Summenspektroskopische Untersuchungen zur Rolle von Vibrationsanregungen auf Oberflächenreaktionen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Daniel Lucaßen

Essen
Oktober 2021

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/75290
URN: urn:nbn:de:hbz:464-20220209-085841-0

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2015 bis Oktober 2021 unter der Anleitung von Prof. Dr. Eckart Hasselbrink in der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Datum der Disputation: 12.01.2022

Gutachter:
Prof. Dr. Eckart Hasselbrink
Prof. Dr. Eckhard Spohr
Vorsitz:
Prof. Dr. Mathias Ropohl

Danksagung

Zunächst einmal möchte ich mich herzlichst bei meinem Doktorvater Eckart Hasselbrink bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen und mir bei Problemen stets mit Rat und Tat zur Seite stand.
Des Weiteren gilt mein besonderer Dank meinem Kollegen Michael Lackner, mit dem ich zu Beginn meiner Promotion die Experimente zur Photodesorption durchgeführt habe und auf den der Großteil der Gerätesteuerung und das Modell zur Bestimmung des Desorptionsquerschnitts zurückgeht. Daran anschließend verdanke ich Niklas Thoben aus der Arbeitsgruppe von Prof. Klüner die theoretischen Berechnungen der verschiedenen Potentialkurven.
Weiterhin möchte ich mich bei Tim Frühling bedanken, der im Rahmen seiner Masterarbeit mit mir die Experimente zur Summenfrequenzerzeugung durchgeführt hat.
Daran angeknüpft gilt großer Dank Elke Norman, Jürgen Leistikow und Dirk Gründer für ihre Hilfe bei der Lösung von technischen Problemen und Detlef Diesing für die Unterstützung bei der Datenverarbeitung mit der Computersoftware *Igor Pro*. Generell danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Hasselbrink und des Sonderforschungsbereiches 1242 für die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre und die produktive wissenschaftliche Zusammenarbeit.
Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Eckhard Spohr für die Übernahme des Koreferat bedanken.
Mein abschließender Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich bislang auf meinem Lebensweg begleitet haben.

Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis III

Tabellenverzeichnis X

1 Einleitung 1

2 Theoretischer Hintergrund 3
- 2.1 Photolyse . . . 3
- 2.2 Photodesorption . . . 4
  - 2.2.1 Modelle der Photodesorption . . . 6
  - 2.2.2 Geschwindigkeitsverteilung . . . 7
- 2.3 Lineare und nichtlineare Optik . . . 12
  - 2.3.1 Summenfrequenzerzeugung . . . 14
- 2.4 Substrat-Adsorbat-Systeme . . . 25
  - 2.4.1 Das Substrat Silicium . . . 25
  - 2.4.2 Das Adsorbat Kohlenstoffmonoxid . . . 28
  - 2.4.3 Das Substrat Galiumarsenid . . . 31
  - 2.4.4 Das Adorsbat Ammoniak . . . 33
  - 2.4.5 Stickstoffmonoxid auf Platin . . . 34

3 Experimentalteil 38
- 3.1 Einleitung . . . 38
- 3.2 Die Vakuumkammer . . . 39
  - 3.2.1 Probenhalterungen . . . 39
- 3.3 Das Lasersystem zur Summenfrequenzerzeugung . . . 41
- 3.4 Das Lasersystem zur Photodesorption . . . 46
- 3.5 Synchronisation von UV und IR Pulsen . . . 50
- 3.6 Probenpräparation . . . 51

4 Auswertung 53
- 4.1 Photodesorption CO/Si(100) . . . 53
  - 4.1.1 LEED . . . 53
  - 4.1.2 Flugzeitverteilung . . . 54

4.1.3 Desorptionsquerschnitt 59
4.1.4 Abhängigkeit der Flugzeitverteilung vom Bedeckungsgrad 66
4.1.5 Modell mit gaußförmiger Laserintensität 68
4.1.6 Energietransfer von Vibration zu Translation 72
4.2 Summenfrequenzerzeugung von NH_3 auf GaAs(100) 82
4.2.1 LEED 82
4.2.2 Nichtresonanter Hintergrund von GaAs und Gesamtspektrum 83
4.2.3 Abhängigkeit der Vibrationsbanden vom NH_3 Bedeckungsgrad 86
4.2.4 Polarisationskombinationen 95
4.3 Summenfrequenzerzeugung von NO auf Pt(111) 102
4.3.1 LEED 102
4.3.2 Gesamtspektrum 103
4.3.3 Variation von Temperatur und Partialdruck an NO 106

5 Zusammenfassung & Ausblick 114

Literatur 118

Abbildungsverzeichnis

2.1 Energiediagramm einer Photolyse von einem freien Molekül X_2 bis hin zur Dissoziation. 4
2.2 Model der Photodesorption nach Menzel-Gomer-Redhead. 6
2.3 Model der Photodesorption nach Antoniewicz. 7
2.4 Elektronische Anregung zum Zeitpunkt t=0 und anschließendem Gewinn von kinetischer Energie ϵ beim Bewegen auf der Potentialkurve. Desorption kann nur einsetzen, wenn die Verweildauer t_r den kritischen Wert t_c überschreitet.[13] 8
2.5 Gesamtenergie eines Teilchens $E(t_r)$ nach Rückkehr in den Grundzustand als Funktion der Verweildauer t_r. Die gestrichelte Gerade stellt dabei eine gute Näherung um die kritische Verweildauer t_c im Vergleich zur Realität dar. Das schraffierte Integral zeigt dann die resultierende Energieverteilung der desorbierenden Teilchen.[13] 9
2.6 Ausbreitungsvektoren k der einfallenden, reflektierten und neu erzeugten Strahlen an einer Oberfläche (links). Photonen aus dem sichtbaren Spektrum (vis) und dem infraroten Spektrum (IR) erzeugen dabei ein neues Photon per Summenfrequenzerzeugung. Energiediagramm des gleichzeitigen IR- und Raman-Übergangs mit den beteiligten Vibrationsniveaus (rechts). 15
2.7 Definition des kartesischen Koordinatensystems. Die z-Achse steht dabei senkrecht auf der Oberfläche, während die y-Achse senkrecht zur Einfallsebene steht. 16
2.8 Definition von *s*- und *p*-polarisiertem Licht. Steht der elektrische Feldvektor senkrecht auf der Einfallsebene, so handelt es sich um *s*-polarisiertes Licht, bei Oszillation in der Einfallsebene um *p*-polarisiertes Licht. 16
2.9 Verkippung von einem senkrecht auf der Oberfläche stehenden Molekül um den Winkel θ und der dadurch bedingten Transformation vom Koordinatensystem der Oberfläche zu einem molekülbezogenen Koordinatensystem.[19] . 19
2.10 Argrand-Diagramm zur Beschreibung von Real- und Imaginärteil und deren frequenzabhängige Phasenverschiebung bei einer Resonanzfrequenz von $2900\,\mathrm{cm}^{-1}$.[19] 21
2.11 Auftragung von Real- bzw. Imaginärteil und deren Phasenverschiebung gegen die Frequenz des IR-Lichtes.[27] 22

2.12 Real- bzw. Imaginärteil von Gold- und Silber-Substraten. Zum Vergleich der Größe der Suszeptibilitäten wurde die des Goldes willkürlich auf den Wert 2 gesetzt.[19] 23
2.13 Argrand-Diagramm einer Goldoberfläche mit sowohl resonanten als auch nichtresonanten Anteil der Suszeptibilität (links) und dem resultierende symmetrischen Spektrum (rechts).[19] 24
2.14 Argrand-Diagramm einer Silberoberfläche mit sowohl resonanten als auch nichtresonanten Anteil der Suszeptibilität (links) und dem resultierenden Spektrum (rechts). Da im Resonanzfall bei 2900 cm^{-1} bereits eine Phasenverschiebung vorhanden ist, kommt es zu einem asymmetrischen Kurvenverlauf.[19] 25
2.15 Elementarzelle von kristallinem Silicium. Die (100)-Ebene steht dabei senkrecht auf dem [100]-Vektor.[30] 26
2.16 Seitenansicht auf eine ideal geschnittene Si(100)-Oberfläche (oben) und deren p(2x1)-Rekonstruktion (unten). 27
2.17 Draufsicht auf verschieden rekonstruierte Si(100)-Oberflächen und deren Oberflächeneinheitszellen. Die weißen Punkte kennzeichnen dabei die Oberflächenatome, die grauen gegebenenfalls das niedrigere Atom eines Si-Si-Dimers.[34] 28
2.18 Molekülorbitalschema von Kohlenstoffmonoxid und dessen Bindungsmechanismus zu Metallen.[35] 29
2.19 Bindungsverhältnisse von Kohlenstoffmonoxid auf Silicium auf der c(4x2)-rekonstruierten Oberfläche (links) und geometrische Daten (rechts). 30
2.20 Photodesorptionsquerschnitt von CO auf Si(100)-2x1 als Funktion der Wellenlänge und Auftragung der Anzahl an desorbierenden Moleküle gegen die Laserintensität (siehe Box).[40] 31
2.21 Vereinfachte Bandstruktur von GaAs durch Kombination der Atomorbitale. Die Bandlücke E_g befindet sich hierbei zwischen dem aus den p-Orbitalen gebildeten Valenzband und dem aus den s-Obitalen gebildeten Leitungsband.[41] 32
2.22 LEED-Bilder verschieden präparierter GaAs-Oberflächen. Während die oberen beiden Strukturen jeweils galliumreich mittels IBA hergestellt wurden, besitzen die unteren vier Strukturen einen Überschuss an Arsen.[42] 33
2.23 ABC Schichtfolge einer Pt(111)-Oberfläche (blaue Kugeln) mit zusätzlich adsorbiertem NO (rote Kugeln entsprechen Sauerstoff) auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen.[48] 35

2.24 HREELS-Spektren von NO auf Pt(111) bei niedriger Bedeckung und 90 K (a), bei maximaler Bedeckung und 90 K (b) und nach dem Heizen der Oberfläche auf 200 K (c).[49] 36

3.1 Draufsicht auf die Probenhalterung des Pt(111)-Kristalls. 40
3.2 Seitenansicht auf die Probenhalterung des GaAs(100)-Kristalls. Die weißen Stellen auf der Kristalloberfläche resultierten aus einem ungleichmäßigen Heizvorgang ab etwa 600 K und dem damit verbundenen Verdampfen von Arsen. 41
3.3 Schematischer Aufbau des Lasersystems und des Strahlenganges zur Summenfrequenzerzeugung. Infrarotlicht in rot, sichtbares Licht in grün und das Summenfrequenzlicht in blau. 43
3.4 Anordnung der verschiedenen Fenster und Strahlengänge in Relation zur Probe (links) und Drehung der Probe um einen Winkel β (rechts), um den Ortsvektor des Summenfrequenzlichtes auf den des ehemaligen grünen abzubilden. 44
3.5 Anordnung des Strahlengangs für das UV-Licht in der UHV-Kammer. Strahlengang analog zum infraroten Licht bei der Summenfrequenzerzeugung (links) und Seitenansicht auf die UHV-Kammer mit einem Auftreffwinkel von 30° von oberhalb des Massenspektrometers (rechts). 47
3.6 Zweidimensionale Matrix der gemessenen Daten. Jedes Element spiegelt dabei die Anzahl der elektrischen Pulse und damit die Anzahl der vom QMS detektierten Moleküle wieder. Summation über alle Laserpulse liefert dann die Flugzeitverteilung, während aus dem Abklingverhalten der Gesamtzahl an desorbierenden Moleküle pro Laserpuls der Desorptionsquerschnitt bestimmt werden kann. 49
3.7 Schematischer Aufbau des Lasersystems beim Einbinden des IR-Strahls in das Experiment zur Photodesorption. 50

4.1 LEED-Bild einer Si(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur. 53
4.2 Flugzeitspektrum von CO bei einer verwendeten Photonenwellenlänge von 266 nm. 55
4.3 Flugzeitspektrum von CO bei einer verwendeten Photonenwellenlänge von 355 nm. 56
4.4 Flugzeitspektren und deren Fits bei einer Wellenlänge des Lasers von 266 nm (oben) und 355 nm (unten). 57

4.5 Intensitätsverteilung des Lasers (oben) mit vertikalem (links) und horizontalem (rechts) Profil durch das Intensitätsmaximum. 60
4.6 Gaußförmiger Fit zur Bestimmung des Strahlendurchmessers. 61
4.7 Schematische Abbildung der geometrischen Bedingungen zur Bestimmung des Strahlendurchmessers auf der Probe. Zur besseren Übersicht sind die Proportionen nicht maßstabsgetreu. 63
4.8 Auftragung der pro Laserpuls detektierten Moleküle zur Bestimmung des Abklingverhaltens der Photodesorption einer mit Kohlenstoffmonoxid bedeckten Siliciumoberfläche. Eine logarithmische Auftragung (rechts) zeigt, dass kein einfacher exponentieller Zusammenhang vorliegt. 64
4.9 Doppelt exponentieller Fit zur Bestimmung der Lebensdauern der beiden Desorptionskanäle. 65
4.10 Flugzeitspektren der ersten 5 Laserpulse (links) und der Pulse 6-60 (rechts) bei einer Wellenlänge von 355 nm und Pulsenergien von 0.8 mJ/cm^2. Der obere Graph zeigt zusätzlich die Abnahme der detektierten Moleküle (bzw. das Integral der jeweiligen Flugzeitverteilungen) während des Experimentes. 68
4.11 Integrierter Fluss gegen die Fluenz der Photonen bei einer verwendeten Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsenergie von 0.56 mJ/cm^2. Die Daten wurden nach dem Modell mit einem gaußförmigen Laserprofil gefittet. 70
4.12 Integrierter Fluss gegen die Fluenz der Photonen bei einer verwendeten Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsenergie von 0.17 mJ/cm^2. Die Daten wurden nach dem Modell mit einem gaußförmigen Laserprofil gefittet. 71
4.13 Desorptionsquerschnitte bei verschiedenen Laserintensitäten. 71
4.14 Abklingkurve der vibrationsangeregten Moleküle (rot) und normierter Gauß (blau) bei einem zeitlichen Abstand der Laserpulse von 0.5 ns. Der kurze, infrarote Laserpuls trifft dabei zum Zeitpunkt t=0 auf die Oberfläche. Der schwarze Graph (rechte Achse) zeigt dann das Prudukt beider Funktionen. . 74
4.15 Modifiziertes Modell nach Antoniewicz. Die zusätzliche Energie in Form eines Vibrationsquantes wird nur an Moleküle übertragen, die bereits vorher über ausreichend Energie zur Desorptions verfügen. Dies führt dann zu einem Offset der Energieverteilung der desorbierenden Moleküle und nicht zu einer Verbreiterung. 75
4.16 Flugzeispektren von Ho und Zimmermann bei vier verschiedenen Rotationszuständen J der desorbierenden Moleküle.[8] 76

4.17 Schematische Darstellung möglicher Desorptionspfade der CO-Moleküle auf den theoretisch berechneten Potentialkurven ähnlich der Mechanismen nach MGR und Antoniewicz.[55] 78
4.18 Schematische Darstellung eines Mechanismus, der aufgrund eines Grundzustandes mit zusätzlicher Aktivierungsenergie zu einer Offset-Geschwindigkeit der desorbierenden Moleküle führen könnte. 79
4.19 Schematische Darstellung eines Mechanismus an dem insgesamt drei Zustände beteiligt sind und der zu einer Boltzmann-Verteilung mit energetischem Offset führen könnte. 80
4.20 Theoretische Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{1\text{-}0}$ zurück in den elektronischen Grundzustand und die daraus resultierende Änderungsrate der Population n_1 im angeregten Zustand. 80
4.21 Eigens aufgenommene LEED-Bilder der rekonstruierten Oberfläche von Galiumarsenid bei einer Elektronenenergie von 43.2 eV (links oben) und 113 eV (rechts oben). Zum Vergleich sind darunter Bilder von Drahten *et al.* für verschiedene Rekonstruktionen dargestellt.[42] 83
4.22 Summenfrequenzspektren einer frisch präparierten GaAs-Oberfläche (rot) und mit zusätzlich adsorbiertem Ammoniak (blau). 85
4.23 Summenfrequenzspektren einer GaAs-Oberfläche mit unterschiedlicher Bedeckung an Ammoniak. Die Daten wurden dabei so gefittet, wobei zwei Moden mit unterschiedlicher Resonanzfrequenz aber ähnlicher Phasenverschiebung angenommen wurden. 88
4.24 Summenfrequenzspektren einer GaAs-Oberfläche mit unterschiedlicher Bedeckung an Ammoniak. Die Daten wurden hingegen hier so gefittet, dass zwei Moden unterschiedlicher Phasenverschiebung jedoch mit ähnlichen Resonanzfrequenz erhalten werden. 89
4.25 Geometrische Überlegungen zur Berechnung der Dicke d der NH_3-Schicht bei einem Winkel von 16° zwischen Summenfreuqenzlicht und GaAs-Oberfläche bzw. 74° zur Oberflächennormalen. Das relevante Dreieck für die Trigonometrie ist zudem vergrößert dargestellt. 92
4.26 Komponenten der Intensitäten senkrecht zur Oberfläche an der Grenzfläche NH_3-Luft bei verschiedenen Schichtdicken an Ammoniak. 532 nm (grün), 2967 nm (rot) und deren Produkt (schwarz). 94

4.27 Komponenten der Intensitäten parallel zur Oberfläche an der Grenzfläche NH_3-Luft bei verschiedenen Schichtdicken an Ammoniak. 532 nm (grün), 2967 nm (rot) und deren Produkt (schwarz). 94
4.28 Summenfrequenzspektren bei unterschiedlichen Polarisationskombinationen. Die Daten wurden dabei so gefittet, dass zwei Moden mit unterschiedlicher Resonanzfrequenz erhalten werden. 96
4.29 Summenfrequenzspektren bei unterschiedlichen Polarisationskombinationen. Die Daten wurden hingegen hier so gefittet, dass zwei Moden unterschiedlicher Phasenverschiebung jedoch mit ähnlicher Resonanzfrequenz erhalten werden. 96
4.30 Federmodell von Zeng und Anderson mit acht verschiedenen Kraftkonstanten zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen.[65] 99
4.31 Imaginärteile der resonanten Suszeptibilität rekonstruiert aus einer Messung mit *ssp*-Polarisation. Mode 1 (rot), Mode 2 (gelb) und der Betrag der Summe (orange, rechte Achse). 100
4.32 Realteile der resonanten Suszeptibilität aus einer Messung bei *ssp*-Polarisation. Mode 1 (blau), Mode 2 (gelb) und der Betrag der Summe aus Mode 1, Mode 2 und nichtresonantem Hintergrund (grün, rechte Achse). 101
4.33 Gesamtsignal (schwarz) einer Messung mit *ssp*-Polarisation und die Anteile der Suszeptibilität für Realteil (grün, rechte Achse) und Imaginärteil (orange, rechte Achse). 101
4.34 LEED-Bild einer Pt(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur und einer Elektronenenergie von 54 eV. 102
4.35 LEED-Bild einer Pt(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur mit zusätzlicher Adsorption von NO. Neben den analog zu Abbildung 4.34 markierten Maxima, sind weitere Reflexe erkennbar, sodass eine (2x2)-Struktur entsteht. Zum besseren Vergleich ist rechts das Beugungsbild von Metka *et al.* mit entsprechender Zuordnung der Intensitätsmaxima zu sehen.[66][67] 103
4.36 Summenfrequenzspektrum von NO auf Pt(111) bei Raumtemperatur und einem Partialdruck an NO von 3.5×10^{-7} mbar. 104
4.37 Normierte Summenfrequenzspektren mit (blau) bzw. ohne (rot) Korrektur um die relative IR-Intensität (schwarz, rechts Achse). 105
4.38 Summenfrequenzspektren von NO auf Pt(111) bei niedrigen Partialdrücken an NO. 106
4.39 Summenfrequenzspektren von NO auf Pt(111) und deren Fits bei hohen Partialdrücken an NO. 107

4.40 Summenfrequenzspektren von NO auf Pt(111) und deren Fits bei 100 K. Das zweite Spektrum bei 5×10^{-7} mbar (grau) wurde nach Erhitzen des Kristalles auf 300 K und erneutem Abkühlen auf 100 K aufgenommen. 109
4.41 Summenfrequenzspektren von NO auf Pt(111) bei 300 K und *ppp*-Polarisation von Metka *et al.*.[66] 111

Tabellenverzeichnis

2.1 Mögliche Polarisationskombinationen für die Summenfrequenzerzeugung mit den zugehörigen Komponenten der Suszeptibilität. Während *pss*, *sps* und *ssp* jeweils nur eine Komponente beinhalten, umfasst *ppp*-polarisiertes Licht eine Linearkombination aus vier Komponenten von $\chi^{(2)}$. 18

4.1 Fitparameter der Flugzeitspektren von CO, photodesorbiert mit Licht einer Wellenlänge von 266 bzw. 355 nm. 58
4.2 Vertikale und horizontale Strahlendurchmesser und die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichung für eine Entfernung von 190 cm bzw. 140 cm zur Probe. 62
4.3 Fitparameter der verschiedenen Funktionen bei Verwendung von zwei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen. 88
4.4 Fitparameter der verschiedenen Funktionen bei Verwendung unterschiedlicher Phasenverschiebungen aber ähnlicher Resonanzfrequenzen. 89
4.5 Dämpfungskonstanten der verschiedenen Fitfunktionen. 90
4.6 Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten von GaAs[60] und NH_3 bzw. H_2O.[61] 93
4.7 Fitparameter für unterschiedliche Polarisationskombinationen. 97
4.8 Fitparameter der Summenfrequenzspektren für unterschiedliche Partialdrücke an NO und bei Raumtemperatur. Werte, die sich über mehrere Spalten erstrecken, wurden dabei vorher festgesetzt. 108
4.9 Fitparameter der Summenfrequenzspektren für unterschiedliche Partialdrücke an NO bei 100 K. Werte, die sich über mehrere Spalten erstrecken, wurden dabei vorher festgesetzt. 110

1 Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie spielt eine entscheidende Rolle in der Natur, der Wissenschaft und schließlich beim Entwickeln neuer Technologien. Die Absorption oder Emission elektromagnetischer Strahlung dient dabei als makroskopische Observable für zahlreiche mikroskopische Prozesse in bzw. zwischen Atomen und Molekülen. Physikalische oder chemische Prozesse an Grenzflächen haben dann häufig eine entscheidende Funktion bei der Umwandlung der Energie in andere Formen wie z.B. elektronische, thermische oder auch chemische Energie.
In der Natur wird so beim Prozess der Photosynthese mit Hilfe von lichtabsorbierenden Farbstoffen wie Chlorophyll das Sonnenlicht in chemische Energie umgewandelt. Dabei kommt es zunächst zu einer elektronischen Anregung im Farbstoff, die dann in einer Ladungstrennung resultiert und schließlich die Reaktion von Kohlenstoffdioxid und Wasser zu Kohlenhydraten und Wasser erlaubt.
Auch in der präparativen Chemie findet die Verwendung von Licht eine breite Anwendung. Vor allem in der Organischen Chemie werden zahlreiche Reaktionen wie die Halogenierung von Alkanen durch die Lichtabsorption initiiert. Während klassische organische Reaktionen vergleichsweise einfach durch Betrachtung des HOMOs (*Highest Occupied Molecular Orbital*) und des LUMOs (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) erklärt werden können, spielen bei Metallkomplexen schon deutlich mehr Grenzorbitale eine Rolle. Noch komplexer werden die Vorgänge auf atomarer bzw. molekularer Ebene, wenn man auf Oberflächen adsorbierte Moleküle betrachtet. Zum einen spielen dann neben den Molekülorbitalen auch die Bandstruktur des Festkörpers eine große Rolle bei der Interaktion mit dem verwendeten Licht. Zum anderen ist ein anschließender Energieaustausch zwischen Adsorbat und Substrat per Ladungstransfer oder auch über Gitterschwingungen möglich. Die Umwandlung von potentieller in kinetische Energie erlaubt dann letztendlich das Brechen von Bindungen, sodass Oberflächenreaktionen stattfinden können oder im einfachsten Fall Moleküle von der Oberfläche desorbieren. So können bei der Photodesorption die enstehenden Produkte in der Gasphase hinsichtlich des Energieflusses untersucht werden.

Um genauer zu beleuchten, welche elementaren Prozesse bei der Photdesorption stattfinden, wird in dieser Arbeit mit Hilfe von gepulsten Lasern die Desorption von Kohlenstoffmonoxid von einer Siliciumoberfläche initiiert. Anhand der Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle und der Kinetik ausgehend von einer zunächst vollständigen Oberflächenbedeckung können dann Rückschlüsse auf den Desorptionsmechanismus gezogen werden.

Dabei werden mittels verschiedener Potentialkurven vom Substrat-Adsorbat-Komplex mögliche Anregungen und Umwandlungen verschiedener Energieformen diskutiert. Vor allem eine Kopplung durch den Energiefluss von Vibration zu Translation soll hierbei genauer untersucht werden.

Des Weiteren wird mit Hilfe von Summenfrequenzspektroskopie, einer Kombination von Infrarot- und Raman-Spektroskopie, allgemein das Schwingungsverhalten verschiedener Substrat-Adsorbat-Komplexe untersucht. Dadurch können anschließend Rückschlüsse auf die Besetzung von Adsorptionsplätzen oder die Ausrichtung der adsorbierten Moleküle gezogen werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Photolyse

Trifft elektromagnetische Strahlung auf ein Molekül, so können bei ausreichender Energie Bindungen gebrochen und damit die Spaltung des Moleküls ausgelöst werden. Dieser Prozess wird als Photolyse, oder auch Photodissoziation, bezeichnet. Die dabei entstehenden Fragmente befinden sich dann in unterschiedlich angeregten Zuständen und sind dementsprechend reaktiv. Eine der häufigsten chemischen Anwendung ist dabei die radikalische Halogenierung von Kohlenwasserstoffen. Hierbei wird zunächst ein Halogen (meist Chlor oder Brom) mit Hilfe von ultraviolettem Licht homolytisch gespalten, um anschließend eine radikalische Kettenreaktion einzugehen.[1]
Anhand eines Diagramms lässt sich das allgemeine Prinzip der Photolyse und die Energieverteilung der Fragmente erklären. Dabei wird zunächst ein Molekül aus seinem energetischen Grundzustand mittels elektromagnetischer Strahlung in einen repulsiven elektronisch angeregten Zustand versetzt. Diese Anregung erfolgt senkrecht nach dem sogenannten *Franck-Condon-Prinzip*. Hierbei erfolgt die Umverteilung der Ladungsdichte zwischen den beteiligten Zuständen instantan im Vergleich zur Bewegungsanregung der Kernen, die dann erst aus der neuen elektronischen Struktur resultiert.
Im Anschluss relaxiert dann der angeregte Zustand unter größer werdendem Abstand der Atome bis hin zur vollständigen Dissoziation. Die Energiedifferenz zwischen Energie der anregenden Strahlung und Dissoziationsenergie des Moleküls verbleibt dann in Traslation-, Vibration- und Rotationsbewegung der entstehenden Fragmente. Bei typischen Dissoziationsenergien von 2.53 eV für Chlor und 2.00 eV für Brom bleiben dann etwa 2 eV, die größtenteils in Translationsenergie umgewandelt werden.[2] Dies ist anschaulich in Abbildung 2.1 dargestellt.

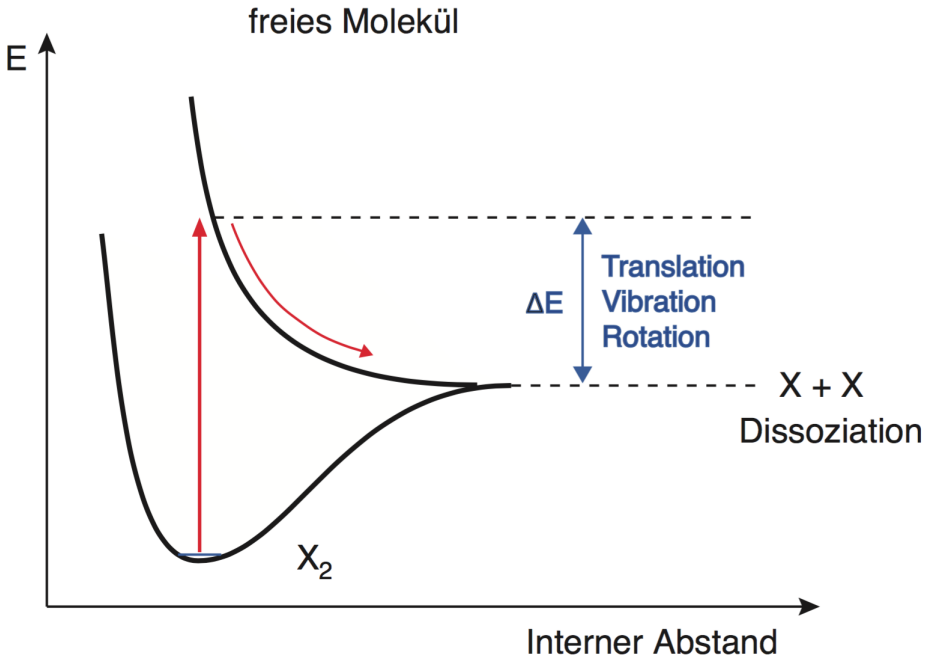

Abbildung 2.1: Energiediagramm einer Photolyse von einem freien Molekül X_2 bis hin zur Dissoziation.

2.2 Photodesorption

Anders als bei der Photolyse wird bei der Photodesorption keine interne Bindung innerhalb des Moleküls, sondern eine Bindung zwischen Substrat und Adsorbat gebrochen.
Jede Bestrahlung einer Oberfläche mit Licht führt jedoch zwangsläufig auch zu einem gewissen Temperaturanstieg. Dies kann zu thermisch induzierten Oberflächenreaktionen, der sogenannten Pyrolyse, oder laserinduzierter thermischer Desorption (LITD) führen. Während der Temperaturanstieg für eingesetzte CW-Laser (*Continuous Wave*, im deutschen auch Dauerstrich) vergleichsweise einfach gemessen werden kann, müssen für gepulste Laser häufig Modelle aufgestellt werden, um den zeitlichen Verlauf der Temperatur zu berechnen.[3] Da jedoch thermisch induzierte Prozesse exponentiell mit der inversen Temperatur zunehmen (Boltzmann-Faktor), kann anhand der Desorptionsraten auf den Mechanismus geschlossen werden. So weisen bei moderaten Laserintensitäten Photodesorptionsreaktionen eine weitgehend lineare Abhängigkeit von der Fluenz der eingesetzten Strahlung auf, wohingegen die Temperaturabhängigkeit nichtlinear verläuft.[4] Erst bei ultrakurzen Laserpulsen im Femtosekundenbereich werden Mehrfachanregungen (DIMET, *desorption induced by multiple electronic transitions*) wahrscheinlicher und damit auch nichtlineare Abhängigkeiten beobachtbar.[5][6]

Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen thermischer- und Photodesorption kann die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle liefern. Während thermisch induzierte Moleküle Geschwindigkeitsverteilungen mit Energien vergleichbar zur Oberflächentemperatur aufweisen, haben photodesorbierte Moleküle in der Regel eine Geschwindigkeitsverteilung höherer Energie.[7] Dadurch können auch photochemische Reaktionen, bei denen mehrere Photonen involviert sind, gegen thermische Mechanismen abgegrenzt werden.

Wird mittels infrarotem Licht eine mit Molekülen bedeckte Oberfläche angeregt, so ist ein weiterer Desorptionsmechanismus denkbar. Hierfür müssen resonant Schwingungen im Molekül induziert werden, die dann Energie an Phononen der Oberfläche oder direkt in die Substrat-Adsorbat-Mode übertragen. Je nachdem wie stark die Substratphononen am Desorptionsmechanismus beteiligt sind, spricht man dann von einem thermischen ("resonant heating") oder nicht-termischen ("vibrational predesorption") Prozess.[8]

Anders als infrarotes Licht kann Licht im sichtbaren oder ultraviolettem Bereich keine Molekülschwingungen oder Phononen resonant anregen. Stattdessen kommt es zu elektronischen Anregungen, die entweder im Molekül oder im Substrat stattfinden können. Dementsprechend spricht man zur Folge von einem direkten bzw. einem indirekten oder substratinduzierten Anregungsmechanismus. In beiden Fällen handelt es sich jedoch im Gegensatz zur Anregung mit IR-Licht um photchemische Reaktionen.
Beim direkten Mechanismus werden dabei entweder Valenzelektronen des Moleküls resonant angeregt, oder es kommt zur Photoionisation und damit einem positiv geladenen Übergangszustand. Alternativ kann auch die Substrat-Molekül-Bindung direkt angeregt werden, indem ein Elektron aus einem bindenden in ein antibindendes Orbital übergeht und es so schließlich zur Desorption kommt.
Beim indirekten Mechanismus findet die elektronische Anregung im Substrat statt. Dabei werden bei der Adsorption von Photonen heiße Elektronen (in Metallen[9]) oder Elektronen-Loch-Paare (bei Halbleitern[10]) erzeugt, die dann zur Oberfläche gelangen und die Spaltung der Substrat-Molekül-Bindung initiierten.
Zur Unterscheidung zwischen direktem und indirekten Mechanismus sind mehrere Experimente denkbar. So kann zum einen die Photodesorptionsrate von Substrat-Molekül mit der Lichtabsorption des Moleküls in der Gasphase oder des reinen Substrates bei verschiedenen Photonenenergien verglichen werden. Alternativ kann auch die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle analysiert werden. Während beim substratinduzierten Mechanismus die Verteilung weitgehend unabhängig von der Energie der eingesetzten

Photonen ist, besteht beim direkten Mechanismus noch eine Korrelation. Dies liegt vor allem daran, dass sich im Substrat die Energie schnell auf verschiedene Ladungsträger und Zustände verteilen kann und die letztendliche Geschwindigkeitsverteilung dann nur von der Substrat-Molekül-Bindung abhängt. Beim direkten Mechanismus entscheidet hingegen die Photonenenergie, in welche Vibrations- und Rotationsniveaus beim elektronischen Übergang des Moleküls angeregt wird und somit auch wie die letztendliche Verteilung aussieht.[8]

2.2.1 Modelle der Photodesorption

Zur Beschreibung des Mechanismus der Photodesorption haben sich über die Jahre zwei Modelle etabliert. Das Modell nach Menzel-Gomer-Read (MGR) und das daraus abgeleitete Modell nach Antoniewicz.
Ähnlich dem in Abbildung 2.1 gezeigten Verlauf bei der Photolyse erfolgt auch beim MGR Modell zunächst eine elektronische Anregung nach dem Franck-Condon-Prinzip. Anschließend entfernt sich das Molekül vom Substrat entlang der Potentialkurve und generiert in Folge zunehmend kinetische Energie. Da jedoch weiterhin strahlungsloser Energieaustausch mit der Oberfläche möglich ist, kommt es nach kurzer Zeit zu einem erneuten Franck-Condon-Übergang zurück in den elektronischen Grundzustand. Reichen potentielle und zuvor gewonnene kinetische Energie aus, um die Adsorptionsenergie zu überwinden, kommt es schließlich zur Desorption.[11]

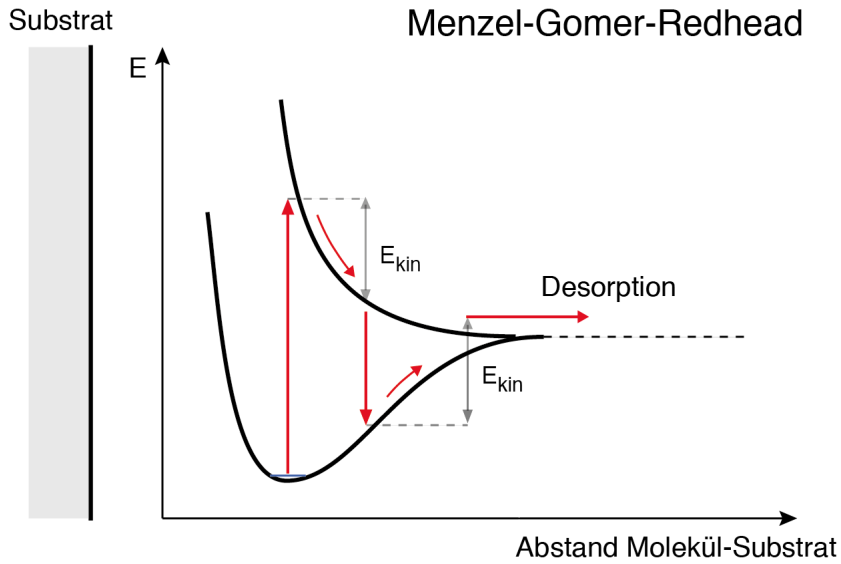

Abbildung 2.2: Model der Photodesorption nach Menzel-Gomer-Redhead.

Anders als beim MGR Model wird beim Model nach Antoniewicz von einem gebunden angeregten Zustand ausgegangen, der zudem einen geringeren Gleichgewichtsabstand zur Oberfläche besitzt. Die Translation des Wellenpaketes erfolgt dann entgegengesetzt zum MGR Model in Richtung des Substrats. Alle weiteren Prozesse folgen dann wie bereits zuvor diskutiert.[12]

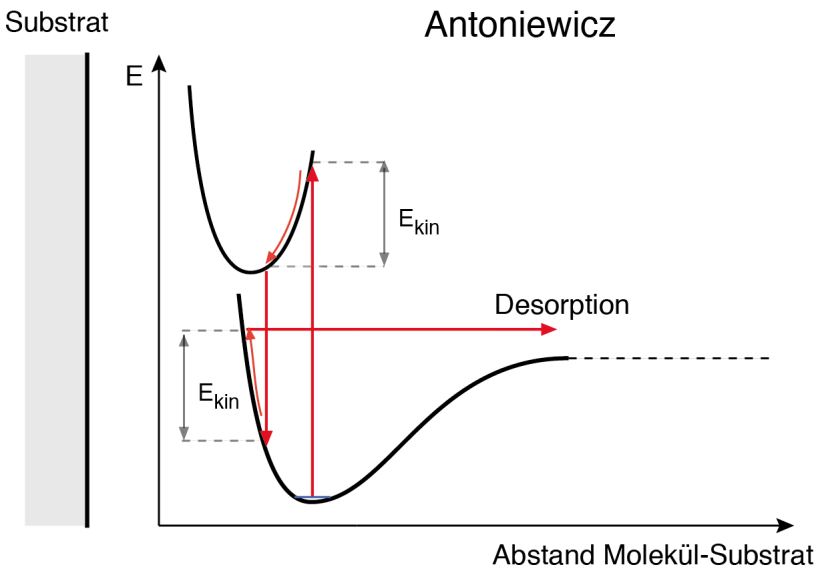

Abbildung 2.3: Model der Photodesorption nach Antoniewicz.

2.2.2 Geschwindigkeitsverteilung

Wie bereits mehrfach diskutiert, spielt die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle eine entscheidende Rolle bei der Analyse des Mechanismus bei Photodesorptionsprozessen.
Während bei einer thermischen Desorption prinzipiell eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung resultiert, sind auch bei photoneninduzierten Prozessen vergleichbare Verteilung zu erwarten, solange die Lebenszeit des angeregten Zustandes kurz im Vergleich zur Zeitskala der atomaren Bewegung ist.[13] Je nach Metall bzw. Halbleiter sind dabei Relaxationszeiten von 10^{-16} bis 10^{-14} s zu erwarten.[14]
Nach der elektronischen Anregung beschleunigt das System entlang der Potentialkurve $V^*(z)$ und erhält dabei, wie bereits beim Model nach Antoniewicz diskutiert, kinetische Energie. Nach einer kurzen Verweildauer t_r und Übergang in den elektronischen Grundzustand besitzt dann ein einzelnes Molekül die Energie:

$$E(t_r) = \frac{p(t_r)^2}{2m} + V(z(t_r)) \tag{2.1}$$

Mit:
$E(t_r)$: Gesamtenergie eines Teilchens zum Zeitpunkt t_r [J],
$\frac{p(t_r)^2}{2m}$: Kinetische eines Teilchens zum Zeitpunkt t_r [J],
$V(z)$: Potentielle Energie des Grundzustands [J],
z: Abstand zwischen Molekül und Substrat [m]

Nur wenn das Teilchen eine kritische Verweildauer t_c im angeregten Zustand verblieben ist und damit genug kinetische Energie gesammelt wurde, kann es schließlich zur Desorption kommen. Dieser Zusammenhang ist nochmals anschaulich in Abbildung 2.4 dargestellt.

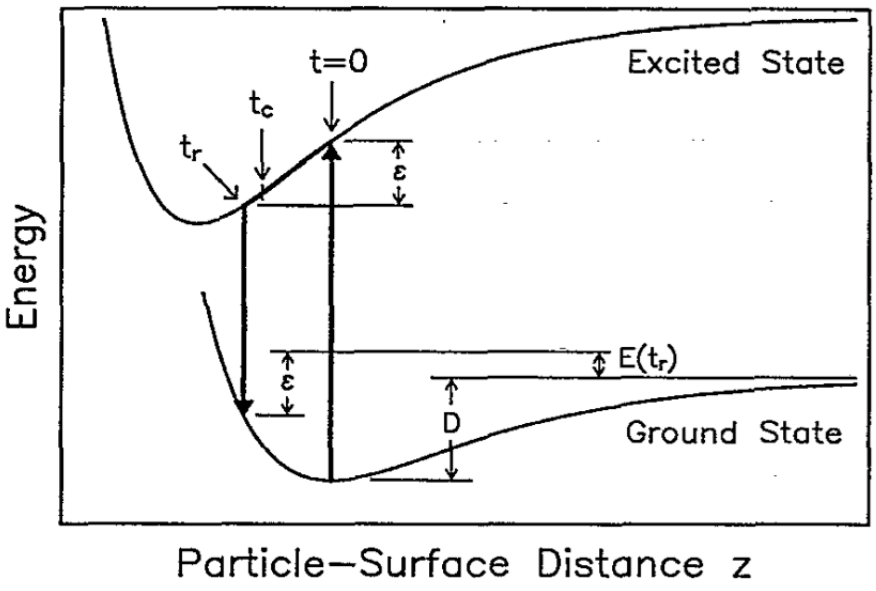

Abbildung 2.4: Elektronische Anregung zum Zeitpunkt t=0 und anschließendem Gewinn von kinetischer Energie ϵ beim Bewegen auf der Potentialkurve. Desorption kann nur einsetzen, wenn die Verweildauer t_r den kritischen Wert t_c überschreitet.[13]

Die genaue Energieverteilung der desorbierenden Moleküle ist dann eine Funktion der Verweildauer im angeregten Zustand und damit stark abhängig von den beiden Potentialkurven $V(z)$ und $V^*(z)$. Diese sind in der Praxis meist unbekannt, sodass die Gesamtenergie angenähert werden muss. Wie bereits erwähnt sind die Lebenszeiten des angeregten Zustandes

äußerst kurz. Es ist daher also nicht zwingend nötig den kompletten Verlauf der Potentialkurven und alle Vibrations- bzw. Rotationsübergänge zu kennen, solange der Bereich um die kritische Verweildauer genau genug beschrieben werden kann. Wie man am Beispiel von Stickstoffmonoxid auf einer Pt(111)-Oberfläche in Abbildung 2.5 erkennen kann, ist eine lineare Funktion als Näherung der Gesamtenergie für einen kleinen Zeitraum eine hinreichend gute Näherung.[15]

$$E(t_\mathrm{r}) \approx u \cdot (t_\mathrm{r} - t_\mathrm{c}) \tag{2.2}$$

Alle unbekannten Faktoren der Potentialkurven fließen dabei in den Parameter u, der dann die Steigung der Gesamtenergie zum Zeitpunkt der kritischen Verweildauer angibt. Diese Näherung gilt für alle Systeme, bei denen die mittlere Translationsenergie $\langle E \rangle$ der desorbierenden Moleküle klein im Vergleich zur Adsorptionsenergie ist.

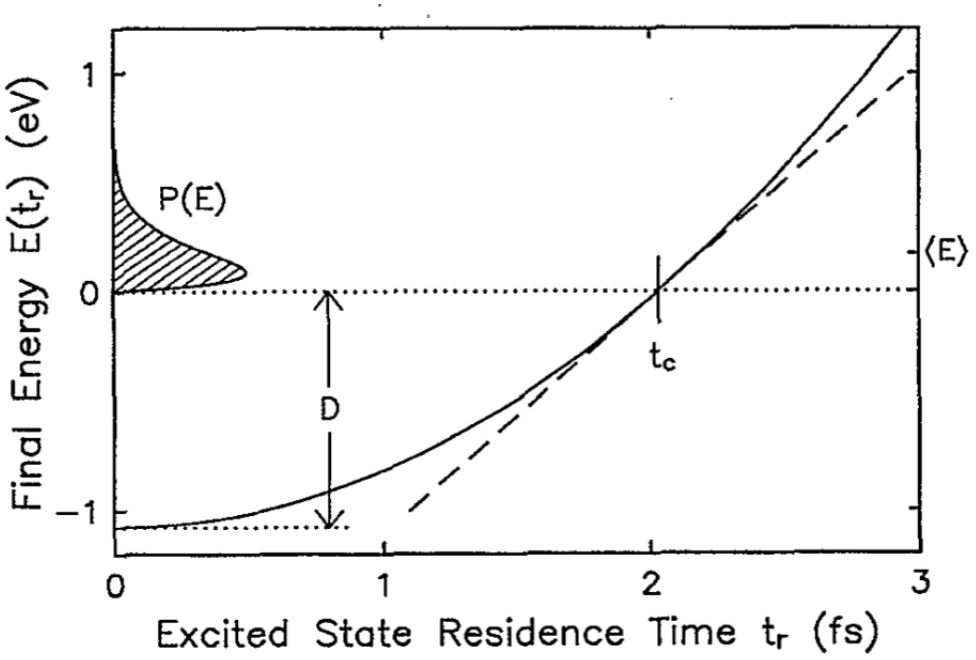

Abbildung 2.5: Gesamtenergie eines Teilchens $E(t_\mathrm{r})$ nach Rückkehr in den Grundzustand als Funktion der Verweildauer t_r. Die gestrichelte Gerade stellt dabei eine gute Näherung um die kritische Verweildauer t_c im Vergleich zur Realität dar. Das schraffierte Integral zeigt dann die resultierende Energieverteilung der desorbierenden Teilchen.[13]

Relaxiert der angeregte Zustand mit einer konstanten Rate nahe des kritischen Abstandes z_c, so kann ein einfacher exponentieller Abfall mit der Relaxationszeit τ angenommen

werden.

$$P(t) = P(t_c) \cdot \exp\left[-\frac{(t - t_c)}{\tau}\right] \tag{2.3}$$

Mit:
$P(t)$: Wahrscheinlichkeit das System noch im angeregten Zustand anzutreffen [-],
$P(t_c)$: Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt t_c [-],
τ: Relaxationszeit [s]

Sollte die Wahrscheinlichkeit, das System noch im angeregten Zustand anzutreffen, nicht strikt über den gesamten Potentialverlauf exponentiell abnehmen, hat dies jedoch nur einen Einfluss auf die Desorptionswahrscheinlich. Die Geschwindigkeitsverteilung selbst bleibt davon unbeeinflusst, solange in dem kleinen Bereich um die kritische Verweilzeit die Relaxationsrate konstant bleibt.
Analog zu Gleichung 2.3 ergibt sich dann für die Verteilung der Verweildauern im angeregten Zustand $f(t_r)$:

$$f(t_r)\, dt_r = \tau^{-1} \cdot \exp\left[-\frac{(t_r - t_c)}{\tau}\right] dt_r \tag{2.4}$$

Der präexponentielle Faktor (τ^{-1}) dient dabei lediglich zur Normalisierung.

$$\int_{t_c}^{\infty} f(t_r)\, dt_r = 1 \tag{2.5}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.2 in Gleichung 2.4 gelangt man dann von der Verteilung der Verweildauern zur eindimensionalen Energieverteilung $N_{1D}(E)$ der desorbierenden Teilchen:

$$N_{1D}(E)\, dE = \frac{1}{u\tau} \exp\left[-\frac{E}{u\tau}\right] dE \tag{2.6}$$

Und schließlich zur Geschwindigkeitsverteilung in z-Richtung.

$$P_z(v_z)\,dv_z = \frac{m}{u\tau} \cdot v_z \cdot \exp\left[-\frac{mv_z^2}{2u\tau}\right] dv_z \tag{2.7}$$

Mit:
v_z: Geschwindigkeit in z-Richtung [$\mathrm{m\,s^{-1}}$],
m: Masse des desorbierenden Moleküls [kg]

Zur Anwendung auf experimentell erhaltene Daten muss die eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung noch um einen Faktor v^2 korrigiert werden, um die Zustandsdichte von einer auf drei Dimensionen anzupassen.
Da nur Moleküle detektiert werden können, deren Geschwindigkeitsvektor zum Massenspektrometer zeigt, wird lediglich die Geschwindigkeitsverteilung eines Kegels gemessen. Daher muss neben der Komponente der Geschwindigkeit in z-Richtung auch die Geschwindigkeitsverteilung parallel zur Oberfläche $P_{xy}(v_{xy})$ berücksichtigt werden.

$$P(v)\,dv = \frac{m}{u\tau} \cdot v^3 \cdot \exp\left[-\frac{mv^2}{2u\tau}\right] dv \tag{2.8}$$

Dies führt zu einer sogenannten v^3-T-Maxwell-Verteilung mit einer mittleren Translationsenergie von:[16]

$$\langle E_{trans} \rangle = 2u\tau \tag{2.9}$$

Da jedoch experimentelle Daten nur das Produkt aus u und τ liefern, kann weder der Verlauf der Potentialkurven noch die Relaxationszeit des angeregten Zustandes individuell bestimmt werden.

An dieser Stelle sei jedoch anzumerken, dass das oben dargestellte Modell ausschließlich Translationsfreiheitsgrade betrachtet und sowohl Vibrations- als auch Rotationszustände unberücksichtigt lässt. So konnten Finger *et al.* bei ihren Untersuchungen am System NO/Pt(111) zeigen, dass nach der elektronischen Anregung nicht die Translation auf dem repulsiven Potential, sondern die Dehnung der NO-Bindung die primäre Bewegung der Moleküle auf der Oberfläche ist.[17]
Nessler *et al.* untersuchten die Photodesorption von NH_3 von Cu(111) bezüglich der Besetzung der Vibrations- und Rotationszustände. Dabei stellten sie fest, dass die mittlere

Translationsenergie der desorbierenden Ammoniakmolekülen einer Temperatur von 600 K entspricht ($\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k_{\text{B}}$), während die Population der verschiedenen Vibrationsniveaus einer Boltzmann-Verteilung bei 1000 K folgt. Die Besetzung der Rotationsniveaus korrelierte dann mit der Oberflächentemperatur.[18]
Je nach betrachtetem System muss daher analysiert werden, in wie weit die verschiedenen Freiheitsgrade miteinander koppeln können und dadurch gegebenenfalls Abweichungen von einer idealen Maxwell-Verteilung resultieren.

2.3 Lineare und nichtlineare Optik

Trifft eine elektromagnetische Welle auf Materie, so wirkt eine Kraft auf deren Ladungsträger. Bei nicht-kohärentem Licht mit geringer Intensität wird durch das elektrische Feld ein Dipol μ im isotropen Medium induziert. Unter diesen Umständen ist die Dipoländerung proportional zum elektrischen Feld E, sodass man auch von linearer Optik spricht.[19]

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \vec{E} \tag{2.10}$$

Mit:
μ: induziertes Dipolmoment [C m],
μ_0: permanentes Dipolmoment [C m],
α: Polarisierbarkeit [$\text{C m}^2\,\text{V}^{-1}$],
$\vec{E}$: Elektrische Feldstärke [V m^{-1}]

Die Polarisierbarkeit α ist dabei die Proportionalitätskonstante zwischen elektrischem Feld und der Dipoländerung und ist daher ein Maß wie stark die Elektronenhülle des Mediums verzerrt werden kann.
Bei makroskopischer Betrachtung muss die Summe aller einzelner Dipolmomente pro Einheitsvolumen herangezogen werden, die dann als Polarisation P der kondensierter Materie bezeichnet wird.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \tag{2.11}$$

Mit:
$\vec{P}$: Polarisation [$\mathrm{C\,m^{-2}}$],
ϵ_0: Permittivität des Vakuums: $8.854 \times 10^{-12}\,\mathrm{C\,V^{-1}\,m^{-1}}$,[20]
$\chi^{(1)}$: Suszeptibilität erster Ordnung [-]

$\chi^{(1)}$ ist dann der makroskopische Durchschnitt der Polarisierbarkeiten oder auch Suszeptibilität erster Ordnung genannt.
Bei höherer Intensität des Lichtes und damit elektrischen Feldstärken in der Größenordnung des intramolekularen Feldes werden zunehmend Suszeptibilitäten höherer Ordnung relevant. Der lineare Zusammenhang zwischen elektrischer Feldstärke und Dipolinduzierung ist dann keine gute Näherung mehr, sodass eine Potenzreihenentwicklung als genauere Beschreibung herangezogen werden muss.

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \vec{E} + \beta \cdot \vec{E}^2 + \gamma \cdot \vec{E}^3 + ... \tag{2.12}$$

Mit:
β: Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung [$\mathrm{C\,m^3\,V^{-2}}$],
γ: Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung [$\mathrm{C\,m^4\,V^{-3}}$]

β und γ als erste bzw. zweite Hyperpolarisierbarkeit sind somit das Analogon zur Polarisierbarkeit α für entsprechend höhere Ordnungen. Die Polarisation P der kondensierten Materie ergibt sich dann analog zu:

$$\vec{P} = \sum_n \epsilon_0 \cdot \chi^{(n)} \cdot \vec{E}^n \tag{2.13}$$

Mit:
$\chi^{(n)}$: Suszeptibilität n-ter Ordnung [$(\mathrm{m\,V^{-1}})^{\mathrm{n\text{-}1}}$]

Suszeptibilitäten höherer Ordnung werden häufig auch als nichtlineare Suszeptibilitäten bezeichnet. Wie bereits erwähnt werden diese erst bei hohen elektrischen Feldstärken relevant, die für gewöhnlich nur mit gepulsten Lasern erreicht werden können.

2.3.1 Summenfrequenzerzeugung

Das erste erfolgreiche Experiment zur nichtlinearen Optik geht auf das Jahr 1961 zurück. Dabei konnten Franken *et al.* durch Bestrahlung eines Quartzkristalls mittels eines Rubinlasers neue Lichtwellen erzeugen, die mit der doppelten Frequenz des Laserlichtes oszillierten (Erzeugung der zweiten Harmonischen, engl.: *second-harmonic generation*, SHG).[21]
Betrachtet man allgemein das elektrische Feld einer Lichtwelle, so ist dieses nicht konstant, sondern es oszilliert senkrecht zur Ausbreitungsrichtung mit einer Frequenz ω.

$$\vec{E} = E \cdot \vec{e} \cdot \cos(\omega \cdot t) \tag{2.14}$$

Mit:
E: Amplitude der elektrischen Feldstärke [$\mathrm{V\,m^{-1}}$],
$\vec{e}$: Einheitsvektor [-],
ω: Kreisfrequenz [$\mathrm{s^{-1}}$],
t: Zeit [s]

Treffen nun zwei Wellen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 zeitgleich auf den selben Ort, so lassen sich die auftretenden Phänomene durch eine Superposition ihrer elektrischen Felder $\vec{E}_1$ und $\vec{E}_2$ beschreiben. Für die an diesem Ort erzeugte Polarisation zweiter Ordnung gilt dann nach Auflösen des Binoms:

$$\vec{P}^{(2)} = \vec{e} \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot [E_1 \cdot \cos(\omega_1 \cdot t) + E_2 \cdot \cos(\omega_2 \cdot t)]^2 \tag{2.15}$$

$$\begin{aligned} &= \vec{e} \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot [\tfrac{1}{2}E_1^2 + \tfrac{1}{2}E_2^2 \\ &\qquad + \tfrac{1}{2}E_1^2 \cdot \cos(2\omega_1 \cdot t) + \tfrac{1}{2}E_2^2 \cdot \cos(2\omega_2 \cdot t) && \text{(SHG)} \\ &\qquad + E_1 \cdot E_2 \cdot \cos((\omega_1 + \omega_2) \cdot t) && \text{(SFG)} \\ &\qquad + E_1 \cdot E_2 \cdot \cos((\omega_1 - \omega_2) \cdot t)] && \text{(DFG)} \end{aligned} \tag{2.16}$$

Durch die Oszillation der Polarisation wird wieder Licht bestimmter Frequenzen emittiert. Franken *et al.* konnten bereits bei ihrem Experiment mit ausschließlich Photonen einer bestimmten Frequenz deren Frequenzverdopplung (SHG) beobachten. Bei Photonen unterschiedlicher Frequenzen kommt es zusätzlich noch zur Erzeugung von Photonen, die mit der Summe bzw. mit der Differenz ihrer Frequenzen schwingen. Diese Phänomene werden

dann als *Summenfrequenzerzeugung* (engl.: *sum-frequency generation*, SFG) und *Differenzfrequenzerzeugung* (engl.: *difference-frequency generation*, DFG) bezeichnet.
$\chi^{(2)}$ als nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung beschreibt also die Beziehung zwischen zwei elektrischen Feldern $\vec{E}_1$ und $\vec{E}_2$ zur resultierenden Polarisation $\vec{P}^{(2)}$. Damit ist $\chi^{(2)}$ ein Tensor dritten Ranges und besitzt im kartesischen Koordinatensystem 3^3 also 27 Komponenten ($\chi^{(2)}_{i,j,k}$, mit j und k als Raumrichtung der induzierenden elektrischen Felder und i als Richtung der dadurch induzierten Polarisation).
Prinzipiell können alle diese Phänomene bei der Bestrahlung von Grenz- bzw. Oberflächen mit Licht ausreichender Intensität stattfinden. In der Praxis hat sich dabei die Summenfrequenzerzeugung als wichtigster Prozess für die Schwingungsspektroskopie herausgestellt.[22] Hierbei können die klassische IR- und Raman-Spektroskopie kombiniert werden. Durch einen kohärenten IR-Schwingungsübergang zwischen zwei Vibrationsniveaus und anschließendem Ramanübergang in ein virtuelles Niveau kann ein neues Photon entstehen, dass aus der Summe der Impulse der einzelnen Photonen gebildet wird.

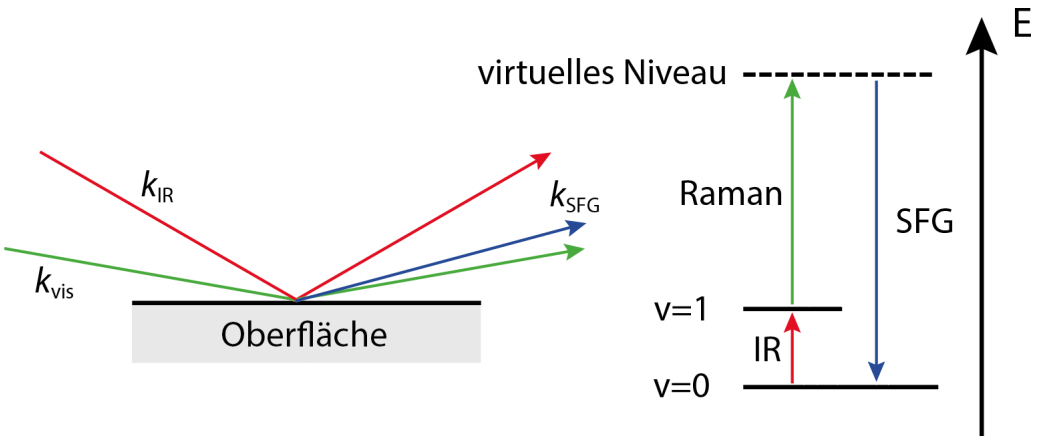

Abbildung 2.6: Ausbreitungsvektoren k der einfallenden, reflektierten und neu erzeugten Strahlen an einer Oberfläche (links). Photonen aus dem sichtbaren Spektrum (vis) und dem infraroten Spektrum (IR) erzeugen dabei ein neues Photon per Summenfrequenzerzeugung. Energiediagramm des gleichzeitigen IR- und Raman-Übergangs mit den beteiligten Vibrationsniveaus (rechts).

Zur genauen Beschreibung der 27 Komponenten der Suszeptibilitäten zweiter Ordnung muss zunächst das Koordinatensystem der betrachteten Oberfläche definiert werden. Die Ausbreitungsvektoren k spannenden dabei zusammen mit der Oberflächennormalen die sogenannte Einfallsebene auf, die senkrecht auf der Oberfläche und senkrecht auf der y-Achse steht. Die Oberflächennormalen verläuft dann ausschließlich in z-Richtung, wohingegen

die Ausbreitungsvektoren sowohl eine x- als auch eine z-Komponente besitzen. Dies ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

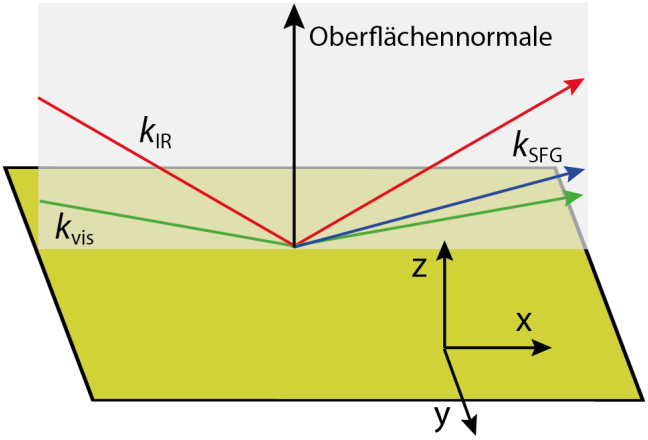

Abbildung 2.7: Definition des kartesischen Koordinatensystems. Die z-Achse steht dabei senkrecht auf der Oberfläche, während die y-Achse senkrecht zur Einfallsebene steht.

Wie bereits in Gleichung 2.14 beschrieben, oszilliert das elektrische Feld senkrecht zum Ausbreitungsvektor. Ist dabei die Richtung der Schwingung konstant, so spricht man von linearer Polarisation. Je nach Ausrichtung sind dabei zwei Grenzfälle zu betrachten. Oszilliert das elektrische Feld senkrecht zur Einfallsebene, liegt *s*-polarisiertes Licht vor, bei Oszillation in der Einfallsebene *p*-polarisiertes Licht.

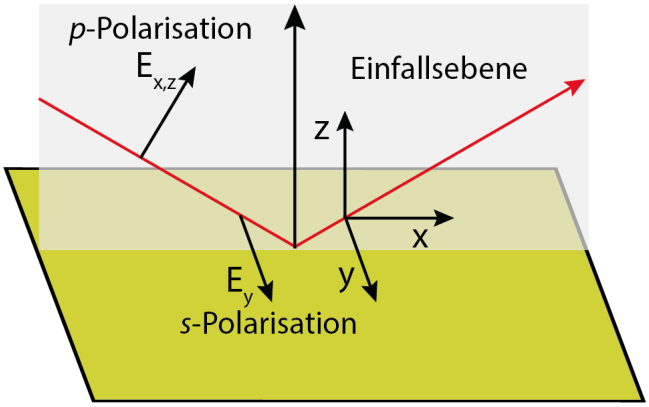

Abbildung 2.8: Definition von *s*- und *p*-polarisiertem Licht. Steht der elektrische Feldvektor senkrecht auf der Einfallsebene, so handelt es sich um *s*-polarisiertes Licht, bei Oszillation in der Einfallsebene um *p*-polarisiertes Licht.

Wie in Abbildung 2.8 dargestellt, besitzt das elektrische Feld des s-polarisiertes Lichtes nur eine Komponente in y-Richtung, während bei *p*-polarisiertem Licht das elektrische Feld in x-

und z-Richtung oszilliert. Durch Symmetriebetrachtungen lassen sich daher einige Polarisationskombinationen ausschließen, die keinen Beitrag zur Summenfrequenzerzeugung haben können. Die Nomenklatur von Polarisationskombinationen (sowie der 27 Komponenten des Tensors $\chi^{(2)}_{i,j,k}$) geschieht dabei durch Indizes vom Photon höchster Energie (SFG) bis hin zum Photon niedrigster Energie (IR). Wie bereits in Gleichung 2.16 gezeigt, hängt die induzierte nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung von den elektrischen Feldern beider auf das Medium treffenden Photonen ab. Bleibt die Zeitabhängigkeit dabei unberücksichtigt, so ergibt sich für die Summenfrequenzerzeugung:

$$\vec{P}^{(2)}_{(\mathrm{SFG})} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \tag{2.17}$$

Treffen nun zwei Photonen jeweils mit invertiertem elektrischen Feld auf ein zentrosymmetrisches Medium, muss sich auch die induzierte Polarisation umkehren.

$$-\vec{P}^{(2)}_{(\mathrm{SFG})} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot (-\vec{E}_1) \cdot (-\vec{E}_2) \tag{2.18}$$

Betrachtet man die beiden Gleichungen 2.17 und 2.18, so sind diese nur für $\chi^{(2)}$=0 gleichzeitig lösbar. Zentrosymmetrische Systeme besitzten daher grundsätzlich keine nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung und können daher nicht zur Summenfrequenzerzeugung dienen.
Offensichtlich sind Oberflächen jedoch nicht zentrosymmetrisch, sondern besitzen eine Asymmetrie entlang der z-Achse. Analog zum Vorgang bei Gleichung 2.18 können nun die einzelnen Komponenten der nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}_{i,j,k}$ betrachtet werden. Eine Änderung aller Vorzeichen der kartesischen Anteile der verschiedenen elektrischen Felder muss zu einem Vorzeichenwechsel der Komponente führen, also gilt:

$$\chi^{(2)}_{i,j,k} = -\chi^{(2)}_{-i,-j,-k} \tag{2.19}$$

Bei azimuthal isotropen Oberflächen verhalten sich sowohl x- als auch y-Achse in beide Raumrichtungen identisch, also x=-x und y=-y. Eine einfache Invertierung einer dieser beiden Achsen, kann also keinen Einfluss auf das Vorzeichen der Komponente haben und somit Gleichung 2.19 nicht erfüllen.
Letztendlich verbleiben sieben der 27 Komponenten der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung, die auf isotropen Oberflächen einen Wert ungleich Null annehmen.[19][23] Dadurch

können nur ganz bestimmte Polarisationskombinationen zur Summenfrequenzerzeugung dienen. Diese sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1: Mögliche Polarisationskombinationen für die Summenfrequenzerzeugung mit den zugehörigen Komponenten der Suszeptibilität. Während *pss*, *sps* und *ssp* jeweils nur eine Komponente beinhalten, umfasst *ppp*-polarisiertes Licht eine Linearkombination aus vier Komponenten von $\chi^{(2)}$.

Polarisationskombination	Komponente der Suszeptibilität
pss	$\chi^{(2)}_{z,y,y}$
sps	$\chi^{(2)}_{y,z,y}$
ssp	$\chi^{(2)}_{y,y,z}$
ppp	$\chi^{(2)}_{z,z,z}$, $\chi^{(2)}_{z,x,x}$, $\chi^{(2)}_{x,z,x}$, $\chi^{(2)}_{x,x,z}$

Neben der Oberfläche tragen vor allem adsorbierte Moleküle zur Summenfrequenzerzeugung bei. Der Beitrag der Moleküle ist dabei besonders intensiv, wenn eines der Photonen einen internen Vibrationsübergang im Molekül induzieren kann. Ein solcher IR- bzw. Raman-Übergang wurde bereits in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Gesamtintensität des Summenfrequenzlichtes setzt sich dann aus einem resonanten Anteil der Moleküle $\chi^{(2)}_{\mathrm{R}}$ und einem nichtresonanten Beitrag durch das Substrat $\chi^{(2)}_{\mathrm{NR}}$ zusammen. Dabei sollte jedoch darauf geachtet werden, dass das sichtbare Licht keinen elektronischen Übergang im Substrat erzeugen kann. Im Falle einer Goldoberfläche könnte z.B. dieses ebenfalls resonante und sehr intensive Signal den Beitrag der Moleküle überdecken.[24]
Experimentell ist es daher von Vorteil lediglich das infrarote Licht zu variieren, sodass sich während einer Messung hauptsächlich der durch die Vibrationsniveaus erzeugte Anteil des Summenfrequenzlichtes verändert.
Wie in Kapitel 2.3 erläutert, ist $\chi^{(2)}$ der makroskopische Durchschnitt der Hyperpolarisierbarkeit β aller Moleküle. Die auf dem Substrat adsorbierte Moleküle können dabei um einen Winkel θ zur Oberflächennormalen verkippt sein.

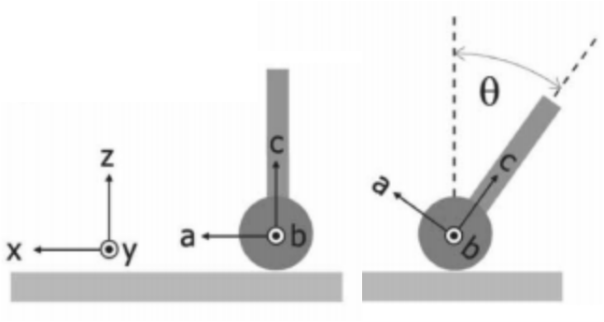

Abbildung 2.9: Verkippung von einem senkrecht auf der Oberfläche stehenden Molekül um den Winkel θ und der dadurch bedingten Transformation vom Koordinatensystem der Oberfläche zu einem molekülbezogenen Koordinatensystem.[19]

Das molekülbezogene Koordinatensystem kann dann durch eine einfache Rotationsmatrix um einen der eulerschen Winkel θ in das Koordinatensystem der Oberfläche überführt werden.

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_x \\ \vec{E}_y \\ \vec{E}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E}_a \\ \vec{E}_b \\ \vec{E}_c \end{pmatrix} \tag{2.20}$$

Analog kann nun der makroskopische Durchschnitt der Suszeptibilitäten im Oberflächenkoordinatensystem $\chi^{(2)}_{i,j,k}$ durch die Hyperpolarisierbarkeiten der Moleküle in deren molekülbezogenen Koordinatensystem $\beta_{a,b,c}$ ausgedrückt werden. Dafür muss das Produkt von drei Rotationsmatrizen um alle drei eulerschen Winkel gebildet werden, um so die durchschnittliche räumliche Orientierung der Moleküle zu erhalten.

$$\chi^{(2)}_{i,j,k} = \frac{N}{\epsilon_0} \sum_{abc} \langle R(\psi)R(\theta)R(\phi)\beta_{a,b,c} \rangle \tag{2.21}$$

Mit:
N: Anzahl der Moleküle pro Volumenelement [m^{-3}],
$R(\psi)R(\theta)R(\phi)$: Rotationsmatrizen [-]

Ein exakter, quantenmechanischer Ausdruck für $\beta_{a,b,c}$ kann mittels Störungstheorie abgeleitet werden.[25][26]
Befindet sich jedoch die Anregungsfrequenz in der Nähe der vibratorischen Resonanz, während gleichzeitig keine Möglichkeit zur elektronischen Anregungen besteht, so lässt sich auch eine vereinfachte Gleichung formulieren.[19]

$$\beta_{a,b,c} = \frac{1}{2\hbar} \cdot \frac{M_{\alpha,\beta} \cdot B_{\gamma}}{\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}} - i\Gamma} \tag{2.22}$$

Mit:
B_{γ}, IR-Übergangsmoment [C m],
$M_{\alpha,\beta}$: Raman-Übergangsmoment [$\mathrm{C^2\,m^3\,V^{-1}}$],
ω_0: Resonanzfrequenz des Vibrationsübergangs [$\mathrm{s^{-1}}$],
ω_{IR}: Frequenz des IR-Lasers [$\mathrm{s^{-1}}$],
Γ: Dämpungskonstante der Schwingung [$\mathrm{s^{-1}}$],
$\hbar$: Reduziertes Plancksche Wirkungsquantum: 1.055×10^{-34} Js

Der Kehrweit der Dämpfungskonstanten entspricht dabei der Relaxationszeit des angeregten Vibrationszustandes. Anhand von 2.22 ist ersichtlich, dass sowohl das IR- als auch das Raman-Übergangsdipolmoment größer Null sein müssen, damit es zur Summenfrequenzerzeugung kommen kann. Da in zentrosymmetrischen Systemen eine Schwingung laut Gruppentheorie nur IR- oder Raman-aktiv sein kann, wird erneut die Selektivität der Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen deutlich.
Häufig werden die Übergangsdipolmomente mit weiteren Konstanten zur sogenannten Oszillatorstärke A (je nach Literatur auch B) zusammengefasst, sodass sich schließlich ein einfacher Ausdruck für den resonanten Anteil der Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi_{\mathrm{R}}^{(2)}$ ergibt.

$$\chi_{\mathrm{R}}^{(2)} = \frac{A}{\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}} - i\Gamma} \tag{2.23}$$

Mit:
A, Oszillatorstärke [$\mathrm{m\,V^{-1}\,s^{-1}}$]

Durch geschicktes Erweitern und anschließendem Ausmultiplizieren lässt sich dieser Ausdruck in einen Realteil und Imaginärteil zerlegen:

$$A \cdot \frac{1}{\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}} - i\Gamma} \cdot \frac{\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}} + i\Gamma}{\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}} + i\Gamma} = \frac{\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}} + i\Gamma}{(\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}})^2 + \Gamma^2}$$
$$= \frac{(\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}}}{\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}})^2 + \Gamma^2} + i \cdot \frac{\Gamma}{(\omega_0 - \omega_{\mathrm{IR}})^2 + \Gamma^2} \tag{2.24}$$

Anschaulich lässt sich der Zusammenhang zwischen Realteil und Imaginärteil anhand eines Argand-Diagramms zeigen. Dabei stellt die Projektion des Vektors $\chi_R^{(2)}$ auf die x- bzw. y-Achse den Real- bzw. Imaginärteil dar. Der frequenzabhängigen Winkel δ_{IR} wird dann als sogenannte Phasenverschiebung bezeichnet.

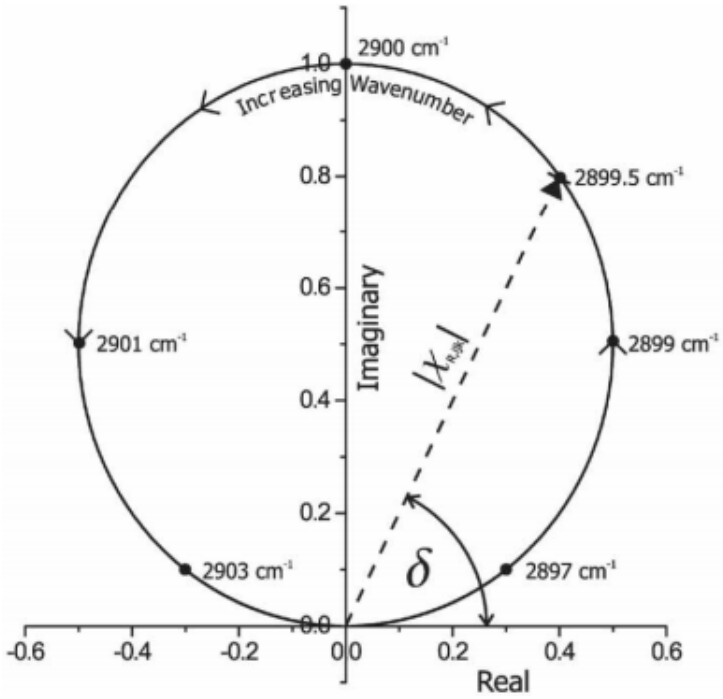

Abbildung 2.10: Argrand-Diagramm zur Beschreibung von Real- und Imaginärteil und deren frequenzabhängige Phasenverschiebung bei einer Resonanzfrequenz von $2900\,\mathrm{cm}^{-1}$.[19]

Analog lässt sich auch das Verhalten von $\chi_{\mathrm{R}}^{(2)}$ in Abhängigkeit der Frequenz des IR-Lichtes darstellen, wie in Abbildung 2.11 zu sehen ist. Dabei beschreibt der Imaginärteil einen achsensymmetrischen Kurvenverlauf um die Resonanzfrequenz ω_0, während der Realteil

zunächst bis zu einem Maximum bei $\omega_0 - \Gamma$ steigt, bei ω_0 den Nullpunkt durchläuft und schließlich bei $\omega_0 + \Gamma$ ein Minimum aufweist.

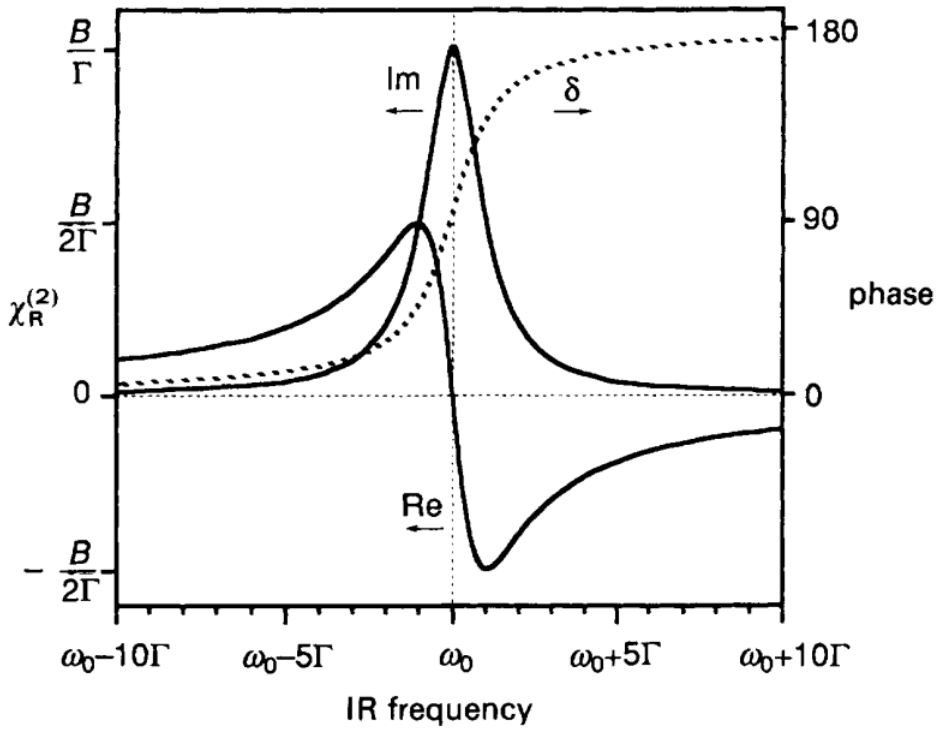

Abbildung 2.11: Auftragung von Real- bzw. Imaginärteil und deren Phasenverschiebung gegen die Frequenz des IR-Lichtes.[27]

Auch der nichtresonante Beitrag des Substrats $\chi^{(2)}_{\mathrm{NR}}$ kann eine frequenzabhängige Phasenverschiebung ϵ aufweisen. Diese ist in der Praxis jedoch vernachlässigbar gering. Größe und Phase des nichtresonanten Anteils hängen daher hauptsächlich von den Metalleigenschaften, wie deren Plasmonenresonanz, ab. Im Rahmen eines Experiments können beide Eigenschaften daher näherungsweise als konstant angesehen werden. Lediglich die Phasenverschiebung zum resonanten Anteil kann dann einen entscheidenden Einfluss auf das resultierende Spektrum haben. Vergleicht man beispielsweise Gold- und Silber-Substrate, so weist Silber einen Real- und Imaginärteil auf, während bei Gold lediglich ein Imaginärteil existiert.

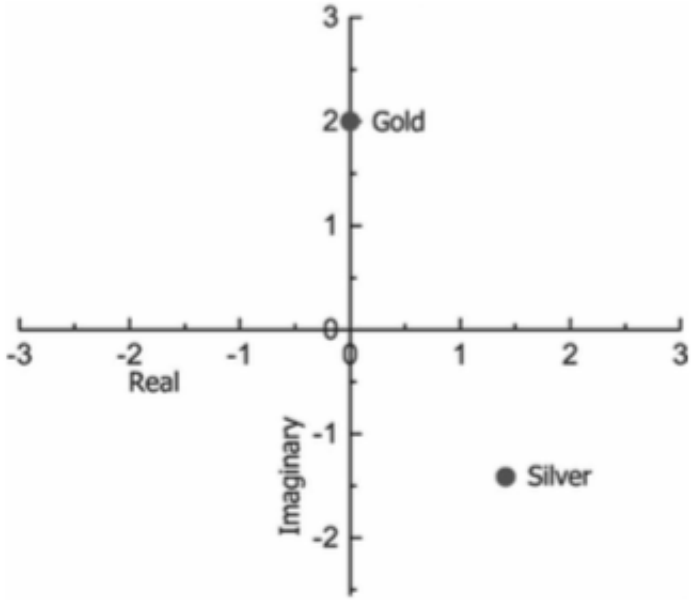

Abbildung 2.12: Real- bzw. Imaginärteil von Gold- und Silber-Substraten. Zum Vergleich der Größe der Suszeptibilitäten wurde die des Goldes willkürlich auf den Wert 2 gesetzt.[19]

Die Suszeptibilität der Oberfläche lässt sich schlussendlich als Summe aus dem resonanten Anteil der Moleküle und dem nichtresonanten Anteil des Substrats zusammensetzen.

$$\chi^{(2)}_{i,j,k} = |\chi^{(2)}_{\mathrm{R},ijk}| \cdot e^{i\delta} + |\chi^{(2)}_{\mathrm{NR},ijk}| \cdot e^{i\epsilon} \tag{2.25}$$

Um diesen Sachverhalt an den Beispielen Gold und Silber anschaulich zu machen, werden im weiteren Verlauf simulierte Spektren diskutiert. Die Intensität der Summenfrequenzerzeugung I_{SFG} ist propotional zum Quadrat der Suszeptibilität, sodass gilt:

$$\begin{aligned} I_{\mathrm{SFG}} &\propto \left| |\chi^{(2)}_{\mathrm{R},ijk}| \cdot e^{i\delta} + |\chi^{(2)}_{\mathrm{NR},ijk}|^{i\epsilon} \right|^2 \\ &\propto |\chi^{(2)}_{\mathrm{R},ijk}|^2 + |\chi^{(2)}_{\mathrm{NR},ijk}| + 2 \cdot |\chi^{(2)}_{\mathrm{R},ijk}| \cdot |\chi^{(2)}_{\mathrm{NR},ijk}| \cdot \cos(\epsilon - \delta) \end{aligned} \tag{2.26}$$

Während die beiden quadratischen Terme stets positiv sind, ist der gemischte Term stark von der Phasenverschiebung zwischen resonantem und nichtresonantem Anteil abhängig. Bei Phasengleichheit zeigen beide Vektoren im Argrand-Diagramm in dieselbe Richtung, sodass der gemischte Term maximal wird. Für eine Phasenverschiebung zwischen 90 und 270° wird er hingegen negativ, was zu einer Verringerung der Intensität führt.

Wie bereits in Abbildung 2.11 zu sehen war, enthält der resonante Anteil der Moleküle beim Erreichen der Resonanzfrequenz nur einen Imaginärteil. Auf einer Goldoberfläche (mit ebenfalls nur einem Imaginärteil) führt dies zu einer maximalen Verstärkung und einem symmetrischen Kurvenverlauf. Zwar nimmt die Phasenverschiebung mit steigender Entfernung zur Resonanzfrequenz zu, da jedoch gleichzeitig der resonante Anteil gegen Null geht, ist dann auch die Intensität schwächende Wirkung des gemischten Terms gering. Abseits der Resonanz ist dann ausschließlich Signal durch das Quadrat des nichtresonanten Anteils vorhanden.

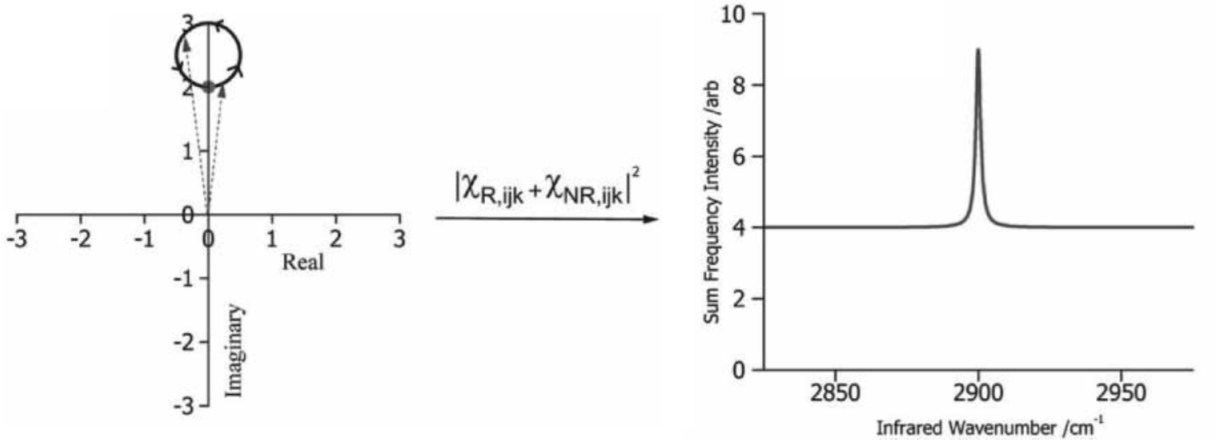

Abbildung 2.13: Argrand-Diagramm einer Goldoberfläche mit sowohl resonanten als auch nichtresonanten Anteil der Suszeptibilität (links) und dem resultierende symmetrischen Spektrum (rechts).[19]

Deutlich komplexer wird die Betrachtung von Molekülen auf einer Silberoberfläche. In diesem Fall besitzt der nichtresonante Anteil der Silberoberfläche einen Realteil. Daher ist selbst im Resonanzfall bei 2900 cm^{-1} bereits eine Phasenverschiebung vorhanden, sodass hier keine maximale Intensität zu beobachten ist. Steigt nun die Entfernung zur Resonanfrequenz, so nimmt in einer Richtung die Phasenverschiebung zu, während in der anderen Richtung die Phasenverschiebung abnimmt. Dadurch kommt es zu einem asymmetrischen Kurvenverlauf.

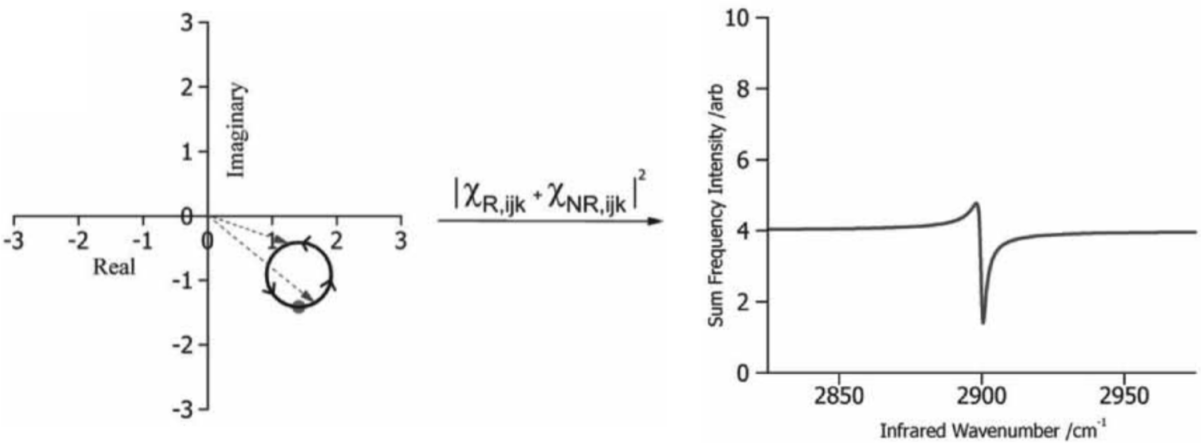

Abbildung 2.14: Argrand-Diagramm einer Silberoberfläche mit sowohl resonanten als auch nichtresonanten Anteil der Suszeptibilität (links) und dem resultierenden Spektrum (rechts). Da im Resonanzfall bei 2900 cm^{-1} bereits eine Phasenverschiebung vorhanden ist, kommt es zu einem asymmetrischen Kurvenverlauf.[19]

2.4 Substrat-Adsorbat-Systeme

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Substrate und Adsorbate vorgestellt. Dabei wird vor allem auf die Kristallstruktur, Unterschiede zwischen Volumen und Oberfläche, sowie die Wechselwirkung mit verschiedenen Adsorbaten eingegangen.

2.4.1 Das Substrat Silicium

Silicium ist mit 27.72 Gewichtsprozent nach Sauerstoff der zweithäufigste elementare Bestandteil der Erdkruste und steht somit nahezu unbegrenzt zur Verfügung. Bei Raumtemperatur besitzt es eine indirekte Bandlücke von 1.12 eV und gehört somit zur Gruppe der Halbleiter. Silicium wird daher häufig als Ausgangsmaterial für Halbleiterbauelemente wie Mikroprozessoren oder Speicherchips verwendet.[28]
Silicium befindet sich in der vierten Hauptgruppe im Periodensystem, besitzt somit vier Valenzelektronen und bevorzugt tetraedrische Strukturen. Kristallines Silicium liegt daher in der kubischen Diamantstruktur vor, bei der jedes Si-Atom sp^3-hybridisiert und von vier weiteren Si-Atomen umgeben ist. Die Elementarzelle mit einer Kantenlänge von 5.43 Å besteht aus acht Si-Atomen und kann durch ein kubisch-flächenzentriertes Raumgitter beschrieben werden, bei dem zusätzlich die Hälfte der Tetraederlücken (Abbildung 2.1 graue Atome) besetzt sind. Der Si-Si-Bindungsabstand beträgt dann 2.35 Å.[29]

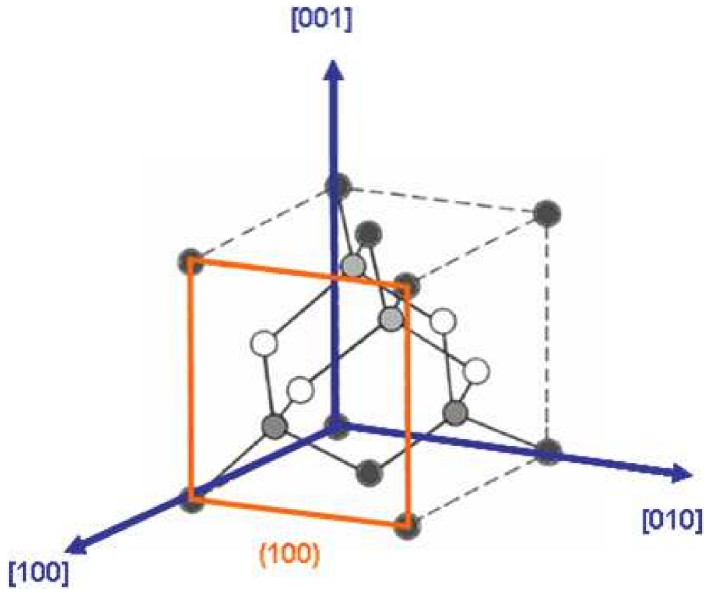

Abbildung 2.15: Elementarzelle von kristallinem Silicium. Die (100)-Ebene steht dabei senkrecht auf dem [100]-Vektor.[30]

Wird ein idealer Siliciumkristall nun z.B. an der (100)-Ebene geschnitten, so weisen die dadurch entstehenden Oberflächenatome zwei Bindungspartner weniger auf als Bulkatome. Da die freien Valenzen energetisch sehr ungünstig sind, kommt es zwischen zwei benachbarten Si-Atomen zur Ausbildung einer neuen Bindung und somit zu einer Rekonstruktion der Oberfläche. Die dabei entstehenden Siliciumdimere sind jedoch nicht symmetrisch, sondern es kommt ähnlich der energetischen Stabilisierung bei einer Jahn-Teller-Verzerrung zu einer Asymmetrie des Dimers.[31] Das untere Atom ist dann eher sp^2-hybridisiert mit leerem p-Orbital, während das obere Atom sp^3-Charakter mit einem freien Elektronenpaar aufweist.[32]

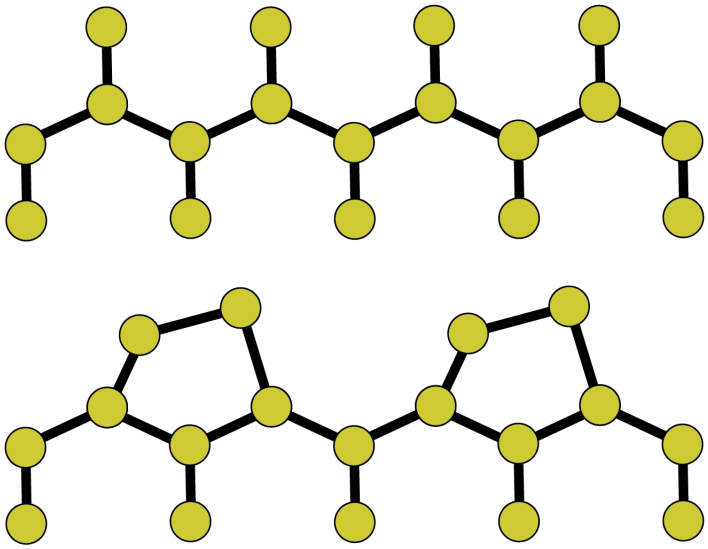

Abbildung 2.16: Seitenansicht auf eine ideal geschnittene Si(100)-Oberfläche (oben) und deren p(2x1)-Rekonstruktion (unten).

Je nachdem wie die Dimere periodisch zueinander angeordnet sind, kann sich die Oberflächeneinheitszelle ändern. Zeigen z.B. alle Dimere in die selbe Raumrichtung, so verdoppelt sich die Größe der Einheitszelle in dieser Richtung. Man spricht hierbei dann von einer p(2x1)-Rekonstruktion. Alterniert hingegen die Ausrichtung der Dimere, wäre sowohl eine p(2x2) als auch eine c(4x2)-Rekonstruktion denkbar.
In zahlreichen Experimenten wurden ebenfalls symmetrische Si-Si-Dimere gefunden. So konnten z.B. mittels Rastertunnelmikroskopie (STM, *Scanning Tunneling Microscope*) bei Raumtemperatur scheinbar gleichhohe Strukturen beobachtet werden. Senkt man jedoch die Temperatur unter 120 K, treten ausschließlich asymmetrische Dimere auf. Es wird daher davon ausgegangen, dass bei ausreichender thermischer Energie ein hochfrequentes Hin- und Herkippen der Si-Si-Dimere stattfindet und dadurch im zeitlichen Mittel eine symmetrische Struktur beobachtet wird.[33]

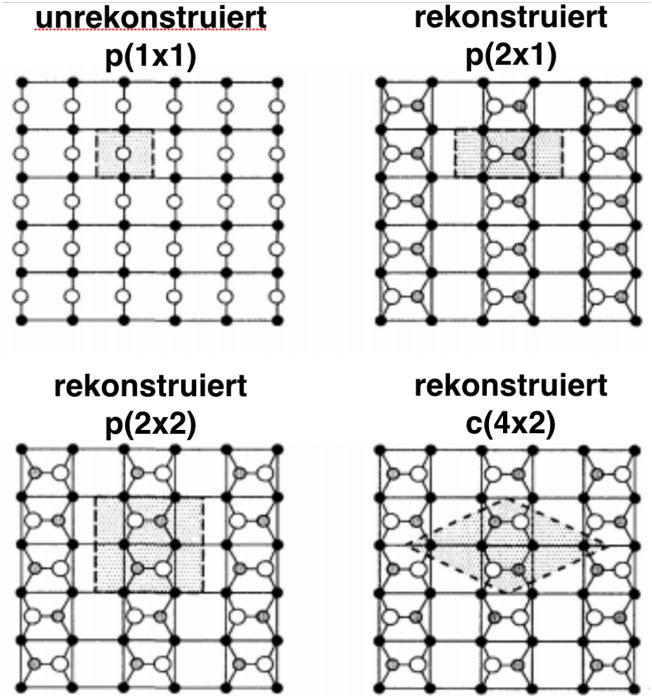

Abbildung 2.17: Draufsicht auf verschieden rekonstruierte Si(100)-Oberflächen und deren Oberflächeneinheitszellen. Die weißen Punkte kennzeichnen dabei die Oberflächenatome, die grauen gegebenenfalls das niedrigere Atom eines Si-Si-Dimers.[34]

2.4.2 Das Adsorbat Kohlenstoffmonoxid

Bei Normalbedingungen ist Kohlenstoffmonoxid (CO) ein farb- und geruchsloses, toxisches Gas, welches hauptsächlich bei der unvollständigen Verbrennung kohlenstoffhaltiger Verbindungen entsteht. Sein Siedepunkt liegt bei −205 °C, der Schmelzpunkt bei −192 °C und es besitzt eine molare Masse von 28 g/mol.[29] Im Grundzustand wird die Verbindung aus Kohlenstoff und Sauerstoff über eine Dreifachbindung realisiert, sodass eine formal positive Ladung am Sauerstoff und eine negative Ladung am Kohlenstoff entsteht. Beide Atome können aufgrund ihrer freien Elektronenpaare stabile Bindungen zu Metallen und auch teilweise zu Halbleitern wie Silicium ausbilden. Die dabei entstehenden Komplexe hoher Stabilität werden Carbonylkomplexe genannt. Anhand eines Molekülorbitalschematas lassen sich die an der Bindung beteiligten Orbitale ausmachen.

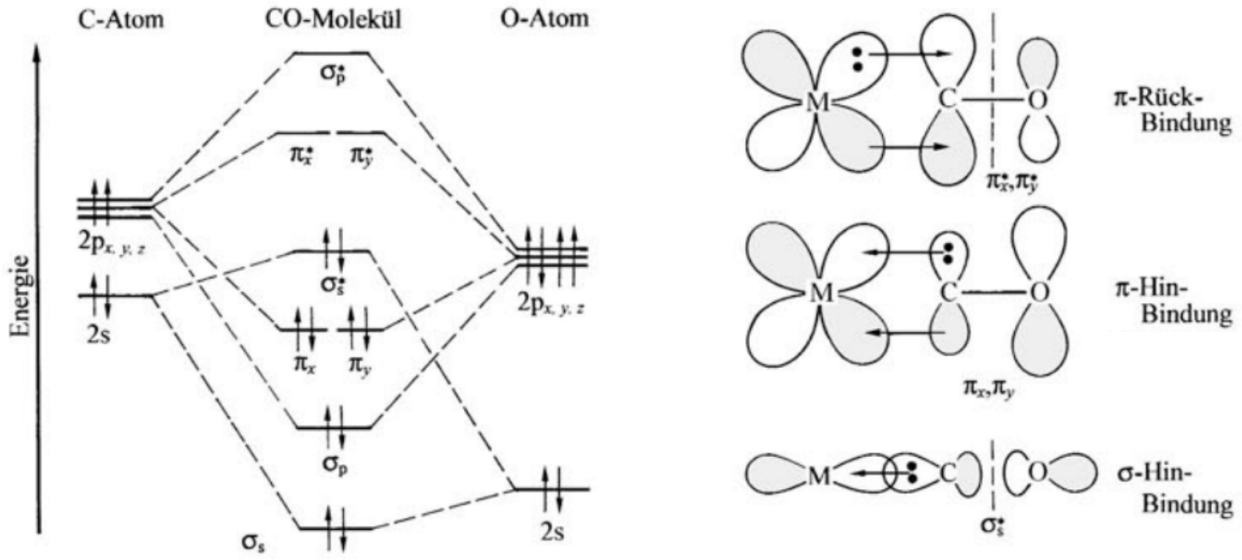

Abbildung 2.18: Molekülorbitalschema von Kohlenstoffmonoxid und dessen Bindungsmechanismus zu Metallen.[35]

Zunächst erfolgt in einer σ-Hinbindung ein Übertrag von Ladungsdichte aus dem σ^*-Orbital des CO auf das Metallsubstrat. Anschließend erfolgt die π-Rückbindung vom Metall in das antibindende π^*-Orbital des CO. Dadurch kommt es insgesamt zu einer Schwächung der internen CO-Bindung. Vergleicht man die Streckschwingung von CO in der Gasphase (2145 cm^{-1}) mit der von auf Silicium gebundenen CO (2081 cm^{-1}), so ist diese leicht rotverschoben.[36][37] HREELS-Messungen (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*) bei 100 K bestätigen diese Tendenz durch eine Verringerung der Streckschwingungsenergie von 266 meV auf 258 meV.[38] Insgesamt ist die Si-CO-Bindung deutlich schwächer als die vergleichbarer Metallcarbonyle.

So adsorbiert CO auf einer rekonstruierten Si(100)-Oberfläche nur stabil bei tiefen Temperaturen. Thermodesorptionsexperimente (TPD) zeigen einen Desorptionsprozess erster Ordnung mit einer Desorptionstemperatur von 180 K.[38] Die Sättigungsbedeckung beträgt dabei θ=0.5, also jeweils ein CO-Molekül pro Si-Dimer. Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) geben dabei das niedrigere Si-Atom eines Dimers in der c(4x2)-Rekonstruktion als energetisch günstigsten Adsorptionsplatz mit -0.88 eV.[39]

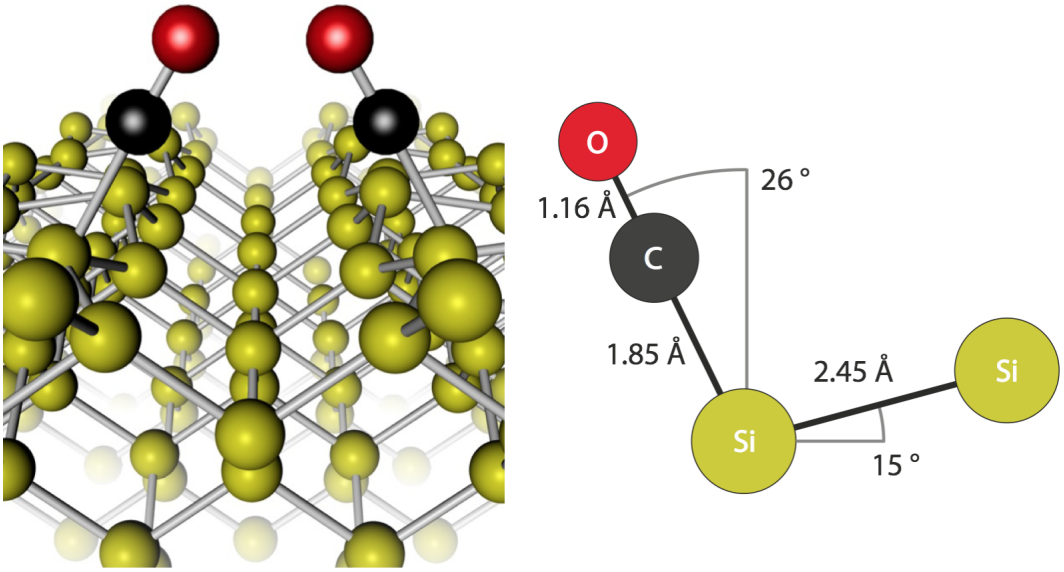

Abbildung 2.19: Bindungsverhältnisse von Kohlenstoffmonoxid auf Silicium auf der c(4x2)-rekonstruierten Oberfläche (links) und geometrische Daten (rechts).

Erste Experimente zur Photodesorption gehen auf Young *et al.* im Jahre 1995 zurück. Dabei untersuchten sie das Desorptionsverhalten von ^{13}CO von einer Si(100)-Oberfläche mittels eines CW-Lasers bei unterschiedlichen Wellenlängen. Dabei zeigte sich ein hoher Photodesorptionsquerschnitt von bis zu $5 \times 10^{-18}\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei 316 nm. Ebenso zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der desorbierenden Moleküle und der Laserintensität, was auf einen Einphotonenprozess hindeutet. Da die Desorption nicht resonant an eine bestimmte Wellenlänge gebunden ist, gehen die Autoren zudem von einem Substrat induzierten Mechanismus via Elektron-Loch-Paaren aus.

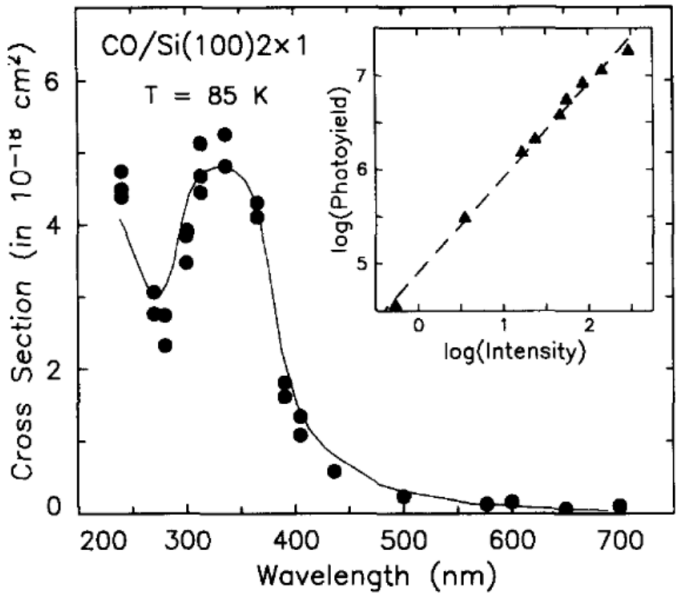

Abbildung 2.20: Photodesorptionsquerschnitt von CO auf Si(100)-2x1 als Funktion der Wellenlänge und Auftragung der Anzahl an desorbierenden Moleküle gegen die Laserintensität (siehe Box).[40]

2.4.3 Das Substrat Galiumarsenid

Galliumarsenid (GaAs) kristallisiert analog zum Silicium in der kubischen Diamantstruktur. Hierbei ist jedes Arsenatom von vier Galliumatomen tetraedrisch umgeben und umgekehrt. Die Elementarzelle mit einer Kantenlänge von 5.65 Å besteht dann aus jeweils vier Arsen- und Galliumatomen. Galiumarsenid ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 1.42 eV bei Raumtemperatur, dessen Leitfähigkeit durch die Zugabe von Dotierstoffen, wie z.B. Silicium, verbessert werden kann.[29] Die Bandstruktur ist an sich sehr komplex, kann jedoch durch eine Linearkombination der Atomorbitale angenähert werden. Dabei kann aus den bindenden p-Orbitalen das Valenzband und aus den antibindenden s-Orbitalen das Leitungsband gebildet werden. Da Arsen eine höheren Elektronegativität im Vergleich zum Gallium besitzt, zieht es die Bindungselektronen stärker zu sich. Daraus ergeben sich partiell negativ geladene Arsen- und partiell positiv geladene Galliumatome. Die Orbitale des Arsens liegen demnach generell energetisch niedriger als vergleichbare Orbitale des Galliums. Dadurch hat das Valenzband einen eher arsenähnlichen Charakter, während das Valenzband eher galliumähnlich ist.

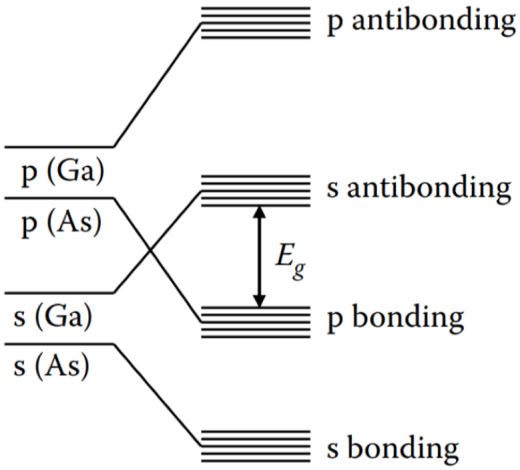

Abbildung 2.21: Vereinfachte Bandstruktur von GaAs durch Kombination der Atomorbitale. Die Bandlücke E_g befindet sich hierbei zwischen dem aus den p-Orbitalen gebildeten Valenzband und dem aus den s-Obitalen gebildeten Leitungsband.[41]

Betrachtet man die GaAs(100)-Oberfläche, so sind je nach Präparation deutliche Unterschiede bei der Oberflächenrekonstruktion möglich. Da bei höheren Temperaturen vermehrt Arsen ausgast, können Strukturen mit einem höheren Anteil an Gallium an der Oberfläche erzeugt werden. Meist wird das Heizen des Kristalls dabei mit dem Beschuss mit Argonionen kombiniert (IBA, *ion-bombardment and annealing*). Strukturen mit höherem Arsenanteil können mittels MBE (*molecular beam epitaxy*) entstehen, wobei hier ein Molekularstrahl von Arsenatome die Oberfläche anreichert. In Abbildung 2.22 sind LEED Aufnahmen (*low energy electron diffraction*) verschieden präparierter Oberflächen zusammengestellt, die dann reziproke Bilder der Oberflächenrekonstruktion darstellen.

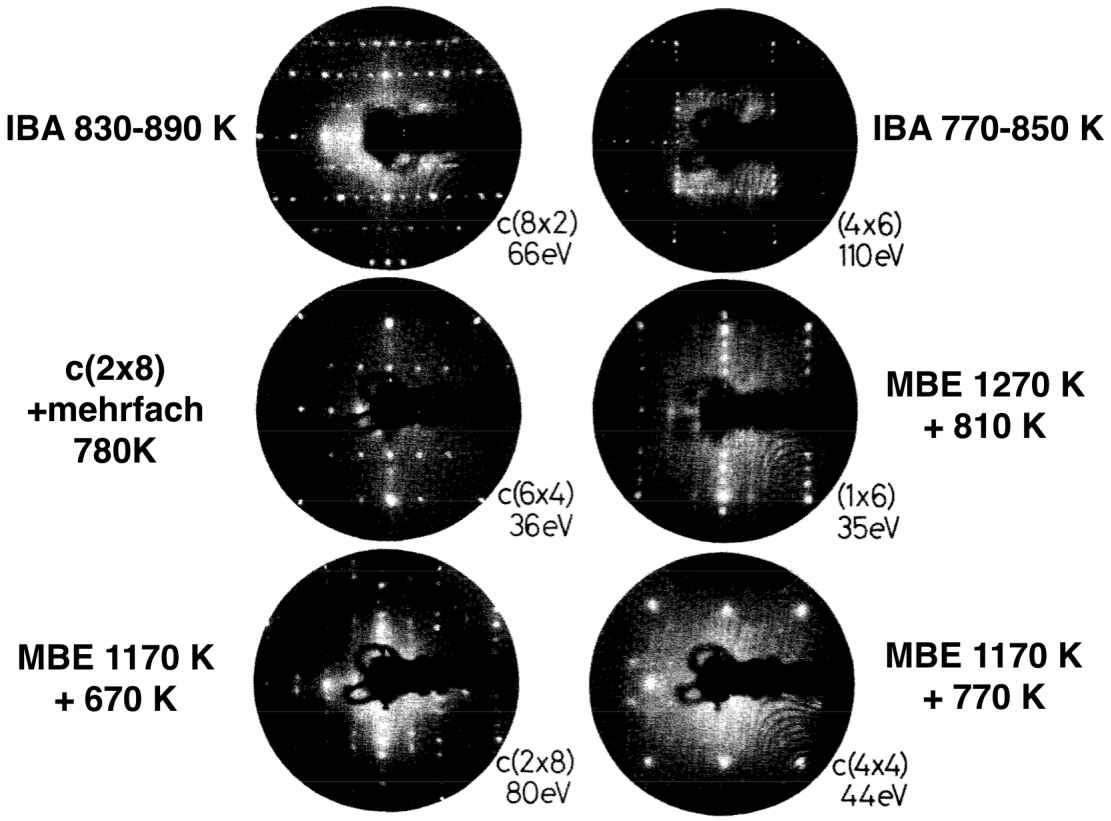

Abbildung 2.22: LEED-Bilder verschieden präparierter GaAs-Oberflächen. Während die oberen beiden Strukturen jeweils galliumreich mittels IBA hergestellt wurden, besitzen die unteren vier Strukturen einen Überschuss an Arsen.[42]

Durch unterschiedliche Konzentrationen an Gallium oder Arsen an der Oberfläche kann sich die Bandstruktur bzw. die beteiligten Orbitale verändern. So werden z.B. bei einer galliumreichen Oberfläche zwei neue Energieniveaus erhalten, die dann 77 bzw. 200 meV über dem Valenzband liegen und für die Bindung von Adsorbaten verantwortlich sind.[43]

2.4.4 Das Adorsbat Ammoniak

Ammoniak, mit der Summenformel NH_3, ist ein farbloses Gas, das großtechnisch über das Haber-Bosch-Verfahren aus den Elementen Wasserstoff und Stickstoff hergestellt wird. Es dient als Grundbaustein für zahlreiche stickstoffhaltige Verbindungen und wird vor allem als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt.[35]
Ammoniak bildet mit seinem freien Elektronenpaar stabile Komplexe mit den meisten Übergangsmetallen wie Chrom oder Nickel und kann auch auf den meisten Kristalloberflächen schwache Bindungen eingehen. So bindet Ammoniak bei niedrigen Temperaturen an die galliumreiche GaAs(100)-(4x6)-Oberfläche und zeigt einen Desorptionspeak bei 140 K

(∼75 %) mit einer breiten Schulter zwischen 200 K und 400 K (∼25 %).[44] Das Stickstoffatom bindet dabei zunächst senkrecht an ein Galliumatom der Oberfläche, sodass dann die drei Wasserstoffatome pyramidal von der Oberfläche wegzeigen. Bei ausreichend tiefen Temperaturen und hohen Drücken ist Ammoniak zudem in der Lage Multilagen auf Oberflächen auszubilden. So konnten beispielsweise verschiedene Phasen von Ammoniak auf einer Pt(111)-Oberfläche gefunden werden, die nacheinander bei 110 K, 155 K und schließlich bei 350 K desorbieren.[45] Dabei bindet NH_3 in der sogenannten α-Phase direkt mit seinem freien Elektronenpaar an die Oberfläche, während die β- und γ-Phase über Wasserstoffbrückenbindungen an bereits adsorbiertes Ammoniak bindet. Im Falle der β-Phase besteht dabei noch direkter Kontakt zur α-Phase und damit noch Auswirkungen auf Oberflächeneigenschaften wie das Herabsetzen der Austrittsarbeit. Die γ-Phase ist hingegen bereits so weit von der Oberfläche entfernt, dass sie keinerlei Einfluss mehr ausübt.

Die antisymmetrische Streckschwingung von kristallinem Ammoniak konnte erstmals 1951 von Reding *et al.* mittels IR-Spektroskopie bei 3378 cm^{-1} beobachtet werden.[46] Holt *et al.* berichten zusätzlich von einer thermodynamisch instabilen, metastabilen Phase bei einer Temperatur von 70 K. Diese feste Phase weist eine höhere Ordnung als eine amorphe Phase, aber eine geringere Ordnung als kristallines Ammoniak auf. Anders als bei kristallinem Ammoniak sind dann im Infrarotspektrum zwei Banden für die antisymmetrische Streckschwingung bei 3363 cm^{-1} und 3375 cm^{-1} erkennbar. Als mögliche Erklärungen nennen die Autoren das Auftreten von (i) zwei unterschiedlichen, metastabilen Zuständen, (ii) einem metastabilen Zustand mit zwei verschiedenen Orientierungen, oder (iii) Exziton-Aufspaltung bedingt durch unterschiedliche Kristallformen im Feststoff.[47]

2.4.5 Stickstoffmonoxid auf Platin

Platin befindet sich im Periodensystem in der zehnten Gruppe / sechsten Periode und besitzt die Ordnungszahl 78. Es kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur (fcc) und liefert demnach eine hexagonale Oberfläche bei (111)-Orientierung.
Stickstoffmonoxid ist ein farbloses Gas mit der Summenformel NO, welches ähnlich wie Ammoniak mit seinem freien Elektronenpaar an verschiedene Metalloberflächen binden kann.
Auf einer Pt(111)-Oberfläche sind dabei verschiedene Adsorptionsstellen möglich, wie in Abbildung 2.23 dargestellt wird. So kann NO zentral auf einem Platinatom adsorbieren (top) oder mittig zwischen zwei (bridge) bzw. auch drei Platinatomen binden. Dabei

kann dann nochmal differenziert werden, ob NO oberhalb eines Platinatoms der nächsttieferen Schicht (hcp) oder über einer Leerstelle (fcc) adsorbiert.
Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) ergaben dabei, dass bei einer Bedeckung von 0.25 ML die Adsorption auf fcc-Plätzen, bei 0.5 ML auf fcc+top und bei 0.75 ML auf fcc+top+hcp energetisch bevorzugt wird.[48] STM Messungen stärken dabei diesen Befund.[49]
Mittels dynamischer LEED-Aufnahmen konnte zudem gezeigt werden, dass die Adsorption von NO-Molekülen auf fcc- und hcp-Plätzen senkrecht zur Oberfläche erfolgt, während auf top-Plätzen ein Pt-N-O-Neigungswinkel von etwa 50° erhalten wird.[50]

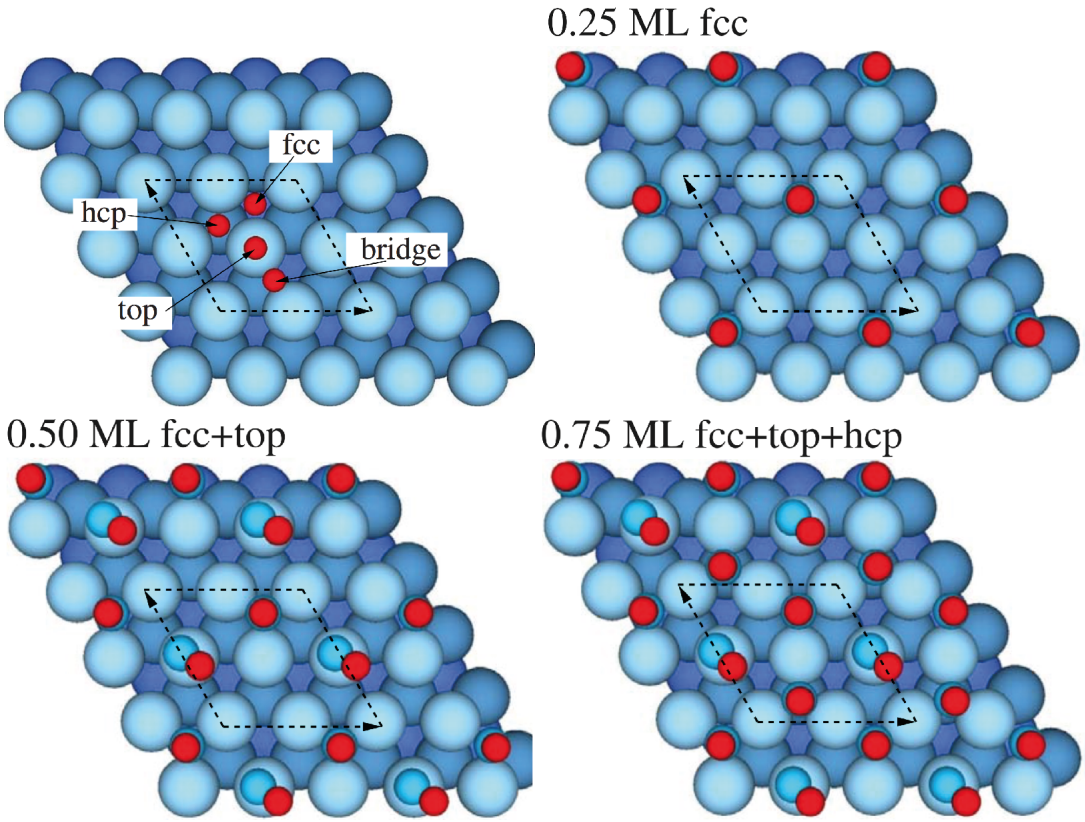

Abbildung 2.23: ABC Schichtfolge einer Pt(111)-Oberfläche (blaue Kugeln) mit zusätzlich adsorbiertem NO (rote Kugeln entsprechen Sauerstoff) auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen.[48]

Abbildung 2.24 zeigt HREELS-Spektren bei verschiedenen Bedeckungsgraden und Temperaturen. Die Zuordnung der Banden erfolgte dann mit Hilfe von STM Aufnahmen.
Dabei zeigt sich zunächst nur ein Peak für die N-O-Streckschwingung der Moleküle auf fcc-Plätzen bei 1484 cm^{-1}. Bei steigender Bedeckung findet man zudem einen Peak bei

1508 cm^{-1} für die Moleküle auf hcp-Plätzen und einen Peak bei 1710 cm^{-1} für die Adsorption auf top-Plätzen. Gleichzeitig führt die Adsorption auf top-Plätzen zu einer Rotverschiebung der Vibrationsenergien auf fcc-Pläzen.[49]
Betrachtet man die an der Bindung beteiligten Orbitale, so doniert zunächst das NO σ-Orbital Elektronendichte in ein d-Band des Platins. Anschließend erfolgt eine Rückbindung in das NO π-Orbital, was insgesamt zu einer schwächeren N-O-Bindung und zu einem Ladungstransfer vom Substrat zum Adsorbat führt. DFT Rechnungen zeigen dabei, dass sich die zusätzliche Ladungsdichte bei Molekülen auf top-Plätzen hauptsächlich auf das Stickstoffatom verteilt, während Moleküle auf hcp- und fcc-Plätzen eine höhere Ladungsdichte am Sauerstoff aufweisen. Dies führt zu einer Umkehr des Vorzeichens des Dipolmomentes je nach Adsorptionsplatz.
Dies ist auch der Grund weshalb top-Plätze vor hcp-Plätzen belegt werden. Zwar sind top-Plätze prinzipiell energetisch ungünstiger, aufgrund der Umkehr des Dipolmomentes kommt es jedoch zu einer geringeren elektrostatischen Abstoßung mit den bereits auf fcc-Plätzen adsorbierten Molekülen.[48]

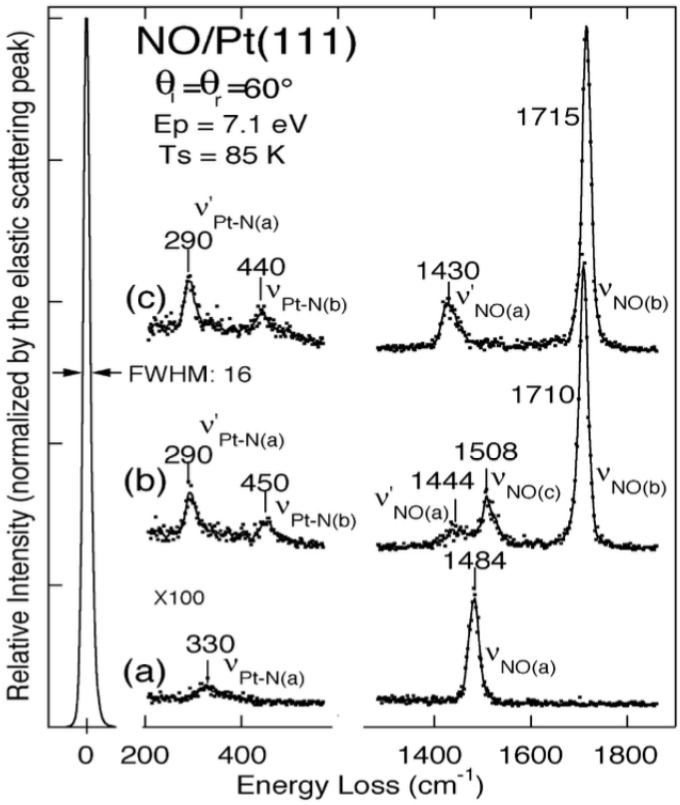

Abbildung 2.24: HREELS-Spektren von NO auf Pt(111) bei niedriger Bedeckung und 90 K (a), bei maximaler Bedeckung und 90 K (b) und nach dem Heizen der Oberfläche auf 200 K (c).[49]

Ähnliches kann zudem in RAIRS-Spektren (*reflection absorption infrared spectroscopy*) beobachtet werden. Auch hier erscheint eine Bande für die Moleküle auf fcc-Plätzen bei 1490 cm^{-1} bei niedrigen Bedeckungsgraden. Diese Bande verschwindet jedoch mit steigender Bedeckung an Stickstoffmonoxid, während eine Bande hoher Intensität bei 1715 cm^{-1} und eine niedriger Intensität bei 1508 cm^{-1} auftreten.
Die Autoren begründen die Abnahme des Signals der Moleküle auf fcc-Plätzen auch hier mit einer dynamischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung der dichtgepackten Moleküle und damit einer geringeren Änderung des Dipolmomentes während der Schwingung.[50]

3 Experimentalteil

3.1 Einleitung

Im Folgenden werden die wesentlichen Bauteile und Geräte genauer erläutert, die für die Experimente zur Photodesorption und Summenfrequenzerzeugung von Nöten sind.

Die Vakuumkammer ist dabei der wesentliche Ort, wo alle Experimente stattfinden.
Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, bedarf es für die Summenfrequenzerzeugung eine gewisse Ordnung der Oberfläche auf atomarer Ebene. Das Arbeiten im Ultrahochvakuum (UHV) ist daher essentiell, um sowohl die Präparation der Kristalle zu ermöglichen als auch deren Reinheit im Anschluss zu erhalten.
Ebenfalls werden durch das Vakuum ungewollte Stöße zwischen Molekülen während der Photodesorption auf ein Minimum reduziert, sodass tatsächlich eine Geschwindigkeitsverteilung und nicht nur eine Verweilzeitverteilung in der Kammer gemessen werden kann.

Um die unterschiedlichen Kristalle in der Kammer zu fixieren bzw. je nach gerade benötigter Analytik zu positionieren, bedarf es einer spezifischen Probenhalterung, die zudem das Heizen und Kühlen der Oberfläche ermöglichen muss. Im Laufe der Arbeit wurden dabei zahlreiche Modifikationen vorgenommen, deren Vor- und Nachteile dargestellt werden.

Danach werden die verschiedenen Lasersysteme, deren Strahlengänge und die Datenerfassung genauer erläutert, zunächst für die Experimente zur Summenfrequenzerzeugung und anschließend für die Photodesorption.

Abschließend erfolgt noch ein Überblick, wie die unterschiedlichen Oberflächen zur Vorbereitung auf die jeweils folgenden Experimente präpariert werden konnten.

3.2 Die Vakuumkammer

Alle Experimente zur Photodesorption und zur Summenfrequenzerzeugung wurden in einer Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer) durchgeführt.
Dieser zylinderförmige Körper aus Edelstahl besitzt einen Durchmesser von 30 cm und eine Höhe von etwa 50 cm und umfasst damit ein Volumen von ca. 40 l. Das Vorvakuum von etwa 10^{-4} mbar wird dabei von einem Pumpstand (Pfeiffer Vacuum, HiCube 80 eco), bestehend aus einer Membranpumpe und einer Turbomolekularpumpe, erzeugt. Dieses Vorvakuum dient zum einen für eine differentiell gepumpte Drehdurchführung des Manipulators für die Probenhalterung und zum anderen für eine zweite, an der Unterseite der UHV-Kammer befindliche Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum, TMU 321 P). Dadurch kann ein Basisdruck unterhalb von 5×10^{-10} mbar erzeugt werden. Zur Reduzierung des Partialdrucks von kleinen, schwer zu entfernenden Molekülen wie Wasserstoff dient zusätzlich eine Titansublimationspumpe (Vacuum Generators). Der Druck in der Kammer wird dann mittels eines UHV-Kaltkathodenionisationsmanometers (Pfeiffer Vacuum, Compact Full Range BA Gauge, Typ TPR 260) gemessen, während das Vorvakuum mittels eines Pirani-Sensors (Pfeiffer Vacuum, Compact Pirani Gauge, Typ TPR 265) erfasst wird.

Die unterschiedlichen Instrumente zur Probenpräparation und Oberflächenanalytik sind dabei auf unterschiedlichen Ebenen angeordnet. Auf der oberen Ebene befinden sich verschiedene Fenster für die Summenfrequenzerzeugung und ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS, Balzers QMG311) zur Restgasanalyse und der Detektion der photodesorbierenden Moleküle. Weiterhin ist die UHV-Kammer mit einem LEED System (Specs, ErLEED Digital) und einer Sputtergun (Specs, IQE 11-A) zur Reinigung der Oberfläche mit beschleunigten Argonionen ausgerüstet. Mittels zahlreicher Leckventile (Messer-Griesheim) lassen sich die in der Kammer benötigten Gase (ChemGas Messer Schweiz AG) dosieren.

3.2.1 Probenhalterungen

Mithilfe eines dreiachsigen Manipulators (Vacuum Generators ltd) lässt sich die Probe in alle drei Raumrichtungen verschieben und um die z-Achse rotieren. Dadurch ist es möglich die Kristalloberfläche je nach aktuellem Verwendungszweck zum entsprechenden analytischen Instrument auszurichten. Die hohle Manipulatorstange kann zusätzlich zur Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff befüllt werden. Am unteren Ende befinden sich zwei Kupferblöcke, die mittels Saphirscheiben elektronisch isoliert sind und zwischen denen über jeweils eine Kupferleitung eine Spannung angelegt werden kann, sodass der Stromfluss später über

den eingebauten Kristall erfolgen muss.
Je nach verwendetem Substrat wurden unterschiedliche Konstruktionen zur Befestigung der Probe an die Kupferblöcke verwendet:
Bei vorgefertigten Kristallen wie dem Pt(111)-Kristall (Mateck, Orientierungsgenauigkeit: <0.4°) mit einem Durchmesser von 10 mm und 1 mm Dicke sind an den Kanten jeweils 0.3 mm Schlitze eingefräst. Dadurch kann dieser mit zwei Wolframdrähten eingeklemmt werden, die jeweils über zwei Muttern an Gewindestangen aus Edelstahl befestigt sind. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, sind die Gewindestangen dabei mit den Kupferblöcken leitend verbunden, sodass bei Anlegen einer Spannung der Kristall resistiv über die dünnen Wolframdrähte geheizt werden kann.
In einem früheren Aufbau wurden die Wolframdrähte direkt auf Tantalstangen geschweißt, was jedoch häufiger zu mechanischen Spannungen und zum Zerbrechen der Drähte führte. Die Temperaturmessung erfolgt schließlich mittels eines an der Rückseite angeschweißten Typ K-Termoelementes (Ni-CrNi). Am unteren Ende des Manipulatorstabes ist zusätzlich ein kleiner GaAs-Kristall mittels Silberleitlack (Plano) aufgeklebt, der bei der Summenfrequenzerzeugung ein großes nichtresonantes Signal aufweist und dadurch zur Strahlenjustage verwendet werden kann.

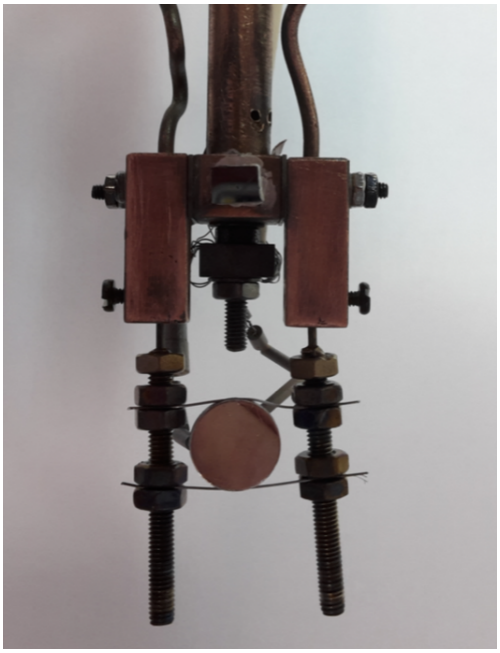

Abbildung 3.1: Draufsicht auf die Probenhalterung des Pt(111)-Kristalls.

Als weitere Probe dient die (100)-Oberfläche eines Silicium *n*-dotierten (1×10^{18} cm^{-3}) GaAs-Kristalles (CrysTec, Orientierungsgenauigkeit: <0.1°), auf dessen Rückseite zur Verbesserung

der Leitfähigkeit eine ca. 100 nm dicke Goldschicht aufgedampft wurde.
Bei Verwendung eines Si-Kristalles ist eine *p*-Dotierung mit einer resultierenden spezifischen Leitfähigkeit von 10 $S\,m^{-1}$ für das resistive Heizen der Oberfläche ausreichend. Beide Substrate werden jeweils aus Wafern zu 1 cm × 2 cm großen Rechtecken geschnitten, die dann über die beiden Kupferblöcke gespannt werden können. Als Unterlage dient dabei eine Tantalfolie, die sowohl Kontamination der Kristalle mit Kupfer als auch die Abscheidung von verdampfendem Substrat auf den Kupferblock unterbindet. Zur Fixierung dienen dann zwei Tantalklemmen, die jeweils mithilfe einer Schraube angezogen werden können. Da das direkte Schweißen des Thermoelementes auf Isolatoren oder Halbleitern kaum zu realisieren ist, muss die Temperaturmessung, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, indirekt über eine weitere Tantalklemme erfolgen.

Abbildung 3.2: Seitenansicht auf die Probenhalterung des GaAs(100)-Kristalls. Die weißen Stellen auf der Kristalloberfläche resultierten aus einem ungleichmäßigen Heizvorgang ab etwa 600 K und dem damit verbundenen Verdampfen von Arsen.

3.3 Das Lasersystem zur Summenfrequenzerzeugung

Die für die Summenfrequenzerzeugung benötigten Lichtstrahlen werden durch ein Lasersystem der Firma Expla erzeugt, das aus einem mittels passiver Modenkopplung betriebenen ND:YAG-Stablaser, einer Harmonik-Einheit und einem optisch-parametrischem Generator besteht.
Als Fundamentale dient ein Pikosekundenlaser (PL2231-50-PRETRIG), der Lichtpulse mit

einer Wellenlänge von 1064 nm, einer Pulsdauer von 26.5 ps und einer Energie von 36.7 mJ erzeugt. Der Strahldurchmesser beträgt dabei 8 mm und die Pulsfrequenz 50 Hz.
In der Harmonik-Einheit kann anschließend mithilfe von BBO-Kristallen (β-Bariumborat) die zweite (532 nm) und vierte (266 nm) Harmonische generiert werden. Um maximale Energie des grünen Lichtes zu gewährleisten, wird jedoch auf die vierte Harmonische verzichtet. Ein Teil des Lichtes wird an dieser Stelle ausgekoppelt und experimentell verwendet. Bei einer Pumpleistung von 25 % resultieren Pulsenergien von etwa 150 µJ. Für die meisten Experimente wird die maximale Pumpleistung von 93 % genutzt, die jedoch aufgrund des eingeschränkten Messbereichs des Messkopfes nicht exakt bestimmt werden kann.
Der andere Teil der zweiten Harmonischen dient zusammen mit einem Teil der Fundamentalen als Pumplicht für den optisch-parametrischen Oszillator (OPO) und der Differenzfrequenzerzeugung (PG501DFG). Hierbei entstehen eletromagnetische Wellen im infraroten Bereich (680-10000 nm) mit einer Pulsenergie von 200-300 µJ. Dieses Licht wird dabei von einer roten Laserdiode überlagert, um eine bessere Justage des unsichtbaren Infrarotlichtes zu ermöglichen.
Der generelle Aufbau ist zusammen mit dem Strahlengang in Abbildung 3.3 dargestellt.

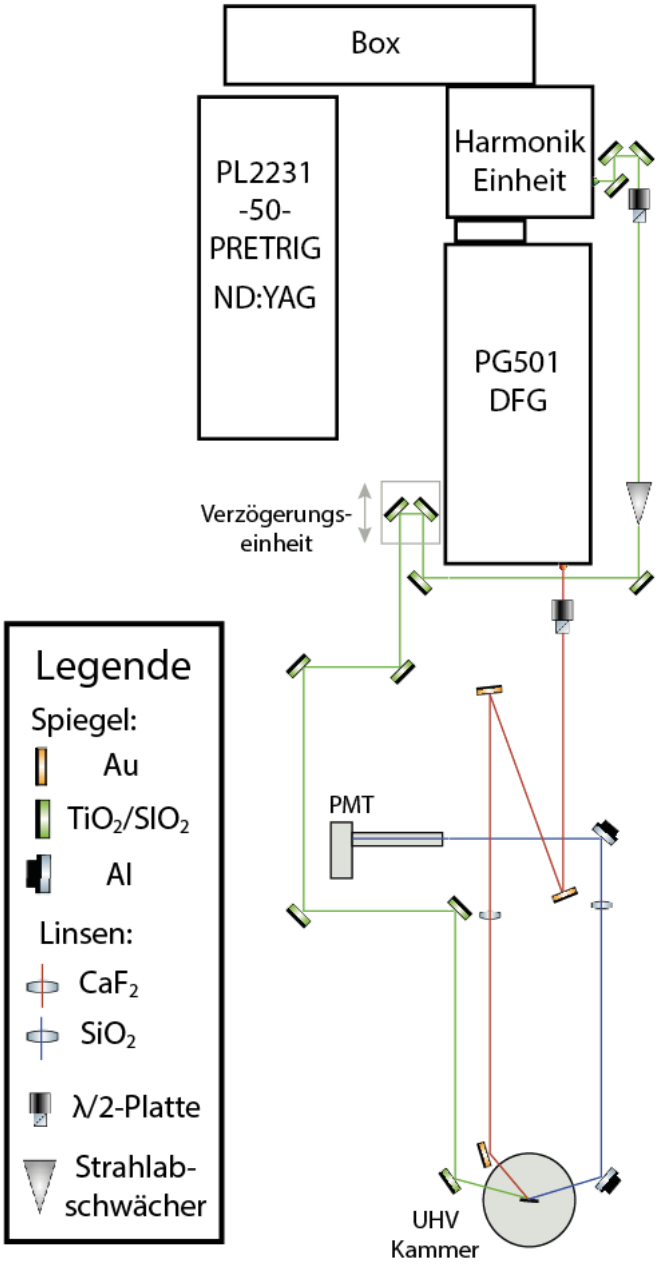

Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Lasersystems und des Strahlenganges zur Summenfrequenzerzeugung. Infrarotlicht in rot, sichtbares Licht in grün und das Summenfrequenzlicht in blau.

Die Polarisation des sichtbaren und des infraroten Lichtes kann mithilfe eines $\lambda/2$-Plättchens von *s*- auf *p*-Polarisation bzw. andersrum verstellt werden. Da bei Veränderung der Pumpleistung des Lasers beide Strahlen gleichzeitig an Intensität zu- oder abnehmen, dient ein

Strahlabschwächer zum nachträglichen Regulieren des grünen Lasers. Dies ist nötig, um das Beschädigen verschiedener Proben bei zu hoher Laserleistung zu vermeiden. Wie bereits in Kapitel 2.3.1 diskutiert, muss bei der Summenfrequenzerzeugung sowohl räumliche als auch zeitliche Überlappung gewährleistet sein. Eine Verzögerungseinheit dient daher zur Verlängerung des grünen Strahlengangs, um ein gleichzeitiges Auftreffen der Strahlen zu realisieren.
Eine CaF_2-Linse mit einer Brennweite von 1 m befindet sich im infraroten Strahlengang etwa 1 m vor der Probe, sodass größtmögliche Fokussierung resultiert. Für den sichtbaren Laser wird hingegen auf eine Linse verzichtet und stattdessen der Strahlabschwächer je nach Substrat angepasst. Dies führt zu einer größeren Auftrittsfläche bei gleicher Energiedichte. Somit ist es leichter den kleineren infraroten Laserspot mit dem größeren grünen zu überlagern.
Das Summenfrequenzlicht wird anschließend mit einer SiO_2-Linse der Brennweite 1 m auf den 1 m entfernten PMT (Photomultiplier, Hamamatsu R7517) fokusiert. Da sich während eines Experimentes die Wellenlänge des infraroten Lichtes und somit aufgrund der Impulserhaltung auch der Richtungsvektor des Summenfrequenzlichtes ändert, kann diese Linse den veränderten Strahlengang teilweise kompensieren. Dadurch ist es möglich einen größeren Frequenzbereich innerhalb eines Experimentes abzudecken. Abbildung 3.4 zeigt die Anordnung der Fenster und die geometrischen Bedingungen in der UHV-Kammer.

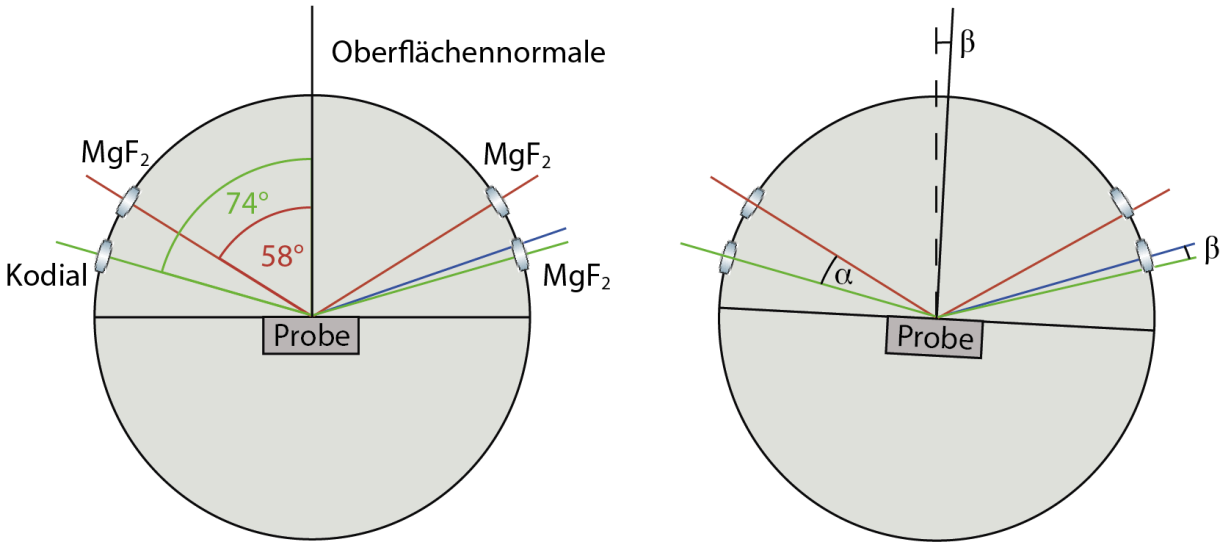

Abbildung 3.4: Anordnung der verschiedenen Fenster und Strahlengänge in Relation zur Probe (links) und Drehung der Probe um einen Winkel β (rechts), um den Ortsvektor des Summenfrequenzlichtes auf den des ehemaligen grünen abzubilden.

Das Infrarotlicht trifft zunächst unter einem Winkel von 58° zur Oberflächennormalen des

Kristalles auf die Probe und passiert dabei bei Ein- und Austritt jeweils ein MgF_2-Fenster. Das grüne Licht gelangt hingegen durch ein dielektrisch entspiegeltes Kodial-Glas-Fenster mit Antireflexbeschichtung in die UHV-Kammer, was eine bessere Transmission für Licht im sichtbaren Bereich ermöglicht. Der Auftreffwinkel zur Oberflächennormalen beträgt später 74°. Aufgrund der Impulserhaltung bei der Summenfrequenzerzeugung weicht der entstehende blaue Strahl minimal um einen Winkel β vom sichtbaren grünen Strahl ab. Um später maximale Signalstärke zu erreichen, ist daher das Austrittsfenster für beide Strahlen aus MgF_2. Der genaue Vektor des Summenfrequenzlichtes ist wie folgt vom Winkel zwischen infraroten und sichtbaren Licht und deren Energien abhängig.[37]

$$\beta = \arcsin\left[\frac{\sin\alpha}{(\lambda_{\text{vis}}^{-1} + \lambda_{\text{IR}}^{-1}) \cdot \lambda_{\text{IR}}}\right] \tag{3.1}$$

Mit:
β: Winkel zwischen sichtbaren und Summenfrequenzlicht [-],
α: Winkel zwischen sichtbaren und Infrarotlicht [-],
λ_{vis}: Wellenlänge des sichtbaren Lichtes [nm],
λ_{IR}: Wellenlänge des infraroten Lichtes [nm]

Aufgrund der niedrigen Intensität des blauen Summenfrequenzlichtes, ist es für das menschliche Auge unsichtbar. Daher werden zunächst die Spiegel am Kammerausgang so justiert, dass das grüne Licht auf den Photomultiplier trifft. Wird anschließend die Probe um den Winkel β gedreht, so kann nun das unsichtbare Summenfrequenzlicht detektiert werden.
Wichtig hierbei ist, dass sich alle Strahlen exakt in der Ebene befinden, die senkrecht zur Rotationsachse steht. Da beim ersten Aufbau des Experimentes weder zeitliche noch räumliche Überlappung gegeben sind, ist ein präzises Ausmessen der Länge der Strahlengänge von Nöten. Die Verzögerungseinheit kann dann so positioniert werden, dass beide Lichtpulse annährend gleichzeitig auf die Probe treffen. Durch Aufnahme einer Kreuzkorrelation kann anschließend die exakte Position der Verzögerungseinheit festgestellt werden. Dafür wird bei konstanter Länge des infraroten Strahlenganges die Position des grünen Lichtpulses in 2 ps Schritten geändert und gleichzeitig das resultierende Summenfrequenzlicht detektiert. Dabei leitet der Photomultiplier ein elektrisches Signal an ein Oszilloskop (Tektronix TDS5034) weiter, welches dann das Integral dieses Signals in einem Bereich von etwa 15 ns bestimmt. Mittels der Computersoftware LabVIEW kann sowohl die Wellenlänge des Infrarotlichtes durchgestimmt, die Verzögerungseinheit verfahren, als auch die zu jeder Position gehörende

Signalintensität ausgewertet werden. Bei gaußförmigen Laserpulsen resultiert dann ein ebenfalls gaußförmiger Verlauf des erhaltenen Signals. Das Maximum spiegelt dabei die Position der Verzögerungseinheit für zeitliche Überlappung wider.

3.4 Das Lasersystem zur Photodesorption

Das ultraviolette Licht für die Photodesorption liefert ein durch Blitzlampen gepumpter Nd:YAG Laser (Polaris I) der Firma New Wave Research. Dieser generiert dabei zunächst Licht einer Wellenlänge von 1064 nm mit Pulsdauern von 3-4 ns. Mithilfe von BBO-Kristallen kann dann die dritte Harmonische (355 nm) oder die vierte Harmonische (266 nm) mit Pulsenergien von 1 mJ bzw. 0.5 mJ erzeugt werden. Die Repititionsrate ist zwischen 1-10 Hz frei wählbar.
Für das Einbinden in die UHV-Kammer sind zwei verschiedene Strahlengänge möglich. Zum einen kann das ultraviolette Licht den selben Verlauf wie das infrarote Licht bei der Summenfrequenzerzeugung nehmen. Dabei werden beide MgF_2-Fenster passiert und die Probe unter einem Winkel von 58° in Relation zur Oberflächennormalen getroffen. Alternativ kann das UV-Licht außerhalb der Kammer um etwa 40 cm aus der Ebene der verschiedenen Laserstrahlen senkrecht nach oben gelenkt werden, um dann von dort unter einem Winkel von 30° auf die Oberfläche zu treffen. In beiden Fällen befindet sich das Massenspektrometer senkrecht zur Probe an der selben Stelle, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist. Das Massenspektrometer kann dabei bis zu einer minimalen Entfernung von 7.7 cm auf die Probe zubewegt werden.

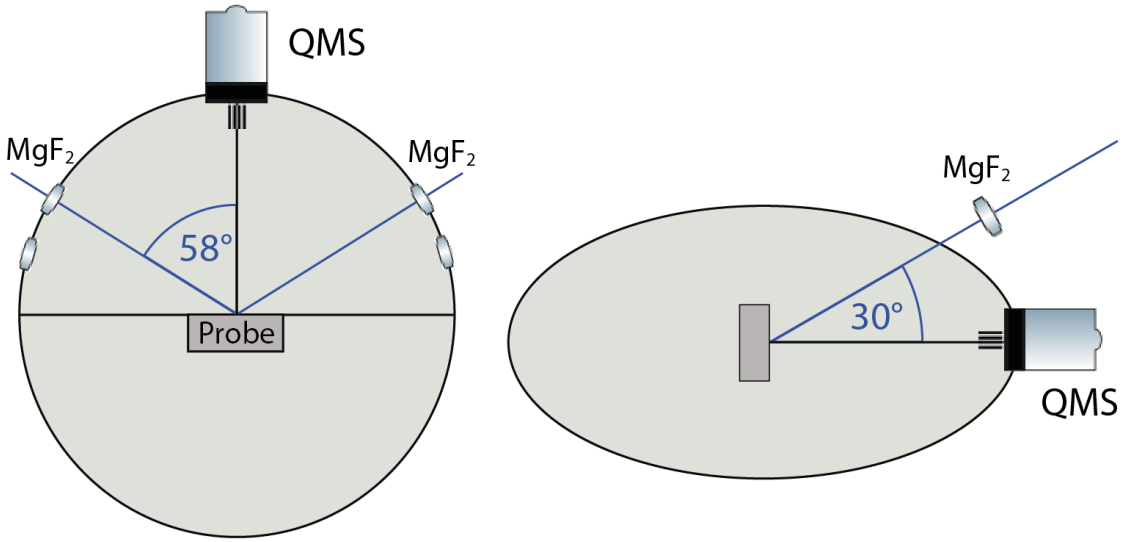

Abbildung 3.5: Anordnung des Strahlengangs für das UV-Licht in der UHV-Kammer. Strahlengang analog zum infraroten Licht bei der Summenfrequenzerzeugung (links) und Seitenansicht auf die UHV-Kammer mit einem Auftreffwinkel von 30° von oberhalb des Massenspektrometers (rechts).

Da sich die Polarisation des Lichtes beim Verlassen der Ebene und anschließendem Auftreffen von oben umkehrt, muss der Laser selbst je nach Strahlengang um 90° gedreht werden, um in beiden Fällen das für die Photodesorption besser geeignete *p*-polarisierte Licht zu gewährleisten.
Die desorbierenden Moleküle werden schließlich von einem Massenspektrometer detektiert. Hierbei wird das Rohsignal am Ausgang des SEV (Sekundärelektronenvervielfacher) abgegriffen, sodass zeitaufgelöst ein elektrischer Puls für jedes detektierte Molekül resultiert. Diese etwa 10 ns langen Pulse werden anschließend um einen Faktor 50 verstärkt und von einer Zähleinheit (Stanford Research Systems, SR430 Multi-Channel Scaler) ausgewertet. Diese ist in der Lage elektrische Pulse mit einer wählbaren Mindestamplitude zu detektieren und beliebig großen Zeitintervallen (Mindestgröße 5 ns) zuzuordnen. Als zeitlicher Nullpunkt dient dabei ein Trigger des Lasers im Moment der Auskopplung eines jeden Laserpulses. So ist es möglich eine Flugzeitverteilung der desorbierende Moleküle zu erhalten. Die Zeit vom Auskoppeln des Laserpulses bis hin zum Auftreffen auf die Probe ist bei einer Strecke von etwa 1.8 m nur 6 ns lang und damit im Vergleich zu Flugzeiten der Moleküle von ca. 0.1 ms vernachlässigbar gering.
Betrachtet man ebenfalls die Aufenthaltszeit im Massenspektrometer vom Ionisationsraum bishin zur Ausgabe des elektrischen Signals am Ende des SEVs, so setzt sich diese in guter Nä-

herung aus Flugzeit der Moleküle durch den Quadrupol und Verstärkung des elektronischen Signals im SEV zusammen. Nach der Ionisation ergibt sich zunächst eine Geschwindigkeit beim Passieren des Quadrupols von:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot U \cdot q}{m}} \tag{3.2}$$

Mit:
v: Geschwindigkeit der Moleküle im QMS [$\mathrm{m\,s^{-1}}$],
U: Beschleunigungsspannung [V],
q: Elementarladung [C],
m: Masse der Moleküle [kg]

Bei einer typischen Spannung von 100 V resultiert z.B. für CO eine Geschwindigkeit von etwa 2.5×10^4 m/s und damit bei eine Strecke von 20 cm durch den Quadrupol eine Flugzeit von 8 µs.[51] Durch die anschließende Beschleunigung mittels 2000 V wird die Geschwindigkeit nochmals um einen Faktor $\sqrt{20}$ erhöht, sodass auch die restliche Aufenthaltszeit im SEV des Massenspektrometer vernachlässigt werden kann.

Mittels der Software MATLAB kann letztendlich für jeden einzelnen Laserpuls eine Flugzeitverteilung der desorbierenden Moleküle vom Auftreffen des Lasers auf die Kristalloberfläche bishin zum Erreichen des Ionisationsraumes gespeichert werden, sodass schließlich eine zweidimensionale Matrix der gemessenen Daten erhalten wird.

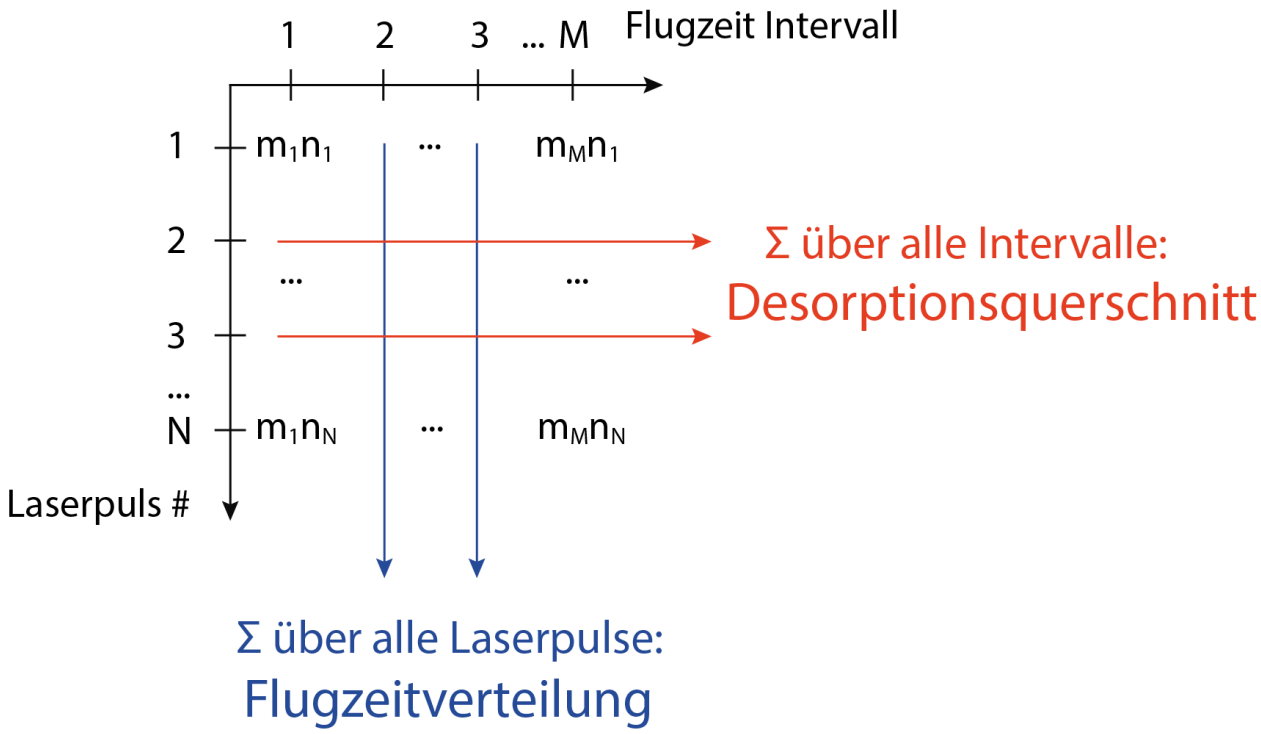

Abbildung 3.6: Zweidimensionale Matrix der gemessenen Daten. Jedes Element spiegelt dabei die Anzahl der elektrischen Pulse und damit die Anzahl der vom QMS detektierten Moleküle wieder. Summation über alle Laserpulse liefert dann die Flugzeitverteilung, während aus dem Abklingverhalten der Gesamtzahl an desorbierenden Moleküle pro Laserpuls der Desorptionsquerschnitt bestimmt werden kann.

Summiert man anschließend über alle Laserpulse, so kann eine durchschnittliche Flugzeitverteilung aller Moleküle erhalten werden. Bei dieser Art von Experimenten empfiehlt sich ein zusätzliches Dosieren der desorbierenden Spezies, sodass sich ein konstanter Hintergrunddruck in der Kammer einstellt. Dadurch ändert sich der Bedeckungsgrad des Adsorbates nicht mit zunehmender Bestrahlung der Oberfläche und es kann über einen längeren Zeitraum gemittelt werden. Die zusätzlich durch den Hintergrunddruck detektierten Moleküle können dann später als Offset in den resultierenden Spektren abgezogen werden.
Will man hingegen das Abklingverhalten der Photodesorption von einer maximal bedeckten Oberfläche analysieren, sollte möglichst kein Restgas der desorbierenden Spezies mehr in der UHV-Kammer vorhanden sein. Ermittelt man dann die Gesamtzahl der desorbierenden Moleküle pro Laserpuls und trägt diese Summe gegen den jeweiligen Puls auf, so kann aus der Abklingkonstanten der Desorptionsquerschnitt erhalten werden. Bei nichtexponentiellem Verhalten können zusätzlich Rückschlüsse auf die Anzahl der beim Desorptionsmechanismus

beteiligten Photonen gezogen werden.

3.5 Synchronisation von UV und IR Pulsen

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll der Einfluss von vibrationsangeregten Molekülen auf den Prozess der Photodesorption untersucht werden. Dafür muss der IR-Laser der Firma Ekspla mit dem Polaris System kombiniert werden. Abbildung 3.7 zeigt die verschiedenen Strahlengänge und den dafür verwendeten Aufbau in der Kammer.

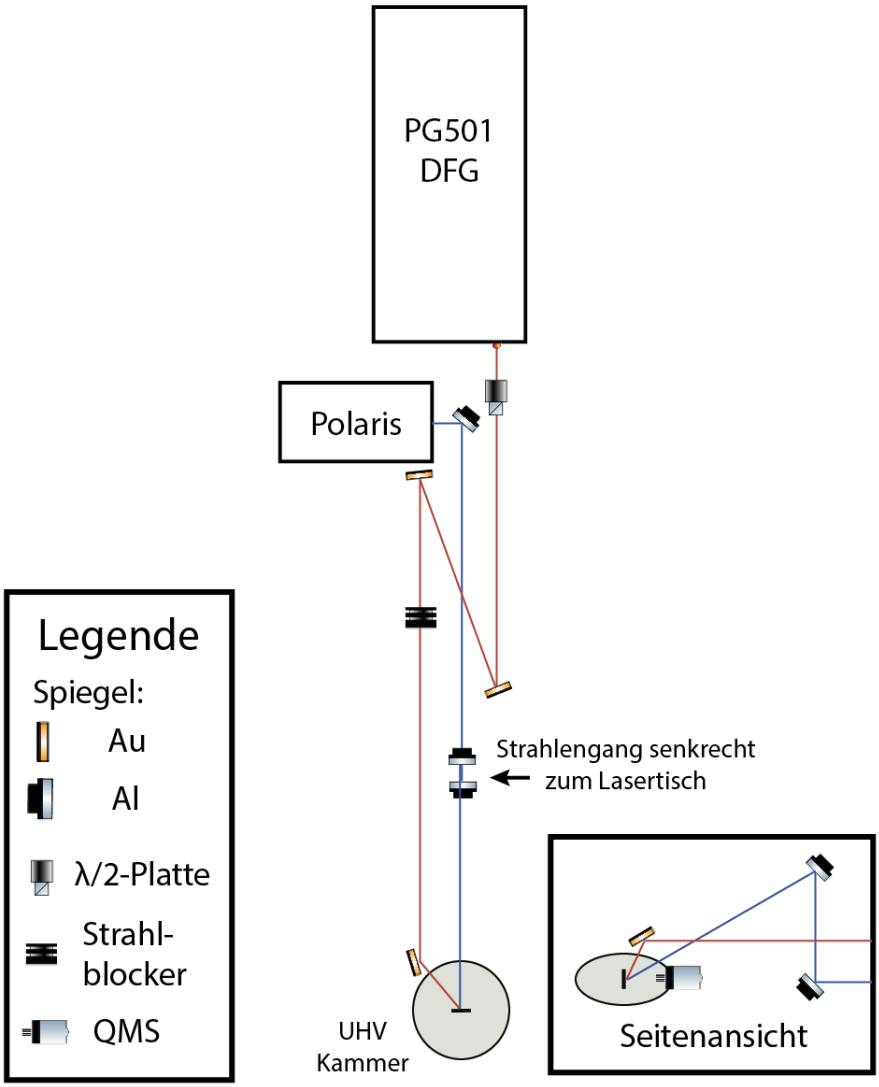

Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des Lasersystems beim Einbinden des IR-Strahls in das Experiment zur Photodesorption.

Hierbei kann für das infrarote Licht der selbe Strahlengang wie bei der Summenfrequenzer-

zeugung benutzt werden. Auf die fukussierende Linse wird jedoch verzichtet, da der UV-Puls mit einem Durchmesser von ca. 1 cm so gleichmäßiger überlappt werden kann.
Zur zeitlichen Synchronisation der beiden Laserpulse wird ein Trigger des Ekspla Systems verwendet, um die Auskopplung des UV-Pulses im Polaris Lasersystems zu initiieren. Mittels einer Photodiode, deren Signal an ein Oszilloskop angeschlossen ist, kann dann beim gleichzeitigen Bestrahlen mit beiden Lasern deren zeitliche Korrelation beobachtet werden. Dafür wird eine Position der Diode auf dem Lasertisch gewählt, die für beide Pulse annährend gleich weit von der Probe entfernt ist. Dadurch sollte der von der Diode gemessene zeitliche Abstand der beiden Laserpulse dem selben zeitlichen Abstand entsprechen, der nachher auf der Probe resultiert. Mithilfe eines *four channel digital delay/pulse generator* (Stanford Research Systems, DG535) kann dann der Trigger des Ekspla Systems zeitlich verzögert werden, um damit die Auskopplung des UV-Pulses zeitlich zu verschieben. So ist es schließlich möglich, dass beide Pulse gleichzeitig auf die Probe treffen.
Um bereits geringe Unterschiede beim Photodesorptionsverhalten bei zusätzlicher vibratorischer Anregung festzustellen, kann ein elektronisch steuerbarer Strahlblocker im infraroten Strahlengang verwendet werden. Dieser hat dann die Aufgabe nur bei jedem zweiten UV-Puls einen IR-Puls durchzulassen. Dadurch ist es möglich gleichzeitig Flugzeitspektren mit bzw. ohne vibratorischer Anregung aufzunehmen.

3.6 Probenpräparation

Nach dem Einbau der verschiedenen Proben in die Vakuumkammer wird zunächst die Membran- und anschließend die Turbomolekularpumpe des Pumpstandes hochgefahren, um den Großteil der Gase in der Kammer abzupumpen. Sobald ein Vorvakuum von etwa 10^{-3} mbar erreicht ist, kann die Turbomolekularpumpe an der Unterseite der Kammer zugeschaltet werden. Um polare Moleküle wie H_2O oder NO von der Innenseite der Kammerwände zu desorbieren, wird die komplette Apparatur über Nacht bei ca. 400 K ausgeheizt. Gegebenenfalls kann dann noch der Partialdruck an Wasserstoff mithilfe der Titansublimationspumpe reduziert werden, sodass ein Basisdruck unterhalb von 5×10^{-10} mbar resultiert.

Zur Präparation der Si(100)-Oberfläche wird zunächst der Kristall langsam auf bis zu 1100 K erhitzt. Dadurch kann die native Oxidschicht entfernt werden und später die Rekombination der Oberfläche stattfinden. Beim Heizvorgang sollte jedoch darauf geachtet werden, dass durch die Desorption von Sauerstoff der Kammerdruck nicht über 10^{-8} mbar steigt. Sobald die Oxidschicht einmal entfernt wurde, ist dann bei jedem weiteren Präparationsvorgang

eine Temperatur von 900 K ausreichend.
Beim Abkühlprozess sollte im Bereich des Übergangs vom Leiter zum Isolator bei etwa 600 K eine Abkühlrate von 2 K/s nicht überschritten werden, um eine defektfreie Oberfläche zu gewährleisten.

Die Präparation der GaAs(100)-Oberfläche erfolgt in Zyklen bestehend aus Bombardement der Probe mit beschleunigten Argonionen einer Energie von 2 keV für 30 min, Erhitzen des Kristalls auf 650 K für 15 min und anschließendem kurzen Aufheizen auf maximal 800 K. Dadurch soll ein Teil des Arsens verdampfen und so eine galliumreiche Oberfläche erzeugt werden.

Die Pt(111)-Oberfläche wird zunächst auf 1000 K erhitzt und anschließend Sauerstoff bis zu einem Kammerdruck von 10^{-6} mbar für 10 min eingeleitet. Dadurch werden Verunreinigungen entfernt und die Platinoberfläche oxidiert. Nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur und Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr kann schließlich die Oberfläche auf 1200 K erhitzt werden, um die Oxidschicht wieder zu entfernen. Dabei sollte jedoch der Partialdruck an Sauerstoff unterhalb von 10^{-8} mbar liegen, da es ansonsten beim Abkühlvorgang zur erneuten Oxidation kommen kann.

Alle Strukturen können schließlich durch Betrachten des LEED-Bildes auf ihre nötige Reinheit geprüft werden. Während die Präparation der Silicium- und der Platinoberfläche vergleichsweise leicht realisiert werden kann, sind bei der Rekonstruktion der Galiumarsenidoberfläche eine Vielzahl an entstehenden Strukturen möglich.

4 Auswertung

4.1 Photodesorption CO/Si(100)

4.1.1 LEED

Abbildung 4.1 zeigt das LEED-Bild einer frisch präparierten Siliciumoberfläche bei Raumtemperatur und einer Elektornenenergie von 50 eV.

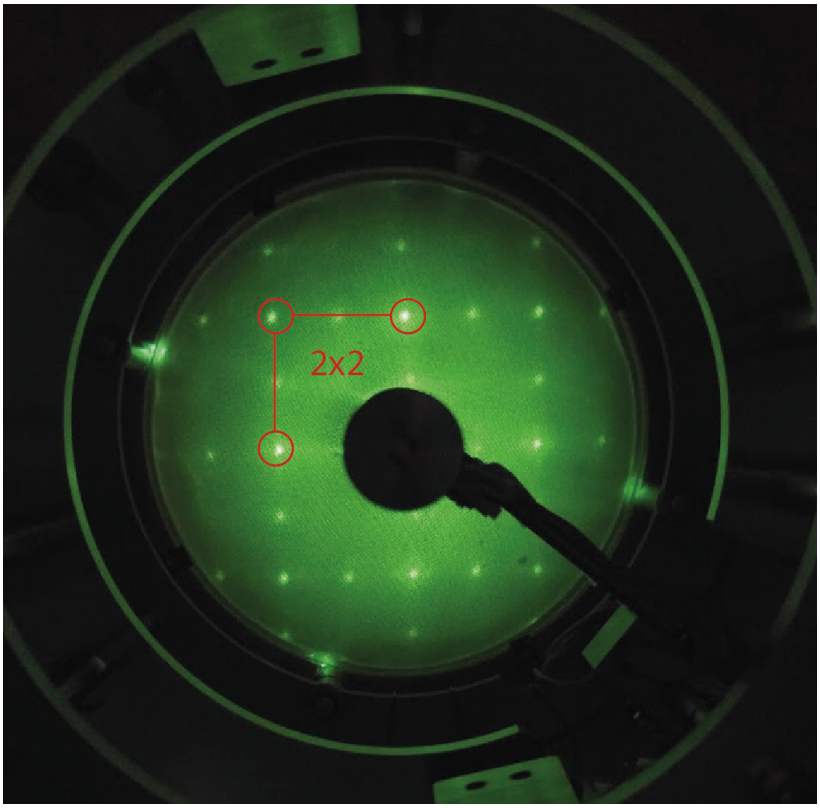

Abbildung 4.1: LEED-Bild einer Si(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur.

Hierbei ist ein (2x2)-Beugungsbild zu sehen, was zunächst einmal auf eine (2x2)-Rekonstruktion der Oberfläche hindeutet. Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben kann dies jedoch durch ein Verkippen der eigentlich asymmetrischen Dimere resultieren, die dann im zeitlichen Mittel ein symmetrisches Bild zeigen. Des Weiteren können bei nicht perfekten Kristallen sowohl (2x1) als auch (1x2) Domänen entstehen (bzw. (4x2) und (2x4)). Ist dann die Richtung der Dimerbildung auf zwei benachbarten Terrassen um 90° gedreht, so führt auch das räumliche Mittel zu einem symmetrischen Beugungsbild. Aufgrund der Präparationsbedingungen erscheint

dies die wahrscheinlichste Erklärung, kann jedoch alleine mit LEED-Bildern nicht verifiziert werden.

4.1.2 Flugzeitverteilung

Nach der Adsorption von Kohlenstoffmonoxid können mit dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Lasersystem zusammen mit dem System zur Datenerfassung Flugzeitspektren der desorbierenden Moleküle aufgenommen werden.
Nach Erhalt der Rohdaten wird dann zunächst der konstante Hintergrunddruck an CO in der Kammer in Form eines Offsets abgezogen. Anschließend muss das verbliebene Signal aufgrund der Funktionsweise des Massenspektrometers in den sogenannten „Fluss“ umgerechnet werden.
Ob ein Molekül vom Massenspektrometer detektiert werden kann, hängt im wesentlichen davon ab, ob es im Ionisationsraum auf ein Elektron trifft und in Folge dessen ionisiert wird. Langsame Moleküle verbringen dabei eine längere Zeit im Ionisationsraum und haben dadurch eine erhöhte Wahrscheinlichkeit ionisiert und anschließend detektiert zu werden. Für kleine Ionisationsraten ist dann die Detektionsrate antiproportional zur Geschwindigkeit der Moleküle. Ein Teilchen, das mit doppelter Geschwindigkeit den Ionisationsraum passiert, verbringt dort nur die Hälfte der Zeit und wird somit im Vergleich auch nur mit einer 50-prozentigen Chance detektiert. Um daher zu kompensieren, dass schnellere Moleküle unterrepresentiert sind, wird das Signal in jedem Zeitintervall durch seine entsprechende Flugzeit dividiert.

Die so erhaltenen Flugzeitverteilungen können dann nach Gleichung 4.1 gefittet werden, die sich aus der in Kapitel 2.2.2 behandelten Maxwell-Verteilung für den Fluss ergibt.

$$I_{\text{Fluss}}(t) \propto t^{-4} \cdot \exp\left[-\frac{m}{k_{\text{B}}T} \cdot \left(\frac{d}{t}\right)^2\right] \tag{4.1}$$

Mit:
$I_{\text{Fluss}}(t)$: Intensität des Flusses [arb. u.],
t: Flugzeit [s],
m: Masse des desorbierenden Moleküls [kg],
k_{B}: Boltzmann-Konstante: 1.38×10^{-23} J/K,

T: Translationstemperatur [K],
d: Abstand zwischen Probe und Massenspektrometer [m]

Da sich die Kristalloberfläche während der Messung aufgrund der Laserleistung immer wieder temporär und lokal aufheizt, kommt es neben Photodesorption auch zu thermisch induzierter Desorption. Es wurden daher zunächst Fits mit zwei Kanälen verwendet, wobei bei einem eine Translationstemperatur von 160 K festgesetzt wurde. Dies entspricht in etwa der berechneten Oberflächentemperatur, aus der dann ebenfalls eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit jener Translationstemperatur als mittlerer thermischen Enenergie resultiert.[16] In Abbildung 4.2 bzw. 4.3 sind die entsprechenden Flugzeitspektren von CO und die verwendeten Fits dargestellt.

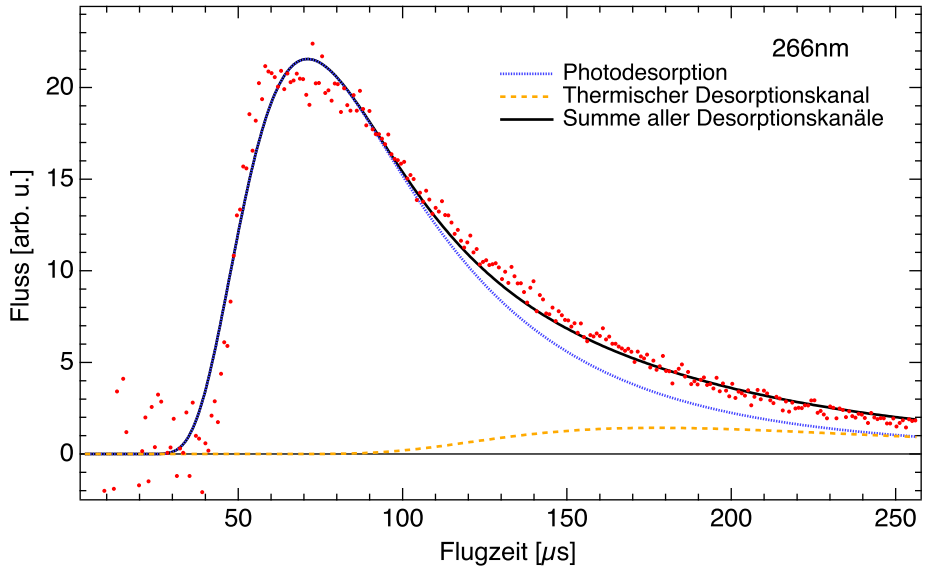

Abbildung 4.2: Flugzeitspektrum von CO bei einer verwendeten Photonenwellenlänge von 266 nm.

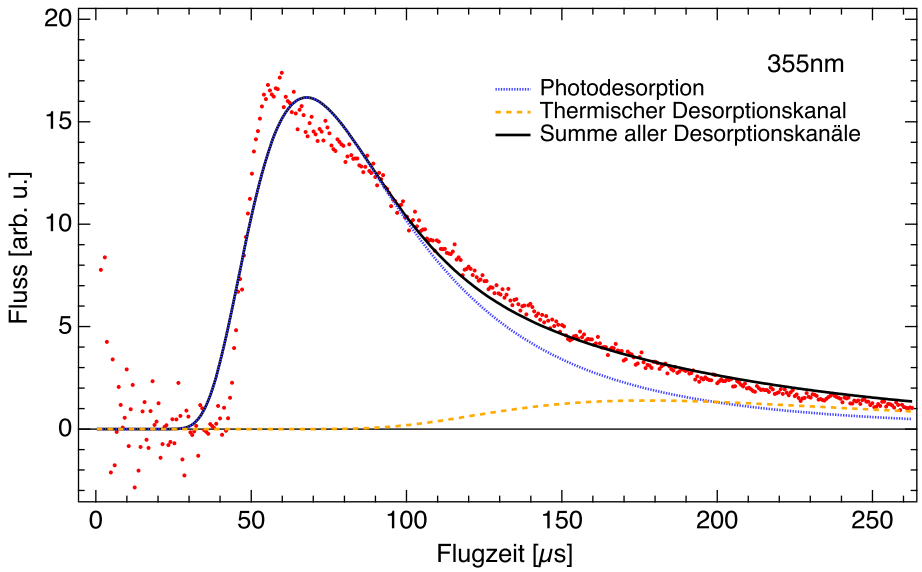

Abbildung 4.3: Flugzeitspektrum von CO bei einer verwendeten Photonenwellenlänge von 355 nm.

Vor allem das Spektrum bei einer verwendeten Photonenwellenlänge von 355 nm zeigt eine deutliche Abweichung der Fitfunktion von den einzelnen Datenpunkten. Während bei 266 nm das Maximum im Spektrum vergleichsweise gut durch den Fit abgebildet werden kann, zeigt sich bei Bestrahlung mit 355 nm Licht eine deutliche Schulter.
Anscheinend existieren also zwei verschiedenen Kanäle für die Photodesorption. Es zeigte sich allerdings, dass auch drei Parametersätze für die Fitfunktion nicht ausreichend sind, um die experimentellen Daten adäquat abzubilden. Speziell der steile Anstieg bei kurzen Flugzeiten in Kombination mit dem langsamen Abfallen der Intensität bei längeren Flugzeiten kann nicht durch eine Summe von einfachen Boltzmann-Verteilungen beschrieben werden. In ähnlichen Studien wurde daher eine modifizierte Funktion verwendet, die eine Veränderung der Breite der Verteilungsfunktion zulässt.[8]

$$I_{\text{Fluss}}(t) \propto t^{-4} \cdot \exp\left[-\frac{m}{k_B T} \cdot \left(\frac{d}{t} - v_0\right)^2\right] \tag{4.2}$$

Dabei wurden meist negative Werte für die zusätzliche Geschwindigkeit v_0 gefunden, was zu einer Verbreiterung des Kurvenverlaufs führt. Laut den Autoren handle es sich allerdings hierbei um ein Messartefakt, das aus mangelnder räumlicher bzw. winkelabhängiger Auflösung resultiert. So erfolgt die Desorption der Moleküle nicht ausschließlich senkrecht zur Oberfläche

sondern vielmehr kegelförmig, sodass auch Moleküle detektiert werden können, die sich nicht auf dem kürzesten Weg zum Massenspektrometer befinden.

Um den steilen Anstieg bei kurzen Flugzeiten abzubilden, bedarf es hier jedoch eines positiven Wertes für v_0, also einer Art zusätzlichen Anfangsgeschwindigkeit, welche zu einer engeren Verteilung führt. Der nur langsame Abfall des Flusses bei höheren Flugzeiten kann dann hauptsächlich mit einer herkömmlichen Boltzmann-Verteilung beschrieben werden, sodass zusammen mit dem thermischen Desorptionskanal insgesamt drei verschiedene Desorptionskanäle angenommen werden. Dieser Ansatz kann selbst die Messdaten bei Bestrahlung mit 355 nm Licht ausgesprochen gut abbilden, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden dabei beide Spektren normiert und gegen die selbe Zeitachse aufgetragen.

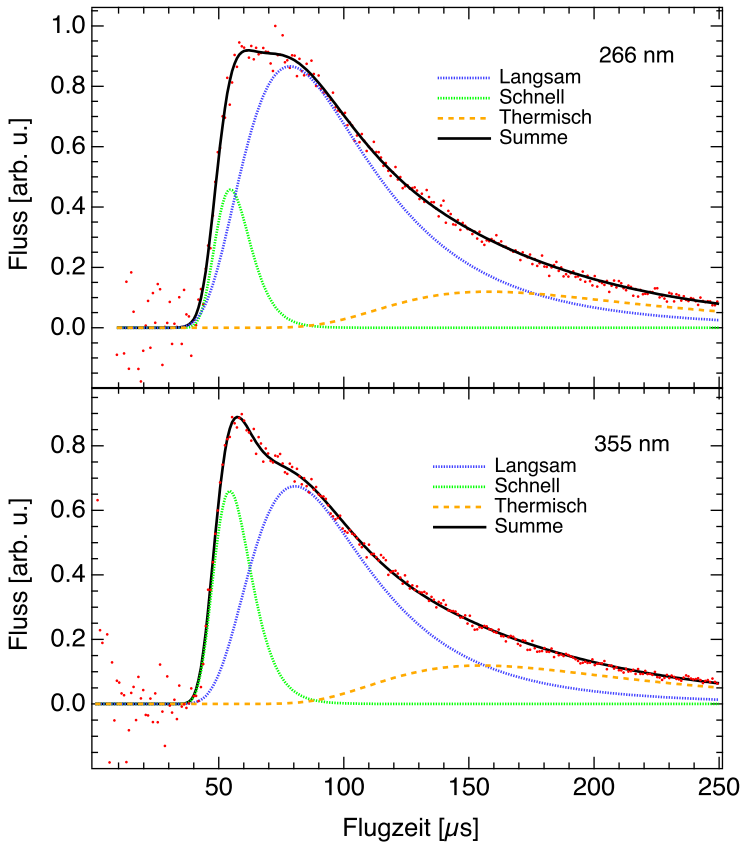

Abbildung 4.4: Flugzeitspektren und deren Fits bei einer Wellenlänge des Lasers von 266 nm (oben) und 355 nm (unten).

Tabelle 4.1: Fitparameter der Flugzeitspektren von CO, photodesorbiert mit Licht einer Wellenlänge von 266 bzw. 355 nm.

Wellenlänge	Desorptionskanal	T	$\langle E_{\text{trans}} \rangle$	$\langle \Delta v/v \rangle$	v_0	%
266 nm	schnell	1502 K	259 meV	0.016	1281 m/s	11
	langsam	644 K	111 meV	0.124	-	89
	thermisch	160 K	28 meV	-	-	-
355 nm	schnell	1526 K	263 meV	0.015	1294 m/s	16
	langsam	649 K	112 meV	0.131	-	84
	thermisch	157 K	27 meV	-	-	-

Für beide Fits waren jeweils die Translationstemperaturen und Amplituden der drei Kanäle frei wählbar. Eine zusätzliche Startgeschwindigkeit wurde hingegen nur für den schneller Desorptionskanal verwendet.
$\langle \Delta v/v \rangle$ ist dann ein Maß für die Breite der Verteilung und beträgt für eine Boltzmann-Verteilungen 0.132.[14] Erwartungsgemäß weicht der Wert für den schnellen Desorptionskanal um nahezu eine Größenordnung ab. Die mittlere Abweichung der einzelnen Geschwindigkeiten von der Durchschnittsgeschwindigkeit ist also deutlich kleiner. Die Werte für den langsamen Desorptionskanal mit 0.124 und 0.131 für Licht einer Wellenlänge von 266 nm bzw. 355 nm spiegeln eine Boltzmann-Verteilung hingegen sehr gut wieder. Auch die erhaltenen Translationstemperaturen für die thermischen Kanäle mit 160 K bzw. 157 K decken sich gut mit den temporären Kristalltemperaturen nach Lasereinstrahlung.
Während die Translationstemperaturen bzw. die daraus abgeleiteten Translationsenergien nahezu unabhängig von der verwendeten Wellenlänge des anregenden Lichtes sind, scheint sich im wesentlichen nur die Anzahl der desorbierenden Moleküle in den verschiedenen Kanälen zu ändern. So nimmt bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm der Anteil der Moleküle im schnellen Desorptionskanal in Relation zum Spektrum bei 266 nm um etwa 50 % zu (grüner Fit, Abbildung 4.4).
Im weiteren Verlauf wurden Flugzeitspektren bei unterschiedlicher Laserintensität (Pulsenergien von 0.1 bis 1 mJ) aufgenommen. Die dabei erhaltenen Spektren zeigten jedoch keinerlei auffällige Abweichungen, weder in den Translationsenergien noch in der Population der einzelnen Desorptionskanäle. Dies deudet zum einen darauf hin, dass es sich bei der Photodesorption um einen linearen Prozess handelt, also keine Mehrfachanregungen stattfinden. Zum anderen scheinen sich die desorbierenden Moleküle kaum gegenseitig zu beeinflussen, da die Anzahl an desorbierten Molekülen pro Laserpuls keinen Einfluss auf deren Geschwindigskeitsverteilung hat.

4.1.3 Desorptionsquerschnitt

Zur Berechnung des Desorptionsquerschnitts wird unter anderem die durch den Laser bestrahlte Fläche benötigt. Da jedoch das Strahlprofil nicht innerhalb der Vakuumkammer aufgenommen werden kann, wurden an zwei verschiedenen Stellen auf dem Lasertisch mit einer Kamera (SP6204, Spiricon Laser Beam Diagnostics, 1200x1600 Bildpunkte mit 4.4×10^{-6} m Kantenlänge) jeweils fünf Intensitätsprofile aufgenommen. Aus der Divergenz des Strahles kann anschließend die auf der Probe betrahlte Fläche hochgerechnet werden. Abbildung 4.5 zeigt ein 190 cm von der Probe entferntes Intensitätsprofil des UV-Lasers bei einer Wellenlänge von 355 nm. Die Verwendung von 266 nm Licht führt zu vergleichbaren Profilen.

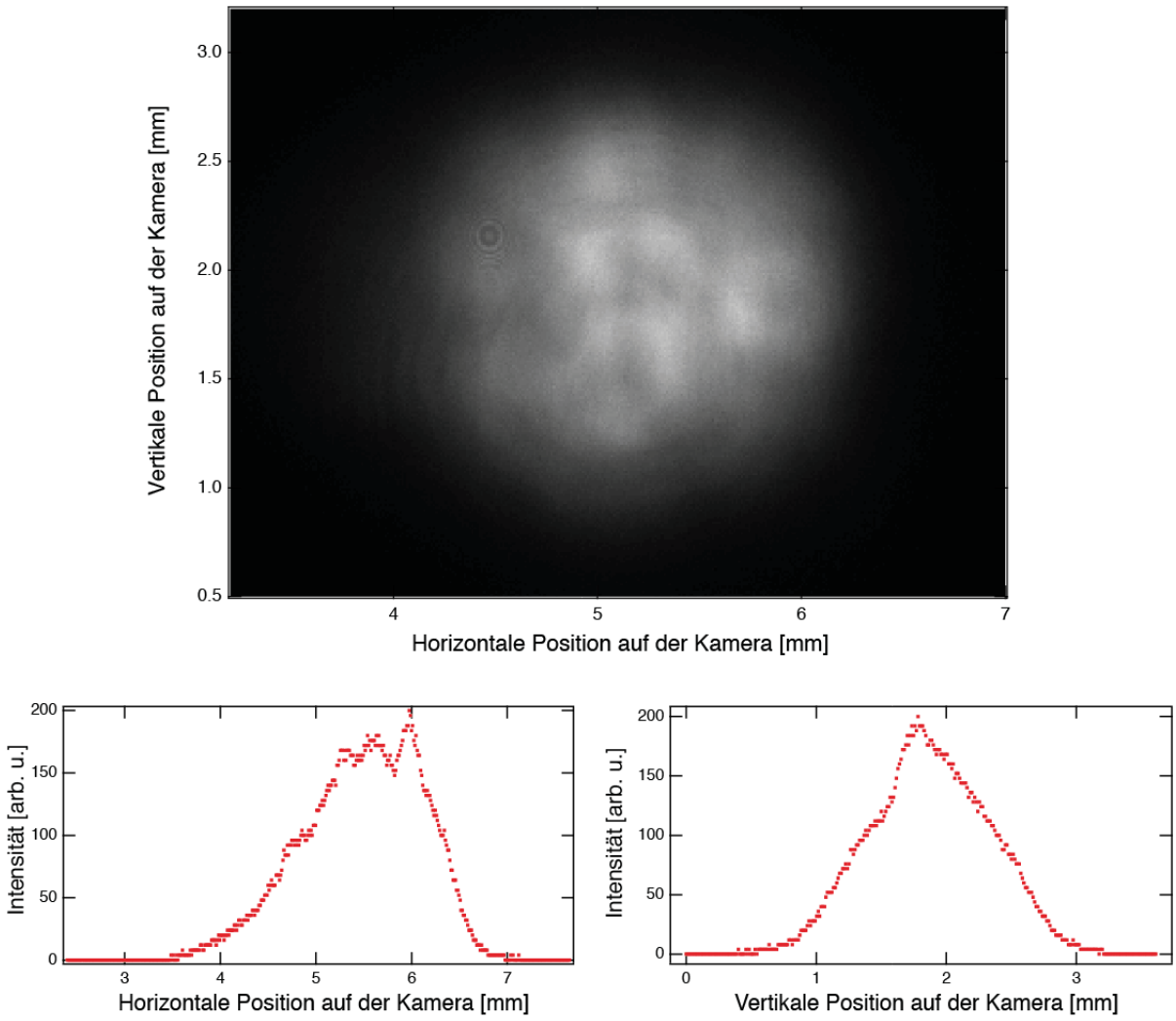

Abbildung 4.5: Intensitätsverteilung des Lasers (oben) mit vertikalem (links) und horizontalem (rechts) Profil durch das Intensitätsmaximum.

Mittels der Software *Igor Pro* können die Bilder eingelesen, per Skript das Intensitätsmaximum gefunden und anschließend ein horizontales bzw. vertikales Intensitätsprofil durch jenes Maximum erstellt werden.
Zur Bestimmung des Strahlendurchmessers d werden dann die erhaltenen Verläufe gaußförmig gefittet und jeweils der Ort bestimmt, an dem die Intensität unter $1/e^2$ abfällt. Obwohl das Laserprofil an sich zunächst eher unregelmäßig erscheint, zeigt die quantitative Analyse der einzelnen Querschnitte doch einen annähernd gaußförmigen Verlauf.

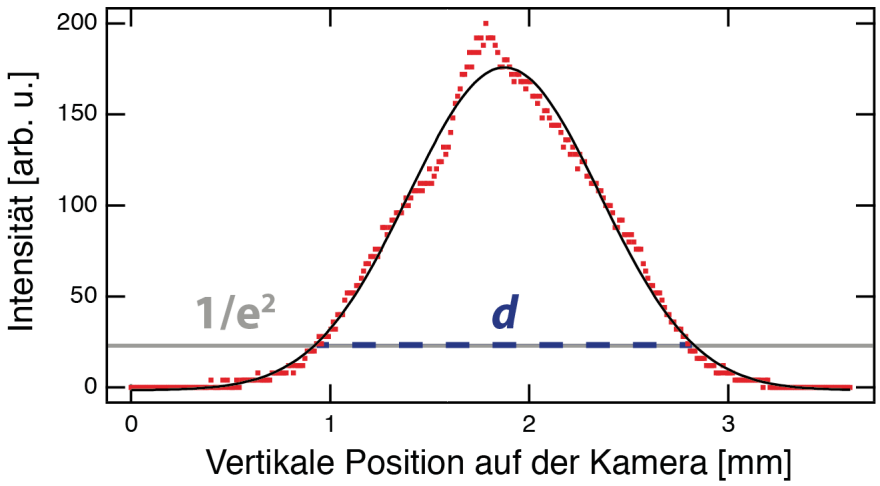

Abbildung 4.6: Gaußförmiger Fit zur Bestimmung des Strahlendurchmessers.

Auf diese Weise werden jeweils fünf vertikale bzw. horizontale Durchmesser für einen Abstand von 190 cm und von 140 cm zur Probe erhalten. Diese Ergebnisse sind zusammen mit den jeweiligen Mittelwerten und Standardabweichungen in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Vertikale und horizontale Strahlendurchmesser und die zugehörigen Mittelwerte und Standardabweichung für eine Entfernung von 190 cm bzw. 140 cm zur Probe.

Strahlendurchmesser	d [mm]	
	horizontal	vertikal
d_{190}		
Messung 1	2.51	2.01
Messung 2	2.49	2.06
Messung 3	2.38	2.07
Messung 4	2.37	1.97
Messung 5	2.39	1.93
Mittelwert	2.43 ± 0.06	2.00 ± 0.06
d_{140}		
Messung 1	3.60	3.13
Messung 2	3.65	3.10
Messung 3	3.59	3.06
Messung 4	3.66	3.11
Messung 5	3.71	3.14
Mittelwert	3.64 ± 0.05	3.11 ± 0.03

Damit ergibt sich nach Mittelung ein Strahlendurchmesser von $2.22\,\text{mm} \pm 0.23\,\text{mm}$ für den 190 cm von der Probe entfernten Messpunkt und ein Durchmesser von $3.38\,\text{mm} \pm 0.28\,\text{mm}$ für den Messpunkt mit einem Abstand von 140 cm zur Probe. Daraus lässt sich nun die Divergenz des Laserstrahls und anschließend der Strahlendurchmesser auf der Probe d_{Probe} bestimmen, wie anhand von Gleichung 4.3 und Gleichung 4.4 gezeigt wird. Zur Veranschaulichung sind die geometrischen Bedingungen in Abbildung 4.7 dargestellt.

$$\tan\alpha = \frac{\frac{1}{2} \cdot (d_{140} - d_{190})}{40\,\text{cm}} \tag{4.3}$$

$$d_{\text{Probe}} = d_{190} + 2 \cdot \tan\alpha \cdot 190\,\text{cm} \tag{4.4}$$

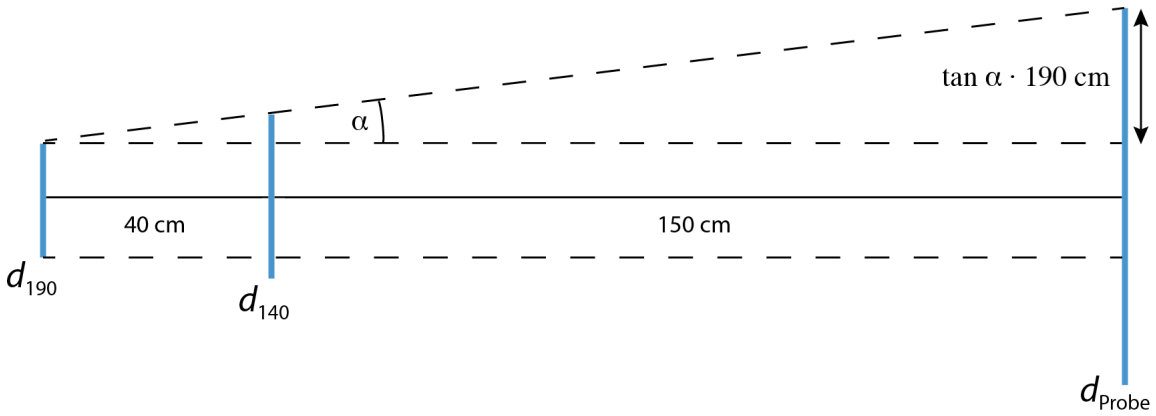

Abbildung 4.7: Schematische Abbildung der geometrischen Bedingungen zur Bestimmung des Strahlendurchmessers auf der Probe. Zur besseren Übersicht sind die Proportionen nicht maßstabsgetreu.

Somit resultiert ein Winkel für die Divergenz des Laserstrahls von 0.08° und ein Durchmesser auf der Probe von 7.7 mm. Auf ein Fokussieren mit zusätzlichen Linsen wurde dabei bewusst verzichtet, um möglichst viele Moleküle anregen zu können und Oberflächenbeschädigungen bei zu hohen Intensitäten zu vermeiden.

Damit kann als nächstes das Abklingverhalten der Photodesorption einer maximal bedeckten Siliciumoberfläche analysiert werden.
Dafür wird eine frisch präparierte Siliciumoberfläche bei einer Temperatur von 100 K für eine Minute einem Kammerdruck von 4×10^{-8} mbar an Kohlenstoffmonoxid ausgesetzt, um eine maximale Bedeckung zu erzeugen. Nach dem Schließen des Zulaufventils wird dann eine weitere Minute gewartet, um das Restgas an Kohlenstoffmonoxid abzupumpen und dadurch erneute Adsorption während des Experimentes zu vermeiden. Anschließend wird dann die Oberfläche mit einer Repititionsrate von 1 Hz bestrahlt und die Gesamtzahl der pro Puls detektierten Moleküle ermittelt, wie in Kapitel 3.4 beschrieben wurde.
Abbildung 4.8 zeigt eine solche Auftragung, die bei der Verwendung von Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm Licht resultiert.

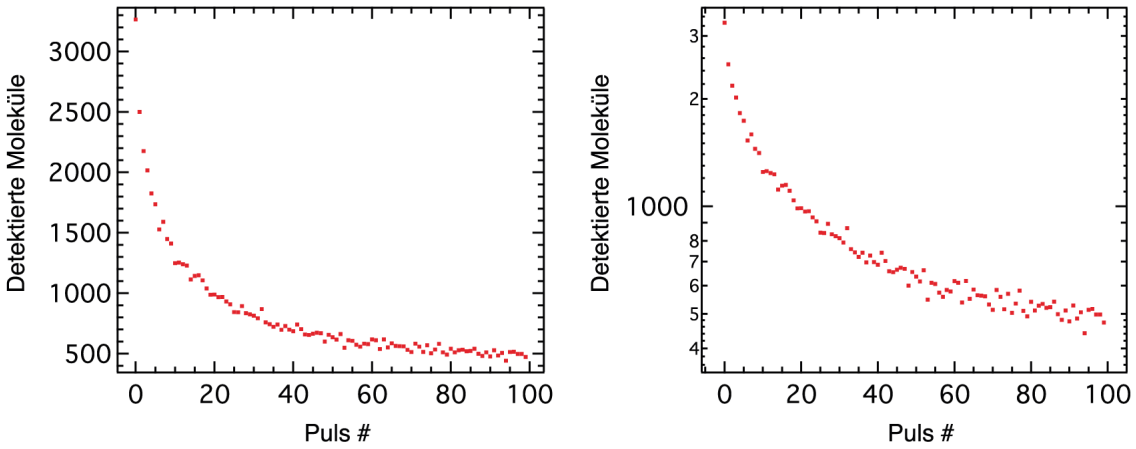

Abbildung 4.8: Auftragung der pro Laserpuls detektierten Moleküle zur Bestimmung des Abklingverhaltens der Photodesorption einer mit Kohlenstoffmonoxid bedeckten Siliciumoberfläche. Eine logarithmische Auftragung (rechts) zeigt, dass kein einfacher exponentieller Zusammenhang vorliegt.

Vor allem die logarithmische Auftragung zeigt, dass kein einfacher exponentieller Zusammenhang zwischen den pro Laserpuls detektierten Molekülen und der Pulszahl besteht, was auf Mehrfachanregungen oder unterschiedliche Desorptionskanäle hindeutet. Ähnliche Verläufe werden jedoch auch bei niedrigerer Laserintensität erhalten, sodass Mehrfachanregungen eher unwahrscheinlich erscheinen.
Während zu Beginn einer Messung bei noch nahezu vollständiger Bedeckung eine hohe Abklingkonstante zu beobachten ist, scheint mit zunehmender Pulszahl die Desorptionsrate abzunehmen. Daher wird zunächst ein doppelt exponentieller Fit zur Beschreibung der experimentellen Daten verwendet.

$$y = A_1 \cdot \exp\left[-\frac{1}{\tau_1} \cdot x\right] \cdot A_2 \cdot \exp\left[-\frac{1}{\tau_2} \cdot x\right] + y_0 \tag{4.5}$$

Mit:
y: Anzahl der Detektierten Moleküle pro Laserpuls [-],
y_0: Hintergrundsignal [-],
A_1: Amplitude des ersten Desorptionskanals [-],
τ_1: Lebensdauer des ersten Desorptionskanals [-],
A_2: Amplitude des zweiten Desorptionskanals [-],
τ_2: Lebensdauer des zweiten Desorptionskanals [-],
x: Pulszahl [-]

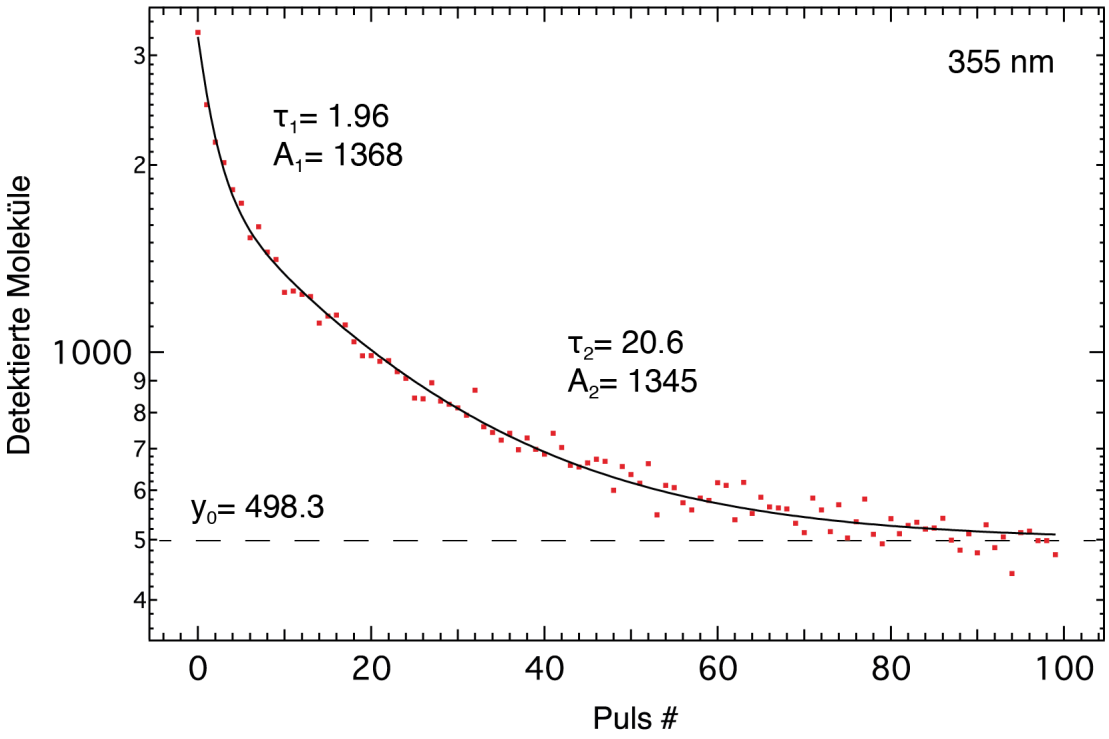

Abbildung 4.9: Doppelt exponentieller Fit zur Bestimmung der Lebensdauern der beiden Desorptionskanäle.

Wie anhand von Abbildung 4.9 zu sehen ist, werden die erhaltenen Messwerte sehr gut mit einem doppelt exponentiellen Fit beschrieben. Dabei ergeben sich Abklingkonstanten von 1.96 und 20.6 Pulsen. Es scheint also zunächst als gebe es eine nur leicht gebundene Spezies, die bereits nach wenigen Laserpulsen vollständig desorbiert ist und eine stärker gebundene Spezies, bei der es etwa zehnmal mehr Photonen zur Desorption bedarf.

Mit den erhaltenen Lebensdauern kann nun der Desorptionsquerschnitt σ nach Gleichung 4.6 berechnet werden.[40] Dieser setzt sich dabei aus dem Verhältnis der Photonenenergie und der auf der Oberfläche vorliegenden Intensität der Laserpulse zusammen.

$$\sigma = \frac{hc}{\lambda} \cdot \frac{1}{I\tau} \tag{4.6}$$

Mit:
σ: Desorptionsquerschnitt [m],
h: Plancksches Wirkungsquantum: 6.626×10^{-3} Js,

c: Lichtgeschwindigkeit: 300 m/s,
λ: Wellenlänge der Photonen [m],
I: Intensität pro Puls [$\mathrm{J\,m^{-3}}$],
τ: Lebensdauer des Desorptionskanals [-],

Allerdings ist hierbei zu beachten, dass das UV-Licht unter einem Winkel von 30° in Relation zur Oberflächennormalen auf die Probe trifft und dadurch die Kreisfläche zu einer Ellipse (Halbachsen: 0.385 cm und 0.445 cm) mit einem Flächeninhalt von 0.48 $\mathrm{cm^2}$ verzerrt wird. Außerdem absorbiert die Siliciumoberfläche unter diesem Winkel nur 47 % der auftreffenden Photonen.[52] Berücksichtigt man diese beiden Faktoren, so lassen sich spätere Ergebnisse bei anderen Bedingungen besser vergleichen. Letztendlich ergibt sich dadurch eine effektive Intensität von 0.8 $\mathrm{mJ/cm^2}$ pro Puls auf der Probe und schließlich Desorptionsquerschnitte von $3.586 \times 10^{-16}\,\mathrm{cm^2}$ und $3.340 \times 10^{-17}\,\mathrm{cm^2}$ für die schwach bzw. stark gebundene Spezies.

Ebenfalls wurden Experimente bei verschiedenen Laserintensitäten und mit 266 nm Licht durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse werden allerdings nicht weiter ausgeführt, da spätere Erkenntnisse im Laufe der Arbeit zu einer veränderten Methode zur Auswertung der Desorptionskurven geführt haben.
Die dazu gehörenden Gedankengänge werden in den nächsten Kapiteln genauer erläutert.

4.1.4 Abhängigkeit der Flugzeitverteilung vom Bedeckungsgrad

Im Folgenden soll untersucht werden, inwiefern die Flugzeitverteilung vom vorliegenden Bedeckungsgrad an CO abhängt. Da der Desorptionsquerschnitt anscheinend mit steigender Fluenz und damit kleiner werdendem Bedeckungsgrad abnimmt, könnten sich auch die dann resultierenden Flugzeitverteilungen ändern. Gegebenenfalls korellieren dann sogar die einzelnen Kanäle aus der Flugzeitverteilung mit den stark bzw. schwach gebundenen Spezies beim Desorptionsquerschnitt.
Bislang wurden Flugzeitspektren immer bei einem konstanten Hintergrunddruck an CO aufgenommen, um einen andauernd hohen Bedeckungsgrad zu gewährleisten und damit das erhaltene Signal zu maximieren. Anschließend konnten die einzelnen Spektren für jeden Laserpuls aufaddiert und dann in Gänze analysiert werden. Beides ist bei gleichzeitiger Betrachtung des Abklingverhaltens jedoch nicht möglich.
Zwar kann ausgehend von einer maximal mit CO bedeckten Oberfläche für jeden einzelnen

Laserpuls eine Flugzeitverteilung aufgenommen werden, die erhaltenen Intensitäten sind dann allerdings selbst beim ersten Puls äußerst gering und infolgedessen nicht wirklich analysierbar. Es wurden daher insgesamt zehn möglichst identische Messungen durchgeführt und anschließend jeweils die Signale für alle ersten, zweiten, dritten etc. Laserpulse einzeln zusammengefügt. Dafür wurde jeweils CO bei einem Kammerdruck von 1×10^{-7} mbar für 2 min dosiert, nach Schließen des Ventils 5 min gewartet, um möglichst viel des verbliebenen COs aus der Kammer zu entfernen und schließlich eine Messung über 60 Laserpulse aufgenommen.

Um herauszufinden, ob die verschiedenen Desorptionskanäle untereinander korellieren, also ob eine Beziehung zwischen schnellem/langsamenen Kanal und schwach/stark gebundener Spezies besteht, wurden anschließend die Flugzeitspektren der ersten fünf Laserpulse mit den Flugzeitspektren der folgenden Pulse verglichen. Während bei den ersten Spektren die Spezies mit dem höheren Desorptionsquerschnitt dominieren sollte, müsste im weiteren Verlauf nur noch die stärker gebundene Spezies vorhanden sein.
Da auch hier wieder aufgrund der Wirkungsweise des Massenspektrometers schnellere Moleküle unterrepräsentiert sind, wird bei der dargestellten Abklingkurve nicht die absolute Anzahl der detektierten Moleküle, sondern jeweils das Integral der Flugzeitspektren dargestellt.

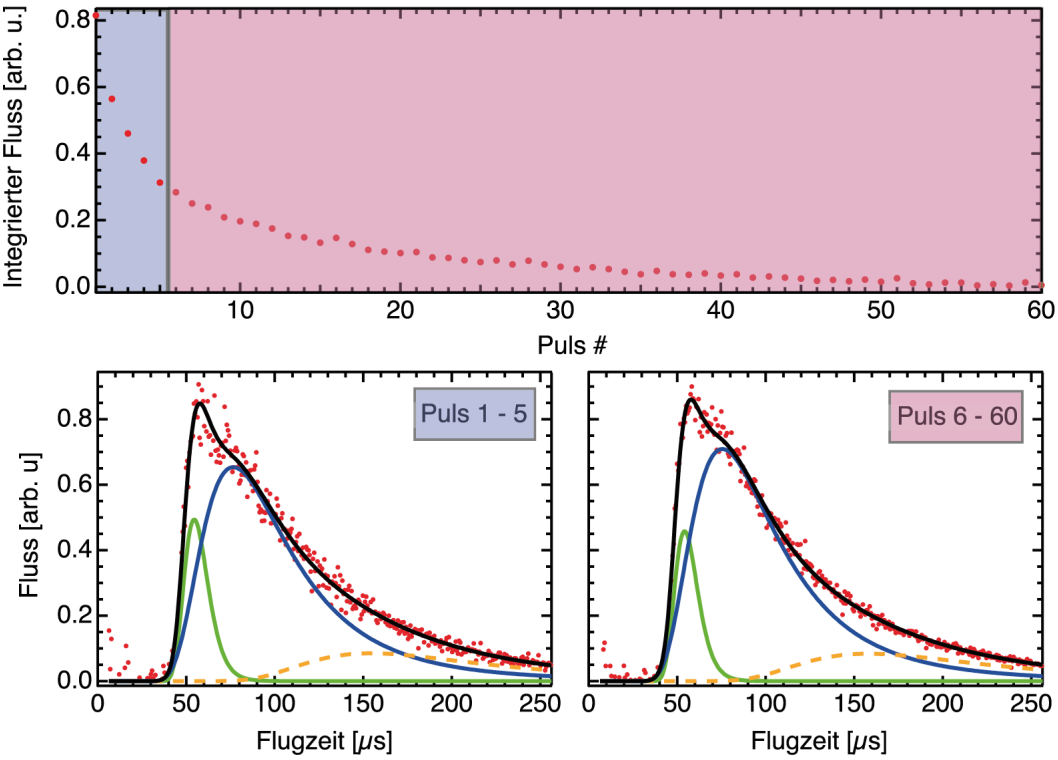

Abbildung 4.10: Flugzeitspektren der ersten 5 Laserpulse (links) und der Pulse 6-60 (rechts) bei einer Wellenlänge von 355 nm und Pulsenergien von 0.8 mJ/cm^2. Der obere Graph zeigt zusätzlich die Abnahme der detektierten Moleküle (bzw. das Integral der jeweiligen Flugzeitverteilungen) während des Experimentes.

Beim Vergleich der beiden Flugzeitspektren zeigen sich keine signifikanten Unterschiede und auch keinerlei Abweichungen zu den zuvor aufgenommenen Spektren bei konstantem Hintergrunddruck an CO. Eine Korrelationen zwischen verschiedenen Desorptionsquerschnitten und den Spezies mit einer engen bzw. breiten Geschwindigkeitsverteilung scheint also nicht vorhanden zu sein. Generell gibt es also keinen Einfluss des Bedeckungsgrades auf die resultierende Flugzeitverteilung der desorbierenden Moleküle.

4.1.5 Modell mit gaußförmiger Laserintensität

Eine weitere Erklärung für das vermeintliche Auftreten von zwei Kanälen beim Abklingverhalten der Photodesorption könnte das gaußförmige Intensitätsprofil des Lasers sein. Dadurch treffen mehr Photonen im Zentrum des Laserpulses auf die Oberfläche als an den Rändern. Aufgrund des hohen Desorptionsquerschnitts nimmt dann der Bedeckungsgrad in der Mitte des Lasers deutlich schneller ab. Erst mit geringer werdender Bedeckung wird dann irgendwann das Signal von der Desorption an den Rändern dominiert, da hier aufgrund der

niedrigen Laserintensität noch mehr Moleküle vorhanden sind.
Um abzuschätzen ob die Diffusion von Molekülen auf der Oberfläche in der Lage ist das inhomogene Abnehmen der Bedeckung zu kompensieren, wird zunächst ein einfacher Arhenius Ansatz gewählt.

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_\mathrm{A}}{k_\mathrm{B} T}\right] \tag{4.7}$$

Mit:
ν: Diffusionsrate [s^{-1}],
ν_0: Frequenzfaktor: $10^{13}\,\mathrm{s}^{-1}$,
E_A: Aktivierungsenergie der Diffusion [J],
k_B: Boltzmannkonstante: $8.617 \times 10^{-5}\,\mathrm{eV\,K}^{-1}$,
T: Oberflächentemperatur [K],

Bei Übergangsmetallen beträgt die Aktivierungsenergie der Diffusion etwa 12 % der Bindungsenergie.[53] Da Silicium als Halbmetall allerdings eine eher kovalente Bindung eingeht, wird die Aktivierungsenergie der Diffusion auf etwa 0.25 eV geschätzt. Dadurch ergeben sich bei einer Oberflächentemperatur von 100 K lediglich 2.5 Sprünge pro Sekunde bzw. zwischen zwei Laserpulsen. Bei einer Schrittweite von etwa 2 Å zwischen zwei Siliciumatomen kann die Diffusion demnach vernachlässigt werden.

Um nun also die inhomogene Abnahme der Bedeckung zu modellieren, wird zunächst eine Intensitätsmatrix $\hat{I}$ aufgestellt, die ein gaußförmiges Laserprofil verwendet und einen Einfallswinkel von 30° in Relation zur Oberflächennormalen berücksichtigt. Ebenso wird eine Matrix für die Bedeckung der Oberfläche aufgestellt. Dabei wird zunächst von einer einheitlichen Bedeckung $\hat{\theta}_0$ zu Beginn der Messung ausgegangen, die dann je nach Position i auf der Oberfläche mit jedem Laserpuls x unterschiedlich schnell abnimmt.

$$\hat{\theta}_i(x) = \hat{\theta}_0 \cdot \exp\left[-f \cdot \hat{I}_i \cdot x\right] \tag{4.8}$$

Hierbei werden Matrixelemente mit gleichem Indize jeweils elementweise miteinander verrechnet. Der Faktor f beinhaltet dann die Lebensdauer der Abklingkurve, die prinzipiell für jede Laserintensität und Bedeckung identisch ist.
Die Anzahl der Moleküle N, die mit jedem Laserpuls x detektiert werden, ist dann:

$$N(x) = \sum_{i=1}^{n} \left[\hat{\theta}_i(x-1) - \hat{\theta}_i(x) \right] \cdot \alpha + N_0 \tag{4.9}$$

α ist dabei eine Proportionalitätskonstante, die die Änderung des Bedeckungsgrades mit den tatsächlich desorbierenden Molekülen korreliert. N_0 dient dann als Offset, der alle detektierten Moleküle repräsentiert, die nicht gerade photodesorbiert sind, sondern noch anderweitig in der Kammer vorhanden waren.

Analog zu Gleichung 4.6 ergibt sich schließlich der Desorptionsquerschnitt aus:

$$\sigma = \frac{hc}{\lambda} \cdot f \tag{4.10}$$

Fittet man die Daten nach diesem Modell, so werden Verläufe erhalten, die die einzelnen Datenpunkte auch mit lediglich einer Abklingkonstanten f adäquat beschreiben. Die Abbildungen 4.11 bzw. 4.12 zeigen dies für eine Wellenlänge von 355 nm und Laserintensitäten von 0.56 mJ/cm^2 bzw. 0.17 mJ/cm^2 pro Puls. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die detektierten Teilchen nicht wie üblich gegen die Anzahl der Laserpulse, sondern gegen die Fluenz der Photonen aufgetragen.

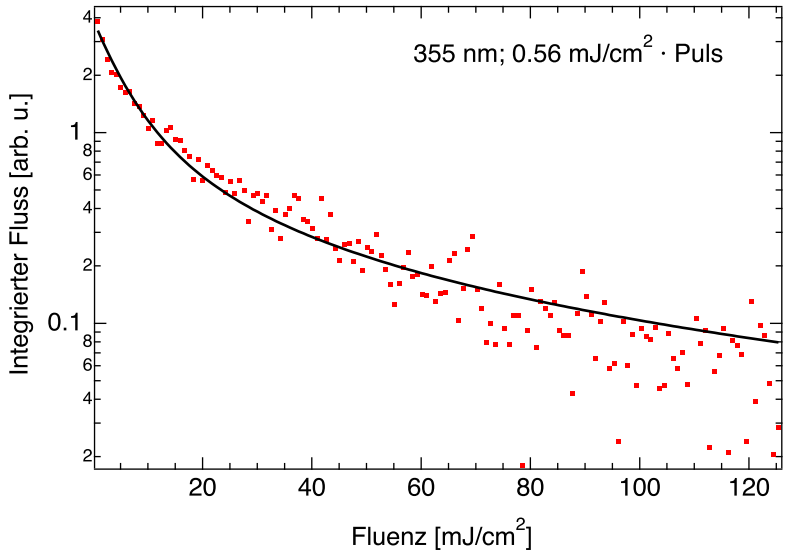

Abbildung 4.11: Integrierter Fluss gegen die Fluenz der Photonen bei einer verwendeten Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsenergie von 0.56 mJ/cm^2. Die Daten wurden nach dem Modell mit einem gaußförmigen Laserprofil gefittet.

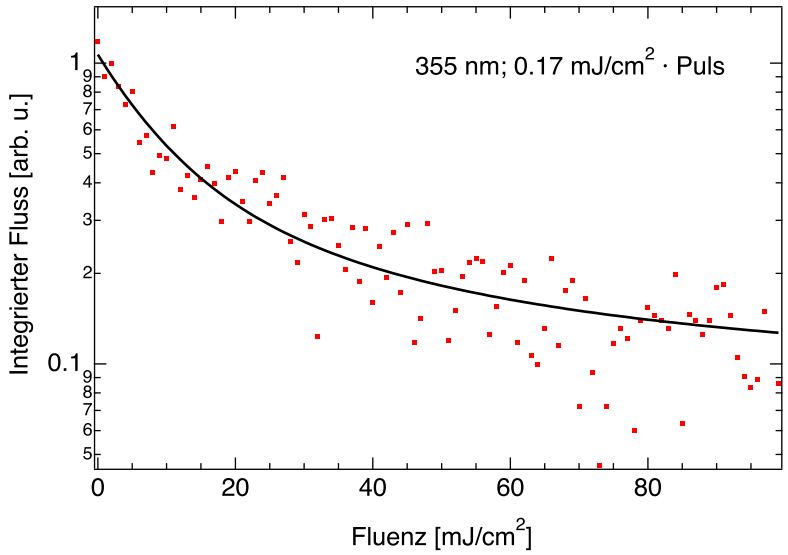

Abbildung 4.12: Integrierter Fluss gegen die Fluenz der Photonen bei einer verwendeten Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsenergie von 0.17 mJ/cm^2. Die Daten wurden nach dem Modell mit einem gaußförmigen Laserprofil gefittet.

In Abbildung 4.13 sind die aus den einzelnen Spektren resultierenden Desorptionsquerschnitte gegen die jeweils verwendeten Pulsenergien aufgetragen. Dabei ergibt sich für eine Photonenwellenlänge von 355 nm ein Desorptionsquerschnitt von 1.6 ± 0.3 x 10^{-16} cm^2. Zwar sollte der Desorptionsquerschnitt prinzipiell unabhängig von der verwendeteten Laserintensität sein, allerdings zeigen die Spektren bei niedriger Energie ein deutlich schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis bzw. prinzipiell einen höheren Anteil an Restgasen und damit an N_0.

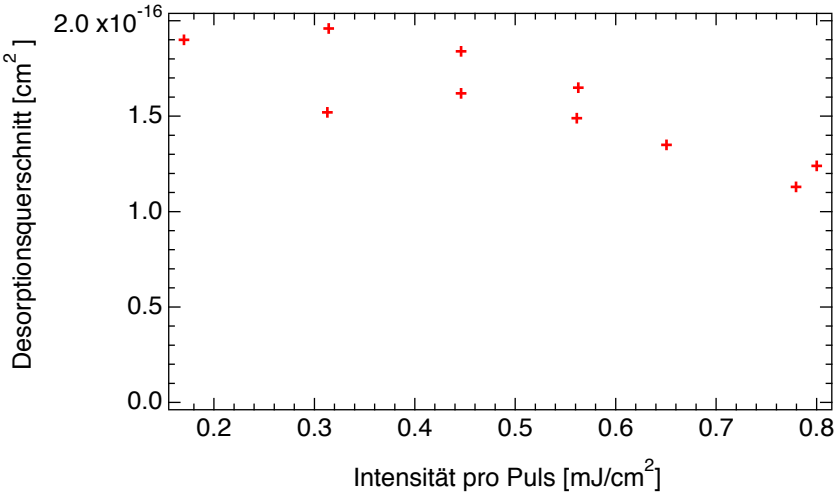

Abbildung 4.13: Desorptionsquerschnitte bei verschiedenen Laserintensitäten.

Für Photonen einer Wellenlänge von 266 nm ergibt sich analog ein Desorptionsquerschnitt von $5.1 \pm 0.5 \times 10^{-17}$ cm^2, der damit etwa um einen Faktor von 3 kleiner ist als bei Bestrahlung der Oberfläche mit 355 nm Licht. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Young *et al.*, die bei ihren Experimenten mit einer Hg/Xe Bogenlampe einen Faktor von etwa 2.5 erhielten.[40] Deren absolute Werte fallen jedoch um mehr als eine Größenordnung kleiner aus. Ein Grund dafür ist, dass in vergangenen Arbeiten nicht die tatsächlich absorbierte Anzahl der Photonen betrachtet wurde, was in etwa zu einer Verdopplung des Desorptionsquerschnitt führt. Ebenfalls verfügt die Bogenlampe über eine deutlich größere spektrale Breite und der kontinuierliche Betrieb sorgt für ein geringeres temporäres Aufheizens der Oberfläche und vermeidet somit thermische Desorption. Außerdem wurde $^{13}C^{18}O$ verwendet, welches möglicherweise stärker an die Oberfläche bindet bzw. weniger gut elektronisch angeregt werden kann.

4.1.6 Energietransfer von Vibration zu Translation

In diesem Kapitel soll diskutiert werden was passiert, wenn man die Startgeschwindigkeit der Moleküle aus dem schnellen Desorptionskanal als eine zusätzliche Energie versteht, die im Prozess der Photodesorption übertragen wird.
Bei genauerer Betrachtung der Fitparameter der Flugzeitspektren fällt dann auf, dass diese zusätzlichen Startgeschwindigkeiten von 1281 m/s (238 meV) und 1294 m/s (243 meV) in etwa einem Vibrationsquant von $^{12}C^{16}O$ entsprechen. So zeigten Experimente von Laß *et al.* eine Schwingungsbande bei 2081 cm^{-1} (258 meV) in Summenfrequenzspektren, die der Streckschwingungen von CO zugeordnet werden kann.[37]
Es wäre daher möglich, dass diese Vibrationsenergie beim Prozess der Photodesorption in zusätzliche Translationsenergie umgewandelt wird. Dies könnte dann das Auftreten zweier desorbierender Spezies erklären, bei der die schnellere Spezies eine deutlich höhere kinetische Energie besitzt und deren Geschwindigkeitsverteilung nicht einer typischen Boltzmann-Verteilung entspricht.
Um zu untersuchen, an welcher Stelle im Mechanismus der Photodesorption dieser Energietransfer eine Rolle spielen könnte, wurde versucht die Anzahl der adsorbierten Moleküle zu erhöhen, die bereits vor der Photodesorption vibrationsangeregt sind. Wie bereits in Kapitel 3.5 beschrieben, geschieht dies mit Hilfe eines Infrarotlasers, der die adsorbierten CO-Moleküle zur Schwingung anregt. Um eine zeitliche Überlappung der beiden Laserpulse zu gewährleisten, wurden insgesamt sechs Messungen aufgenommen, wobei der zeitliche Versatz der beiden Strahlen nach jeder Messung um 0.5 ns erhöht wurde. Bei einer Repititionsrate von 1 Hz des UV-Lasers wurde ein elektronisch steuerbarer Strahlblocker so

geschaltet, dass dieser nur vor jedem zweiten UV-Puls einen IR-Puls durchlässt. Dadurch können pro Messung zwei Flugzeitspektren gleichzeitig aufgenommen werden, die dann jeweils ein Spektrum mit bzw. ohne zusätzlicher vibratorischer Anregung repräsentieren. Um sicher zu stellen, dass neben der zeitlichen auch räumliche Überlappung während der Experimente gegeben war, wurde analog zur Summenfrequenzerzeugung der Infrarotlaser mit einer roten Laserdiode überlagert. Die über einen Zeitraum von 4 Stunden entstandenen Intensitäten der beiden Spektren wurden dann für jede Flugzeit durcheinander geteilt, um bereits kleinere Unterschiede feststellen zu können.
Dabei zeigten sich jedoch keinerlei Abweichungen, weder untereinanden noch zu den zuvor aufgenommenen Flugzeitspektren.

Um zu quantifizieren, wie viele Moleküle bei optimaler zeitlicher Überlappung der Laserpulse vibrationsangeregt sind, wurden eine Reihe von Betrachtungen angestellt, die im weiteren Verlauf genauer erläutert werden.
Nach Anregung der CO-Moleküle durch den IR-Laser erfolgt deren Rückkehr in niedrigere Vibrationszustände durch Übertragung dieser Vibrationsenergie in Gitterschwingungen des Siliciums. Dieser Prozess hat eine Lebensdauer von 2.1 ns und ist damit um zwei Größenordnungen langsamer als die Pulsdauer des Infraroten Lichtes.[37] Die Anregung erfolgt daher annähernd instantan und sorgte bei vergleichbaren Laserintensitäten in den Experimenten von Laß *et al.* für zunächst etwa 20 % angeregte Moleküle. Für die spätere Photodesorption wurde ein gaußförmiger UV-Puls mit einer Breite von 4ns angenommen, dessen Integral auf 1 normiert wurde und dessen Maximum relativ zum IR-Puls zeitlich verschoben werden kann.
Bildet man nun das Produkt aus normiertem Gauß und der Abklingkurve für die Lebensdauer der vibrationsangeregten Moleküle, so erhält man ein Maß dafür wie viele Moleküle noch während der Anregung zur Photodesorption vibrationsangeregt sind. Aufgrund der Normierung des UV-Pulses ergibt das Integral dieser neuen Funktion dann den Anteil der angeregten Moleküle. Abbildung 4.14 zeigt diesen Zusammenhang bei einem zeitlichen Abstand der Laserpulse von 0.5 ns.

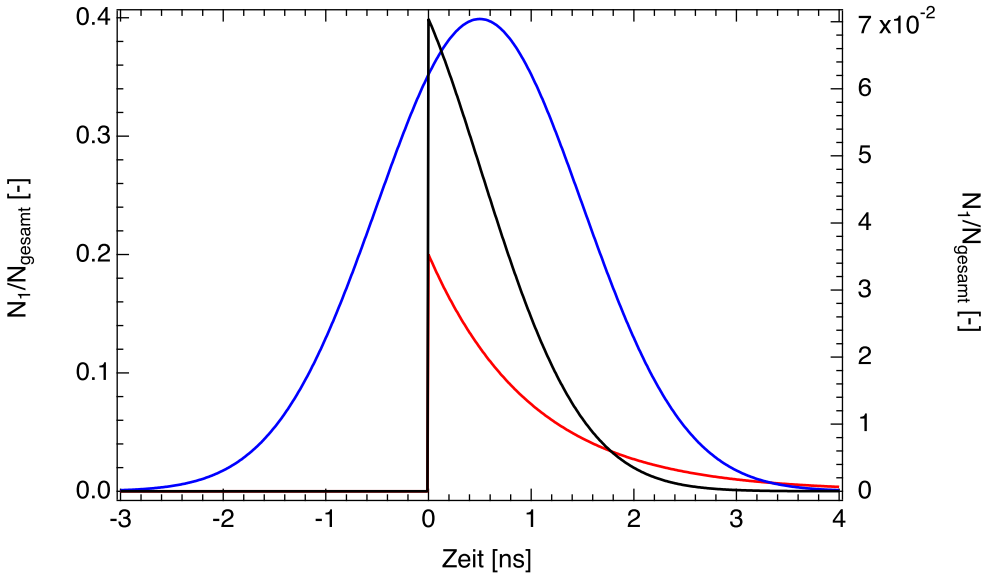

Abbildung 4.14: Abklingkurve der vibrationsangeregten Moleküle (rot) und normierter Gauß (blau) bei einem zeitlichen Abstand der Laserpulse von 0.5 ns. Der kurze, infrarote Laserpuls trifft dabei zum Zeitpunkt t=0 auf die Oberfläche. Der schwarze Graph (rechte Achse) zeigt dann das Prudukt beider Funktionen.

Die hier dargestellte Konstellation der Laserstrahlen stellt die bestmögliche zeitliche Überlappung dar und führt zu maximal 6 % vibrationsangeregten Molekülen. Eine Verschiebung des UV-Laserpulses um 0.5 ns resultiert dann in beiden Richtungen zu einer Abnahme von 1-2 %. Selbst, wenn also im Experiment nicht die perfekte zeitliche Überlappung gefunden wurde, sollte mindestens eine der Messungen mit ca. 5 % zusätzlicher Vibrationsanregung stattgefunden haben.
Es scheint also, dass die zusätzliche Anfangsgeschwindigkeit einiger Moleküle nicht daraus resultiert, dass die desorbierenden Moleküle bereits vorher vibrieren und dann in einer repulsiven Interaktion mit der Oberfläche dieses Vibrationsquant in Translationsenergie umgesetzt wird. Diese Interpretation wäre auch nicht mit den herkömmlichen Modellen nach MGR oder Antoniewicz vereinbar. Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, entscheidet die Verweilzeit eines Moleküls im elektronisch angeregten Zustand darüber, wie viel kinetische Energie gesammelt werden kann und ob diese dann ausreichend zur Desorption ist. Stünde zusätzliche Energie in Form eines Vibrationsquantes von Beginn an zur Verfügung, so könnten auch Moleküle desorbieren, die eigentlich nicht ausreichend kinetische Energie erhalten haben. Dies würde also effektiv nur zu einer Senkung der Desorptionsbarriere führen, sodass dann statistisch wieder eine Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung resultiert.
Da die Vibrationsenergie von CO mit 258 meV zudem deutlich geringer als die Bindungs-

energie an die Oberfläche mit 880 meV ist, muss in jedem Fall von einem Reaktionsweg über einen elektronisch angeregten Zustand ausgegangen werden.
Um daher eine zusätzliche Anfangsgeschwindigkeit mit den bisherigen Modellen zu vereinbaren, dürften nur Moleküle diese zusätzliche Energie erhalten, die auch ohne diese bereits desorbieren könnten. Ein Energietransfer von Vibration zu Translation wäre dann erst beim Verlassen der Oberfläche möglich.

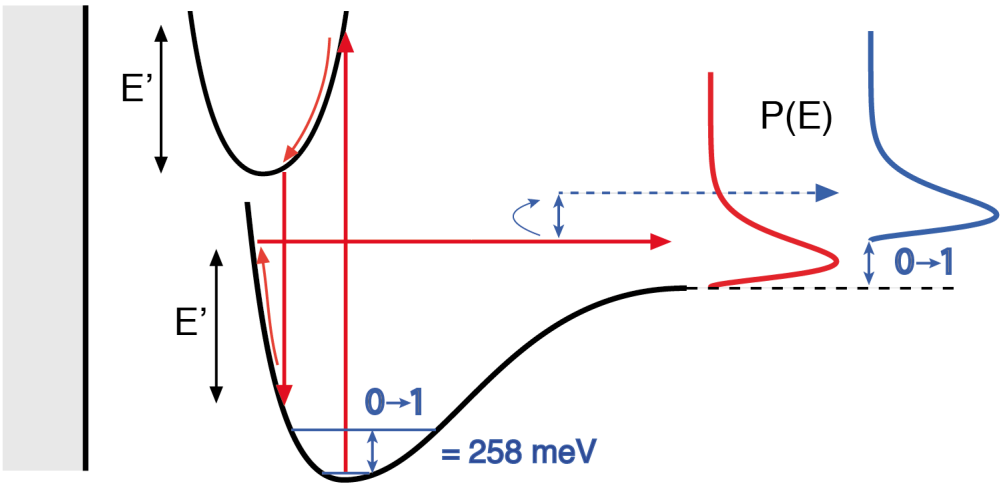

Abbildung 4.15: Modifiziertes Modell nach Antoniewicz. Die zusätzliche Energie in Form eines Vibrationsquantes wird nur an Moleküle übertragen, die bereits vorher über ausreichend Energie zur Desorptions verfügen. Dies führt dann zu einem Offset der Energieverteilung der desorbierenden Moleküle und nicht zu einer Verbreiterung.

Die Vibration von ^{13}CO weist ihre Bande bei 2036 cm^{-1} auf und ist damit energetisch um 2.2 % kleiner als das bislang verwendete ^{12}CO.[37] Es wurden daher weitere Experimente zur Photodesorption mit 355 nm Licht und ^{13}CO durchgeführt, um mögliche energetische Verschiebungen der verschiedenen Desorptionskanäle zu untersuchen. Dabei konnte eine zusätzliche Anfangsgeschwindigkeit der schnellen Spezies von 1291m/s ermittelt werden. Dies resultiert jedoch aufgrund der höheren Masse auch in einer höheren kinetischen Energie, sodass die zu erwartende Abnahme um 2.2 % im Vergleich zu ^{12}CO mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 1294 m/s nicht verifiziert werden kann.

Zimmermann und Ho untersuchten ebenfalls die Photodesorption von CO auf Si(100) mit einem 308 nm Excimerlaser. Zur Detektion der Moleküle diente dabei jedoch kein Massenspektrometer, sondern Laserinduzierte Fluoreszenz. Mithilfe eines zweiten, durchstimmbaren Laser, konnten so Flugzeitspektren aufgenommen werden, die zusätzlich den Rotationszustand J der desorbierenden Moleküle wiederspiegeln.

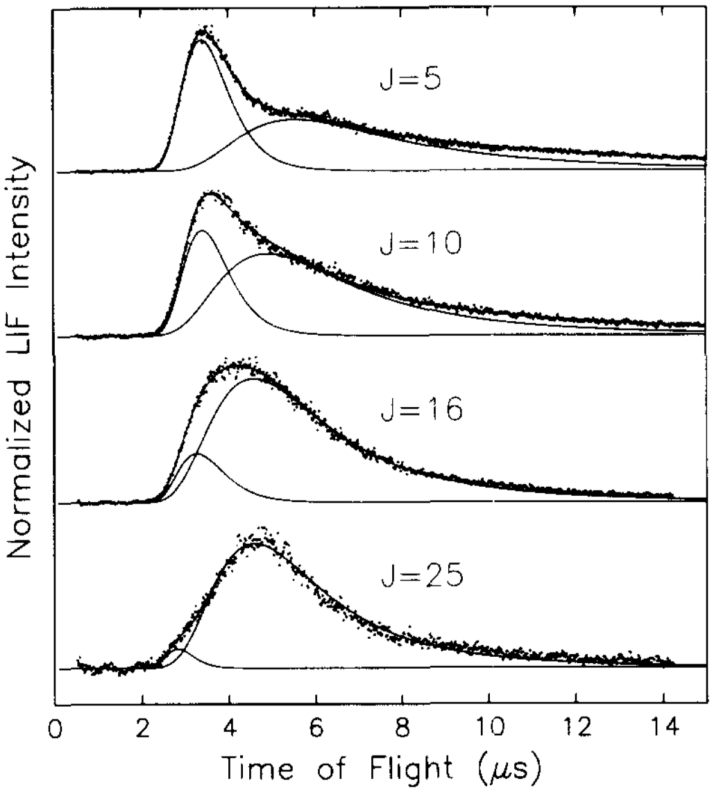

Abbildung 4.16: Flugzeispektren von Ho und Zimmermann bei vier verschiedenen Rotationszuständen J der desorbierenden Moleküle.[8]

Auch hier treten zwei Desorptionskanäle für die Photodesorption auf, ein schnellerer Kanal mit einer engeren Geschwindigkeitsverteilung und ein langsamerer mit einer breiten Verteilung. Summiert man die oben dargestellten Spektren, so ergeben sich ähnliche Parameter für die Energien der jeweiligen Kanäle wie die der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Außerdem ist ersichtlich, dass die langsamere Spezies deutlich rotationsangeregter als die schnelle Spezies ist, die lediglich bei niedrigen Rotationszuständen dominiert. Laut der Autoren rotieren Moleküle im schnellen Kanal mit ihrer Rotationsebene parallel zur Oberfläche („helikopterartig“), während die Moleküle im langsamen Kanal senkrecht zur Oberfläche rotieren („radschlagartig“). Die Rotation parallel zur Oberfläche lässt sich allerdings nur dann sinnvoll erklären, wenn das CO-Molekül auch parallel über beide Atome an ein flaches Si-Dimer bindet. Dies konnte jedoch bislang nur durch Dosierung von CO mithilfe eines hochenergetischen Molekularstrahls realisiert und anschließend in HREELS-Experimenten detektiert werden.[54]

Zimmermann und Ho berichten außerdem von Desorptionsquerschnitten von 1.5×10^{-17} cm^2 und 4×10^{-18} cm^2 für den schnellen bzw. langsamen Desorptionskanal. Experimentelle Daten

oder genauere Angaben zur Berechnung der Zahlenwerte wurden jedoch nicht veröffentlicht. Man könnte daher vermuten, dass analog zu dieser Arbeit ähnliche Probleme mit dem Strahlprofil bei solch hohen Desorptionsquerschnitten bestanden.

Basierend auf den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten erstellte Niklas Thoben im Rahmen seiner Masterarbeit zahlreiche theoretische Rechnungen für CO auf einer Si(100)-Oberfläche.[55] Die Arbeitsgruppe von Professor Klüner verfügt dabei über eine große Expertise speziell im Bereich der Photochemie an Oberflächen und der Berechnung elektronsich angeregter Zustände.
Dazu wurden zunächst periodische Hybrid-DFT-Rechnungen zur Beschreibung der Volumenphase von Silicium angestellt. Ein Clustermodell mit vier Si-Dimeren und ansonsten abgesättigten Si-Atomen der Summenformel $Si_{33}H_{32}$ stellte sich dabei als ausreichend groß heraus, um die Adsorption von CO zu beschreiben. Dabei zeigt der Singulett Grundzustand $X^1\Sigma^+$ einen Verlauf ähnlich dem eines Morsepotentials mit einem Minimum bei 2.43 Å (Abbildung 4.17, schwarze Kurve). Je nach Basissatz wurden hier Bindungsenergien von etwa −0.8 eV erhalten, die damit etwas geringer als die von Sakong und Kratzer berechneten −0.92 eV ausfallen.[39]
Weiterhin wurden Potentialkurven für eine rein substratinterne Triplett-Anregung (grüne Kurve) und für einen Ladungstransfer eines Elektrons aus dem freien Elektronenpaar der oberen Si-Dimeratome in das $2\pi_x^*$-Orbital von CO (lila Kurve) berechnet. Aufgrund der Verläufe der beiden Potentialkurven der jeweils unterschiedlich elektronisch angeregten Zustände sind dann Desorptionsmechanismen analog der Modelle nach MGR oder Antoniewicz möglich. Da jedoch keinerlei Rechnungen zu den jeweiligen Lebensdauern vorliegen, wurden lediglich zahlreche Grenzfälle betrachtet und dann die ensprechenden Translationsenergien bestimmt. Für die substratinterne Anregung wurden dabei analog zum MGR-Modell zwei Fälle analysiert, maximale Propagation auf der repulsiven Potentialkurve (grüner Pfad) und Rückkehr in den elektronischen Grundzustand am Wendepunkt der Potentialkurve (gelber Pfad). Auch für den Mechanismus analog zum Modell nach Antoniewicz wurden zwei Grenzfälle betrachtet. Abregung aus dem Minimum des Potentialtopfes (roter Pfad) und Rückkehr in den elektronischen Grundzustand am Umkehrpunkt der Potentialkurve, also bei maximaler potentieller Energie (blauer Pfad).
Alle Potentialkurven sind zusammen mit den möglichen Desorptionspfaden und den dann resultierenden Translationsenergien in Abbildung 4.17 dargestellt.

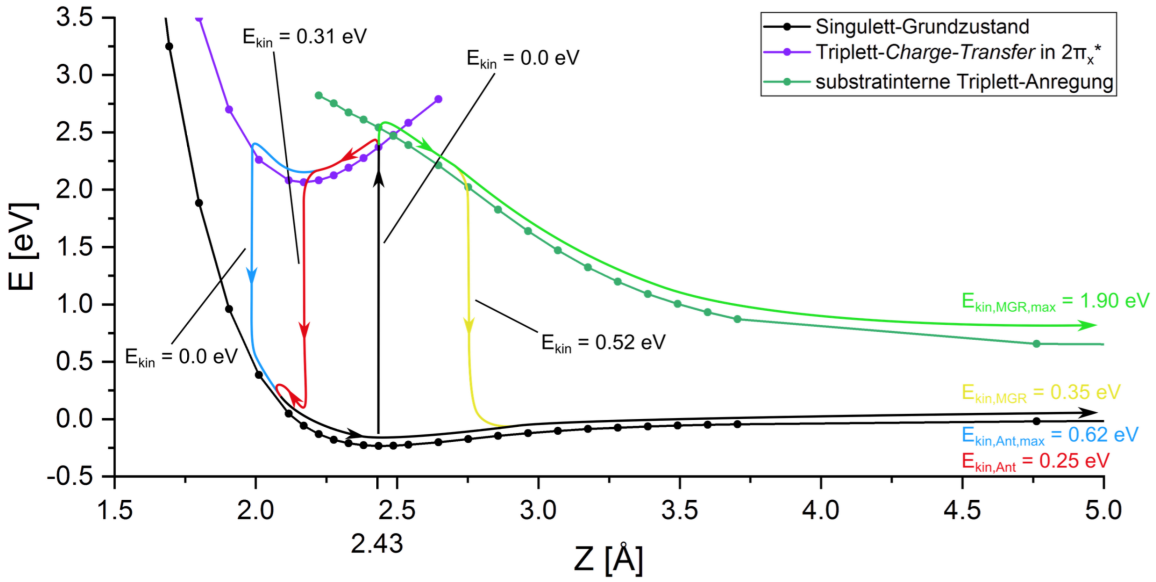

Abbildung 4.17: Schematische Darstellung möglicher Desorptionspfade der CO-Moleküle auf den theoretisch berechneten Potentialkurven ähnlich der Mechanismen nach MGR und Antoniewicz.[55]

Aufgrund der (4x2)-Rekonstruktion der Si-Oberfläche sind die $2\pi^*$-Orbitale der CO-Moleküle nicht entartet. Die Potentialkurve für einen Ladungstransfer in das $2\pi^*_y$-Orbital weicht daher leicht von dem zuvor gezeigten Verlauf (lila Kurve) ab, sodass das Minimum etwa 0.1 Å weiter entfernt von der Oberfläche vorliegt. Nach dem Übergang zurück in den Grundzustand besitzen die Moleküle dann etwas weniger potentielle Energie, sodass schließlich kinetische Energien der desorbierenden Moleküle von 0.11 eV anstelle der zuvor bestimmmten 0.25 eV resultieren. Diese Werte entsprechen in etwa den experimentell gefundenen Energien für den langsamen (0.112 eV) bzw. schnellen Desorptionskanal (0.263 eV). Der Autor erklärt die Bimodalität der Flugzeitspektren deshalb mit einem Ladungstrasfer in das $2\pi^*_y$-Orbital bzw. das $2\pi^*_x$-Orbital der CO-Moleküle.
Dieser Ansatz geht allerdings davon aus, dass die Abregung zurück in den elektronischen Grundzustand hauptsächlich aus dem Minimum des Potentialtopfes stattfindet. Des Weiteren wird die zusätzliche Startgeschwindigkeit der Moleküle aus dem schnellen Desorptionskanal (~240 meV) nicht in die Überlegungen mit einbezogen. Daher erscheint dieser Erklärungsansatz äußerst fraglich. Prinzipiell lässt sich das Phänomen einer Offset-Geschwindigkeit einiger Moleküle jedoch in keinem der eindimensionalen Modellen mit fester Lebensdauer erklären.

Theoretisch wäre ein solcher Offset möglich, wenn der elektronische Grundzustand, bzw. der

Zustand aus dem die Moleküle schlussendlich desorbieren, eine zusätzliche Aktivierungsenergie aufweisen würde.

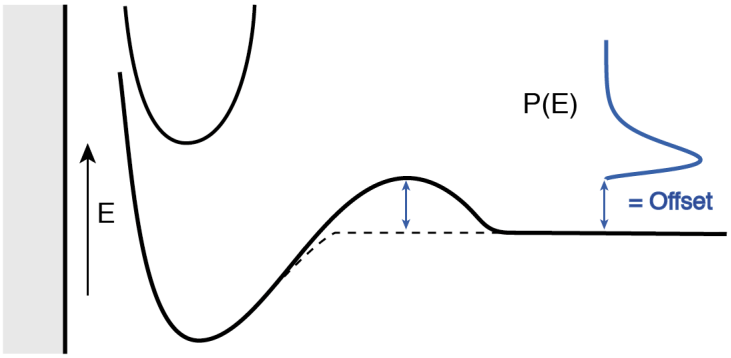

Abbildung 4.18: Schematische Darstellung eines Mechanismus, der aufgrund eines Grundzustandes mit zusätzlicher Aktivierungsenergie zu einer Offset-Geschwindigkeit der desorbierenden Moleküle führen könnte.

In diesem Fall könnten nur Moleküle desorbieren, die genügend kinetische Energie besitzen, um die Energiebarriere zu überwinden. Diese potentielle Energie würde sich dann anschließend als Offset in den Translationsenergien der desorbierenden Moleküle wiederfinden und schließlich zu einer schmaleren Geschwindigkeitsverteilung führen.
Eine weitere Möglichkeit wäre die direkte Desorption aus einem repulsiven Zustand ohne vorherige Rückkehr in den elektronische Grundzustand. Wie in Abbildung 4.17 zu sehen war, führte der grüne Desorptionspfad nach der substratinternen Triplett-Anregung zu einer stark erhöhten Translationsenergie. In diesem Fall hätten allerdings alle desorbierenden Moleküle annähernd die selbe Energie. Damit also eine Boltzmann-Verteilung mit zusätzlichem Offset resultiert, müsste vorher bereits eine Anregung in einen weiteren Zustand stattgefunden haben. Somit wären letztendlich drei Zustände am Desorptionsmechanismus beteiligt, wie in Abbildung 4.19 dargestellt wird. Die zusätzliche Energie wäre dann von der Potentialdifferenz der beiden angeregten Zustände und damit auch von der Verweildauer abhängig, sodass man streng genommen nicht mehr von einem Offset sprechen kann. Dennoch würde dies in jedem Fall zu einer schmaleren Geschwindigkeitsverteilung der desorbierenden Moleküle führen.

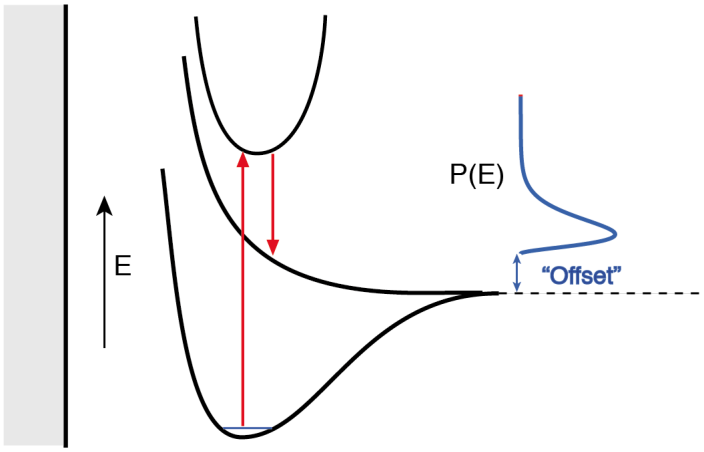

Abbildung 4.19: Schematische Darstellung eines Mechanismus an dem insgesamt drei Zustände beteiligt sind und der zu einer Boltzmann-Verteilung mit energetischem Offset führen könnte.

Bislang wurde immer davon ausgegangen, dass die Übergangswahrscheinlichkeit zurück in den elektronischen Grundzustand annähernd konstant für die vergleichsweise kurze Verweildauer ist. Sollte sich jedoch die Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmender Verweildauer deutlich erhöhen, dann wäre die Population im angeregten Zustand nicht mehr durch einen einfachen exponentiellen Abfall gegeben. Auch dies würde dann schmalere Geschwindigkeitsverteilung zur Folge haben als nach Boltzmann eigentlich üblich wäre.

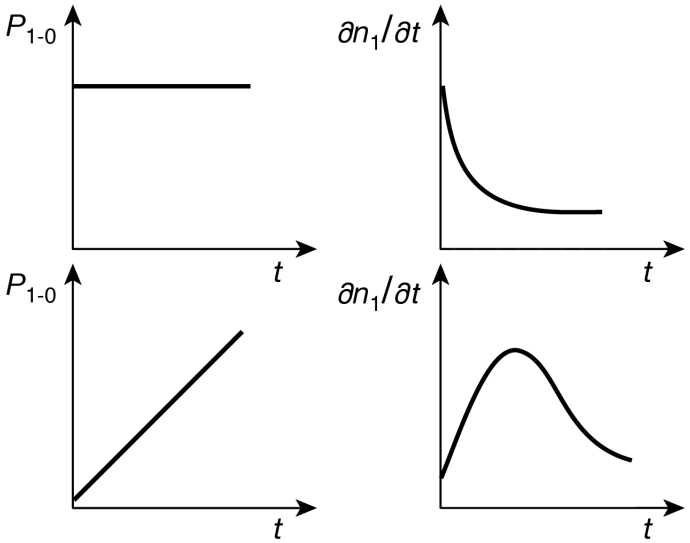

Abbildung 4.20: Theoretische Übergangswahrscheinlichkeiten $P_{1\text{-}0}$ zurück in den elektronischen Grundzustand und die daraus resultierende Änderungsrate der Population n_1 im angeregten Zustand.

Alle zuvor erläuterten Mechanismen wären zwar theoretisch denkbar, aufgrund der Lage der berechneten Potentialkurven und vergleichbaren Experimenten bei anderen Systemen aber äußerst unwahrscheinlich.

Mehdaoui *et al.* gelang es jedoch mit Hilfe von mehrdimensionalen Potentialverläufen eine Bimodalität der Flugzeitspektren bei der Photodesorption von NO auf NiO(100) auch aus lediglich einer einzigen adsorbierten Spezies zu erklären.[56]
Dafür berechneten sie 3D-Potentialhyperflächen, die neben dem Abstand der Moleküle zur Oberfläche auch eine laterale Koordinate und einen Polarwinkel berücksichtigen. Dadurch können Moleküle mit leicht unterschiedlicher Adsorptionsposition oder Adsorptionswinkel einen anderen Desorptionspfad auf der Potentialfläche nehmen, was dann in veränderten Lebenszeiten der angeregten Zustände und schließlich veränderten Energieverteilungen der desorbierenden Moleküle resultieren kann. Die Verwendung einer weiteren Dimension in Form eines Winkels zur Kopplung von Translation und Rotation wurde ebenfalls diskutiert, lieferte allerdings zunächst keine signifikante Verbesserung zur Beschreibung der experimentellen Daten.

Um zu evaluieren, ob die Offset-Geschwindigkeit durch einen Energietransfer von Rotation zu Translation zustande kommen könnte, wird die Größe der Rotationsenergie anhand des Modells eines starren Rotators abgeschätzt:

$$E_{\mathrm{Rot}} = J(J+1) \cdot \frac{\hbar^2}{2I} \tag{4.11}$$

Mit:
E_{Rot}: Rotationsenergie [J],
J: Rotationsquantenzahl [-],
I: Trägheitsmoment [kg m^2]

Für einen Rotationszustand mit $J = 25$, bei dem in den Experimenten von Zimmermann und Ho (Abbildung 4.16) auch kaum noch Moleküle im schnellen Desorptionskanal detektiert werden konnten, ergibt sich dann eine Energie von etwa 150 meV. Damit ist diese Rotationsenergie deutlich kleiner als der energetische Offset von etwa 260 meV und damit der Energietransfer von Rotation und Translation wahrscheinlich nicht die Ursache für die zusätzliche Anfangsgeschwindigkeit einiger Moleküle.

4.2 Summenfrequenzerzeugung von NH_3 auf GaAs(100)

4.2.1 LEED

Wie bereits in Kapitel 3.6 erläutert, gestaltete sich die Präparation der GaAs-Oberfläche aufgrund der Vielzahl an möglichen Rekonstruktionen als problematisch.
Da in Abhängigkeit der vorliegenden Kristalltemperatur unterschiedlich viel Arsen verdampft, können verschiedene Oberflächenrekonstruktionen entstehen. Während des Heizvorgangs konnte jedoch immer ein deutlicher Temperaturgradient auf der Kristalloberfläche beobachtet werden. Speziell an der unteren linken Ecke in der Nähe des Thermoelementes führte dies zu einer visuell erkennbar höheren Temperatur und dadurch zu einer zunehmend irreversiblen Veränderung des Kristalls.
Abbildung 4.21 zeigt das schließlich erhaltene quadratisches Beugungsbild bei einer Elektronenenergie von 43.2 eV und zusätzlich die Beugungsmaxima zweiter Ordnung bei 113 eV. Beim Vergleich dieser Beugungsbilder mit denen von Drahten *et al.* fällt auf, dass lediglich deren (4x4)-Rekonstruktion ein quadratisches Beugungsbild aufweist. Hierbei handelt es sich jedoch um eine arsenreiche Oberflächenstruktur, die auch nur durch Anreicherung mittels eines Molekularstrahls von Arsenatomen entstehen kann. Da jedoch kein Molekularstrahl verwendet wurde und während des Erhitzens des Kristalles verdampfendes Arsen per Massenspektrometer nachgewiesen werden konnte, ist hingegen von einer galliumreichen Oberflächenstruktur auszugehen.
Auch Drahten *et al.* beschreiben in ihrer Arbeit das Auftreten einer arsenfreien Oberfläche mit einer (1x1)-Rekonstruktion, konnten diese allerdings nur schwer reproduzieren.[42]
Wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben, bindet Ammoniak laut Zhu *et al.* an die galliumreiche GaAs(100)-(4x6)-Oberfläche. Diese konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht produziert bzw. mittels LEED nachgewiesen werden. Stattdessen deuten die hinreichend scharfen Beugungsreflexe der hier erhaltenen LEED-Bilder (zusammen mit dem verdampfenden Arsen) auf eine galliumreiche GaAs(100)-(1x1)-Oberfläche hin. Diese ließ sich auch über mehrere Versuchstage hinweg vergleichbar leicht reproduzieren und wird daher im Laufe dieser Arbeit als Grundlage für alle folgenden Betrachtungen verwendet.

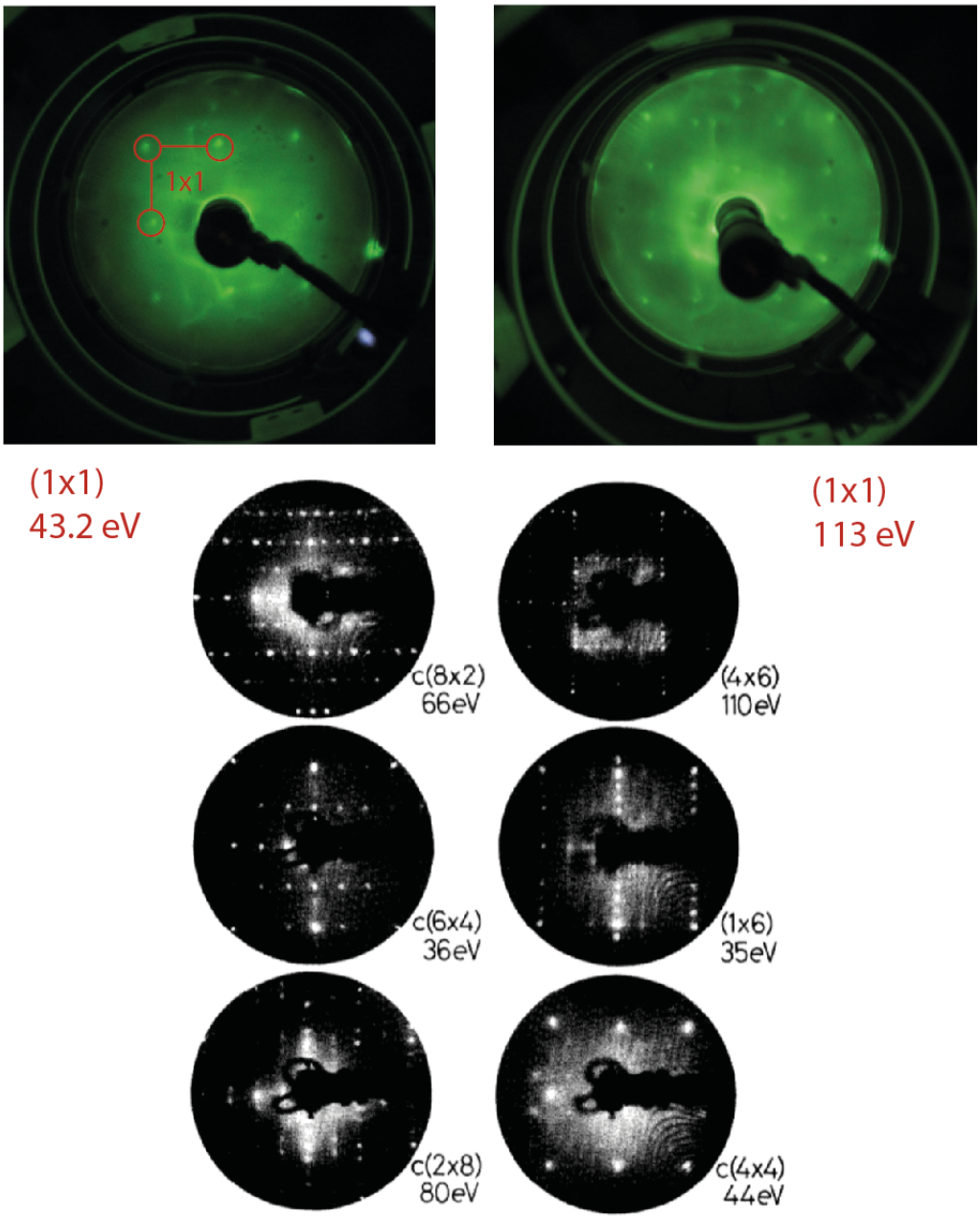

Abbildung 4.21: Eigens aufgenommene LEED-Bilder der rekonstruierten Oberfläche von Galiumarsenid bei einer Elektronenenergie von 43.2 eV (links oben) und 113 eV (rechts oben). Zum Vergleich sind darunter Bilder von Drahten *et al.* für verschiedene Rekonstruktionen dargestellt.[42]

4.2.2 Nichtresonanter Hintergrund von GaAs und Gesamtspektrum

Die frisch präparierte GaAs-Oberfläche wurde mithilfe von flüssigem Stickstoff gekühlt und bei einer Kristalltemperatur von 90 K mit Ammoniak begast. Um zu vermeiden, dass das

adsorbierte Ammoniak ganz oder teilweise während der Messung aufgrund der Lasereinstrahlung desorbiert, wurde für die komplette Dauer der Messung ein konstanter Druck von 5×10^{-7} mbar in der UHV-Kammer durch stetige Zugabe an Ammoniak aufrecht erhalten.
Binbrek *et al.* untersuchten bereits das Schwingungsverhalten von kristallinem Ammoniak mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie.[57] Dabei zeigten sich zwei Deformationsschwingungen bei 1058 cm^{-1} und 1650 cm^{-1}, sowohl im Infrarot- als auch im Raman-Spektrum. Laut der Autoren werden aufgrund der starken Wechselwirkung der Moleküle in der Kristallstruktur aus den symmetrischen Streckschwingungen der einzelnen Moleküle zwei verschiedene Moden im Kristall. Eine Raman-aktive Schwingung bei 3204 cm^{-1} (nach Gruppentheorie mit A-Symmetrie) und eine IR-aktive Schwingung bei 3210 cm^{-1} (F-Symmetrie). Die antisymmetrischen Streckschwingungen der Moleküle führen in kristallinem Ammoniak sogar zu insgesamt drei Moden, einer Raman-aktiven Mode bei 3383 cm^{-1} (F-Symmetrie), einer IR-aktiven Mode bei 3378 cm^{-1} (F-Symmetrie) und einer Mode bei 3370 cm^{-1} mit sowohl IR- als auch Raman-Aktivität (E und F-Symmetrie). Für die ersten Messungen wurde daher ein Bereich von 2701 cm^{-1} bis 3920 cm^{-1} für die Summenfrequenzerzeugung gewählt.
Zum besseren Vergleich wurde ebenfalls ein Spektrum einer frisch präparierten GaAs-Oberfläche aufgenommen, um den nichtresonanten Hintergrund besser abzubilden. Beide Spektren sind zusammen in Abbildung 4.22 dargestellt. Dabei wurde zur Signalmaximierung zunächst auf einen Polarisationsfilter für das Summenfrequenzlicht verzichtet, während das infrarote und grüne Licht jeweils *p*-polarisiert waren.

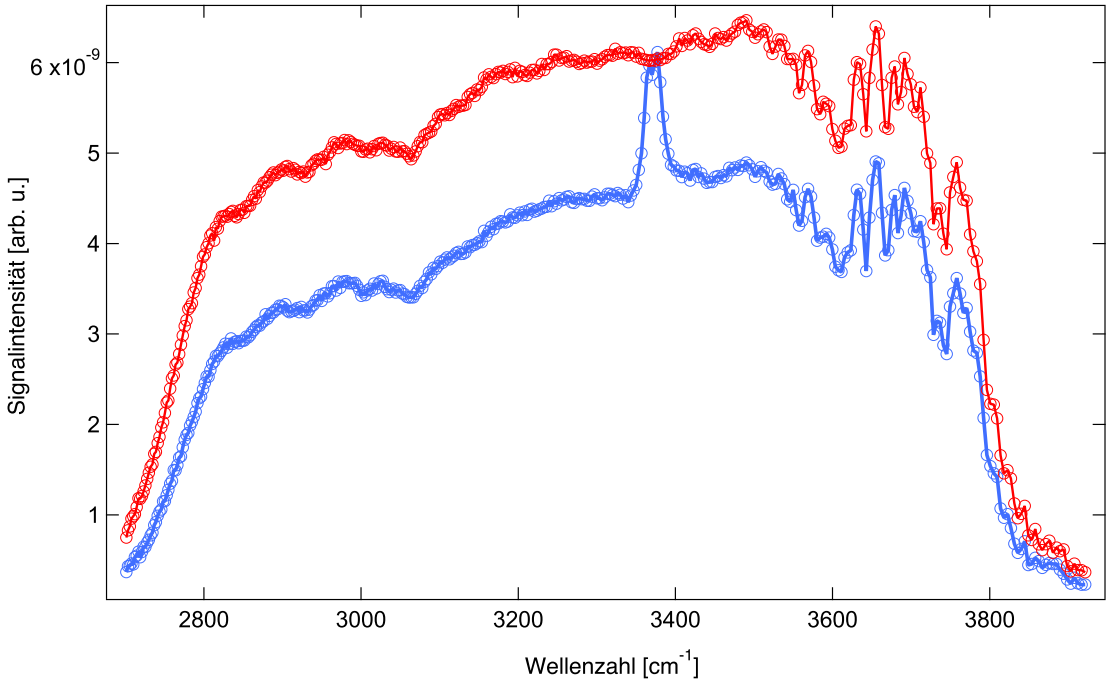

Abbildung 4.22: Summenfrequenzspektren einer frisch präparierten GaAs-Oberfläche (rot) und mit zusätzlich adsorbiertem Ammoniak (blau).

Beim Vergleich der Spektren zeigt sich eine gewisse Ähnlichkeit, wobei die reine GaAs-Oberfläche prinzipiell jedoch eine höhere Signalintensität des nichtresonanten Hintergrundes aufweist. Die Signale zwischen 3600 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} können dabei darauf zurückgeführt werden, dass flüssiges Wasser das Licht in diesem Bereich absorbiert und daher die im Labor befindliche Luftfeuchtigkeit einen direkten Einfluss auf das entstehende Summenfrequenzspektrum hat. Der rapide Abfall der Intensität bei 2800 cm^{-1} bzw. 3800 cm^{-1} wird dadurch bedingt, dass die Ausbreitungsrichtung des Summenfrequenzlichtes frequenzabhängig ist und schließlich das erzeugte Licht nicht mehr in Gänze den Detektor trifft. Das eingesetzte Linsensystem kann dann diese Abweichung von dem auf 3370 cm^{-1} optimierten Strahlengang nicht mehr ausreichend kompensieren.
Zwei sich überlagernde resonante Signale bei 3363 cm^{-1} und 3375 cm^{-1} können bei der mit Ammoniak bedeckten GaAs-Oberfläche beobachtet werden. Das Auftreten dieser Vibrationsbanden ist stark von der Oberflächentemperatur und Ammoniakdosierung abhängig und wird daher im Folgenden genauer analysiert.

4.2.3 Abhängigkeit der Vibrationsbanden vom NH_3 Bedeckungsgrad

Zunächst wurde versucht Spektren bei unterschiedlicher Kristalltemperatur aufzunehmen, um den Einfluss des Bedeckungsgrades an Ammoniak auf die Summenfrequenzerzeugung zu untersuchen.
Dafür wurde der GaAs-Kristall bei permanenter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zusätzlich resistiv geheizt, sodass sich eine konstante Temperatur von 100 K bzw. 110 K während der Messung einstellen konnte. Die dabei erhaltenen Spektren zeigten jedoch keinerlei Vibrationsbanden für Ammoniak.
Zur Variation des Bedeckungsgrades wurde daher die Heizung ausgeschaltet, der Kristall auf 85 K abgekühlt und stattdessen die Expositionszeit mit Ammoniak bzw. später der Partialdruck an Ammoniak in der Kammer erhöht. Der Zeitpunkt des erstmaligen Einleitens von Ammoniak definiert dabei den zeitlichen Nullpunkt für die folgende Messreihe (Minute 0, Abbildung 4.23). Die Aufnahmezeit pro Spektrum betrug dabei 5 min, sodass sich bei einem kontinuierlichen Messvorgang zwei aufeinanderfolgende Spektren jeweils in 5 min zusätzliche Expositionszeit unterscheiden. Zusätzlich wurde nach Aufnahme der ersten zehn Spektren der Ammoniak Partialdruck in der Kammer mehrfach erhöht, da die Änderung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spektren zunehmend geringer ausfiel.
Die Abbildungen 4.23 und 4.24 beinhalten ausgewählte Spektren mit steigendem, jedoch nicht quantitativ bestimmbaren, Bedeckungsgrad. Die Legenden zeigen dabei den Beginn der jeweiligen Messung relativ zum zeitlichen Nullpunkt und den zu diesem Zeitpunkt aktuellen Partialdruck an Ammoniak in der Kammer. Auffällig ist hierbei, dass die Signalstärke des Doppelpeaks bei etwa 3365 cm^{-1} und 3377 cm^{-1} zunächst mit steigendem Bedeckungsgrad zunimmt, ein Maximum bei einer Expositionszeit von 30 min erreicht und anschließend wieder sinkt. Zusätzlich verändert sich die Form der Banden sichtbar. Vor allem die Position der zweiten Bande scheint sich mit zunehmender Bedeckung zu höheren Energien zu verschieben. Es wurden daher Fits nach Gleichung 4.12 für zwei verschiedene Schwingungen angewendet.

$$I_{\mathrm{SFG}} \propto \left| \chi^{(2)}_{\mathrm{NR}} + \sum_{n=1}^{N} \frac{A_n \cdot e^{(i\epsilon_n)}}{\omega_n - \omega_{\mathrm{IR}} - i\Gamma_n} \right|^2 \tag{4.12}$$

Gleichung 4.12 leitet sich dabei aus den in Kapitel 2.3.1 erläuterten Gleichungen 2.23 und 2.26 ab, wobei ϵ_n hier die jeweilige Phasenverschiebung zwischen resonantem und nichtresonantem Anteil beschreibt.

Aufgrund der Vielzahl an Parametern gibt es zahlreiche Möglichkeiten die erhaltenen Daten zu fitten. Physikalisch sinnvoll erscheinen dabei zunächst zwei Möglichkeiten, die im weiteren Verlauf genauer betrachtet werden:

Zwei Moden mit unterschiedlicher Resonanzfrequenz (bzw. hier resonanter Wellenzahl) des Vibrationsübergangs, die dann in etwa jeweils ein Intensitätsmaximum im Spektrum abbilden. Dies führt zu einer ähnlichen Phasenverschiebung beider Moden (Abbildung 4.23). Anschaulich würde dies bedeuten, dass bei dem kondensierten Ammoniak Moleküle mit unterschiedlicher chemischen Umgebung, aber mit ähnlicher räumlicher Orientierung auftreten.

Alternativ können Resonanzfrequenzen verwendet werden, die zwischen den Intensitätsmaxima liegen, was dann zu einer deutlichen Abweichung der jeweiligen Phasenverschiebungen führt (Abbildung 4.24, genauere mathematische Erläuterungen zur Zerlegung in Real- und Imaginärteil des Spektrums folgen am Ende von Kapitel 4.2.4). Dies würde dann für Moleküle mit etwa gleicher chemischen Umgebung aber einer deutlich unterschiedlichen Orientierung sprechen.

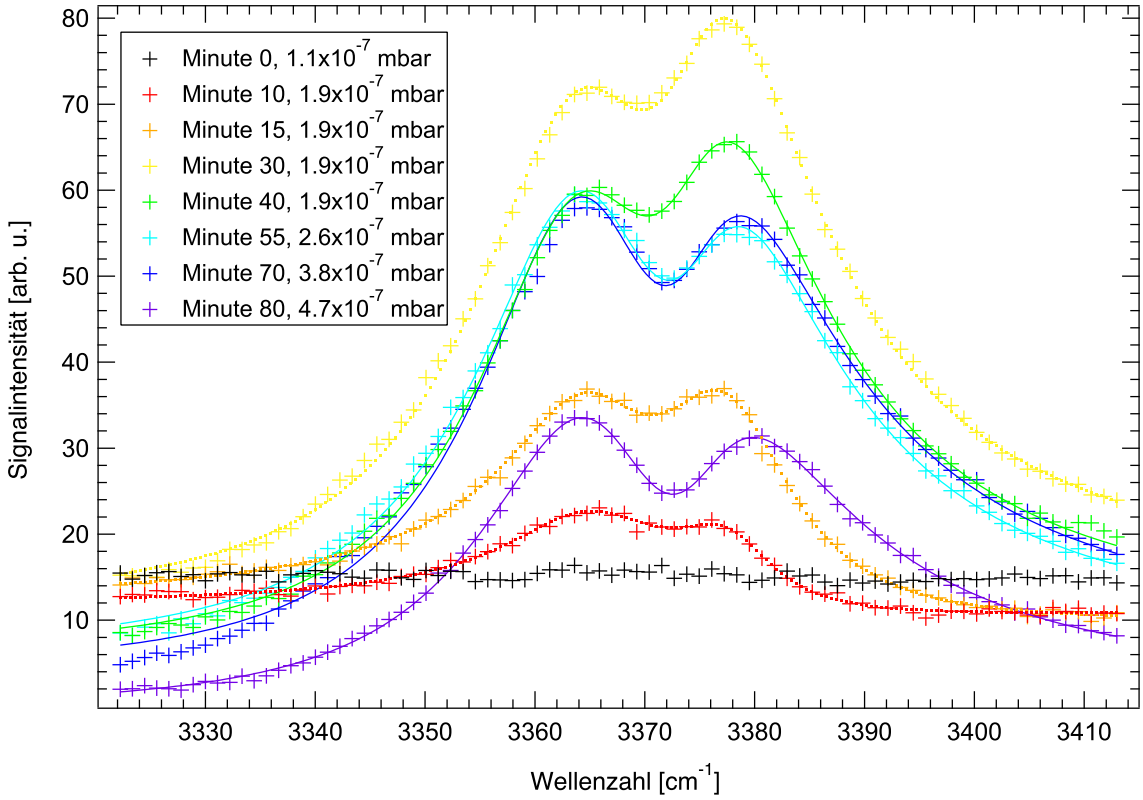

Abbildung 4.23: Summenfrequenzspektren einer GaAs-Oberfläche mit unterschiedlicher Bedeckung an Ammoniak. Die Daten wurden dabei so gefittet, wobei zwei Moden mit unterschiedlicher Resonanzfrequenz aber ähnlicher Phasenverschiebung angenommen wurden.

Tabelle 4.3: Fitparameter der verschiedenen Funktionen bei Verwendung von zwei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen.

t [min]	$\chi^{(2)}_{NR}$ [arb. u.]	A_1 [arb. u.]	A_2 [arb. u.]	ω_1 [cm^{-1}]	ω_2 [cm^{-1}]	ϵ_1 [-]	ϵ_1 [-]
10	3.36	10.1	5.56	3366	3378	5.06	5.24
15	3.32	15.7	20.3	3366	3377	5.32	5.01
30	3.52	63.1	37.7	3365	3375	4.81	3.71
40	2.74	65.2	35.8	3365	3375	4.62	3.53
55	2.57	72.7	35.3	3366	3375	4.77	3.45
70	2.41	79.8	38.7	3366	3375	4.55	3.14
80	0.74	85.6	41.3	3366	3375	3.47	1.97

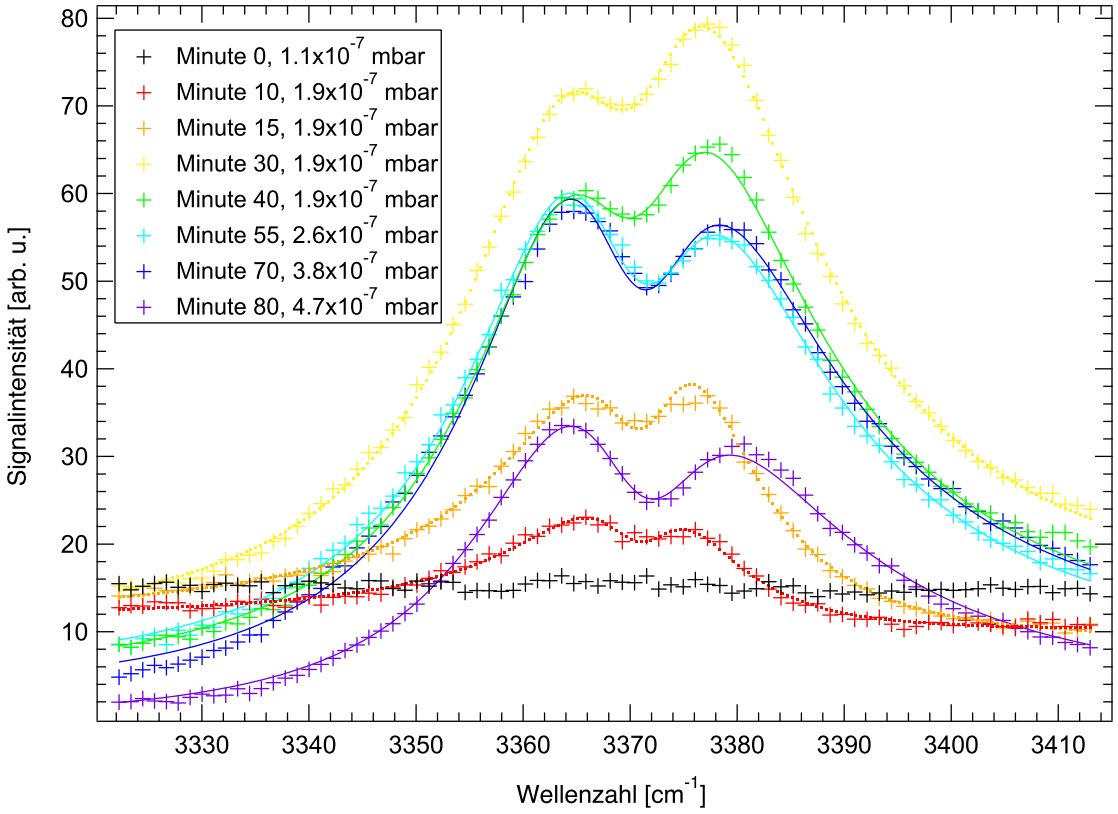

Abbildung 4.24: Summenfrequenzspektren einer GaAs-Oberfläche mit unterschiedlicher Bedeckung an Ammoniak. Die Daten wurden hingegen hier so gefittet, dass zwei Moden unterschiedlicher Phasenverschiebung jedoch mit ähnlichen Resonanzfrequenz erhalten werden.

Tabelle 4.4: Fitparameter der verschiedenen Funktionen bei Verwendung unterschiedlicher Phasenverschiebungen aber ähnlicher Resonanzfrequenzen.

t [min]	$\chi^{(2)}_{NR}$ [arb. u.]	A_1 [arb. u.]	A_2 [arb. u.]	ω_1 [cm^{-1}]	ω_2 [cm^{-1}]	ϵ_1 [-]	ϵ_1 [-]
10	3.29	61.7	54.6	3371	3372	6.21	3.37
15	3.18	305	290	3372	3372	6.28	3.27
30	3.15	129	126	3368	3372	5.59	3.26
40	2.30	135	127	3368	3372	5.38	3.04
55	2.19	185	166	3369	3372	5.50	2.93
70	1.98	327	299	3369	3371	5.28	2.47
80	0.71	208	184	3369	3372	4.11	1.49

Zusätzlich wurde bei den Fits versucht einheitliche Dämpfungskonstanten (2Γ entspricht der

Linienbreite) für die verschiedenen Messungen anzuwenden, um anschließend die anderen Parameter besser vergleichen zu können. Dies führte jedoch nicht immer zu Fitfunktionen, die die erhaltenen Daten adäquat abbilden. Während sich ab den Messungen bei $t = 30$ min die Dämpfungskonstanten kaum noch änderten und daher später jeweils auf einen Wert fixiert wurden, war es nicht möglich mit diesen Werten ausreichend gute Fits für die Spektren bei niedrigeren Bedeckungen zu erhalten.
Die erhaltenen Parameter bei niedrigen Bedeckungen werden daher im Folgenden gesondert betrachtet und nicht mit den Parametern bei höheren Bedeckungen verglichen.

Tabelle 4.5: Dämpfungskonstanten der verschiedenen Fitfunktionen.

	verschiedene ω		ähnliche ω	
t [min]	Γ_1 [cm^{-1}]	Γ_2 [cm^{-1}]	Γ_1 [cm^{-1}]	Γ_2 [cm^{-1}]
10	8.90	5.78	7.14	6.66
15	8.14	8.00	7.86	7.60
30	11.7	8.82	10.96	10.69
40	11.7	8.82	10.96	10.69
55	11.7	8.82	10.96	10.69
70	11.7	8.82	10.96	10.69
80	11.7	8.82	10.96	10.69

Beide Fitmodelle zeigen eine Abnahme des nichtresonanten Hintergrundes mit zunehmender Ammoniakdosierung. Analoges konnte bereits beim Gesamtspektrum über einen breiten Spektralbereich in Abbildung 4.22 beobachtet werden. Wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben, können Multilagen an Ammoniak Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche haben. So könnte neben der Austrittsarbeit auch die für SFG relevante Suszeptibilität zweiter Ordnung der Oberfläche abnehmen.
Eine Verschiebung des zweiten Maximums zu höheren Wellenzahlen bei zunehmendem Bedeckungsgrad kann in beiden Modellen anhand der Fitparameter nicht validiert werden. Während bei Verwendung von zwei Resonanzfrequenzen ein konstanter energetischer Abstand von etwa $10\,cm^{-1}$ beobachtet werden kann, zeigen auch die Fitparameter bei Verwendung ähnlicher Wellenzahlen keine kontinuierliche Verschiebung der Bandenposition.
Betrachtet man die beiden Amplituden der zugehörigen Moden A_1 und A_2, so ist (mit Ausnahme der Messung bei $t = 80$ min und Fit ähnlicher Wellenzahl) ein stetiger Anstieg mit steigender Ammoniakbedeckung erkennbar. Dies lässt sich beim Betrachten der Spektren

nicht direkt erschließen, da die maximale Signalintensität der Banden bei der Messung zum Zeitpunkt $t = 30$ min auftritt und bei allen folgenden Messungen weiter abfällt. Die Zunahme der Amplituden wird daher durch die Abnahme des nichtresonanten Hintergrundes und die Änderung des Phasenwinkels überkompensiert. Trotzdem ist kein linearer Anstieg der Amplitude mit zunehmender Menge an Ammoniak zu beobachten. Dies würde bedeuten, dass nicht alle Moleküle gleichmäßig zur Summenfrequenzerzeugung beitragen. Je größer die Anzahl an Ammoniakschichten wird, desto symmetrischer wird die Umgebung der Moleküle im Volumen. Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert, tragen nur Moleküle ohne Inversionssymmetrie zur Suszeptibilität zweiter Ordnung bei. Den größten Beitrag würden dann die Moleküle direkt auf der GaAs-Oberfläche und an der Grenzfläche zur Luft liefern. Eine Vergrößerung des Volumens hätte dann nur einen geringen Einfluss auf den resonanten Anteil der Suszeptibilität.

Vernachlässigt man die Parameter der Fits bei niedrigen Bedeckungen, dann nimmt der Phasenwinkel ab der Messung bei t = 30 min mit zunehmender Schichtdicke an Ammoniak um einen Wert von ca. $\pi/2$ ab. Geht man davon aus, dass der resonante Beitrag der Ammoniakmoleküle hauptsächlich an der Grenzfläche zur Luft entsteht, dann legt das auf der GaAs-Oberfläche erzeugte Summenfrequenzlicht eine vergleichsweise größere Entfernung zurück. Bei einer Wellenlänge von etwa 450 nm für das Summenfrequenzlicht würde eine Änderung der Phasenverschiebung von $\pi/2$ bzw. 1/4-Wellenlänge also einer zusätzlichen Wegstrecke von 112 nm entsprechen. Die entsprechende Trigonometrie zur Berechnung der daraus resultierenden Schichtdicke d ist in Abbildung 4.25 zu sehen.

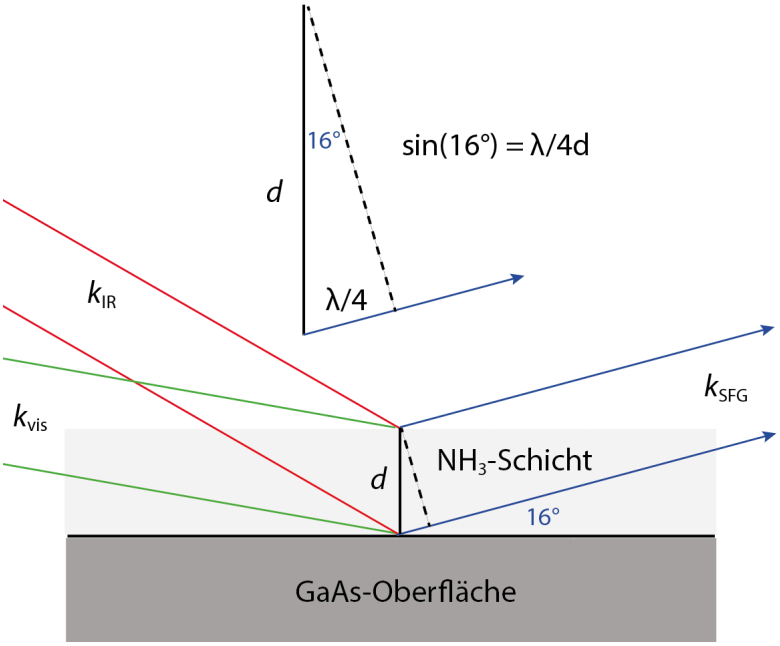

Abbildung 4.25: Geometrische Überlegungen zur Berechnung der Dicke *d* der NH_3-Schicht bei einem Winkel von 16° zwischen Summenfreuqenzlicht und GaAs-Oberfläche bzw. 74° zur Oberflächennormalen. Das relevante Dreieck für die Trigonometrie ist zudem vergrößert dargestellt.

Aus den trigonometrischen Betrachtungen resultiert eine theoretische Schichtdicke an Ammoniak von 406 nm. Die Gitterkonstante von kristallinem Ammoniak beträgt bei 80 K 5.084 Å.[58] Bei einer geschätzten Dicke von 0.5 nm pro Ammoniaklage ergeben sich dann etwa 800 Schichten. Dies erscheint zwar zunächst als äußerst viel, ist aber aufgrund des hohen Partialdrucks an Ammoniak in der Kammer und der Expositionszeit von über einer Stunde nicht ganz ausgeschlossen.
Summiert man über die verschiedenen Partialdrücke bei unterschiedlichen Dosierdauern, so ergibt sich eine Gesamtdosis von 1.182×10^{-3} mbar s und damit 796.2 L. Van Hardeveld *et al.* ermittelten einen Haftkoeffizient für NH_3 auf Rh(111) von annähernd 1.[59] Nimmt man also einen ähnlichen Haftkoeffizient für NH_3 auf GaAs(100) an, so ergeben sich 796 Monolagen an Ammoniak und damit eine ähnliche Anzahl an Schichten wie bereits über die Phasenverschiebung bestimmt wurde.

Wie bereits erläutert, könnte das Auftreten eines Doppelpeaks auf Moleküle mit einer unterschiedlichen chemischen Umgebung zurückgeführt werden. So wäre es denkbar, dass eine Mode durch Moleküle an der Grenzfläche NH_3-Luft und die andere Mode durch Moleküle an der Grenzfläche NH_3-GaAs resultiert.

Mit zunehmender Schichtdicke an Ammoniak würde sich dann allerdings nur die Phasenverschiebung einer dieser Banden verändern, da sich lediglich eine zusätzliche Wegstrecke des Lichtes für die Grenzfläche NH_3-Luft ergibt. Da jedoch in beiden Modellen für beide Moden eine deutliche Abnahme der Phasenverschiebung beobachtet werden kann, scheint diese Theorie eher nicht zuzutreffen.

Eine mögliche Erklärung für die Zunahme der Amplituden wäre die Änderung der elektrischen Felder bei unterschiedlichen Schichtdicken an Ammoniak. Aufgrund der Interferenz zwischen dem einfallenden und dem reflektierten Licht kommt es zur Ausbildung einer stehenden Welle, sodass dann deren Amplitude eine Funktion der Entfernung zur Oberfläche wird. Dabei müssen allerdings sowohl Brechungsindex als auch Extinktionskoeffizient für die Transmission des Lichtes durch die Ammoniakschichten als auch die Reflexion auf der GaAs-Oberfläche[60] berücksichtigt werden. Da jedoch keine konkreten Werte für kristallines Ammoniak vorliegen, werden für die weiteren Berechnungen näherungsweise Werte von Wasser[61] verwendet.

Tabelle 4.6: Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten von GaAs[60] und NH_3 bzw. H_2O.[61]

	GaAs		NH_3	
	532 nm	2967 nm	532 nm	2967 nm
Brechungsindex [-]	4.1331	3.2912	1.3337	1.3189
Extinktionskoeffizient [-]	0.33609	$11\,463 \times 10^{-3}$	1.4992×10^{-9}	0.28916

Damit können dann nach einem Modell von Kovacs *et al.* je nach Schichtdicke an Ammoniak die an der Grenzfläche NH_3-Luft herrschenden elektrischen Felder berechnet werden.[62]
Die Abbildungen 4.26 und 4.27 zeigen dann die resultierenden Intensitäten bzw. deren Anteile senkrecht und parallel zur Oberfläche.

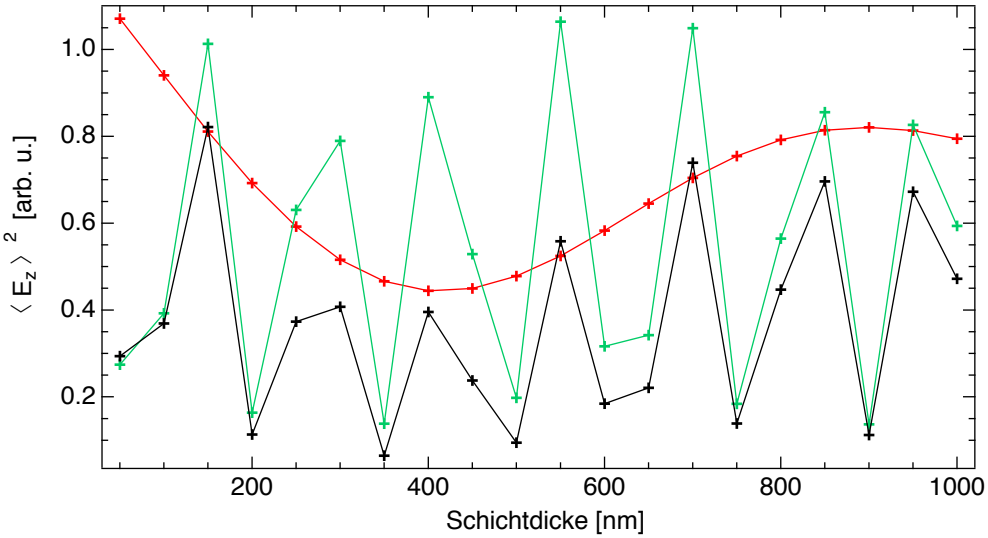

Abbildung 4.26: Komponenten der Intensitäten senkrecht zur Oberfläche an der Grenzfläche NH_3-Luft bei verschiedenen Schichtdicken an Ammoniak. 532 nm (grün), 2967 nm (rot) und deren Produkt (schwarz).

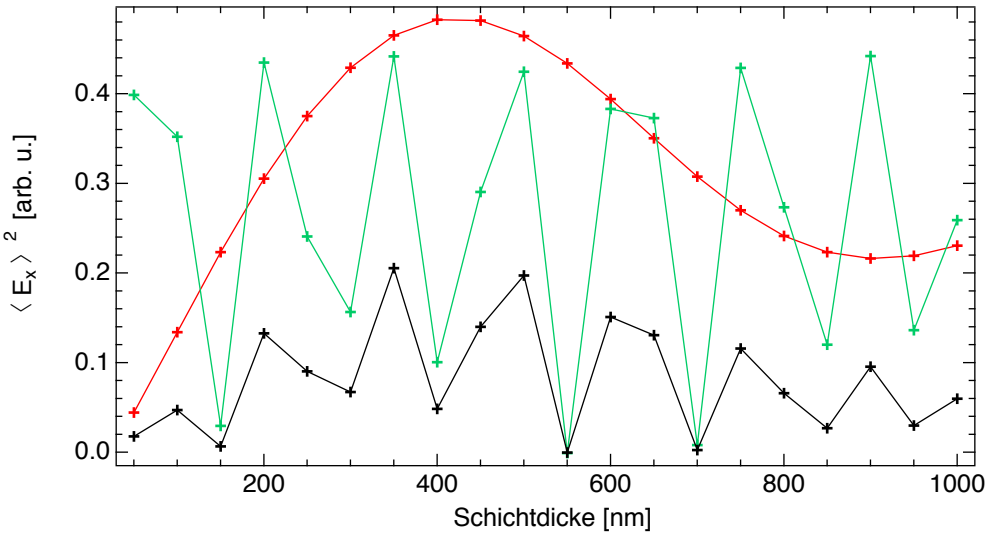

Abbildung 4.27: Komponenten der Intensitäten parallel zur Oberfläche an der Grenzfläche NH_3-Luft bei verschiedenen Schichtdicken an Ammoniak. 532 nm (grün), 2967 nm (rot) und deren Produkt (schwarz).

Dabei zeigen sich in beiden Raumrichtungen oszillierende Intensitäten mit einer Wellenlänge von etwa 1000 nm für das infrarote Licht und einer Wellenlänge von etwa 135 nm für das sichtbare grüne Licht. Damit sind diese um einen Faktor von 3 bzw. 4 geringer als die des verwendeten Lichtes, was sich jedoch vergleichsweise einfach erklären lässt:

Hierbei führt zunächst einmal das Betrachten der Quadrate der elektrischen Felder zur Halbierung der ursprünglich verwendeten Wellenlänge. Ebenfalls verringern sich die Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Lichtes im optische dichteren Medium Ammoniak, sodass kürzere Wellenlängen resultieren. Dabei bedingt der minimal größere Brechungsindex für 532 nm Licht (1.3337) im Vergleich zu 2967 nm Licht (1.3189), zusammen mit dem deutlich größeren Winkel zur Oberflächennormalen die prozentual stärkere Abnahme der Wellenlänge bei Verwendung von grünem Licht.
Da die Intensität des später erzeugten Summenfrequenzlichtes proportional zur Intensität beider elektrischer Felder ist, hat deren Produkt einen direkten Einfluss auf die Summenfrequenzspektren. So kann ein annähernd linearer Anstieg der Moden A_1 und A_2 über ein Schichtwachstum an Ammoniak von etwa 400 nm nicht anhand von einer der oben gezeigten Verläufe erklärt werden. Für eine quantitative Analyse fehlen allerdings sowohl Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von kristallinem Ammoniak als auch der genaue Anteil der verschiedenen Tensorelemente der Suszeptibilität bei der antisymmetrischen Streckschwingung. Dennoch liegt die Vermutung nahe, dass der resonanten Anteil des Summenfrequenzsignals nicht ausschließlich von den Ammoniakmolekülen an der Grenzfläche NH_3-Luft resultiert.

4.2.4 Polarisationskombinationen

Um die Orientierungen der adsorbierten Ammoniakmoleküle genauer zu untersuchen, wurden Summenfrequenzspektren bei verschiedenen Polarisationseinstellung der beteiligten Laserstrahlen aufgenommen. Dafür wurde für jede der drei Polarisationskombinationen *ppp*, *ssp* und *spp* jeweils zuvor ein Referenzspektrum einer frisch präparierten GaAs-Oberfläche erstellt, anschließend Ammoniak bei einem Kammerdruck von 5×10^{-7} mbar für 5 min adsorbiert und schließlich das Vibrationsspektrum aufgenommen. Während der Messung wurde ein konstanter Hintergrunddruck an Ammoniak von 8×10^{-8} mbar aufrecht erhalten, um potentielle Desorption zu kompensieren.
Analog zu Kapitel 4.2.3 können die erhaltenen Daten dann wiederum auf unterschiedliche Weise gefittet werden, wie in Abbildung 4.28 bzw. 4.29 zu sehen ist. Die dabei erhaltenen Fitparameter sind in Tabelle 4.7 dargestellt.

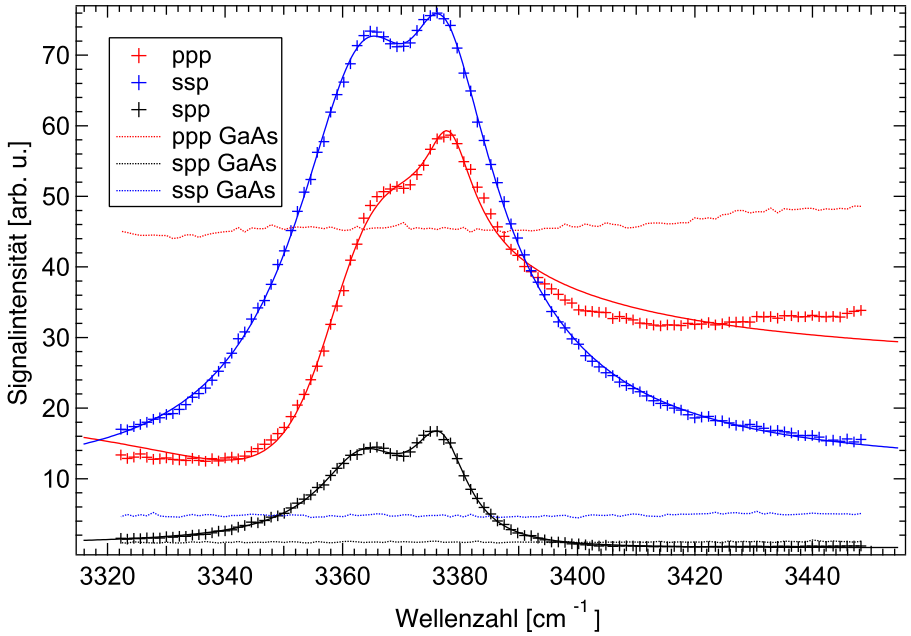

Abbildung 4.28: Summenfrequenzspektren bei unterschiedlichen Polarisationskombinationen. Die Daten wurden dabei so gefittet, dass zwei Moden mit unterschiedlicher Resonanzfrequenz erhalten werden.

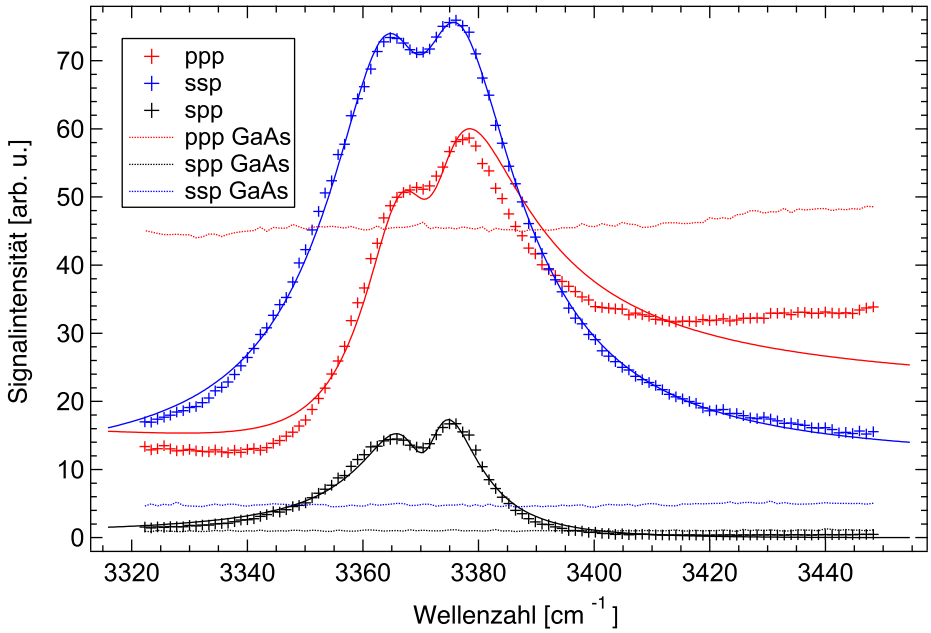

Abbildung 4.29: Summenfrequenzspektren bei unterschiedlichen Polarisationskombinationen. Die Daten wurden hingegen hier so gefittet, dass zwei Moden unterschiedlicher Phasenverschiebung jedoch mit ähnlicher Resonanzfrequenz erhalten werden.

Tabelle 4.7: Fitparameter für unterschiedliche Polarisationskombinationen.

		verschiedene ω			ähnliche ω		
Polarisation		*ppp*	*spp*	*ssp*	*ppp*	*spp*	*ssp*
$\chi^{(2)}_{NR}$	[arb. u.]	4.83	0.580	3.19	4.22	0.46	3.29
A_1	[arb. u.]	138	24.3	81.4	869	152	1250
A_2	[arb. u.]	5.90	18.4	24.1	925	196	1347
ω_1	[cm^{-1}]	3360	3363	3365	3371	3371	3370
ω_2	[cm^{-1}]	3378	3377	3375	3371	3371	3370
ϵ_1	[-]	1.89	0.471	4.71	0.599	3.36	1.50
ϵ_2	[-]	3.51	1.63	3.78	3.74	0.187	4.64
Γ_1	[cm^{-1}]	13.6	8.82	24.1	8.70	6.02	10.8
Γ_2	[cm^{-1}]	4.87	5.86	8.48	8.96	6.83	11.1

Vergleicht man die Spektren der frisch präparierten GaAs-Oberflächen ohne zusätzliche Ammoniakadsorption, so ergibt sich ein Verhältnis der relativen Intensitäten für die Polarisationskombinationen *ppp*, *ssp* und *spp* von 45 : 4.5 : 1.
Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert, sind die verschiedenen Komponenten der Suszeptibilität zweiter Ordnung entscheidend für die Summenfrequenzerzeugung. Die Signalintensität entspricht dabei dem Betragsquadrat von $\chi^{(2)}$, sodass sich nach dem Radizieren der oben genannten Werte ein Verhältnis von 6.7 : 2.1 : 1 für die Suszeptibilitäten der GaAs-Oberfläche ergibt. Während *ppp*-polarisiertes Licht eine Linearkombination aus vier Komponenten von $\chi^{(2)}$ umfasst ($\chi^{(2)}_{z,z,z}$, $\chi^{(2)}_{z,x,x}$, $\chi^{(2)}_{x,z,x}$, $\chi^{(2)}_{x,x,z}$), trägt bei *ssp*-Polarisation nur die Komponente $\chi^{(2)}_{y,y,z}$ zur Summenfrequenzerzeugung bei. *spp*-polarisiertes Licht liefert hngegen keinerlei Signal, wenn man von einer azimuthal isotropen Oberfläche ausgeht. Die erhaltenen Spektren geben diesen Trend prinzipiell wieder, lassen jedoch zusätzlich vermuten, dass es sich entgegen der LEED-Aufnahmen nicht um eine perfekte (1x1)-Oberfläche handelt. So könnte z.B. eine (4x6)-rekonstruierte Oberfläche die Isotropie aufbrechen. Solange es dann nicht zur Ausbildung von Domänen kommt, die jeweils um 90° zueinander verkippt sind, wäre ein Summenfrequenzsignal auch bei *spp*-polarisiertes Licht zu erwarten.
Vergleicht man die Fitparameter der Spektren nach Adsorption von Ammoniak mit denen der reinen GaAs-Oberfläche, so sinkt die Suszeptibilität des nichtresonanten Anteils bei *ppp*-Konfiguration von 6.7 auf 4.8 (Modell mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen) bzw. 4.2 (Modell mit ähnlichen Resonanzfrequenzen), während bei *ssp*-Konfiguration eine Zunahme von 2.1 auf 3.2 bzw. 3.3 zu beobachten ist.

Ammoniak bindet mit seinem freien Elektronenpaar senkrecht an die GaAs-Oberfläche (z-Richtung, *p*-Polarisation). Nimmt also die Polarisierbarkeit der Oberfläche durch die Adsorption von Ammoniak in z-Richtung ab, so resultiert lediglich eine Abnahme des Summenfrequenzsignals bei Verwendung von *ppp*-polarisiertem Licht.

Beim Vergleich der Fitparamater der Moden innerhalb eines Spektrums bei ähnlicher Wellenzahl zeigt sich bei allen Polarisationskombinationen eine Differenz der Phasenverschiebungen zwischen den Moden von annähernd π (0.599 - 3.74, 3.36 - 0.187, 1.50 - 4.64). Dieser Zusammenhang deutet darauf hin, dass unter diesen Annahmen den beiden Moden Molekülen zugeordnet werden können, die sich jeweils in ihrer räumlichen Orientierung um 180° unterscheiden.

Betrachtet man das Spektrum bei *ppp*-Polarisation, so fällt auf, dass für Wellenzahlen oberhalb der Resonanz eine deutlich höhere Intensität zu beobachten ist als bei kleineren Wellenzahlen. Dieses Verhalten hatte sich bereits im Gesamtspektrum 4.22 angedeutet, bei dem jedoch kein Polarisationsfilter für das Summenfrequenzlicht verwendet wurde. Ähnliches konnte bereits von Linke *et al.* in Experimenten zu 4-Nitrothiophenol auf Gold beobachtet werden und wurde dabei auf eine Änderung der Phasenverschiebung beim Durchlaufen der Resonanzfrequenz zurückgeführt.[63]
Dadurch weichen in diesem Bereich die erhaltenen Fitfunktionen deutlich von den Datenpunkten ab. Besonders die Fitparameter bei Verwendung ähnlicher Wellenzahlen zur Beschreibung der Maxima (Abbildung: 4.29) sind daher weniger aussagekräftig ($(R^2 = 0.92)$.

Ammoniak kristallisiert in der Raumgruppe $P2_13$ (T^4 nach Schoenflies) mit vier Molekülen pro Elementarzelle.[64] Auf dieser Grundlage erstellten Zeng und Anderson ein Federmodell zur Bestimmung der Kraftkonstanten und Berechnung der Schwingungsfrequenzen. Die Kristallstruktur und die intermolekularen Wechselwirkungen sind in Abbildung 4.30 dargestellt.

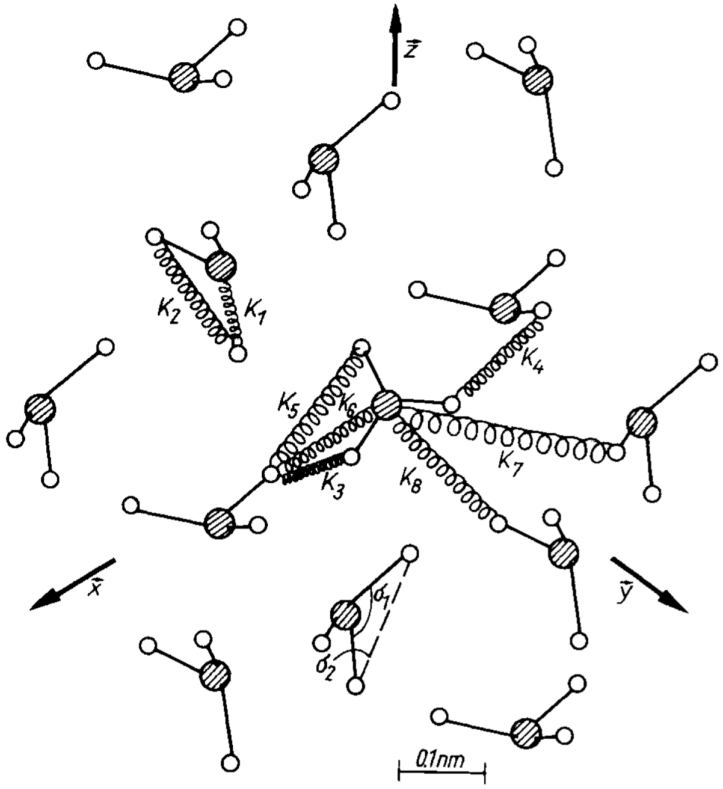

Abbildung 4.30: Federmodell von Zeng und Anderson mit acht verschiedenen Kraftkonstanten zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen.[65]

Dabei zeigten sich für die antisymmetrische Streckschwingung insgesamt drei Moden, von denen eine E-Symmetrie und zwei F-Symmetrie aufweisen. Während die F-Moden mit einem energetischen Abstand von etwa 11 cm^{-1} sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind, weist die E-Mode nur eine Raman-Aktivität auf. Dieser energetische Abstand findet sich auch in allen hier durchgeführten Experimenten wieder, sodass jene Zuordnung sinnvoll erscheint. Die beiden Moden können dann jedoch nicht einzelnen Molekülen in der Kristallstruktur zugeordnet werden, sondern resultieren vielmehr symmetriebedingt aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen, wie gruppentheoretische Betrachtungen zeigen.

Um abschließend noch einmal genauer zu erläutern, wie die entstehende Bandenform mit ihren zwei Maxima durch Fits mit lediglich einer Resonanzfrequenz beschrieben werden kann, wird das zuvor erhaltene Summenfrequenzspektrum in seine Beiträge aus Real- und Imaginärnteil zerlegt.
Wie in Gleichung 4.12 bereits erläutert wurde, beschreibt die Phase einer Vibrationsmode ihre relative Lage zum nichtresonanten Hintergrund. Aus diesem Phasenwinkel werden dann, ähnlich dem in Kapitel 2.3.1 veranschaulichten Argrand-Diagramm, die Amplituden der Real-

und Imaginärteile erhalten. So können anhand der in Tabelle 4.7 aufgeführten Fitparameter für die Messung bei *ssp*-Polarisation die resonanten Anteile der Suszeptibilität berechnet und visualisiert werden. Abbildung 4.31 zeigt dabei die Imaginärteile der einzelnen Moden und den Betrag deren Summe. Zwar bildet sich bei Additionen der beiden Moden zunächst sowohl ein Minimum als auch ein Maximum aus, da jedoch später für die Signalintensität bei der Summenfrequenzerzeugung das Betragsquadrat von $\chi^{(2)}$ ausschlaggebend ist, wird auf diese Darstellung verzichtet.
Prinzipiell kommt es aufgrund der Phasenverschiebung zwischen den beiden Moden von annähernd π, zu einer Verringerung der Gesamtsuszeptibilität. Für den resonanten Anteil ergeben sich daher Werte für den Betrag der Summe, die um mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die Anteile der einzelnen Moden.

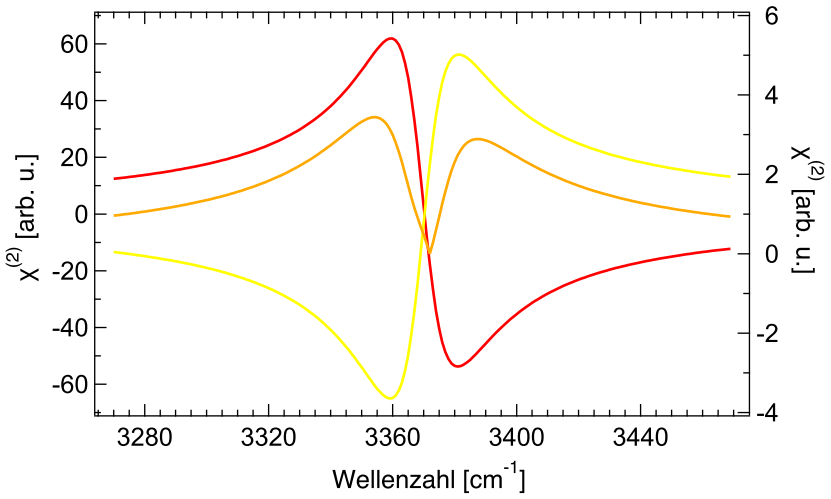

Abbildung 4.31: Imaginärteile der resonanten Suszeptibilität rekonstruiert aus einer Messung mit *ssp*-Polarisation. Mode 1 (rot), Mode 2 (gelb) und der Betrag der Summe (orange, rechte Achse).

Analog können auch die Realteile der einzelnen Moden visualisert werden. Auch hier resultiert aufgrund der Phasenverschiebung zwischen den beiden Moden von annähernd π ein geringer Betrag für den resonanten Realteil der Suszeptibilität wie in Abbildung 4.32 zu sehen ist. Da der Wert des nichtresonanten Hintergrundes als reelle Zahl definiert wurde, kann dieser Betrag zum Realteil hinzuaddiert werden.

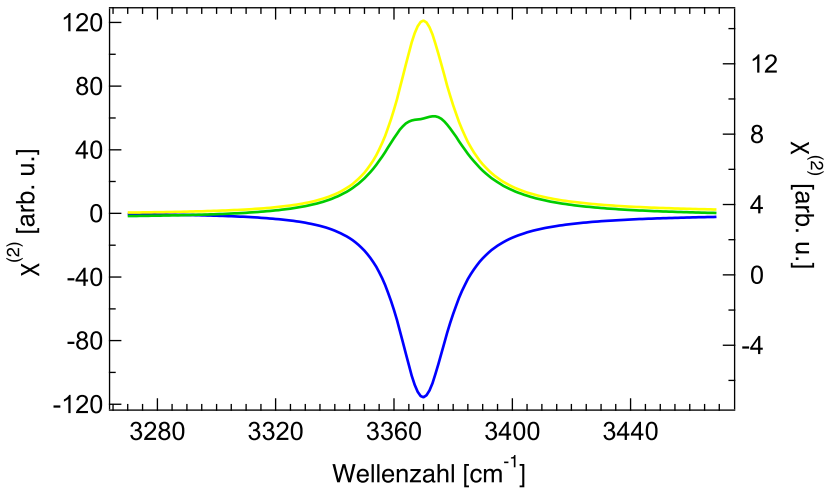

Abbildung 4.32: Realteile der resonanten Suszeptibilität aus einer Messung bei *ssp*-Polarisation. Mode 1 (blau), Mode 2 (gelb) und der Betrag der Summe aus Mode 1, Mode 2 und nichtresonantem Hintergrund (grün, rechte Achse).

Vergleicht man die Beiträge von Real- und Imaginärteil an der Suszeptibilität, so weist der Realteil einen etwa 5-fach höheren Wert auf. Dadurch hat der Realteil einen höheren Einfluss auf die Intensität des letztendlich detektierten Summenfrequenzlichtes, während der Imaginärteil mehr zur Ausbildung von zwei getrennten Intensitätsmaxima beiträgt.

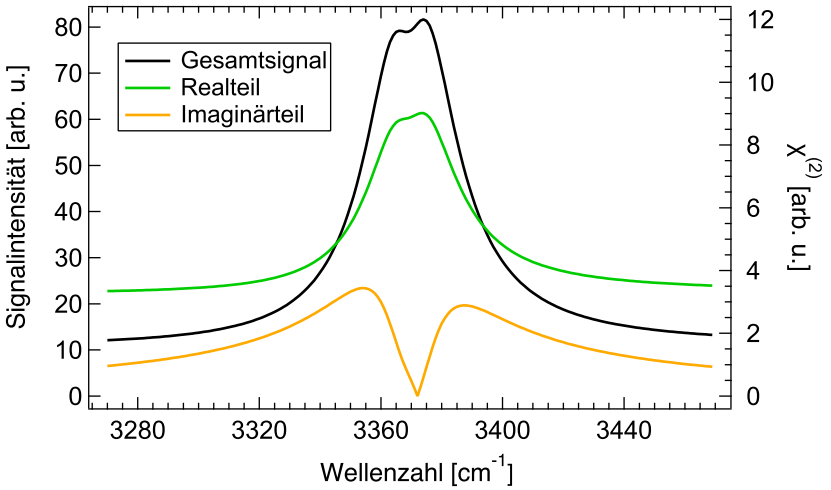

Abbildung 4.33: Gesamtsignal (schwarz) einer Messung mit *ssp*-Polarisation und die Anteile der Suszeptibilität für Realteil (grün, rechte Achse) und Imaginärteil (orange, rechte Achse).

4.3 Summenfrequenzerzeugung von NO auf Pt(111)

4.3.1 LEED

Abbildung 4.34 zeigt das LEED-Bild einer frisch präparierten Platinoberfläche bei Raumtemperatur und einer Elektronenenergie von 54 eV.

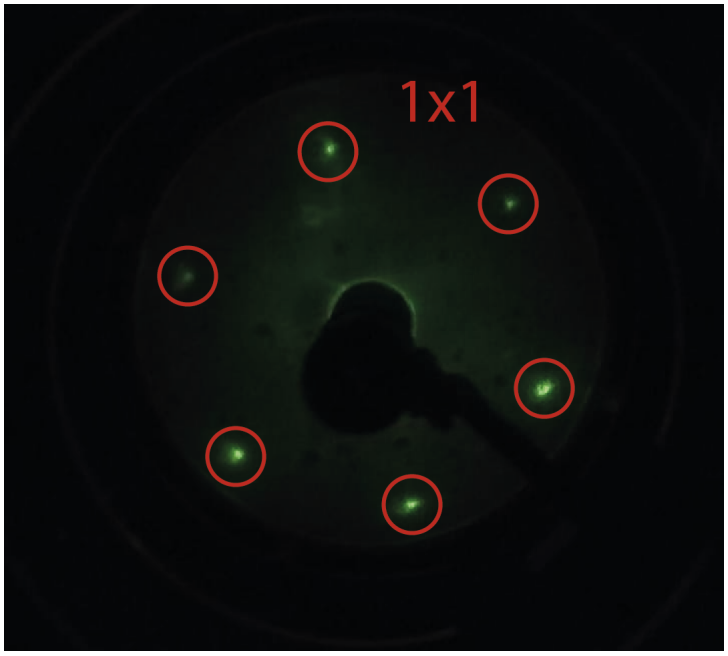

Abbildung 4.34: LEED-Bild einer Pt(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur und einer Elektronenenergie von 54 eV.

Hierbei ist ein 1x1-Beugungsbild zu beobachten, das die hexagonale Struktur der obersten Atomlage der Pt(111)-Oberfläche wiederspiegelt.
Nach Aufnahme des Beugungsbildes wurde für 10 min NO bis zu einem Kammerdruck von 2×10^{-7} mbar eingeleitet und bei konstanter Begasung erneut ein LEED-Bild aufgenommen. Wie in Kapitel 2.4.5 erläutert, führt die zusätzliche Adsorption von Stickstoffmonoxid je nach Bedeckungsgrad zu einer Veränderung der Oberflächenperiodizität, was in Abbildung 4.35 (links) zu sehen ist.
Es wird jeweils ein weiterer Reflex geringerer Intensität in jeder hexagonalen Raumrichtung erhalten. Es handelt sich nun also um eine (2x2)-Struktur, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Länge der Einheitszelle auf der Oberfläche in beide Richtungen verdoppelt hat. Zum besseren Vergleich wird ebenfalls das Beugungsbild von Met-

ka *et al.* gezeigt (rechts), die zusätzlich eine Zuordnung der Maxima vorgenommen haben.

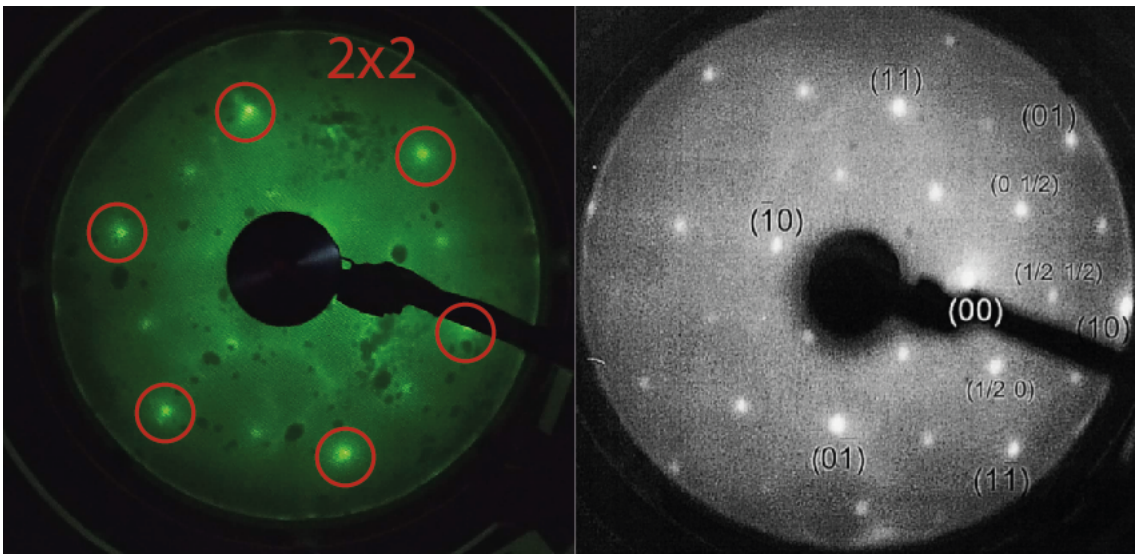

Abbildung 4.35: LEED-Bild einer Pt(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur mit zusätzlicher Adsorption von NO. Neben den analog zu Abbildung 4.34 markierten Maxima, sind weitere Reflexe erkennbar, sodass eine (2x2)-Struktur entsteht. Zum besseren Vergleich ist rechts das Beugungsbild von Metka *et al.* mit entsprechender Zuordnung der Intensitätsmaxima zu sehen.[66][67]

Anders als bei den zuvor gezeigten LEED-Bildern befindet sich im Beugungsbild von Metka *et al.* das Maximum der Primärelektronen (00) nicht in der Mitte des Fluoreszenzschirms und wird daher auch nicht von der Elektronenkanone verdeckt. Vermutlich wurde der Kristall um einen kleinen Winkel nach rechts verkippt, sodass sich die entstehenden Reflexe auch entsprechend nach rechts verschieben und nicht mehr symmetrisch um die Mitte auftreten. Dennoch ist ein guter Vergleich der markierten Maxima mit denen der zuvor gezeigten Beugungsbildern möglich. Es handelt sich also wahrscheinlich um eine der Adsorbat-Oberflächenstrukturen, die in den Grundlagen erläutert wurde. Da jedoch alle diese Strukturen unabhängig vom Bedeckungsgrad eine (2x2)-Struktur aufweisen (siehe Abbildung 2.23), ist eine genauere Aussage zunächst nicht möglich.

4.3.2 Gesamtspektrum

Ähnlich wie bei den Experimenten zu Ammoniak auf Galiumarsenid wurde zunächst ein Spektrum über einen spektral möglichst breiten Bereich aufgenommen. Da das Signal des nichtresonanten Hintergrundes auf Platin jedoch um einen Faktor von etwa 50 geringer

war, wurde zur Justage der Strahlengänge zunächst der GaAs-Hilfskristall verwendet (siehe Abbildung 3.1) und erst danach auf den Pt-Kristall gewechselt. Anschließend wurde NO auf der Pt(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 300 K und einem Partialdruck an NO in der Kammer von 3.5×10^{-7} mbar adsorbiert und schließlich ein Summenfrequenzspektrum in einem Spektralbereich von 5250 nm bis 6450 nm (1550 cm^{-1} bis 1905 cm^{-1}) erhalten. Dabei zeigt sich eine Absorptionsbande bei 1720 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1709 cm^{-1}. Diese Energien liegen im Bereich der Vibrationsenergien der NO Moleküle auf top-Plätzen in HREELS (1715 cm^{-1}[49]) und RAIRS (1715 cm^{-1}[50]) Experimenten.

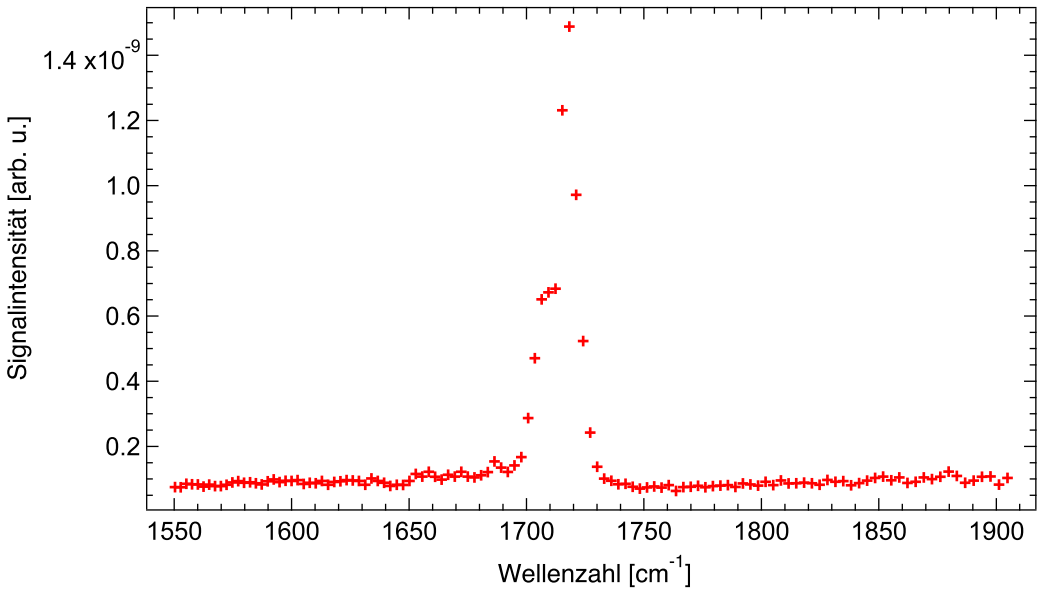

Abbildung 4.36: Summenfrequenzspektrum von NO auf Pt(111) bei Raumtemperatur und einem Partialdruck an NO von 3.5×10^{-7} mbar.

Anschließend wurde der Kristall auf 900 K geheizt und währenddessen per Massenspektrometer die desorbierenden Moleküle analysiert. Da hierbei ausschließlich NO detektiert wurde, können mögliche Verunreinigungen auf der Oberfläche und damit Banden von anderen Adsorbaten wie CO (2100 cm^{-1}[68]), NO_2 (1560 cm^{-1}[69]) oder H_2O (1620 cm^{-1}[70]) weitestgehend ausgeschlossen werden.
Des Weiteren wurde versucht Schwingungsbanden von den Molekülen auf fcc- bzw. hcp-Plätzen unterhalb von 1500 cm^{-1} zu erhalten. Dafür wurden Spektren sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Partialdrücken an NO aufgenommen. Das Auftreten weiterer Banden konnte jedoch nicht beobachtet werden.
Aufgrund der Winkelabhängigkeit des Summenfrequenzlichtes konnten bei Infrarotenergien unterhalb von 1500 cm^{-1} der grüne und blaue Strahlengang kaum noch räumlich separiert

werden, sodass zunehmend mehr grünes Streulicht vom Photomultiplier detektiert wurde. Außerdem führte eine etwa halbierte IR-Leistung (65 µJ pro Puls) in diesem Bereich im Vergleich zur Bande bei 1720 cm^{-1} (130 µJ pro Puls) zu einer generellen Abnahme des Summenfrequenzlichtes.
Um den Effekt der schwankenden Intensität des IR-Lichtes auf das Summenfrequenzspektrum zu quantifizieren, wurde zunächst die IR-Intensität im Bereich der Schwingungsbande um 1720 cm^{-1} mit einem pyroelektrischen Detektor (Coherent, J4-09) aufgenommen. Da die Intensität des Summenfrequentlichtes später proportional von der Intensität des IR-Lichtes abhängt, kann das letztendlich erhaltene Spektrum um die IR-Leistung korrigiert werden. Dies geschieht durch eine simple Division aller Werte im Summenfreuquenzspektrum durch die der entsprechenden Intensität des IR-Lichtes.
Abbildung 4.37 zeigt die schwankende IR-Intensität sowie die normierten Summenfrequenzspektren mit und ohne Korrektur.

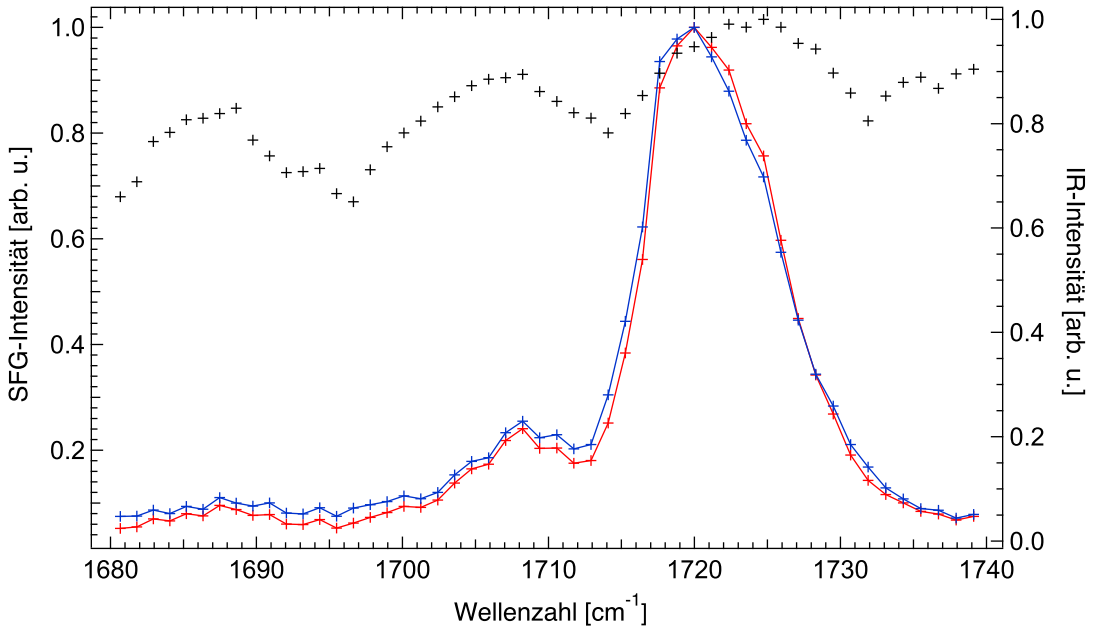

Abbildung 4.37: Normierte Summenfrequenzspektren mit (blau) bzw. ohne (rot) Korrektur um die relative IR-Intensität (schwarz, rechts Achse).

Beim Vergleich der Spektren zeigen sich keine gravierenden Unterschiede. Lediglich die minimale Erhebung um 1685 cm^{-1} im unkorrigierten, roten Spektrum ist nach der Bereinigung durch die IR-Intensität kaum noch vorhanden.
Es wurde daher im weiteren Verlauf darauf verzichtet, tagesaktuelle Intensitätsverläufe des IR-Lasers aufzunehmen, um die Daten entsprechend zu korrigieren.

4.3.3 Variation von Temperatur und Partialdruck an NO

Zur genaueren Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Stickstoffmonoxid wird zunächst bei Raumtemperatur der Einfluss des Partialdrucks an NO auf die Summenfrequenzspektren analysiert. Da sich bei dieser Temperatur laut Metka *et al.* ein Gleichgewicht aus Adsorption und Desorption von NO-Molekülen auf der Pt(111)-Oberfläche einstellt,[66] wird während der Messung weiterhin konstant Stickstoffmonoxid dosiert. So kann auch gegebenenfalls die Desorption aufgrund des lokalen und temporären Erhitzens der Probe durch den Laser kompensiert werden.
Dafür wurden zuerst drei Spektrum bei niedrigen Partialdrücken an NO und *ppp*-Polarisation aufgenommen. Die erste Messung erfolgte bei 5×10^{-8} mbar, anschließend eine Verdopplung des Druckes auf 1×10^{-7} mbar und zuletzt eine Reduzierung des Druckes um eine ganze Größenordnung auf 1×10^{-8} mbar. Die letzte Messung dient dabei als Kontrolle, um das Ausbleiben von Banden bzw. kleiner werdende Intensitäten auf Desorptionsprozesse zurückführen zu können.

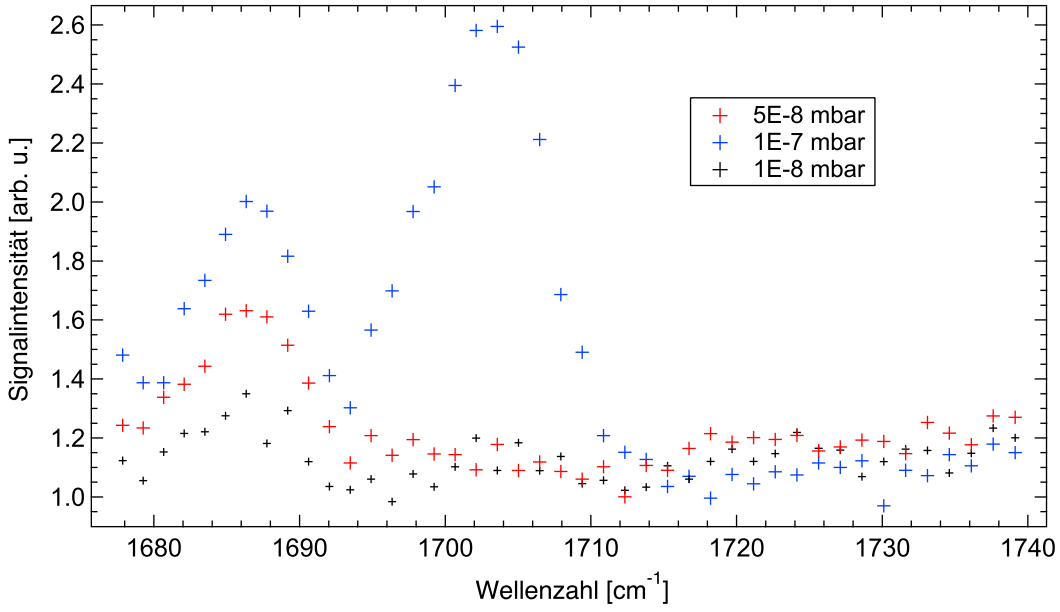

Abbildung 4.38: Summenfrequenzspektren von NO auf Pt(111) bei niedrigen Partialdrücken an NO.

Alle drei Spektren zeigen ein schwaches Signal bei 1686 cm^{-1} wie in Abbildung 4.38 zu sehen ist. Da allerdings die Intensität des IR-Lasers nicht einberechnet wurde, handelt es sich dabei vermutlich eher um ein Messartefakt als um eine NO-Bande, wie bereits in Abbildung 4.37

gezeigt wurde.
Auffällig ist jedoch, dass erst ab einem Partialdruck von 1×10^{-7} mbar eine Bande bei 1704 cm^{-1} auftritt. Diese Bande entspricht vermutlich der Schulter aus Abbildung 4.36 und verschwindet zudem wieder beim Senken des Partialdrucks auf 1×10^{-8} mbar. Es scheint also zu Desorptionsprozessen bzw. zur Ausbildung einer niedrigeren Gleichgewichtsbedeckung zu kommen.

Erst bei einer weiteren Erhöhung des Partialdrucks an Stickstoffmonoxid kommt es zur Ausbildung der intensitätsstärksten Bande bei 1720 cm^{-1}. Zusätzlich wird die Bande bei 1704 cm^{-1} nach etwa 1709 cm^{-1} verschoben und scheint sogar in ihrer Intensität wieder leicht abzunehmen. Ab einem Paritaldruck von 4×10^{-7} mbar zeigt sich keine Veränderung der Spektren mehr mit weiterer Erhöhung des NO-Angebots. Die entsprechenden Summenfrequenzspektren sind in Abbildung 4.39 zu sehen.
Erneut wurde anschließend der Partialdruck wieder gesenkt und ein Vergleichsspektrum bei 2×10^{-7} mbar aufgenommen. Auch hier zeigt sich wieder eine Abnahme der Signalintensität. Da sich die beiden Spektren bei 2×10^{-7} mbar jedoch signifikant unterscheiden, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine Art Hystereseeffekt bei der Adsorption bzw. Desorption handelt, bzw. dass die Gleichgewichtsbedeckung nicht erreicht wurde.

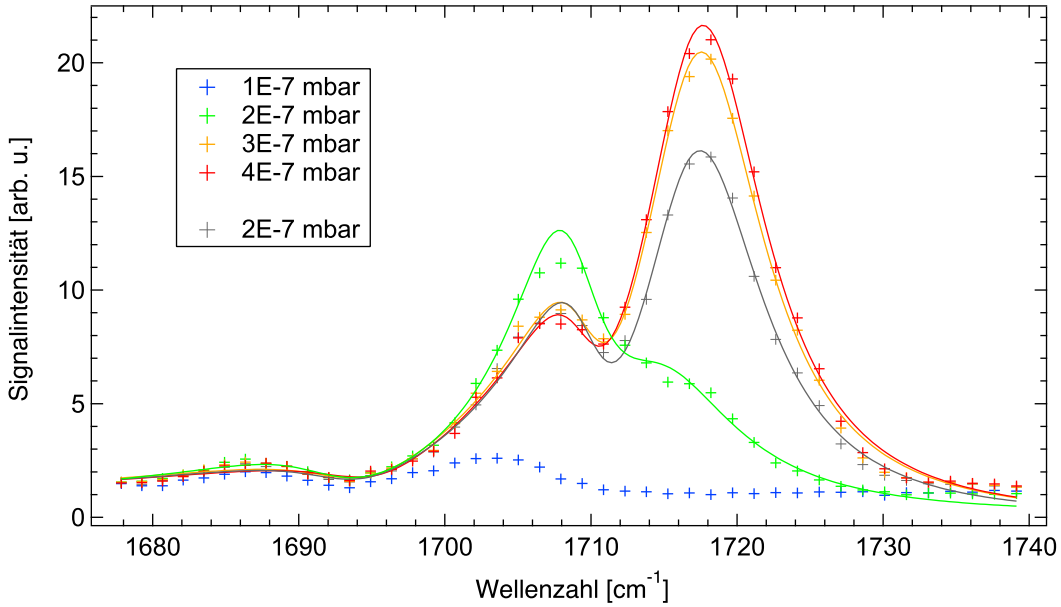

Abbildung 4.39: Summenfrequenzspektren von NO auf Pt(111) und deren Fits bei hohen Partialdrücken an NO.

Die Daten der vier Spektren wurden dabei erneut nach Gleichung 4.12 für insgesamt drei Moden gefittet. Das vermeintliche Messartefakt (ν_1) bei etwa 1693 cm^{-1}, die Schulter (ν_2) bei etwa 1709 cm^{-1} und die Bande höchster Intensität (ν_3) bei etwa 1717 cm^{-1}.
Zum besseren Vergleich der Daten wurde zunächst das Spektrum bei einem Partialdruck an NO von 4×10^{-7} mbar (rot) gefittet und dabei erhaltene Parameter wie die Dämpfungskonstanten oder die Phasenwinkel für alle weiteren Spektren festgesetzt. Die erste Messung bei 2×10^{-7} mbar (grün) konnte jedoch nicht mit diesen festen Parametern gefittet werden. Selbst mit frei wählbaren Parametern zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen Fit und Datenpunkten, speziell für den Peak bei 1709 cm^{-1}.

Tabelle 4.8: Fitparameter der Summenfrequenzspektren für unterschiedliche Partialdrücke an NO und bei Raumtemperatur. Werte, die sich über mehrere Spalten erstrecken, wurden dabei vorher festgesetzt.

p(NO)	[10^{-7} mbar]	2	3	4	2
$\chi^{(2)}_{\mathrm{NR}}$	[arb. u.]	0.519			
ω_1	[cm^{-1}]	1691	1693	1695	1693
ω_2	[cm^{-1}]	1709	1709	1709	1709
ω_3	[cm^{-1}]	1714	1717	1717	1717
A_1	[arb. u.]	19.3	19.6	20.1	19.0
A_2	[arb. u.]	14.1	6.87	6.38	7.84
A_3	[arb. u.]	17.1	29.7	30.6	26.7
ϵ_1	[-]	2.07	1.95	1.98	1.94
ϵ_2	[-]	0.680	0.647		
ϵ_3	[-]	0.081	0		
Γ_1	[cm^{-1}]	5.875			
Γ_2	[cm^{-1}]	4	3.556		
Γ_3	[cm^{-1}]	6	5.410		

Auffällig sind hierbei die vermeintlich zu großen Amplituden der ersten Mode, die so nicht in den Spektren zu erkennen sind. Dies wird jedoch mit einem größeren Phasenwinkel kompensiert, sodass der Realteil letztendlich gegen den nichtresonanten Hintergrund wirkt.

Anschließend wurden Summenfrequenzspektren bei unterschiedlichen Partialdrücken von NO und bei einer Kristalltemperatur von 100 K aufgenommen. Dafür wurde die Platin-

oberfläche frisch präpariert und anschließend während des Abkühlvorgangs bereits Stickstoffmonoxid bis zu einem Kammerdruck von 5×10^{-8} mbar eingeleitet. Dadurch soll die Adsorption von anderen Gasen, wie Wasser oder Kohlenstoffmonoxid, bei den nun deutlich niedrigeren Temperaturen vermieden werden. Nachdem die Oberfläche auf 100 K abgekühlt war, wurden Spektren bei 5×10^{-8} mbar, 1×10^{-7} mbar und 5×10^{-7} mbar aufgenommen. Die vergleichsweise großen Sprünge beim Partialdruck sind dadurch begründet, dass anderes als bei einer Kristalltemperatur von 300 K die Intensität der dritten Bande nur unwesentlich zunahm.
Zur Kontrolle wurde der Kristall daher auf 300 K geheizt und gleichzeitig per Massenspektrometer die gegebenenfalls desorbierenden Gase analysiert. Dabei konnten jedoch keinerlei Verunreinigungen detektiert werden. Stattdessen konnte während des Aufheizprozesses am Oszilloskop beobachtet werden, wie die Intensität der Bande erst stark anstieg und beim anschließenden Abkühlen des Kristalles wieder abfiel. Abbildung 4.40 zeigt die drei zuvor aufgenommenen Spektren zusammen mit einem Spektrum nach dem Erhitzen der Oberfläche auf 300 K und erneutem Abkühlen auf 100 K.

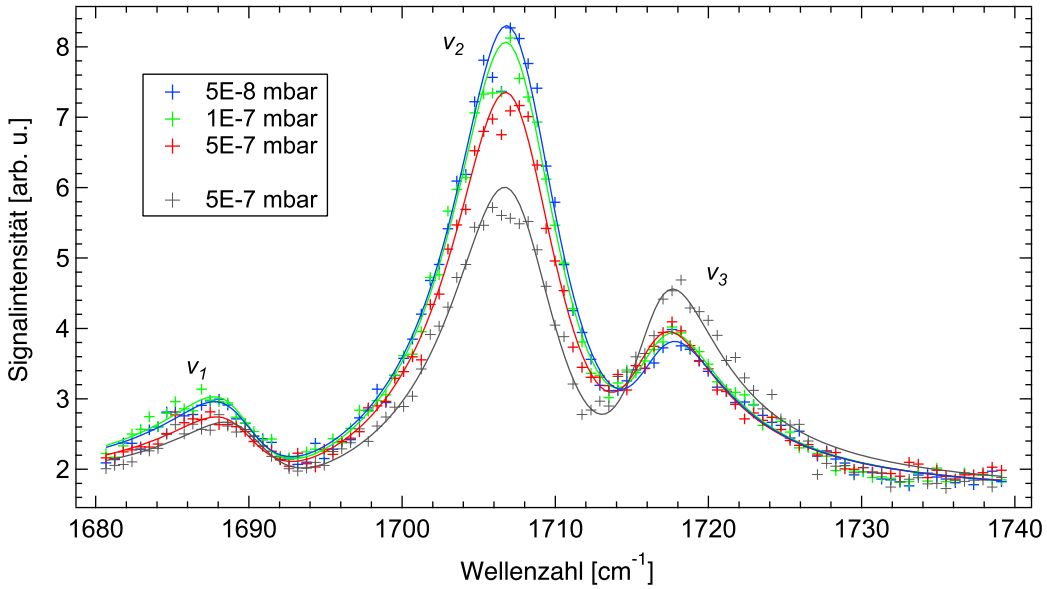

Abbildung 4.40: Summenfrequenzspektren von NO auf Pt(111) und deren Fits bei 100 K. Das zweite Spektrum bei 5×10^{-7} mbar (grau) wurde nach Erhitzen des Kristalles auf 300 K und erneutem Abkühlen auf 100 K aufgenommen.

Beim Betrachten der Fitparamenter zeigt sich nur eine minimale Abnahme der Amplitude der zweiten Mode mit steigender Dosierung an NO. Auch die Amplitude der dritten Mode nimmt zunächst nur unwesentlich zu. Es scheint also, dass bei einer Temperatur der Oberfläche von

100 K der Desorptionsprozess so stark verlangsamt ist, dass bereits bei einem Partialdruck an NO von 5×10^{-8} mbar eine gesättigte Oberfläche vorliegt.
Erst nach dem Heiz- und Abkühlprozess zeigt sich dann eine signifikante Änderung der Amplituden im Spektrum.
Während die Position der Banden nahezu mit denen bei einer Oberflächentemperatur von 300 K übereinstimmt, scheint sich die Phasenverschiebung zum nichtresonanten Hintergrund jedoch durch die Temperaturänderung deutlich zu verändern. Da der Anteil des nichtresonanten Hintergrundes jedoch nur etwa 10 % der gesamten Bandenintensität ausmacht, liegt eine Kovarianz dieser Größen nahe, sodass mehrere Parameterkonstellationen die experimentellen Daten beschreiben können.

Tabelle 4.9: Fitparameter der Summenfrequenzspektren für unterschiedliche Partialdrücke an NO bei 100 K. Werte, die sich über mehrere Spalten erstrecken, wurden dabei vorher festgesetzt.

p(NO)	[10^{-7} mbar]	0.5	1	5	5
$\chi^{(2)}_{\mathrm{NR}}$	[arb. u.]	0.9593			
ω_1	[cm^{-1}]	1689	1689	1690	1690
ω_2	[cm^{-1}]	1707	1707	1707	1707
ω_3	[cm^{-1}]	1717	1717	1716	1716
A_1	[arb. u.]	1.74	1.88	1.50	1.53
A_2	[arb. u.]	14.6	14.3	13.7	11.9
A_3	[arb. u.]	3.35	3.59	3.79	5.27
ϵ_1	[-]	0.558			
ϵ_2	[-]	1.488			
ϵ_3	[-]	1.921			
Γ_1	[cm^{-1}]	3.41			
Γ_2	[cm^{-1}]	4.35			
Γ_3	[cm^{-1}]	3.55			

In den verschiedenen Experimenten aus der Literatur konnte bislang immer nur eine Schwingungsbande bei etwa 1700 cm^{-1} gefunden werden, während bei den hier gezeigten Summenfrequenzspektren mindestens zwei Banden zu erkennen sind.
So ist jedoch die Auflösung (Halbwertsbreite der Primärelektronen: 16 cm^{-1}) der HREELS-Spektren von Matsumoto *et al.* nicht ausreichend, um die etwa 10 cm^{-1} voneinander entfernten Banden einzeln abzubilden.[49] Die Aufnahmen von Gland *et al.* lassen zwar eine

leichte Schulter bei niedrigen Bedeckungsgraden vermuten, sind jedoch aufgrund der noch schlechteren Auflösung (Halbwertsbreite der Primärelektronen: 65 cm^{-1}) nicht wirklich aussagekräftig.[71]
Metka *et al.* berichten zwar nur von einer Schwingungsbande bei ihren Summenfrequenzspektren, doch auch hier liegt die Vermutung einer Schulter bei etwa 1700 cm^{-1} nahe.[66]

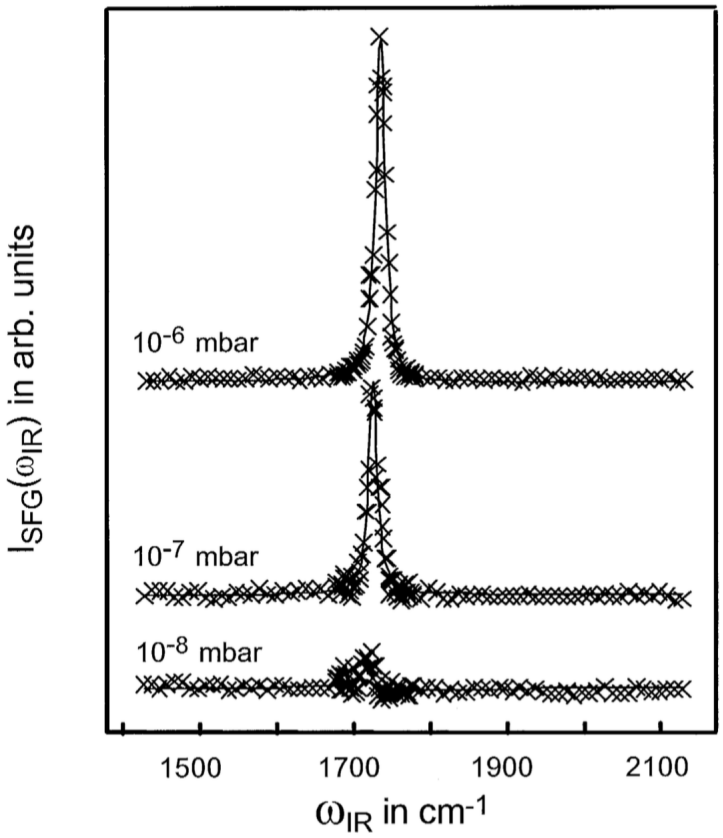

Abbildung 4.41: Summenfrequenzspektren von NO auf Pt(111) bei 300 K und *ppp*-Polarisation von Metka *et al.*.[66]

Vor allem bei der Messung bei 10^{-8} mbar zeigt sich eine gewisse Asymmetrie, die bei besserer Auflösung zu einer Schulter bzw. zweiten Bande führen könnte.
Weitere Spektren bei höheren Temperaturen zeigen lediglich einen Rückgang der Intensität, bis bei etwa 360 K kein Signal mehr erhalten wird. Dieser Befund deckt sich mit TPD-Experimenten von Gorte *et al.*, die zwei Desorptionspeaks bei Temperaturen von 190 K und 350 K beobachteten.[72]
Vergleichbare Summenfrequenzspektren bei 100 K liegen jedoch nicht vor.

Aufgrund der vergleichbaren energetischen Position der Banden kann allerdings in jedem

Fall davon ausgegangen werden, dass es sich um Moden von Molekülen auf top-Plätzen handelt. Die Aufspaltung von etwa 10 cm^{-1} deutet dann auf eine leicht unterschiedliche chemische Umgebung der Adsorptionsstellen hin.
So konnten Persson *et al.* bereits die Auswirkung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bei CO auf Ru(001)[73] bzw. Cu(100)[74] mittels Infrarotspektroskopie untersuchen. Hierbei zeigte sich eine energetische Verschiebung der Banden von bis zu 40 cm^{-1} je nach Zusammensetzung des verwendeten Isotopengemisches ($^{12}C^{16}O/^{12}C^{18}O$) bei maximaler Bedeckung an CO. In weiteren Experimenten traten zudem Änderungen der Vibrationsenergie und der Breite der Bande auf, wenn der Bedeckungsgrad an CO auf Pt(111) kontinuierlich erhöht wird.[75] Es wäre daher möglich, dass das Auftreten der ν_2-Bande bei niedrigen Partialdrücken an CO zunächst auf die wenigen top-adsorbierten Moleküle zurückgeführt werden kann, die lediglich Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit Molekülen auf fcc-Plätzen erfahren. Bei steigendem Bedeckungsgrad treten dann Wechselwirkungen mit anderen Molekülen auf top- oder auch hcp-Plätzen auf, die sich dann in der Zunahme der ν_3-Bande äußern. Dies könnte auch die in Abbildung 4.39 gezeigte Abnahme der ν_2-Bande bei höheren Bedeckungen erklären, da die Anzahl der top-adsorbierten Moleküle mit ausschließlich Nachbarn auf fcc-Plätzen abnimmt. Gegen eine Aufspaltung aufgrund der Wechselwirkung einiger top-adsorbierter Moleküle mit Molekülen auf hcp-Plätzen in direkter Umgebung sprechen jedoch die Erkenntnisse aus HREELS- bzw. TPD-Experimenten. Wie in Abbildung 2.24 gezeigt wurde, verschwindet der Peak für hcp-adsorbierte Moleküle bei 1508 cm^{-1} in HREELS-Spektren nachdem Erhitzen der Probe auf 200 K. Zudem zeigt sich in TPD-Spektren ein Peak für eine Desorption von CO-Molekülen bei 180 K. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei einer Kristalltemperatur von 300 K keine Adsorption von CO auf hcp-Plätzen stattfindet.
Lediglich bei den Summenfrequenzspektren, die bei einer Kristalltemperatur von 100 K aufgenommen wurden, könnten demnach alle drei Spezies auf unterschiedlichen Gitterplätzen vorhanden sein. Ob dies dann auch der Grund für das Verschwinden der ν_3-Bande bei diesen Temperaturen ist, scheint zumindest fragwürdig. Persson *et al.* konnten bei ihren Untersuchungen zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen neben einer Änderung der Vibrationsenergie und Peakform auch eine nichtlineare Änderung der Bandenintensität bei unterschiedlichen Isotopengemischen feststellen. Während der $^{12}C^{16}O$ Peak annähernd linear mit steigendem Anteil zunimmt, zeigt sich eine Vibrationsbande für $^{12}C^{18}O$ erst ab einem Isotopenanteil von mindestens 80 %. Bei mehr als 20 % $^{12}C^{16}O$ auf der Oberfläche verschwindet also das Signal für $^{12}C^{18}O$.[73]
Eine andere Erklärung für das Verschwinden der ν_3-Bande wäre, dass sich beide Banden durch die energetische Verschiebung überlagern. Dies kann jedoch beim Betrachten der nicht

limitierten Fitparameter ausgeschlossen werden, da die Bandenposition nahezu konstant bleibt. Alternativ müsste das IR- bzw. Raman-Übergangsmoment stark abnehmen bei jedoch gleichbleibender Resonanzfrequenz.
Im Gegensatz zu den Experimenten von Persson *et al.*, die zwar verschiedene Isotope, aber stets Moleküle mit gleicher Dipolausrichtung verwendeten, kommt es bei der Adsorption von NO auf Platin zu einer Umkehr des Dipolmomentes auf fcc- und hcp-Plätzen.[48] Wenn nun also mehr Moleküle auf hcp-Plätzen adsorbieren, sollte sich die Kraftkonstante der Schwingung der entgegen ausgerichteten Moleküle auf top-Plätzen erhöhen. Dies könnte zwar zu einer Abnahme der Signalintensität führen, würde allerdings auch gleichzeitig in einer höheren Schwingungsenergie und damit einer höheren Resonanzfrequenz resultieren.

5 Zusammenfassung & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente zur Photodesorption und Untersuchungen zur Schwingungsspektroskopie mittels Summenfrequenzerzeugung durchgeführt.
Die photodesorbierten CO-Moleküle von einer Si(100)-Oberfläche zeigten dabei eine Flugzeitverteilung, die nicht mit einer herkömmlichen Boltzmann-Verteilung beschrieben werden kann. Stattdessen ließen sich die Daten am besten durch eine Summe aus drei verschiedenen Desorptionskanälen abbilden:
Einem thermischen Desorptionskanal, bei dem die mittleren Translationsenergien von etwa 28 meV bzw. 160 K die Oberflächentemperatur durch die transiente Laserheizung wiederspiegeln.
Einem langsamen Photodesorptionskanal mit einer Flugzeitverteilung, die annähernd einer Boltzmann-Verteilung entspricht.
Und einem schnellen Photodesorptionskanal mit einer deutlich engeren Verteilung, die sich durch eine zusätzliche Anfangsgeschwindigkeit der desorbierenden Moleküle beschreiben lässt.

Wellenlänge	Desorptionskanal	T	$\langle E_{\text{trans}} \rangle$	$\langle \Delta v/v \rangle$	v_0	%
266 nm	schnell	1502 K	259 meV	0.016	1281 m/s	11
	langsam	644 K	111 meV	0.124	-	89
	thermisch	160 K	28 meV	-	-	-
355 nm	schnell	1526 K	263 meV	0.015	1294 m/s	16
	langsam	649 K	112 meV	0.131	-	84
	thermisch	157 K	27 meV	-	-	-

Die Verwendung von Licht unterschiedlicher Wellenlängen hatte dabei keinen signifikanten Einfluss auf die Translationsenergien, sondern mehr auf den Anteil der Moleküle in den unterschiedlichen Desorptionskanälen.
Unterschiedliche Laserintensitäten hatten hingegen keinerlei Effekte auf die erhaltenen Flugzeitverteilungen, was auf einen Desorptionsmechanismus hindeutet, an dem lediglich die Absorption eines Photons beteiligt ist.
Bei der Bestimmung des Desorptionsquerschnitts zeigte sich ein nichtlineares Abklingverhalten der Oberflächenbedeckung mit zunehmender Fluenz. Zunächst lieferte ein doppelt exponentieller Fit Desorptionsquerschnitte von 35.86×10^{-17} cm bzw. 3.340×10^{-17} cm für eine vermeintlich schwach bzw. stark gebundene Spezies. Die gleichzeitige Aufnahme von

Flugzeitverteilungen zeigte jedoch keine Korrelation dieser Spezies zu dem schnellen bzw. langsamen Desorptionskanal. Das nichtlineare Abklingverhalten der Oberflächenbedeckung wurde daher mit einem Modell erklärt, welches das gaußförmige Laserprofil berücksichtigt und damit zu lokalen Unterschieden in der Bedeckung führt. Damit ergaben sich Querschnitte von 16.0 ± 3.0 x 10^{-17} cm^2 und 5.1 ± 0.5 x 10^{-17} cm^2 für die Verwendung von 355 nm bzw. 266 nm Licht. Beim Vergleich mit den Experimenten von Young *et al.* zeigte sich ein ähnliches relatives Verhältnis zwischen den unterschiedlichen Wellenlängen, allerdings fielen deren absolute Werte um mehr als eine Größenordnung kleiner aus.[40] Hierbei ist jedoch anzumerken, dass in vergangenen Arbeiten nie die tatsächlich vom Substrat absorbierte Photonenanzahl mit einberechnet wurde und dadurch je nach Winkel etwa eine Verdopplung des Desorptionsquerschnitts resultiert.
Bei genauerer Betrachtung der zusätzlichen Anfangsgeschwindigkeit der Moleküle aus dem schnellen Desorptionskanal fiel auf, dass dieser energetische Offset in etwa der Energie für die Streckschwingung von CO auf Si(100) bei 2081 cm^{-1} (258 meV) entspricht. Es wurde daher versucht die CO Moleküle vor der Photodesorption mittels eines IR-Lasers bereits zur Vibration anzuregen. Dabei zeigte sich jedoch keine signifikante Änderung in den erhaltenen Flugzeitverteilungen. Theoretische Überlegungen ergaben eine maximale Vibrationsanregung von 6 % bei perfekter zeitlichen und räumlichen Überlappung der beiden Laserpulse. Auch die Verwendung von ^{13}CO zeigte nicht die erwartete Abnahme des energetischen Offsets um 2.2 %.
All dies deutet darauf hin, dass die Photodesorption aus einer einzigen adsorbierten Spezies heraus resultiert und der zusätzliche Energietransfer erst im Laufe des komplexen Mechanismus stattfindet.
Anhand der von Niklas Thoben berechneten Potentialkurven wurde versucht die experimentellen Daten mit den Modellen nach MGR und Antoniewicz zu erklären. Dabei zeigten die herkömmlichen, eindimensionalen Modelle jedoch keine Möglichkeit die experimentellen Befunde in Gänze zu beschreiben. Gegebenenfalls könnten mehrdimensionale Potentialverläufe die Bimodalität und schmalere Flugzeitverteilungen erklären und damit weitere Einblicke in den Desorptionsmechanismus geben. Rechnungen hierzu liegen allerdings bislang noch nicht vor.

Die Präparation der GaAs(100)-Oberfläche für die Experimente zur Summenfrequenzerzeugung gestaltete sich als problematisch. So war es aufgrund des starken Temperaturgradienten auf der Kristalloberfläche nicht möglich die gewünschte (4x6)-Rekonstruktion zu erzeugen. Stattdessen wurde eine (1x1)-Struktur erhalten, die dann als Basis für die Adsorption von Ammoniak diente. Dabei zeigte sich ein Doppelpeak bei etwa 3365 cm^{-1} und 3377 cm^{-1}, wel-

cher der antisymmetrischen Streckschwingung zugeordnet werden konnte. Weiterhin wurden Spektren mit zunehmender Ammoniakdosierung aufgenommen, die auf unterschiedliche Weise gefittet wurden. Eine Monolage an Ammoniak konnte so allerdings nicht beobachtet werden. Vielmehr wurde eine Kristallstruktur mit zunehmender Schichtdicke erhalten. Anhand der größer werdenden Phasenverschiebung zum nichtresonanten Hintergrund der GaAs-Oberfläche konnte mit Hilfe von geometrischen Überlegungen eine NH_3-Schichtdicke von etwa 400 nm abgeschätzt werden. Bei einer Dicke von 0.5 nm pro Ammoniaklage ergaben sich so etwa 800 Schichten, was sich mit den aus Partialdrücken und Dosierdauern berechneten 796.2 L deckte.
Theoretische Überlegungen zur Berechnung der Laserintensität an der Grenzfläche NH_3-Luft deuteten darauf hin, dass das Summenfrequenzsignal nicht ausschließlich an dieser Grenzfläche erzeugt wird.
Die anschließenden Untersuchungen bei unterschiedlichen Polarisationskombinationen lieferten keine weiteren Einblicke in die genaue Orientierung der Ammoniakmoleküle. Generell kann das Auftreten eines Doppelpeaks wohl nicht auf eine Zuordnung zu einzelnen Molekülen in der Kristallstruktur zurückgeführt werden. Stattdessen zeigen gruppentheoretische Betrachtungen, dass symmetriebedingt eine Aufspaltung der Mode aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen resultiert.

Bei den Experimenten zur Summenfrequenzerzeugung von NO auf Pt(111) zeigte sich zunächst eine Absorptionsbande bei 1720 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1709 cm^{-1}, die der Vibration von NO Molekülen auf top-Plätzen zugeordnet werden konnte. Infolge von Desorptionsprozessen stellten sich je nach Partialdruck an Stickstoffmonoxid unterschiedliche Gleichgewichtsbedeckungen bei Raumtemperatur ein. Genauere Untersuchungen ergaben dabei, dass zuerst die Bande der Schulter bei 1709 cm^{-1} auftritt und es erst bei hohen Bedeckungen zur Ausbildung des primären Peaks bei 1720 cm^{-1} kommt.
Analoge Experimente bei einer Oberflächentemperatur von 100 K führten ebenfalls zuerst zur Ausbildung der energetisch niedrigeren Bande. Selbst bei höheren Partialdrücken an Stickstoffmonoxid zeigte sich jedoch kein signifikanter Zuwachs der anderen Bande. Erst bei Erhöhung der Kristalltemperatur kam es schließlich zu einer deutlichen Steigerung der Signalintensität.
Erklärungsansätze beruhten dabei größtenteils auf der Wechselwirkung zu Molekülen auf anderen Adsorptionsplätzen, da die Adsorption auf hcp-Plätzen hauptsächlich erst unterhalb von 180 K stattfindet. Ein Konsens mit allen in der Literatur befindlichen Experimenten konnte dabei allerdings nicht erreicht werden. Weitere Experimente wären daher hilfreich, um einen Aufschluss zur exakten Beschreibung der auftretenden Phänomene zu

geben.

Literatur

[1] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Spektrum, **2004**, ISBN: 978-3-662-45684-2.

[2] F. Neufingerl, O. Urban, M. Viehauer, *Chemie 1: Allgemeine und anorganische Chemie*, Jugend Volk, **2006**, S. 47, ISBN: 3-7100-1184-1.

[3] J. Ready, *Effects of High-Power Laser Radiation*, Academic Press, New York, **1971**, ISBN: 9780323149914.

[4] C. Bartosch, N. Gluck, W. Ho, Z. Ying, "Laser-Surface-Adsorbate Interactions: Thermal versus Photoelectronic Excitation of $Mo(co)_6$ on Si(111)", *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 1425, DOI 10.1103/PhysRevLett.57.1425.

[5] P. Saalfrank, "Stochastic wave packet vs. direct density matrix solution of Liouville-von Neumann equations for photodesorption problems", *Chem. Phys.* **1996**, *211*, 265–276, DOI 10.1016/0301-0104(96)00178-4.

[6] K. Nakagami, Y. Ohtsuki, Y. Fujimura, "Hybrid quantum control of photodesorption of NO from a metal surface", *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 91–98, DOI 10.1016/S0009-2614(02)00770-4.

[7] D. Burgess Jr., R. Cavanagh, D. King, "Laser-induced desorption: Thermal and non-thermal pathways", *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, DOI 10.1063/1.454442.

[8] F. Zimmermann, W. Ho, "State resolved studies of photochemical dynamics at surfaces", *Surf. Sc. R.* **1995**, *22*, 127–147, DOI 10.1016/0167-5729(96)80001-X.

[9] K. Fukutani, A. Peremans, K. Mase, Y. Murata, "Photodesorption of NO from Pt(001) at lambda =193, 248, and 352 nm", *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 4007–4010, DOI 10.1103/PhysRevB.47.4007.

[10] L. Richter, S. Buntin, D. King, R. Cavanagh, "Surface-state-mediated photochemistry: Laser-induced desorption of NO from Si(111)", *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, DOI 10.1103/PhysRevLett.65.1957.

[11] D. Menzel, R. Gomer, "Desorption from Metal Surfaces by Low-Energy Electrons", *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3311, DOI 10.1063/1.1725730.

[12] P. Antoniewicz, "Model for electron- and photon-stimulated desorption", *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 3811, DOI 10.1103/PhysRevB.21.3811.

[13] F. Zimmermann, W. Ho, "Velocity distributions of photochemically desorbed molecules", *J. Chern. Phys.* **1994**, *100*, 7700, DOI 10.1063/1.466864.

[14] H. Dai, W. Ho, *Laser Spectroscopy And Photochemistry On Metal Surfaces*, World Scientific, **1995**, ISBN: 978-3-11-017770-1.

[15] J. Gadzuk, L. Richter, S. Buntin, D. King, R. Cavanagh, "Laser-excited hot-electron induced desorption: A theoretical model applied to NO/Pt(111)", *Surf. Sci.* **1990**, *235*, 317–333, DOI 10.1016/0039-6028(90)90807-K.

[16] G. Comsa, R. David, "Dynamical parameters of desorbing molecules", *Surf. Sci. R.* **1985**, *5*, 145–198, DOI 10.1016/0167-5729(85)90009-3.

[17] K. Finger, P. Saalfrank, "Vibrationally excited products after the photodesorption of NO from Pt(111): a two-mode open-system density matrix approach", *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 291–299, DOI 10.1016/S0009-2614(97)00189-9.

[18] W. Nessler, K. Bornscheuer, T. Hertel, E. Hasselbrink, "Internal quantum state distributions of NH_3 photodesorbed from Cu(111) at 6.4 eV", *Chem. Phys.* **1996**, *205*, 205–219, DOI 10.1016/0301-0104(95)00382-7.

[19] A. G. Lambert, P. B. Davies, D. J. Neivandt, "Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: A tutorial review", *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, *40*, 103–145, DOI 10.1081/asr-200038326.

[20] A. von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, ARTECH HOUSE INC, **1995**, ISBN: 1580531237.

[21] P. Franken, A. Hill, C. Peters, G. Weinreich, "Generation of Optical Harmonics", *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118, DOI 10.1103/PhysRevLett.7.118.

[22] Y. R. Shen, "Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation", *Nature* **1989**, *337*, 519, DOI 10.1038/337519a0.

[23] A. Morita, *Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy, Bd. 97*, Springer-Verlag, **2018**, ISBN: 978-981-13-1606-7.

[24] A. Le Rille, A. Tadjeddine, W. Zheng, A. Peremans, "Vibrational spectroscopy of a Au(hkl)-electrolyte interface by in situ visible-infrared difference frequency generation", *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *271*, 95–100, DOI 10.1016/S0009-2614(97)00422-3.

[25] J. Hunt, P. Guyot-Sionnest, Y. Shen, "Observation of C-H stretch vibrations of monolayers of molecules optical sum-frequency generation", *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 189–192, DOI 10.1016/0009-2614(87)87049-5.

[26] Y. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, **1984**, S. 171, ISBN: 0471889989.

[27] C. Bain, "Sum-frequency Vibrational Spectroscopy of the Solid/Liquid Interface", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1281–1296, DOI 10.1039/FT9959101281.

[28] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*, Springer-Verlag, **2014**, ISBN: 978-3-8348-1335-0.

[29] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, **1994**, ISBN: 0-8493-0475-X.

[30] T. Lüth, *Mikrotechnische Sensoren/Aktoren*, Vorlesung Technische Universität München, **2003**.

[31] D. Alfonso, "Characterization of silicon-silicon bonds on the Si(100) surfaces", *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 2404, DOI 10.1063/1.125028.

[32] S. Healy, C. Filippi, P. Kratzer, E. Penev, M. Scheffler, "Role of Electronic Correlation in the Si(100) Reconstruction: A Quantum Monte Carlo Study", *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 016105, DOI 10.1103/PhysRevLett.87.016105.

[33] R. Wolkow, "Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature", *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2636, DOI 10.1103/PhysRevLett.68.2636.

[34] A. Ramstad, G. Brocks, P. Kelly, "Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction", *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 14504, DOI 10.1103/PhysRevB.51.14504.

[35] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2007**, ISBN: 978-3-11-017770-1.

[36] G. Herzberg, *MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR-STRUCTURE*, Robert E. Krieger Publishing Company, **1989**, ISBN: 0-89464-268-5(v.1).

[37] K. Laß, X. Han, E. Hasselbrink, "The surprisingly short vibrational lifetime of the internal stretch of CO adsorbed on Si(100)", *J. Chem. Phys* **2005**, *123*, 051102, DOI 10.1063/1.1993550.

[38] Y. Bu, M. Lin, "Interaction of CO with silicon single-crystal surfaces studied by HREELS, UPS and TPD", *Surf. Sci.* **1993**, *298*, 94–100, DOI 10.1016/0039-6028(93)90084-W.

[39] S. Sakong, P. Kratzer, X. Han, K. Laß, O. Weingart, E. Hasselbrink, "Density-functional theory study of vibrational relaxation of CO stretching excitation on Si(100)", *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 174702, DOI 10.1063/1.2993254.

[40] R. Young, A. Kyle, W. Ho, "Photodesorption of CO from Si(100)-2X1: wavelength and intensity dependence", *Surf. Sci.* **1995**, *336*, 85–92, DOI 10.1016/0039-6028(95)00112-3.

[41] M. McCluskey, E. Haller, *Dopants and Defects in Semiconductors*, CRC Press, **2018**, ISBN: 9781138035195.

[42] P. Drahten, W. Ranke, K. Jacobi, "Composition and structure of differently prepared GaAs(100) surfaces studied by LEED and AES", *Surf. Sci.* **1978**, *77*, L162–L166.

[43] M. Bugajski, K. Ko, J. Lagowski, H. Gatos, "Native acceptor levels in Ga-rich GaAs", *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 596, DOI 10.1063/1.343114.

[44] X. Zhu, M. Wolf, T. Huett, J. White, "Laser-induced interaction of ammonia with GaAs(100). I. Dissociation and nitridation", *J. Chem. Phys* **1992**, *97*, 5856, DOI 10.1063/1.463745.

[45] G. Fisher, "The electronic structure of two forms of molecular ammonia adsorbed on Pt(111)", *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79*, 452–458, DOI 10.1016/0009-2614(81)85013-0.

[46] F. Reding, D. Hornig, "The Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals. V. Ammonia and Deutero-Ammonia", *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 594, DOI 10.1063/1.1748298.

[47] J. Holt, D. Sadoskas, P. C., "Infrared spectroscopy of the solid phases of ammonia", *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7153, DOI 10.1063/1.1669380.

[48] Z. Zeng, J. Da Silva, H. Deng, W. Li, "Density functional theory study of the energetics, electronic structure, and core-level shifts of NO adsorption on the Pt(111) surface", *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 205413, DOI 10.1103/PhysRevB.79.205413.

[49] M. Matsumoto, K. Fukutani, T. Okano, K. Miyake, H. Shigekawa, H. Kato, H. Okuyama, M. Kawai, "Study of the adsorption structure of NO on Pt(111) by scanning tunneling microscopy and high-resolution electron energy-loss spectroscopy", *Surf. Sci.* **2000**, *454*, 101–105, DOI 10.1016/S0039-6028(00)00266-1.

[50] M. Matsumoto, N. Tatsumi, K. Fukutani, T. Okano, "Dynamical low-energy electron diffraction analysis of the structure of nitric oxide on Pt(111)", *Surf. Sci.* **2002**, *513*, 485–500, DOI 10.1016/S0039-6028(02)01846-0.

[51] Balzers, "Betriebsanleitung", *Quadrupol Analysator QMA 140* **1973**.

[52] D. Aspnes, A. Studna, "Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV", *Phys. Rev. B* **1985**, *27*, 985, DOI doi.org/10.1103/PhysRevB.27.985.

[53] A. Nilekar, J. Greeley, M. Mavrikakis, “A Simple Rule of Thumb for Diffusion on Transition-Metal Surfaces”, *Angem. Chem.* **2006**, *118*, 7204–7207, DOI 10.1002/ange.200602223.

[54] D. Hu, W. Ho, X. Chen, W. Wang, S. Godhard III, “Nonthermally Accessible Phase for CO on the Si(100) Surface”, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1178, DOI 10.1103/PhysRevLett.78.1178.

[55] N. Thoben, “Theoretische Untersuchungen zur Photodesorption von CO auf Si(100)”, *Masterarbeit* **2019**.

[56] I. Mehdaoui, D. Kröner, M. Pykavy, H. Freund, T. klüner, “Photo-induced desorption of NO from NiO(100): calculation of the four-dimensional potential energy surfaces and systematic wave packet studies”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1584–1592, DOI 10.1039/B512778E.

[57] O. S. Binbrek, A. Anderson, “Raman spectra of molecular crystals. Ammonia and 3-deutero-ammonia”, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *15*, 421–427, DOI 10.1016/0009-2614(72)80205-7.

[58] I. Olovsson, D. Templeton, “X-ray Study of Solid Ammonia”, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 832–836, DOI 0.1107/S0365110X59002420.

[59] R. van Hardeveld, R. van Santen, J. Niemantsverdriet, “The adsorption of NH3 on Rh(111)”, *Surf. Sci.* **1996**, *369*, 23–35.

[60] A. Rakic, M. Majewski, “Modeling the optical dielectric function of GaAs and AlAs: Extension of Adachi’s model”, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 5909, DOI 10.1063/1.363586.

[61] G. Hale, R. Querry, “Optical Constants of Water in the 200 nm to 200 µm Wavelength Region”, *Applied Optics* **1973**, *12*, 555–563, DOI 10.1364/AO.12.000555.

[62] D. Kovacs, J. Winter, S. Meyer, W. Wucher, D. Diesing, “Photo and particle induced transport of excited carriers in thin film tunnel junctions”, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 235408, DOI 10.1103/PhysRevB.76.235408.

[63] M. Linke, M. Hille, M. Lackner, L. Schumacher, S. Schlücker, E. Hasselbrink, “Plasmonic Effects of Au Nanoparticles on the Vibrational Sum Frequency Spectrum of 4-Nitrothiophenol”, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24234–24242, DOI 10.1021/acs.jpcc.9b05207.

[64] J. Reed, P. Harris, “Neutron Diffraction Study of Solid Deuteroammonia”, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1730, DOI 10.1063/1.1732137.

[65] W. Zeng, A. Anderson, "Lattice Dynamics of Ammonia", *Phys. Stat. Sol.* **1990**, *162*, 111, DOI 10.1002/pssb.2221620107.

[66] U. Metka, M. Schweitzer, H. Volpp, J. Wolfrum, J. Warnatz, "In-Situ Detection of NO Chemisorbed on Platinum Using Infrared-Visible Sum-Frequency Generation (SFG)", *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2000**, *214*, 865–888, DOI 10.1524/zpch.2000.214.6.865.

[67] M. VanHove, W. Weinberg, C. Chan, *Low-energy electron diffraction, experiment, theory, and surface structure determination*, Springer, **1986**, ISBN: 978-3-642-82721-1.

[68] E. Backus, A. Eichler, A. Kleyn, M. Bonn, "Real-Time Observation of Molecular Motion on a Surface", *Science* **2005**, *310*, 1790–1793, DOI 10.1126/science.1120693.

[69] M. Bartram, R. Windham, B. Koel, "The molecular adsorption of nitrogen dioxide on Pt(111) studied by temperature programmed desorption and vibrational spectroscopy", *Surf. Sci.* **1987**, *184*, 57–74, DOI 10.1016/S0039-6028(87)80272-8.

[70] K. Jacobi, K. Bedürftig, Y. Wang, G. Ertl, "From monomers to ice – new vibrational characteristics of H2O adsorbed on Pt(1 1 1)", *Surf. Sci.* **2001**, *472*, 9–20, DOI 10.1016/S0039-6028(00)00932-8.

[71] J. Gland, B. Sexton, "Nitric oxide adsorption on the Pt(111) surface", *Surf. Sci.* **1980**, *94*, 355–368, DOI 10.1016/0039-6028(80)90012-6.

[72] R. Gorte, L. Schmidt, "Interactions between NO and CO on Pt(111)", *Surf. Sci.* **1981**, *111*, 260–278, DOI 10.1016/0039-6028(80)90708-6.

[73] B. Persson, R. Ryberg, "Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction", *Phys. Rev. B* **1981**, *24*, 6954, DOI 10.1103/PhysRevB.24.6954.

[74] B. Persson, R. Ryberg, "Collective vibrational modes in isotopic mixtures of CO adsorbed on Cu (100)", *Solid State Commun.* **1980**, *36*, 613–617, DOI 10.1016/0038-1098(80)90098-8.

[75] B. Persson, R. Ryberg, "Vibrational line shapes of low-frequency adsorbate modes: CO on Pt(111)", *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 10273, DOI 10.1103/PhysRevB.40.10273.