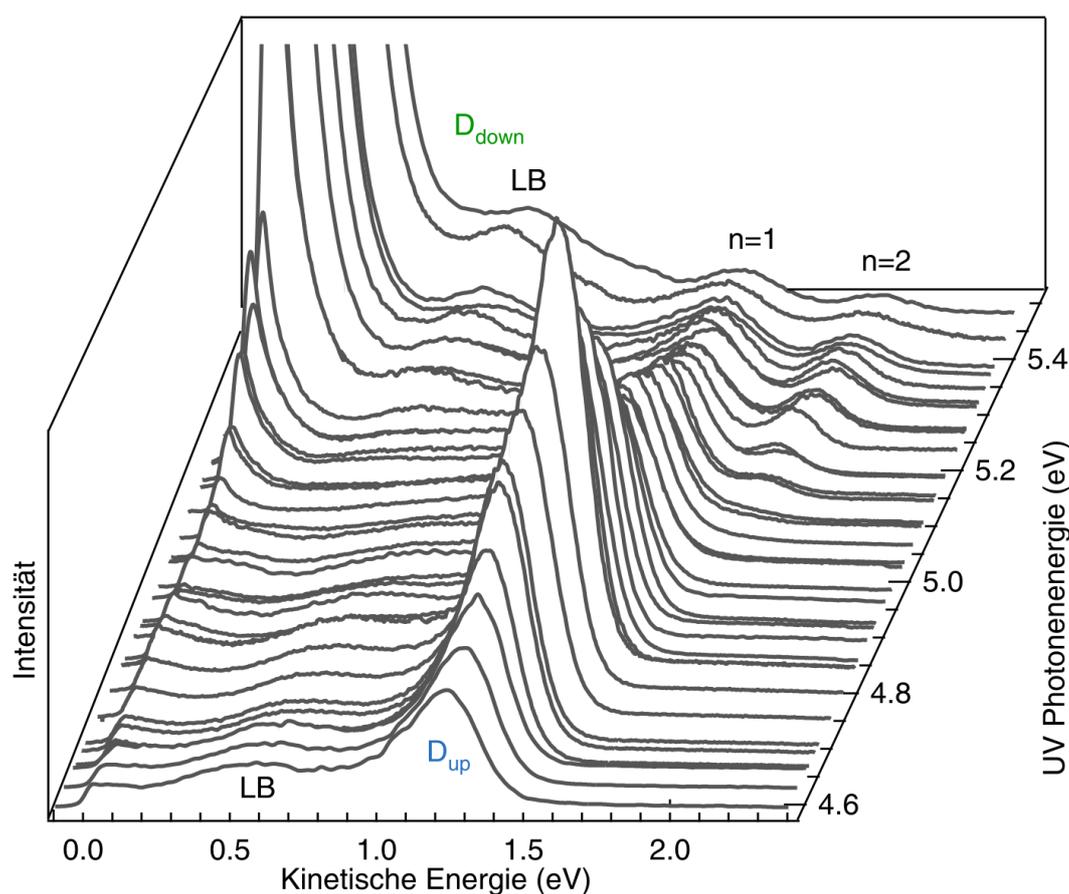


**Abbildung 5.48:** Auswirkungen von reiner Dephasierung auf 2PPE-Intensitäten in einer Simulation mit einfachem 3-Niveausystem. Die Bindungsenergie des Zwischenzustandes ist 0.5 eV, die Lebensdauer beträgt  $\tau = 25$  fs, die Länge der Laserpulse 50 fs. **a)** Keine Dephasierung. **b)** 40 meV Dephasierung im Anfangszustand  $|i\rangle$ . **c)** 40 meV Dephasierung im Zwischenzustand  $|n\rangle$ .

phasierung zu keiner Zeit sichtbar. In (b) führt eine Dephasierung im Anfangszustand von  $\Gamma_i^* = 40$  meV zusätzlich zu einem Signal des Zwischenzustandes im gesamten simulierten Energiebereich, da für sämtliche Anregungsenergien eine quasi-resonante Bedingung zur Anregung für  $|n\rangle$  geschaffen werden kann. Führt man eine Dephasierung  $\Gamma_n^* = 40$  meV des Zwischenzustandes ein (c) kann der Anfangszustand auch weit entfernt von der Resonanz nachgewiesen werden. Die Dephasierung in  $|n\rangle$  beeinflusst demnach sowohl Übergänge aus dem Anfangs- in den Zwischenzustand als auch Übergänge aus dem Zwischen- in den Endzustand. Zu jeder Photonenenergie kann also eine quasi-resonante Bedingung für beide Übergänge geschaffen werden, die den Nachweis von  $|i\rangle$  über einen weiten Bereich ermöglicht. Insgesamt beeinflusst eine Dephasierung im Anfangszustand die Intensität des Zwischenzustandes entlang der Horizontalen und eine Dephasierung im Zwischenzustand die nachweisbare Intensität des Anfangszustandes entlang der Diagonalen.

Betrachtet man nun das gefundene Verhalten auf der Si(001)-Oberfläche, erscheint die phänomenologisch in Referenz [Kut07] eingeführte energieabhängige Dephasierung zur Population des Zwischenzustandes auf nur einer Seite der Resonanz unbefriedigend. Zur weiterführenden Analyse wurde eine wellenlängenabhängige Se-

rie von 2PPE-Spektren auf Si(001) gemessen. Mit Hilfe des neuen Lasersystems sind Anregungsenergien bis 5.47 eV zugänglich und erweitern damit den Bereich an UV-Photonenenergien um mehrere hundert meV im Vergleich zur vorangehenden Untersuchung durch Kutschera *et al.*. Des Weiteren kann die Energie des VIS-Pulses konstant auf 2.11 eV gehalten werden, während die UV-Wellenlänge variiert wird. Damit bleiben VIS-angeregte Prozesse in den 2PPE-Messungen eine konstante Größe und erleichtern die Auswertung. In Abbildung 5.49 sind die ermittelten 2PPE-Spektren in normaler Emission aus zwei Messreihen dargestellt. Die übliche Normierung der Spektren auf Laserleistung, Pulsfläche und Messdauer erweist sich als schwierig, da eine leicht schwankende Intensität von Messung zu Messung und für die beiden verwendeten Proben auftritt. Als Ursache kommt die tägliche Probenpräparation und die damit bedingte leichte Änderung der Defektdichte in Frage. Die Normierung erfolgte



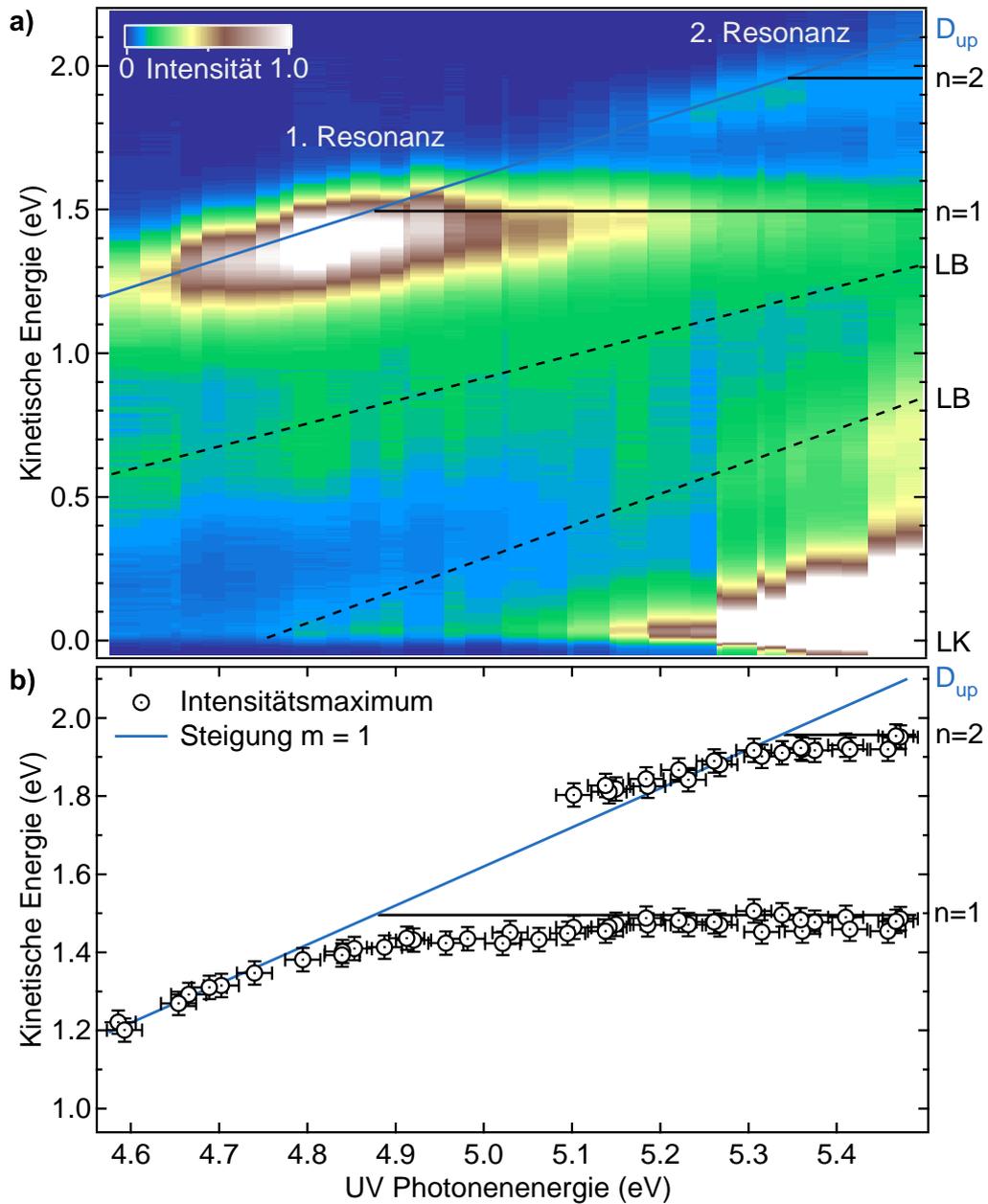
**Abbildung 5.49:** Serie von 2PPE-Spektren für  $T_d = 0$  fs und Raumtemperatur bei Variation der UV-Photonenenergie. Die Energie des sichtbaren Pulses bleibt konstant auf 2.11 eV. Für kleine UV-Energien sind Beiträge des Leitungsbandes (LB) und der besetzte Oberflächenzustand  $D_{up}$  erkennbar. Für hohe Anregungsenergien werden die Bildpotentialresonanzen  $n = 1$  und  $n = 2$  sowie der unbesetzte  $D_{down}$ -Zustand und ein weiterer Leitungsbandbeitrag sichtbar.

aus diesem Grund zusätzlich durch manuelles Angleichen der Spektren: Als Bezugspunkt wurde zum einen der Bereich zwischen Leitungsband und  $D_{\text{up}}$ -Zustand beziehungsweise  $n = 1$ -Resonanz festgelegt und auf vergleichbare Intensität angepasst. Zum anderen sollte die niederenergetische Kante mit steigender Photonenenergie tendenziell eine anwachsende Intensität zeigen. Die so erhaltenen Normierungen haben einen maximalen Fehler von  $\pm 10\%$ . Für die niedrigste<sup>1</sup> eingestellte UV-Energie von 4.58 eV werden der besetzte Oberflächenzustand  $D_{\text{up}}$  bei  $E_{\text{kin}} = 1.21 \pm 0.03$  eV und Leitungsbandbeiträge im mittleren kinetischen Energiebereich detektiert (Abbildungen 5.49 und 5.50a). Bei hohen UV-Energien sind die ersten beiden Bildpotenzialresonanzen  $n = 1$  und  $n = 2$  sichtbar. Der Beitrag oberhalb der niederenergetischen Kante wird zum Großteil aus dem bereits diskutierten Übergang ins Leitungsband gebildet (Kapitel 5.3). Zusätzlich ist hier eine geringe Intensität des unbesetzten  $D_{\text{down}}$ -Zustandes vorhanden (siehe Abbildung 5.36). Beide 2PPE-Beiträge können für Photonenenergien  $h\nu_{\text{UV}} > 4.8$  eV nachgewiesen werden. Photoemission aus Defektzuständen (*Urbach tails*) oberhalb des VBM werden mit zunehmender Anregungsenergie immer dominanter und bewirken eine kontinuierliche Intensitätszunahme der niederenergetischen Kante. Aufgrund der spektralen Laserpulsbreite von etwa 0.05 eV sind bereits für  $h\nu_{\text{UV}} > 5.35$  eV zusätzlich Beiträge direkter Photoemission des Valenzbandes vorhanden, die das 2PPE-Signal um bis zu zwei Größenordnungen übertreffen.

Die selbe Messreihe aus Abbildung 5.49 ist in Abbildung 5.50a in einer farbkodierten Darstellung gezeigt. Hier wird die anregungsenergieabhängige Verschiebung der detektierten Beiträge deutlich. Als Referenz dient die Steigung  $m = 1$ , entlang derer der Verlauf von nicht-resonant angeregten Anfangszuständen wie dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand (blaue Linie) erwartet wird. Beiträge von transient populierte Zwischenzuständen nahe der Vakuumenergie sollten entlang der horizontalen schwarzen Linien verlaufen, da sich die Energie des abfragenden Pulses nicht ändert. Das kann für die ersten beiden Bildpotenzialresonanzen für hohe Anregungsenergien bestätigt werden. Steigungen mit Werten  $m \neq 0$  oder 1 (gestrichelte Linien) repräsentieren Übergänge zwischen Volumenzuständen, die zum Beispiel in Referenz [Ken01] genauer untersucht wurden.

Im Folgenden sollen die Bindungsenergien des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes und der beiden Bildpotenzialresonanzen als Funktion der Anregungsenergie näher betrachtet werden. Dazu sind die aus den Linienprofilen bestimmten kinetischen Energien der maximalen Intensitäten des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes und der  $n = 1$ - und  $n = 2$ -Resonanz in Abbildung 5.50b dargestellt. Insgesamt zeigen sich mehrere Besonderheiten in den erhaltenen Daten. Wie schon bei Kutschera *et al.*, ist das auffälligste Merkmal die fehlende Intensität des Zwischenzustandes  $n = 1$  unterhalb ( $h\nu_{\text{UV}} < 4.8$  eV) beziehungsweise die fehlende Intensität des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes oberhalb der 1. Resonanz (zwischen 4.8 eV und 5.1 eV). Mit dem erweiterten Bereich an UV-Photonenenergien wird zudem das gleiche Verhalten in der Nähe der Resonanz zwischen  $D_{\text{up}}$  und  $n = 2$  ersichtlich (2. Resonanz). In der von mir betreuten Diplomarbeit von J. Kopprasch [Kop07] wurden bereits 2007 erste Anzeichen für dieses Verhalten gefunden. Zur abschließenden Analyse war hier allerdings eine Verbesserung der Probenpräparation notwendig, die in der vorliegenden Arbeit erreicht wurde. Die zweite entscheidende Beobachtung ist

<sup>1</sup>Unterhalb dieser Energie konnte nach mehrmaligen Versuchen kein 2PPE-Signal gefunden werden.



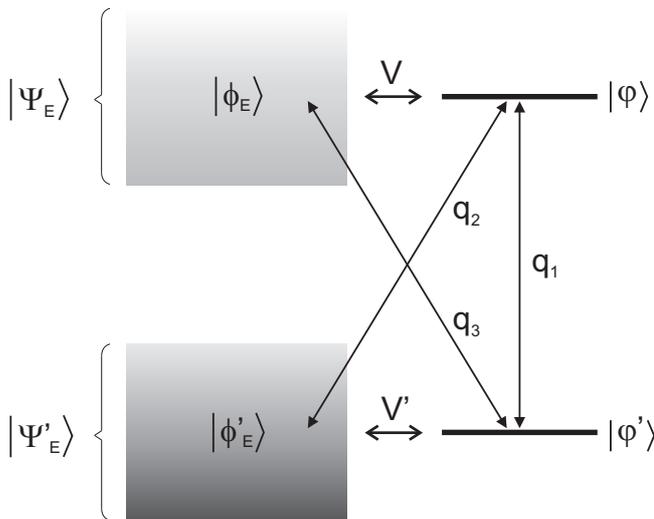
**Abbildung 5.50:** a) 2D-Darstellung der Wellenlängenserie aus Abbildung 5.49. In dieser farbkodierten Darstellung sind die Verschiebungen einzelner Beiträge mit steigender Photonenergie gut zu erkennen. Die blaue Linie entlang des Oberflächenzustandes  $D_{up}$  verläuft mit einer Steigung von  $m = 1$ , also linear mit der UV-Photonenergie. Gestrichelte Linien zeigen den Verlauf von Volumenübergängen mit Steigung  $m \neq 1$ . b) Kinetische Energie des 2PPE-Intensitätsmaximums. Linien kennzeichnen die erwarteten Positionen des  $D_{up}$ -Zustandes (Bindungsenergie aus Kapitel 5.2.1 und Steigung  $m = 1$ ) beziehungsweise der Bildpotenzialresonanzen für  $\epsilon = 11.9$  (Bindungsenergien nach Tabelle 5.2).

das Wiedererscheinen des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes in Spektren oberhalb von  $h\nu_{\text{UV}} \approx 5.1$  eV. Dass es sich dabei tatsächlich um den genannten Zustand handelt, zeigen zum einen  $E(\varphi)$ -Spektren, in denen die negative Dispersion des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes bei großen Emissionswinkeln beobachtet wird (Abbildung 5.35c). Zum anderen verschiebt sich der Zustand beim Einkühlen der Probe zu tieferen kinetischen Energien (Abbildung C4), so wie es für den besetzten Oberflächenzustand in Kapitel 5.2.1 gezeigt wurde. Drittens und letztens erreicht der  $D_{\text{up}}$ -Zustand bereits bei  $h\nu_{\text{UV}} = 4.80 \pm 0.05$  eV sein Intensitätsmaximum, das heißt vor der erwarteten Resonanz zwischen  $D_{\text{up}}$  und  $n = 1$  bei  $h\nu_{\text{UV}} = \chi + E_{D_{\text{up}}} - E_1 = 5.40 + 0.08 - 0.66 = 4.82 \pm 0.03$  eV.

Zur Erklärung der beschriebenen Auffälligkeiten gibt die fehlende Intensität des Zwischen- und Anfangszustandes vor beziehungsweise nach den Resonanzen den entscheidenden Hinweis. Wie von U. Fano beschrieben und in Kapitel 3.3 eingeführt, kann die Kopplung eines diskreten Zwischenzustandes an ein Kontinuum zu Interferenzeffekten und damit zur Auslöschung von Intensität führen [Fan61]. Auf Si(001) ist sowohl der diskrete Anfangszustand  $D_{\text{up}}$  als auch der Zwischenzustand  $n = 1$  mit Volumenzuständen entartet. Aus diesem Grund muss der herkömmliche Fano-Effekt im Rahmen dieser Arbeit um die erwähnte zusätzliche Entartung zum sogenannten **doppelt entarteten**, oder **zweidimensionalen Fano-Effekt** erweitert werden. Das in Abbildung 5.51 dargestellte, zugehörige Modell berücksichtigt sowohl die Kopplung  $V$  zwischen diskretem Zwischenzustand  $|\varphi\rangle$  und Zwischenzustandskontinuum  $|\phi_E\rangle$  als auch die Kopplung  $V'$  zwischen diskretem Anfangszustand  $|\varphi'\rangle$  und Kontinuum  $|\phi'_E\rangle$ . Analog zu Referenz [Fan61] werden die gemischten Zustände  $|\Psi_E\rangle$  aus diskretem Zustand  $|\varphi\rangle$  und Kontinuum  $|\phi_E\rangle$  definiert

$$|\Psi_E\rangle = \frac{\sin \Delta}{\pi V} |\Sigma_E\rangle + \cos \Delta |\phi_E\rangle \quad (5.7)$$

$$|\Psi'_E\rangle = \frac{\sin \Delta'}{\pi V'} |\Sigma'_E\rangle + \cos \Delta' |\phi'_E\rangle . \quad (5.8)$$

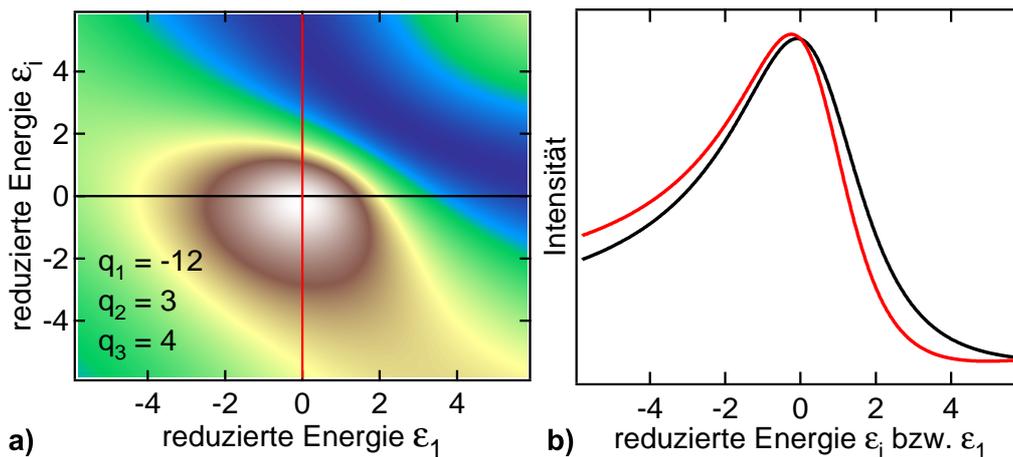


**Abbildung 5.51:** Modell zur analytischen Berechnung des erweiterten Fano-Effektes mit Kopplung im Anfangs- und Zwischenzustand. Die Fano-Parameter  $q_1$  bis  $q_3$  beschreiben die verschiedenen Übergänge zwischen den einzelnen Zuständen.

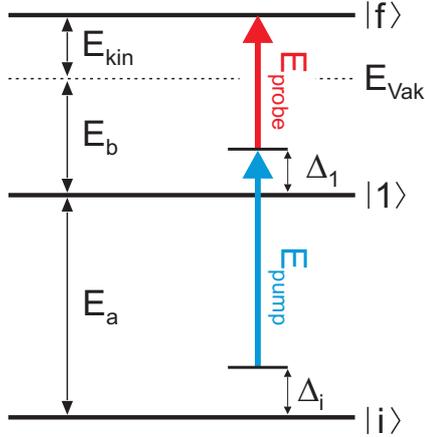
Dabei ist  $|\Sigma_E\rangle$  wieder der diskrete Zustand  $|\varphi\rangle$  mit einer Beimischung aus Kontinuumszuständen  $|\phi_E\rangle$ , wie bereits in Gleichung (3.26) beschrieben. Berechnet man das Verhältnis der Betragsquadrate der Übergangswahrscheinlichkeiten normiert auf die Übergänge zwischen den Kontinuumszuständen, erhält man folgenden Ausdruck

$$I = \frac{|\langle \Psi_E | T | \Psi'_E \rangle|^2}{|\langle \phi_E | T | \phi'_E \rangle|^2} = \frac{(\epsilon_1 \epsilon_i + q_1 + \epsilon_1 q_2 + \epsilon_i q_3)^2}{(\epsilon_1^2 + 1)(\epsilon_i^2 + 1)}. \quad (5.9)$$

Eine ausführliche Herleitung ist im Anhang C zu finden. Diese Gleichung beschreibt den Intensitätsverlauf  $I$  bei Anregung eines doppelt entarteten Systems, in direkter Anlehnung an die Theorie nach U. Fano. Aus dem klassischen, eindimensionalen Linienprofil nach Fano wird damit eine zweidimensionale Intensitätsverteilung in Abhängigkeit der reduzierten Energien  $\epsilon$  und der neuen Fano-Parameter  $q$  (Abbildung 5.52a). Letztere beziehen sich nach Abbildung 5.51 auf die Übergänge zwischen den diskreten Zuständen ( $q_1$ ), zwischen Anfangskontinuum und diskretem Zwischenzustand ( $q_2$ ) beziehungsweise zwischen diskretem Anfangszustand und Zwischenkontinuum ( $q_3$ ). Die reduzierten Energien  $\epsilon_i = \Delta_i/\Gamma_i$  und  $\epsilon_1 = \Delta_1/\Gamma_1$  sind dabei das jeweilige Verhältnis aus der Verstimmung der Photonenenergie relativ zum Anfangszustand  $\Delta_i$  beziehungsweise zum Zwischenzustand  $\Delta_1$  und den Resonanzbreiten  $\Gamma_i$  und  $\Gamma_1$ . Um eine analytisch berechnete Intensitätsverteilung wie in Abbildung 5.52a mit den experimentellen Daten zu vergleichen, ist eine Koordinatentransformation nötig. Diese soll anhand von Abbildung 5.53 im Folgenden verdeutlicht werden. In den hier durchgeführten 2PPE-Experimenten wird die kinetische Energie der Elektronen  $E_{\text{kin}}$  als Funktion der UV-Anregungsenergie  $E_{\text{pump}}$  bestimmt. Die kinetische Energie ist nach dem Schema 5.53 gleich der Summe der Photonenenergie des abfragenden



**Abbildung 5.52:** Beispielrechnung des analytischen, zweidimensionalen Fano-Profiles nach Gleichung (5.9). **a)** Farbdarstellung der Intensitätsverteilung  $I$ . **b)** Schnitte entlang der in (a) gezeigten Linien.



**Abbildung 5.53:** Energieschema zur Transformation der analytischen Anpassung des zweidimensionalen Fano-Effektes zum Vergleich mit den experimentellen Daten.

Lasers  $E_{\text{probe}}$ , der Bindungsenergie des Zwischenzustandes  $E_b$  und der Verstimmung zum Zwischenzustand  $\Delta_1$

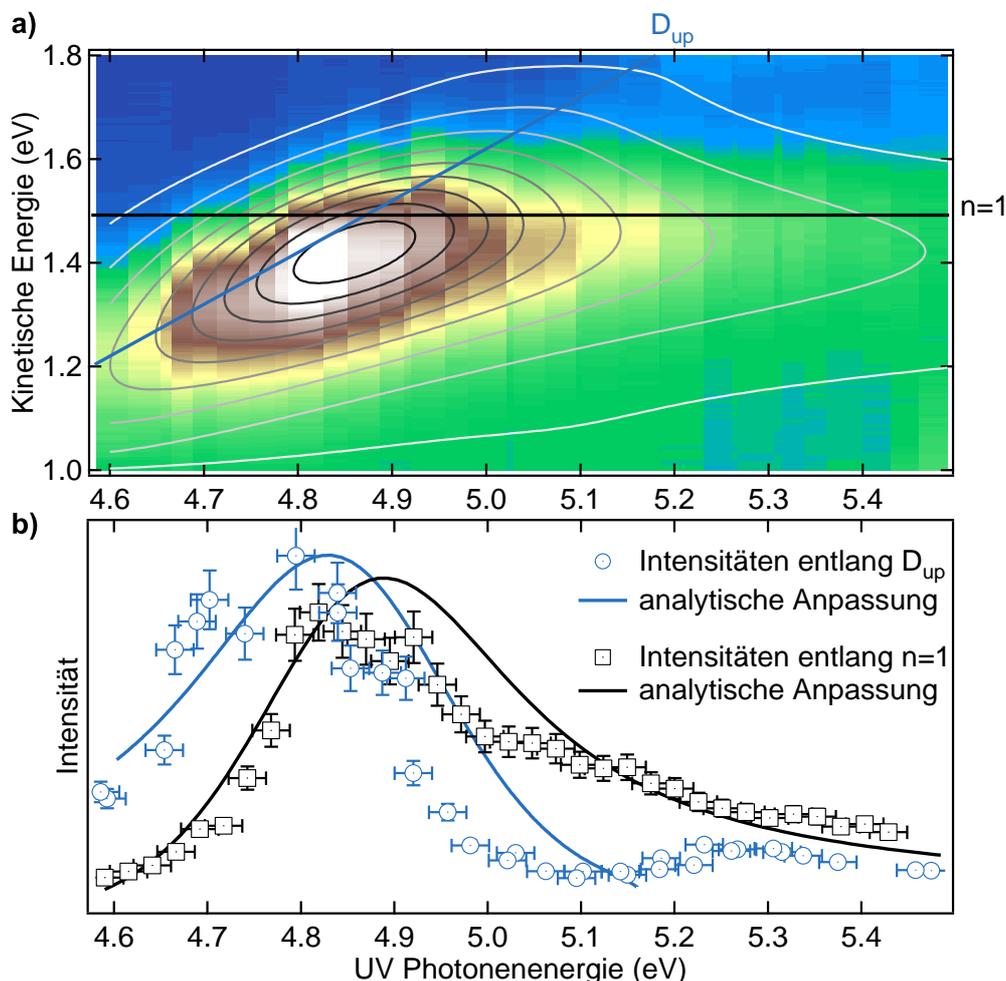
$$E_{\text{kin}} = E_{\text{probe}} - E_b + \Delta_1 . \quad (5.10)$$

Die UV-Anregungsenergie  $E_{\text{pump}}$  kann des Weiteren über den Abstand zwischen Anfangs- und Zwischenzustand  $E_a$  und den beiden Verstimmungen definiert werden

$$E_{\text{pump}} = E_a - \Delta_i + \Delta_1 . \quad (5.11)$$

Mit  $E_{\text{probe}}$ ,  $E_a$  und  $E_b$  als konstante Größen können so aus den reduzierten Energien die kinetische Energie der Elektronen beziehungsweise die UV-Photonenenergie des anregenden Laserpulses bestimmt werden. Die kinetische Energieskala, beispielsweise in Abbildung 5.54, ist damit proportional zu  $\epsilon_1 \Gamma_1$ , die UV-Photonenenergieskala proportional zu  $\epsilon_1 \Gamma_1 - \epsilon_i \Gamma_i$ .

Abbildung 5.54a zeigt die Anpassung der experimentellen 2PPE-Daten der UV-Photonenenergieserie aus Abbildung 5.50a im kinetischen Energiebereich zwischen 1.0 und 1.8 eV mit Hilfe von Gleichung (5.9). Die beste Anpassung ist als Höhenlinien-Darstellung gezeigt und ergibt Halbwertsbreiten entlang des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes von  $\Gamma_i = 121$  meV (blaue Linie in Abbildung 5.54) beziehungsweise der  $n = 1$ -Resonanz von  $\Gamma_1 = 129$  meV (schwarze Linie). Die Fano-Parameter werden zu  $q_1 = -12.9 \pm 3$ ,  $q_2 = 2.2 \pm 1$  und  $q_3 = -2.9 \pm 1$  ermittelt. Die experimentelle Auflösung und inhomogene Verbreiterungen werden bei der Anpassung mit einer Faltung der gleichen Gauß-Breite von 0.18 eV entlang der kinetischen Energieachse berücksichtigt wie in der numerischen Simulation in Kapitel 5.5.2. Entlang der Photonenenergieachse erfolgt eine Faltung mit 0.08 eV zur Berücksichtigung der beiden Laserpulsbreiten, die in der analytischen Beschreibung noch nicht enthalten sind. Schnitte entlang der Anfangs- und Zwischenzustandsenergie sind in Abbildung 5.54b dargestellt und zeigen, genau wie die zweidimensionale Intensitätsverteilung, eine befriedigende Übereinstimmung mit den Daten. Die angepassten Breiten der Resonanzen sind jedoch mit einer geschätzten Abweichung von etwa 30 % behaftet. Sie resultieren daraus, dass die gemessene Intensität oberhalb einer Photonenenergie von 5.1 eV aus Anregungen aus dem Valenzband



**Abbildung 5.54:** a) Analytische Anpassung (Höhenlinien) der 2PPE-Daten (farbkodierte Darstellung) in der Nähe der 1. Resonanz mit Hilfe des zweidimensionalen Fano-Effektes nach Gleichung (5.9). Die durch die Höhenlinien dargestellte Intensität nimmt von weiß nach schwarz zu. b) Vergleich der gemessenen Intensitäten (Symbole) mit den angepassten Intensitäten (Kurven) entlang der Anfangs- und Zwischenzustandsenergie.

in die erste Bildpotenzialresonanz bestimmt ist. Diese Intensität ist nicht dem Fano-Effekt zugeordnet, wird aber in der Anpassung berücksichtigt und führt so zu der Überschätzung der Resonanzbreite bei hohen Photonenenergien.

Insgesamt ist mit der Anpassung gezeigt, dass nicht die in Referenz [Kut07] diskutierte energieabhängige Dephasierung sondern eine Kopplung zwischen diskreten und Kontinuumszuständen zur Beschreibung der fehlenden Intensität der Zustände auf Si(001) herangezogen werden muss. Die Kopplung im Anfangszustand führt dabei zur Unterdrückung der Zwischenzustandsintensität vor der Resonanz, die Kopplung im Zwischenzustand erzeugt eine destruktive Interferenz und damit die geringe Intensität des Anfangszustandes nach der Resonanz.

An dieser Stelle sollte sich der Leser klar machen, dass die Kopplung im Anfangszustand einen elastischen Zerfallskanal für Löcher darstellt und damit eine Lochlebensdauer beschreibt. Analog dazu bestimmt die Kopplung im Zwischenzustand die Lebensdauer der Elektronen im Bildpotenzial. Nach Gleichung (3.21) entsprechen die oben ermittelten Resonanzbreiten  $\Gamma_1$  und  $\Gamma_i$  unter Berücksichtigung des Fehlers den Lebensdauern von  $\tau_1 = 5_{-1}^{+2}$  fs für angeregte Elektronen in der ersten Bildpotenzialresonanz und  $\tau_i = 5_{-1}^{+2}$  fs für die Löcher im  $D_{\text{up}}$ -Zustand.

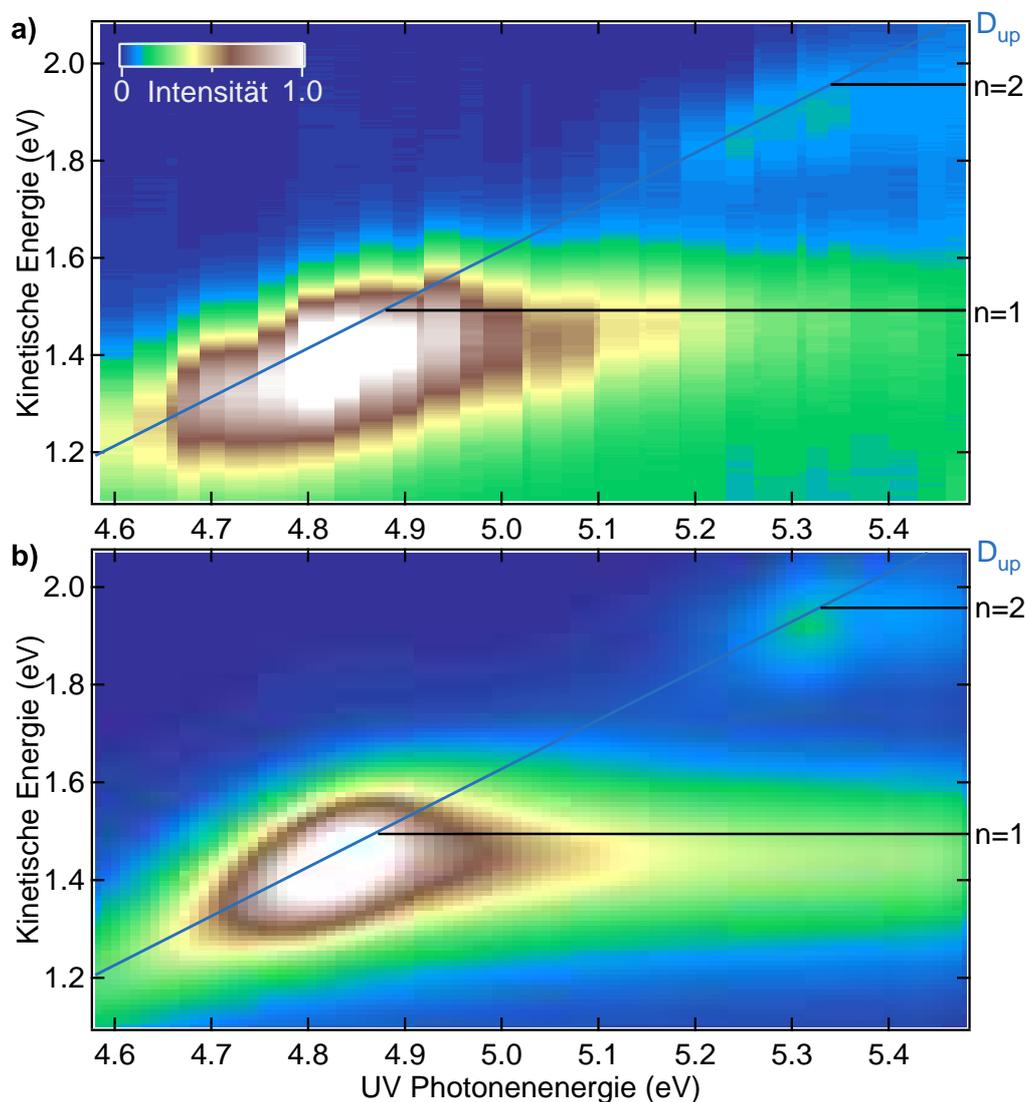
Aufgrund annähernd gleicher Kopplungen können abschließend mit einem Vergleich der oben ermittelten  $q$ -Werte Aussagen über die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Zuständen gemacht werden. Danach ist im Rahmen der analytischen Beschreibung der Übergang zwischen den diskreten Zuständen  $D_{\text{up}}$  und  $n = 1$  um mehr als einen Faktor 4 wahrscheinlicher als der Übergang vom diskreten Anfangszustand  $D_{\text{up}}$  in das Leitungsband ( $q_1 = -12.9 \pm 3$  im Vergleich zu  $q_3 = -2.9 \pm 1$ ). Die Übergänge zwischen diskreten und Kontinuumszuständen und *vice versa* sind nahezu identisch ( $q_2 = 2.2 \pm 1$  und  $q_3 = -2.9 \pm 1$ ).

### 5.5.2 Numerische Beschreibung der Daten

Im vorangehenden Kapitel konnten die 2PPE-Daten der anregungsenergieabhängigen Serie bereits gut durch eine einfache analytische Berechnung der Intensitätsverteilung beschrieben werden. Abweichungen, beispielsweise im berechneten Kurvenverlauf in Abbildung 5.54b von den experimentellen Datenpunkten, sind jedoch nicht weiter verwunderlich, da in der analytischen Beschreibung unter anderem weder die Lebensdauer der angeregten Volumenzustände noch die reinen Dephasierungsraten sämtlicher beteiligter Zustände enthalten sind.

Wie in Kapitel 3.2 vorgestellt, können energieaufgelöste 2PPE-Spektren mit Hilfe der Optischen Bloch-Gleichungen numerisch simuliert werden. Die genannten vernachlässigten Prozesse können so bei der Beschreibung der Daten berücksichtigt werden. Die spezielle Situation auf Si(001) mit den entarteten Anfangs- und Zwischenzuständen führte in Kapitel 3.4 zur Entwicklung der erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen mit Kopplung  $V$ , mit denen eine Beschreibung der 2PPE-Spektren aus Abbildung 5.55a möglich wird. Abbildung 5.55b zeigt das beste Ergebnis der numerischen Simulation, das mit folgenden Parametern erzielt wurde: Die Kopplung des Anfangszustandes an das Kontinuum beträgt  $V_i = 27$  meV, die Kopplungen der Zwischenzustände gehen mit  $V_1 = 27$  meV beziehungsweise  $V_2 = 16$  meV ein. Die Anregungswahrscheinlichkeiten aus dem besetzten Oberflächenzustand in die diskreten Zwischenzustände sind, im Gegensatz zu der analytischen Lösung (Faktor 4), lediglich um den Faktor 1.3 im Vergleich zu den besetzten Volumenzuständen erhöht<sup>1</sup>. Diese Abweichung ist aufgrund der oben genannten Gründe plausibel, da dephasierende Prozesse und die Lebensdauern des diskreten Zwischenzustandes und der Volumenzustände die 2PPE-Intensität beeinflussen. Des Weiteren wird nach den Ergebnissen aus Kapitel 5.4.4 eine geringe, explizite inelastische Zerfallsrate von  $\Gamma_1 = 15$  meV und  $\Gamma_2 = 5$  meV für die beiden ersten Bildpotenzialresonanzen angenommen. Die Zer-

<sup>1</sup>Hier sei angemerkt, dass mit der Kopplung und den vergleichbaren Anregungswahrscheinlichkeiten die beiden entscheidenden Kriterien zur Beobachtung des Fano-Effektes nach Gleichung (3.29) erfüllt sind.



**Abbildung 5.55:** a) Vergrößerter Ausschnitt der 2D-Darstellung aus Abbildung 5.50. b) Simulation der erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen mit Kopplung  $V_i$  im Anfangs- und  $V_{ii}$  im Zwischenzustand. Die vollständige Auflistung aller verwendeten Simulationsparameter ist im Anhang in Tabelle C1 zu finden.

fallsrate der Volumenzustände im Zwischenzustand geht nach Referenz [Fle97] mit 600 meV ein. Auf die Angabe von exakt bestimmten Fehlern durch Variation der verwendeten Parameter muss aufgrund des großen Parameterraumes verzichtet werden. Eine Abschätzung ergibt als obere Grenze einen Fehler von etwa 20 % bei allen genutzten Werten. Zum Vergleich mit den experimentellen Daten erfolgt entlang der UV-Photonenenergieskala eine Faltung mit einer 0.04 eV breiten Gauß-Verteilung. Damit wird die tatsächliche Laserpulsbreite berücksichtigt, die aufgrund nicht transformlimittierter Pulse im Experiment breiter ist als in den Optischen Bloch-Gleichungen an-

genommen wird. Hier geht lediglich die Pulsdauer ein, aus der sich eine energetische Verbreiterung für transformlimitierte Pulse ergibt. Eine Abschätzung des zusätzlichen Beitrags über Gleichung (4.1) liefert 0.04 eV für beide Pulse. In Richtung der kinetischen Energien wird eine Faltung mit einer 0.18 eV breiten Gauß-Verteilung durchgeführt, um die experimentelle Auflösung und inhomogene Verbreiterungen mit einzu- beziehen. Ein direkter Vergleich von Abbildung 5.55a mit Abbildung 5.55b zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen 2PPE-Daten und numerischer Simulation<sup>1</sup>, die im Folgenden genauer diskutiert werden soll.

Mit Hilfe der eingeführten Kopplungen  $V_n$  und  $V_i$  kann die Auslöschung der Intensitäten des diskreten Anfangs- beziehungsweise Zwischenzustandes klar reproduziert werden. Das zeigt insbesondere der qualitative Vergleich der Intensitäten entlang der erwarteten Position des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes (blaue Linie) und der  $n = 1$ -Resonanz (schwarze Linie) in Abbildung 5.56. In (a) ist der asymmetrische Intensitätsverlauf entlang der Anfangszustandsposition dargestellt. Dieses Intensitätsprofil entspricht dem klassischen Linienprofil nach Fano, hervorgerufen durch die Kopplung  $V_n$  im Zwischenzustand. Die durch diese Kopplung verursachte Verschiebung des Intensitätsmaximums  $\delta E$  (Abbildung 3.6) kann im Rahmen der Fehler ebenfalls beobachtet werden. Die Auswirkung der Kopplung  $V_i$  zur Erweiterung des Fano-Effektes auf Anfangszustände wird in Abbildung 5.56b ersichtlich. Sie führt zu einem asymmetrischen Linienprofil entlang der  $n = 1$ -Resonanz und kann in der Simulation gut reproduziert werden. Die Abweichungen einiger Datenpunkte vom simulierten Intensitätsverlauf ist auf die Gründe in der folgenden Diskussion in Kapitel 5.5.3 zurückzuführen.

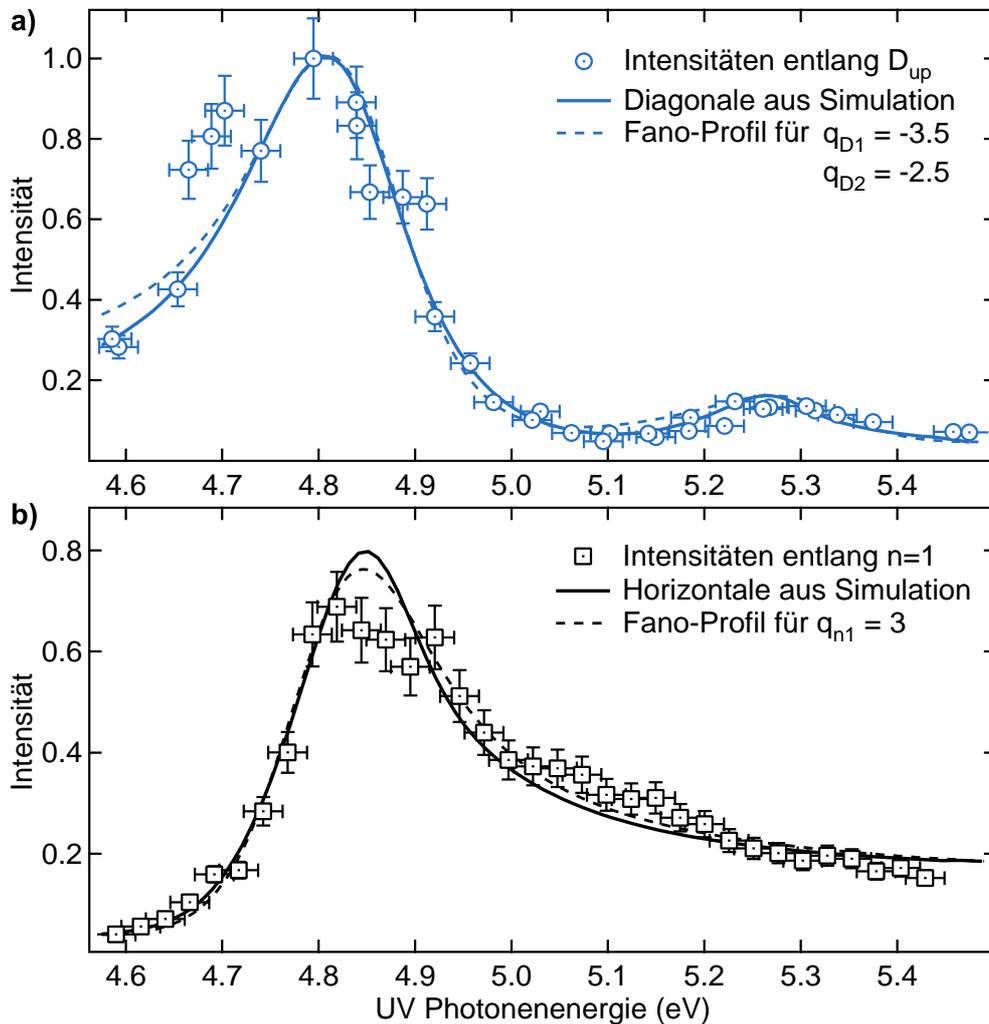
Während bei der analytischen Lösung die Lebensdauern aus den Resonanzbreiten bestimmt wurden, erhält man diese im numerischen Fall aus den Kopplungen  $V_i = 27$  meV,  $V_1 = 27$  meV und  $V_2 = 16$  meV nach der bereits vorgestellten Gleichung

$$\tau_n = \frac{\hbar \Delta E}{2\pi V_n^2}. \quad (5.12)$$

Mit  $\Delta E = 50$  meV beträgt die Lebensdauer eines angeregten Lochs im  $D_{\text{up}}$ -Zustand  $\tau_i = 7_{-2}^{+4}$  fs beziehungsweise die Lebensdauer eines Elektrons in den Bildpotenzialresonanzen  $\tau_1 = 7_{-2}^{+4}$  fs und  $\tau_2 = 20_{-6}^{+10}$  fs. Die Fehler ergeben sich aus der oben diskutierten Abschätzung von 20 % in den verwendeten Kopplungen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen sind sowohl die hier genutzten Kopplungen als auch die Lebensdauern der ersten zwei Bildpotenzialresonanzen mit denen in Kapitel 5.4.2 identisch. Auch die analytisch bestimmten Werte der Elektronen- und Lochlebensdauer werden trotz der Überschätzung der Resonanzbreiten durch die numerische Simulation bestätigt.

Wie oben diskutiert, entspricht die Intensität für kinetische Energien entlang der Anfangszustandsposition in Abbildung 5.56a dem klassischen Fano-Profil mit gegebenem Fano-Parameter  $q$ . Der Leser mache sich dies anhand von Abbildung 3.6 noch einmal klar. Die alleinige Angabe von  $q$ , wie in der Literatur üblich, erlaubt nicht ohne Weiteres eindeutige Rückschlüsse auf die Übergangswahrscheinlichkeiten und die Kopplung. Der Grund ist die unbekannt Vermischung des diskreten Zustandes mit Kontinuumszuständen nach Gleichung (3.26), die als Zustand  $|\Phi\rangle$  in die Berechnung

<sup>1</sup>Zusätzliche Intensität im unteren kinetischen Energiebereich bei mittleren und hohen UV-Energien entstammt unbeteiligten Leitungsbandbeiträgen, die in der Simulation nicht berücksichtigt werden.



**Abbildung 5.56:** Intensität a) des  $D_{up}$ -Zustandes und b) der  $n = 1$ -Resonanz als Funktion der UV-Photonenenergie. Gemessene Daten sind durch Symbole dargestellt, die durchgezogenen Linien repräsentieren entsprechende Schnitte aus der numerischen Simulation. Gestrichelte Linien: Linienprofil mit  $q_{D1} = -3.5_{-1}^{+2}$  und  $q_{D2} = -2.5_{-1}^{+3}$  beziehungsweise  $q_{n1} = 3 \pm 1$  berechnet nach Gleichung (3.29).

von  $q$  nach Gleichung (3.28) eingeht. Mit dem hier verwendeten Modell lässt sich ein aussagekräftigeres Ergebnis ableiten, da die Übergangswahrscheinlichkeiten und die Kopplung separat eingestellt werden können. Um dennoch einen Vergleich mit anderen Literaturwerten und der analytischen Lösung zu ermöglichen, werden Linienprofile nach Gleichung (3.29) berechnet und mit einer Gauß-Verteilung zur Berücksichtigung der experimentellen Auflösung gefaltet (gestrichelte Linien in Abbildung 5.56). Mit Werten von  $q_{D1} = -3.5_{-1}^{+2}$  für die erste Resonanz und  $q_{D2} = -2.5_{-1}^{+3}$  für die zweite Resonanz wird in (a) die bestmögliche Übereinstimmung erlangt. Der kleinere  $q$ -Wert der zweiten Resonanz ist konform mit einer erwarteten, kleineren Kopplung an

Volumenzustände und geringeren Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem diskreten Anfangszustand in die zweite Bildpotenzialresonanz. In (b) wird für  $q_{n1} = 3 \pm 1$  der experimentell gefundene Datenverlauf gut reproduziert. Man beachte, dass ein negatives Vorzeichen einer geringeren Intensität und ein positives Vorzeichen einer höheren Intensität vor der Resonanz entspricht (siehe auch Abbildung 3.7).

Die auf diese Weise bestimmten „eindimensionalen“ Fano-Parameter können mit den drei analytisch gefundenen Werten  $q_1$  bis  $q_3$  aus Kapitel 5.5.1 verglichen werden. Dazu ist ein Rückblick in Abbildung 5.53 und in Gleichung (5.9) notwendig. Um den zweidimensionalen Fano-Effekt in zwei herkömmliche Fano-Effekte umzuwandeln, muss jeweils eine der beiden Verstimmungen  $\Delta_i$  oder  $\Delta_1$ , und somit die zugehörige reduzierte Energie, auf Null gesetzt werden. Damit entspricht beispielsweise eine verschwindende Verstimmung  $\Delta_i$  im Anfangszustand ( $\epsilon_i = 0$ ) der Anregung des Zwischenzustandes aus einem diskreten Anfangszustand. So erhält man ein herkömmliches Fano-Profil entlang der Anfangszustandsposition (Abbildung 5.56a). In einer Formel ausgedrückt ergibt sich mit  $\epsilon_i = 0$  aus Gleichung (5.9)

$$\frac{(\epsilon_1 \epsilon_i + q_1 + \epsilon_1 q_2 + \epsilon_i q_3)^2}{(\epsilon_1^2 + 1)(\epsilon_i^2 + 1)} = \frac{(q_1 + \epsilon_1 q_2)^2}{(\epsilon_1^2 + 1)} = \frac{q_2^2 \left( \frac{q_1}{q_2} + \epsilon_1 \right)^2}{(\epsilon_1^2 + 1)}. \quad (5.13)$$

Abgesehen von einem Vorfaktor beschreibt die rechte Seite dieser Gleichung den herkömmlichen Fano-Effekt analog zu Gleichung (3.29). Das Verhältnis  $\frac{q_1}{q_2} = -5.9 \pm 3$ , beziehungsweise  $\frac{q_1}{q_3} = 4.4 \pm 2$  für den Fall  $\epsilon_1 = 0$ , erlaubt nun den Vergleich mit den Werten  $q_{D1} = -3.5_{-1}^{+2}$  beziehungsweise  $q_{n1} = 3 \pm 1$ . Innerhalb der Fehlergrenzen wird das Ergebnis des neu entwickelten, zweidimensionalen Fano-Effektes durch die analytische Anpassung mit einem herkömmlichen Fano-artigen Linienprofil bestätigt.

Schließlich bleibt die experimentell gefundene unterschiedliche Bindungsenergie der Bildpotenzialresonanzen bei verschiedenen Anregungsenergien zu diskutieren, für die in Kapitel 5.4.1 bereits die Bildung eines Exzitons verantwortlich gemacht wurde. Wie dabei die Abhängigkeit von der Anregungsenergie entsteht, kann mit den nun bekannten Details der speziellen Situation der Entartung des Anfangszustandes auf Si(001) genauer analysiert werden. Die Bindungsenergie eines Exzitons, bestehend aus einem Loch im VBM und einem Elektron im LBM, beträgt näherungsweise 15 meV [McL60]. Dagegen konnte auf der Si(111)-(2x1)-Oberfläche die exzitonische Bindungsenergie zwischen einem Loch im  $D_{\text{up}}$ -Zustand und einem Elektron im  $D_{\text{down}}$ -Zustand zu  $\sim 300$  meV bestimmt werden [Roh99]. Als Ursache der erhöhten Bindungsenergie wird die räumliche Lokalisierung der Elektronen und Löcher in den Oberflächenzuständen verantwortlich gemacht, die, im Gegensatz zu den delokalisierten Volumenzuständen, eine stärkere Überlappung der Wellenfunktionen mit sich bringt. In den vorliegenden Messungen auf Si(001) wird knapp oberhalb der Resonanz zwischen  $D_{\text{up}}$ -Zustand und  $n = 1$ -Resonanz eine um circa 0.04 eV erhöhte Bindungsenergie der ersten Bildpotenzialresonanz festgestellt (siehe Abbildung 5.56b) und kann nun wie folgt verstanden werden. Bei den entsprechenden Photonenenergien findet nach dem eingeführten Modell die Anregung der  $n = 1$ -Resonanz aus dem hybridisierten Zustand aus Volumenzuständen und  $D_{\text{up}}$ -Zustand statt. Wie diskutiert, ist dabei die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem besetzten Oberflächenzustand erhöht und führt zu einer

Ausbildung eines Exzitons, bestehend aus einem Loch im  $D_{\text{up}}$ -Zustand und einem Elektron in der  $n = 1$ -Resonanz. Die Verschiebung der Bindungsenergie der Bildpotenzialresonanz um 0.04 eV entspricht demnach der Bindungsenergie des entstandenen Exzitons. Da die  $n = 1$ -Resonanz schwächer als der  $D_{\text{down}}$ -Zustand aber stärker als Volumenzustände lokalisiert ist, liegt der gefundene Wert der exzitonischen Bindungsenergie von 0.04 eV im erwarteten Bereich zwischen den oben genannten Literaturwerten von 15 meV und 300 meV. Für Anregungsenergien  $h\nu_{\text{UV}} > 5.2$  eV dagegen wird die Population der ersten Bildpotenzialresonanz hauptsächlich aus Volumenzuständen einige hundert meV unterhalb des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes bestimmt. Auch hier wird die Bildung eines Exzitons erwartet, die wegen des delokalisierten Charakters jedoch nur wenige meV beträgt. Aus diesem Grund wird die nach Gleichung (2.2) berechnete Bindungsenergie von 0.61 eV beobachtet, bei deren Bestimmung der Volumenwert der dielektrischen Leitfähigkeit  $\epsilon = 11.9$  genutzt wurde. Die Bindungsenergien der Bildpotenzialresonanzen werden aus den diskutierten Gründen in der Simulation zu  $E_1 = 660$  meV und  $E_2 = 200$  meV angenommen, um die beobachteten Bindungsenergien der Bildpotenzialresonanzen nahe der 1. Resonanz korrekt wiederzugeben. Damit werden die Abweichungen der Bindungsenergien zwischen Daten und Simulation in Abbildung 5.55 bei den höchsten Photonenenergien plausibel, weil exzitonische Effekte in der Simulation nicht berücksichtigt werden können.

### 5.5.3 Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der numerischen und analytischen Beschreibung des zweidimensionalen Fano-Effektes zusammenfassend diskutiert.

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurden die experimentellen Daten zum einen analytisch beschrieben und zum anderen mit einer numerischen Simulation der erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen zur Beschreibung der 2PPE-Spektren reproduziert. Es konnte gezeigt werden, dass die Kopplung zwischen diskreten und Kontinuumszuständen im Anfangs- und Zwischenzustand zu einer Auslöschung der Intensität der Zustände führt und die Lebensdauer eines Elektrons in der ersten Bildpotenzialresonanz und die eines angeregten Lochs im Oberflächenzustand  $D_{\text{up}}$  beschreibt. Die aus den Resonanzbreiten  $\Gamma_i$  und  $\Gamma_1$  bestimmten Lebensdauern wurden dabei innerhalb der Fehlergrenzen durch die aus den Kopplungen  $V_i$  und  $V_n$  bestimmten Lebensdauern bestätigt, wie in Tabelle 5.4 gezeigt. Die Interpretation der Kopplung im Anfangszustand als Lebensdauer eines Lochs kann mit dieser Übereinstimmung bekräftigt werden. Der direkte Vergleich der Lebensdauer der  $n = 1$ -Resonanz aus Kapitel 5.4.2 mit dem analytisch gefundenen Wert zeigt jedoch, dass der analytische Wert um etwa einen Faktor 2 zu niedrig ermittelt wird. Gleiches muss demnach auch für die Lochlebensdauer angenommen werden. Die systematische Abweichung zu kürzeren Lebensdauern in der analytischen Lösung ist auf die Überschätzung der Resonanzlinienbreite zurückzuführen (siehe Abweichungen zwischen Daten und Anpassung in Abbildung 5.54b). Damit berücksichtigt die Prozedur zur besten analytischen Anpassung die Anregung der  $n = 1$ -Resonanz aus Volumenzuständen oberhalb einer Photonenenergie von 5.1 eV, die im Fall der numerischen Simulation separat eingeführt werden kann und eine genauere Beschreibung der Daten ermöglicht.

	$\tau_n(\text{Fano})$	Fano analyt.	Fano num.
Elektronenlebensdauer $n = 1$	$\tau_1 = 11 \pm 2 \text{ fs}$	$\tau_1 = 5_{-1}^{+2} \text{ fs}$	$\tau_1 = 7_{-2}^{+4} \text{ fs}$
Lochlebensdauer $D_{\text{up}}$	-	$\tau_i = 5_{-1}^{+2} \text{ fs}$	$\tau_i = 7_{-2}^{+4} \text{ fs}$

**Tabelle 5.4:** Elektronen- und Lochlebensdauer in der ersten Bildpotenzialresonanz beziehungsweise im  $D_{\text{up}}$ -Zustand. Die Bestimmung der Werte erfolgt aus der Lebensdauerermessung der  $n = 1$ -Resonanz (links) beziehungsweise aus der analytischen und numerischen Lösung des zweidimensionalen Fano-Effektes.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass sowohl mit dem numerischen als auch mit dem analytischen Modell die gemessenen 2PPE-Daten gut reproduziert werden. Um die Messdaten analytisch beziehungsweise numerisch beschreiben zu können, ist es aus Gründen der Handhabbarkeit der Modelle wie auch der zur Verfügung stehenden Rechenzeit notwendig, sich auf vereinfachende Annahmen zu beschränken. Damit können nicht alle Effekte, die die Messdaten beeinflussen, vollständig wiedergegeben werden. So entsprechen beispielsweise die verwendeten Laserpulsdauern nicht bei jeder Wellenlänge exakt den Werten in der Simulation, sondern können um bis zu 20 fs abweichen. Das liegt unter anderem daran, dass die Pulsdauern im durchstimmbaren Wellenlängenbereich des OPA 9450 nicht konstant sind (siehe zum Beispiel Referenz [Ree95]). Ebenso sind die Defektdichten und der eingeführte inelastische Zerfallskanal von Präparation zu Präparation leicht unterschiedlich oder sogar nahezu vernachlässigbar, wie bei der Bestimmung der Lebensdauern in Kapitel 5.4.2 gezeigt. Weiterhin ist die Modellierung der Volumenzustände durch ein Quasi-Kontinuum von diskreten Zuständen, was unter anderem einer konstanten Zustandsdichte entspricht, eine numerisch notwendige, zur exakten Beschreibung der Daten jedoch zu grobe Vereinfachung. Dies gilt sicherlich auch für die in erster Näherung als konstant angenommenen Werte für  $V_i$  und  $V_n$  für jeden einzelnen Zustand des Quasi-Kontinuums.

Mit Rückblick auf die anfangs beschriebenen Auswirkungen zur Dephasierung auf 2PPE-Intensitäten wird der Vergleich zur Kopplung  $V$  eines Zustandes an ein Kontinuum ersichtlich. Wie gezeigt, führt eine endliche Kopplung  $V_i$  im Anfangszustand zu einer Intensitätsvariation des Zwischenzustandes, die Kopplung  $V_n$  im Zwischenzustand beeinflusst die Intensität des Anfangszustandes. Obwohl der inelastische Charakter der reinen Dephasierungsrate gänzlich von der elastischen Kopplung  $V$  verschieden ist, wirken doch beide Prozesse auf die Intensität der gleichen Zustände. Damit werden die kleinen reinen Dephasierungsraten von  $\Gamma_i^* = 5 \text{ meV}$  und  $\Gamma_1^* = 10 \text{ meV}$  auf Si(001) verständlich, wie sie in der Simulation in Kapitel 5.5.2 angenommen wurden. Wäre diese Rate im Vergleich zur Kopplung zu groß, hätten die inelastischen, nicht phasenerhaltenden Streuprozesse der reinen Dephasierung den Verlust der Kohärenz zur Folge, die durch die Laserpulse zwischen diskrettem und Kontinuumszuständen erzeugt wird. Die Fano-artigen Interferenzeffekte gingen in diesem Fall verloren. Die Wirkung eines Kohärenzverlustes in einem quantenmechanischen System aus Zwischenzuständen auf Cu(001) ist beispielsweise in Referenz [Wei99] gezeigt worden. Der Interferenzeffekt von Quantenschwebungen, hervorgerufen durch die kohärente

Überlagerung angeregter Bildpotenzialzustände, kann von den Autoren durch gezielt eingestellte Dephasierungsraten aufgehoben werden.

Mit den Erkenntnissen zum Fano-Effekt wird das beobachtete Dispersionsverhalten aus Kapitel 5.4.1 (Abbildung 5.35) verständlich. Die interferenzbedingte Auslöschung der Intensität des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes nach der energetischen Resonanz mit der  $n = 1$ -Resonanz nahe  $k_{\parallel} = 0$ , nicht aber für höhere Parallelimpulse, erklärt die Vermischung von zwei Dispersionen in scheinbar einem Zustand. Um den Einfluss auf die Dispersion experimentell zu untersuchen, sollte die gezielte Unterbindung der Interferenz hervorgerufen werden. Dazu wurde bei einer Photonenenergie von  $h\nu_{\text{UV}} = 4.93$  eV, also knapp oberhalb der Resonanz zwischen  $D_{\text{up}}$ -Zustand und  $n = 1$ , die Anregung der ersten Bildpotenzialresonanz aus dem diskreten Oberflächenzustand durch Verwendung s-polarisierten Lichtes unterdrückt (siehe Abbildung C5 im Anhang). Tatsächlich kann so die beobachtete Vermischung der Dispersionen aus  $D_{\text{up}}$ -Zustand und  $n = 1$ -Resonanz verhindert werden. Auch für genügend große Anregungsenergien, und demnach mit ausreichend großem Abstand zur jeweils energetischen Resonanz mit dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand, wird der Einfluss der Interferenz vernachlässigbar, und die reine Dispersion der Bildpotenzialresonanzen wird detektiert.

Zum Ende dieser Diskussion folgt die Ausweitung der Erkenntnisse zum Fano-Effekt an Oberflächenzuständen in der 2PPE auf Ergebnisse der bekannten Literatur. Beispielsweise wurden in früheren Experimenten an Ag(111) [Mil96] und Nickel [Wei97] asymmetrische Linienprofile in der Photoemission in natürlichen Systemen<sup>1</sup> beobachtet und mit Fano-artigen Wechselwirkungen in Verbindung gebracht. Auch in der 2PPE sind solche Effekte bereits tendenziell beobachtet, jedoch bislang nicht erklärt worden. Als Beispiele sind die asymmetrischen Profile der Anfangszustandsintensität auf Cu(111) [Wal97, Kut07] und Ag(111) [Gie85] zu nennen. Mit den auf Si(001) gewonnenen Erkenntnissen ist eine erneute eingehende Analyse älterer 2PPE-Spektren durchaus interessant und kann zum tieferen Verständnis von entarteten Bildpotenzialresonanzen beitragen.

---

<sup>1</sup>Im Gegensatz dazu wurden in diversen Arbeiten künstliche Strukturen geschaffen, um eine Fano-artige Interferenz zu erzeugen (siehe zum Beispiel Referenzen [Fai97] oder [Che91]).

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Si(001)-Oberfläche mit Hilfe der Zweiphotonen-Photoemission untersucht. Die Verwirklichung dieser Experimente erforderte zum einen den Aufbau eines neuen Femtosekunden-Lasersystems, mit dem ein Wellenlängenbereich von 227 nm bis 1550 nm durchgestimmt werden kann. Zum anderen wurde in den ersten zwei Jahren der Arbeit eine neue UHV-Apparatur konstruiert und in Betrieb genommen. Der verwendete Elektronenanalysator mit bildgebendem 2D-CCD-Detektor ermöglicht dabei die simultane Detektion photoemittierter Elektronen in einem ausgedehnten Energie- und Winkelfenster. In Kombination mit der Zeitauflösung des Lasersystems von wenigen zehn Femtosekunden erlaubt der so erfassbare Bereich der zweidimensionalen Oberflächenbandstruktur  $E(k_{||})$  die Verfolgung der Elektronendynamik beziehungsweise der Umverteilung angeregter Ladungsträger im Femtosekundenbereich in einer einzigen Messung.

Aufbauend auf den Erkenntnissen von Weinelt *et al.* [Wei04] konnten im ersten Teil der Arbeit die Energetik der Si(001)-Oberfläche und die Eigenschaften der *dangling bond*-Oberflächenzustände nicht nur reproduziert, sondern erweitert werden. Die Verwendung des 2D-CCD-Detektors gibt dabei erstmalig einen gesamtbildlichen Eindruck der Dispersionen der Oberflächenzustände in den erhaltenen  $E(k_{||})$ -Spektren. Das Zustandekommen der niederenergetischen Abrisskante in den 2PPE-Spektren – aufgrund der fehlenden Zustände in der Bandlücke keineswegs plausibel – wurde des Weiteren erstmals im Bild der *Urbach tails* diskutiert. Diese defektinduzierten, exponentiellen Ausläufer der Zustandsdichte an den Rändern der Valenz- und Leitungsbandkante geben eine mögliche Erklärung für das beobachtete Verhalten der Abrisskante. Die neu gefundene temperaturabhängige Bindungsenergie des besetzten  $D_{up}$ -Zustandes stellte sich im Laufe der Arbeit als Indikator zur Identifizierung des erneut nachweisbaren Zustandes in einer wellenlängenabhängigen 2PPE-Serie heraus.

Die Ladungsträgerdynamik im Leitungsband wurde eingehend im zweiten Teil der Arbeit untersucht. Sowohl am  $\Gamma$ -Punkt als auch oberhalb des Leitungsbandminimums entlang der  $\Gamma X$ -Richtung konnte die Relaxation heißer Ladungsträger beobachtet werden. Die Verwendung des 2D-CCD-Detektors sowie der kurzen und intensiven Pulse des neuen Lasersystems zeichnen dabei die durchgeführten Messungen gegenüber früheren Untersuchungen an der Si-Oberfläche aus. Erstmals kann nun die Energie- und Winkelrelaxation angeregter Ladungsträger mit einer Überschussenergie von cir-

ca 1 eV oberhalb des LBM simultan erfasst werden. Die daraus bestimmten Linienprofile aus Schnitten entlang der Energieachse bei Winkeln der maximalen Intensität wurden anschließend mit einem einfachen Modell angepasst. Aus der Faltung einer Fermi-Funktion mit einer wurzelförmigen Zustandsdichte des Leitungsbandes gehen dabei die Temperatur der Ladungsträger sowie die Position der Fermi-Energie als Funktion des Zeitversatzes hervor. So konnte die in der Literatur bislang kontrovers diskutierte Thermalisierungszeit der heißen Elektronen zu 400 fs bestimmt werden. Der Vergleich mit der Ladungsträgerrelaxation in Graphit aus einer aktuellen Studie [Bre09] zeigt weiterhin, dass im Leitungsband von Silizium ein Flaschenhals für die Streuung angeregter Elektronen mit Phononen vorliegt. Das äußert sich darin, dass die anfängliche elektronische Temperatur von mehreren tausend Kelvin in den ersten 8 ps nach Anregung nicht auf Raumtemperatur absinkt. Stattdessen wird tendenziell eine Temperaturerhöhung beobachtet, was in einem einfachen Modell durch die unterdrückte Phononenemission oberhalb des Bandbodens erklärt werden kann. In einer aktuellen Zusammenarbeit mit A. Knorr soll eine theoretische Berechnung dieses Effektes folgen und damit unter anderem die Phononenlebensdauer auf Si(001) ermittelt werden.

Neben der Relaxation kann in den Messungen zur Leitungsbanddynamik auch ein Populationsverlust angeregter Ladungsträger beobachtet werden. Als Zerfallskanal konnte die aus der Literatur bekannte Oberflächenrekombination identifiziert werden, bei der Elektronen aus dem Leitungsband in den unbesetzten Oberflächenzustand  $D_{\text{down}}$  streuen. Dabei wird in der vorliegenden Arbeit der Einfluss der Anregungsdichte auf den Zerfall der Leitungsbandpopulation beziehungsweise auf die Population des Oberflächenzustandes nachgewiesen. Es stellte sich heraus, dass bei hohen Anregungsdichten von  $n_e \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  die Elektron-Elektron-Streuung bis zu 1 ps nach Anregung den Zerfall dominiert. Mit sinkender Ladungsträgerdichte, die entweder auf Zeitskalen  $>1$  ps oder mit geringerem Fluss im Anregungsschritt erreicht wird, gewinnt die Elektron-Phonon-Streuung an Bedeutung. Das drückt sich durch eine deutlich verlangsamte Oberflächenrekombination aus. Bei hohen Anregungsdichten wird des Weiteren eine schnelle Population des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes am Bandboden, etwa 0.5 eV unterhalb des LBM beobachtet. Dieser Effekt lässt sich ausschließlich durch e-e-Streuung mit hohen Energieüberträgen erklären. Insgesamt konnte ein sehr detaillierter Einblick in die Relaxation heißer Ladungsträger und in die Oberflächenrekombination auf Si(001) gewonnen werden.

Im dritten Teil meiner Arbeit stand der erstmalige Nachweis und die Untersuchung der Rydberg-artigen Serie von Bildpotenzialresonanzen auf der halbleitenden Si(001)-Oberfläche im Mittelpunkt des Interesses. Das in den vergangenen Jahren erlangte Verständnis von Elektronen im Bildpotenzial vor metallischen Oberflächen kann dabei auf die Si-Oberfläche übertragen und erweitert werden. Sowohl die Bindungsenergien als auch die ermittelten Lebensdauern und Dispersionen der Bildpotenzialresonanzen zeigen bei genügend großem Abstand zur Resonanz mit dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand das erwartete Verhalten. Eine scheinbare Änderung der Bindungsenergie der Bildpotenzialresonanzen bis zu 0.2 eV nach der jeweiligen Resonanz kann erfolgreich mit der Bildung eines Exzitons beschrieben werden.

Die e-ph-Kopplung in der ersten Bildpotenzialresonanz konnte aus der temperaturabhängigen Änderung der Linienbreite am Bandboden bei hohen Zeitversät-

zen zwischen Anregung und Abfrage bestimmt werden. Als Vergleichswert wurde die Linienbreite des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes für verschiedene Temperaturen herangezogen. Die ermittelten Werte der e-ph-Kopplungsparameter  $\lambda$  auf der halbleitenden Si(001)-Oberfläche ordnen sich dabei im mittleren Bereich zwischen den Werten von Oberflächenzuständen auf metallischen Oberflächen wie Cu(111) und den Adatomen auf der Si(111)-Oberfläche ein. Die bislang bekannte Stärke der Überlappung der  $n = 1$ -Resonanz mit Volumenzuständen auf Si(001), die für die Größe von  $\lambda$  verantwortlich ist, muss mit dem beobachteten Verhalten in Frage gestellt werden.

In den durchgeführten Messungen an der ersten Bildpotenzialresonanz konnte weiterhin ein linearer Anstieg der Linienbreite oberhalb des Bandbodens für steigende  $k_{\parallel}$  nachgewiesen werden. Als zukünftig zu klärende Ursache dieser Abhängigkeit wurden zwei Grenzfälle diskutiert. Demnach kann entweder eine vorliegende Defektstreuung oder die e-ph-Streuung für das beobachtete Verhalten verantwortlich sein. In letzterem Fall spiegelt dies die Proportionalität des Hamilton-Operators zu  $q^{1/2}$  bei der Streuung eines Elektrons mit einem akustischen Phonon mit Wellenvektor  $q$  wider.

Im Vergleich zu Metallen ist die darüber hinaus gefundene kleine Zerfallsratenänderung  $d\Gamma_1/dE$  der ersten Bildpotenzialresonanz auf Si(001) konform mit einem veränderten Zerfallsmechanismus von angeregten Bildpotenzialresonanzen oberhalb des Bandbodens auf Halbleiteroberflächen. So verhindert die Existenz der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband einen Beitrag der Intrabandstreuung über die e-e-Wechselwirkung. Zusätzlich kommt auf der untersuchten Si-Oberfläche die energieunabhängige Kopplung an Volumenzustände hinzu, die, wie später gezeigt wurde, den dominanten Zerfallsmechanismus der Bildpotenzialresonanz darstellt.

Beim Studium der Bildpotenzialresonanzen als Funktion der Anregungsenergie zeigt sich im Bild der Optischen Bloch-Gleichungen mit Dephasierung ein bislang ungeklärtes Verhalten. So kann in einer anregungsenergieabhängigen Serie von 2PPE-Spektren die Intensität des Zwischenzustandes  $n = 1$  nur oberhalb der Resonanz mit dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand detektiert werden, während der Anfangszustand  $D_{\text{up}}$  nur unterhalb der Resonanz nachweisbar ist. Eine Fano-artige Interferenz, die bei Ankopplung eines diskreten Zustandes an ein Kontinuum entsteht, kann diese Intensitätsasymmetrie bezüglich der Resonanzenergie unter Berücksichtigung der besonderen Situation der doppelten Entartung auf Si(001) erklären. Die Beschreibung der experimentellen Daten gelingt dabei mit der Entwicklung zweier Ansätze zum zweidimensionalen Fano-Effekt. Zunächst wurden die Daten erfolgreich auf analytischem Wege angepasst. Die Herleitung der analytischen Lösung geschieht dabei in direkter Anlehnung an den herkömmlichen Fano-Effekt. Um weitere Details eines 2PPE-Prozesses zu berücksichtigen, wurden anschließend die bekannten Optischen Bloch-Gleichungen herangezogen. Mit einer Erweiterung um die Kopplung  $V$  im Anfangs- und Zwischenzustand können ebenfalls die charakteristischen Merkmale der zweidimensionalen Fano-Resonanz in Form von asymmetrischen Intensitätsverläufen entlang der Anfangs- und Zwischenzustandsposition gut beschrieben werden.

Die so eingeführte Ankopplung der diskreten Zustände an das Volumen stellt einen elastischen Zerfallskanal dar und bestimmt damit die Lebensdauer der Zustände. Im Unterschied zur herkömmlichen Photoemission, in der die Lebensdauer aus der natürlichen Linienbreite eines Zustandes bestimmt wird, ist letztere in einem inhomogenen

gen verbreiterten System wie der Si(001)-Oberfläche im allgemeinen nicht zugänglich. Mit Hilfe der neu entwickelten Theorie zum zweidimensionalen Fano-Effekt ist die Lebensdauer von Anfangs- beziehungsweise Zwischenzuständen jedoch ermittelbar. Im Fall der analytischen Lösung geht sie aus der jeweiligen Resonanzbreite hervor, die unabhängig von inhomogenen Verbreiterungen ist. Bei der numerischen Simulation der erweiterten Optischen Bloch-Gleichungen können aus den Kopplungen  $V$  die Elektronenlebensdauern im ersten Bildpotenzialzustand beziehungsweise die Lochlebensdauern im besetzten Anfangszustand  $D_{\text{up}}$  bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte von  $\tau_1 = 7_{-2}^{+4}$  fs beziehungsweise  $\tau_i = 7_{-2}^{+4}$  fs sind in guter Übereinstimmung mit der analytischen Lösung und der Lebensdauerbestimmung der  $n = 1$ -Resonanz in einer TR2PPE-Messung. Dabei zeigt sich ein weiteres Mal die kapitelübergreifende Konsistenz der beobachteten Phänomene dieser Arbeit.

Die Einführung der Kopplung  $V$  in die Optischen Bloch-Gleichungen, also die Integration des Fano-Effektes in das Modell zur Beschreibung von 2PPE-Spektren, kann zukünftig auf viele andere Systeme ausgeweitet werden. So wird unter anderem in zwei aktuellen Arbeiten [Shi10, Mon] ein analoges Verhalten der destruktiven Interferenz des Anfangs- beziehungsweise Zwischenzustandes beobachtet. Auch in früheren Arbeiten zur Untersuchung von Bildpotenzialzuständen und -resonanzen an metallischen Oberflächen sind bei genauerer Betrachtung Hinweise auf eine Fano-artige Wechselwirkung vorhanden. Diese können möglicherweise mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Ansatz erklärt werden. Die Untersuchung des Einflusses von  $V$  in zukünftigen Experimenten ist zum Beispiel über die Entkopplung von Volumenzuständen durch Adsorbate denkbar [Wol96]. In diesem Zusammenhang bleibt auch zu klären, warum der Fano-Effekt auf Si(001) weitaus stärker ausgeprägt ist, als bislang auf metallischen Oberflächen beobachtet. Der erfolgreiche Nachweis von Bildpotenzialresonanzen in einer aktuellen Studie unserer Arbeitsgruppe an der Ge(001)-Oberfläche kann dazu beitragen und ein noch tieferes Verständnis von Fano-artigen Interferenzeffekten in der 2PPE erbringen.

## Anhang A: Details zum Lasersystem und zur UHV-Apparatur

Im diesem Anhang wird auf einige Komponenten des neu aufgebauten Lasersystems eingegangen, welches zur Übersicht in Abbildung A1 gezeigt ist. Das gesamte System ist auf einem schwingungsgedämpften Lasertisch (*Melles Griot*) montiert. Eine Klimaanlage und mehrere Luftentfeuchter sorgen für konstante Umgebungsbedingungen von 23 °C bei 30 % Luftfeuchtigkeit. Die Anlagerung von Staub und Schwebeteilchen an den optischen Komponenten auf dem Lasertisch wird durch eine *Flowbox* bestmöglich unterbunden.



**Abbildung A1:** Foto des Lasersystems mit den Komponenten des CPA-Systems sowie den beiden OPAs und dem NOPA. Links der parametrischen Verstärker befindet sich der weitere Strahlengang mit Prismenkompressoren, Erzeugung der zweiten Harmonischen und Einkopplung in die UHV-Kammer.

### Oszillator

Der Ausgangspunkt für die Erzeugung der ultrakurzen Laserpulse ist der von R. Weber am Max-Born-Institut entworfene und selbstgebaute Oszillator (Abbildung A2).

Als Lasermedium wird ein mit Titan-Ionen dotierter Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$ ), kurz Ti:Sa, eingesetzt. Mit einem Absorptionsband von  $\sim 450 - 600 \text{ nm}$  [Mou86] eignet sich ein diodengepumpter und frequenzverdoppelter ( $\text{Nd} : \text{YVO}_4$ )<sup>1</sup>-Festkörperlaser Verdi V18 bei einer Wellenlänge von  $532 \text{ nm}$  zum optischen Pumpen des Ti:Sa-Kristalls. Das Fluoreszenzband von  $\sim 650 - 1000 \text{ nm}$  führt zu einem breiten Bereich an Laseraktivität und macht Ti:Sa damit zu einem idealen Ausgangspunkt für ultrakurze Laserpulse. Um die positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) zu kompensieren, die bei jedem Durchlauf durch den Ti:Sa-Kristall entsteht, wird eine negative GVD mit sogenannten *gechirpten* Spiegeln [Szi94] erzeugt.

Der Aufbau des Oszillators ist an das Design in Referenz [Xu97] angelehnt. Der Pumpstrahl wird über eine Linse in den Ti:Sa-Kristall fokussiert. Zwei dielektrisch beschichtete Hohlspiegel, sieben *gechirpte* Spiegel und zwei Endspiegel bilden die Laserkavität mit einer Armlänge von  $197 \text{ cm}$ , was einer Repetitionsrate von  $76 \text{ MHz}$  entspricht. Mit  $10\%$  Transmission wirkt einer der beiden Endspiegel als Auskoppelspiegel (*output coupler*, OC) für die Laserpulse. Um den Oszillator aus dem freilaufenden in den modengekoppelten Modus zu bringen, wird einer der beiden Endspiegel ruckartig bewegt. Die so in das System gebrachte Intensitätsfluktuation führt dann zur Modenkopplung und Entstehung der ultrakurzen Laserpulse [Fre95].

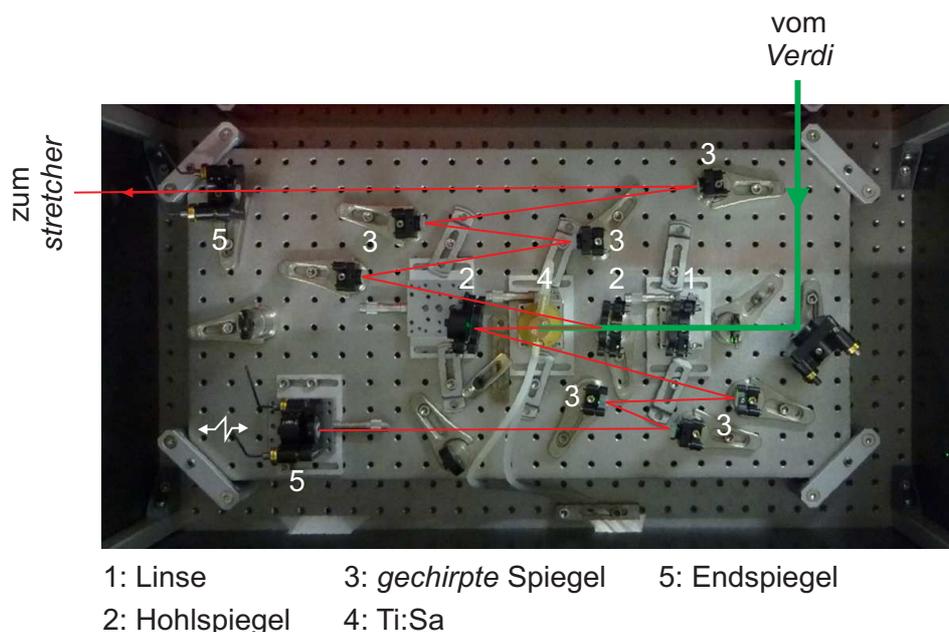


Abbildung A2: Foto des selbstgebauten Oszillators. Der Strahlengang wurde nachgezeichnet.

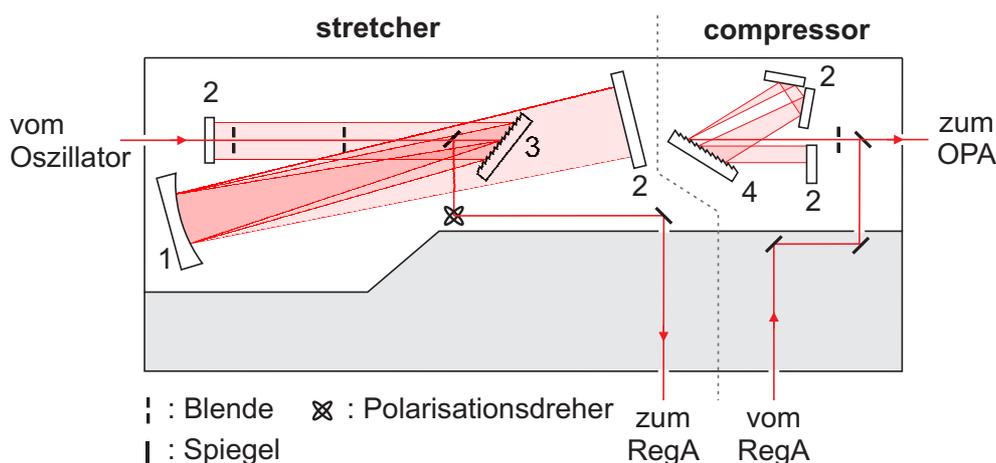
### *stretcher/compressor*-Einheit

Die für den CPA-Prozess notwendige *stretcher/compressor*-Einheit ist die reduzierte Ausführung des Verstärkersystems „*Legend Elite USP*“. Die ursprünglich in der Behau-

<sup>1</sup>Neodymium Ytterbium Vanadat

sung untergebrachte Verstärkerstufe (grauer Bereich in Abbildung A3) wurde werksseitig entfernt. In der vorliegenden Kurzpulsausführung (USP) des *Legend*-Systems werden größere Optiken und zwei unterschiedliche Beugungsgitter zur Streckung und Komprimierung der Laserpulse verwendet (siehe Kapitel 4.1.2.1). Die Wirkung von Beugungsgittern mit unterschiedlicher Linienzahl soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

Ein ultrakurzer Laserpuls erfährt beim Durchlauf eines dispersiven Mediums eine frequenzabhängige Phasenverschiebung, die für die zeitliche Streckung der Laserpulse verantwortlich ist. Gleiches geschieht in einem *stretcher* oder *compressor*, wenn der Puls an einem Gitter gebeugt wird, und anschließend die verschiedenen Frequenzkomponenten unterschiedliche Wege zurücklegen. Stellt man sich einen idealen *stretcher* und *compressor* vor, wäre die eingeführte Phase im *compressor* das genaue Inverse des *stretchers*. Alle Terme der Phase, auch die höheren Ordnungen, hätten die gleichen Intensitäten aber umgedrehte Vorzeichen. Der resultierende Puls wäre unverändert. Unter realen Bedingungen aber befindet sich im CPA-Prozess zwischen *stretcher* und *compressor* der regenerative Verstärker mit dispersiven Materialien. Die Phase des gestreckten Pulses wird dadurch in unbekannter Weise modifiziert. Der *compressor* muss demnach nicht nur die Phase des Streckvorganges sondern auch die zusätzlich aus dem Verstärkungsvorgang eingeführte Phase kompensieren. Über die Änderung der Laufzeit für verschiedene Frequenzkomponenten im *compressor* ist eine effektive Kompensation des *chirps* 2. Ordnung möglich. Die verbleibenden höheren Ordnungen limitieren die minimal erreichbare Pulslänge. Durch Einsatz eines Gitters mit unterschiedlicher Linienzahl im Vergleich zum *stretcher* kann diese Einschränkung umgangen werden. Zusammen mit der Unterstützung der großen Bandbreite durch den Einsatz großer Optiken, durch Wahl des Einfallswinkels auf das Gitter und durch Anpassung der Länge der *compressor*-Strecke wird so die bestmögliche Komprimierung der Pulse zu typischen Pulslängen von 36 fs in unserem System erreicht.



**Abbildung A3:** Schemazeichnung der *stretcher/compressor*-Einheit. Die wichtigsten Bestandteile sind 1: goldbeschichteter Hohlspiegel (6" Durchmesser), 2: dielektrischer Retroreflektor (750 - 900 nm), 3: Gitter (1200 Linien/mm) und 4: Gitter (1500 Linien/mm).

## Regenerativer Verstärker RegA 9050

Der regenerative Verstärker des Lasersystems ist in Abbildung A4 dargestellt. Die Erklärung der Funktionsweise ist beispielsweise in Referenz [Nor92] zu finden.

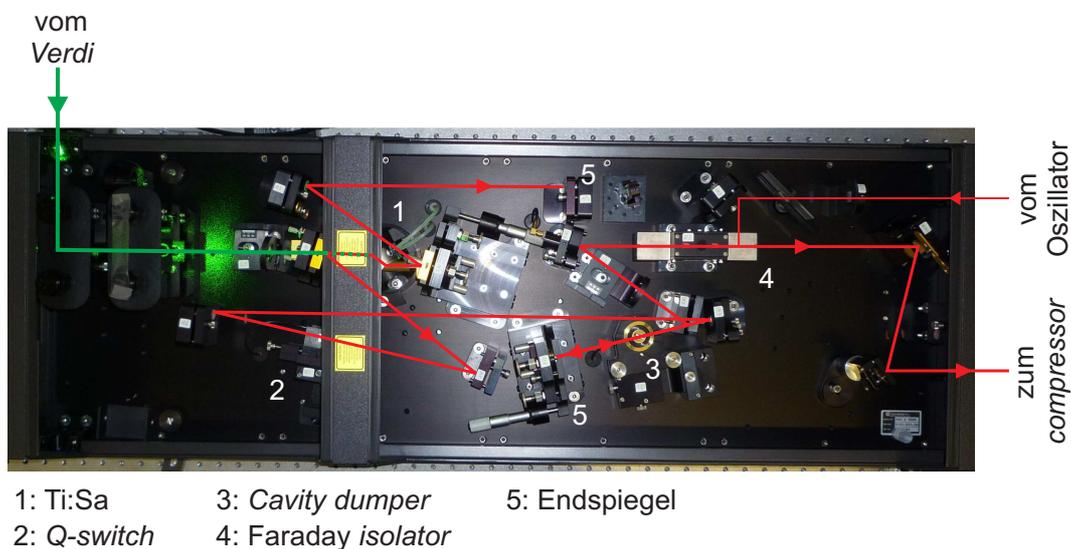


Abbildung A4: Foto des regenerativen Verstärkers mit nachgezeichneten Strahlengängen.

## Optisch parametrischer Verstärker OPA 9450

Der Zugang zu einem breiten Wellenlängenbereich über den Prozess der optisch parametrischen Verstärkung (OPA) wurde in Kapitel 4.1.1 eingeführt. Mit dem OPA 9450

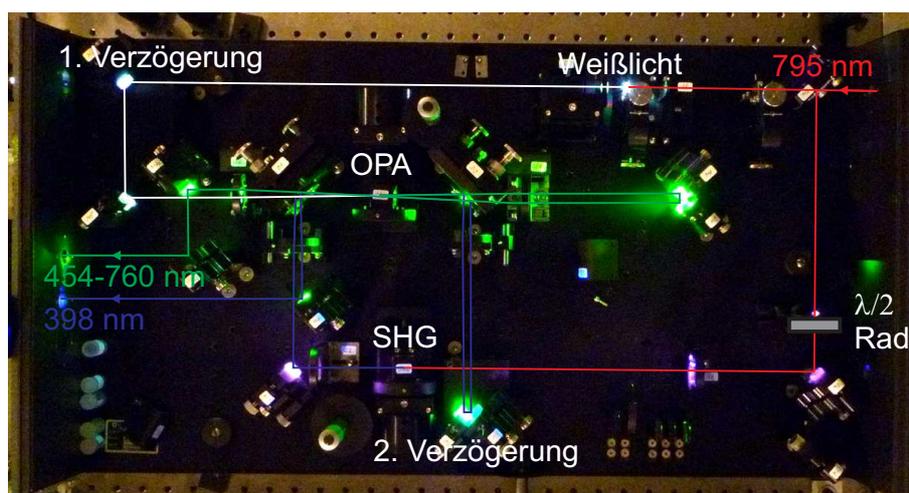
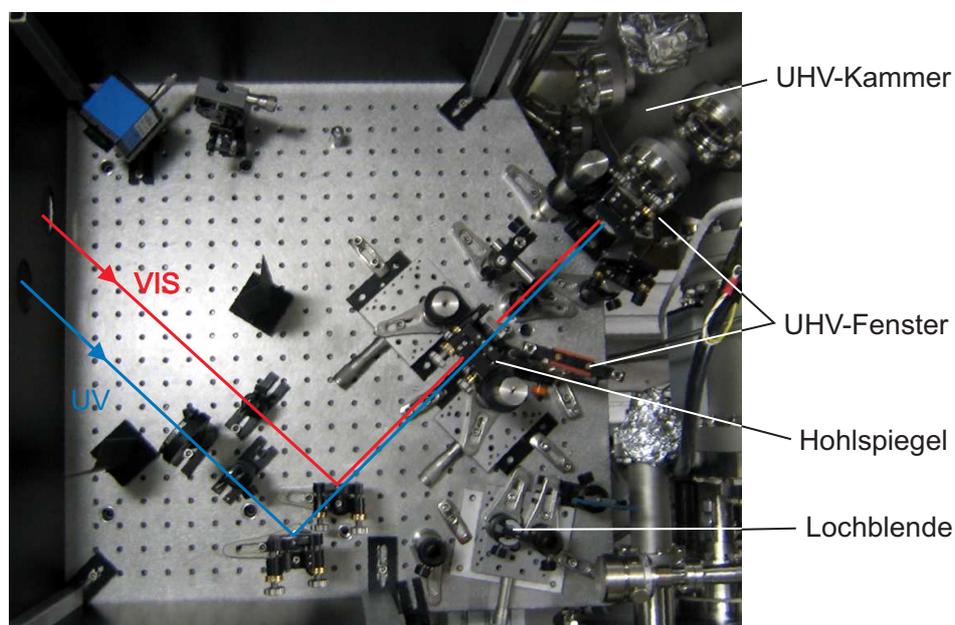


Abbildung A5: Foto des optisch parametrischen Verstärkers OPA 9450. Strahlengänge wurden nachgezeichnet.

können Wellenlängen im sichtbaren Bereich zwischen 454 nm und 760 nm erzeugt werden. Abbildung A5 gibt einen Überblick über den Aufbau des OPA 9450. Der von rechts einfallende komprimierte und verstärkte Oszillatordpuls erzeugt das Signal (Weißlicht) und den Pumpimpuls (SHG). Signal und Pumpimpuls werden im OPA-Kristall räumlich und zeitlich überlagert. Nach einem zweiten Durchgang durch den OPA-Kristall verlässt der verstärkte Signalstrahl den OPA 9450. Als Neuerung wurde in dieser Arbeit ein Polarisationsdreher in Form einer drehbaren  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte in den Strahlengang vor der SHG montiert. Durch Verstimmung der korrekten Polarisationsrichtung zur Erzeugung der SHG kann die Intensität der zweiten Harmonischen stufenlos vermindert werden. Das hat eine Senkung der Effizienz des OPA-Prozesses zur Folge, und die resultierende Leistungserniedrigung des Signalstrahls kann für intensitätsabhängige Experimente benutzt werden.

## Einkopplung in die UHV-Apparatur

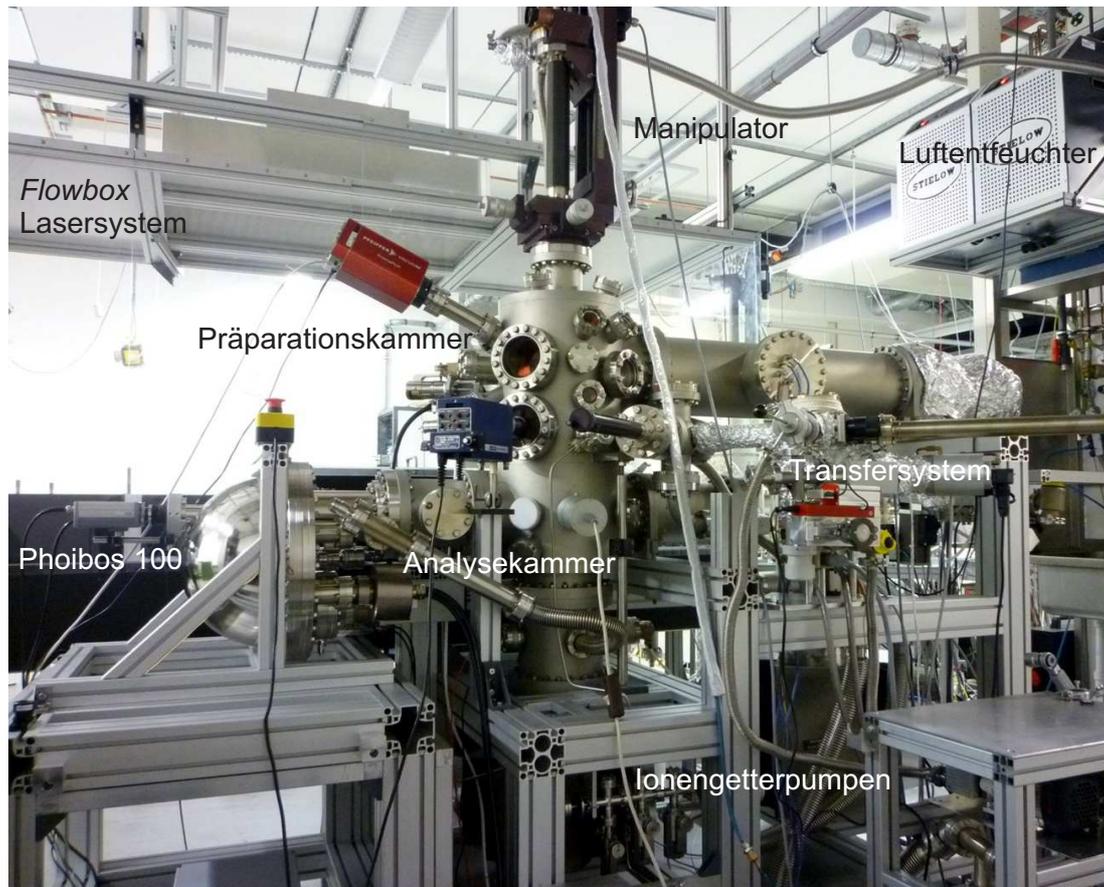
Die in Kapitel 4.1.2.3 beschriebene Einkopplung der Laserstrahlen in die UHV-Kammer wurde auf einem separaten *breadboard* verwirklicht. Das Foto in Abbildung A6 zeigt die Draufsicht des Z-förmigen Aufbaus. Die Lochblende markiert die Fokuspersion des Referenzstrahlengangs zur Vorbestimmung der räumlichen und zeitlichen Überlagerung der Laserpulse.



**Abbildung A6:** Foto der Einkopplung in die UHV-Kammer. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die beiden Laserstrahlen horizontal leicht gegeneinander verschoben. In Wirklichkeit laufen beide Strahlen übereinander.

## Foto der UHV-Apparatur

Von der oben beschriebenen Einkopplungsstrecke werden die Laserpulse auf die Probe in der Analysekammer fokussiert, die sich im unteren Teil der UHV-Apparatur (Abbildung A7) befindet. Eine weitergehende Beschreibung der Komponenten der Apparatur wurde bereits in Kapitel 4.2 gegeben.



**Abbildung A7:** Foto der UHV-Apparatur mit Kennzeichnung der wichtigsten Komponenten. Im Hintergrund befindet sich das Lasersystem. Die Einkopplung der Laserpulse ist zwischen Lasertisch und Analysekammer montiert. Luftentfeuchter im Bild oben rechts sorgen für eine konstante Luftfeuchtigkeit zur Stabilisierung des Lasers.

## Anhang B: Charakterisierung des Analysators

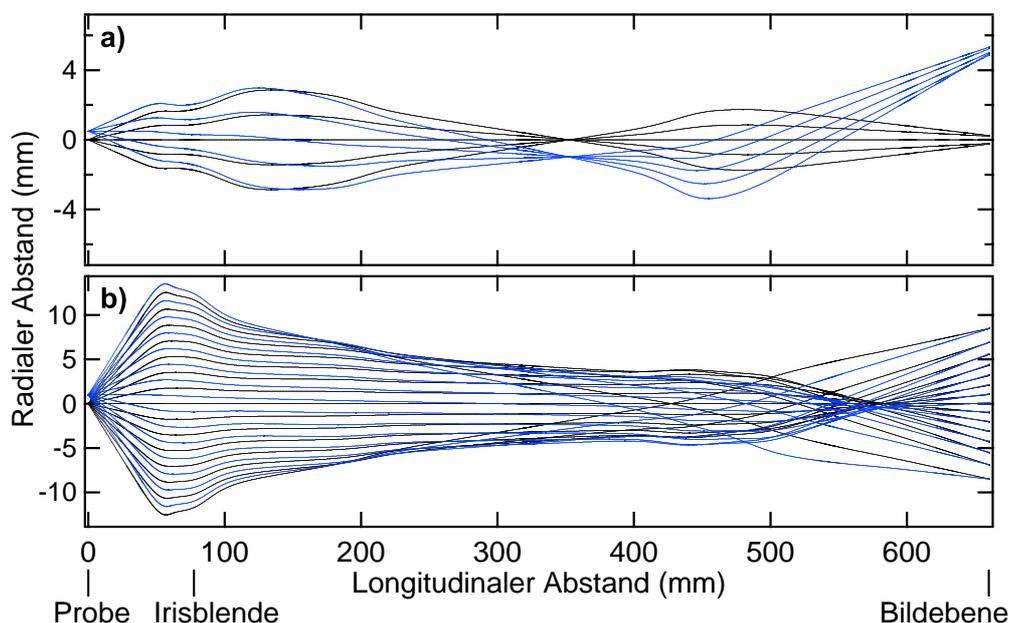
Die wesentlichen Punkte zum Aufbau des Phoibos mit 2D-CCD-Detektor wurden bereits in Kapitel 4.2.2 angeführt. An dieser Stelle werden noch einige weitere interessante Aspekte folgen. Im Verlauf dieses Anhangs werden die Linearität, die Abbildungseigenschaften des Linsensystems und die Energieauflösung des Analysators diskutiert. Auch die neu entwickelte Datenerfassung wird genauer beschrieben.

### Linsenmodi des Phoibos

Die Möglichkeit zur winkeltreuen Darstellung emittierter Elektronen als  $E(\varphi)$ -Bild wird durch die Verwendung des Linsensystems in Kombination mit der Hemisphäre und einem 2D-CCD-Detektor geschaffen. Durch Anlegen verschiedener Spannungen an eine Anordnung von zehn Elektronenlinsen lassen sich mehrere verschiedene Linsenmodi realisieren. In Abbildung B1 sind die gerechneten, radialsymmetrischen Elektronentrajektorien für zwei dieser Modi dargestellt. Werden Elektronen von verschiedenen Positionen der Probe emittiert (schwarze und blaue Linien), führt die ortsauflösende und vergrößernde Linseneinstellung *high magnification 2* (starke Vergrößerung, HM2) zu einer Abbildung der Austrittsorte der Elektronen in einem vergrößerten Bereich in der Bildebene (Abbildung B1a). Im *wide angle mode* (breiter Winkelmodus, WAM) dagegen werden Elektronen vom Linsensystem so auf die Bildebene abgebildet, dass die von verschiedenen Stellen der Probe aber unter gleichem Winkel emittierten Elektronen die Bildebene in einem Punkt erreichen (Abbildung B1b). Eine winkeltreue Abbildung mit einem breiten Winkelbereich von  $\pm 13^\circ$  im WAM-Modus wird so in einer einzigen Messung zugänglich. Die Irisblende an der bezeichneten Position im Linsensystem ermöglicht das Ausblenden achsenferner Elektronen bei gleichzeitiger Verringerung des Akzeptanzwinkels und Unterdrückung von gestreuten Elektronen.

### Charakterisierung des Phoibos mit 2D-Detektor

Die UHV-Apparatur mit dem Phoibos 100 als Elektronenspektrometer wurde in dieser Arbeit aufgebaut und in Betrieb genommen. Vor Beginn der Messungen wurden einige Eigenschaften des 2D-CCD-Detektors überprüft. Dazu werden im Folgenden 2PPE-Messungen an dem Shockley-artigen Oberflächenzustand  $n = 0$  und den ersten beiden



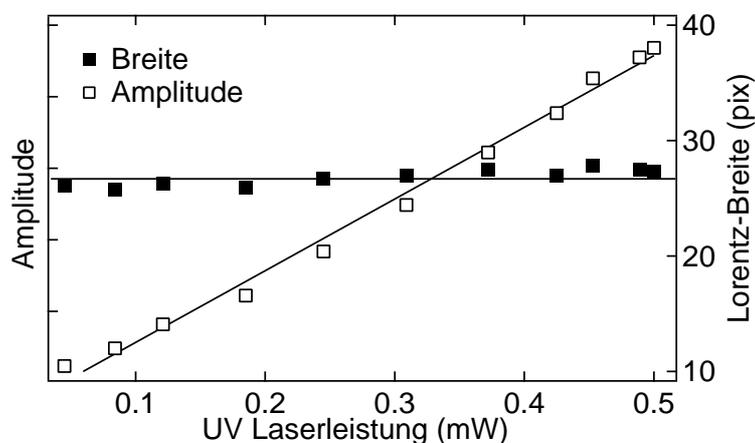
**Abbildung B1:** Berechnete Elektronentrajektorien des **a)** HM2- und des **b)** WAM-Modus. Elektronen verlassen die Probe an der Position 0 mm, passieren anschließend die Irisblende und erreichen nach 650 mm die Bildebene, den Eintrittspalt des Halbkugelanalysators (erstellt von T. Kunze, Specs GmbH).

Bildpotenzialzuständen  $n = 1$  und  $n = 2$  der Cu(111)-Oberfläche präsentiert, da es sich hierbei um ein bereits sehr gut charakterisiertes System handelt.

### Linearität des Detektors

Zuerst soll der Nachweis der Linearität des detektierten Signals als Funktion der Laserleistung erbracht werden. Die Messungen dazu wurden bei einer UV-Wellenlänge von  $\lambda = 269$  nm durchgeführt, die in etwa der Resonanz zwischen den Zuständen  $n = 0$  und  $n = 1$  bei  $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht. In Abbildung B2 sind die Signalintensität und die Linienbreite des Zustandes als Funktion der UV-Laserleistung aufgetragen, die mit einer Photodiode in Reflexion gemessen wurde. Die Leistung des IR-Strahls von 2.5 mW bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 795$  nm sowie die Aufnahmedauer und sonstige Parameter wurden bei allen Messungen konstant gehalten. Es bleibt festzustellen, dass die Höhe des Signals im gesamten untersuchten Bereich linear mit der Laserleistung zusammenhängt. Das entspricht einer linearen Umsetzung von einfallenden Elektronen auf die MCPs in Helligkeitswerte auf dem CCD-Chip. Die Lorentz-Breite der Resonanz bleibt ebenfalls konstant.

Eine weitere Überprüfung betrifft die Linearität des Detektors in Bezug auf Position und Intensität eines gemessenen Beitrages als Funktion der zentralen kinetischen Energie  $E_{\text{kin},0}$ . Dazu werden Messungen bei einer UV-Wellenlänge von  $\lambda = 259$  nm im LAD-Modus mit einer Passenergie von  $E_{\text{Pass}} = 15$  eV durchgeführt. Hält man die Passenergie fest und variiert lediglich  $E_{\text{kin},0}$ , schiebt das gesamte Spektrum auf dem



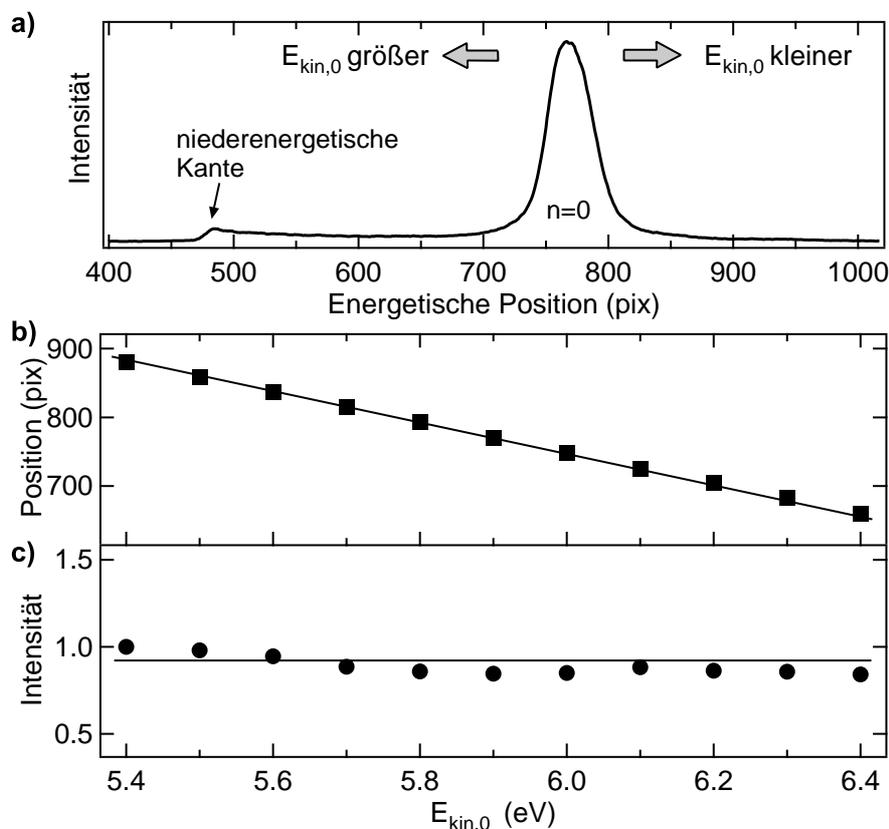
**Abbildung B2:** Überprüfung der Linearität des Detektors anhand von 2PPE-Messungen auf Cu(111). Gemessen wurde die Höhe und Breite des Signals der Resonanz zwischen den Oberflächenzuständen  $n = 0$  und  $n = 1$  als Funktion der Laserleistung. Maximale Fehlergrenzen liegen innerhalb der Symbolgrößen.

CCD-Detektor, wie in Abbildung B3a angedeutet. Auf diese Weise kann festgestellt werden, wie sich die Intensität eines Beitrages bezüglich der Position auf dem Detektor verhält, und ob die Position des Beitrages linear mit der eingestellten kinetischen Energie verläuft.

In Abbildung B3b ist die Position des Signals vom  $n = 0$ -Zustand auf dem Detektor in Abhängigkeit der eingestellten kinetischen Energie  $E_{\text{kin},0}$  gezeigt. Wie erwartet besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Position in energiedispersiver Richtung und eingestellter Energie über den gesamten getesteten Bereich des Detektors. Die Intensität als Funktion der Position auf dem Detektorschirm zeigt jedoch leichte Schwankungen. Die maximale Abweichung beträgt 15 % zwischen der Intensität bei 5.4 eV und 6.4 eV. Die hohe Abweichung tritt am hochenergetischen Rand des Detektors auf. Im mittleren Energiebereich zwischen 5.7 eV und 6.4 eV liegt die maximale Abweichung lediglich bei 4 %. Die Entstehung dieser Schwankungen kann verschiedene Ursachen haben. Unter der Annahme defektfreier MCPs sollte der Beitrag des Detektors sehr gering sein. Der Analysatorbeitrag würde ebenfalls wegfallen, wenn man das integrale Profil über alle Winkel betrachtet. Da die EDCs jedoch nur in einem eingeschränkten Winkelbereich erstellt werden, lässt sich ein Beitrag der Hemisphäre nicht ausschließen. Nach Angaben der Firma *Specs GmbH* kann der erwartete Transmissionsverlauf als Funktion der kinetischen Energie nur auf der Grundlage von elektronenoptischen Simulationen berechnet werden. Bei den durchgeführten Messungen dieser Arbeit wurde deshalb darauf geachtet, dass sich das detektierte Signal möglichst im mittleren Energiebereich des Detektors befindet. Die in diesem Bereich beobachtete Abweichung der Intensität um 4 % muss in der Auswertung als Fehlerquelle berücksichtigt werden.

## Energieauflösung

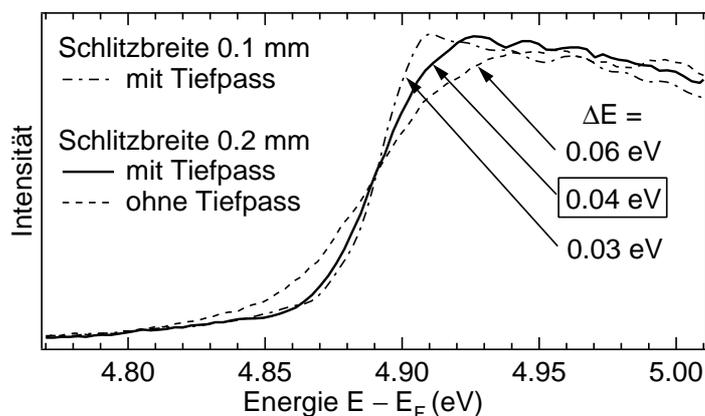
Die Energieauflösung des Analysators hängt, wie in Kapitel 4.2.2 besprochen, von mehreren Faktoren ab. Um die Auflösung in den Experimenten dieser Arbeit zu bestimmen, kann der Anstieg der niederenergetischen Kante eines Spektrums genutzt werden. Sie entspricht der Vakuumkante  $E_{\text{Vak}}$  und zeigt damit Elektronen, die gera-



**Abbildung B3:** a) 2PPE-Spektrum der Cu(111)-Oberfläche in normaler Emission. Die Pfeile deuten die Richtung der Verschiebung des Spektrums bei Variation von  $E_{\text{kin},0}$  an. b) Position des  $n = 0$ -Zustandes auf dem CCD-Chip als Funktion der eingestellten kinetischen Energie. c) Normierte Intensität des Shockley-Zustandes als Funktion der eingestellten Energie  $E_{\text{kin},0}$ . Maximale Fehlergrenzen liegen jeweils innerhalb der Symbolgrößen.

de genügend Energie besitzen, um die Probe zu verlassen. Sofern Austrittsarbeitshomogenitäten der Probe ausgeschlossen werden können, sollte der Anstieg daher prinzipiell unendlich steil sein. Aufgrund der endlichen Auflösung des Analysators ist im Experiment allerdings eine Verbreiterung dieser Kante zu beobachten, aus der sich direkt die Analysatorauflösung bestimmen lässt. Nach Gleichung (4.2) wird sich die Energieauflösung mit kleiner werdender Schlitzbreite verbessern, was anhand der gezeigten Kurven in Abbildung B4 zu erkennen ist. Zugunsten einer höheren Elektronentransmission bei mittleren Größen der Schlitzöffnung wird auf die maximal erreichbare Energieauflösung von  $\Delta E = 0.03$  eV verzichtet.

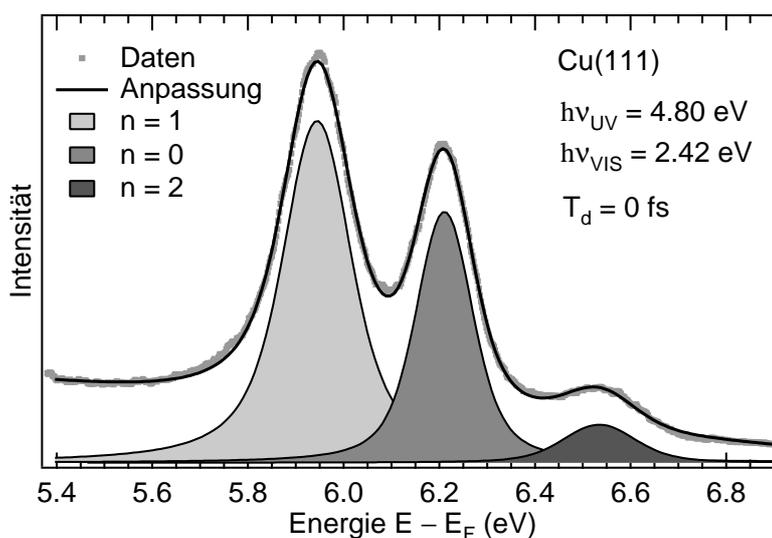
Ein weiterer, noch nicht diskutierter Einfluss auf die Energieauflösung sind Störsignale aus den Versorgungsleitungen der Probe. Um diese herauszufiltern, wurde bei den Messungen ein Tiefpass mit einer Zeitkonstanten von 16 Hz am Massekabel der Probe eingesetzt. Der positive Einfluss der Entstörung ist ebenfalls gut zu erkennen und erhöht die Energieauflösung bei 0.2 mm Schlitzbreite um mehr als 0.02 eV. Mit typischen kinetischen Energien von 1 - 2 eV, einer Passenergie von 5 - 15 eV und ei-



**Abbildung B4:** Energieauflösung des Analysators für verschiedene Breiten des Eintrittspaltes. Die Passenergie beträgt  $E_{\text{Pass}} = 11$  eV. Typische Werte der Energieauflösung liegen bei  $\Delta E = 0.04$  eV, der maximal erreichbare Wert ist  $\Delta E = 0.03$  eV bei einer Schlitzöffnung von 0.1 mm und Verwendung des Tiefpassfilters.

ner Schlitzöffnung von 0.2 mm beträgt die typische Energieauflösung im Experiment  $\Delta E \approx 0.04$  eV.

In der Datenerfassungssoftware des Phoibos ist die Möglichkeit gegeben, die Austrittsarbeit des Analysators  $\Phi_A$  einzustellen und damit das angezeigte Energiespektrum direkt auf die Fermi-Energie der Probe zu beziehen. Aus der energetischen Position der linken Flanke in einem Spektrum kann dann bei korrekt eingestelltem  $\Phi_A$  direkt die Austrittsarbeit der untersuchten Probe abgelesen werden. Da die Austrittsarbeit empfindlich von der Reinheit der Probenoberfläche abhängt, kann vor und während der Experimente eine mögliche Kontamination überwacht werden. Die genaue Bestimmung von  $\Phi_A$  erfolgt aus gemessenen 2PPE-Spektren auf Cu(111) (Abbildungen B4 und B5).  $\Phi_A$  wird so eingestellt, dass die niederenergetische Kante der Spektren bei den bekannten Literaturwerten der Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche  $\Phi_{\text{Cu}(111)} = 4.89$  eV positioniert ist. Als weitere Maßnahme zur Überprüfung von  $\Phi_A$  wurde schrittweise eine Gegenspannung zwischen Probe und Analysator angelegt, bis



**Abbildung B5:** 2PPE-Spektrum der Cu(111)-Oberfläche in senkrechter Emission und für zeitlich koinzidente Laserpulse. Alle drei Oberflächenzustände können durch symmetrische Voigt-Beiträge beschrieben werden und zeigen die aus der Literatur erwarteten Bindungsenergien.

die Abrisskante des Spektrums nicht mehr detektiert werden konnte. Die Austrittsarbeit der Probe minus der angelegten Spannung bestätigte den zuvor bestimmten Wert von  $\Phi_A$ .

Nicht nur die Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche sondern auch die Bindungsenergien der Oberflächenzustände sind sehr genau bekannt und können als Referenz zur Überprüfung des Analysator genutzt werden. Zu deren Bestimmung wurde das Spektrum in Abbildung B5 mit einer Kombination aus Exponentialfunktion, drei Voigt-Profilen und einer Fermi-Funktion angepasst. Die daraus gewonnenen Bindungsenergien sind in Tabelle B1 zusammengefasst und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturwerten.

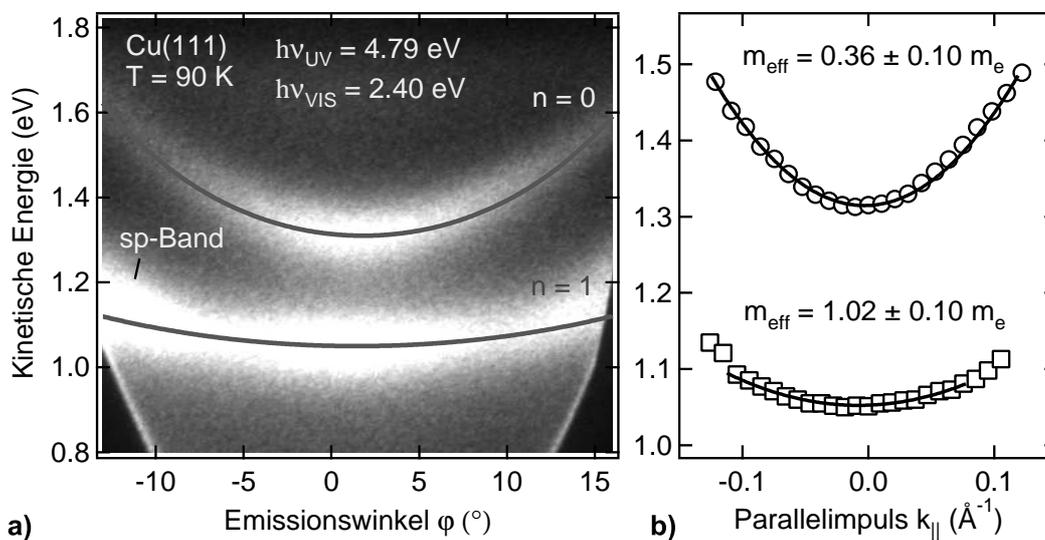
	diese Arbeit	Literaturwert	Quelle
$\Phi_{Cu(111)}$	$4.89 \pm 0.04$	$4.88 \pm 0.05$ ( $4.89 \pm 0.05$ )	[Kub88],[Wo197]
$E_{B, n=0}$	$0.39 \pm 0.04$	$0.389 \pm 0.005$	[Kev83]
$E_{B, n=1}$	$0.85 \pm 0.04$	$0.83 \pm 0.05$	[Fau94],[Kub88]
$E_{B, n=2}$	$0.23 \pm 0.04$	$0.25 \pm 0.05$	[Fau94],[Kub88]

**Tabelle B1:** Vergleich der ermittelten Austrittsarbeit und Bindungsenergien auf Cu(111) mit Literaturwerten in eV. Die Bindungsenergie des  $n = 0$ -Zustandes bezieht sich auf das Fermi-Niveau. Die Bindungsenergien der Bildpotenzialzustände beziehen sich auf die Vakuumkante.

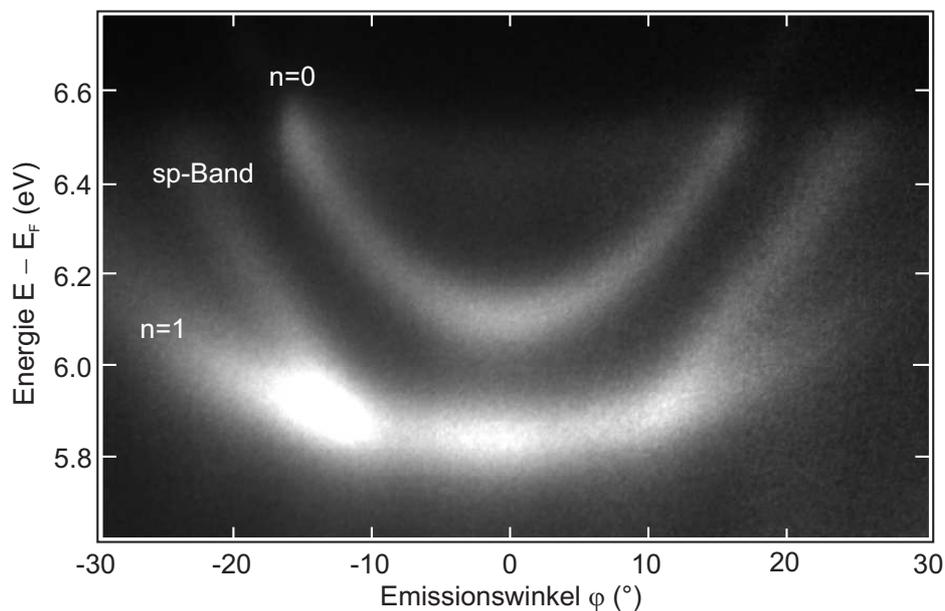
## Abbildungseigenschaften des Linsensystems

Neben der Linearität in energiedispersiver Richtung wurden auch die winkeldispersiven Abbildungseigenschaften des Linsensystem überprüft. Eine Möglichkeit dafür bietet die Reproduktion der bekannten Dispersionen des  $n = 0$ - und des  $n = 1$ -Zustandes auf Cu(111). Reinert *et al.* geben die effektive Masse für den  $n = 0$ -Oberflächenzustand mit  $m_{\text{eff}} = 0.412 m_e$  an [Rei01]. Für den  $n = 1$ -Bildpotenzialzustand ist ein Wert von  $m_{\text{eff}} = 1.0 \pm 0.1 m_e$  zu finden [Fau95]. Zur Bestimmung der effektiven Massen in der vorliegenden Arbeit wird ein  $E(\varphi)$ -Bild im WAM-Modus aufgenommen, in  $E(k_{\parallel})$  umgerechnet und eine Dispersionsparabel an die Messung angepasst (Abbildung B6). Die besten Anpassungen ergeben effektive Massen von  $m_{\text{eff}} = 0.36 \pm 0.10 m_e$  und  $m_{\text{eff}} = 1.02 \pm 0.10 m_e$  für den  $n = 0$ - beziehungsweise  $n = 1$ -Zustand. Für den Bildpotenzialzustand wird der Literaturwert sehr gut bestätigt. Die zu kleine effektive Masse des  $n = 0$ -Zustandes wird möglicherweise durch den nahezu linearen Verlauf der Parabel bei hohen  $k_{\parallel}$ -Werten hervorgerufen. Die Ursache ist unklar, wurde aber in Experimenten in der AG Höfer aus Marburg ebenfalls beobachtet (Poster USD6-Konferenz, 2008).

Eine eindrucksvolle Demonstration der Möglichkeiten des Phoibos mit 2D-CCD-Detektor gibt Abbildung B7. Durch Drehung der Probe wird ein erweiterter Winkelbereich zugänglich gemacht und in einer Bandstrukturkarte (*bandmap*) zusammengefügt.



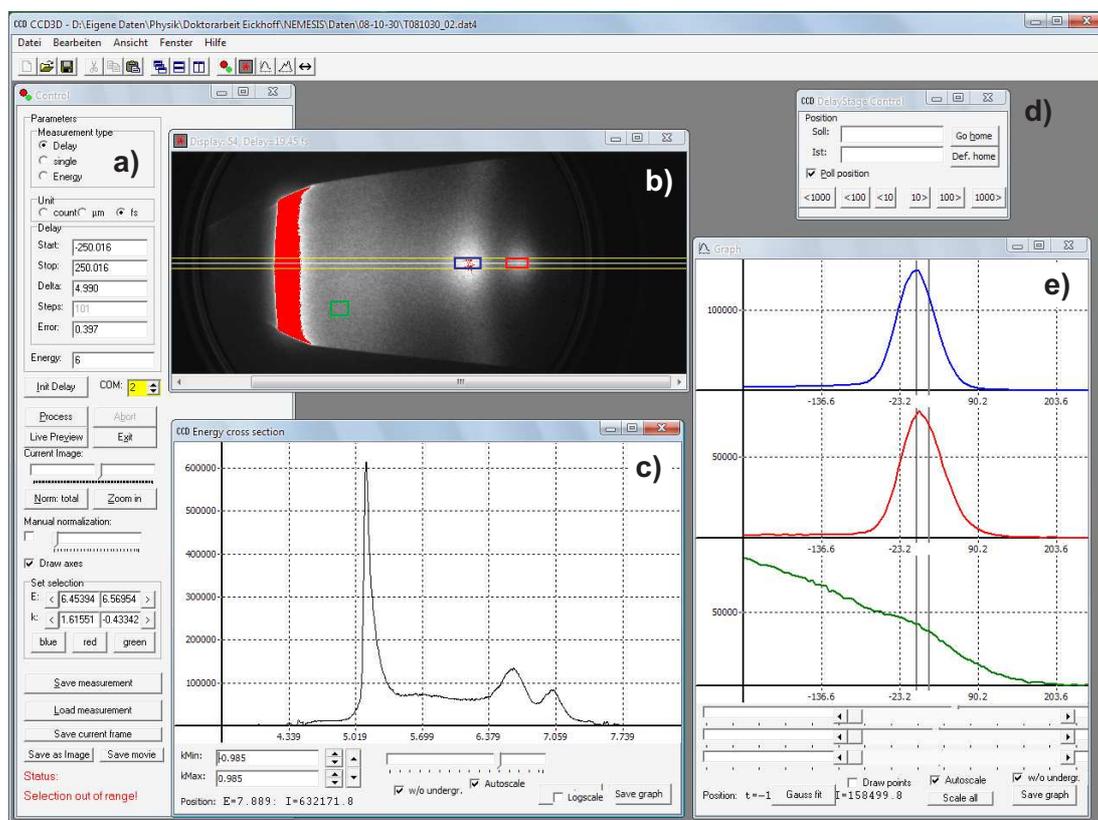
**Abbildung B6:** Dispersion des  $n = 0$ - und  $n = 1$ -Zustandes auf Cu(111). **a)** Kinetische Energie als Funktion des Emissionswinkels. **b)** Kinetische Energie der Maxima als Funktion von  $k_{||}$ . Die Umrechnung des Emissionswinkels erfolgt nach Gleichung (3.2). Die parabolische Anpassung der Daten (Kurven) ergibt die effektiven Massen. Die Fehler liegen jeweils innerhalb der Symbolgröße.



**Abbildung B7:** Dispersion des  $n = 0$ - und  $n = 1$ -Zustandes auf Cu(111). Mit Drehung der Probe ist ein erweiterter Winkelbereich zugänglich. Durch Zusammenfügen der Bilder erhält man die gezeigte Bandstrukturkarte.

## Datenerfassung

Die Neuentwicklung der Datenerfassung war ein zentraler Teil des apparativen Aufbaus. Sie entstand aus einer Kooperation mit Sebastian John, seinerzeit Physikstudent an der FU Berlin. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 beschrieben, erschließt die Software „CCD3D“ die dritte Dimension in Form des Zeitversatzes zwischen den beiden Laserpulsen. Abwechselndes Fahren der Verzögerungsstrecke in einem angegebenen Zeitfenster und Aufnahme der zweidimensionalen  $E(\varphi)$ -Datensätze über die Herstellersoftware des Phoibos ergeben einen dreidimensionalen Datensatz. Das folgende Bildschirmfoto des Programms „CCD3D“ gibt einen Eindruck der Software.



**Abbildung B8:** Bildschirmfoto der Datenerfassungssoftware „CCD3D“. **a)** Kontrolleinheit zur Eingabe der Messparameter. Über Schieberegler können die Helligkeit des aktuellen Bildes variiert und die 2D-Bilder als Funktion der Zeit verfahren werden. **b)** Übertragenes Kamerabild vom Programm „CCDAcquire“. **c)** EDC im Bereich der beiden gelben Linien aus (b). Optionale Skalierung, Untergrundabzug und logarithmische Darstellung erhöhen die Lesbarkeit der angezeigten Daten. **d)** Manuelle Steuerungseinheit der Verzögerungsstrecke. **e)** Fenster zur Darstellung der Korrelationskurven. Die Intensitäten aus drei frei wählbaren Bereichen (farbige Rechtecke in (b)) werden als Funktion des Zeitversatzes dargestellt.

# Anhang C: Weiterführende Rechnungen und Messungen auf Si(001)

## Bestimmung der Fermi-Energie von Silizium

In Halbleitern ist die Position des Fermi-Niveaus sowohl dotierungs- als auch temperaturabhängig. Befindet sich die Fermi-Energie im intrinsischen Halbleiter genau zwischen Valenz- und Leitungsband, wandert es mit steigender n-Dotierung in Richtung Leitungsband und für p-dotierte Proben in Richtung Valenzbandkante. Die Berechnung der Lage des Fermi-Niveaus für einen p-dotierten Halbleiter ist analytisch nur mit gewissen Näherungen möglich [Kir74]. Numerisch lässt sich die Lage jedoch durch Lösen der Neutralitätsbedingung exakt bestimmen [Sze81]

$$N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right) + N_A \frac{1}{1 + 4 \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)} = N_V \exp\left(-\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right). \quad (\text{C1})$$

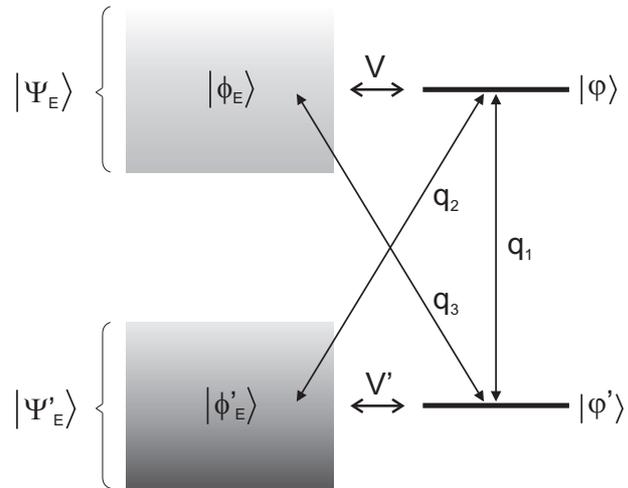
Mit  $k_B$  und  $T$  sind die Boltzmann-Konstante und die Temperatur gemeint.  $E_A$  bezeichnet die energetische Position des Akzeptorniveaus, welches für Bor 0.045 eV oberhalb des Valenzbandmaximums lokalisiert ist [Sze81]. Die energetische Position der Valenzbandkante  $E_V$  ist identisch null und die des Leitungsbandminimums  $E_C$  entspricht der temperaturabhängigen Größe der Bandlücke

$$E_g = 1.17 - \left(\frac{4.37 \cdot 10^{-4} \cdot T^2}{T + 636}\right). \quad (\text{C2})$$

$N_A$ ,  $N_V$  und  $N_C$  sind die Konzentrationen an Akzeptoren beziehungsweise die Ladungsträgerkonzentration im Valenz- und Leitungsband. Letztere sind temperaturabhängig und berechnen sich durch Einsetzen der effektiven Löcher- beziehungsweise Elektronenmasse und der Anzahl der Energieminima von Si. Laut Hersteller besitzen die verwendeten p-dotierten Silizium-Wafer einen spezifischen Widerstand von 6.25  $\Omega\text{cm}$  und damit eine Dotierung von  $N_A = 2.2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Daraus ergibt sich die Lage des Fermi-Niveaus bei Raumtemperatur zu 0.22 eV. Um den recht genau bestimmten Wert der Ionisierungsenergie  $\chi = 5.40 \text{ eV}$  aus der Literatur zu erhalten [Wei04, Wei05], wird jedoch ein Fermi-Niveau bei 0.29 eV benötigt. Das gelingt mit

einer geringeren Dotierungskonzentration<sup>1</sup> von  $N_A = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  und liefert die Werte  $E_F(300\text{K}) = 0.29 \text{ eV}$  und  $E_F(90\text{K}) = 0.07 \text{ eV}$ .

## Analytische Lösung des zweidimensionalen Fano-Effektes



**Abbildung C1:** Modell zur analytischen Berechnung des erweiterten Fano-Effektes mit Kopplung im Anfangs- und Zwischenzustand.

Zur analytischen Lösung des Fano-Effektes mit Wechselwirkung  $V$  im Anfangs- und Zwischenzustand kann analog zu Referenz [Fan61] verfahren werden. Das zugrunde liegende Modell ist in Abbildung C1 dargestellt. Zunächst werden die gemischten Zustände  $|\Psi_E\rangle$  aus diskretem Zustand  $|\varphi\rangle$  und Kontinuum  $|\phi_E\rangle$  definiert

$$|\Psi_E\rangle = \frac{\sin \Delta}{\pi V} |\Sigma_E\rangle + \cos \Delta |\phi_E\rangle \quad (\text{C3})$$

$$|\Psi'_E\rangle = \frac{\sin \Delta'}{\pi V'} |\Sigma'_E\rangle + \cos \Delta' |\phi'_E\rangle . \quad (\text{C4})$$

Dabei ist  $|\Sigma_E\rangle$  der diskrete Zustand  $|\varphi\rangle$  mit einer Beimischung aus Kontinuumszuständen  $|\phi_E\rangle$ , analog zu Gleichung (3.26). Das Verhältnis der Betragsquadrate der Übergangswahrscheinlichkeiten ist demnach

<sup>1</sup>Beim Wachstum von Einkristallen kann es zu einem Konzentrationsgradienten in der Dotierung zwischen dem Zentrum und den Randbereichen der Kristalle kommen. Mit dieser momentan naheliegendsten Annahme kann die gefundene Diskrepanz erklärt werden.

$$\begin{aligned}
& \frac{|\langle \Psi_E | T | \Psi'_E \rangle|^2}{|\langle \phi_E | T | \phi'_E \rangle|^2} \\
= & \frac{|\langle \phi_E | \cos \Delta T \cos \Delta' | \phi'_E \rangle + \langle \Sigma_E | \frac{\sin \Delta}{\pi V} T \frac{\sin \Delta'}{\pi V'} | \Sigma'_E \rangle + \langle \Sigma_E | \frac{\sin \Delta}{\pi V} T \cos \Delta' | \phi'_E \rangle|}{|\langle \phi_E | T | \phi'_E \rangle|^2} \\
& + \frac{|\langle \phi_E | \cos \Delta T \frac{\sin \Delta'}{\pi V'} | \Sigma'_E \rangle|^2}{|\langle \phi_E | T | \phi'_E \rangle|^2} \\
\stackrel{/ \sin}{=} & \frac{|\cot \Delta \cot \Delta' \langle \phi_E | T | \phi'_E \rangle + \frac{1}{\pi^2 V V'} \langle \Sigma_E | T | \Sigma'_E \rangle + \cot \Delta' \frac{1}{\pi V} \langle \Sigma_E | T | \phi'_E \rangle|}{\frac{1}{\sin^2 \Delta} \frac{1}{\sin^2 \Delta'} |\langle \phi_E | T | \phi'_E \rangle|^2} \\
& + \frac{\cot \Delta \frac{1}{\pi V'} |\langle \phi_E | T | \Sigma'_E \rangle|^2}{\frac{1}{\sin^2 \Delta} \frac{1}{\sin^2 \Delta'} |\langle \phi_E | T | \phi'_E \rangle|^2} \\
= & \frac{|\cot \Delta \cot \Delta' + q_1 + \cot \Delta q_2 + \cot \Delta' q_3|^2}{(\cot^2 \Delta + 1) (\cot^2 \Delta' + 1)} \\
= & \frac{(\epsilon_1 \epsilon_i + q_1 + \epsilon_1 q_2 + \epsilon_i q_3)^2}{(\epsilon_1^2 + 1) (\epsilon_i^2 + 1)}
\end{aligned} \tag{C5}$$

Von Zeile 2 nach 3 wird die Identität  $\frac{1}{\sin^2 \Delta} = \cot^2 \Delta + 1$  verwendet. Von Zeile 3 nach 4 wird durch  $|\langle \phi_E | T | \phi'_E \rangle|^2$  dividiert. Das entspricht der Normierung der Übergangswahrscheinlichkeiten auf die Übergangswahrscheinlichkeit der Volumenzustände. Weiterhin wird die bekannte Definition des Fano-Parameters (siehe Gleichung (3.28))

$$q = \frac{\langle X | T | Y \rangle}{\pi V \langle \phi_E | T | \phi'_E \rangle} \tag{C6}$$

ausgenutzt. Abschließend wird die Definition  $\cot^2 \Delta = \epsilon$  zwischen Zeile 4 und 5 angewendet. Das Ergebnis aus Gleichung (C5) beschreibt den Fano-Effekt bei Existenz von zwei entarteten Zuständen. Die Fano-Parameter  $q_1$ ,  $q_2$  und  $q_3$  beziehen sich dabei in der Reihenfolge auf die Übergänge zwischen den diskreten Zuständen, zwischen Anfangskontinuum und diskretem Zwischenzustand und zwischen diskretem Anfangszustand und Zwischenkontinuum.

## Optische Bloch-Gleichungen mit Kopplung V

In Kapitel 3.4 wurde die um eine Kopplung  $V$  erweiterte Liouville-von Neumann-Gleichung vorgestellt. Die mathematisch korrekte Herangehensweise zur numeri-

schen Berechnung der energie- und zeitaufgelösten 2PPE-Spektren besteht in der Lösung der verallgemeinerten Lindblad-Gleichung

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{kl} &= -\frac{i}{\hbar} [H_0 + H_L + V_k, \rho]_{kl} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( 2a_{kl}\rho_{kl}a_{kl}^\dagger - a_{kl}^\dagger a_{kl}\rho_{kl} - \rho_{kl}a_{kl}^\dagger a_{kl} \right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} [H_0 + H_L + V_k, \rho]_{kl} - (\Gamma_{kl}\mathbb{1} + \mathbb{1}\Gamma_{kl}) \star \rho_{kl} + 2\Gamma_{kl}\text{diag}(\rho_{kl}).\end{aligned}\quad (\text{C7})$$

Das Symbol  $\star$  meint die elementweise Multiplikation der Matrizen. In der Matrix  $\text{diag}(\rho_{kl})$  sind nur die Diagonalelemente der Dichtematrix  $\rho_{kl}$  zu finden.

Die Software zur Lösung dieser Gleichung beinhaltet eine Eingabemaske, die grundlegend aus zwei Matrizen besteht. Die erste beschreibt den gesamten Hamilton-Operator  $H = H_0 + H_L + V_k$  und hat ausgeschrieben folgende Form

$$H = \begin{pmatrix} i & V_{ib_{i1}} & V_{ib_{i2}} & \dots & 0 & p_{in}^a & p_{ib_n}^a & p_{ib_n}^a & \dots & 0 \\ V_{ib_{i1}} & b_{i1} & & & 0 & p_{b_{i1}}^a & & & & \\ V_{ib_{i2}} & & b_{i2} & & 0 & p_{b_{i2}}^a & & & & \\ \vdots & & & \ddots & 0 & \vdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ p_{in}^a & p_{b_{i1}}^a & p_{b_{i2}}^a & \dots & 0 & n & V_{nb_{n1}} & V_{nb_{n2}} & \dots & p_{nf}^b \\ p_{ib_n}^a & & & & 0 & V_{nb_{n1}} & b_{n1} & & & p_{b_{nf}}^b \\ p_{ib_n}^a & & & & 0 & V_{nb_{n2}} & & b_{n2} & & p_{b_{nf}}^b \\ \vdots & & & & 0 & \vdots & & & \ddots & \vdots \\ 0 & & & & 0 & p_{nf}^b & p_{b_{nf}}^b & p_{b_{nf}}^b & \dots & f \end{pmatrix}. \quad (\text{C8})$$

Dabei wirkt der Kopplungsparameter  $V_k$  zwischen den Zuständen und hat eine Umverteilung von Elektronen über elastische Streuprozesse zur Folge.  $V_{ib_{i1}}$  zum Beispiel koppelt Zustand  $|i\rangle$  mit dem ersten Volumenzustand  $|b_{i1}\rangle$  des Quasi-Kontinuums der Anfangszustände. Die zweite Matrix erlaubt die Eingabe inelastischer Zerfallskanäle und Dephasierungsraten. Um die Identität beider Zeilen in Gleichung (C7) zu garantieren, muss diese Zerfalls- und Dephasierungsmatrix folgende Form besitzen

$$\Gamma_{kl} = \begin{pmatrix} \Gamma_i^* & & & & & & & & & & \\ & \Gamma_{b_{i1}}^* & & & & & & & & & \\ & & \Gamma_{b_{i2}}^* & & & & & & & & \\ & & & \ddots & & & & & & & \\ & & & & 0 & \Gamma_n & \Gamma_{b_{n1}} & \Gamma_{b_{n2}} & \dots & & \\ & & & & & \Gamma_n^* & & & & & \\ & & & & & & \Gamma_{b_{n1}}^* & & & & \\ & & & & & & & \Gamma_{b_{n2}}^* & & & \\ & & & & & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & & & & \Gamma_f^* \end{pmatrix}. \quad (\text{C9})$$

Die Diagonalelemente geben hier die reine Dephasierung  $\Gamma_k^*$  des Zustandes  $|k\rangle$  an. Zwar tritt Dephasierung definitionsgemäß weiterhin zwischen zwei Zuständen auf,

jedoch kann festgelegt werden, in welchem der beiden Zustände der dephasierende Streuprozess stattfindet. Die Lebensdauer eines Zustandes  $\Gamma_k$  wird jeweils auf dem entsprechenden Nebendiagonalplatz eingetragen. In dem Modell wurde zusätzlich ein „Dunkelzustand“  $|d\rangle$  eingeführt, der keiner Wechselwirkung unterliegt, also auch nicht angeregt oder abgefragt wird. Er dient ausschließlich als Zerfallskanal für angeregte Zwischenzustände mit einer Zerfallsrate  $\Gamma_n$  beziehungsweise  $\Gamma_{b_{nj}}$  auf den Nebendiagonalen.

Die Parameter, die zur Simulation der Optischen Bloch-Gleichungen mit Kopplung  $V$  benutzt wurden (Abbildung 5.55), sind in Tabelle C1 zusammengefasst.

Beschreibung	Bezeichnung	Wert
Pulsdauer Anregung	$\tau_{UV}$	65 fs
Pulsdauer Abfrage	$\tau_{VIS}$	30 fs
Bindungsenergie $n = 1$	$E_1$	660 meV
Bindungsenergie $n = 2$	$E_2$	200 meV
Kopplung $D_{up}$	$V_i$	27 meV
Kopplung $n = 1$	$V_1$	27 meV
Kopplung $n = 2$	$V_2$	16 meV
inelastische Zerfallsrate $n = 1$	$\Gamma_1$	15 meV
inelastische Zerfallsrate $n = 2$	$\Gamma_2$	5 meV
inelastische Zerfallsrate $b_n$	$\Gamma_{b_n}$	600 meV
Dephasierungsraten	$\Gamma_i^*$	5 meV
	$\Gamma_1^*$	10 meV
	$\Gamma_2^*$	7 meV
	$\Gamma_{bi}^*$	5 meV
	$\Gamma_{bn}^*$	5 meV
	Übergangswahrscheinlichkeiten	$D_{up} \rightarrow n = 1$
$D_{up} \rightarrow n = 2$		6
$D_{up} \rightarrow b_n$		6
$b_i \rightarrow n = 1$		2
$b_i \rightarrow n = 2$		1.5
$b_i \rightarrow b_n$		0
$n = 1 \rightarrow f$		10
$n = 2 \rightarrow f$		3.2
$b_n \rightarrow f$	1	

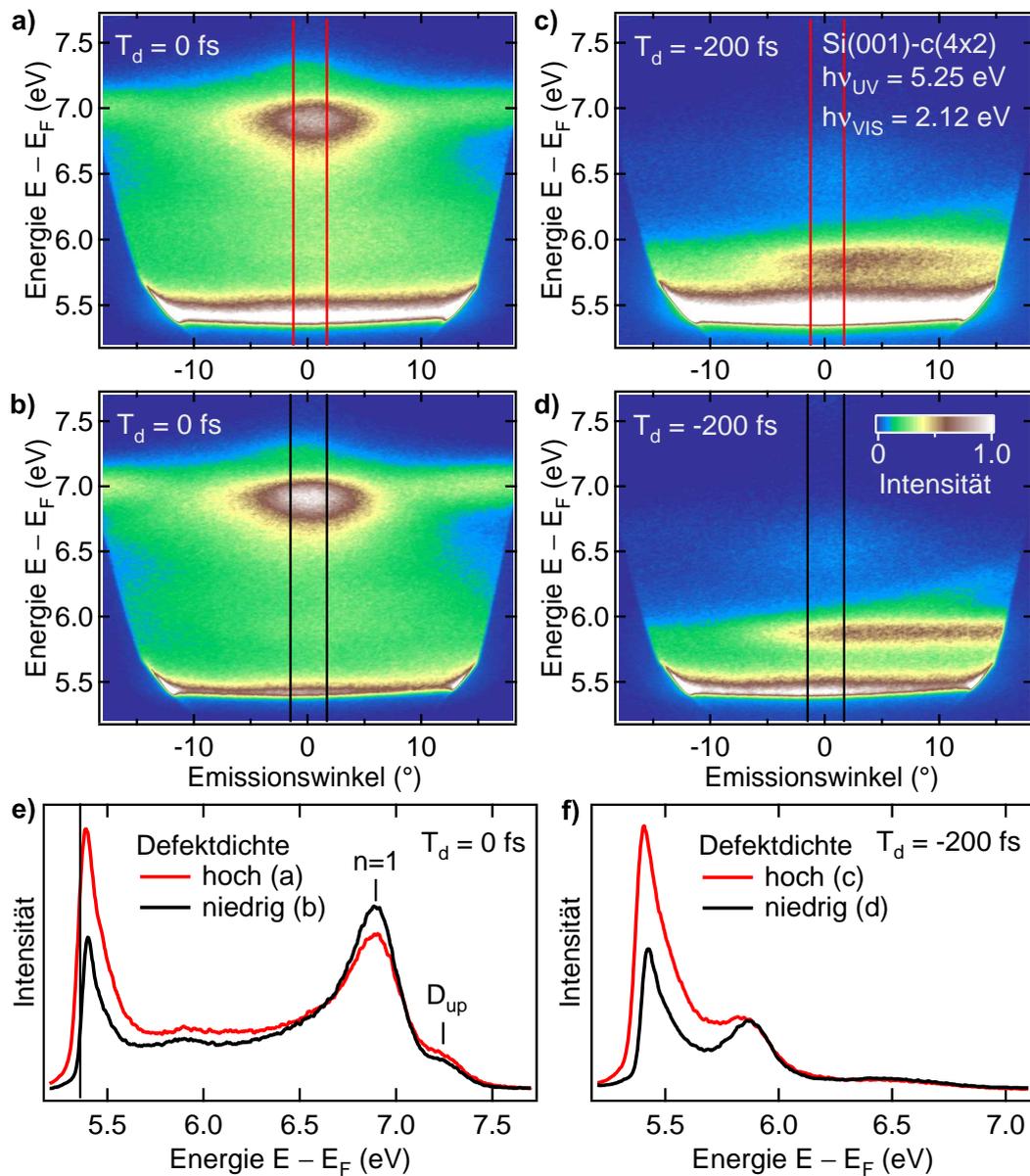
**Tabelle C1:** Parameter der Simulation. Die Volumenzustände  $b_i$  und  $b_n$  werden als Quasi-Kontinuum mit jeweils 21 diskreten Zuständen im Abstand von  $\Delta E = 50$  meV simuliert. Die Pulsform des Lasers wird als Gauß-förmig angenommen.

## Auswirkungen von Defekten auf 2PPE-Spektren

Die Heiz-Prozeduren bei der Präparation der Siliziumproben führen bei Verwendung eines Filaments zu einem leichten Temperaturgradienten auf der Probe. Während in der Probenmitte die erforderlichen Temperaturen in einem ausreichend großen Bereich erreicht werden, fällt die Temperatur zum Probenrand um circa 100 K ab. Das Resultat sind unvollständig präparierte Randbereiche der Proben, die eine lückenhafte Rekonstruktion, fehlende Dimere und eine erhöhte Menge an Restgasatomen aufweisen können. Die Auswirkungen dieser Defekte auf 2PPE-Spektren werden in Abbildung C2 ersichtlich. Während die Intensität der niederenergetischen Kante im gut präparierten Probenbereich gering ist (b)+(d), steigt sie merkbar in schlecht präparierten Bereichen an (a)+(c). Die in Kapitel 5.1 eingeführten *Urbach tails* liefern hierfür eine plausible Begründung.

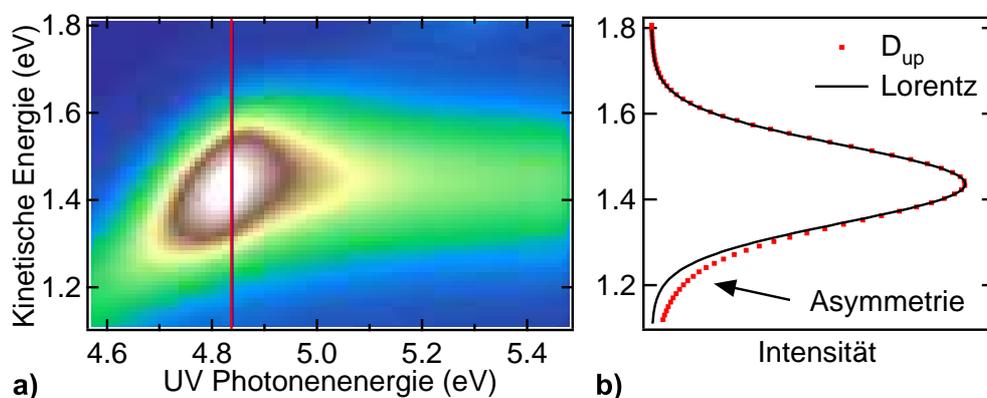
Als Folge einer erhöhten Kontamination mit Restgasatomen kann die niederenergetische Kante zu kleineren kinetischen Energien verschieben, wie in Referenz [Tan08] gezeigt. Gleiches Verhalten ist auch in Abbildung C2e zu beobachten.

Ein weiteres auffälliges Merkmal unvollständig präparierter Probenbereiche sind die Linienbreiten der Oberflächenzustände und -resonanzen. Auf den ersten Blick ist bei negativem Zeitversatz in (c) die erhöhte Breite des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes sichtbar. Eine Anpassung an die EDCs bei  $T_d = 0$  fs ergibt eine Linienbreite von  $0.21 \pm 0.02$  eV beziehungsweise  $0.27 \pm 0.02$  eV für die  $n = 1$ -Bildpotenzialresonanz in den besagten Probenbereichen. Der unbesetzte Oberflächenzustand  $D_{\text{down}}$  weist eine Lorentzbreite von  $0.16 \pm 0.02$  eV für defektarme und  $0.19 \pm 0.02$  eV für defektreiche Bereiche auf. Aufgrund nicht zur Verfügung stehender Messverfahren wie der Rastertunnelmikroskopie können in dieser Arbeit keine qualitativen Zusammenhänge zwischen Defektdichte und Linienbreite genannt werden. Bei der simultanen Untersuchung von Si(111)-Oberflächen mit  $< 0.01$  % Defektdichte und Si(001)-Oberflächen mit 1 % Defektdichte ist ein eindeutiger Zusammenhang zur erhöhten Linienbreite festzustellen und wird auf die Streuung von Elektronen in Oberflächenzuständen mit Defekten zurückgeführt [Ich09]. Die oben genannte beobachtete Linienverbreiterung in der vorliegenden Arbeit in defektreicheren Probenbereichen ist konform mit der temperaturabhängigen Linienverbreiterung in Kapitel 5.4.3. Hier wird die Ähnlichkeit zwischen Defektstreuung und Streuung mit Phononen deutlich.

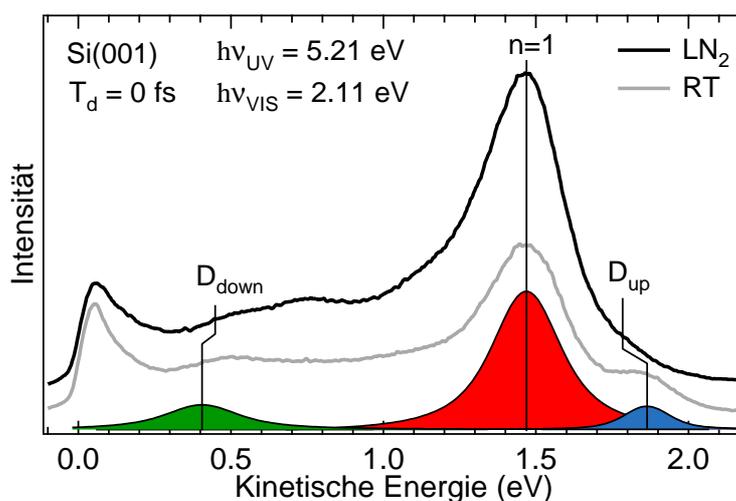


**Abbildung C2:** 2PPE-Messungen in einem Probenbereich mit **a)+b)** niedriger Defektdichte und **c)+d)** in einem Bereich mit hoher Defektdichte. Deutlich ist die gesteigerte Intensität der niederenergetischen Kante, die Verbreiterung und Intensitätserniedrigung der Zustände in Bereichen hoher Defektdichte zu sehen. **e)+f)** EDCs entlang der eingezeichneten Linien.

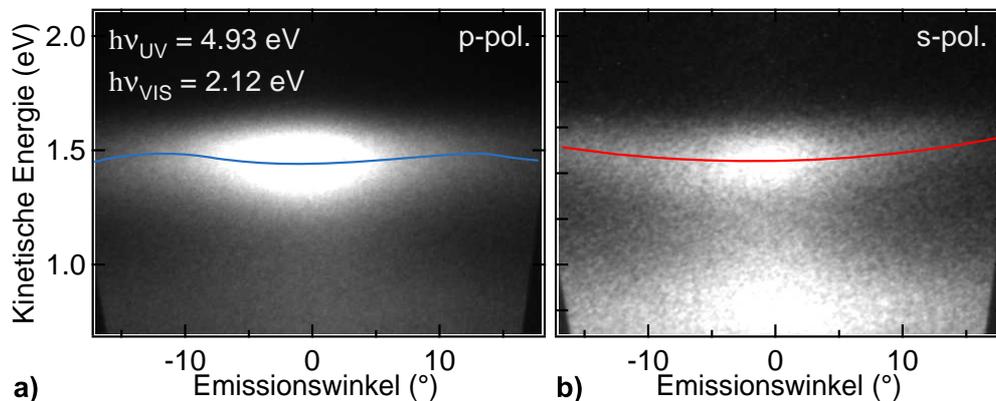
## Weitere Beobachtungen auf Si(001)



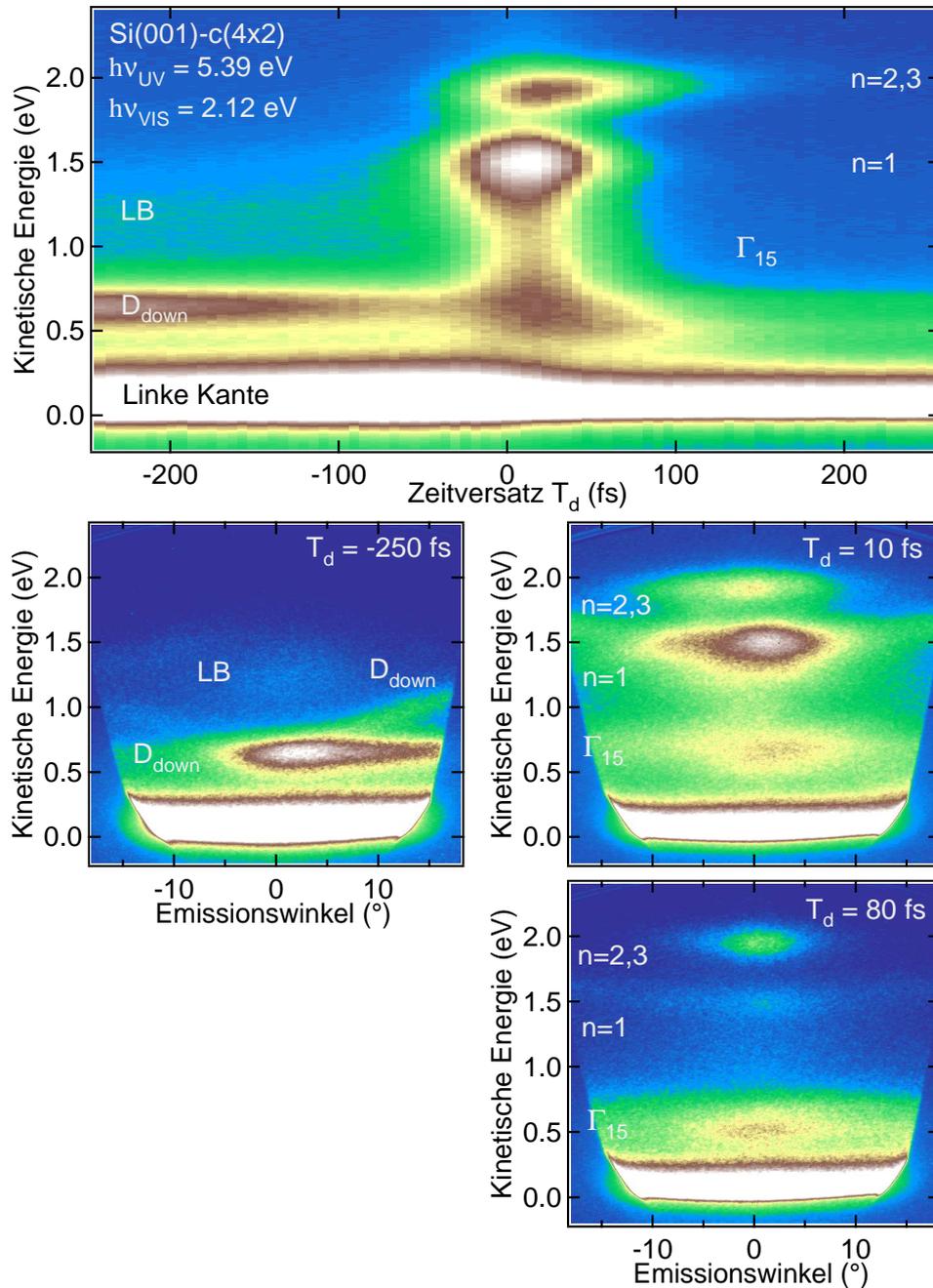
**Abbildung C3:** Asymmetrisches Linienprofil des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes hervorgerufen durch die Fano-artigen Interferenzeffekte. **a)** Ausschnitt aus der numerischen Simulation aus Abbildung 5.55. **b)** Linienprofil des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes entlang der roten Linie in (a). Zum Vergleich ist ein Lorentz-förmiges Profil (schwarze Kurve) gezeigt.



**Abbildung C4:** Temperaturabhängige Bindungsenergie des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes. Diese Messung bei hohen Anregungsenergien zeigt, dass es sich bei dem Zustand, der nach der Resonanz mit  $n = 1$  in den Spektren in senkrechter Emission wieder detektiert wird, tatsächlich um den  $D_{\text{up}}$ -Zustand handelt. Die Abkühlung der Probe ergibt die gleiche Bindungsenergieänderung des  $D_{\text{up}}$ -Zustandes, wie sie bereits in Kapitel 5.2.1 für geringe Anregungsenergien beobachtet wurde. Die Bindungsenergie der ersten Bildpotenzialresonanz bleibt unverändert. Zur besseren Sichtbarkeit wurden beide Kurven auf der Ordinate gegeneinander versetzt.



**Abbildung C5:** Unterdrückung der Anregung der  $n = 1$ -Resonanz aus dem besetzten  $D_{up}$ -Zustand. **a)** Messung mit p-polarisiertem UV-Licht. Eine Mischung aus zwei Zuständen ist in der Dispersion sichtbar (blaue Linie), wie bereits in Kapitel 5.4.1 gezeigt. **b)** Bei der Anregung mit s-polarisiertem Licht ist die Population der  $n = 1$ -Resonanz aus dem  $D_{up}$ -Zustand aufgrund der Auswahlregeln unterdrückt. Die ausschließliche Anregung aus Kontinuumszuständen führt zur Detektion der  $n = 1$ -Resonanz mit der erwarteten effektiven Masse  $m_{\text{eff}} = 1.1 m_e$  (rote Linie).



**Abbildung C6:** Oben: Zeitaufgelöste 2PPE-Messung zum Überblick über die Vielzahl von Prozessen auf der Si(001)-Oberfläche. Unten: Momentaufnahmen  $E(\varphi)$  für ausgewählte Zeitversätze  $T_d$ . Zu negativen Zeiten ist der  $D_{\text{down}}$ -Zustand entlang beider Richtungen ausgeprägt (Kapitel 5.2.1), und der Beitrag relaxierender Elektronen im Leitungsband ist sichtbar (Kapitel 5.3.2). Für positive  $T_d$  werden die Bildpotentialresonanzen detektiert (Kapitel 5.4). Für verschwindende und kleine Zeitversätze (10 fs) wird dabei die Vermischung der Resonanzen mit dem  $D_{\text{up}}$ -Zustand und Volumenzuständen sichtbar. Dies wirkt sich im unregelmäßigen Intensitätsverlauf der  $n = 1$ -Resonanz und in der negativen Dispersion für große Emissionswinkel bei den höheren Resonanzen aus (Kapitel 5.4.1). Für  $T_d = 80$  fs sind dagegen gleichmäßige, positive Dispersionen zu erkennen.

# Literaturverzeichnis

- [Ale88] O. L. Alerhand, D. Vanderbilt, R. D. Meade and J. D. Joannopoulos. "Spontaneous Formation of Stress Domains on Crystal Surfaces". *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1973 (1988).
- [Alf70] R. R. Alfano and S. L. Shapiro. "Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses". *Phys. Rev. Lett.* **24**, 592 (1970).
- [Bar06] I. Barke, F. Zheng, A. R. Koniczek, R. C. Hatch and F. J. Himpsel. "Electron-Phonon Interaction at the Si(111)-7x7 Surface". *Phys. Rev. Lett.* **96**, 216801 (2006).
- [Bar50] J. Bardeen and W. Shockley. "Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals". *Phys. Rev.* **80**, 72 (1950).
- [Ber01] W. Berthold, J. Gdde, P. Feulner and U. Höfer. "Resonant interband scattering of image-potential states". *Appl. Phys. B* **73**, 865 (2001).
- [Ber02] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, E. V. Chulkov, V. M. Silkin and P. M. Echenique. "Momentum-Resolved Lifetimes of Image-Potential States on Cu(100)". *Phys. Rev. Lett.* **88**, 056805 (2002).
- [Ber05] L. Bergmann and C. Schäfer. "Bergmann-Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6". Walter de Gruyter, Berlin (2005).
- [Blu96] K. Blum. "Density Matrix Theory and Applications". Plenum Press, New York (1996).
- [Bog02] K. Boger, M. Roth, M. Weinelt, Th. Fauster and P. Reinhard. "Linewidths in energy-resolved two-photon photoemission spectroscopy". *Phys. Rev. B* **65**, 075104 (2002).
- [Bog04a] K. Boger. "Streuung heißer Elektronen an Adatomen auf Metalloberflächen". Doktorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (2004).
- [Bog04b] K. Boger, M. Weinelt and Th. Fauster. "Scattering of Hot Electrons by Adatoms at Metal Surfaces". *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126803 (2004).
- [Bog05] K. Boger, M. Weinelt and Th. Fauster. "Elastic scattering in image-potential bands observed by two-photon photoemission". *N. Jour. Phys.* **7**, 110 (2005).

- [Bre09] M. Breusing, C. Ropers and T. Elsaesser. "Ultrafast Carrier Dynamics in Graphite". *Phys. Rev. Lett.* **102**, 086809 (2009).
- [Bro04] D. Broecker. "Zeitaufgelöste Experimente zur Oberflächen-Photospannung an Silizium". Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2004).
- [Bro72] T. R. Brown and C. C. Grimes. "Observation of Cyclotron Resonance in Surface-Bound Electrons on Liquid Helium". *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1233 (1972).
- [Bue08] N. Buecking, P. Kratzer, M. Scheffler and A. Knorr. "Linking density functional and density-matrix theory: Picosecond electron relaxation at the Si(100) surface". *Phys. Rev. B* **77**, 233305 (2008).
- [Bul05] N. M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, W. Marine and E. E. B. Campbell. "A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion". *Appl. Phys.* **81**, 345 (2005).
- [But07] S. Butscher, F. Milde, M. Hirtschulz, E. Malić and A. Knorr. "Hot electron relaxation and phonon dynamics in graphene". *Appl. Phys. Lett.* **91**, 203103 (2007).
- [Cer03] G. Cerullo and S. De Silvestri. "Ultrafast optical parametric amplifiers". *Rev. Sci. Inst.* **74**, 1 (2003).
- [Cha79] D. J. Chadi. "Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces". *Phys. Rev. Lett.* **43**, 43 (1979).
- [Che91] M. Chergui, N. Schwentner and V. Chandrasekharan. "Fano profiles on multiphonon continua in electronic transitions of matrix-isolated NO". *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2499 (1991).
- [Chu06] E. V. Chulkov, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, D. Sanchez-Portal, V. M. Silkin, V. P. Zhukov and P. M. Echenique. "Electronic Excitations in Metals and at Metal Surfaces". *Chem. Rev.* **106**, 4160 (2006).
- [Chu98] E. V. Chulkov, I. Sarria, V. M. Silkin, J. M. Pitarke and P. M. Echenique. "Lifetimes of Image-Potential States on Copper Surfaces". *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4947 (1998).
- [Col69] M. W. Cole and M. H. Cohen. "Image-potential-induced surface bands in insulators". *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1238 (1969).
- [Dab92] J. Dabrowski and M. Scheffler. "Self-consistent study of the electronic and structural properties of the clean Si(001)(2x1) surface". *Appl. Surf. Sci.* **56**, 15 (1992).
- [Dem00] W. Demtröder. "Laserspektroskopie". Springer-Verlag Berlin (2000).

- 
- [Dil06] J. H. Dil. "Electron Confinement in Thin Metal Films: Structure, Morphology and Interactions". Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (2006).
- [Ebe80] W. Eberhardt and F. J. Himpsel. "Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices". *Phys. Rev. B* **21**, 5572 (1980).
- [Ech00] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov and A. Rubio. "Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals". *Chem. Phys.* **251**, 1 (2000).
- [Ech02] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov and V. M. Silkin. "Image-potential-induced states at metal surfaces". *J. Electr. Spec. Rel. Phen.* **126**, 163 (2002).
- [Ech04] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, Th. Fauster, A. Goldmann and U. Hofer. "Decay of electronic excitations at metal surfaces". *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219 (2004).
- [Ech78] P. M. Echenique and J. B. Pendry. "The existence and detection of Rydberg states at surfaces". *J. Phys. C. Sol. State Phys.* **11**, 2065 (1978).
- [Eic] Ch. Eickhoff, A. Knorr and M. Weinelt. "Relaxation dynamics of hot electrons on Si(001): Observation of a phonon-bottleneck". *To be published*.
- [Ein05] A. Einstein. "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt". *Annalen der Physik* **322**, 132 (1905).
- [Els91] T. Elsaesser, J. Shah, L. Rota and P. Lugli. "Initial thermalization of photoexcited carriers in GaAs studied by femtosecond luminescence spectroscopy". *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1757 (1991).
- [Ere09] S. V. Eremeev and E. V. Chulkov. "Effect of Point Defects on the Temperature Dependence of the Linewidth of a Surface Electronic State on the Au(111) Surface". *Phys. Sol. State* **51**, 854 (2009).
- [Fai97] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, K. W. West and L. N. Pfeiffer. "Controlling the sign of quantum interference by tunnelling from quantum wells". *Nature* **390**, 589 (1997).
- [Fan61] U. Fano. "Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts". *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [Fau00] Th. Fauster, C. Reuß, I. L. Shumay and M. Weinelt. "Femtosecond two-photon photoemission studies of image-potential states". *Chem. Phys.* **251**, 111 (2000).
- [Fau02] Th. Fauster. "Watching the life of electrons at surfaces with two-photon photoemission". *Surf. Sci.* **507**, 256 (2002).
- [Fau94] Th. Fauster. "Two-Photon Photoemission". *Prog. Surf. Sci.* **46**, 177 (1994).

- [Fau95] Th. Fauster and W. Steinmann. "Photonic Probes of Surfaces (Electromagnetic Waves, Vol. 2), Chapter 8". Elsevier Science BV (1995).
- [Flc09] L. Flückiger. "Two-photon photoemission study of the Au(111) surface states". Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (2009).
- [Fle97] A. Fleszar and W. Hanke. "Spectral properties of quasiparticles in a semiconductor". *Phys. Rev. B* **56**, 10228 (1997).
- [For84] R. L. Fork, O. E. Martinez and J. P. Gordon. "Negative dispersion using pairs of prisms". *Opt. Lett.* **9**, 150 (1984).
- [Fra61] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters and G. Weinreich. "Generation of Optical Harmonics". *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [Fre95] P. M. W. French. "The generation of ultrashort laser pulses". *Rep. Prog. Phys.* **58**, 169 (1995).
- [Gal95] G. M. Gale, M. Cavallari, T. J. Driscoll and F. Hache. "Sub-20-fs tunable pulses in the visible from an 82-MHz optical parametric oscillator". *Opt. Lett.* **20**, 1562 (1995).
- [Gar75] P. O. Gartland and B. J. Slagsvold. "Transitions conserving parallel momentum in photoemission from the (111) face of copper". *Phys. Rev. B* **12**, 4047 (1975).
- [Gie85] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess and W. Steinmann. "Two-photon photoemission via image-potential states". *Phys. Rev. Lett.* **55**, 300 (1985).
- [Gol94] J. R. Goldman and J. A. Prybyla. "Ultrafast dynamics of laser-excited electron distributions in silicon". *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1364 (1994).
- [Gri81] G. Grimvall. "The Electron-Phonon Interaction in Metals". North-Holland Publishing Company (1981).
- [Hai95] R. Haight. "Electron dynamics at surfaces". *Surf. Sci. Rep.* **21**, 275 (1995).
- [Hal89] N. J. Halas and J. Bokor. "Surface Recombination on the Si (111) 2x1 Surface". *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1679 (1989).
- [Ham86] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth. "Scanning tunneling microscopy of Si(001)". *Phys. Rev. B* **34**, 5343 (1986).
- [Ham89] R. J. Hamers and U. K. Köhler. "Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy". *J. Vac. Sci. Tech. A* **7**, 2854 (1989).
- [Har06] S. Haroche and J. M. Raimond. "Exploring the Quantum". Oxford University Press (2006).

- 
- [Har76] W. A. Harrison. "Surface reconstruction on semiconductors". *Surf. Sci.* **55**, 1 (1976).
- [Har89] S. E. Harris. "Lasers without Inversion: Interference of Lifetime-Broadened Resonances". *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1033 (1989).
- [Hat00] K. Hata, T. Kimura, S. Ozawa and H. Shigekawa. "How to fabricate a defect free Si(001) surface". *J. Vac. Sci. Tech. A* **18**, 1933 (2000).
- [Hau04] H. Haug and S. Koch. "Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors". World Scientific (2004).
- [Her96] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf and G. Ertl. "Ultrafast Electron Dynamics at Cu(111): Response of an Electron Gas to Optical Excitation". *Phys. Rev. Lett.* **76**, 535 (1996).
- [Hey07] J. van Heys. "Ultraschnelle Dynamik der Si(001)-Oberfläche". Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2007).
- [Hfe97] 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).
- [Hot99] A. Hotzel. "Femtosekunden-Elektronendynamik der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche". Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (1999).
- [Iba06] H. Ibach. "Physics of Surfaces and Interfaces". Springer-Verlag Berlin (2006).
- [Iba90] H. Ibach and H. Lüth. "Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen". Springer-Verlag Berlin (1990).
- [Ich07] T. Ichibayashi and K. Tanimura. "Identification of the conduction-band photoemission in time-resolved two-photon photoemission spectroscopy of Si surfaces". *Phys. Rev. B* **75**, 235327 (2007).
- [Ich09] T. Ichibayashi and K. Tanimura. "Ultrafast Carrier Relaxation in Si Studied by Time-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy: Intravalley Scattering and Energy Relaxation of Hot Electrons". *Phys. Rev. Lett.* **102**, 087403 (2009).
- [Jeo96] S. Jeong, H. Zacharias and J. Bokor. "Ultrafast carrier dynamics on the Si(100)2x1 surface". *Phys. Rev. B* **54**, R17300 (1996).
- [Jeo99] S. Jeong and J. Bokor. "Ultrafast carrier dynamics near the Si(100)2x1 surface". *Phys. Rev. B* **59**, 4943 (1999).
- [Jes05] K. Jesse. "Femtosekundenlaser - Einführung in die Technologie der ultrakurzen Lichtimpulse". Springer-Verlag Berlin (2005).

- [Kan93] D. J. Kane and R. Trebino. "Characterization of Arbitrary Femtosecond Pulses Using Frequency-Resolved Optical Gating". *IEEE J. Quan. Electron.* **29**, 571 (1993).
- [Kem09] K. Kempa, M. J. Naughton, Z. F. Ren, A. Herczynski, T. Kirkpatrick, J. Rybczynski and Y. Gao. "Hot electron effect in nanoscopically thin photovoltaic junctions". *Appl. Phys. Lett.* **95**, 233121 (2009).
- [Ken01] C. Kentsch, M. Kutschera, M. Weinelt, Th. Fauster and M. Rohlfing. "Electronic structure of Si(100) surfaces studied by two-photon photoemission". *Phys. Rev B* **65**, 035323 (2001).
- [Kev83] S. D. Kevan. "Evidence for a New Broadening Mechanism in Angle-Resolved Photoemission from Cu(111)". *Phys. Rev. Lett.* **50**, 526 (1983).
- [Kir74] P. S. Kirejew. "Physik der Halbleiter". Akademie-Verlag Berlin (1974).
- [Kla01] T. Klamroth, P. Saalfrank and U. Höfer. "Open-system density-matrix approach to image-potential dynamics of electrons at Cu(100): Energy- and time-resolved two-photon photoemission spectra". *Phys. Rev. B* **64**, 035420 (2001).
- [Kno98] E. Knoesel, A. Hotzel and M. Wolf. "Temperature dependence of surface state lifetimes, dephasing rates and binding energies on Cu(111) studied with time-resolved photoemission". *J. Electr. Spec. Rel. Phen.* **88**, 577 (1998).
- [Kop07] J. Kopprasch. "Untersuchung der Oberflächenzustände von Si(100) mittels Zweiphotonen-Photoelektronen-Spektroskopie". Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (2007).
- [Kop93] K. Kopitzki. "Einführung in die Festkörperphysik". B. G. Teubner Stuttgart (1993).
- [Krg95] P. Krüger and J. Pollmann. "Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge(001) Surfaces". *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1155 (1995).
- [Kub88] G. D. Kubiak. "Study of image potential surface states on Cu(111): Characterization of the  $n = 1$  and  $n = 2$  members via two-photon photoemission". *Surf. Sci.* **201**, L475 (1988).
- [Kut01] M. Kutschera. "Elektronendynamik auf Halbleiteroberflächen und in dünnen Metallfilmen - Eine Untersuchung mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemissions-Spektroskopie". Doktorarbeit, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg (2001).
- [Kut07] M. Kutschera, M. Weinelt, M. Rohlfing and Th. Fauster. "Image-potential-induced surface state at Si(100)". *Appl. Phys. A* **88**, 519 (2007).
- [Kuy67] C. E. Kuyatt and J. A. Simpson. "Electron Monochromator Design". *Rev. Sci. Instr.* **38**, 103 (1967).

- 
- [Lin76] G. Lindblad. "On the Generators of Quantum Dynamical Semigroups". *Commun. Math. Phys.* **48**, 119 (1976).
- [Lth93] H. Lüth. "Surfaces and Interfaces of Solids". Springer-Verlag Berlin (1993).
- [Mar] M. Marks. "Private Mitteilung 2010". Philipps-Universität Marburg.
- [Mat98] R. Matzdorf. "Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy - Some case studies on noble-metal surfaces". *Surf. Sci. Rep.* **30**, 153 (1998).
- [McL60] T. P. McLean and R. Loudon. "Exciton energy levels in germanium and silicon". *J. Phys. Chem. Sol.* **13**, 1 (1960).
- [Mem98] N. Memmel. "Monitoring and modifying properties of metal surfaces by electronic surface states". *Surf. Sci. Rep.* **32**, 91 (1998).
- [Mil96] T. Miller, W. E. McMahon and T.-C. Chiang. "Interference between Bulk and Surface Photoemission Transitions in Ag(111)". *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1167 (1996).
- [Mnc01] W. Mönch. "Semiconductor surfaces and interfaces". Springer-Verlag Berlin (2001).
- [Mon] M. Montagnese, S. Pagliara, S. Dal Conte, G. Galimberti, G. Ferrini and F. Parmigiani. "Evidence of transient interactions between  $\pi \rightarrow \pi^*$  optical excitations and image potential states in graphite". *Submitted to PRL 2009*.
- [Mou86] P. F. Moulton. "Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 125 (1986).
- [Nor92] T.B. Norris. "Femtosecond pulse amplification at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier and application to continuum generation". *Opt. Lett.* **17**, 1009 (1992).
- [Obe89] D. Y. Oberli, J. Shah and T. C. Damen. "Intervalley scattering in GaAs". *Phys. Rev. B* **40**, 1323 (1989).
- [Ort93] J. E. Ortega and F. J. Himpsel. "Inverse-photoemission study of Ge(100), Si(100), and GaAs(100): Bulk bands and surface states". *Phys. Rev. B* **47**, 2130 (1993).
- [Oth98] A. Othonos. "Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors". *J. Appl. Phys.* **83**, 1790 (1998).
- [Ove87] R. J. Van Overstraeten and R. P. Mertens. "Heavy doping effects in silicon". *Sol. State Electr.* **30**, 1077 (1987).
- [Pan08] Y. Pan, F. Inam, M. Zhang and D. A. Drabold. "Atomistic Origin of Urbach Tails in Amorphous Silicon". *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206403 (2008).

- [Peh] E. Pehlke and H. Husser. "Private Mitteilung 2010". Universität Kiel.
- [Per07] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Eisaki and M. Wolf. "Ultrafast Electron Relaxation in Superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  by Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy". *Phys. Rev. Lett.* **99**, 197001 (2007).
- [Pie06] J. Piel, E. Riedle, L. Gundlach, R. Ernstorfer and R. Eichberger. "Sub-20 fs visible pulses with 750 nJ energy from a 100 kHz noncollinear optical parametric amplifier". *Opt. Lett.* **31**, 1289 (2006).
- [Plu03] E. W. Plummer, J. Shi, S. J. Tang, E. Rotenberg and S. D. Kevan. "Enhanced electron-phonon coupling at metal surfaces". *Prog. Surf. Sci.* **74**, 251 (2003).
- [Pol96] J. Pollmann, P. Krüger, M. Rohlfing, M. Sabisch and D. Vogel. "Ab initio calculations of structural and electronic properties of prototype surfaces of group IV, III-V and II-VI semiconductors". *Appl. Surf. Sci.* **104**, 1 (1996).
- [Ram95] A. Ramstad, G. Brocks and P. J. Kelly. "Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction". *Phys. Rev. B* **51**, 14504 (1995).
- [Ree94] M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard and D. K. Negus. "Widely tunable femtosecond optical parametric amplifier at 250 kHz with a Ti:sapphire regenerative amplifier". *Opt. Lett.* **19**, 1855 (1994).
- [Ree95] M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, M. S. Armas and D. K. Negus. "Microjoule-energy ultrafast optical parametric amplifiers". *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 2229 (1995).
- [Rei01] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm and S. Hüfner. "Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy". *Phys. Rev. B* **63**, 115415 (2001).
- [Ret02] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek and G. Simon. "Ultrafast dynamics of non-equilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation". *Phys. Rev. B* **65**, 214303 (2002).
- [Rid88] B. K. Ridley. "Quantum Processes in Semiconductors". Oxford University Press (1988).
- [Roh05] M. Rohleder, K. Duncker, W. Berthold, J. Güdde and U. Höfer. "Momentum-resolved dynamics of Ar/Cu(100) interface states probed by time-resolved two-photon photoemission". *N. Jour. Phys.* **7**, 103 (2005).
- [Roh07] M. Rohleder. "Zeitaufgelöste Detektion eines kohärent kontrollierten Oberflächenstroms und Untersuchung der Elektronendynamik in Ar/Cu(100)-Grenzflächenzuständen mit Zweiphotonen-Photoemission". Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg (2007).

- 
- [Roh95a] M. Rohlfing, P. Krüger and J. Pollmann. "Efficient scheme for GW quasi-particle band-structure calculations with applications to bulk Si and to the Si(001)-(2x1) surface". *Phys. Rev. B* **52**, 1905 (1995).
- [Roh95b] M. Rohlfing, P. Krüger and J. Pollmann. "Metallic nature of the symmetric dimer model of Si(100)-(2x1)". *Phys. Rev. B* **52**, 13753 (1995).
- [Roh99] M. Rohlfing and S. G. Louie. "Excitons and Optical Spectrum of the Si(111)-(2x1) Surface". *Phys. Rev. Lett.* **83**, 856 (1999).
- [Row93] M. W. Rowe, H. Liu, G. P. Williams and R. T. Williams. "Picosecond photoelectron spectroscopy of excited states at Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-B, Si(111)7x7, Si(100)2x1, and laser-annealed Si(111)1x1 surfaces". *Phys. Rev. B* **47**, 2048 (1993).
- [Roy90] D. Roy and D. Tremblay. "Design of electron spectrometers". *Rep. Prog. Phys.* **53**, 1621 (1990).
- [Sab02] A. J. Sabbah and D. M. Riffe. "Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics". *Phys. Rev. B* **66**, 165217 (2002).
- [Sch07] K. Schubert. "Ultraschnelle Ladungsträgerdynamik in Bildpotentialresonanzen und an Halbleiter-Isolator-Grenzflächen". Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg (2007).
- [Sha06] K. K. Sharma. "Optics - Principles and Application". Elsevier (2006).
- [Shi10] M. Shibuta, K. Yamamoto, K. Miyakubo, T. Yamada and T. Munakata. "Resonant effects on two-photon photoemission spectroscopy: Linewidths and intensities of occupied and unoccupied features for lead phthalocyanine films on graphite". *Phys. Rev. B* **81**, 115426 (2010).
- [Sho39] W. Shockley. "On the Surface States Associated with a Periodic Potential". *Phys. Rev.* **56**, 317 (1939).
- [Shu01] K. Shudo and T. Munakata. "Resonant photoexcitation of Si(001) measured with two-photon photoemission spectroscopy". *Phys. Rev. B* **63**, 125324 (2001).
- [Sjo98] T. Sjodin, H. Petek and H. Dai. "Ultrafast Carrier Dynamics in Silicon: A Two-Color Transient Reflection Grating Study on a (111) Surface". *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5664 (1998).
- [Smi85] N. V. Smith. "Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps". *Phys. Rev. B* **32**, 3549 (1985).
- [Spe] Specs. "Manual: Phoibos - Hemispherical Energy Analyzer Series". Specs GmbH Berlin.
- [Spe91] D. E. Spence, P. N. Kean and W. Sibbett. "60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser". *Opt. Lett.* **16**, 42 (1991).

- [Squ98] J. Squier, C. P. J. Barty, F. Salin, C. Le Blanc and S. Kane. "Use of Mismatched Grating Pairs in Chirped-Pulse Amplification Systems". *Appl. Opt.* **37**, 1638 (1998).
- [Ste05] G. Steinmeyer. "Wie misst man kurze Laserpulse? - Welche Verfahren gibt es?". *Laser Tech. J.* **2**, 34 (2005).
- [Str84] D. Straub and F. J. Himpsel. "Identification of Image-Potential Surface States on Metals". *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1922 (1984).
- [Str85] D. Strickland and G. Mourou. "Compression of amplified chirped optical pulses". *Opt. Comm.* **56**, 219 (1985).
- [Sze81] S. M. Sze. "Physics of Semiconductor Devices". Wiley New York (1981).
- [Szi94] R. Szipocs, K. Ferencz, C. Spielmann and F. Krausz. "Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femtosecond lasers". *Opt. Lett.* **19**, 201 (1994).
- [Tab87] T. Tabata, T. Aruga and Y. Murata. "Order-disorder transition on Si(001):c(4x2) to (2x1)". *Surf. Sci.* **179**, L63 (1987).
- [Tak99] N. Takagi, S. Shimonaka, T. Aruga and M. Nishijima. "Surface phonons of the Si(001)(2x1) surface". *Phys. Rev. B* **60**, 10919 (1999).
- [Tam32] I. Tamm. *Phys. Zeits. Sowjet.* **1**, 733 (1932).
- [Tan03] S. Tanaka and K. Tanimura. "Time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy of the Si(001)-(2x1) surface". *Surf. Sci.* **529**, L251 (2003).
- [Tan08] S. Tanaka and K. Tanimura. "Electronic properties and electron dynamics of the Si(001) (2x1) surface with C-defects". *Phys. Rev. B* **77**, 195323 (2008).
- [Tan09] S. Tanaka, T. Ichibayashi and K. Tanimura. "Dynamics of bulk-to-surface electron transitions on Si(001)-(2x1) studied by time-resolved two-photon photoemission spectroscopy". *Phys. Rev. B* **79**, 155313 (2009).
- [Tre01] R. Trebino, P. O'Shea, M. Kimmel and X. Gu. "Measuring Ultrashort Laser Pulses Just Got a Lot Simpler". *Opt. Phot. News* **12**, 22 (2001).
- [Uhr81] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls and S. A. Flodstroem. "Experimental studies of the dangling- and dimer-bond-related surface electron bands on Si(100)(2x1)". *Phys. Rev. B* **24**, 4684 (1981).
- [Ulr97] C. Ulrich, E. Anastassakis, K. Syassen, A. Debernardi and M. Cardona. "Lifetime of Phonons in Semiconductors under Pressure". *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1283 (1997).
- [Urb53] F. Urbach. "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids". *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).

- 
- [Voe04] C. Voelkmann, M. Reichelt, T. Meier, S. Koch and U. Höfer. "Five-Wave-Mixing Spectroscopy of Ultrafast Electron Dynamics at a Si(001) Surface". *Phys. Rev. Lett.* **92**, 127405 (2004).
- [Wal95] W. Wallauer. "Bildpotenzialzustände von sauberen und adsorbatbedeckten Metalloberflächen". Doktorarbeit, LMU München (1995).
- [Wal97] W. Wallauer and Th. Fauster. "Two-photon excitation processes and linewidths of surface and image states on Cu(111)". *Surf. Sci.* **374**, 44 (1997).
- [Wan65] C. C. Wang and G. W. Racette. "Measurement of parametric gain accompanying optical difference frequency generation". *Appl. Phys. Lett.* **6**, 169 (1965).
- [Wea90] P. C. Weakliem, G. W. Smith and E. A. Carter. "Subpicosecond interconversion of buckled and symmetric dimers on Si(100)". *Surf. Sci.* **232**, L219 (1990).
- [Wei] M. Weinelt. "Private Mitteilung 2006-2010". Max-Born-Institut, Berlin.
- [Wei02] M. Weinelt. "Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces". *J. Phys.: Cond. Matt.* **14**, R1099 (2002).
- [Wei04] M. Weinelt, M. Kutschera, Th. Fauster and M. Rohlfing. "Dynamics of Exciton Formation at the Si(100) c(4x2) Surface". *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126801 (2004).
- [Wei05] M. Weinelt, M. Kutschera, R. Schmidt, C. Orth, Th. Fauster and M. Rohlfing. "Electronic structure and electron dynamics at Si(100)". *Appl. Phys. A* **80**, 995 (2005).
- [Wei97] M. Weinelt, A. Nilsson, M. Magnuson, T. Wiell, N. Wassdahl, O. Karis, A. Föhlisch, N. Mårtensson, J. Stöhr and M. Samant. "Resonant Photoemission at the 2p Edges of Ni: Resonant Raman and Interference Effects". *Phys. Rev. Lett.* **78**, 967 (1997).
- [Wei99] M. Weinelt, Ch. Reuß, M. Kutschera, U. Thomann, I. L. Shumay, Th. Fauster, U. Höfer, F. Theilmann and A. Goldmann. "Decay and dephasing of image-potential states due to surface defects and disorder". *Appl. Phys. B* **68**, 377 (1999).
- [Wid03] W. Widdra, D. Bröcker, T. Gießel, I. V. Hertel, W. Krüger, A. Liero, F. Noack, V. Petrov, D. Pop, P. M. Schmidt, R. Weber, I. Will and B. Winter. "Time-resolved core level photoemission: surface photovoltage dynamics of the SiO<sub>2</sub>/Si(100) interface". *Surf. Sci.* **543**, 87 (2003).
- [Wil82] R. T. Williams, T. R. Royt, J. C. Rife, J. P. Long and M. N. Kabler. "Picosecond time-resolved photoelectron spectroscopy of ZnTe". *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 509 (1982).

- [Wil97] T. Wilhelm, J. Piel and E. Riedle. "Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter". *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997).
- [Wol92] R. A. Wolkow. "Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature". *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2636 (1992).
- [Wol96] M. Wolf, E. Knoesel and T. Hertel. "Ultrafast dynamics of electrons in image-potential states on clean and Xe-covered Cu(111)". *Phys. Rev. B* **54**, R5295 (1996).
- [Wol97] M. Wolf. "Femtosecond dynamics of electronic excitations at metal surfaces". *Surf. Sci.* **377**, 343 (1997).
- [Wol99] 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).
- [Xu97] L. Xu, G. Tempea, A. Poppe, M. Lenzner, C. Spielmann, F. Krausz, A. Stingl and K. Ferencz. "High-power sub-10-fs Ti:sapphire oscillators". *Appl. Phys. B* **65**, 151 (1997).
- [Yu01] P. Y. Yu and M. Cardona. "Fundamentals of Semiconductors". Springer-Verlag Berlin (2001).

## Liste der eigenen Publikationen

- Ch. Eickhoff, H. Kolev, M. Donath, G. Rangelov and L. F. Chi. "Nanostructuring of NiMnSb(110): Influence on surface magnetic properties". *Phys. Rev. B* **76**, 205440, (2007).
- Ch. Eickhoff, M. Teichmann, J. Kopprasch, C. Gahl and M. Weinelt. "Two-dimensional Fano-resonance in two-photon photoemission from Si(001)". *In Vorbereitung*.
- Ch. Eickhoff, A. Knorr and M. Weinelt. "Relaxation dynamics of hot electrons on Si(001): Observation of a phonon-bottleneck". *In Vorbereitung*.
- Ch. Eickhoff, J. Kopprasch, C. Gahl and M. Weinelt. "Surface states and image-potential resonances on Si(001)". *In Vorbereitung*.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden auf insgesamt elf Konferenzen mit acht Vorträgen und drei Postern vorgestellt.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich unterstützt haben. Mein herzlichster Dank gilt:

- an erster Stelle Prof. Dr. Martin Weinelt. Deine stets offene Tür, die hervorragende Betreuung und die allzeit vorhandene Bereitschaft zur Diskussion physikalischer Fragestellungen habe ich sehr zu schätzen gelernt. Mit einer gut dosierten Mischung aus kritischer Hinterfragung und Lob hast du mich immer wieder auf's Neue herausgefordert. Unsere „Schlachten“ gegen Häuptling „Fliegender Pfeil“ erachte ich als gewonnen. Gerne werde ich an diese Zeit zurück denken.
- Herrn Prof. Dr. Paul Fumagalli für das Interesse an meiner Arbeit, die Möglichkeit der Vorstellung meiner Ergebnisse im Gruppenseminar und für die Erstellung des Zweitgutachtens.
- Jens Kopprasch, der mich fast seit Beginn meiner Arbeit sowohl als Büronachbar als auch im Labor begleitet hat. Nach dem Motto: „Nur ein dichter Flansch ist ein guter Flansch“ war er maßgeblich am Aufbau der UHV-Apparatur beteiligt. Unsere ersten gemeinsamen Messungen an Si(001) waren der Wegbereiter für das Gelingen dieser Arbeit. Abschließend sei gesagt: Als Kickergegner warst du nicht zu unterschätzen ... aber doch oft unterlegen :-).
- Cornelius Gahl für die Teilhabe an seinen fundierten Kenntnissen in allen Laserfragen, zur 2PPE und zu allgemeinen physikalischen Fragen. Vielen Dank auch für das Korrekturlesen meiner Arbeit.
- Kristian Döbrich, Zimmerkollege nicht nur auf diversen Tagungen, der mir in Fragen der Photoelektronenspektroskopie und der Festkörperphysik oftmals wertvolle Erklärungen liefern konnte. Außerdem weiß ich zum Thema Whisky nun immer, an wen ich mich wenden muss. Danke für das Korrekturlesen und für viele hilfreiche Anregungen zu einigen Punkten der Arbeit.
- Martin Teichmann und Sebastian John für die Programmierung der Software zur Simulation der 2PPE-Spektren und zur Ansteuerung des Phoibos. Ohne eure fundierten Programmierkenntnisse wäre weder die Erfassung der Messdaten noch die Auswertung des Fano-Effektes so reibungslos gelaufen.

- Roman Peslin für sein feinmechanisches Geschick, das nicht nur bei der Konstruktion des Probenhalters zum Einsatz kam. Mit vielen Anregungen und Ideen zu konstruktiv-technischen Fragen ist die UHV-Apparatur Wirklichkeit geworden. Reinhard Grosser danke ich für die Hilfe in allen Fragen zur UHV-Technik und beim Aufbau der Kammer. Als „Notarzt“ der Vakuumtechnik hatte er bei einem „Herzstillstand“ der UHV-Apparatur (bei dem auch mir das Herz oft stehen blieb) stets die passenden Ratschläge und Ersatzteile zur Hand.
- Anke Schmidt und Martin Pickel, die mir in den ersten Jahren meiner Doktorarbeit nicht nur im Institut freundschaftlich und hilfsbereit zur Seite standen. Ramona Weber danke ich für die Einführung in die Bedienung eines Lasersystems. Entschuldige die vielen anfänglichen Justagearbeiten des Lasersystems nach erfolgreicher Dejustage meinerseits. Meinen Doktorandenkollegen Roland Schmidt und Andreas Goris möchte ich für viele gemeinsame und lustige Stunden am Institut und im Privaten danken. Im Gegensatz zu Jens ist der Andy im Kickern fast ungeschlagen. Robert, thanks for re-butchering my abstract.
- Nadezhda Bulgakova für die Simulation des Zwei-Temperatur-Modells zur Beschreibung der heißen Elektronen. Bei Herrn Prof. Dr. Eckhard Pehlke und Henning Husser der Universität Kiel bedanke ich mich für die Simulation zur Eindringtiefe des  $D_{\text{down}}$ -Zustandes.
- Sabine Winter und Catrin Damm, die mir oft beim Ausfüllen der Reiseanträge behilflich waren und sämtliche Fehler korrigiert haben. Euer unermüdlicher Einsatz in der Arbeitsgruppe hat sehr zu einem familiären Klima beigetragen.
- den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt und der Elektronikabteilung für viele präzise Konstruktionen; den Damen der Verwaltung für eine endlose und geduldige Bearbeitung von Beschaffungsaufträgen, die der Aufbau eines Labors so mit sich bringt.
- allen Mitarbeitern der AG Weinelt für jegliche Art von Unterstützung und die freundschaftliche Atmosphäre während all der Jahre.
- Ganz besonderer Dank gilt meiner Verlobten Kerstin. Dein monatelanges Verständnis für ungezählte Überstunden und einige Frustrationen werde ich dir nie vergessen. Danke auch für viele aufmunternde Worte und das Korrekturlesen meiner Arbeit. Ich liebe dich!