
Nichtgleichgewichtsdynamik im Gittersystem ultradünner Bleifilme auf Si(111)

Der
Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen
vorgelegte

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Tobias Witte

aus
Düsseldorf

Tag der Disputation: 27.09.2022

Gutachter:
Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen
Prof. Dr. Sascha Schäfer

Gutachter Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen
Prof. Dr. Sascha Schäfer

Vorsitzender der Prüfungskommission Prof. Dr. Peter Kratzer
Mitglied der Prüfungskommission Prof. Dr. Uwe Bovensiepen

Tag der Einreichung 01.02.2022
Tag der Disputation 27.09.2022

Hiermit erkläre ich, Tobias Witte, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen worden sind, als solche kenntlich gemacht und diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt habe.

(Tobias Witte)
Duisburg, den 01.02.2022

Für Marie

When limiting the size of condensed matter to just a few atoms in a particular spatial direction, distinct so-called *quantum size effects* can be observed. Adsorbate films of just a few monolayers in thickness show pronounced electronic *quantum well states* impacting the physical properties like the electron-phonon coupling. When photo-exciting a simple metal-semiconductor heterostructure with an ultrashort fs-laserpulse, the energy is mainly deposited in the electronic system and subsequently transferred to the phonon system via electron-phonon coupling. Consequently, this coupling strength is of great interest when researching non-equilibrium dynamics, as it describes the underlying time scales on which both electronic and phononic subsystems equilibrate with each other. In case of few monolayer thin lead films on a silicon(111) substrate this energy transfer is thought to be very fast, as lead itself exhibits a strong coupling constant explaining its superconductivity below $T_C \approx 7.2$ K.

So far, there has been extensive experimental and theoretical studies on the non-equilibrium dynamics regarding the electronic system of Pb/Si(111) films, but research regarding the lattice dynamics is scarce. This thesis focuses on the dynamics of the lattice system after optical excitation using time resolved reflection high energy electron diffraction (tr-RHEED), where the temporal evolution of the phonon system is described using the *Debye-Waller factor*.

The lattice excitation time constants of Pb/Si(111) films with thicknesses of 4 – 15 ML are determined to $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle \approx 4$ ps, which is significantly slower than the electron system's recovery time constant of approximately 1 ps. Furthermore, no clear variation of τ_{exc} with respect to the film thickness was observed, contrary to a predicted alternating behavior between even and odd numbered lead layers. On longer time scales, i.e. a few hundred picoseconds, the energy is dissipated to the substrate by means of phonon transmission across the surface boundary. The system's recovery to the initial state before excitation is described with a thermal boundary conductance σ_{TBC} , where no finite size effects down to 4 ML thin films were observed.

The findings regarding the initial dynamics add to theoretical explanations of a non-equilibrium in the phonon system, where predominantly high frequency phonon modes are populated. This in turn is underestimated by the Debye-Waller factor due to the inverse proportionality of the mean squared displacement $\langle u^2 \rangle$ to the phonon frequency ω . It is concluded that this non-equilibrium in the phonon system persists for several picoseconds. While the recovery to ground state is described with a thermal boundary conductance following bulk expectations, fluence dependent measurements indicate further non-thermal distributions in the phonon system on even longer time scales, ranging to a few 10 ps.

Overall these experimental results emphasize theoretical statements that the perturbation of the electron system can lead to non-thermal distributions in the electronic and phononic subsystems for several picoseconds. Thus, widely used model assumptions of thermal distributions in the corresponding subsystems are violated, requiring more advanced model descriptions to predict transient behavior after initial (optical) excitation.

Zusammenfassung

Wird ein Festkörper räumlich auf wenige Atome eingeschränkt, kommt es zu sogenannten *Quantum-Size-Effekten*. In wenige Monolagen dünnen Filme entstehen senkrecht zur Oberfläche ausgeprägte Quantentrogzustände, die verschiedene physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise die Elektron-Phonon-Kopplung, beeinflussen. Diese Größe ist vor allem für den transienten Energieaustausch zwischen Elektronen- und Phononensystem nach Erzeugung eines Nichtgleichgewichts durch einen ultrakurzen fs-Laserpuls von Interesse. Für wenige Monolagen dünne Bleifilme auf einem Silizium(111)-Substrat wird durch die starke Elektron-Phonon-Kopplungskonstante von Blei, die auch dessen Supraleitung unterhalb $T_C \approx 7.2$ K ein schneller Energietransfer auf einer Zeitskala von $\lesssim 1$ ps erwartet.

Bisher wurde das Pb/Si(111)-System experimentell und theoretisch hinsichtlich der elektronischen Zustände untersucht, während kaum transiente Informationen über das Gittersystem vorliegen. Diese Arbeit beschäftigt sich daher mit der Dynamik im Gittersystem nach optischer Anregung mithilfe von Beugung hochenergetischer Elektronen im streifenden Einfall (tr-RHEED). Hier wird die zeitliche Entwicklung der Phononenanregung durch den *Debye-Waller-Faktor* verfolgt.

Die Anreizeitkonstante des Gittersystems der Pb/Si(111)-Filme mit Schichtdicken im Bereich von 4 – 15 ML wurden zu $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle \approx 4$ ps bestimmt, welches deutlich langsamer als die Abkühlzeitkonstante von etwa 1 ps des Elektronensystems ist. Zusätzlich konnte, entgegen bisheriger erwarteter Einflüsse der Quantentrogzustände, kein eindeutig verschiedenes Verhalten von τ_{exc} für gerade oder ungerade Schichtdicken nachgewiesen werden. Die Rückkehr in den Grundzustand wird mit Phononentransmission über die Film-Substrat-Grenzfläche mit Zeitkonstanten weniger 100 ps beschrieben. Bis hin zu den dünnsten Bleifilmen mit nur 4 atomaren Lagen Dicke wurde eine Proportionalität der Abkühlzeitkonstante τ_{rec} zu der Schichtdicke der Filme beobachtet. Damit zeigt die geringe Schichtdicke keinen Einfluss auf den Wärmetransport über die Grenzfläche.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zur initialen Gitteranregung ergänzen die theoretische Beschreibung eines Nichtgleichgewichts im Phononensystem, nach der vorwiegend hochfrequente Gitterschwingungen besetzt werden. Durch den invers proportionalen Zusammenhang der mittleren quadratischen Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ zur Phononenfrequenz ω wird der Energieinhalt im Phononensystem durch den Debye-Waller-Faktor effektiv unterschätzt. Qualitativ wird aus den Ergebnissen dieser Arbeit unter Hinzunahme weiterer komplementärer Ergebnisse geschlossen, dass das Nichtgleichgewicht im Phononensystem mehrere Pikosekunden anhält. Fluenzabhängige Untersuchungen des Wärmetransports über die Grenzfläche zeigten zusätzliche Hinweise auf ein anhaltendes Nichtgleichgewicht im Phononensystem bis hin zu wenigen 10 ps.

Insgesamt betonen die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit die theoretischen Vorhersagen, dass die Störung des Elektronensystems zu nicht-thermischen Besetzungen in sowohl Elektronen- als auch Phononensystem für mehrere Pikosekunden führen können. Hieraus folgt, dass die häufig verwendete Annahme thermischer Verteilungsfunktionen in den Subsystemen auch für längere Zeiten verletzt ist. Entsprechend werden ausführlichere Modelle zur Beschreibung des transienten Verhaltens nach initialer (optischer) Anregung benötigt.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	v
Zusammenfassung	vii
1. Einleitung	1
2. Charakterisierung der Gitterdynamik	5
2.1. Elektronenbeugung an Kristallen und deren Oberfläche	5
2.1.1. Der Strukturfaktor	7
2.1.2. Gitterfaktor und der reziproke Raum	8
2.1.3. $G(S)$ -Analyse und Wachstumsoszillationen	11
2.1.4. Debye-Waller-Faktor	13
2.1.5. Dynamische Effekte	17
2.2. Elektron-Phonon-Wechselwirkung	18
2.2.1. Erzeugung eines thermischen Nichtgleichgewichts	19
2.2.2. Das Zwei-Temperatur-Modell	20
2.3. Wärmetransport über eine Grenzfläche	22
3. Materialsystem	25
3.1. Substratmaterial: Silizium	25
3.2. Blei	27
3.2.1. Filmwachstum von Blei auf Si(111)	27
3.2.2. Quantum-Size-Effekte in dünnen Bleischichten	28
4. Experimentelle Details	31
4.1. SPA-LEED	32
4.1.1. Experimenteller Aufbau	32
4.1.2. Datenerfassung und Datenanalyse	34
4.2. Time-Resolved Reflection High Energy Electron Diffraction	36
4.2.1. Optischer Aufbau des tr-RHEED	37
4.2.2. Aufbau der Vakuumanlage des tr-RHEED	38
4.2.3. Zeitauflösung	39
4.2.4. Datenerfassung und Messmodi	40
4.2.5. Bestimmung der Beugungsgeometrie	41
4.2.6. Extraktion der transienten Intensität aus tr-RHEED Beugungsbildern	42
4.2.7. Beschreibung der transienten Intensität	43
4.2.8. Bestimmung der eingestrahelten Fluenz	45
5. Strukturelle Untersuchung im Gleichgewicht	47
5.1. Präparation und Bestimmung der Schichtdicke	47
5.1.1. Wachstumsoszillationen und Schichtdickenbestimmung	49

5.2.	Oberfläche der Pb-Filme	49
5.2.1.	Moiré-Effekt bei dünnen Bleifilmen	53
5.3.	Untersuchung des Lagenabstandes	55
5.3.1.	Analyse der Wachstumsoszillationen	58
6.	Elektron-Phonon-Kopplung: Initiale Dynamik nach Anregung	61
6.1.	Reflexprofilanalyse	61
6.1.1.	Residuum-Analyse	65
6.2.	Temperaturabhängigkeit	66
6.3.	Schichtdickenabhängigkeit	69
6.3.1.	Untersuchung von Pb Inseln	70
6.4.	Fluenzabhängigkeit	74
6.5.	Diskussion der Ergebnisse	78
6.5.1.	Zusammenfassung der Beobachtungen	78
6.5.2.	Einordnung der Ergebnisse zu weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen	79
6.5.3.	Bewertung der Ergebnisse im Rahmen des TTM	81
6.5.4.	Nichtgleichgewicht im Elektronen- und Phononensystem	84
7.	Wärmeleitfähigkeit der Pb/Si-Grenzfläche: Rückkehr in den Grundzustand	91
7.1.	Untersuchung der transienten Temperatur	91
7.2.	Die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche	95
7.2.1.	Diskussion des Zwischenergebnisses	96
7.3.	Fluenzabhängigkeit der Rückkehr in den Grundzustand	98
7.3.1.	Diskussion der Fluenzabhängigkeit	100
8.	Schlusswort und Ausblick	105
A.	Laborautomation	109
A.1.	Infrastruktur	109
A.2.	Konzept – SCADA System	110
A.2.1.	Tango Controls	111
A.2.2.	Geräteserver	112
A.2.3.	Überwachung und Logging	112
A.2.4.	Verfügbarkeit des Kontrollsystems	113
A.3.	Konzept Mess-Software	113
A.3.1.	Schichtenarchitektur	114
A.3.2.	Persistenz von Messdaten	114
A.3.3.	Datenformat – der NetCDF Standard	116
A.3.4.	Einschub Datensicherung und Ausfallsicherheit	117
	Literaturverzeichnis	119
	Danksagung	131

Einleitung

Die Untersuchung von Festkörpern und deren Oberfläche ist eines der Kerngebiete der Physik und fester Bestandteil aktueller Forschung. Typischerweise mit der immer weiterführenden Miniaturisierung von Transistoren, und damit folgend von Computerprozessoren, begründet, gewinnen physikalische Effekte durch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen an (technologischer) Relevanz. Insbesondere dann, wenn die Strukturgrößen nur noch einige wenige Atome erreichen, sind größenbedingte quantenmechanische Einflüsse – sogenannte *Quantum-Size-Effekte* – auf physikalische Größen wie der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten. Entsprechend der einführenden Bemerkung zum *Moore'schen Gesetz* gibt es zahlreiche anwendungsbezogene Forschungsarbeiten. Von diesen abgegrenzt ist diese Arbeit der Grundlagenforschung, das heißt ohne explizite Aussicht auf eine Anwendung, zuzuordnen (vgl. Definition der *Organisation for Economic Co-operation and Development – OECD* im *Frascati Manual* [111]). Vielmehr begründet in der beinahe philosophischen Neugier über die Wechselwirkung von (Quasi-)Teilchen und dem Einfluss dünner Schichten, wird in dieser Arbeit die Wechselwirkung zwischen *Elektronen* und Gitterschwingungen, den sogenannten *Phononen*, untersucht.

Schon im *thermischen Gleichgewicht* sind durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung spannende Phänomene begründet, das wohl Bekannteste ist die *Supraleitung*. J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer erklärten das Phänomen eines verschwindenden elektrischen Widerstands unterhalb einer kritischen Temperatur damit, dass Elektronen im Austausch mit Phononen zu sogenannten *Cooper-Paaren* gebunden werden können [9]. Da diese keine Fermionen mehr sind und nicht mehr die dem Pauli-Prinzip unterliegen [115], können alle Quasiteilchen im Grundzustand kondensieren. Für diese Arbeit zur entsprechend benannten *BCS Theorie* wurden sie 1972 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet [10].

Über die Untersuchungen im thermischen Gleichgewicht hinaus hat sich in den letzten Jahren die Untersuchung von dynamischen, transienten Eigenschaften im Nichtgleichgewicht rasant entwickelt. Ausschlaggebend hierfür sind die Entwicklungen in der Ultrakurzpuls-Lasertechnologie, die die für zeitaufgelöste Untersuchungen relevante Zeitskala im Femtosekundenbereich (10^{-15} s) experimentell zugänglich machen. „*For their method of generating high-intensity, ultra-short optical pulses*“ wurden G. Mourou und D. Strickland im Jahr 2018 entsprechend mit dem Nobelpreis gewürdigt [6, 144]. Aufbauend auf dieser Methode zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse entstanden unter anderem mit dem Anrege-Abfrage-Prinzip – einer stroboskopartigen Messmethode zur Umgehung des Problems der begrenzten Zeitauflösung verfügbarer (bildgebender) Sensoren – zahlreiche neue Messmethoden zur zeitaufgelösten Untersuchung von dynamischen Effekten.

Eine solche Anrege-Abfrage-Methode wird in dieser Arbeit eingesetzt, um die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen nach Störung des Elektronensystems durch einen ultrakurzen optischen Laserpuls zu untersuchen. Diese Störung beziehungsweise Anregung des Elektronensystems wird vorwiegend durch die sogenannte *Elektron-Phonon-Kopplung* an das Gittersystem

unter Erzeugung von Phononen abgegeben, welches sich wiederum durch zeitaufgelöste Beobachtung der Oberflächenatome verfolgen lässt. Es stellt sich die Frage, welchen Einfluss hier Quantum-Size-Effekte haben, wenn Filme mit nur wenigen atomaren Lagen Dicke untersucht werden. Als Modellsystem wird hierfür Blei gewählt. Es lässt sich bei tiefkalten Temperaturen $T < 100$ K epitaktisch herstellen [14] und ist bekannt für ausgeprägte Quantum-Size-Effekte, wie beispielsweise schichtdickenabhängiger Oberflächenenergien oder Quantentrogzuständen (engl. *Quantum Well States – QWS*) im Elektronensystem [22]. Bisherige Untersuchungen des Elektronensystems [79, 124] und zugehörige theoretische Berechnungen [92] liefern hierbei bisher eine einseitige Perspektive auf die Wechselwirkung von Elektronen- und Phononensystem. Diese Arbeit liefert daher durch die transiente Untersuchung des Gittersystems komplementäre Erkenntnisse über die Elektron-Phonon-Kopplung dünner (Blei-)Filme aus der Perspektive des atomaren Gitters.

Neben der zeitlichen Auflösung in der Größenordnung der Periodendauer von Gitterschwingungen ($\mathcal{T}_{\text{Phonon}} \approx 1$ ps) ist auch die räumliche Auflösung von atomaren Abständen relevant. Hier hat sich die Verwendung von streuenden beziehungsweise beugenden Methoden etabliert. Zur Untersuchung des Festkörpers mit streuenden Methoden wird eine Sonde benötigt, die eine hinreichend große Wechselwirkung mit diesem besitzt. Außerdem muss die Wellenlänge des streuenden Teilchens beziehungsweise der streuenden Welle in der Größenordnung der atomaren Abstände, also wenige Å ($= 10^{-10}$ m), liegen. Das sind zum einen Röntgenphotonen und zum anderen Teilchen wie Elektronen oder Neutronen (eine quantitative Beschreibung der *De-Broglie-Wellenlänge* folgt in Kapitel 2.1).

Die Beugung mit Röntgenphotonen (Röntgenbeugung, engl. *X-Ray Diffraction – XRD*) hat den klaren Vorteil, dass die Wechselwirkung zwischen Röntgenphotonen und den Gitteratomen sehr klein ist und das Streueignis als *elastisch* beschrieben werden kann. Daraus folgt, dass die Beugungsbilder im Rahmen der kinematischen Näherung (siehe Kapitel 2.1) beschreibbar sind. Durch den kleinen Streuquerschnitt ist es in der Röntgenbeugung allerdings eine große Herausforderung, dünne Filme auf beliebigen Substraten oder deren Oberfläche untersuchen zu können (mittlere freie Weglänge typischer Röntgenphotonen von einigen cm) [125, 108, 50]. Außerdem ist die Erzeugung insbesondere von ultrakurzen Röntgenphotonenpulsen sehr aufwendig und wird derzeit vorwiegend in Großanlagen weniger Forschungszentren, wie dem *Stanford Linear Accelerator Center (SLAC)*, umgesetzt [129, 16]. Durch die Fortschritte bei der Erzeugung ultrakurzer Laserpulse und der Verwendung hoher Harmonischer (engl. *High Harmonic Generation – HHG*) [90], wird der extrem ultraviolette (EUV) Bereich bis hin zu harten Röntgenphotonen für die Untersuchung mit „Tabletop“-Aufbauten in Laboren außerhalb von Großeinrichtungen verfügbar [121, 129].

Einfacher ist dagegen die Erzeugung von Elektronen. Eine Vielzahl von kommerziell verfügbaren Elektronenquellen basieren auf einfacher thermischer Glühemission. Unter Verwendung des photoelektrischen Effekts lassen sich auch ultrakurze Elektronenpulse direkt aus einem fs-Laserpuls erzeugen [107, 34, 75]. Durch die vergleichsweise starke Wechselwirkung der beugenden Elektronen mit den Gitteratomen sind Elektronen ideal für oberflächenempfindliche Untersuchungen von Festkörpern geeignet. Ein Nachteil der Elektronenbeugung besteht allerdings darin, dass eben durch die starke Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter inelastische Streuprozesse nicht vernachlässigbar sind. Die Beugung von Elektronen ist damit nur näherungsweise elastisch und die Beugungsbilder lassen sich im Rahmen der kinematischen Approximation nicht vollständig beschreiben. Dennoch bietet die Elektronenbeugung unmittelbaren Zugang zu der Dynamik des Gitters an der Festkörperoberfläche und ist daher die verwendete Messmethode in dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt unterteilt: Zunächst werden im folgenden Kapitel 2 die grundlegenden theoretischen Beschreibungen für die spätere Anwendung zusammengefasst. Hier wird neben der Elektronenbeugung auf die Elektron-Phonon-Kopplung und den für die Rückkehr in den Grundzustand notwendigen Wärmetransport über eine Film-Substrat-Grenzfläche eingegangen. In Kapitel 3 wird das gewählte Materialsystem von Blei auf Silizium beschrieben. Hier wird außerdem der bisherige Stand der Forschung zu diesem System aufgeführt. Die experimentellen Aufbauten und Details zu den experimentellen Methoden sind in Kapitel 4 erläutert. In dieser Arbeit wird für die Untersuchung im thermischen Gleichgewicht auf die Beugung mit niederenergetischen Elektronen (engl. *Low Energy Electron Diffraction – LEED*) zurückgegriffen; für die zeitaufgelösten Messungen auf die Beugung mit hochenergetischen Elektronen unter streifendem Einfall (engl. *Reflection High Energy Electron Diffraction – RHEED*). Bevor es um die zeitaufgelösten Messungen geht, wird in Kapitel 5 die Präparation der Bleifilme vorgestellt und deren Oberfläche strukturell charakterisiert. In Kapitel 6 werden die ersten zeitaufgelösten Daten dieser Arbeit gezeigt. Hier wird auf die initiale Dynamik nach optischer Anregung durch Untersuchung der transienten Beugungsintensität eingegangen. Die Ergebnisse zur Gitteranregung werden zusammen mit weiteren experimentellen und theoretischen Ergebnissen diskutiert und bilden damit den Schwerpunkt dieser Arbeit. Weiterführend wird in Kapitel 7 die transiente Rückkehr in den Grundzustand im Sinne einer Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche behandelt und diskutiert. Abschluss und Ausblick der Arbeit bildet das Kapitel 8.

Charakterisierung der Gitterdynamik

Wie in der vorangegangenen Einleitung beschrieben wurde in dieser Arbeit die Untersuchung der Oberfläche mittels Elektronenbeugung gewählt. Diese wird in Abschnitt 2.1 eingeführt. Die beobachtete Intensitätsverteilung gebeugter Elektronen wird im Rahmen der kinematischen Approximation behandelt. Neben Struktur- und Gitterfaktor (siehe Abschnitt 2.1.2) wird auch der Debye-Waller-Faktor in Abschnitt 2.1.4 erläutert. Der Debye-Waller-Faktor beschreibt den Einfluss der Gitterschwingungen auf die Beugungsintensität und ist damit von zentraler Bedeutung für die Interpretation der nachfolgenden Daten. Zusätzlich wird in Abschnitt 2.1.5 der Einfluss inelastischer Beugungsprozesse auf die Beugungsintensität beschrieben.

Weiterhin werden in Abschnitt 2.2 grundlegende Überlegungen zur Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen angestellt. Als Ausgangspunkt zur Modellierung transienter Intensitätsverläufe wird das häufig verwendete Zwei-Temperatur-Modell (engl. *Two Temperature Model – TTM*) in Abschnitt 2.2.2 behandelt. Hier wird auch auf Erweiterungen des TTM, wie zum Beispiel das von L. Waldecker *et al.* vorgestellte *Nonthermal Lattice Model – NLM* [153], eingegangen. Im Rahmen dieser Modelle werden später die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert.

Abschluss dieses Kapitels bildet der Abschnitt 2.3, in dem der Wärmetransport aus dem Film in das Substrat beschrieben wird. Über diesen Mechanismus kann die in das Gittersystem eingetragene Energie in das Substrat abgeführt werden und das System somit in den Zustand vor Anregung zurückkehren.

2.1. Elektronenbeugung an Kristallen und deren Oberfläche

Ein Elektron mit einem Impuls \mathbf{p} lässt sich nach L. de Broglie [26] neben der Beschreibung als massebehaftetes Teilchen auch als Welle mit Wellenvektor $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ beschreiben, wobei \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ist. Mit der *Dispersionsrelation*

$$E(\mathbf{p}) = \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2} \quad , \quad m_0: \text{Ruhemasse des Elektrons, } c: \text{Lichtgeschwindigkeit} \quad (2.1)$$

verknüpfte er die Energie eines Teilchens mit der Wellenlänge¹ gemäß

$$\lambda_{\text{rel}}(E) = \frac{hc}{\sqrt{E^2 - m_0^2 c^4}}. \quad (2.2)$$

Die Wellenlänge von Elektronen mit Energien $100 \text{ eV} < E < 30 \text{ keV}$ liegt demnach im Å-Bereich.

¹In dieser Arbeit werden Elektronen mit einer maximalen Energie von $E_{\text{kin}} = 30 \text{ keV}$ verwendet. Die nicht-relativistische Betrachtung $\lambda(E_{\text{kin}}) = h/\sqrt{2mE_{\text{kin}}}$ ergibt eine Wellenlänge von $\lambda(30 \text{ keV}) \approx 0.7 \text{ Å}$ und weicht damit nur 1.4 % vom der relativistischen Wellenlänge gemäß Gleichung 2.2 ab. Von einer relativistischen Betrachtung wird daher abgesehen.

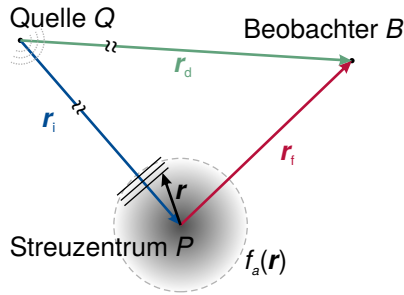


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung eines Streueignisses einer ebenen Welle an einem einzelnen Streuzentrum.

Trifft ein solches Elektron auf ein Atom, wechselwirkt es mit dem Coulombpotential desselben und wird gestreut. Jedes Streuzentrum ist dann Ausgangspunkt einer auslaufenden Kugelwelle. Der Zusammenhang von Phase und Amplitude zwischen ein- und auslaufender Welle lässt sich dabei im Rahmen der Fraunhoferschen Näherung im Fernfeld wie folgt beschreiben [48]. Ist die Elektronenquelle Q hinreichend weit vom Streuzentrum P entfernt, kann die Amplitude des einfallenden Elektrons in der Nähe des Streuzentrums im Sinne einer ebenen Welle

$$A_P = A_0 \exp [i (\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_i + \mathbf{r}) - \omega_0 t)] \quad (2.3)$$

mit Amplitude A_0 , Wellenvektor \mathbf{k}_i und Frequenz $\omega_0 = E_{\text{kin}}/\hbar$ beschrieben werden. Ist auch der Beobachter B weit von der Elektronenquelle entfernt, also $r_f \gg r$, so lässt sich die Amplitude der ausgehenden Kugelwelle am Ort des Beobachters r_f beschreiben als

$$A_B = A_P(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \frac{\exp [i \mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{r}_f - \mathbf{r})]}{|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}|} \quad (2.4)$$

wobei ρ die Streudichte bezeichnet. Unter der Annahme der elastischen Streuung $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ und Integration über das Streuvolumen erhält man

$$A_B = A_0 \exp (i \omega_0 t) \int \rho_a(\mathbf{r}) \exp (-i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.5)$$

Hierfür wurde der Streuvektor $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ definiert. Es lässt sich erkennen, dass die Amplitude die Fouriertransformation \mathcal{F} der Streudichte ist und folglich für die Beugungsintensität gilt:

$$I(\Delta \mathbf{k}) = |A_B|^2 \propto \left| \int \rho(\mathbf{r}) \exp (-i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 = |\mathcal{F}(\rho(\mathbf{r}))|^2 \quad (2.6)$$

Für diese Arbeit ist vor allem die Streuung an *Kristallen* interessant, wodurch die Streudichte ρ konkretisiert werden kann. Ein Kristall bezeichnet einen Festkörper, der eine Struktur mit langreichweitiger Ordnung und Symmetrie aufweist². Er lässt sich durch ein mathematisches Gitter $g(\mathbf{r}) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ beschreiben, wobei an den Gitterpunkten \mathbf{R}_n eine ein- oder mehratomige Basis aufgehängt ist. Für die Gittervektoren \mathbf{R} gilt:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_{1,2,3} \in \mathbb{Z}, \quad (2.7)$$

wobei $\mathbf{a}_{1,2,3}$ linear unabhängig sind und die *Elementarzelle* aufspannen. Das Gitter ist invariant gegenüber Translationen \mathbf{T} entlang der Gittervektoren $\mathbf{a}_{1,2,3}$:

$$\mathbf{T} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3, \quad m_{1,2,3} \in \mathbb{Z}, \quad (2.8)$$

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{T}, \quad \mathbf{R}' \text{ wieder ein Gittervektor.} \quad (2.9)$$

²Ausnahme hiervon bilden *Quasikristalle*. Quasikristalle haben zwar eine langreichweitige Ordnung aber keine Translationssymmetrie. Daher wird die Entstehung diskreter Beugungsreflexe, die nur durch Gitterperiodizitäten entstehen können, als definierendes Kriterium für einen Kristall verwendet [148].

In einem solchen Kristallgitter wird die Streudichte entsprechend der Faltung einer Gitterfunktion g mit einer Streufunktion der Basis ρ_B beschrieben [48]. Für die Beugungsintensität folgt damit weiter

$$I(\Delta\mathbf{k}) \propto |\mathcal{F}(g * f)|^2 = |\mathcal{F}(g)|^2 |\mathcal{F}(\rho_B)|^2. \quad (2.10)$$

Die Streufunktion der Basis lässt sich abermals als Faltung einer Basisfunktion $b(\mathbf{r}) = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, welche die (Ruhe-)Position \mathbf{r}_j des j -ten Atoms innerhalb der Basis beschreibt, und eine Atomfunktion ρ_j , die die Streudichte dieses Atoms beschreibt, zerlegen. Es folgt für die Beugungsintensität also weiter

$$I(\Delta k) \propto |\mathcal{F}(g)|^2 |\mathcal{F}(b)|^2 |\mathcal{F}(\rho_j)|^2, \quad (2.11)$$

$$\mathcal{F}(\rho_j) = \int \rho_j(\mathbf{r}') \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = f_j, \quad (2.12)$$

wobei f_j der *atomare Streufaktor* ist. Wird die Position $\mathbf{R}_{n,j}$ aller Atome unter Hinzunahme einer Auslenkung $\mathbf{u}_{n,j}(t)$ um die Ruheposition durch $\mathbf{R}_{n,j} = \mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_{n,j}(t)$ beschrieben, kann die Beugungsintensität durch Einsetzen der Funktionen g , b in folgende Faktoren zerlegt werden:

$$\begin{aligned} I(\Delta\mathbf{k}) &\propto \left| \sum_n \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \right|^2 \left| \sum_j f_j \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2 \left| \sum_{n,j} \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{n,j}(t)) \right|^2 \\ &= G(\Delta\mathbf{k}) F(\Delta\mathbf{k}) I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Intensität eines Beugungsreflexes ist gegeben durch das Produkt aus *Gitterfaktor* $G(\Delta\mathbf{k})$, *Strukturfaktor* $F(\Delta\mathbf{k})$ und *Debye-Waller-Faktor* $I_{\text{DBW}}(\Delta\mathbf{k})$. Die einzelnen Faktoren werden im Folgenden mit Hinblick auf die Beugung an Kristalloberflächen näher beleuchtet.

2.1.1. Der Strukturfaktor

Der Strukturfaktor, oder auch *Formfaktor* genannt, ist gemäß Gleichung 2.13 gegeben durch

$$F(\Delta\mathbf{k}) = \left| \sum_j f_j \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right|^2. \quad (2.14)$$

Er hängt von der Position der Atome innerhalb der Kristallbasis und dessen Streuvermögen f_j ab. Wie in Gleichung 2.12 bereits dargestellt, ist f_j die Fouriertransformierte der Ladungsträgerdichte des j -ten Atoms. Wird eine punktförmige Ladungsverteilung $\rho_j = Ze\delta(\mathbf{r}_j)$ mit der Kernladungszahl Z gewählt, zeigt sich eine Proportionalität der Streuintensität zu Z^2 .

Dadurch, dass dieser Faktor nur von der Position der Atome innerhalb der Einheitszelle abhängt, gibt dieser Faktor nicht die Position von Reflexen an, anders als der noch zu beschreibende Gitterfaktor (siehe Abschnitt 2.1.2). Durch den streuvektorabhängigen Phasenfaktor wird die Intensität lediglich moduliert, bis hin zur destruktiven Interferenz (*verbotene Reflexe*). Über die Auswertung der absoluten Intensität lassen sich somit Rückschlüsse auf die Atompositionen innerhalb der Einheitszelle ziehen, welches in *LEED-I-V* Analysen eingesetzt wird (siehe z. B. [69, 59, 61]).

2.1.2. Gitterfaktor und der reziproke Raum

Der Gitterfaktor $G(\Delta\mathbf{k})$ ist nach Gleichung 2.13 die Fouriertransformierte des zugrundeliegenden Gitters. Mithilfe der geometrischen Reihe, der trigonometrischen Identität und der Zerlegung in explizite Gittervektoren (vgl. Gleichung 2.7) lässt sich der Gitterfaktor zu

$$G(\Delta\mathbf{k}) = \prod_{i \in \{1,2,3\}} \frac{\sin^2(0.5 N_i \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i)}{\sin^2(0.5 \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i)}. \quad (2.15)$$

umformen, wobei N_i die Anzahl der beteiligten Streuer in den entsprechenden Raumrichtungen ist ($i \in \{x, y, z\}$). Dabei wird die z -Richtung orthogonal zur Oberfläche gewählt. Für $N_i \rightarrow \infty$ geht Gleichung 2.15 in ein Produkt aus Deltafunktionen

$$G(\Delta\mathbf{k}) = \prod_{i \in \{1,2,3\}} \delta(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i - 2\pi\{h, k, l\}) \quad \{h, k, l\} \in \mathbb{Z} \quad (2.16)$$

über. In dieser Formulierung ist sofort ersichtlich, dass der Gitterfaktor nur dann von null verschiedene Werte liefert, falls

$$\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h \quad \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k \quad \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l. \quad (2.17)$$

Die Vektoren $\Delta\mathbf{k}$, die diese Bedingung erfüllen, sind die sogenannten *reziproken Gittervektoren* \mathbf{k}_R . Diese lassen sich direkt aus den Gittervektoren \mathbf{a}_i berechnen:

$$\mathbf{k}_R = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (2.18)$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{|\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|} \quad (2.19)$$

Die Vektoren \mathbf{b}_i spannen dabei die sogenannte *Brillouin-Zone* auf. Die so formulierte Bedingung für die Entstehung von Beugungsreflexen

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_R \quad (2.20)$$

wird nach M. von Laue *Laue Bedingung* genannt. Sie ist eine äquivalente Formulierung zur bekannten *Bragg Bedingung*. Zur Unterscheidung von Beugungsreflexen wird in Anlehnung an die Gleichung 2.18 eine Indizierung gemäß (hkl) gewählt. Der (000) -Reflex bezeichnet den Ursprung des reziproken Raumes und entspricht dem ungebeugten Elektronenstrahl.

Im Rahmen der kinematischen Approximation wird gefordert, dass die Beugung impulserhaltend, also *elastisch*, sei. Daraus folgt, dass $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ gilt. Dieser Zusammenhang führt in Kombination mit der Laue-Bedingung aus Gleichung 2.20 zu der sogenannten *Ewaldkonstruktion*. Mit dieser lassen sich die Positionen der Beugungsreflexen konstruieren, wie in Abbildung 2.2 grafisch dargestellt ist.

Hierfür wird eine Kugel mit Radius $|\mathbf{k}_i|$ auf einem reziproken Gitterpunkt aufgelegt. Praktischerweise wird hierfür der Ursprung des reziproken Raumes gewählt, von dem aus auch das reziproke Gitter aufgespannt wird. Alle Schnittpunkte dieser Kugel mit dem reziproken Gitter erfüllen die Laue-Bedingung. Auf diese Weise können die Positionen von Beugungsreflexe leicht konstruiert werden.

Wie in Abbildung 2.2 bereits angedeutet, geht das reziproke Gitter senkrecht zur Oberfläche in *Gitterstangen* über. Für eine Visualisierung wird ein $(k_{\perp}, k_{\parallel})$ -Schnitt des Gitterfaktors nach Gleichung 2.15 in Abbildung 2.3 für unterschiedliche N_z dargestellt. Es wird sofort ersichtlich, dass mit abnehmender Anzahl Streuer $N_z \rightarrow 1$ die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung

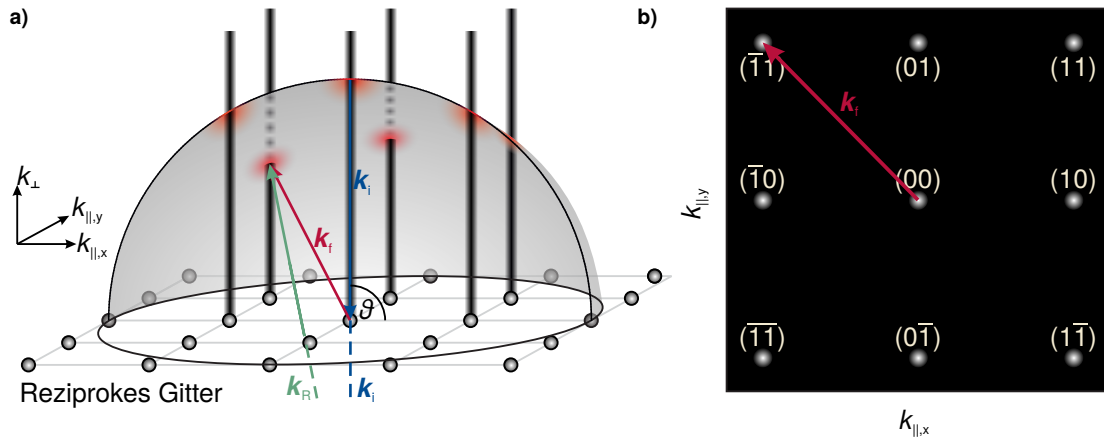


Abb. 2.2.: Grafische Darstellung der Ewaldkonstruktion für Elektronen im senkrechten Einfall. Es wird eine Kugel mit Radius $|k_i|$ auf einem reziproken Gitterpunkt aufgelegt. An den Schnittpunkten dieser Kugel mit den reziproken Gitterpunkten (bzw. -stangen an der Oberfläche) werden Beugungsreflexe erwartet. Durch Abbildung der ausfallenden Elektronen auf einem Schirm kann so das erwartete Beugungsbild, wie hier in b) am Beispiel eines einfach kubischen Gitters dargestellt, konstruiert werden.

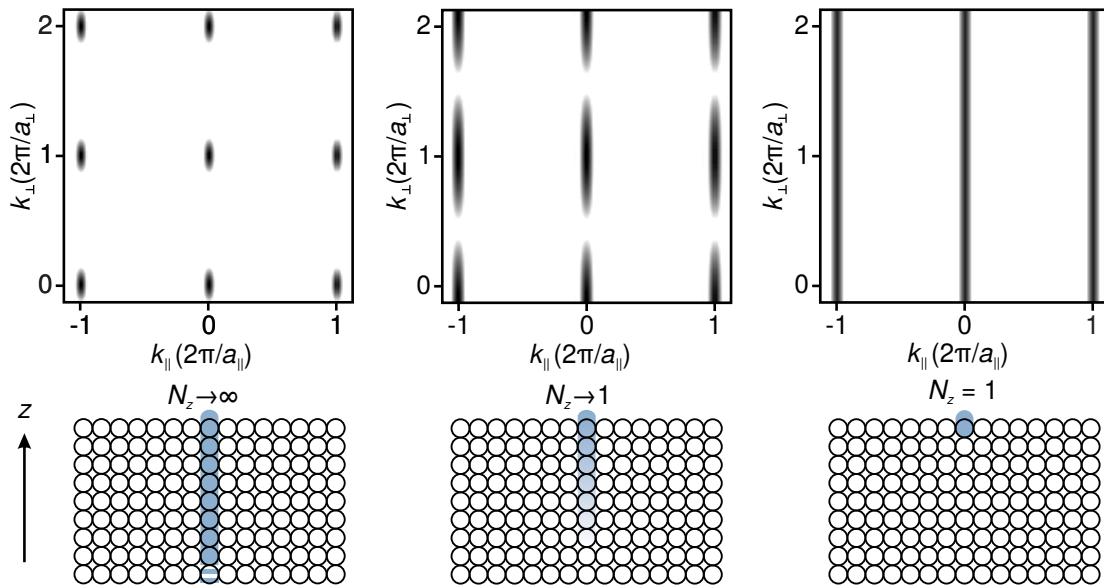


Abb. 2.3.: Darstellung des Gitterfaktors nach Gleichung 2.15 einer idealen Oberfläche in der $(k_{\perp}, k_{\parallel})$ -Ebene. Es wird der Einfluss der beteiligten Streuer senkrecht zur Oberfläche im reziproken Raum (oben) und im Realraum (unten) gezeigt. Für $N_z \rightarrow \infty$ werden scharfe Beugungsbedingungen entsprechend der reziproken Gitterpunkte beobachtet. Für $N_z \rightarrow 1$ gehen diese zu Gitterstangen über, sodass die Beugungsbedingung 2.20 für beliebige k_{\perp} erfüllt ist.

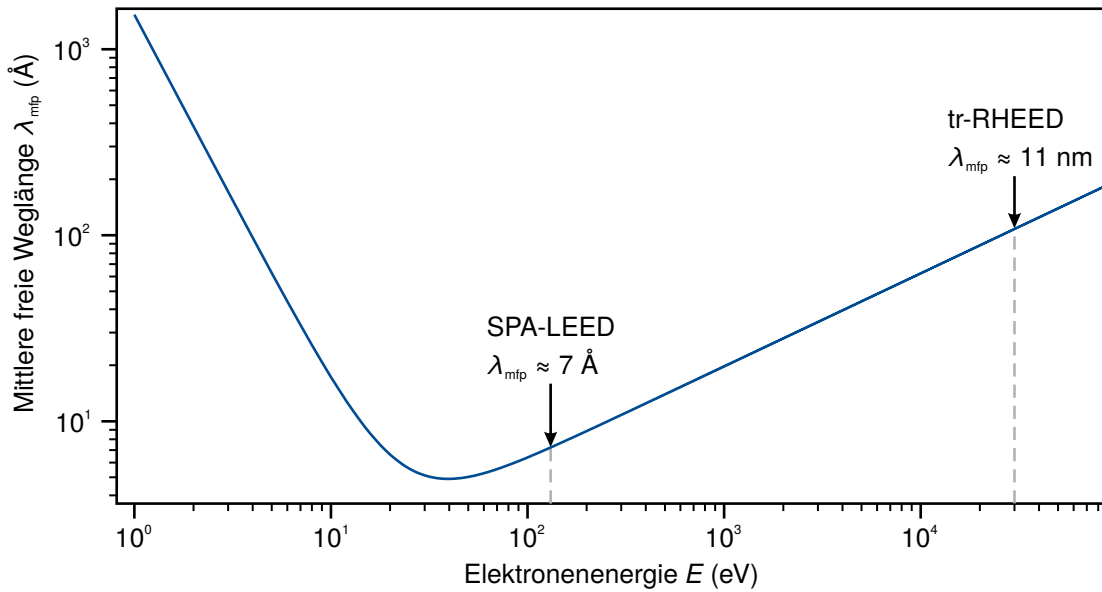


Abb. 2.4.: Darstellung der *universellen Kurve* [130] nach Gleichung 2.21 für $d_{111,\text{Pb}} = 0.286 \text{ nm}$. Im Bereich 10 – 100 eV liegt die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Bereich weniger Monolagen. Für senkrechten Einfall der Elektronen sind diese demnach oberflächenempfindlich. Zum Vergleich ist $\lambda_{\text{mfp}} \approx 11 \text{ nm}$ für die im tr-RHEED eingesetzten Elektronen bei $E = 30 \text{ keV}$ eingezeichnet. Elektronen dieser Energie werden erst für geringe Einfallswinkel oberflächensensitiv.

in z -Richtung gegen unendlich geht. In der Ewaldkonstruktion führt eine reduzierte Anzahl an Streuern effektiv dazu, dass die Beugungsbedingung in entsprechender Richtung „unscharf“ wird. Im Fall $N_z \rightarrow 1$ gehen die reziproken Gitterpunkte in *Gitterstangen* über; senkrecht zur Oberfläche gibt es unendlich Punkte, die die Beugungsbedingung erfüllen. In diesem Fall wird daher bei der Indizierung der Beugungsreflexe auf den dritten Index verzichtet (vgl. Abbildung 2.2.b)).

Inwieweit die Betrachtung $N_z \rightarrow 1$ in Betracht gezogen werden muss, wird im folgenden Abschnitt näher beleuchtet.

Einschub Oberflächenempfindlichkeit

M. Seah *et al.* beschrieben die mittlere freie Weglänge λ_{mfp} (engl. *mean free path*) von Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie wie in Abbildung 2.4 grafisch dargestellt. Die mittlere freie Weglänge wurde mit der *universellen Kurve* [130]

$$\lambda_{\text{mfp}}[\text{ML}] = \frac{538}{E^2 [\text{eV}]} + 0.41 \cdot \sqrt{d_{hkl}[\text{nm}]E[\text{eV}]} \quad (2.21)$$

beschrieben, wobei E die Energie der Elektronen in eV ist und d_{hkl} der Netzebenenabstand des untersuchten Festkörpers ist. Im Bereich von einigen 10 bis 100 eV Energie ist die mittlere freie Weglänge in der Größenordnung typischer Lagenabstände (einige Å). Bei senkrechtem Einfall dringen diese Elektronen nur wenige atomare Lagen tief in den Festkörper ein und sind somit oberflächensensitiv.

In dieser Arbeit werden neben niederenergetischen Elektronen ($E \approx 100 \text{ eV}$) auch hochenergetische Elektronen mit einer Energie von $E = 30 \text{ keV}$ verwendet. Diese Elektronen haben gemäß

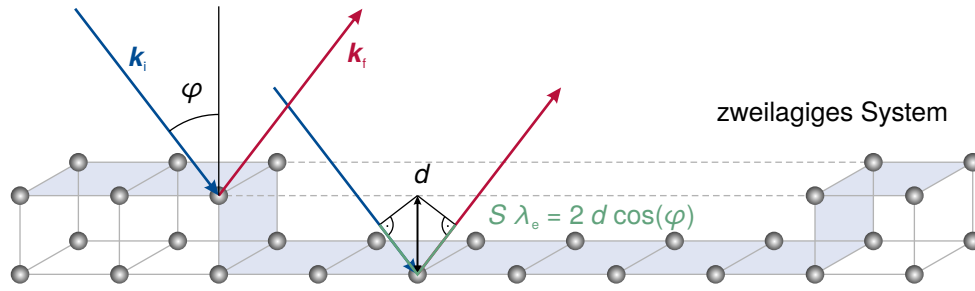


Abb. 2.5.: Skizzierung der Streuphase durch geometrische Herleitung des Gangunterschiedes bei Beugung an einer zweilagigen Oberfläche. Durch den Gangunterschied $S \lambda_e = 2 d \cos(\varphi)$ (grün eingezeichnet) wird bestimmt, ob die Elektronen nach Beugung konstruktiv oder destruktiv interferieren.

Gleichung 2.21 eine mittlere freie Weglänge von $\lambda_{\text{mfp}} \approx 11 \text{ nm}$ oder ca. 38 Monolagen (ML)³. Damit diese Elektronen ebenfalls oberflächenempfindlich sind, werden sie unter streifendem Einfall (engl. *grazing incidence*) an der Oberfläche gebeugt. Durch den sehr kleinen Einfallswinkel ϑ_{AOI} der Elektronen werden effektiv nur die obersten Lagen abgefragt:

$$\lambda_{\text{mfp},\perp} \approx \sin(\vartheta_{\text{AOI}}) \lambda_{\text{mfp}} < 1 \text{ nm} \quad \text{für } E = 30 \text{ keV}, 1^\circ < \vartheta_{\text{AOI}} < 5^\circ. \quad (2.22)$$

Demnach gilt für den Gitterfaktor nach Gleichung 2.15, dass $N_z \approx 1$. Falls $N_z > 1$, werden die Gitterstangen moduliert, wie Abbildung 2.3 zeigt. Die Modulation erlaubt dabei Rückschlüsse auf den Lagenabstand der obersten Lagen.

Deutlich ausgeprägter lassen sich Modulationen des Gitterfaktors beobachten, wenn die Oberfläche keine ideale geschlossene Lage darstellt. Während eines Lage-für-Lage-Wachstums ist die Oberfläche zweilagig, bis die oberste Schicht wieder geschlossen ist. Dieser Zyklus kann *in situ* beobachtet werden und wird *Wachstumsoszillation* genannt.

2.1.3. $G(S)$ -Analyse und Wachstumsoszillationen

Ist die Oberfläche nicht geschlossen, sondern sind n Ebenen des Kristalls in z -Richtung exponiert, so sei die Oberfläche n -lagig bezeichnet. Im Falle einer zweilagigen Oberfläche mit Stufenhöhe d kommt es, wie Abbildung 2.5 skizziert, zu konstruktiver Interferenz der gebeugten Elektronen, wenn die Streuphase

$$S = \frac{|\mathbf{k}_\perp| d}{2\pi} = \frac{2 d \cos(\varphi)}{\lambda_e} = 2 d [\text{Å}] \cos(\varphi) \sqrt{\frac{E [\text{eV}]}{150.4}} \quad (2.23)$$

ganzzahlig ($S \in \mathbb{N}$) ist. Hierbei beschreibt $\phi = \frac{\pi}{2} - \vartheta_{\text{AOI}}$ den Einfallswinkel der Elektronen. Für halbzahlige Streuphasen $S = n + 1/2$, $n \in \mathbb{N}$, der *Gegenphasebedingung*, ist die Intensität minimal.

Sei der Oberflächenanteil θ der unvollständigen Lage⁴ geometrisch verteilt und durch Stufen der Höhe d von der darunterliegenden Lage getrennt. Durch Fouriertransformation des idealen Gitters mit Berücksichtigung der Höhenmodulation lässt sich der Gitterfaktor für ein solches System berechnen. Nach C. Lent und P. Cohen ist der Gitterfaktor für den (00)-Reflex ($\mathbf{k}_\parallel = 0$,

³Bezogen auf Pb(111) – Lagenabstand $d_{111,\text{Pb}} = 0.286 \text{ nm}$, siehe Tabelle 3.2.

⁴In Abbildung 2.5 ist dieser Anteil $\theta = 1/3$. Es folgt, dass der Anteil, der zu dieser Oberfläche eine Stufenhöhe d tiefer liegt, hier $1 - \theta = 2/3$ ist.

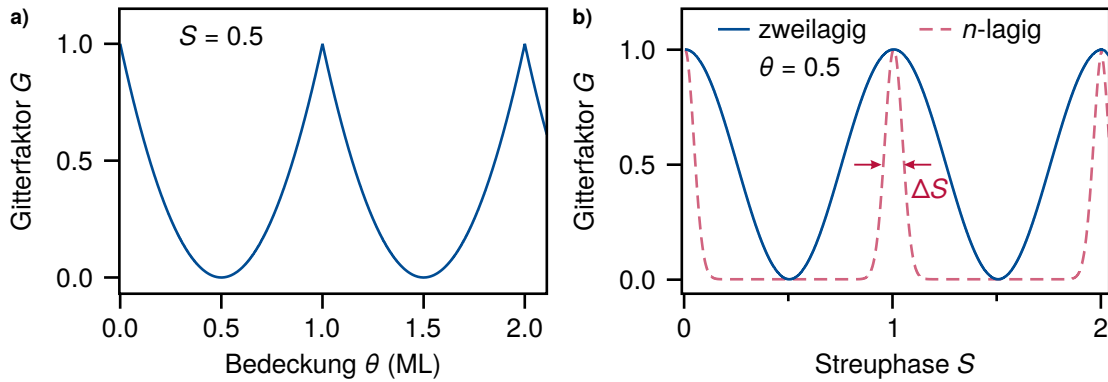


Abb. 2.6.: a) Gitterfaktor G für eine Gegenphasebedingung $S = n + 1/2, n \in \mathbb{N}$. Nach Gleichung 2.24 oszilliert der Gitterfaktor während eines Lage-für-Lage-Wachstums. b) Gitterfaktor in Abhängigkeit der Streuphase für ein zweilagiges (blau) System bei halber Bedeckung $\theta = 0.5$. Sind mehrere Lagen an der Oberfläche exponiert, so bildet die $G(S)$ -Kurve eine Verteilung immer geringerer Halbwertsbreiten ΔS um ganzzahlige Streuphasen aus (rot skizziert). Die Halbwertsbreite dieser Verteilung ist demnach ein Maß für die Rauigkeit der Oberfläche.

daher auch *Spiegelreflex* genannt) unter Verwendung der Streuphase aus Gleichung 2.23 gegeben durch [89]

$$G_{k_{\parallel}=0}(S, \theta) = G_{\text{ideal}}(1 - 4\theta(1 - \theta) \sin^2(\pi S)), \text{ mit } \theta \in [0, 1], \quad (2.24)$$

wobei G_{ideal} wieder die Fouriertransformierte des idealen Gitters gemäß Gleichung 2.15 ist. Hieraus lassen sich zwei Dinge ableiten:

- Bei fester Streuphase S , für die eine Gegenphasebedingung gewählt wurde, oszilliert der Gitterfaktor in Abhängigkeit des bedeckten Oberflächenanteils θ . Dabei ist der Gitterfaktor jeweils maximal bei vollständig geschlossenen Lagen ($\theta = 0 \vee 1$) und minimal bei halblager Bedeckung ($\theta = 0.5$). Diese Beobachtung wird *Wachstumsoszillation* bezeichnet. Einsetzen der Gegenphasebedingung in Gleichung 2.24 zeigt, wie in Abbildung 2.6.a) dargestellt, dass die Intensität parabolisch oszilliert. Reale Systeme zeigen eine kosinusförmige Oszillation (vgl. zu Beispiel H.-N. Yang *et al.* [163]).
- Bei gleichem Anteil beider Lagen ($\theta = 0.5$) lässt sich eine Oszillation des Gitterfaktors mit der Streuphase S beobachten, siehe Abbildung 2.6.b). Im Argument des verbleibenden Kosinusters verbirgt sich die Stufenhöhe d . Mit dieser $G(S)$ -Analyse lässt sich der Abstand der obersten beiden Lagen bestimmen. Besteht die Oberfläche aus mehr als zwei Ebenen, wird die Gleichung 2.24 um weitere Oberwellen aus der Fouriertransformation erweitert [95]. Die Breite ΔS der Verteilung um ganzzahlige Streuphasen ist demnach ein Maß für die Rauigkeit der Oberfläche (vgl. Abbildung 2.6.b).

In beiden Fällen liefert der Gitterfaktor wertvolle strukturelle Informationen über die Oberfläche oder über das Wachstum dieser. Um den Gitterfaktor aus der experimentell bestimmten Intensität zu erhalten, müsste gemäß Gleichung 2.13 der atomare Formfaktor und der Debye-Waller-Faktor herausgerechnet werden. Durch Verwendung einer konstanten Proben temperatur kann der Debye-Waller-Faktor (für gleiche Beugungsreflexe) als konstant angenommen werden. Bei teilweise geschlossenen monokristallinen Oberflächen sind die Streuer weitestgehend gleichwertig. Nur

lokal an Stufenkanten zeigt der Formfaktor Abweichungen gegenüber der restlichen Oberfläche [95]. Daher wird angenommen, dass der Einfluss des Formfaktors auf die Beugungsintensität verglichen mit dem Gitterfaktor während des Aufdampfvorgangs vernachlässigbar klein ist. Für die Analyse der Wachstumsoszillationen ist ohnehin die relative Lage der Maxima und Minima der Oszillationen der wesentliche Informationsträger für die Kontrolle einer jeden Präparation. Daher genügt hier eine punktartige Messung der Intensität eines Beugungsreflexes.

Für die experimentelle Bestimmung des Lagenabstandes ist der Gitterfaktor vom Formfaktor aus der Beugungsintensität zu isolieren. Hierfür wird angenommen, dass der Formfaktor in der Umgebung eines Beugungsreflexes nur vernachlässigbare Abweichungen zum Ursprung des Reflexes zeigt. Unter dieser Annahme kürzt sich der Formfaktor heraus, wenn die zentrale Intensität eines Reflexes mit seiner integralen Intensität normiert wird [95]:

$$\begin{aligned} \frac{I_{00}}{\int I_{00}(\mathbf{k}_{||})d\mathbf{k}_{||}} &= \frac{F(\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_i)G(S)}{\int F(\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_i)G(S, \mathbf{k}_{||})d\mathbf{k}_{||}} \\ &\approx \frac{F(\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_i)G(S)}{\langle F(\mathbf{k}_i) \rangle \int G(S, \mathbf{k}_{||})d\mathbf{k}_{||}} = G(S) \frac{F(\mathbf{k}_R, \mathbf{k}_i)}{\langle F(\mathbf{k}_i) \rangle} \approx G(S). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Auf diese Weise lässt sich aus Linienprofilen durch den (00)-Reflex näherungsweise der Gitterfaktor bestimmen. Unter Verwendung der Gleichung 2.24 kann mit diesem die Stufenhöhe einer zweilagigen Oberfläche bestimmt werden.

2.1.4. Debye-Waller-Faktor

Die Atome in einem Kristallgitter führen bedingt durch ihre thermische Energie Schwingungen um ihre Ruhelage aus. Der Beitrag zur Beugungsintensität dieser Bewegung ist in Gleichung 2.13 unter der Annahme inkohärenter Schwingungen durch den Term

$$I_{\text{DBW}} = \left| \sum_{n,j} \exp(-i\mathbf{k}_R \mathbf{u}_{n,j}(t)) \right|^2 \quad (2.26)$$

gegeben. Dieser Term führt grundsätzlich zu einer Reduktion der Beugungsintensität. Durch die theoretischen Untersuchungen dieses Phänomens durch P. Debye [27] und I. Waller [154] hat dieser Term die Bezeichnung *Debye-Waller-Faktor* erhalten.

Zur weiteren Beschreibung des Debye-Waller-Faktors wird zunächst das Potential betrachtet, in dem die Atome gebunden sind. Eine sehr gute Beschreibung hierfür liefert das *Lennard-Jones-Potential* [76]

$$V(d) = \epsilon \left(\left(\frac{d_0}{d} \right)^{12} - 2 \left(\frac{d_0}{d} \right)^6 \right), \quad (2.27)$$

wobei d der Abstand zweier Atome, d_0 der Ruheabstand und ϵ die Tiefe des Potentials ist. Eine Auslenkung eines Atoms um die Ruheposition für genügend große Amplituden löst im Allgemeinen eine anharmonische Schwingung aus. Um den Debye-Waller-Faktor analytisch beschreiben zu können, wird hier auf die *harmonische* Näherung zurückgegriffen. Wird ferner im Folgenden eine einatomige Basis angenommen (Summation über j in 2.26 entfällt, $\mathbf{u}_{n,j} \rightarrow \mathbf{u}_n$) so lassen sich die N Atome als harmonische Oszillatoren beschreiben. Mit N Atomen und 3 Polarisierungen der Schwingung ist die Gesamtenergie des Systems mithilfe des *Hamilton-*

Operators

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\hat{N}_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (2.28)$$

beschrieben. Hierbei ist \hat{N}_i der *Besetzungsoperator* des Oszillators mit Energie $\hbar \omega_i$. Durch die initiale Annahme, dass die Schwingung unkorreliert sind, lässt sich der Zustand des Gitters $|G\rangle$ als Produkt von Eigenzuständen $|n_i\rangle$ mit *Besetzungszahlen* $n_i \in \mathbb{N}$ der jeweiligen Mode beschreiben:

$$|G\rangle = \prod_{i=1}^{3N} |n_i\rangle \quad , \text{ mit } \hat{N} |n_i\rangle = n_i |n_i\rangle \text{ und } \langle n_i | n'_i \rangle = \delta_{n_i, n'_i}. \quad (2.29)$$

Das Schwingungsquant des Gitters wird *Phonon* genannt.

Aus der Gesamtenergie gemäß $\hat{H} |G\rangle = E |G\rangle \Rightarrow E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$ lässt sich sofort ableiten, dass diese im Grundzustand ($n_i = 0 \forall i$) entgegen der klassischen Erwartung nicht null ist. Sogar am absoluten Temperaturnullpunkt können *Nullpunktschwingungen* beobachtet werden. Dies ist eine direkte Konsequenz aus der *Heisenbergschen Unschärferelation* [60], da Ort und Impuls nicht gleichzeitig vollständig bekannt sein können.

Um nun den Einfluss auf die gemessene Intensität zu beschreiben, wird der Erwartungswert des Debye-Waller-Faktors betrachtet⁵:

$$I_{\text{DBW}} = \left| \sum_n \langle \exp(-i\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{u}_n(t)) \rangle \right|^2 = \left| \sum_n \exp\left(\frac{1}{2} \langle [-i\mathbf{k}_R \cdot \mathbf{u}_n(t)]^2 \rangle\right) \right|^2. \quad (2.30)$$

Hier ist zu beachten, dass die Vereinfachung $\langle \exp(A) \rangle = \exp(1/2 \langle A^2 \rangle)$ nur durch die harmonische Näherung möglich ist [102]. Seien die Auslenkung der Atome in den Einheitszellen gleichwertig, sodass $\mathbf{u}_n(t) = \mathbf{u}(t)$ gilt. Wird weiter der Winkel $\varphi = \angle(\mathbf{u}, \mathbf{k}_R)$ eingeführt, lässt sich das Skalarprodukt im Exponenten weiter lösen:

$$\langle (\mathbf{k}_R \mathbf{u}(t))^2 \rangle = |\mathbf{k}_R|^2 \langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle \langle \cos^2(\varphi) \rangle \quad (2.31)$$

$$= \frac{1}{3} |\mathbf{k}_R|^2 \langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle. \quad (2.32)$$

Einsetzen in Gleichung 2.30 liefert schlussendlich

$$I_{\text{DBW}} = \exp\left(-\frac{1}{3} |\mathbf{k}_R|^2 \langle \mathbf{u}(t)^2 \rangle\right). \quad (2.33)$$

Die mittlere quadratische Auslenkung (engl. *mean squared displacement – MSD*) $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ lässt sich bei Kenntnis der Zustandsdichte $D(\omega)$ berechnen. Hierfür wird die durchschnittliche Auslenkung einer einzelnen harmonischen Gitterschwingung $\langle u(t)^2 \rangle_t = A^2/2$ verwendet, wobei die Amplitude mit der Energie des Phonons verknüpft ist:

$$E = \hbar \omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} m \omega^2 A^2. \quad (2.34)$$

⁵Durch die Annahme unkorrelierter Bewegungen kann statt der Mittelung über die Zeit auch die Mittelung über alle Zustände durchgeführt werden. Das bedeutet, dass über lange Zeiten alle möglichen Punkte im Zustandsraum erreicht werden, und daher die Mittelungen identisch sind. Dieser Zusammenhang wird nach L. Boltzmann *Ergodizität* genannt.

Integration über die Zustandsdichte liefert dann

$$\langle u^2 \rangle = \int D(\omega) \langle u(t)^2 \rangle_t d\omega = \int D(\omega) \frac{A^2}{2} d\omega. \quad (2.35)$$

Identifikation mit der Energie des harmonischen Oszillators und Annahme einer Besetzung gemäß *Bose-Einstein-Verteilung* [15] liefert schlussendlich

$$\langle u^2 \rangle = \int D(\omega) \frac{\hbar}{m\omega^2} \left(\frac{1}{\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \right) d\omega. \quad (2.36)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass die Phononen mit Frequenz ω in die mittlere quadratische Auslenkung in der Näherung harmonischer Oszillatoren mit einem $1/\omega$ -Faktor eingehen. Entsprechend ist der Beitrag zur mittleren quadratischen Auslenkung durch niederfrequente, akustische Phononenmoden am größten.

Mittlere quadratische Auslenkung im Debye-Modell

Im Debye-Modell werden bezüglich der Zustandsdichte $D(\omega)$ zwei wesentliche Annahmen getroffen. Dies ist zum einen die Besetzung bis zu einer maximalen Phononenfrequenz ω_D , der *Debye-Frequenz*, und zum anderen einer linearen *Dispersionsrelation*

$$\omega(\mathbf{k}) = v|\mathbf{k}|. \quad (2.37)$$

Wie Abbildung 2.7.a) veranschaulicht, liefern diese Annahmen vor allem bei tiefen Temperaturen gute Näherungen, da in diesem Temperaturbereich hauptsächlich niederfrequente (*akustische*) Phononen besetzt sind, deren Dispersion näherungsweise linear ist.

Die daraus folgende quadratische Zustandsdichte ist in Abbildung 2.7.b) im direkten Vergleich mit einer gemessenen Zustandsdichte nach R. Stedman *et al.* dargestellt [135]. Statt ω_D wird häufig der im direkten Zusammenhang stehende Materialparameter Θ_D , die *Debye-Temperatur*

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \omega_D, \quad (2.38)$$

verwendet. Θ_D entspricht der Temperatur, ab der alle im Material vorkommenden Phononenzustände gerade besetzt sind. Mit $D(\omega)$ lässt sich dann die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ gemäß Gleichung 2.36 im Debye-Modell weiter beschreiben:

$$\langle u^2 \rangle = \int_0^{\omega_D} 3 \frac{3\hbar\omega}{m\omega_D^3} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1} \right) d\omega \quad (2.39)$$

$$= \frac{9\hbar^2}{mk_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x}{\exp(x) - 1} dx \right]. \quad (2.40)$$

Letzteres Integral lässt sich zwar analytisch nicht lösen, aber nach K. Hardy *et al.* näherungsweise beschreiben [57]:

$$\langle u^2 \rangle \approx \frac{9\hbar^2}{mk_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) \frac{\Theta_D}{T} \right) \right) \right]. \quad (2.41)$$

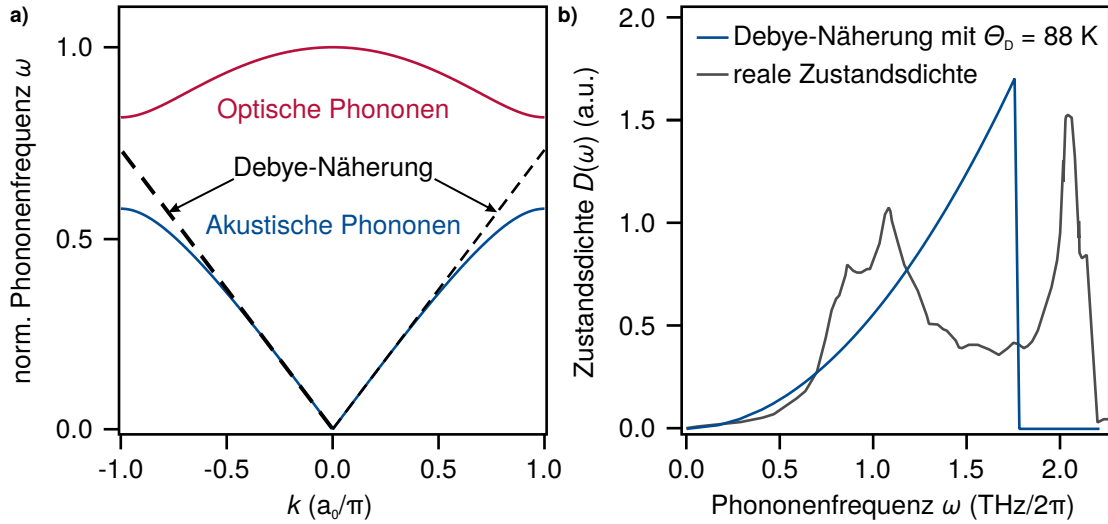


Abb. 2.7.: a) Darstellung der Dispersionsrelation einer eindimensionalen, zweiatomigen Kette im Vergleich zur Debye-Näherung. Im Bereich niedriger Frequenzen wird eine gute Näherung der akustischen Phononen realisiert, mit den größten Abweichungen am Zonenrand. Optische Phononen werden vernachlässigt. b) Zustandsdichte $D(\omega)$ im Debye-Modell im Vergleich zu einer gemessenen Zustandsdichte von Blei [135]. Die Abschnittsfrequenz ω_D wurde dabei aus der Volumen-Debye-Temperatur $\Theta_{D,Pb} = 88$ K [33] berechnet.

Einsetzen dieses Ergebnisses in die Gleichung 2.33 liefert schlussendlich den Ausdruck

$$I_{DBW} \approx \exp \left(-\frac{3\hbar^2 k_R^2}{mk_B \Theta_D} \left[\frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \left(1 - \exp \left(-\left(\frac{\pi^2}{6} - 1 \right) \frac{\Theta_D}{T} \right) \right) \right] \right) \quad (2.42)$$

zur Beschreibung des Debye-Waller-Faktors. Diese Näherung ist in Abbildung 2.8 für ausgewählte Impulsüberträge $|k_R|$ im Vergleich zur numerischen Lösung des Integrals aus Gleichung 2.40 dargestellt. Der Einfluss der Nullpunktschwingungen für Temperaturen $T \rightarrow 0$ K ist deutlich zu erkennen. Hierdurch ist der Debye-Waller-Faktor auch am Temperaturnullpunkt bereits kleiner 1. Darüber hinaus wird gezeigt, dass bei größeren Impulsüberträgen der Intensitätseinbruch entsprechend stärker ist. Wie Abbildung 2.8.b) zeigt, ist durch die beschriebene Näherung des Debye-Waller-Faktors im für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich eine relative Abweichung von $< 10\%$ zu erwarten. Im Bereich $0 < T/\Theta_D < 1$ ist eine maximale Abweichung von 2.4% zu erwarten [57].

An dieser Stelle sei angemerkt, dass für die Beschreibung der mittleren quadratischen Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ ein thermisches Gleichgewicht angenommen wird (thermische Besetzung der Phononen). Darüber hinaus wird weiterhin angenommen, dass bei einer Auslenkung eines Atoms das Elektronensystem instantan (*adiabatisch*) reagiert. In den Experimenten dieser Arbeit wird das Elektronensystem initial impulsiv durch einen ultrakurzen Laserpuls angeregt. Durch die ultraschnelle Anregung der Elektronen und entsprechend starker nicht-thermischer Besetzung des Elektronensystems werden diese Annahmen verletzt. Auch die hier aufgeführte Beschreibung der mittleren quadratischen Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ ist in diesem Fall kritisch zu betrachten; durch die lineare Dispersionsrelation in Gleichung 2.37 werden optische oder hochfrequente Phononen vernachlässigt. Wie in Abschnitt 2.2 weiter behandelt wird, kann eine Besetzung solcher Phononen durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung nicht pauschal ausgeschlossen werden.

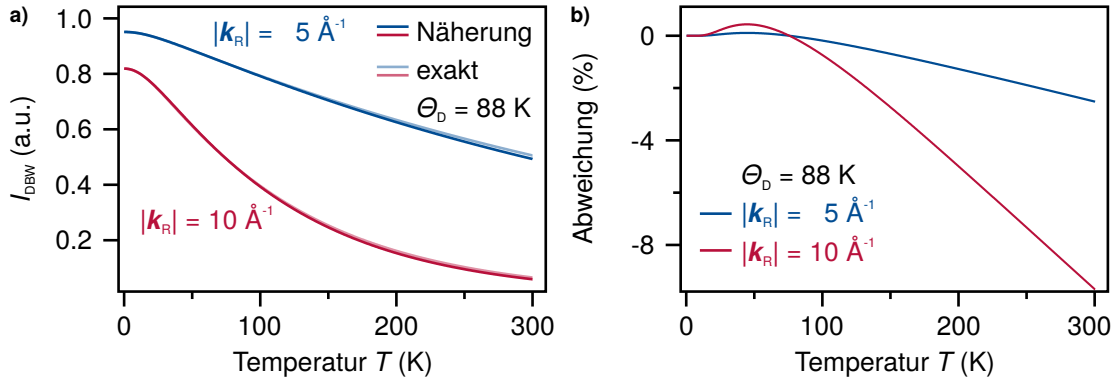


Abb. 2.8.: a) Debye-Waller-Faktor I_{DBW} für tr-RHEED typische Impulsüberträge $|\mathbf{k}_R|$ und einer Debye-Temperatur $\Theta_D = 88$ K, berechnet nach Gleichungen 2.40, 2.42. Durch Nullpunktschwingungen flacht I_{DBW} zu niedrigen Temperaturen ab, und ist am Temperaturnullpunkt kleiner 1. Bei erhöhten Impulsüberträgen ist der Intensitätseinbruch durch den Debye-Waller-Effekt größer. Die in Gleichung 2.41 beschriebene Näherung des Integrals aus Gleichung 2.40 liefert Werte mit einer relativen Abweichung $< 10\%$, wie in b) dargestellt ist.

2.1.5. Dynamische Effekte

Im Rahmen der kinematischen Approximation zur Beschreibung der gebeugten Elektronen wurde angenommen, dass die beugenden Elektronen nicht untereinander wechselwirken und insbesondere *elastisch* gebeugt werden, also $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ gilt. Entgegen dieser Annahme kommt es vor allem bei hochenergetischen Elektronen durch die große mittlere freie Weglänge λ_{mfp} (vgl. Abbildung 2.4) und den gleichzeitig großen Wirkungsquerschnitt zu inelastischen Streuprozessen.

So kann das beugende Elektron beispielsweise durch die Streuung an Phononen Energie verlieren, beziehungsweise durch Vernichtung von Phononen Energie hinzugewinnen. Durch die Energie von Phononen im meV-Bereich ist der Verlust vergleichsweise klein. Bei der Streuung an Phononen erhalten die Elektronen einen zusätzlichen Impuls $\pm \mathbf{q}$. Der Gesamtimpulsübertrag $\mathbf{k}_R \pm \mathbf{q}$ der gebeugten Elektronen führt dann zu einer effektiven Umverteilung der Intensität eines Beugungsreflexes in den diffusen Untergrund. Bei Kenntnis der Kristallsymmetrie können aus diesem Untergrund Rückschlüsse auf die besetzten Phononenzustände gezogen werden. Die Extraktion dieser Informationen aus der Beugung hochenergetischer Elektronen in Transmission konnte B. Siwick *et al.* durch Verwendung von symmetriebedingten Auswahlregeln an Graphit gezeigt werden [136, 123]. Bedingt durch die starke Verzerrung des Beugungsbildes und die elliptische Abbildung der Brillouinzonengrenzen ist diese Methodik im RHEED mit zusätzlichen Herausforderungen verbunden. Durch zusätzliche inelastische Streuprozesse wird dieses Signal weiter überlagert, wodurch diese Methodik insbesondere bei der Untersuchung der Bleifilme in dieser Arbeit praktisch nicht angewendet werden kann.

Über die Streuung an einzelnen Phononen hinaus ist auch die Multiphononenstreuung zu berücksichtigen. Durch R. Barnes *et al.* wurde gezeigt, dass die Multiphononenstreuung einen strukturlosen Beitrag zur Hintergrundintensität I_{BG} des gesamten Beugungsbildes leistet [11]:

$$I_{\text{BG}} \propto \exp(-2M) (\exp(2M) - 1 - 2M), \quad (2.43)$$

wobei $2M$ die historische Identifikation des Exponenten im Debye-Waller-Faktor 2.33 ist:

$$2M = \frac{1}{3} |\mathbf{k}_R|^2 \langle u^2(t) \rangle. \quad (2.44)$$

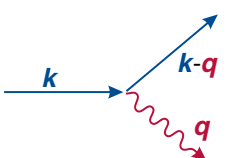
Insgesamt folgt hieraus, dass bei steigender Substrattemperatur T_{Base} durch thermisch aktivierte Phononen ein Anstieg des diffusen Untergrundes des Beugungsbildes zu erwarten ist.

Weitere Energieverluste sind durch Streuung an kollektiven Schwingungen des Elektrorensystems, sogenannten *Plasmonen*, zu erwarten. Durch Anregung von Plasmonen können Energieverluste der Elektronen von mehreren 10 eV auftreten und durch Energiefilterung untersucht werden [28, 142]. Ein weiterer beobachteter dynamischer Beugungseffekt ist die Entstehung von *Kikuchi-Linien* [71]. Nach einem inelastischen Streuereignisses im Kristall kann das Elektron mit abweichendem Impulsvektor \mathbf{k}' wieder elastisch gebeugt werden. Dieser Beugungsprozess fordert wieder die Erfüllung der Laue-Bedingung nach Gleichung 2.20, sodass $\mathbf{k}' - \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_R$ gilt. Diese Bedingung wird, durch die Kristallsymmetrie bestimmt, gerade an den Brillouinzonengrenzen erfüllt. Aus diesem Grund bilden die Kikuchi-Linien die Zonengrenzen ab. Kikuchi-Linien konnten in den RHEED Beugungsbildern an den Bleioberflächen dieser Arbeit nicht beobachtet beziehungsweise aufgelöst werden.

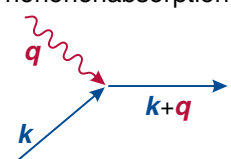
2.2. Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Spätestens seit J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer 1972 „for their jointly developed theory of superconductivity, usually called BCS-theory“ mit dem Nobelpreis gewürdigt wurden [9, 10], ist die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen von großem Interesse der Festkörperphysik. Sie beschrieben die 1911 entdeckte Supraleitung⁶ im Kern damit, dass es durch die Wechselwirkung eines Elektrons mit den Gitterschwingungen zu der Bildung von Elektronenpaaren, den sogenannten *Cooper-Paaren*, kommt. Diese Cooper-Paare verhalten sich anders als einzelne Elektronen nicht wie *Fermionen*, welche wegen des Pauli-Prinzips [115] nicht den gleichen Zustand besetzen können, sondern wie *Bosonen* und haben somit weitreichende Konsequenzen auf Materialeigenschaften wie die Leitfähigkeit.

Phononenemission



Phononenabsorption



Das Elektron-Phononen-System lässt sich im Formalismus der zweiten Quantisierung mithilfe des *Fröhlich Hamiltonian* gemäß

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{\text{Ph}} + \hat{H}_{e-\text{ph}} \quad (2.45)$$

$$\hat{H} = \sum_k \epsilon_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \sum_q \hbar \omega_q \hat{b}_q^\dagger \hat{b}_q + \sum_{k,q} g_q \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_k (\hat{b}_{-q}^\dagger + \hat{b}_q) \quad (2.46)$$

Abb. 2.9.: Elektronenübergänge mit Phononenbeteiligung.

beschreiben [39]. Der Hamiltonian setzt sich aus der Besetzung der Elektronenzustände mit Wellenzahl k , der Besetzung der Phononenzustände mit Impuls q und der Kopplung dieser über den Elektron-Phonon-Kopplungsparameter g zusammen. $\hat{a}_k^\dagger, \hat{b}_q^\dagger$ bezeichnen hier jeweils die Erzeugungsoperatoren und \hat{a}_k, \hat{b}_q die Vernichtungsoperatoren für die entsprechenden Elektronen- bzw. Phononenzustände.

Betrachtet werden ausgehend hiervon alle Übergänge eines Elektrons mit Energie ϵ_0 zu einem neuen Zustand mit Energie $\epsilon_f = \epsilon_0 \pm \hbar \omega$ durch

⁶1913 wurde Heike K. Onnes unter anderem für diese Entdeckung – „for his investigations on the properties of matter at low temperatures which led, inter alia, to the production of liquid helium“ – mit dem Nobelpreis anerkannt [110]

Absorption bzw. Emission eines Phonons mit Frequenz ω . Die Übergangswahrscheinlichkeit nahe der Fermienergie ϵ_F kann dann mit der *Eliashberg Spektralfunktion* beschrieben werden [47, 100]:

$$\alpha^2 F(\omega) = n(\epsilon_F) \int \frac{d\Omega_k}{4\pi} \int \frac{d\Omega_{k'}}{4\pi} |g_{k-k'}|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{k-k'}). \quad (2.47)$$

Die Integrale sind hier jeweils über die Fermifläche durchzuführen. $n(\epsilon_F)$ bezeichnet die Elektronenzustandsdichte (engl. *Density of States – DOS*) am Fermienergielevel. Die aus der BCS-Theorie stammende Größe λ , der sogenannte *Mass enhancement factor*, hängt hiermit direkt zusammen [47]

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \alpha^2 F(\omega) \omega^{-1} d\omega \quad (2.48)$$

Dieser Faktor bildet damit die mittlere Elektron-Phonon-Kopplung nahe der Fermienergie ab und wird für die Bestimmung der kritischen Temperatur in der Supraleitung verwendet. Integration über andere Flächen konstanter Elektronenimpulse \mathbf{k} können genutzt werden, um den Elektron-Phonon-Kopplungsparameter für spezifische Zustände zu ermitteln [65].

Typischerweise wird die Beschreibung genutzt, um Lebensdauern bzw. Linienbreiten im Elektronensystem zu beschreiben. In dieser Arbeit liegt der Fokus jedoch auf dem Phononensystem. Ausgehend von der Betrachtung über den Debye-Waller-Faktor ist hier von Interesse, wie das Phononensystem besetzt wird, um Vorhersagen über $\langle u^2(t) \rangle$ treffen zu können. Um die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen zu untersuchen, wird ein gezieltes Nichtgleichgewicht zwischen Elektronen- und Phononensystem erzeugt, welches über Elektron-Phonon-Kopplung relaxieren kann. Diese transiente Dynamik kann dann sowohl im Elektronen- als auch Phononensystem beobachtet werden.

2.2.1. Erzeugung eines thermischen Nichtgleichgewichts

Zur Erzeugung eines initialen Nichtgleichgewichts zwischen Elektronen- und Phononensystem wird durch impulsive Anregung das thermische Gleichgewicht gestört. Häufig wird hierfür die optische Anregung durch Photonen gewählt, da diese Anregung auf das zu untersuchende System „maßgeschneidert“ werden kann. So können beispielsweise durch die Wahl der Polarisation gezielte anregende Felder verwirklicht werden, wie durch T. J. Davis *et al.* zur Untersuchung von Oberflächenplasmonen genutzt wurde [25]. Als weiterer denkbarer Mechanismus sei die Anregung mit ultrakurzen Ionenpulsen genannt, wobei die Erzeugung dieser Pulse durch A. Golombek *et al.* realisiert wurde [45]. In dieser Arbeit wird die Anregung mit optischen Laserpulsen einer zentralen Wellenlänge $\lambda = 800$ nm gewählt (vgl. Kapitel 4.2.1).

Trifft ein Laserpuls auf einen Festkörper so wird dieser nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz absorbiert. Die Absorption wird über den Absorptionskoeffizienten α beschrieben. Durch die Absorption wird vorwiegend das Elektronensystem angeregt. Elektronen werden entsprechend um die Photonenenergie in der Bandstruktur nach oben gehoben⁷. Die direkte optische Anregung des Gittersystems erfordert die Existenz von optischen Phononenmoden, wie aus dem Schnitt der Lichtgeraden mit der Phononendispersionsrelationen hervorgeht.

Bei der Anregung von Metallen kommt es also hauptsächlich dazu, dass Elektronen um die Photonenenergie von unterhalb der Fermienergie zu hohen Energien umverteilt werden. Diese „heißen“ Elektronen können nun durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung thermalisieren,

⁷Hierfür wird angenommen, dass die Absorption ohne zusätzlichen Impulsübertrag stattfindet. Im Falle von Halbleitern bzw. Isolatoren ist die optische Anregung je nach Photonenenergie durch die Größe der Bandlücke nur in Mehrphotonenprozessen möglich und entsprechend unwahrscheinlich.

sodass auf Zeitskalen < 1 ps die Verteilung im Elektronensystem wieder mit einer Fermi-Dirac-Verteilung mit Temperatur T_e beschrieben werden kann [44]. Durch die verhältnismäßig kleine Wärmekapazität des Elektronensystems sind hier Elektronentemperaturen mehrerer 1000 K möglich.

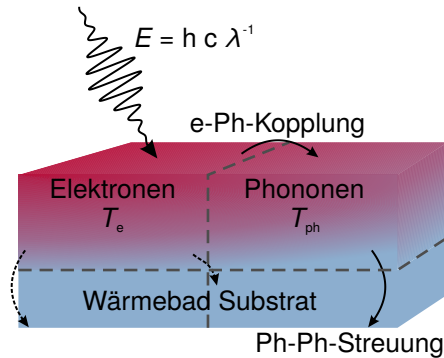


Abb. 2.10.: Wechselwirkung der jeweiligen Elektronen- und Phononensysteme von Film und Substrat nach optischer Anregung.

e-Ph-Kopplung. Die in das Phononensystem des Films eingetragene Energie kann schlussendlich durch Transmission über die Grenzfläche in das Substrat abgeführt werden, wodurch auf Zeitskalen von einigen 100 ps eine Rückkehr in den Ausgangszustand zu erwarten ist.

Der Energietransfer zwischen Elektronen- und Phononensystem ist durch die Komplexität der jeweiligen Dispersionsrelationen nicht analytisch beschreibbar. Über Näherungen dieser, beziehungsweise durch Mittelung des Elektron-Phonon-Kopplungsparameters g (bzw. λ), lassen sich weiterführende Vorhersagen treffen. Das bekannteste Modell zur Beschreibung dieses Energietransfers ist das von S. I. Anisimov *et al.* beschriebene Zwei-Temperatur-Modell [5].

2.2.2. Das Zwei-Temperatur-Modell

Im Zwei-Temperatur-Modell (engl. *Two Temperature Model – TTM*) werden Elektronen- und Phononensystem des Festkörpers als Subsysteme mit jeweils eigener Temperatur beschrieben. Das Modell nimmt entsprechend an, dass die Subsysteme mit thermischen Besetzungen beschrieben werden können. Die beiden Subsysteme wechselwirken über einen Parameter g_∞ , der als Elektron-Phonon-Kopplungskonstante⁹ bezeichnet wird. Dabei wurde durch P. Allen ein Zusammenhang zwischen g_∞ und dem in Gleichung 2.48 eingeführten Faktor λ ein direkter Zusammenhang erarbeitet [4]:

$$g_\infty = \frac{3\hbar\gamma}{\pi k_B} \lambda \langle \omega^2 \rangle. \quad (2.49)$$

Hier ist γ der sogenannte *Sommerfeld-Parameter* der elektronischen Wärmekapazität und $\langle \omega^2 \rangle$ ist die mittlere quadratische Phononenfrequenz.

⁸Für diese Arbeit relevant ist die Schottky-Barriere von Blei auf Silizium $\Phi_S \approx 0.9\text{eV}$ [64, 77]. Die Lebensdauer von Elektronen mit $E > 1\text{eV}$ wurde durch P. Kirchmann *et al.* mit $\tau_{e-e} < 50\text{fs}$ angegeben [79].

⁹Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist die Elektron-Phonon-Kopplung im Allgemeinen nicht konstant. Durch die implizite Abbildung von Zustandsübergängen (vgl. Gleichung 2.46) ist der Kopplungsparameter ggf. stark von den Start- und Endzuständen abhängig. Im TTM ist g_∞ entsprechend als Mittelung über alle Phononenfrequenzen zu verstehen.

Der Energietransfer zwischen den beiden Systemen wird dann als Wärmefluss $\dot{Q} = c \partial T / \partial t$ zwischen Elektronen- und Phononensystem beschrieben:

$$\begin{aligned} c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= -g_\infty (T_e - T_{\text{Ph}}) + S \\ c_{\text{Ph}} \frac{\partial T_{\text{Ph}}}{\partial t} &= g_\infty (T_e - T_{\text{Ph}}) - \sigma_{\text{TBC}} (T_{\text{Ph}} - T_{\text{Base}}). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Hierbei ist c_e, c_{Ph} die Wärmekapazität und T_e, T_{Ph} die Temperaturen des Elektronen- beziehungsweise Phononensystems und σ_{TBC} die Wärmeleitfähigkeit der Film-Substrat-Grenzfläche, siehe folgenden Abschnitt 2.3. Der Quellterm S beschreibt den Energieeintrag in das System und wird über das zeitliche Profil des anregenden Laserpulses, typischerweise mittels Gaußprofil, modelliert. Er entspricht dann der *absorbierten Fluenz* Φ_{abs} und bestimmt implizit die maximal erreichte Elektronentemperatur $T_{e,\text{max}}$.

Die Wärmekapazitäten sind im Allgemeinen temperaturabhängig [81]:

$$C_e = \gamma T = \frac{\pi^2}{2} N k_B T / T_F, \quad T_F = E_F / k_B \quad (2.51)$$

$$C_{\text{Ph}} = 9 N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \quad \text{im Debye-Modell.} \quad (2.52)$$

Die Temperatur des Elektronensystems lässt sich dabei beispielsweise in Photoelektronenspektroskopie-Experimenten bestimmen, sofern die Elektronenverteilung mit einer Fermiverteilung beschreibbar ist. Das Phononensystem ist in Gleichung 2.50 über σ_{TBC} an das Substrat mit Temperatur T_{Base} gekoppelt. Durch die große Ausdehnung des Substrates, und im Falle von Silizium zusätzlich durch die hohe Wärmekapazität, wird das Substrat als Wärmebad konstanter Temperatur T_{Base} angenommen. Auf diesen Wärmetransport über die Film-Substrat-Grenzfläche wird im späteren Abschnitt 2.3 genauer eingegangen.

Das TTM bietet aufgrund der Annahmen thermischer Besetzungen des Elektronen- und Phononensystems und der über alle Phononenmoden gemittelten Kopplungskonstante nur begrenzt quantitative Aussagen über die tatsächliche Nichtgleichgewichtsdynamik nach optischer Anregung. Es können entsprechend keine transienten Szenarien beschrieben werden, in denen die Besetzung nicht thermisch ist, oder die Kopplung der Systeme stark modenselektiv ist. Um in diesen Fällen die Vorhersagen zu verbessern, wurden zahlreiche Erweiterungen des Zwei-Temperatur-Modells vorgenommen. Durch Unterteilung des Phononensystems in weitere Subsysteme wird ein etwaiges Nichtgleichgewicht im Phononensystem genähert. Durch Definition einer zusätzlichen Temperatur „heißer Phononen“, welche in Analogie zu heißen Elektronen von der sonst thermischen Verteilung abweichen, wurde durch B. Mansart *et al.* ein Drei-Temperatur-Modell (3TM) vorgestellt [99]. Die Aufteilung in weitere Subsysteme führt dann zu Multi-Temperatur-Modellen, wie beispielsweise durch Z. Lu *et al.* für Untersuchungen von Graphen vorgestellt wurde [93].

Als besonderes Modell sei an dieser Stelle das von L. Waldecker *et al.* vorgestellte *Nonthermal Lattice Model* genannt [153]. In diesem Modell wird das Phononensystem in die verschiedenen Phononenzweige aufgeteilt und verwendet, dass die einzelnen Zweige jeweils unterschiedlichen Einfluss auf die Frequenzbereiche der Eliashbergfunktion $\alpha^2 F(\omega)$ haben. Neben der Kopplung von Elektronen an die unterschiedlichen Phononenzweige wird in diesem Modell auch die Phonon-Phonon-Wechselwirkung zwischen den Zweigen zugelassen.

2.3. Wärmetransport über eine Grenzfläche

Befinden sich zwei Festkörper im thermischen Kontakt, so wird Wärme über die Grenzfläche der beiden Körper transportiert. Wie gut eine Grenzfläche Wärme transportieren kann, wird durch die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche σ_{TBC} (engl. *thermal boundary conductance* – *TBC*) bestimmt. Analog zur Wärmeleitfähigkeit wird häufig auch das Inverse der Wärmeleitfähigkeit, der thermische Grenz Widerstand oder auch *Kapitza-Widerstand*, verwendet [137, 146].

Ein Wärmestrom \dot{Q}_A über eine Film-Substrat Grenzfläche sei gegeben durch

$$\dot{Q}_A = \sigma_{\text{TBC}} (T_F - T_{\text{Base}}), \quad (2.53)$$

wobei T_F, T_{Base} die Temperaturen des Films bzw. des Substrates sind. Durch den Wärmefluss wird eine Temperaturveränderung des Films herbeigeführt. Es wird wieder angenommen, dass Substrat als Wärmebad fungiert (vgl. Beschreibung des TTM im vorigen Abschnitt). Die transiente Temperaturänderung des Filmes aufgrund des Wärmeflusses ist dann

$$\frac{dT_F}{dt} = \frac{\dot{Q}_A}{c_V \rho d_F} \Leftrightarrow \dot{Q}_A = c_V \rho d_F \frac{dT_F}{dt}. \quad (2.54)$$

Hier ist ρ die Dichte, c_V die Wärmekapazität und d_F die Dicke des Films. Die zusammen mit Gleichung 2.53 entstehende Differentialgleichung lässt sich über den Ansatz

$$T_F(t) = T_{\text{Base}} + T_F(0) \exp\left(-\frac{\sigma_{\text{TBC}}}{c_V \rho d_F} t\right) \quad (2.55)$$

lösen. $T_F(0)$ bezeichne die maximale transiente Temperatur, die nach der initialen Thermalisierung des Elektronen- mit dem Phononensystem erreicht wurde¹⁰. Aus dieser Gleichung lässt sich sofort ein Ausdruck für die Abkühlzeitkonstante τ_{rec} formulieren. Wird diese Abkühlzeitkonstante für verschiedene Schichtdicken bestimmt, so lässt sich die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche σ_{TBC} direkt durch lineare Regression der Messdaten bestimmen:

$$\tau_{\text{rec}} = \frac{c_V \rho d_F}{\sigma_{\text{TBC}}} \quad (2.56)$$

$$\frac{\partial \tau_{\text{rec}}}{\partial d_F} = \frac{c_V \rho}{\sigma_{\text{TBC}}} \Leftrightarrow \sigma_{\text{TBC}} = c_V \rho \left(\frac{\partial \tau_{\text{rec}}(d_F)}{\partial d_F} \right)^{-1}. \quad (2.57)$$

Die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche kann auf verschiedene Weise modelliert und vorhergesagt werden. Simple Modelle hierbei sind zum Beispiel das *Acoustic Mismatch Model* – *AMM* [78, 116] und das *Diffuse Mismatch Model* – *DMM* [146]. Die qualitative Beschreibung der Phononentransmission dieser beiden Modelle ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

Im AMM wird die Phononentransmission in Analogie zur Lichtbrechung bei Änderung der optischen Dichte an einer Grenzfläche beschrieben. Ein Phonon q wird, wie Abbildung 2.11.a) skizziert, in Abhängigkeit der Frequenz und des Einfallswinkels zur Grenzfläche innerhalb eines *kritischen Kegels* mit Winkel φ_{crit} in das Substrat transmittiert, ansonsten totalreflektiert. Diese Beschreibung ist insbesondere bei glatten Grenzflächen und tiefen Temperaturen $T < 100$ K gültig, da die für den Wärmetransport dominanten Phononenwellenlängen $\lambda \approx a \Theta_D/T$ größer

¹⁰Es ist zu beachten, dass im Allgemeinen der Temperatursprung $T_{\text{Base}} \rightarrow T_F(0)$ durch das zeitliche Profil des Quellterms S in Gleichung 2.50 nicht instantan ist. Wird das transiente Abkühlen des Filmes isoliert betrachtet, ist die Zeit t in Gleichung 2.55 implizit um die Thermalisierungszeit gegenüber den Differentialgleichungen des TTM verschoben.

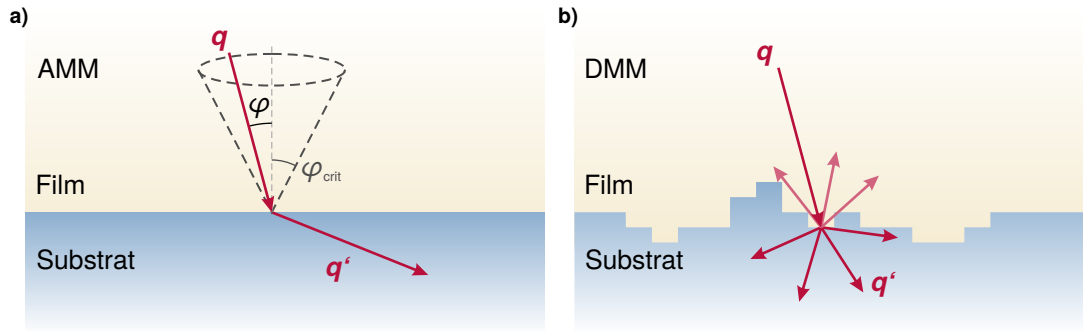


Abb. 2.11.: Qualitative Skizzierung der Modelle zur Beschreibung der Phononenstreuung an der Film-Substrat-Grenzfläche. Im AMM (a) werden die Phononen q in Analogie zu Licht an der Grenzfläche gebrochen und für Einfallswinkel $\varphi > \varphi_{\text{crit}}$ an der Grenzfläche totalreflektiert. Im DMM (b) werden die Phononen durch die Rauigkeit der Grenzfläche diffus gestreut. Die Wahrscheinlichkeit der Transmission ist unter der Annahme von Energieerhaltung, durch die phononische Zustandsdichte (VDOS) der beteiligten Materialien gegeben.

als die mittlere Rauigkeit sind [120]. Die Transmission innerhalb des kritischen Kegels führt vor allem bei dünnen Schichten dann dazu, dass die Phononen des Films innerhalb des Kegels depopuliert werden und durch Phonon-Phonon-Streuung repopuliert werden. Ist der Film dünner als die mittlere freie Weglänge der Phononen, kann diese Depopulation daher zu signifikant kleineren Wärmeleitfähigkeiten und einem entsprechenden Nichtgleichgewicht im Phononensystem führen [56].

Im DMM hingegen wird ein Phonon wie ein Teilchen behandelt, das elastisch an der Grenzfläche gestreut wird. Bei Erhaltung der Energie $\omega_q = \omega_{q'}$ kommt es nur dann zur Streuung, wenn entsprechende Zustände in Film und Substrat verfügbar sind. Die Transmissionswahrscheinlichkeit ist demnach durch die Zustandsdichten von Film und Substrat bestimmt. Werden diese jeweils im Debye-Modell beschrieben, ist die Wahrscheinlichkeiten durch die Schallgeschwindigkeiten der beiden Materialien gemäß Referenz [146] beschrieben durch

$$\Gamma_{\text{DMM}} = \frac{1}{2} \frac{\sum_i v_{S,i}^{-2}}{\sum_{i,j} v_{i,j}^{-2}}, \quad (2.58)$$

wobei $v_{S,i}$ die Schallgeschwindigkeiten des Substrates sind. Im Nenner der Gleichung wird zusätzlich über die entsprechenden Schallgeschwindigkeiten des Filmes summiert (Summationsindex j). Im Rahmen des Debye-Modells folgt weiterhin, dass die Wärmeleitfähigkeit im DMM für Temperaturen $T > \Theta_D$ temperaturunabhängig wird, da oberhalb dieser Temperatur keine zusätzlichen Phononenmoden mehr zum Wärmetransport beitragen.

Innerhalb dieser Modelle können Vorhersagen über die thermische Leitfähigkeit einer Grenzfläche getroffen werden. Beide Modelle haben gemein, dass sie nichtlineare Effekte, wie z. B. die Anregung eines Phonons im Substrat durch Vernichtung mehrerer Phononen des Films, nicht berücksichtigen. In der Konsequenz versagen diese Modelle bei Beschreibung von σ_{TBC} vor allem bei erhöhten Temperaturen, bei denen die Wahrscheinlichkeit von nichtlinearen Streuprozessen zunimmt. Diese Modelle zur Beschreibung von σ_{TBC} können verbessert werden, indem exakte Phonondispersionen [122, 30], optische Phononen [12, 106] oder etwa die nichtlineare Kopplung der Phonon [67, 94] berücksichtigt wird. Diese Aspekte werden in der Diskussion des Abkühlverhaltens der Pb/Si(111)-Filme in Kapitel 7 anhand der experimentellen Ergebnisse

Kapitel 2. Charakterisierung der Gitterdynamik

dieser Arbeit weiter ausgeführt.

Materialsystem

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Elektronen- und Phononensystem. Es wird ein System ausgewählt, dass aufgrund einer starken Elektron-Phonon-Kopplung eine schnelle Anregung des Gittersystems erwarten lässt. Hieraus folgend wird Blei mit einer Kopplungskonstante $\lambda = 1.55$ ausgewählt [3]. Mit dieser wird beispielsweise die Supraleitung von Blei bei Temperaturen $T < T_C \approx 7.2$ K begründet [32]. Über die Supraleitung hinaus hat Blei vor allem bei der Betrachtung von Filmen mit wenigen Monolagen Schichtdicke interessante Eigenschaften, wie in Abschnitt 3.2 eingehend beschrieben wird. So bilden sich bei Bleifilmen auf einem Siliziumsubstrat bedingt durch Fermienergie und Schichtdicke sogenannte *Quantentrogzustände* (engl. *Quantum Well States – QWS*) aus [98, 105, 156]. Der Einfluss dieser Effekte auf die Elektron-Phonon-Kopplung ist Gegenstand aktueller Forschung und dieser Arbeit.

3.1. Substratmaterial: Silizium

Silizium ist ein Elementhalbleiter der vierten Hauptgruppe mit Ordnungszahl 14. Es bildet den Grundstein für eine Vielzahl an Halbleiteranwendungen wie Sensoren, Computerchips oder Solarzellen, und wird daher kommerziell hochrein und monokristallin hergestellt. Es kristallisiert in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$ [109]. Die Diamantstruktur entspricht zweier kubisch flächenzentrierter Gitter (engl. *face centered cubic – fcc*), die um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind. Silizium besitzt eine direkte Bandlücke von $E_{\text{g,direkt}} = 3.4 \text{ eV}$ und die kleinste indirekte Bandlücke ist $E_{\text{g}} = 1.17 \text{ eV}$, jeweils bei $T = 0 \text{ K}$ [171, 13]. Die direkte Anregung von Elektronen durch den verwendeten optischen Anregepuls mit $E = h\nu = 1.55 \text{ eV}$ erfordert demnach ein 3-Photonen-Prozess und wird vernachlässigt. Weitere ausgewählte Materialparameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

14	5.43 Å
Si	
28.085 u	

In dieser Arbeit ist vor allem die (111)-Oberfläche relevant. Diese kann durch Brechen des Kristalls (engl. *cleaving*) freigelegt werden, da entlang dieser Kristallrichtung nur eine Bindung pro Siliziumatom gebrochen werden muss. Die nach Brechung verbleibenden ungesättigten Bindungen (engl. *dangling bonds*) werden durch eine (2×1) -Rekonstruktion zunächst gesättigt [114, 55]. Diese geht durch Aufheizen (engl. *annealing*) auf Temperaturen $T_{\text{Base}} \gtrsim 370^\circ\text{C}$ irreversibel in die bekannte $\text{Si}(111) - (7 \times 7)$ -Rekonstruktion über [21]. Abbildung 3.1 zeigt in a) eine vereinfachte Darstellung im Realraum, mit den relevanten Abständen und Einheitszellen, während in b) das entzerrte SPA-LEED Beugungsbild der Oberfläche dargestellt ist (vgl. Kapitel 4.1). Diese Struktur wurde durch K. Takayanagi *et al.* im Rahmen des *dimer adatom stacking fault* Modell beschrieben [147].

Physikalische Größe	Literaturwert	Referenz
Elektronenkonfiguration	[Ne] $3s^2 3p^2$	
atomares Gewicht m_{Si}	28.086 u	[158]
Dichte ρ_{Si}	2.329 g cm^{-3}	[62]
Gitterkonstante a_{Si}	5.43 \AA	[109]
Atomabstand (111)-Ebene $a_{111,\text{Si}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}a_{\text{Si}} = 3.84 \text{ \AA}$	[109]
Reihenabstand (111)-Ebene $a_{111,\text{Si}}^r$	$\sqrt{\frac{3}{8}}a_{\text{Si}} = 3.33 \text{ \AA}$	[109]
Stufenhöhe (111)-Ebene $d_{111,\text{Si}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}a_{\text{Si}} = 3.13 \text{ \AA}$	[109]
Schmelztemperatur $T_{\text{m,Si}}$	1687 K	[29]
Debye-Temperatur $\Theta_{\text{D,Si}}$	645 K	[37]
Absorptionskoeffizient ($\lambda = 800 \text{ nm}$) α_{Si}^{-1}	12.7 \mu m	[7]
Schallgeschwindigkeit (longitudinal) $v_{\text{L,Si}}^{[111]}$	9360 m s^{-1}	[36]
Schallgeschwindigkeit (transversal) $v_{\text{T,Si}}^{[111]}$	5097 m s^{-1}	[36]

Tabelle 3.1.: Zusammenfassung ausgewählter physikalischer Materialeigenschaften von Silizium.

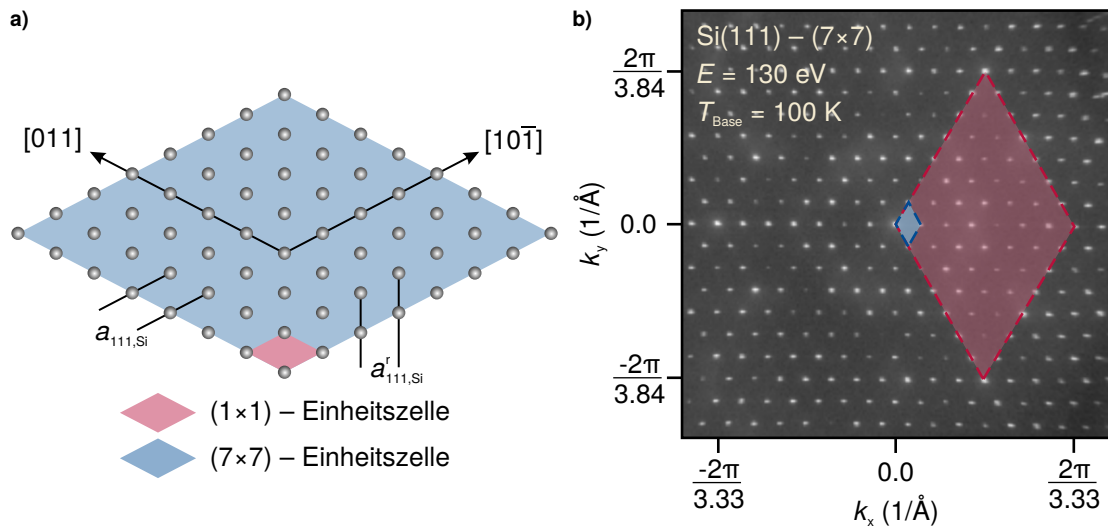


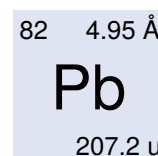
Abb. 3.1.: a) Schematische Darstellung der Si(111) – (7 × 7)-Oberfläche im Realraum. Zur Referenz sind die (1 × 1)- und (7 × 7)-Einheitszellen und die relevanten Abstände der (111)-Oberfläche eingezeichnet. In b) ist das entzerrte SPA-LEED Beugungsbild der Oberfläche gezeigt. Weitere Details hierzu folgen in Abschnitt 4.1.

Physikalische Größe	Literaturwert	Referenz
Elektronenkonfiguration	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	
atomares Gewicht m_{Pb}	207.2 u	[158]
Dichte ρ_{Pb}	11.34 g cm^{-3}	[46]
Gitterkonstante a_{Pb}	4.95 \AA	[141]
Atomabstand (111)-Ebene $a_{111,\text{Pb}}$	$\sqrt{\frac{1}{2}} a_{\text{Pb}} = 3.5 \text{ \AA}$	[141]
Reihenabstand (111)-Ebene $a_{111,\text{Pb}}^r$	$\sqrt{\frac{3}{8}} a_{\text{Pb}} = 3.03 \text{ \AA}$	[141]
Lagenabstand (111)-Ebene $d_{111,\text{Pb}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}} a_{\text{Pb}} = 2.86 \text{ \AA}$	[141]
Schmelztemperatur $T_{\text{m,Pb}}$	600 K	[157]
Debye-Temperatur $\Theta_{\text{D,Pb}}$	88 K	[33]
Absorptionskoeffizient ($\lambda = 800 \text{ nm}$) α_{Pb}^{-1}	16 nm	[2]
Schallgeschwindigkeit (longitudinal) $v_{\text{L,Pb}}^{[111]}$	2385 m s^{-1}	[152]
Schallgeschwindigkeit (transversal) $v_{\text{T,Pb}}^{[111]}$	809 m s^{-1}	[152]
Elektron-Phonon-Kopplung $g_{\infty,\text{Pb}}$	$12.8 \cdot 10^{16} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	[31, 96, 128, 161] ¹
mittlere Phononenfrequenz $\langle \omega^2 \rangle_{\text{Pb}}$	30.8 meV^2	[31]
Sommerfeldparameter γ_{Pb}	$164.3 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	[81]

Tabelle 3.2.: Zusammenfassung ausgewählter physikalischer Materialeigenschaften von Blei.

3.2. Blei

Blei ist ein Schwermetall der vierten Hauptgruppe mit der Ordnungszahl 82. In dieser Arbeit wird es als metallisches Adsorbat genutzt. Blei kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Struktur mit einer Gitterkonstante von 4.95 \AA [141]. Damit ist die Gitterkonstante von Blei rund 10% kleiner als die von Silizium. Es wurde in dieser Arbeit neben der starken Elektron-Phonon-Kopplung von $\lambda = 1.55$ [31] auch wegen der Entstehung von Quantentrogzuständen bei dünnen Bleischichten auf Silizium ausgewählt, wie in Abschnitt 3.2.2 näher beschrieben wird. Weitere ausgewählte physikalische Materialparameter sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.



3.2.1. Filmwachstum von Blei auf Si(111)

Wird Blei auf der Si(111) – (7×7)-Oberfläche adsorbiert, so ist bei Raumtemperatur das sogenannte *Stranski-Krastanov*-Wachstum [140] zu beobachten [126, 43]. Hierbei wird die Oberfläche zunächst mit einer benetzenden Lage bedeckt, bei weiterem Wachstum bilden sich Inseln aus. Bei Untersuchungen des Wachstums von Blei auf der Gold-terminierten Si(111) – (6×6) Oberfläche wurden durch M. Jałochowski *et al.* bei Substrattemperaturen $T_{\text{Base}} < 100 \text{ K}$ Wachstumsoszillationen beobachtet [74]. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, deutet dies auf ein Lage-für-Lage-Wachstum, dem sogenannten *Frank-van-der-Merwe*-Wachstum [38]. Durch

¹Berechnet nach Gleichung 2.49 mit $\lambda = 1.55$, $\langle \omega^2 \rangle = 30 \text{ meV}^2$, $\gamma = 164.3 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$.

T. Bootsma *et al.* wurde dieser Wachstumsmodus bei niedrigen Temperaturen ($T_{\text{Base}} < 100 \text{ K}$) für verschiedene metallische Adsorbate, unter anderem Blei, auch auf der Si(111) – (7×7)-Oberfläche nachgewiesen [14]. Ab einer Temperatur $T_{\text{dewet,Pb}} \approx 200 \text{ K}$ reißen die Filme auf und bilden irreversibel Inseln aus [24].

Bezüglich der strukturellen Qualität der Bleifilme wurden durch A. Petkova *et al.* große azimutale Unordnungen bei direkter Adsorption auf die Si(111) – (7×7)-Oberfläche nachgewiesen [118]. Die adsorbierten Bleilagern zeigen eine Ausrichtung am Siliziumsubstrat, die Pb-Domänen können aber beinahe beliebig gegen das Si-Substrat verdreht sein. Diese azimutale Ausrichtung konnte optimiert werden, indem die Siliziumoberfläche zunächst mit Blei terminiert wird. Durch Präparation einer Templatlage mit $\theta_{\text{Pb}} \approx 2 \text{ ML}$ und Ausheilen bis Raumtemperatur wurde bei der nachfolgenden Adsorption von Blei ($T_{\text{Base}} < 100 \text{ K}$) eine deutlich verbesserte Ausrichtung der Bleifilme zur Siliziumoberfläche festgestellt [118]. Zur späteren Vergleichbarkeit wurde in dieser Arbeit abweichend von dieser Präparation das Rezept von U. Bovensiepen *et al.* verwendet. Bei diesem wird eine Pb/Si(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion mit $\theta_{\text{Pb}} \approx 1/3 \text{ ML}$ als terminierende Templatlage gewählt [80, 124]. Diese Rekonstruktion wird durch Adsorption weniger Monolagen Blei mit anschließendem Heizen der Probe auf $T_{\text{Base}} > 400^\circ\text{C}$. Nach M. Saitoh *et al.* desorbiert Blei bei dieser Temperatur, wobei die Desorptionsrate bei $\theta_{\text{Pb}} = 1/3 \text{ ML}$ um eine Größenordnung reduziert wird [126]. Hierdurch lässt sich die Templatlage auch ohne exakte Kenntnis der Adsorptionsrate zuverlässig präparieren.

Zusammenfassend wurde für die Präparation eines in dieser Arbeit untersuchten Pb-Filmes folgende Schritte durchgeführt:

- Säubern des Siliziumsubstrats durch mehrmaliges kurzzeitiges Erhitzen bis 1250°C (*flash annealing*).
- Kontrolliertes Abkühlen des Substrates, um eine wohldefinierte Si(111) – (7×7)-Oberfläche zu erhalten.
- Terminieren der Siliziumoberfläche mit einer Pb/Si(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktion ($\theta_{\text{Pb}} \approx 1/3 \text{ ML}$) durch Adsorption von Blei mit anschließender Desorption des überschüssigen Bleis bei $T \approx 500^\circ\text{C}$.
- Adsorption von Pb bei gleichzeitiger Aufnahme der Beugungsintensität $I_{00}(t)$ des (00)-Reflexes gegen die Adsorptionszeit. Durch Beobachten der Wachstumsoszillationen kann die präparierte Schichtdicke *in situ* bestimmt werden. Siehe hierfür Abschnitt 5.1.1.

3.2.2. Quantum-Size-Effekte in dünnen Bleischichten

Während des Wachstums von Blei auf Si(111) wurde durch A. Mans *et al.* festgestellt, dass etwa jede zweite Monolage „elektronisch stabilisiert“ wächst [70, 98, 66, 22]. Die Oberflächenenergie zeigt dabei ein alternierendes Verhalten mit jeder weiteren deponierten Monolage, womit begründet wird, dass bei Inselwachstum bestimmte Höhen, die sogenannten *magic island heights*, energetisch bevorzugt sind [112]. Dieses Phänomen wird dadurch beschrieben, dass die entsprechenden Schichtdicken gerade mit einem ganzen Vielfachen von $\lambda_{\text{F}}/2$ zusammenfallen und der Film die eingangs erwähnten Quantentrogzustände ausbildet. λ_{F} bezeichnet hierbei die De-Broglie-Wellenlänge von Elektronen mit $E = E_{\text{F}}$. Dieser Effekt durch die geringe Schichtdicke der Filme wird auch *Quantum-Size-Effekt* – *QSE* genannt. Weiterhin wurde durch W. Su *et al.* berichtet, dass hierdurch auch der Lagenabstand beeinflusst wird. Bei Rastertunnelmikroskopie-Messungen an Bleiinseln wurde eine mit der Schichtdicke alternierende Abweichung des Lagenabstandes $d_{111,\text{Pb}}$ von ungefähr 0.2 \AA zum Volumenwert beobachtet [145].

Der Quantum-Size-Effekt beeinflusst neben der Filmstabilität und der Oberflächenenergie weitere physikalische Eigenschaften, wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit [73, 119] oder die Supraleitung [49, 35, 113].

Wie in der Einleitung dieser Arbeit beschrieben ist der Einfluss der Quantentrogzustände auf die Elektron-Phonon-Kopplung von besonderem Interesse. Hier wurde durch Y.-F. Zhang *et al.* für relativ dicke Bleifilme $\theta_{\text{Pb}} > 15$ ML ebenfalls ein mit der Schichtdicke oszillierendes Verhalten in λ gezeigt [168]. Berechnungen an freistehenden Bleifilmen durch I. Sklyadneva *et al.* sagten für niedrigere Bedeckungen neben der Schichtdickenoszillation auch eine Verstärkung der Elektron-Phonon-Kopplung voraus [133]. Untersuchungen von Pb/Si(111)-Filmen mittels Photoelektronenspektroskopie durch M. Ligges *et al.* konnten Letzteres nicht bestätigen, allerdings wurden Oszillationen auch bei Berechnungen von fixierten Bleifilmen gezeigt [92]. Die Oszillation in $\lambda(\theta_{\text{Pb}})$ konnte in dieser Arbeit experimentell weder bestätigt, noch ausgeschlossen werden, es wurde in Bezug auf die Quantentrogzuständen jedoch von einer *reduzierten* Elektron-Phonon-Kopplung berichtet. Qualitativ wird vermutet, dass das Siliziumsubstrat einen signifikanten Einfluss auf die elektronische und phononische Struktur hat, und daher als Film-Substrat-Heterosystem betrachtet werden muss.

Diese theoretischen Betrachtungen sind im Verlaufe dieser Arbeit durch P. Kratzer *et al.* durchgeführt worden [165, 83]. Zusammen mit den Experimenten zeitaufgelöster Elektronenbeugung wird als Ergebnis dieser Arbeit eine weiterführende Diskussion über die Elektron-Phonon-Kopplung in ultradünnen Bleifilmen angestellt (siehe Kapitel 6.5).

Experimentelle Details

In diesem Kapitel werden die experimentellen Details, die Gerätschaften und zugehörige Messmethodik erläutert, die in dieser Arbeit Anwendung gefunden haben. Durch die grundlegende Untersuchung der Festkörperoberfläche besteht die Notwendigkeit, diese definiert und reproduzierbar herstellen zu können, und gleichzeitig eine Messumgebung zu schaffen, bei der die präparierte Oberfläche wenigstens während der Messung unverändert bleibt. Zur Vermeidung von Kontamination der Oberfläche durch Restgasatome werden daher alle Experimente dieser Arbeit in abgeschlossenen Kammern unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (engl. *ultra-high vacuum* - UHV) durchgeführt. Hierfür wird ein Basisdruck $p < 10^{-9}$ mbar benötigt, welcher entsprechende Herausforderungen an den eingesetzten experimentellen Aufbau stellt. So ist es beispielsweise notwendig, dass alle fest verbauten Komponenten Temperaturen $T > 100^\circ\text{C}$ standhalten, um durch Ausheizen der Apparaturen insbesondere Wasser abpumpen zu können.

Zur Untersuchung der Gittereigenschaften der Oberfläche wurde die Elektronenbeugung als experimentelle Methode gewählt. Hier hat sich die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) in 4-Gitter-Optik etabliert und wird häufig genutzt, um beispielsweise die Probenpräparation zu charakterisieren. In dieser Arbeit wird die hochauflösende Erweiterung, das sogenannte *Spot Profile Analysis LEED* – SPA-LEED verwendet. Hier wird statt eines Leuchtschirms ein Einzelelektronendetektor verwendet, welcher die namensgebende Reflexprofilanalyse ermöglicht. Der Aufbau wird in Abschnitt 4.1 genauer beschrieben. Außerdem werden in diesem Abschnitt Details zur Datenerfassung sowie zur Prozessierung der SPA-LEED Beugungsbilder genannt.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen mit dem Gittersystem, insbesondere der Elektron-Phonon-Kopplung, sind die Messungen mit dem eingesetzten SPA-LEED ungeeignet, da die relevanten Zeitskalen nicht aufgelöst werden können. Es wird eine Messmethode benötigt, die die Informationen des Beugungsbildes auf einer Zeitskala von $\lesssim 1$ ps zugänglich macht. Die Erzeugung ultrakurzer Elektronenpulse ist durch den technologischen Fortschritt von Ultrakurzpulslasern und der Verwendung des Photoeffekts möglich. Nach Auslösen der Elektronen aus einer Photokathode werden die Elektronen zu einer Anode hin beschleunigt und zur Beugung eingesetzt. Durch die initiale Energieverteilung nach Emission und durch Coulombabstoßung während der Propagation zur Probe werden die Elektronenpulse räumlich und zeitlich verbreitert. In dieser Arbeit werden hochenergetische Elektronen ($E = 30$ keV $\rightarrow v_e \approx c/3$) verwendet und ein geringstmöglicher Abstand von Elektronenquelle zur Probe gewählt, um diese Verbreiterungen entsprechend zu minimieren¹. Der verwendete zeitaufgelöste RHEED-Aufbau wird in Abschnitt 4.2 erläutert. Neben der Zeitauflösung wird ebenfalls auf die Datenerfassung und

¹Eine ähnliche Methode wurde durch C. Ropers *et al.* verwendet, um zeitaufgelöstes LEED möglich zu machen. Durch Miniaturisierung der Elektronenkanone wurde die Driftstrecke auf unter 400 μm reduziert und eine Zeitauflösung von etwa 1 ps erzielt [138, 139]. Eine alternative Methode ist die Kompression der Elektronenpulse durch RF-Felder, wie durch R. J. D. Miller, B. Siwick *et al.* pioniert wurde [132]. Durch Verwendung von Einzelpulsexperimenten (engl. *single shot experiments*) sind mittlerweile Zeitauflösungen < 100 fs möglich, wie Referenz [104] zusammenfasst.

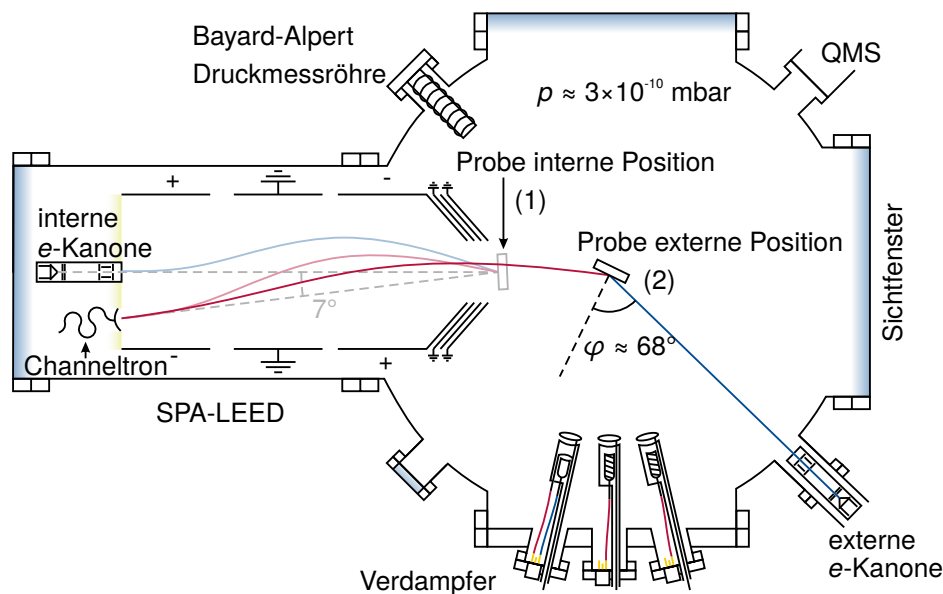


Abb. 4.1.: Skizzierter Schnitt durch die verwendete SPA-LEED Vakuumkammer. Die Kammer verfügt über ein SPA-LEED, welches in interner (1) und zusammen mit einer externen Elektronenquelle in externer (2) Geometrie verwendet wird. Die Trajektorien der Elektronen hin zum Channeltron sind für beide Geometrien skizziert. In interner Geometrie durchlaufen die Elektronen die Ablenkkelder in Hin- und Rückrichtung. In externer Geometrie können die montierten Verdampfer zur Probenpräparation bei gleichzeitiger Elektronenbeugung verwendet werden.

-verarbeitung eingegangen.

4.1. SPA-LEED

Durch die Beugung niederenergetischer Elektronen sind, wie im vorigen Kapitel 2.1 beschrieben, Interpretationen im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie möglich. Hierüber sind strukturelle Informationen der Oberfläche, wie die langreichweitige Ordnung, Rekonstruktion und Gitterkonstante, zugänglich. In dieser Arbeit wird hierfür ein, verglichen mit dem klassischen 4-Gitter-Aufbau, modifizierter Aufbau, das sogenannte SPA-LEED verwendet. Zunächst wird der generelle Aufbau der Apparatur beschrieben, bevor auf das SPA-LEED als Baugruppe selbst eingegangen wird.

4.1.1. Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.1 zeigt einen Schnitt durch die verwendete SPA-LEED Apparatur. Diese ist ein modular aufgebauter Edelstahlkorpus, an dem je nach Fragestellung verschiedene Messinstrumente montiert werden können. Unterhalb der Messebene (nicht dargestellt) befindet sich die Pumpenkombination zur Herstellung eines Ultrahochvakuums, bestehend aus einer Drehschieberpumpe (Vorvakuum), einer Turbomolekularpumpe (Hochvakuum) und einer Ionengetterpumpe (UHV). Letztere wird durch weitere Sorptionspumpen und einen Titansublimator ergänzt. In der Messebene befinden sich die für die Molekularstrahlepitaxie verwendeten Verdampfer, welche in Form von Elektronenstoßverdampfern oder Quartz-Knudsen-Zellen verfügbar sind [88]. Der

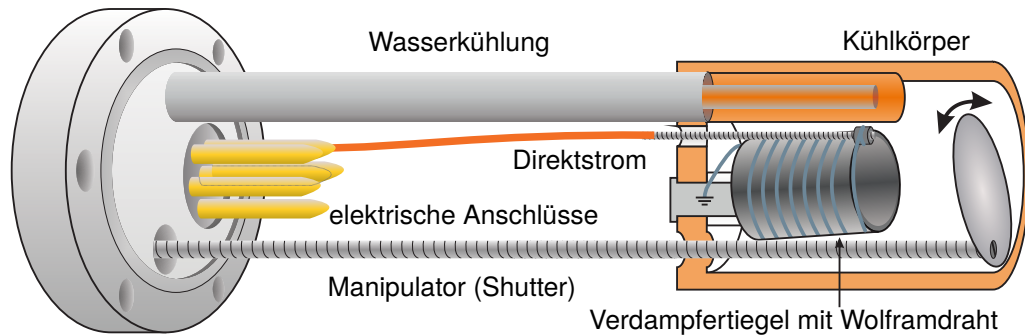


Abb. 4.2.: Schematischer Teilschnitt des verwendeten Verdampfers. Der eingesetzte Pb-Verdampfer ist eine Adaption des von P. Kury vorgestellten dreifach-Verdampfers [88]. Er besitzt einen einzelnen durch Direktstrom geheizten Keramiktiegel. Die Bleideposition kann über eine vor der Öffnung des Verdampfers befindliche Blende kontrolliert werden. Da die präparierten Filme dieser Arbeit durch Wachstumsoszillationen überwacht wird (vgl. Kapitel 5.1.1 entfällt die Notwendigkeit einer Quarzwaage [17].)

eingesetzte Verdampfer ist eine Adaption des von P. Kury vorgestellten dreifach-Verdampfers [88] und schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Blei wird aus einem Keramiktiegel verdampft, welcher in einen Kupferkühlkörper eingebettet ist. Über eine Blende vor der Öffnung des Verdampfers kann der Präparationsvorgang gestartet und gestoppt werden.

Weiterhin ist für die *in situ* Überwachung des Wachstums eine externe Elektronenkanone angebracht; hiermit ist die Beugung der (niederenergetischen) Elektronen im streifenden Einfall möglich. Zur Restgasanalyse stehen ein Quadropolmassenspektrometer (QMS) und eine Bayard-Alpert-Druckmessröhre zur Verfügung.

Zentrales Messinstrument dieser Apparatur ist das SPA-LEED, welches in Referenz [166] ausführlich beschrieben ist. Es besteht aus einer Elektronenkanone, die einen thorierten Wolframdraht als thermische Emissionsquelle und Kathode verwendet. Die Elektronen werden zur Anode hin beschleunigt und durch mehrere elektrostatische Linsen elektronenoptisch zur Abbildung im Channeltron aufbereitet. Durch die Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Anode wird die (kinetische) Elektronenenergie E , typischerweise im Bereich 30 – 300 eV, eingestellt. Die Elektronen durchlaufen zwei einzeln einstellbare Oktopolfelder und treffen nach Durchlaufen der Kristalllinse auf die Probe. Die gebeugten Elektronen durchlaufen die Anordnung rückläufig und werden im Channeltron detektiert. Durch Variation der Ablenkspannungen an den Oktopolen können die gebeugten Elektronen und damit der reziproke Raum abgerastert werden. Bei korrekt eingestellter Kristalllinse und, wie dargestellt, gegenpoliger Verwendung der beiden Oktopole ist der Elektronenstrahl auf der Probe ortsfest. Durch den Winkel zwischen Elektronenkanone und Channeltron (hier ca. 7°) ist der Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Elektronenstrahl konstant.

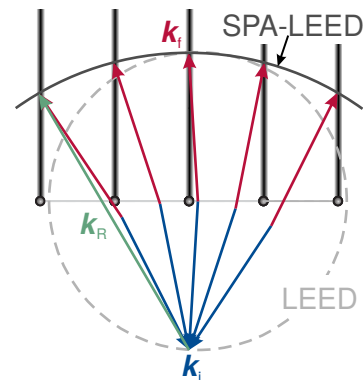


Abb. 4.3.: Skizze der Ewaldkonstruktion im SPA-LEED durch Restriktion des Winkels $\angle k_i, k_f$. Die effektive Ewaldkugel ist im SPA-LEED im Vergleich zum LEED größer.

Dieser konstante Winkel hat direkte Implikationen auf die in Kapitel 2.1.2 beschriebene Ewaldkonstruktion. Die Ewaldkugel wird, wie Abbildung 4.3 skizziert, effektiv abgerollt, und ist

hierdurch verglichen mit dem konventionellen LEED etwa doppelt so groß. Hierdurch lässt sich im SPA-LEED ein deutlich größerer Teil des reziproken Raumes abbilden, als bei einem konventionellen LEED mit ähnlichen Abmessungen. Zusammen mit dem großen Signal-Rausch-Verhältnis (engl. *Signal to Noise Ratio* – *SNR*) des Einzelelektronendetektors sind detaillierte Untersuchungen im reziproken Raum möglich, die in Kapitel 5 genutzt werden.

Die zu untersuchende Probe ist auf einem starren Probenhalter montiert, der wiederum an einem Kryostaten befestigt ist. Der Kryostat erlaubt eine Kühlung der Probe mit flüssigem Helium beziehungsweise flüssigem Stickstoff, sodass bei Substrattemperaturen $T_{\text{Base}} < 100$ K gemessen werden kann. Der Kryostat selbst ist auf einem xyz -Manipulator mit einer differentiell gepumpten Drehdurchführung montiert, sodass eine Bewegung der Probe in x , y , z -Richtung und Drehung innerhalb der Messebene möglich ist².

4.1.2. Datenerfassung und Datenanalyse

Für die Steuerung der verschiedenen SPA-LEED Spannungen und Digitalisierung der Zählrate des Channeltrons wird die Software *WinSPA* eingesetzt, welche 2005 durch P. Kury als Ablösung für eine vorher eingesetzte DOS Software entwickelt wurde [86]. Die Software interagiert über eine PCI-Schnittstellenkarte mit dem SPA-LEED Controller und stellt verschiedene Messmodi bereit. Beispielsweise können durch automatisiertes Einstellen der Elektronenenergie und der Ablenkspannungen der Oktopole beliebige Schnitte durch den reziproken Raum erzeugt werden. Klassisch werden hier einzelne Linien (*1D-Scan*, Linienprofile), beziehungsweise Serien von Linien (*2D-Scan*, Beugungsbild) des reziproken Raumes bei konstanter Energie gemessen. Es können darüber hinaus noch die Intensität gegen die Zeit aufgenommen werden. Dieser Modus wird für die Aufnahme von Wachstumsoszillationen in Kapitel 5.1.1 verwendet. Durch Aufnahme von Linienprofilen bei veränderlicher Elektronenenergie können auch $(k_{\parallel}, k_{\perp})$ -Schnitte des reziproken Raumes abgebildet werden (engl. *Reciprocal Space Map* – *RSM*).

Die digitalisierten Zählraten des Channeltrons werden zusammen mit den zugehörigen Ablenkspannungen U_x, U_y und der eingestellten Elektronenenergie E in einer Messdatei persistiert. Hierfür wird das *NetCDF*-Format verwendet, welches plattformunabhängig und selbstbeschreibend ist. Über die wesentlichen Messdaten hinaus werden zahlreiche Metainformationen, wie beispielsweise Historie der Datei, Zeitstempel der Messung oder eingesetzte Programmversion in der Messdatei abgelegt³. Mehr Details zu diesem Datenformat sind im Anhang A beigefügt.

Kalibration und Bildverzerrung

Die Beugungsbilder werden wie oben beschrieben nativ gegen die Ablenkspannungen U_x, U_y aufgenommen. Zur Durchführung von quantitativen Analysen der Beugungsbilder ist daher eine Kalibrierung des Impulsübertrages als Funktion der Ablenkspannung $V \rightarrow \text{\AA}^{-1}$ notwendig. Hierfür wird die bekannte Si(111) – (7 × 7)-Rekonstruktion genutzt, da diese reproduzierbar und mit langreichweitiger Ordnung hergestellt werden kann (vgl. Abschnitt 3.1). Das Beugungsbild dieser Oberfläche ist in Abbildung 4.4.a) dargestellt.

Die Positionen (U_x, U_y) der Siebtelexe werden ausgewertet und entsprechend der Indizierung im reziproken Raum mit dem zugehörigen Impulsübertrag (k_x, k_y) identifiziert. Hierbei

²Zum Zeitpunkt der Verfassung dieser Arbeit wurde der Probenhalter durch einen Nachbau des Halters des tr-RHEED Aufbaus ersetzt, vgl. Abschnitt 4.2. Dieser erlaubt zusätzlich die Drehung um die Achse senkrecht zur Probenoberfläche. Mit dem neuen Probenhalter ist auch der Austausch der Probe ohne weitere Halterung möglich, ohne die Vakuumkammer belüften zu müssen.

³Eine vollständige und erklärte Parameterliste der unterschiedlichen Messmodi wurde in der Zwischenzeit auf der WinSPA-Webseite von P. Kury veröffentlicht [87].

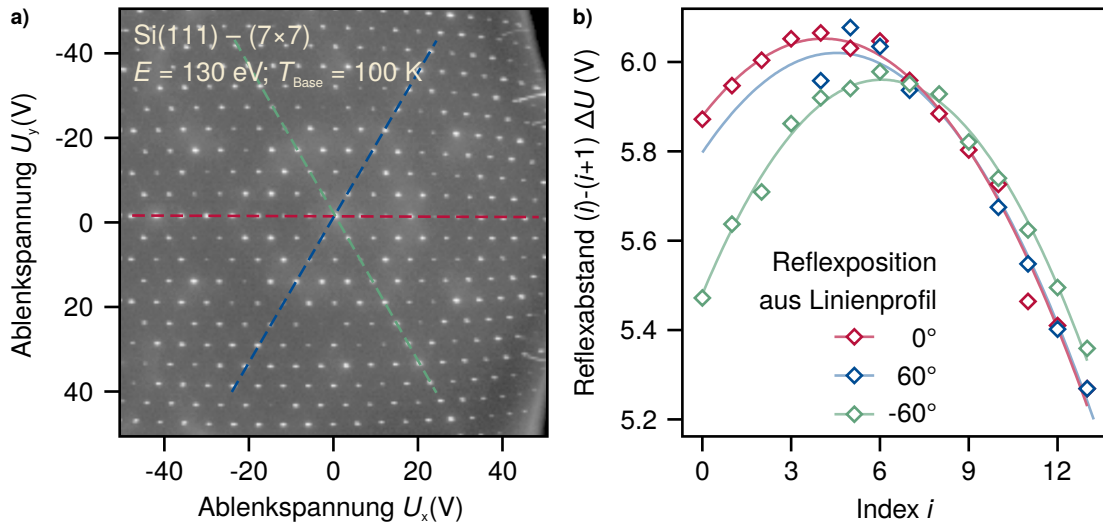


Abb. 4.4.: Beugungsbild der Si(111) – (7 × 7)-Oberfläche, welches als Zählrate gegen die Ablenkspannungen gemessen wurde. Es wird festgestellt, dass die Siebteilreflexe der Rekonstruktion nicht äquidistant über den ausgewählten Messbereich sind, wie b) näher darstellt. Unter Verwendung der bekannten Positionen der Si-Beugungsreflexe wird eine parabolische Verzerrung des Beugungsbildes festgestellt. Zusätzlich zur Koordinatentransformation (U_x, U_y) [V] $\rightarrow (k_x, k_y)$ [\AA^{-1}] kann das Beugungsbild direkt entzerrt werden (siehe Abbildung 4.5).

wird festgestellt, dass der Abstand des i -ten Reflexes entlang der Hauptsymmetrieachsen nicht äquidistant zum nächsten Reflex ($i + 1$) ist. Insbesondere an den Rändern des gezeigten Beugungsbildes wird eine Verzerrung bemerkt. Diese ist vor allem auf die Inhomogenität des Ablenkfeldes nahe der Oktopolplatten zurückzuführen; die Trajektorien der gebeugten Elektronen mit großen Impulsüberträgen $k_{||}$ kommen den Oktopolplatten und deren Kanten sehr nah. Wie in Abbildung 4.4.b) dargestellt ist das Beugungsbild im Wesentlichen parabolisch verzerrt. Durch Invertieren des parabolischen Zusammenhangs kann das Beugungsbild entzerrt, und gleichzeitig durch die bekannten Impulsüberträge für die zugehörigen (7 × 7)-Reflexe die Transformation der Achsen durchgeführt werden.

Für die Entzerrung der Beugungsbilder wird das Programm *LEEDCal* von T. Fritz und F. Sojka genutzt [42]. Das Programm ermittelt aus allen sichtbaren Reflexen der Si(111) – (7 × 7)-Oberfläche die Verzerrung des Beugungsbildes und erstellt eine Vektorkarte, mit der die Beugungsbilder dann anschließend entzerrt werden können. Abbildung 4.5.a) zeigt den Betrag der ermittelten Vektorkarte. Für jedes Pixel des Beugungsbild wird ein Vektor $\mathbf{P} = \Delta P_x \hat{e}_x + \Delta P_y \hat{e}_y$ bestimmt, um den das Pixel für eine Entzerrung verschoben werden muss. Das Ergebnis der Entzerrung des Bildes und der Kalibrierung der Achsen aus Abbildung 4.4.a) ist in Abbildung 4.5.b) dargestellt.

Alle Beugungsbilder in Kapitel 5 wurden auf diese Weise entzerrt. Für die quantitativen Analysen des Beugungsbildes wurde die Kalibrierung der $k_{x,y}$ -Achsen an einer Si(111) – (7 × 7)-Oberfläche durchgeführt, die ohne Veränderung der Probenposition präpariert wurde. Auf diese Weise werden systematische Fehler bei der Bestimmung des Impulsübertragsbestimmung minimiert und es können Gitterkonstanten mit kleinen Fehlern ($\pm 0.01 \text{ \AA}$) genau bestimmt werden.

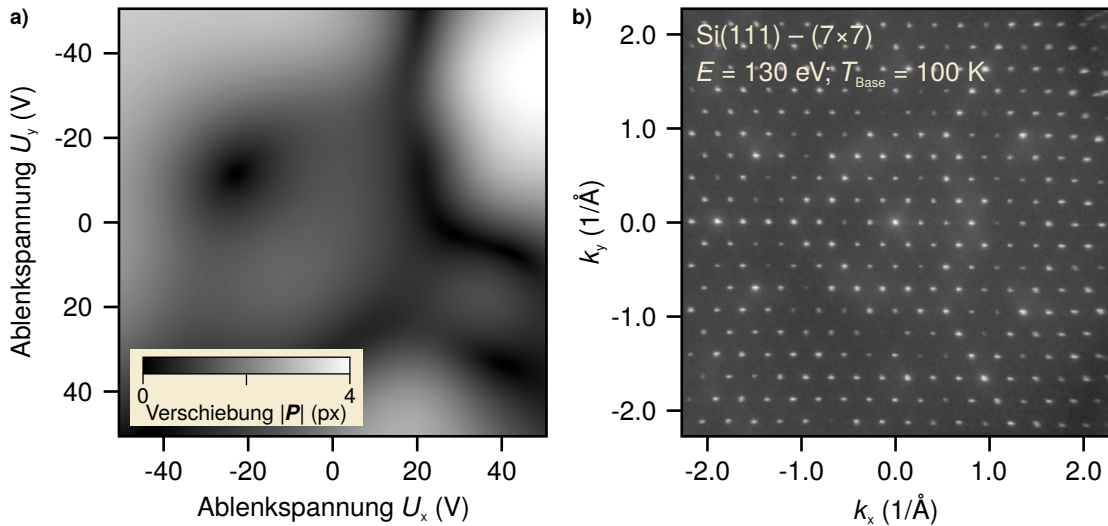


Abb. 4.5.: a) Betrag der Verschiebungsvektoren P , die zur Entzerrung des Beugungsbild benötigt werden. Diese werden aus dem Beugungsbild durch den Vergleich der Ist- zur Sollposition algorithmisch mit dem Programm *LEEDCal* berechnet. Die Vektorkarte wird dann auf die Beugungsbilder angewandt, um das entzerrte Beugungsbild in b) zu erhalten. Durch die bekannte Oberfläche kann das Beugungsbild insgesamt gegen die kalibrierten Impulsüberträge $k_{x,y}$ aufgetragen werden.

4.2. Time-Resolved Reflection High Energy Electron Diffraction

Wie eingangs beschrieben ist für die transiente Untersuchung von Wechselwirkungen mit dem Gittersystem eine Zeitauflösung im Bereich einer Pikosekunde erforderlich. Um die gesamte zeitliche Entwicklung eines Systems mit einer Videokamera sehen zu können, wäre demnach eine Bildrate von 10^{12} Bilder pro Sekunde notwendig, die jeweils auch nur maximal 1 ps lange belichtet werden würden. Zum Vergleich: die aktuell schnellsten High-Speed Kameras der Welt schaffen „nur“ 10^6 Bilder pro Sekunde. Es wird eine Möglichkeit zur Umgehung der Problematik „langsamer“ Sensorik benötigt.

Ein Ansatz hierzu ist die räumliche Verteilung des transienten Signals in einer sogenannten Streak-Kamera. Hier wird die zeitliche Entwicklung des zu beobachteten Phänomens auf einer räumlichen Achse des Photosensors „verschmiert“. Hierdurch ist es möglich eine transiente Messgröße mit einer einzelnen Belichtung zu erfassen. Diese Methode wird beispielsweise durch R. J. D. Miller *et al.* für zeitaufgelöste Elektronenbeugung mit einer Zeitauflösung einiger 100 fs eingesetzt [8]. Diese Methode ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn beispielsweise die Probe durch eine einzelne Anregung zerstört wird, und daher die transienten Informationen in einer einzelnen Messung erfasst werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer stroboskopartigen Messmethode. Hierfür wird das zu untersuchende transiente Phänomen durch Anregung initiiert und nach einem definierten Intervall Δt (Delay) abgefragt. Durch die Wiederholung dieser Anrege-Abfrage-Messung für eine Serie Δt kann auf diese Weise die Messgröße transient bestimmt werden. Notwendige Bedingung hierfür ist, dass der Effekt reproduzierbar ist, beziehungsweise die Probe grundsätzlich in den Ausgangszustand zurückkehren kann.

In dieser Arbeit wird die Anrege-Abfrage-Methodik eingesetzt. Für die Anregung wird ein ultrakurzer Laserpuls der Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ und für die Abfrage ein ultrakurzer

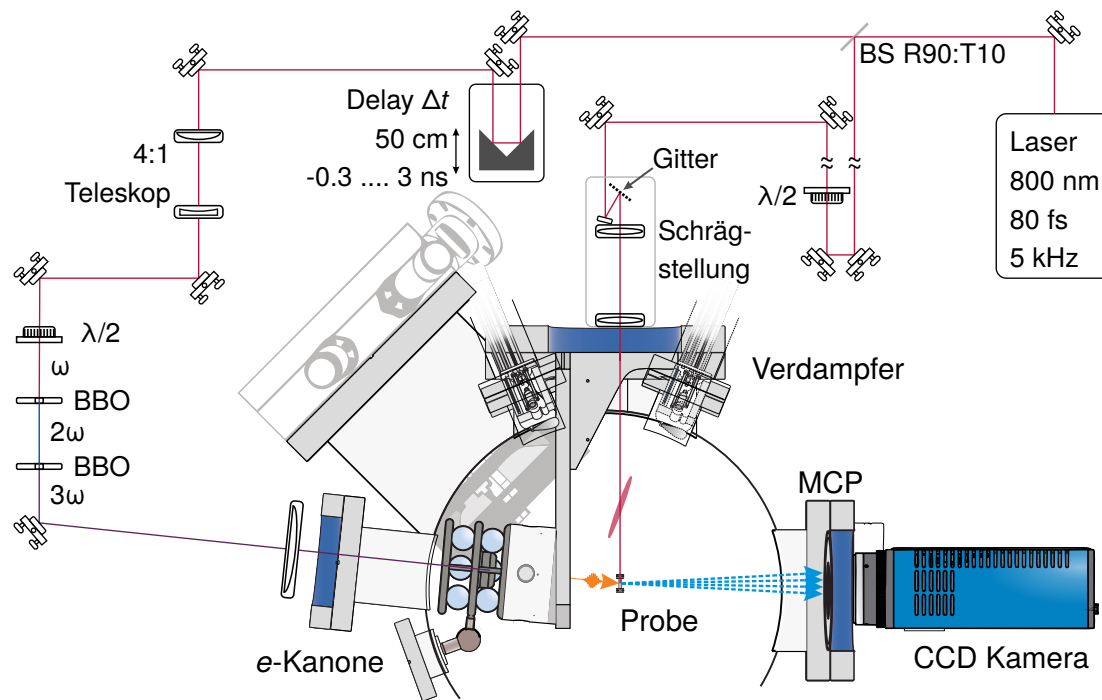


Abb. 4.6.: Skizzierter Schnitt durch die verwendete RHEED Kammer, freundlicherweise zur Verfügung gestellt von B. Hafke (modifiziert aus [52]). Kernstück der Apparatur ist die Elektronenkanone in Kombination mit dem *Microchannelplate* – *MCP*, mit die gebeugten Elektronen detektiert werden. Zusätzlich ist der notwendige optische Aufbau skizziert. Die ultrakurzen Laserpulse werden durch einen Strahlteiler in Anrege- und Abfragepulse aufgeteilt. Der Anregepuls wird nach Schrägstellung der Pulsfront (vgl. Abschnitt 4.2.3) auf der Probe abgebildet. Der Abfragepuls wird nach Frequenzverdreifung durch zwei β -Bariumboratkristalle genutzt, um über den photoelektrischen Effekt Elektronen zu erzeugen. Die Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls ist über eine optische Verzögerungsstrecke im Bereich $-300 \text{ ps} < \Delta t < 3000 \text{ ps}$ einstellbar.

hochenergetischer Elektronenpuls gewählt. Um mit diesen Elektronen oberflächenempfindlich zu sein, wird die Beugung im streifenden Einfall angewandt (RHEED).

4.2.1. Optischer Aufbau des tr-RHEED

Abbildung 4.6 zeigt eine schematische Darstellung der tr-RHEED Apparatur inklusive des zugehörigen optischen Aufbaus. Der optische Aufbau ist in der Abbildung, auf die wesentlichen Bauelemente reduziert, schematisch dargestellt. Für die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse wird ein kommerzielles Lasersystem verwendet. Ein Oszillator erzeugt mit einer Repetitionsrate von 80 MHz Laserpulse einer zentralen Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ mit einer spektralen Breite von bis zu 100 nm. Diese Pulse werden zunächst zeitlich verbreitert und nach mehrfachem Durchlaufen eines optischen Verstärkers wieder komprimiert. Diese Methode wird *chirped pulse amplification* genannt [144, 6]. Nach Verstärkung werden Laserpulse mit einer zentralen Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$, einer Pulsdauer $\geq 80 \text{ fs}$, einer mittleren Leistung $P \approx 4.9 \text{ W}$ und einer Repetitionsrate von 5 kHz in den Optikaufbau eingefädelt.

Der fundamentale Laserpuls wird zunächst durch einen Strahlteiler (engl. *Beamsplitter*)

im Verhältnis 9:1 in Anrege- und Abfragepuls aufgeteilt. Unmittelbar nach dem Strahlteiler wird der Abfragepuls für eine Strahlcharakterisierung mittels SHG-FROG (*Second Harmonic Generation Frequency Resolved Optical Grating*) durch einen weiteren Strahlteiler (50:50) ausgekoppelt (nicht dargestellt). Der Abfragepuls wird durch eine computergesteuerte optische Verzögerungsstrecke geführt, mit der die Verzögerung zum Anregepuls im Bereich $-300 \text{ ps} \leq \Delta t \leq 3000 \text{ ps}$ eingestellt wird. Nach Reduzierung des Strahldurchmessers von etwa 10 mm auf 2 mm wird durch nichtlineare Effekte in zwei aufeinanderfolgenden β -Bariumboratkristallen die Frequenzverdreifache des Laserpulses erzeugt. Mit einer Photonenenergie $h\nu \approx 4.65 \text{ eV}$ wird dieser abschließend auf die Photokathode der Elektronenkanone fokussiert. Über eine $\lambda/2$ -Platte vor der Frequenzverdreifachung kann die Konversion zu $\lambda = 266 \text{ nm}$ nahezu stufenlos eingestellt werden. Hiermit wird effektiv die Anzahl der Elektronen im Elektronenpuls bestimmt.

Der Hauptanteil des fundamentalen Laserpulses wird am Strahlteiler reflektiert und als Anregepuls genutzt. Nach Durchlaufen einer optischen Verzögerungsstrecke zur Angleichung des Strahlwegs an den des Abfragepulses wird der Anregepuls in einen Schrägstellungsaufbau eingekoppelt. In diesem wird die Pulsfront durch Beugung an einem optischen Gitter, wie im Abschnitt zur Zeitauflösung 4.2.3 genauer beschrieben, gedreht und durch einen $4f$ -Aufbau auf der Probe abgebildet. Die Fluenz des Anregepuls kann über eine $\lambda/2$ -Platte und polarisationsabhängige Intensität der ersten Beugungsordnung des Reflexionsgitters nahezu stufenlos eingestellt werden. Für besonders niedrige Anregefluenzen wird zusätzlich auf Graufilter zurückgegriffen. Für die Bestimmung der eingestrahnten Fluenz siehe Abschnitt 4.2.8.

4.2.2. Aufbau der Vakuumanlage des tr-RHEED

Die tr-RHEED Apparatur selbst besteht wie auch die SPA-LEED Apparatur aus einem Edelstahlkorpus, der durch eine ähnliche Kombination aus Drehschieberpumpe, Turbomolekularpumpe und Ionengetterpumpe mit integriertem Titansublimator in den UHV-Bereich gepumpt wird. Auch hier kommen weitere Sorptionspumpen zum Einsatz, sodass ein Basisdruck von $p \lesssim 2 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ für die Experimente genutzt werden kann. Ebenfalls analog kommen hier eine Bayard-Alpert-Druckmessröhre und ein QMS (jeweils nicht in Abbildung 4.6 dargestellt) zur Restgasanalyse zum Einsatz. Die Apparatur verfügt ebenfalls über schleusbare Verdampfer zur Herstellung von verschiedenen Probensystemen (vgl. Abbildung 4.2).

Oberhalb der RHEED Messebene befindet sich ein konventionelles LEED in 4-Gitter-Optik. In dieser höhergelegenen Ebene befindet sich noch ein Transferaufbau, der den Austausch des Probenmaterials ohne Belüften der Hauptkammer erlaubt. In einem Schleusenaufbau kann die Probe ohne zusätzliche Halterung in einen Greifarm eingesetzt und unabhängig abgepumpt werden. Nach Angleichen des Druckes kann die Probe auf dem Drehteller des Probenhalters eingesetzt werden. Dieser Drehteller erlaubt eine Drehung der Probe senkrecht zur Probenoberfläche um etwa $\pm 30^\circ$. Der Probenhalter selbst ist wieder an einem Kryostaten befestigt, der das Kühlen der Probe mit Flüssig-Helium auf $T_{\text{Base}} \leq 30 \text{ K}$ erlaubt. Der Kryostat wird wieder auf einer Kombination einer differentiell gepumpten Drehdurchführung (Rotation um z -Achse) und eines xyz -Manipulators montiert. Insgesamt können an diesem Aufbau also alle Translationsfreiheitsgrade und zwei Rotationsfreiheitsgrade eingestellt werden.

Herzstück der Apparatur bildet der tr-RHEED Aufbau bestehend aus Elektronenkanone und Mikrokanalplattendetektor (engl. *Microchannel Plate – MCP*). Als Photokathode dient eine etwa 10 nm dünne Goldschicht auf einem Saphirsubstrat, aus der durch den frequenzverdreifachten Abfragepuls mit einer Photonenenergie von 4.65 eV Photoelektronen ausgelöst. Die Elektronen werden auf insgesamt $E = 30 \text{ keV}$ beschleunigt und durch eine elektromagnetische Linse auf das MCP fokussiert. Zusätzlich bieten zwei elektromagnetische Spulenpaare die Möglichkeit

zur Ablenkung des Elektronenstrahls in horizontaler und vertikaler Richtung. Die horizontale Ablenkung kann dazu genutzt werden, den Elektronenstrahl zwecks Charakterisierung direkt auf das MCP zu lenken. Weiterführende Details zum Aufbau und zur Charakterisierung der Elektronenkanone sind in Referenz [53] veröffentlicht.

4.2.3. Zeitauflösung

Die Zeitauflösung der tr-RHEED Experimente ist im Wesentlichen durch den Elektronenpuls limitiert. Hier haben die Elektronen nach Photoemission in der Photokathode eine initiale zeitliche Breite entsprechend der zeitlichen Breite des UV-Laserpulses. Darüber hinaus ist die Verteilung der kinetischen Energie der ausgelösten Elektronen zu berücksichtigen. Diese konnte durch Optimierung der Schichtdicke des Goldfilms der Photokathode zu $\Delta E \approx 0.1$ eV verbessert werden [75]. Nach Emission werden die Elektronen durch das Extraktionsfeld auf $E = 30$ keV beschleunigt und durchlaufen eine Driftstrecke von etwa 9.4 cm, bevor die Probe erreicht wird [53]. Während dieser Driftzeit verbreitert sich der Elektronenpuls temporal durch Coulombabstoßung. Diese zeitliche Verbreiterung ist stark von der Anzahl der Elektronen im Puls abhängig. Durch Variation der Leistung des eingestrahlt UV-Laserpulses kann diese eingestellt werden. Bei einer minimalen Anzahl von 550 ± 220 Elektronen pro Puls wird einem analytischen Modell von B. Siwick *et al.* folgend die temporale Breite am Ort der Probe berechnet [40, 53, 131]. Bei einer initialen zeitlichen Breite von 100 fs unmittelbar nach Emission weist der Elektronenpuls am Ort der Probe demnach eine temporale Breite von minimal 350 fs auf [53].

Zusätzlich zur zeitlichen Verbreiterung des Elektronenpulses kommt es durch die Laufzeit, die benötigt wird die gesamte Probe abzufragen, zu einem effektiven Verschmieren der Verzögerungszeit Δt entlang der Probenbreite, wie Abbildung 4.7 illustriert. Die Laufzeitdifferenz t_{vm} wird durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten v_e und c der beiden Pulse – daher auch die Bezeichnung *velocity mismatch* –, deren jeweiligen Einfallswinkel ϑ , α und die überschneidende Breite der Probe d bestimmt. Geometrisch folgt:

$$t_{vm} = d \left(\frac{\cos(\vartheta)}{v_e} - \frac{\tan(\alpha)}{c} \right). \quad (4.1)$$

Um diesen Laufzeitunterschied zu negieren, müssen die anregenden Laserpulsfronten gemäß Gleichung 4.1 um $\alpha \approx 71^\circ$ schräg gestellt werden. Diese Schrägstellung wurde im Rahmen der Dissertation von C. Streubühr realisiert und seither stetig verbessert, zuletzt durch B. Hafke [91, 143, 40, 52]. Hierfür wird der Pumpuls an einem Gitter reflektierend gebeugt und die erste Beugungsordnung 1-zu-1 auf der Probe abgebildet. Es wird ein Reflexionsgitter mit einer Gitterkonstante $g = 0.5 \mu\text{m}$ in (beinahe) Littrow-Anordnung⁴ innerhalb eines 4f-Aufbaus⁵ verwendet, wie in Abbildung 4.6 bereits gezeigt wurde. Der erzielte

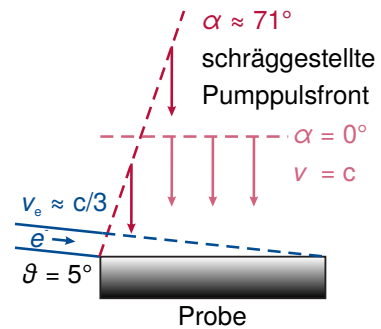


Abb. 4.7.: Velocity mismatch zwischen dem eingestrahlt anregenden Laserpuls und dem abfragenden Elektronenpuls mit $E = 30$ keV.

⁴In der Littrow-Anordnung ist der Ausfallswinkel der ersten Beugungsordnung gleich dem Einfallswinkel des einfallenden Strahls. Diese Bedingung impliziert $2 \sin(\gamma_{\text{littrow}}) = \lambda/g$.

⁵Der 4f-Aufbau wird als *dispersionsfreie Verzögerungsstrecke* genutzt, um die zeitliche Dispersion durch das Gitter am Ort der Probe zu kompensieren. Hierfür sind zwei identische Linsen mit Brennweite f im Abstand $2f$ zueinander zwischen Gitter und Probe aufgebaut, wobei Probe und Gitter einen Abstand von $4f$ zueinander haben.

Schrägstellungswinkel mit diesem Gitter ist gegeben durch

$$\gamma_{\text{gitter}} = \arccos\left(\frac{\lambda}{g \tan(\alpha)}\right), \quad (4.2)$$

wobei $\gamma_{\text{gitter}} = 56.75^\circ$ der Ausfallswinkel des gebeugten Pulses ist. Bei dem gewählten Gitter entspricht dieser Winkel beinahe dem Littrow-Winkel $\gamma_{\text{littrow}} = 53.13^\circ$.

Zuletzt bleibt anzumerken, dass es durch die Drehung des Gitters in Bezug auf die Probe nur einen Punkt auf der Probe gibt, bei dem die Dispersion durch den $4f$ -Aufbau vollständig kompensiert ist. An den übrigen Punkten auf der Probe wird die temporale Breite des Laserpulses durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (engl. *group velocity dispersion* – *GVD*) vergrößert. Bei einer typischen verwendeten Probenbreite $d = 2$ mm führt die GVD unter Annahme einer idealen spektralen Breite zu einer effektiven zeitlichen Pulsbreite von $\tau = 0.57$ ps [52]. Durch Verschieben der Probe und somit einer effektiven Reduktion des abgefragten Bereiches der Probe lässt sich dieser Effekt minimieren [40, 52, 53]. Insgesamt wurde mit diesem Aufbau durch T. Frigge eine Zeitauflösung von $\tau_{\text{FWHM}} = (340 \pm 10)$ fs realisiert [40, 41], die der modellierten zeitlichen Breite des Elektronenpulses entspricht.

4.2.4. Datenerfassung und Messmodi

Die gebeugten Elektronen werden in der tr-RHEED Apparatur durch ein MCP detektiert. Die dort auftreffenden Elektronen werden durch Auslösen von Sekundärelektronen vervielfacht und danach mit $U_{\text{MCP}} = 5$ kV auf einen Phosphorschirm beschleunigt. Das Bild des Phosphorschirms wird mit einer CCD-Kamera digitalisiert⁶. Neben einzelnen Beugungsbildern können so bereits Zeitserien für beispielsweise Wachstumsoszillationen gemessen werden. Für Messungen mit und ohne Anregungen kann der Anregepuls durch Verwendung einer computergesteuerten Blende blockiert werden. Die Messung mit blockiertem Anregepuls wird für Normierungszwecke verwendet. Zur Minimierung von Aufheizeffekten werden pro Zeitschritt mehrere Beugungsbilder mit geöffneter und geschlossener Blende in alternierender Form aufgenommen; es wird ein Beugungsbild für wenige 100 ms mit Anregung, dann eine weitere Aufnahme ohne Anregung mit gleicher Belichtungszeit aufgenommen. Diese abwechselnde Aufnahme wird dann typischerweise 30–50 Mal pro Zeitschritt Δt wiederholt. Variation der Verzögerungszeit Δt zwischen Anrege- und Abfragepuls erlaubt dann die Aufnahme der transienten Entwicklung der Beugungsbilder, welcher der hauptsächlich verwendete Messmodus ist. Durch Einstellung weiterer Parameter sind über die Messung des transienten Beugungsbildes hinaus auch andere Messmodi möglich:

- Die $\lambda/2$ -Platte zur Einstellung der Leistung des anregenden Laserpulses ist auf einer Piezo-Rotator montiert, welcher durch das Messprogramm angesteuert werden kann. Hierüber wird effektiv die eingestrahlte Fluenz als Parameterachse verfügbar (vgl. Abschnitt 4.2.8).
- Der Kryostat verfügt über einen Heizer, mit dem sich durch eine PID Steuerung beliebige Temperaturen $30 \text{ K} \lesssim T_{\text{Base}} < 450 \text{ K}$ einstellen lassen. Auch konstante Heizraten sind hiermit möglich. Diese Variante wird genutzt, um die Substrattemperatur kontrolliert einzustellen. Hiermit werden beispielsweise sogenannte „Debye-Waller-Kurven“ aufgenommen, indem während der Temperaturveränderung fortlaufend Beugungsbilder (ohne Anregung) aufgenommen werden (vgl. Kapitel 7.1).

⁶Im Laufe der Arbeit wurde die CCD-Kamera vom Typ *pco.1600* durch eine sCMOS-Kamera (Typ *pco.edge 4.2*) abgelöst.

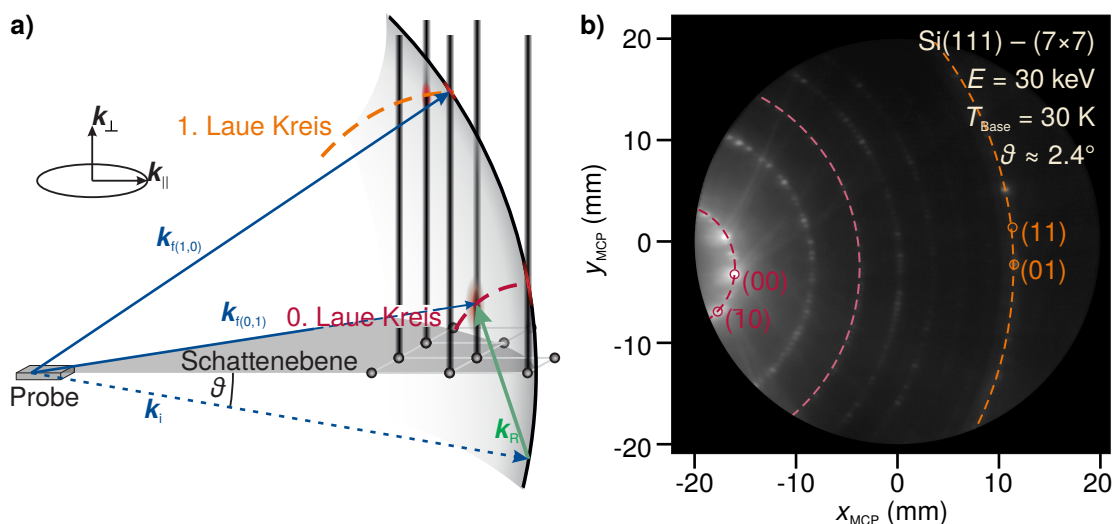


Abb. 4.8.: a) Schematische Darstellung der Ewaldkonstruktion im RHEED. Durch den flachen Einfallswinkel der Elektronen $1^\circ \leq \vartheta < 6^\circ$ werden die Gitterstangen unter einem sehr flachen Winkel geschnitten. Die Beugungsreflexe sind auf Lauekreisen angeordnet, wie exemplarisch am Beugungsbild der Si(111) – (7×7)-Oberfläche in b) dargestellt ist. Mit der Kalibrierung durch die bekannte Siliziumoberfläche ist es möglich, den Impulsübertrag in Abhängigkeit der MCP-Koordinaten zu bestimmen.

- Die Drehdurchführung, an der der Kryostat montiert ist, ist mit einem Motor ausgestattet, der die Rotation um die z -Achse computergesteuert zulässt. So kann das Beugungsbild als Funktion des Einfallswinkels des Elektronenstrahls gemessen werden. Die sogenannte Rockingkurve (engl. *rocking curve*) erlaubt die Untersuchung des Strukturfaktors. In dieser Arbeit wurde dieser Modus zur Kalibrierung des Einfallswinkels des Elektronenstrahls verwendet (vgl. Abschnitt 4.2.5).

Die Steuerung der Messparameter übernimmt ein vorwiegend durch T. Frigge entwickeltes *LabView*-Programm. Das Programm persistiert jedes Beugungsbild mit den oben genannten Parametern durch Serialisierung in einem ursprünglich durch B. Krenzer entwickelten *.ued*-Format⁷. Die weitere Verarbeitung der Daten wird im Folgenden erläutert.

4.2.5. Bestimmung der Beugungsgeometrie

In Kapitel 2.1.2 wurde die Ewaldkonstruktion zur Vorhersage von Beugungsreflexen im Rahmen der kinematischen Näherung vorgestellt. Durch den streifenden Einfall und der hohen Energie der Elektronen ist das Beugungsbild entsprechend der Ewaldkonstruktion verzerrt, wie Abbildung 4.8 zeigt.

Aus der Ewaldkonstruktion ersichtlich, sind die Beugungsreflexe auf sogenannten Lauekreisen angeordnet. Je nach Oberfläche werden durch die Breite der Gitterstangen (vgl. Abbildung 2.3) die Beugungsreflexe, insbesondere die des 0. Lauekreises, stark verbreitert, was die Bestimmung der Beugungsgeometrie erschwert. Analog zum Vorgehen der SPA-LEED Beugungsbilder wird auch hier die Si(111) – (7×7)-Oberfläche zur Kalibrierung genutzt, wie in Abbildung 4.8.b)

⁷Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Neuentwicklung des Programmes in *Python* begonnen, und wurde in der Zwischenzeit abgelöst. Die konzeptionelle Arbeit zur Laborautomation und der FAIR-Datenprinzipien sind im Anhang A erläutert.

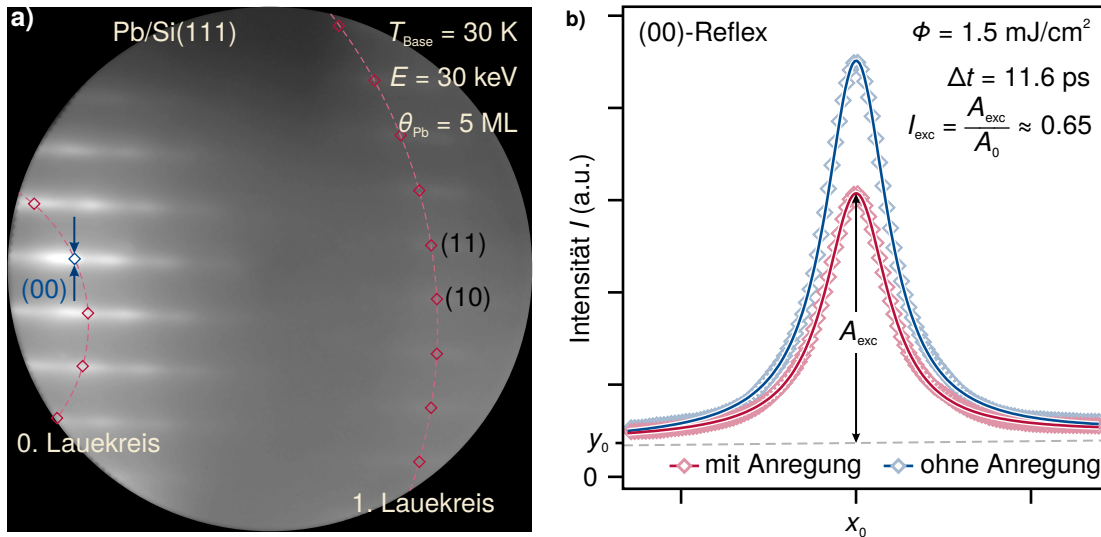


Abb. 4.9.: a) RHEED Beugungsbild eines Pb/Si(111)-Filmes mit einer Bedeckung von $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML. Das ausgewertete Linienprofil des (00)-Reflexes ist hier mit blauen Pfeilen gekennzeichnet. Die extrahierten Linienprofile sind in b) mit (rot) und ohne (blau) Anregung durch einen Laserpuls mit Fluenz $\Phi = 1.5$ mJ/cm² dargestellt. Es wurde ein Delay $\Delta t = 11.6$ ps zwischen Anrege- und Abfragepuls gewählt. Das Reflexprofil wurde mit der Fitfunktion f_{lor} (Gleichung 4.3) angenähert. Durch Normierung auf das Linienprofil ohne Anregung wird hier die Intensität nach Anregung zu $I_{\text{exc}} \approx 0.65$ bestimmt.

dargestellt. Durch die Indizierung der bekannten Siebtelexe kann für jeden Punkt des MCPs der Impulsübertrag bestimmt werden. Da das MCP im Verhältnis zum durchgehenden Elektronenstrahl k_i durch die Geometrie der Vakuumkammer um etwa 11° verkippt ist, ist die Abbildung der gebeugten Elektronen perspektivisch verzerrt. Außerdem werden die Linien konstanten Impulsübertrages k_{\parallel} , k_{\perp} sowohl parallel als auch senkrecht zur Oberfläche elliptisch auf der MCP-Ebene abgebildet. In dieser Arbeit werden die RHEED-Beugungsbilder daher ohne Koordinatentransformation wie gemessen dargestellt.

4.2.6. Extraktion der transienten Intensität aus tr-RHEED Beugungsbildern

Zur Untersuchung transienter Effekte im Gittersystem wird in dieser Arbeit vorwiegend die transiente Intensität, beziehungsweise die Amplitude der Beugungsreflexe ausgewertet. In diesem Abschnitt wird daher die Methodik zur Extraktion dieser Intensität aus dem RHEED-Beugungsbild dargestellt. Im Anschluss wird die verwendete Modellfunktion beschrieben, mit denen die transienten Intensitäten in dieser Arbeit genähert werden.

Abbildung 4.9.a) zeigt beispielhaft das Beugungsbild eines 5 ML dünnen Pb/Si(111)-Films, wie später in den Kapitel 6 und 7 analysiert wird. Die Hauptstrukturereflexe sind durch die endliche Domänengröße der (1×1) -Rekonstruktion und dem flachen Schnitt der Gitterstangen mit der Ewaldkugel (vgl. Abbildung 4.8) elongiert. Durch Überlagerung mit anderen strukturellen Effekten (vgl. Kapitel 5) und Signaturen dynamischer Effekte (vgl. Abschnitt 2.1.5) können die Reflexe nicht trivial zweidimensional genähert werden. Stattdessen werden die Beugungsreflexe in dieser Arbeit durch einen Linienschnitt charakterisiert. Das Reflexprofil lässt sich, wie

Abbildung 4.9.b) zeigt, mit einer Lorentzfunktion f_{lor} nähern:

$$f_{\text{lor}}(x) = f_{\text{BG}}(x - x_0) + \frac{a}{(x - x_0)^2 + w}. \quad (4.3)$$

Die Reflexamplitude A ist dann gegeben durch $A = a/w$ und die Halbwertsbreite $FWHM = 2\sqrt{w}$. Der Reflexuntergrund wird durch die Funktion $f_{\text{BG}}(x - x_0)$ polynomialisch genähert, wobei in dieser Arbeit ein linearer Untergrund $f_{\text{BG}} = y_0 + m(x - x_0)$ gute Übereinstimmung mit den Messdaten lieferte. Aus dem Verhältnis der Amplitude $A(t)$ zur Amplitude A_0 ohne Anregung wird schlussendlich pro Delay-Zeitschritt die transiente Intensität $I(t) = A(t)/A_0$ bestimmt.

4.2.7. Beschreibung der transienten Intensität

Zur Beschreibung der transienten Intensität sind die zugrundeliegenden Veränderungen im untersuchten System zu berücksichtigen. In dieser Arbeit wird, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, nach optischer Anregung der Bleifilme eine Anregung des Gittersystems und damit eine transiente Veränderung der mittleren quadratischen Auslenkung $\langle u^2(t) \rangle$ erwartet. Über den Debye-Waller-Effekt nach Kapitel 2.1.4 führt die transiente Erhöhung von $\langle u^2(t) \rangle$ zu einem Intensitätseinbruch. Es wird angenommen, dass $\langle u^2(t) \rangle$ nach der Anregung zunächst mit der Zeitkonstante τ_{exc} exponentiell ansteigt und einer Zeitkonstante τ_{rec} exponentiell wieder in den Grundzustand zurückkehrt:

$$\langle u^2(t) \rangle = u_0 + \Delta u \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{exc}}}\right) \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{rec}}}\right). \quad (4.4)$$

Hierbei ist u_0 die mittlere quadratische Auslenkung vor Anregung, und Δu die maximale Änderung der Auslenkung. Unter Verwendung des Debye-Waller-Faktors 2.33 folgt für die transiente Intensität dann

$$\begin{aligned} I(t) &= \exp\left(-\frac{1}{3}|\mathbf{k}_{\text{R}}|^2 \langle u^2(t) \rangle\right) \\ &= \underbrace{\exp\left(-\frac{1}{3}|\mathbf{k}_{\text{R}}|^2 u_0\right)}_{=I_0} \exp\left(-\frac{\Delta u |\mathbf{k}_{\text{R}}|^2}{3} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{exc}}}\right)\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{rec}}}\right)\right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Zur weiteren Berücksichtigung der endlichen instrumentellen Zeitaufösung wird die Funktion $I(t)$ mit einer Gaußfunktion

$$g(x, \tau_{\text{FWHM}}) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right); \quad \tau_{\text{FWHM}} = 2\sigma\sqrt{2 \ln(2)} \quad (4.6)$$

gefaltet. Die Faltung $(I * g)(t)$ ist nicht analytisch lösbar. Daher wird die Funktion $I(t)$ unter der Annahme kleiner $\Delta u |\mathbf{k}_{\text{R}}|^2$ genähert:

$$I'(t) \approx I_0 - \underbrace{(I_0 - I_{\text{exc}})}_{=\Delta I} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau'_{\text{exc}}}\right) \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau'_{\text{rec}}}\right). \quad (4.7)$$

Die Zeitkonstanten wurden hier abweichend $\tau'_{\text{exc}}, \tau'_{\text{rec}}$ bezeichnet, da diese nur für $\Delta u |\mathbf{k}_{\text{R}}|^2 = 0$ identisch zu den ungestrichenen Variablen der Gleichung 4.5 sind [150]. Eine Untersuchung der Abweichung und entsprechende Korrektur für die gestrichenen Zeitkonstanten folgt. Zunächst sei

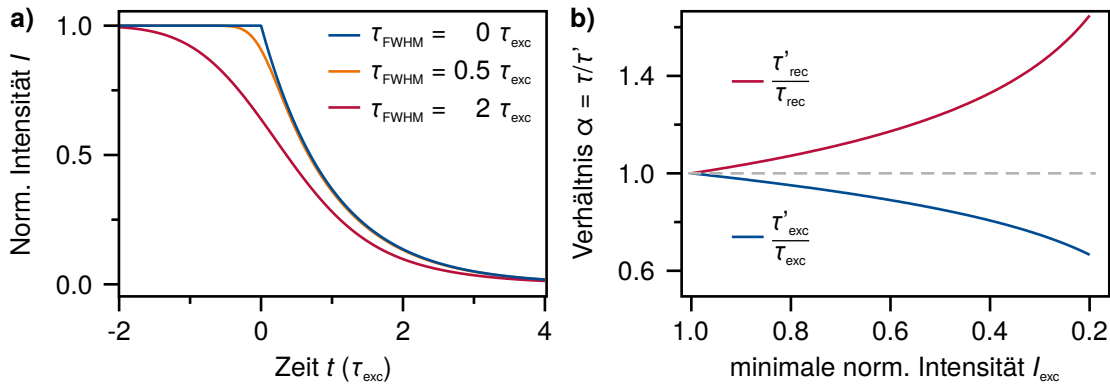


Abb. 4.10.: a) Einfluss der endlichen instrumentellen Zeitauflösung auf die transiente Intensität. Der Einbruch um $t = 0$ verschmiert und der transiente Verlauf geht für große Verhältnisse $\tau_{\text{FWHM}}/\tau_{\text{exc}}$ zu einer Sigmoidfunktion über. Die ursprüngliche Systemantwort ist dann nicht mehr ersichtlich.
 b) Korrektur der genäherten Zeitkonstanten τ'_{exc} und τ'_{rec} durch implizite Linearisierung des Debye-Waller-Faktors. Die Zeitkonstanten können über den Faktor $\alpha = \tau'/\tau$ korrigiert werden [150].

festgehalten, dass die Faltung der Näherung mit der Gaußfunktion nun analytisch lösbar ist und es ergibt sich für die verwendete Fitfunktion f_{int} zur Beschreibung der transienten Intensität:

$$f_{\text{int}}(t, I_0, I_{\text{exc}}, \tau'_{\text{exc}}, \tau'_{\text{rec}}, \tau_{\text{FWHM}}) = (I' * g)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I'(t)g(t - \xi, \tau_{\text{FWHM}})d\xi. \quad (4.8)$$

Der Einfluss der endlichen Zeitauflösung auf die transiente Intensität ist in Abbildung 4.10.a) dargestellt. Für Verhältnisse $\tau_{\text{FWHM}}/\tau_{\text{exc}} \lesssim 1$ ist der Verlauf des exponentiellen Einbruchs gut zu beobachten. Der Bereich um $t = 0$ ps ist durch die endliche Zeitauflösung „verschmiert“. Für Zeitaufösungen $\tau_{\text{FWHM}} > \tau_{\text{exc}}$ geht das aufgelöste Intensitätssignal zu einer symmetrischen Sigmoidfunktion über, sodass die ursprüngliche Systemantwort nicht mehr direkt beobachtet werden kann.

Weiterführend zeigt Abbildung 4.10.b) das jeweilige Verhältnis $\alpha_{\text{exc,rec}}$ von $\tau'_{\text{exc}}, \tau'_{\text{rec}}$ zu $\tau_{\text{exc}}, \tau_{\text{rec}}$ durch die Näherung nach Gleichung 4.7 in Abhängigkeit des transienten Intensitätsminimums I_{exc} . Es wird gezeigt, dass durch die Näherung $I'(t)$ die Anregezeitkonstante τ'_{exc} durch die effektive Linearisierung des Debye-Waller-Faktors zu klein bestimmt wird. Das Gegenteil trifft für die Zeitkonstante τ'_{rec} zu. Aus Abbildung 4.10 wird entsprechend ein Korrekturfaktor $\alpha(I_{\text{exc}})$ abgeleitet, mit dem aus der Näherung bestimmte Zeitkonstanten zurück zum eingangs beschriebenen Modell der transienten Änderung der mittleren quadratischen Auslenkung gerechnet werden können:

$$\tau_{\text{exc}}(I_{\text{exc}}) = \tau'_{\text{exc}}\alpha(I_{\text{exc}}). \quad (4.9)$$

Auf diese Weise werden die Zeitkonstanten $\tau_{\text{exc}}, \tau_{\text{rec}}$ bestimmt.

Abschließend sei noch angemerkt, dass in den Experimenten statt der relativen Zeit t zunächst die Position des Retroreflektors auf der optischen Verzögerungsstrecke eingestellt wird (vgl. Abbildung 4.6). Daher wird in den experimentellen Daten die Verzögerung (Delay) $\Delta t = t - t_0$ angegeben und die Fitfunktion in der Form $f_{\text{int}}(\Delta t, \dots)$ genutzt. Der zeitliche Überlapp t_0 lässt sich ebenso wie die Zeitauflösung an einem geeigneten Materialsystem kalibrieren, wie nachfolgend beschrieben wird.

Bestimmung der Zeitauflösung

Um die Zeitauflösung experimentell zu bestimmen, wird die In/Si(111) – (8 × 2)-Rekonstruktion als Kalibrationssystem verwendet. Nach optischer Anregung der In/Si(111) – (8 × 2)-Oberfläche wird ein struktureller Phasenübergang zu einer (4 × 1)-Rekonstruktion aus, wobei dieser mit einer Zeitkonstante $\tau_{\text{exc,In}} \approx 350$ fs beschrieben wird [40, 41]. Da die Struktursignaturen der (8 × 2)-Rekonstruktion vollständig verschwinden, kann an diesem System der zeitliche Überlapp t_0 und die Zeitauflösung τ_{FWHM} zuverlässig bestimmt werden. Die Präparation dieser Oberfläche ist beispielsweise in Referenz [164] zu finden.

Abbildung 4.11 zeigt die transiente Intensität des (00)-Reflexes einer In/Si(111) – (8 × 2)-Oberfläche nach optischer Anregung. Die Extraktion der transienten Intensität aus den Beugungsbildserien wurde in Abschnitt 4.2.6 erläutert. Der zeitliche Überlapp t_0 und die Zeitauflösung τ_{FWHM} lassen sich durch Annähern der in Abschnitt 4.2.7 beschriebenen Funktion f_{int} nach Gleichung 4.8 bestimmen. Hier wurden diese Parameter in Vorbereitung zu den Messreihen in den Kapiteln 6.4 und 7.3 zu

$$t_0 = (133.2 \pm 0.2) \text{ ps} \quad (4.10)$$

$$\tau_{\text{FWHM}} = (1.3 \pm 0.3) \text{ ps} \quad (4.11)$$

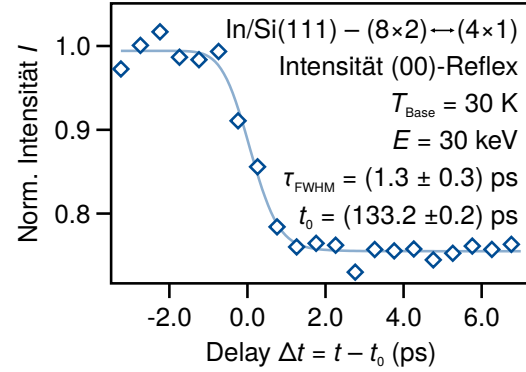


Abb. 4.11.: Bestimmung von t_0 und τ_{FWHM} anhand des In/Si(111) – (8 × 2) ↔ (4 × 1) Phasenübergangs.

bestimmt. Die Abweichung von der bisher minimal erreichten Zeitauflösung $\tau_{\text{FWHM}} = (330 \pm 30)$ fs [40] ist auf die Wahl der Anzahl der Elektronen im abfragenden Puls und der abgefragten Probenbreite zurückzuführen. Diese sind jeweils so gewählt worden, dass das Beugungsbild der Pb/Si(111)-Filme innerhalb einer moderaten Integrationszeit detektiert werden kann, während die Zeitauflösung gleichzeitig im Bereich $\tau_{\text{FWHM}} \approx 1 \text{ ps} \lesssim \tau_{\text{exc}}$ ist (vgl. Abschnitt 4.2.7).

4.2.8. Bestimmung der eingestrahlten Fluenz

Als einer der verfügbaren Messparameter ist die Fluenz des anregenden Laserpulses zu nennen.

In diesem Abschnitt wird auf die Bestimmung dieser eingegangen. Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, lässt sich die Fluenz des auf der Probe abgebildeten Anregepulses durch eine $\lambda/2$ -Platte vor dem Schrägstellungsaufbau beinahe stufenlos einstellen. Hierfür wird ausgenutzt, dass die Reflektivität des Schrägstellungsgitters polarisationsabhängig ist. Für die Bestimmung der eingestrahlten Fluenz ist die Kenntnis der Pulsenergie, des Strahlprofils und der tatsächlich belichteten Probenfläche notwendig. Durch die Befindlichkeit der Probe im Ultrahochvakuum ist die explizite Messung dieser Größen am Ort der Probe mit dem oben beschriebenen Aufbau nicht möglich. Die Bestimmung der eingestrahlten Fluenz ist daher nur näherungsweise möglich.

Die Pulsenergie wird durch Messung der mittleren Leistung vor dem Einkoppeln in die Vakuumkammer gemessen. Hierfür wird ein kalibrierter Thermosäulensensor (engl. *thermopile sensor*) zwischen den Abbildungslinsen der Schrägstellung eingesetzt (vgl. Abbildung 4.6). Zusammen mit der Repetitionsrate f_{Laser} und den Transmissivitäten T der letzten Linse und des Vakuumsichtfensters lässt sich hieraus die Energie pro Puls berechnen.

Das Strahlprofil lässt sich betrachten, wenn der anregende Puls auf der Abdeckplatte des Probenhalters abgebildet wird, und lässt sich näherungsweise mit einem Gaußprofil beschreiben.

Aufbau	$FWHM_{\text{hor}}$ (mm)	$FWHM_{\text{vert}}$ (mm)	Referenz
alt	3.8 ± 0.4	1.3 ± 0.3	[40]
neu	2.61 ± 0.07	2.31 ± 0.06	[52]

Tabelle 4.1.: Halbwertsbreiten des Anregepulses ermittelt durch Näherung eines 2D-Gaußprofils. Die Daten wurden den genannten Dissertationen von T. Frigge und B. Hafke entnommen.

An dieser Stelle sei vermerkt, dass im Verlauf dieser Arbeit der Schrägstellungsaufbau vollständig erneuert wurde. Insbesondere durch die optimierte Einstrahlung auf das Gitter und die Abbildung des schräggestellten Pulses auf der Probe hat sich das Strahlprofil verändert. Es werden die Kalibration aus den Dissertationen von T. Frigge (ursprünglicher Schrägstellungsaufbau) und B. Hafke (neuer Schrägstellungsaufbau) genutzt [40, 52]. Die Werte sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Durch Integration des Gaußprofils über den angeregten Teil der Probe erhält man abschließend den Flächenanteil, um die Pulsenergie in eine eingestrahlte Fluenz umzurechnen. Die tatsächlich bestimmte Fluenz ist dabei empfindlich von den gewählten Integralgrenzen abhängig. Insgesamt wird der Fehler der eingestrahlten Fluenz vor allem beim Vergleich von Messdaten vor und nach dem Umbau der Schrägstellung mit $\pm 20\%$ angegeben.

Strukturelle Untersuchung im Gleichgewicht

Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde, ist lagenweises Schichtwachstum von Blei auf Silizium bei tiefen Temperaturen $T_{\text{Base}} \lesssim 100$ K möglich. In diesem Kapitel werden vorbereitend für die folgenden zeitaufgelösten Messungen die strukturellen Parameter der Filme im thermischen Gleichgewicht untersucht. Hierfür wird der in Kapitel 4.1 beschriebene SPA-LEED Aufbau verwendet.

Die Filme werden durch Molekularstrahlepitaxie (engl. *Molecular Beam Epitaxy – MBE*), bei gleichzeitiger Untersuchung des Wachstums mittels niederenergetischer Elektronenbeugung, präpariert. Zur Schichtdickenbestimmung wird während der Bleideposition unter Verwendung der externen Elektronenquelle (Probengeometrie 2 in Abbildung 4.1) die Beugungsintensität des (00)-Reflexes verfolgt. Die Beobachtungen während des Wachstums werden in Abschnitt 5.1 vorgestellt.

Im Anschluss an die Wachstumsoszillationen wird in Abschnitt 5.2 die Struktur der präparierten Oberflächen bestimmt. Neben der erwarteten (1×1) -Rekonstruktion der Bleifilme werden für Schichtdicken $\theta_D < 6$ ML zusätzliche *Satellitenreflexe* beobachtet und in Abschnitt 5.2.1 analysiert.

Motiviert durch die in Kapitel 3.2 zusammengefassten bisherigen Nachweise von Quantum-Size-Effekten und deren strukturelle Einflüsse, wie beispielsweise elektronisch stabilisiertes Wachstum, werden die Bleifilme in Abschnitt 5.3 einer $G(S)$ -Analyse unterzogen. Das Ergebnis der Analyse ist der Lagenabstand $d_{111,\text{Pb}}$ der vierten bis siebten Bleimonolage. In Abschnitt 5.3.1 wird eine Methode vorgestellt, mit der die Information über den Lagenabstand auch aus Wachstumsoszillationen unterschiedlicher Elektronenenergien näherungsweise extrahiert werden kann. Im Abschluss dieses Kapitels werden die Auswirkungen auf die folgenden Kapitel diskutiert.

5.1. Präparation und Bestimmung der Schichtdicke

Die in dieser Arbeit verwendeten Pb/Si(111)-Filme werden *in situ* präpariert. Dabei wird das Wachstum während der Präparation durch Elektronenbeugung unter streifendem Einfall niederenergetischer Elektronen mit Energien $E < 300$ eV überwacht. In Abhängigkeit des Einfallswinkels φ wird über die Elektronenenergie E eine Gegenphasebedingung

$$S = 2 d[\text{\AA}] \cos(\varphi) \sqrt{\frac{E[\text{eV}]}{150.4}} = n + 1/2, \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (5.1)$$

eingestellt. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, werden dann bei einem Lage-für-Lage-Wachstum bedingt durch den Gitterfaktor Wachstumsoszillationen beobachtet.

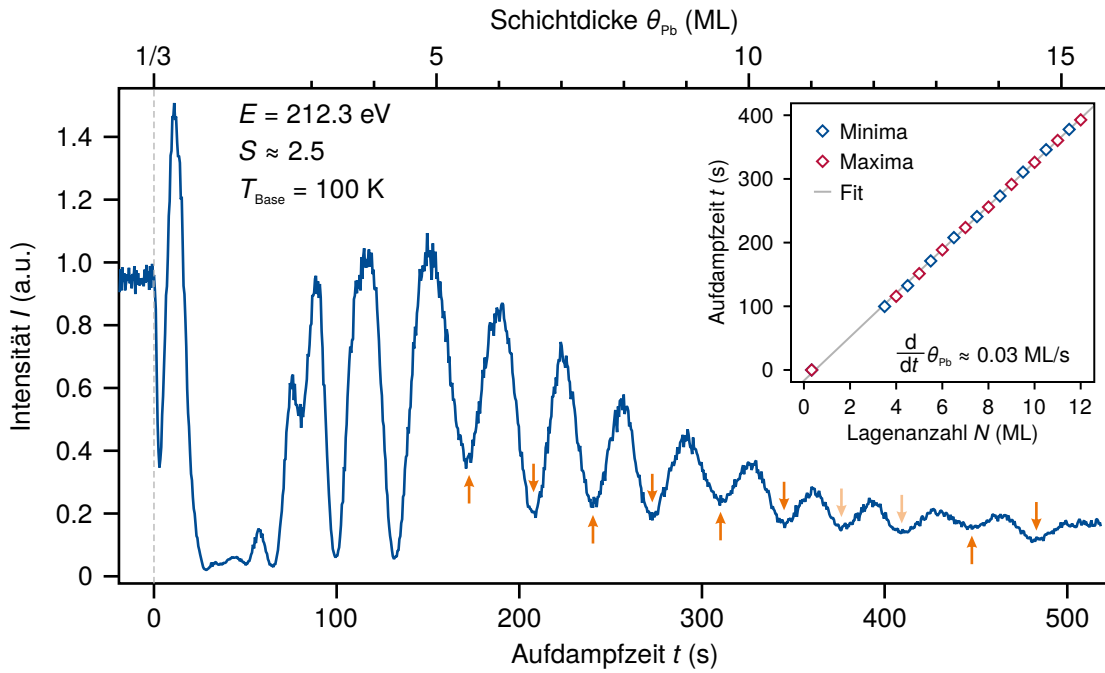


Abb. 5.1.: Beugungsintensität des (00)-Reflexes gemessen gegen die Aufdampfzeit bei gleichzeitiger Pb-Deposition. Im Inset sind die Aufdampfzeiten zu den Minima und Maxima der Oszillation dargestellt. Durch lineare Regression wurde hieraus die Aufdampfrate und auch die Schichtdicke bestimmt. Mit dieser Kalibration kann die Zeitachse des Graphen in eine Bedeckungsachse transformiert werden (obere Achse). Für Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} > 5 \text{ ML}$ wird ein alternierendes Verhalten der Minima beobachtet, wie durch Pfeilsymbole hervorgehoben ist.

5.1.1. Wachstumsoszillationen und Schichtdickenbestimmung

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wird für die Filmpräparation zunächst eine Pb- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion als Templatlage vorbereitet. Ausgehend von einer Bedeckung $\theta_{\text{Pb}} \approx 1/3$ ML wird weiter Blei adsorbiert. Während des Aufdampfvorgangs wird das Wachstum durch Elektronenbeugung im streifenden Einfall überwacht (vgl. Geometrie (2) in Abbildung 4.1). Abbildung 5.1 zeigt die auf diese Weise gemessene Beugungsintensität $I_{00}(t)$ des (00)-Reflexes während des Aufdampfvorgangs bei einer Substrattemperatur $T_{\text{Base}} \leq 100$ K. Aus der Energie $E = 212.3$ eV und dem Einfallswinkel $\varphi \approx 68.3^\circ$ der Elektronen wurde die Streuphase nach 2.23 zu $S \approx 2.5$ bestimmt. Entsprechend der gewählten Gegenphasebedingung werden Wachstumsoszillationen beobachtet (vgl. Beschreibung nach Gleichung 2.24).

Zur Bestimmung der Aufdampfrate und einer Kalibration der Schichtdicke werden in den Wachstumsoszillationen die Maxima mit ganzzahlige Lagen und die Minima durch halbzahlige Lagen identifiziert. Zusammen mit der Ausgangsbedeckung $\theta_{\text{Pb}} \approx 1/3$ ML zu Beginn des Aufdampfvorgangs bei $t = 0$ lässt sich Anzahl der aufgedampften Lagen anhand der Maxima abzählen. Im Inset der Abbildung 5.1 ist die Kalibration der Schichtdicke gezeigt. Die Aufdampfrate wurde zu 0.03 ML/s bestimmt. Mit dieser Kalibration wurde die Zeitachse in eine Schichtdickenachse transformiert (obere Achse der Abbildung).

Wie weiterhin in Abbildung 5.1 festzustellen ist, sinkt die Intensität bei halblager Bedeckung nicht auf ein konstantes Minimum. Das Minimum ist bis zu einer Bedeckung von $\theta_{\text{Pb}} = 4.5$ ML bei der gewählten Elektronenenergie etwa konstant und steigt dann zu $\theta_{\text{Pb}} = 5.5$ ML an. Für Bedeckungen $\theta_{\text{Pb}} \geq 5.5$ ML alterniert die Intensität der Minima mit jeder weiteren Monolage, wie durch die Pfeile in Abbildung 5.1 verdeutlicht werden soll. Der alternierende Trend kann im Bereich $\theta_{\text{Pb}} \in [11, 13]$ nicht aufgelöst werden; hier scheinen die Minima monoton zu fallen, wie die aufgehellten Pfeile andeuten. Diese qualitativen Beobachtungen sind ein direkter Hinweis auf die in Kapitel 3.2 geschilderten *Quantum-Size-Effekte*. Eine ausführliche Analyse dieser Beobachtung und Einordnung zu den dort genannten Arbeiten folgt nach einer $G(S)$ -Analyse in Abschnitt 5.3.

Insgesamt wird das bekannte Wachstumsverhalten von Blei auf der Pb-terminierten Siliziumoberfläche bestätigt (vgl. beispielsweise Referenz [118]). Im folgenden Abschnitt werden die Oberflächen der präparierten Filme im SPA-LEED genauer untersucht.

5.2. Oberfläche der Pb-Filme

In diesem Abschnitt werden die Oberflächen der Filme unterschiedlicher Schichtdicke charakterisiert. Nach abgeschlossener Präparation, welche im vorigen Abschnitt beschrieben ist, wird die Probe im SPA-LEED untersucht. Hierfür wird der senkrechte Einfall von niederenergetischen Elektronen verwendet (siehe Geometrie (1) in Abbildung 4.1). Die qualitativ zu differenzierenden Beugungsbilder sind in Abbildung 5.2 dargestellt:

- a) zeigt das Beugungsbild der Pb/Si(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion, die in dieser Arbeit als Templatlage für alle Präparationen dient. Neben den $\sqrt{3}$ -Überstruktureflexen ist noch eine Wabenstruktur zu erkennen. Diese deutet auf ungeordnete (3×3) Periodizitäten hin. Seit der Beobachtung dieser Rekonstruktion durch A. Petkova *et al.* wurde die Ursache kontrovers diskutiert [117, 19, 18]. Zuletzt wurde die (3×3) -Überstruktur durch F. Adler *et al.* auf Ladungsordnung im Grundzustand zurückgeführt, durch die eines der drei Atome der (3×3) -Einheitszelle tiefer liegt [1]. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, dient die Terminierung der Siliziumoberfläche hier dazu, die Ausrichtung des Bleifilms am Substrat bei weiterer

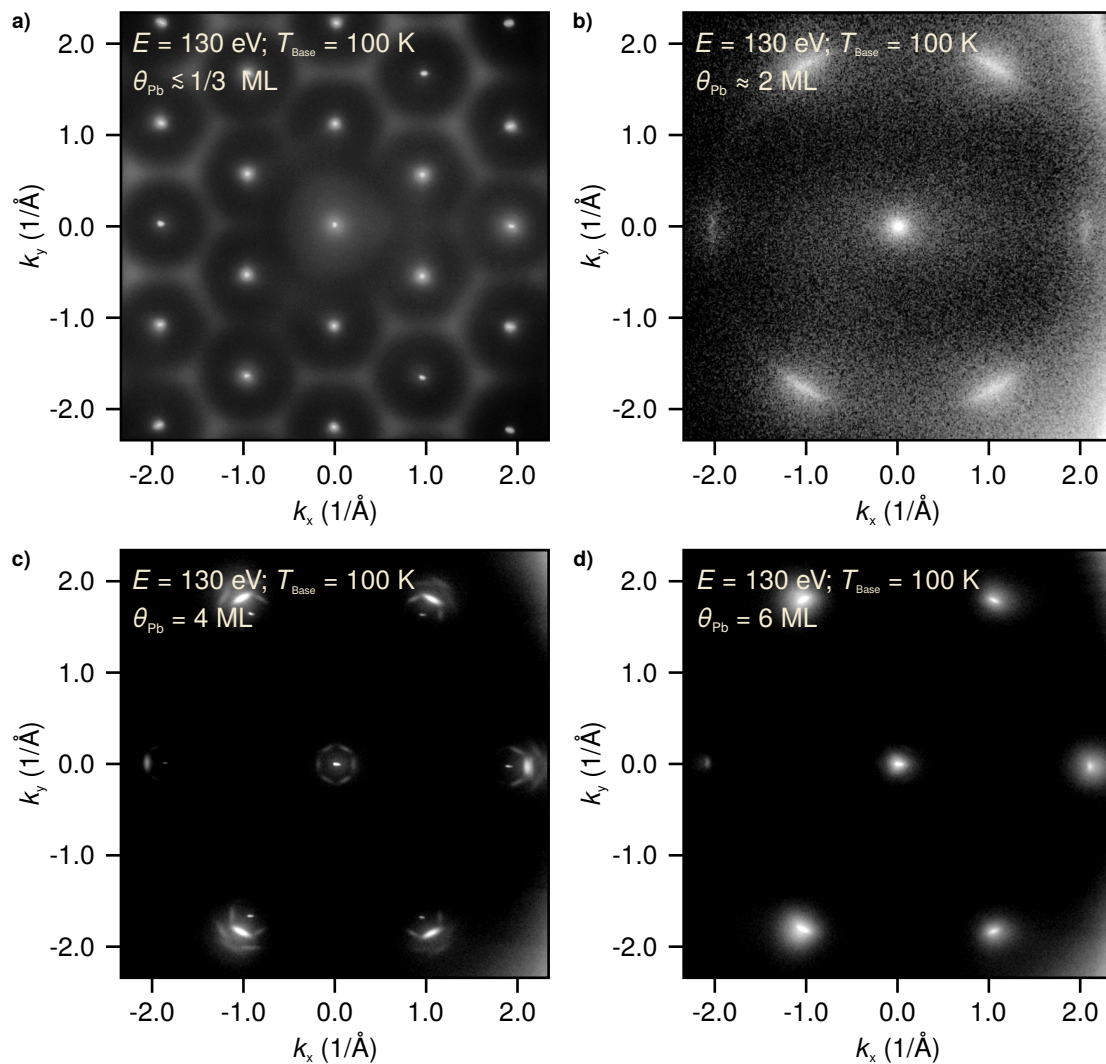


Abb. 5.2.: SPA-LEED Beugungsbilder von verschiedenen Bleibedeckungen der Si(111)-Oberfläche bei einer Elektronenenergie $E = 130 \text{ eV}$ und Substrattemperatur $T_{\text{Base}} \leq 100 \text{ K}$. a) zeigt die Pb/Si(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion, die als Templatlage für alle Filmpräparationen in dieser Arbeit genutzt wurde. Im Bereich $\theta_{\text{Pb}} \in [1, 3] \text{ ML}$ ist die Beugungsintensität in b) durch starke Unordnung beziehungsweise Rauigkeit der Oberfläche sehr gering. Erst ab der dritten Monolage rekristallisiert der Film und zeigt das Beugungsbild in c), welches neben einer (1×1) -Rekonstruktion zusätzliche Satellitenreflexe zeigt. Diese verschwinden für $\theta_{\text{Pb}} \geq 6 \text{ ML}$ (d).

Adsorption zu verbessern und dessen azimutale Unordnung zu reduzieren.

- b) Die geringe Intensität im Beugungsbild eines Bleifilms mit einer Bedeckung $\theta_{\text{Pb}} \approx 2$ ML deutet auf eine große Unordnung bzw. Rauigkeit an der Oberfläche hin. Die azimutale Verbreiterung der Hauptstrukturereflexe zeigt, dass die Bleidomänen in Bezug auf das Siliziumsubstrat beliebig verdreht sein können. Ein vergleichbares Beugungsbild wird beobachtet, wenn Blei direkt auf der Si(111)–(7×7) adsorbiert wird [118]. Im Bereich $\theta_{\text{Pb}} \in [1, 3]$ ML werden aus diesem Grund im späteren Verlauf keine transienten Untersuchungen durchgeführt.
- c) Für Bedeckungen im Bereich $3 \text{ ML} \leq \theta_{\text{Pb}} \leq 5 \text{ ML}$ werden Beugungsbilder mit sehr scharfen Beugungsreflexen erster Ordnung und zusätzlichen Satellitenreflexen beobachtet. Folgend wird in Abbildung 5.3 gezeigt, dass die scharfe Signatur einer langreichweitige Periodizität mit $a = 3.33 \text{ \AA} = a_{111,\text{Si}}^r$ entspricht. Um diese Siliziumsignaturen herum sind Satellitenreflexe zu sehen, wobei die intensivsten koinzident mit den Hauptstrukturereflexen von Blei sind. Entsprechend wird vermutet, dass der Bleifilm periodisch an Siliziumpositionen „einrastet“ und die Periodizität der Si(111)-Fläche an die Oberfläche weiterführt. Eine detaillierte Analyse folgt in Abschnitt 5.2.1.
- d) Die in c) beobachteten Satellitenreflexe verschwinden für $\theta_{\text{Pb}} \geq 6 \text{ ML}$. Ab dieser Schichtdicke ist ein relaxierter (1 × 1)-rekonstruierter Bleifilm zu beobachten. Dieser zeigt eine minimale azimutale Verbreiterung, die auf die Wahl der Templatlage zurückzuführen ist (vgl. Beschreibung in Kapitel 3.2).

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten der Beugungsbilder 5.2c) – d) werden Linienprofile entlang der Hauptsymmetrieachsen ausgewertet. Zur Korrektur von elektronenoptischen Abbildungsfehlern wird zunächst das Beugungsbild des Filmes aufgenommen; ohne Veränderung der Probenposition wird der Bleifilm durch Erhitzen der Probe bis $T_{\text{Base}} \approx 1250^\circ\text{C}$ entfernt, und wie in Kapitel 3.1 beschrieben eine Si(111) – (7 × 7)-Oberfläche hergestellt. Diese wird als Kalibration des Impulsübertrages und zur Entzerrung der Beugungsbilder verwendet¹. Für eine genaue Beschreibung der Entzerrung siehe Kapitel 4.1.2.

Abbildung 5.3.a) und b) zeigen ausgewählte Linienprofile für $\theta_{\text{Pb}} = 6 \text{ ML}$ beziehungsweise $\theta_{\text{Pb}} = 4 \text{ ML}$. Die Linienprofile wurden anhand der ebenfalls dargestellten Profile der Si(111) – (7 × 7)-Oberfläche entzerrt und der Impulsübertrag kalibriert. Für eine Bedeckung $\theta_{\text{Pb}} = 6 \text{ ML}$ werden Reflexe bei einem Impulsübertrag von $k_{||,1} = 2.087 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet. Zusammen mit den übrigen Hauptstrukturereflexen wird demnach im Realraum eine Gitterperiodizität von im Mittel

$$\langle a_{6\text{ML},1} \rangle = (3.02 \pm 0.03) \text{ \AA}^{-1} \quad (5.2)$$

beobachtet. Das entspricht einem unverspannten Reihenabstand $a_{111,\text{Pb}}^r$ der Pb(111)-Oberfläche.

Zusätzlich zu dieser Signatur werden für einen 4 ML dünnen Bleifilm noch weitere Reflexe bei $k_{||,2} = 1.88 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{||,3} = 0.193 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet. Diese Impulsüberträge entsprechen,

¹Es kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die Beugungsgeometrie nach diesen *Flash-Anneal*-Zyklen durch mechanischen Stress der Probe verändert wird. Da dutzende dieser Zyklen durchgeführt werden, bevor es zu einer solchen Messung kommt, wird dieser Umstand vernachlässigt. Die unveränderte Position des Spiegelreflexes nach Entfernen des Bleifilms rechtfertigt diese Behauptung *a posteriori*.

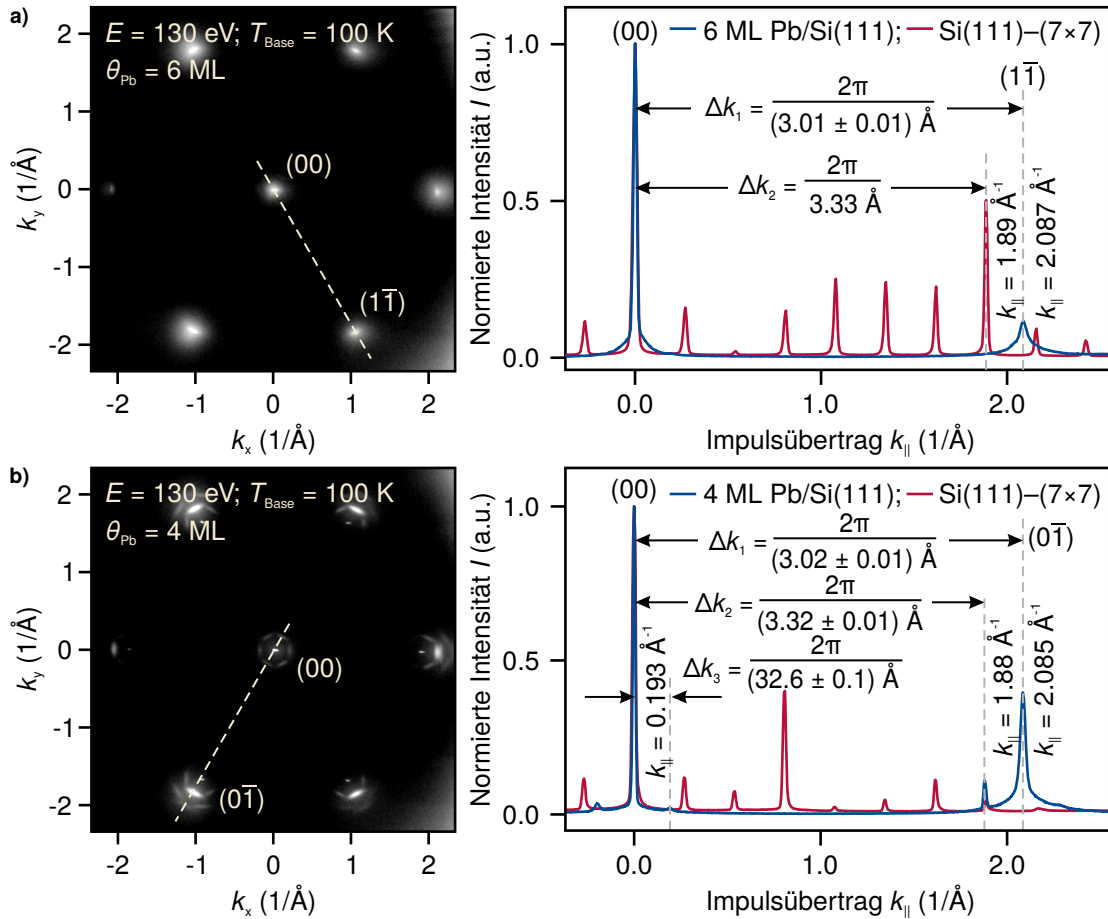


Abb. 5.3.: a) Beugungsbild eines 6 ML dünnen Pb/Si-Films und Linienprofil durch Spiegel- und Hauptstrukturreflex. Zur Kalibration der Impulsachse ist das Linienprofil der Si(111) – (7 × 7)-Rekonstruktion in identischer Geometrie aufgenommen worden. Die bestimmte Gitterkonstante der Oberfläche entspricht einer unverzerrten Pb(111) Schicht. b) zeigt das analoge Bild und Linienprofil eines 4 ML dünnen Pb/Si Films. Hier werden zusätzliche Reflexe beobachtet, die zum einen die Periodizität der Si(111)-Oberfläche entsprechen, zum anderen eine Periodizität von etwa 33 Å, welche in Abschnitt 5.2.1 eingehend diskutiert wird.

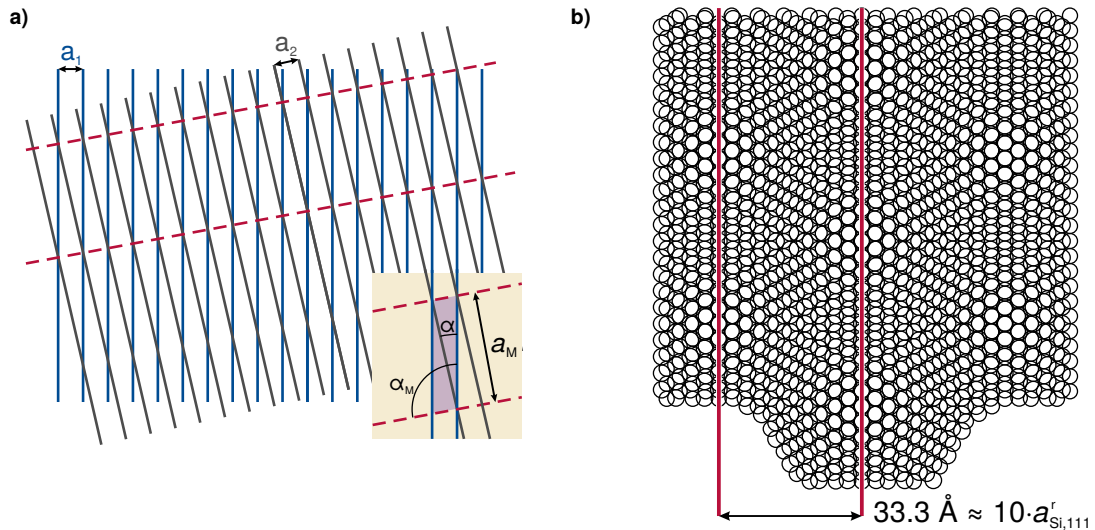


Abb. 5.4.: a) Entstehung des Moiré-Musters durch Überlagerung von Gitterlinien mit Abständen a_1, a_2 , die um einen Winkel α gegeneinander verdreht sind. Die Gitterkonstante a_M des Moiré-Gitters und der Winkel α_M , mit dem dieses Gitter gegen das fixierte Ausgangsgitter verdreht ist, lässt sich mit einfachen geometrischen Überlegungen aus dem Parallelogramm (lila eingezeichnet) herleiten. b) zeigt in Erweiterung von a) das zweidimensionale Moiré-Muster, welches durch die Superposition zweier idealer hexagonaler Gitter mit verschiedenen Gitterkonstanten entsteht. Hier wurde dem Ergebnis aus Kapitel 5.2 folgend $10a_1 = 11a_2$ und $\alpha = 0$ gewählt.

wieder gemittelt über alle 6 Hauptstrukturreflexe, Periodizitäten von

$$\langle a_{4ML,1} \rangle = (3.03 \pm 0.05) \text{ \AA}, \quad (5.3)$$

$$\langle a_{4ML,2} \rangle = (3.33 \pm 0.01) \text{ \AA}, \quad (5.4)$$

$$\langle a_{4ML,3} \rangle = (32 \pm 1) \text{ \AA}. \quad (5.5)$$

Hieraus folgt, dass auch bei $\theta_{Pb} = 4$ ML ein nahezu unverspannter, (1×1) rekonstruierter Bleifilm vorliegt. Allerdings zeigt der Film eine langreichweitige Korrelation zum Siliziumsubstrat. Die beobachtete Periodizität $a_3 = (32 \pm 1) \text{ \AA}$ entspricht in etwa dem zehnfachen Reihenabstand von Silizium und gleichzeitig etwa dem elffachen Reihenabstand von Blei. Diese Beobachtung wird im Folgenden detailliert als Moiré-Effekt erklärt.

5.2.1. Moiré-Effekt bei dünnen Bleifilmen

Werden zwei Gitter mit ähnlicher Gitterkonstante überlagert, so entsteht durch die Überlagerung ein neues *virtuelles* Gitter, wie Abbildung 5.4 darstellt. Ursprünglich wurde dieser Effekt durch Übereinanderlegen feiner Webstoffe in Form von Mustern beobachtet, die einer Holzmaserung oder Marmorierung gleichen. Der französischen Bezeichnung des Musters (Moirierung, franz. *moiré*) folgend wird dieser Effekt *Moiré-Effekt* genannt. Ausgehend von periodischen Linien mit Abständen a_1, a_2 und einem Winkel $\alpha = \angle(a_1, a_2)$ lässt sich die Periodizität des Moiré-Gitters durch einfache geometrische Überlegungen anhand des lila hervorgehobenen Parallelogramms in

Abbildung 5.4.a) zu

$$a_M = \frac{a_1 a_2}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 - 2a_1 a_2 \cos(\alpha)}}, \quad (5.6)$$

bestimmen (eine ausführliche Herleitung ist in Referenz [58] zu finden). Das Moiré-Gitter erscheint im Vergleich zum zugrundeliegenden Gitter um den Winkel

$$\alpha_M = \arctan\left(\frac{a_1 \sin(\alpha)}{a_1 \cos(\alpha) - a_2}\right) \quad (5.7)$$

verdreht.

Dieser grundlegende Effekt ist entsprechend bei der Überlagerung zweier Gitter zu berücksichtigen und kann je nach Anwendung sogar gezielt genutzt werden [103, 169, 51]. Bedingt durch die mittlere freie Weglänge $\lambda_{\text{mfp}} \approx 8 \text{ \AA}$ bei $E = 130 \text{ eV}$ nach Gleichung 2.21 größer als der zweifache Lagenabstand ist und somit mindestens die obersten beiden Bleilagen abgefragt werden, ist der Moiré-Effekt auch hier relevant. Sind diese beiden Lagen gegeneinander verdreht, oder haben durch Verspannung oder Störstellen unterschiedliche Gitterperiodizitäten, ist eine Überstruktur im Beugungsbild durch den Moiré-Effekt zu erwarten. In Abbildung 5.4.b) ist die Überlagerung zweier hexagonaler Gitter für den visuellen Eindruck des Moiré-Musters abgebildet. Hier wurde dem Ergebnis des Abschnittes 5.2 folgend $a_1 = a_{111,\text{Si}} = 11/10 a_2$ gewählt, um näherungsweise die Überlagerung der Pb(111)-Oberfläche mit der Si(111)-Oberfläche darzustellen.

Durch das kleine Verhältnis a_1/a_2 , oder auch bei kleinen Drehwinkeln α wird die Periodizität des Moiré-Gitters sehr groß. Im reziproken Raum hat dies zur Folge, dass Beugungsreflexe bei kleinen Impulsüberträgen beobachtet werden. Bei einer Überlagerung idealer Pb(111) und Si(111) Gitter ohne Verspannung der beiden Gitter wird eine Moiré-Gitterkonstante

$$a_M = \frac{a_{111,\text{Si}} a_{111,\text{Pb}}}{(a_{111,\text{Si}} - a_{111,\text{Pb}})^2} \approx 37.05 \text{ \AA} \quad (5.8)$$

erwartet. Daraus folgt ein Reihenabstand von $a_M^r = \sqrt{3}/2 a_M \approx 32.1 \text{ \AA}$. Vor diesem Hintergrund werden im Folgenden die erwarteten Beugungsreflexe des Moiré-Gitters durch Einsetzen in den Gitterfaktor (Gleichung 2.15) berechnet. Um auch den Einfluss der Rotation der beiden Gitter um α zu berücksichtigen, wird der Gitterfaktor zusätzlich mit diskreten Winkeln α berechnet.

Abbildung 5.5.a) zeigt die Superposition der Gitterfaktoren mit a_M nach Gleichung 5.6 für diskrete $\alpha \in \{-1.3, 0, 1.3\}^\circ$ und $a_1 = a_{111,\text{Si}}$ und $a_2 = a_{111,\text{Pb}}$. Aus dem Ausschnitt des Beugungsbildes ist zu erkennen, dass der (00)-Reflex nun von Satellitenreflexen umgeben ist, die die gleiche Symmetrie besitzen, wie im Beugungsbild von 4 ML dünnen Pb/Si(111)-Filmen beobachtet wurde (vgl. Abbildung 5.2.c). Die Drehung der beiden überlagerten Gitter um α führt zu einem Verschieben der Moiré-Reflexe orthogonal zu den Hauptsymmetrieachsen, wie exemplarisch für die Verbindungslinie zum $(\bar{1}0)$ -Reflex skizziert ist. Anders als im Beugungsbild 5.2.c) gezeigt, werden um den (00)-Reflex in der Simulation noch höhere Ordnungen der Moiré-Reflexe beobachtet. Höhere Ordnungen sind in den experimentellen Beugungsbildern um die Hauptstrukturreflexe beobachtet worden, daher ist in Abbildung 5.5.b) der Bereich um den $(\bar{1}1)$ -Reflex vergrößert dargestellt. Die Überlagerung mit den simulierten Moiré-Reflexen zeigt, dass die Struktur der Satellitenreflexe übereinstimmend mit den Erwartungen durch den Moiré-Effekt beschrieben werden. Aus dem Beugungsbild in Abbildung 5.5.b) kann weiterhin der Moiré-Winkel α_M grafisch bestimmt werden. Dieser wird wie dargestellt (lila hervorgehobenes Dreieck in Abbildung 5.5.a) aus dem Beugungsbild zu

$$\alpha_M \approx 12.6^\circ \quad (5.9)$$

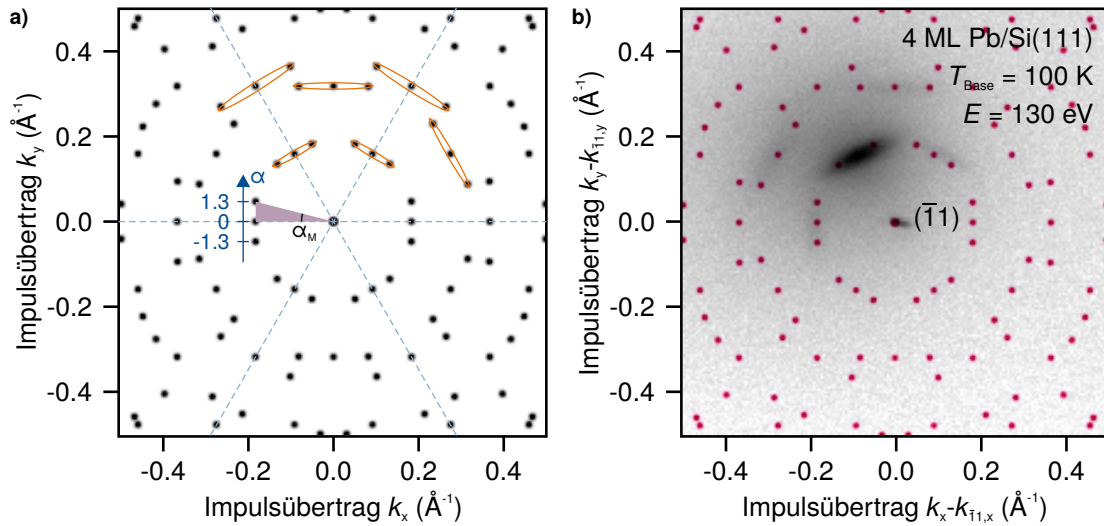


Abb. 5.5.: a) Simuliertes Beugungsbild eines Moiré-Gitters mit $\alpha \in \{-1.3, 0, 1.3\}$ und den Gitterkonstanten der Pb(111)- und Si(111)-Oberfläche. Das Bild zeigt den Ausschnitt nahe dem Spiegelreflex. Durch die Drehung der Gitter gegeneinander verschieben sich die Moiré-Reflexe entlang der blau dargestellten α -Achse. Aus dem Beugungsbild lässt sich demnach der Moiré-Winkel α_M bestimmen. Da um den Spiegelreflex im gemessenen Beugungsbild 5.2.c) nur die erste Ordnung der Moiré-Reflexe zu sehen sind, wird in b) die Umgebung des $(\bar{1}1)$ -Reflexes gezeigt. Die Überlagerung mit den simulierten Reflexpositionen zeigt die Übereinstimmung mit dem Modell.

bestimmt. Aus diesem kann durch Invertieren der Gleichung 5.7 der Winkel α zwischen den obersten beiden Lagen bestimmt werden. Daraus folgt, dass die oberste Lage um maximal $\pm 1.3^\circ$ zur nächsten Schicht verdreht ist.

Insgesamt wird geschlussfolgert, dass die Bleifilme während des Wachstums der ersten wenigen Lagen die Gitterperiodizität des Siliziumsubstrats weiterführen und durch Gitterfehlanspassungen angleicht, ähnlich wie auch bei Wachstum von Germanium auf der Si(111)-Oberfläche beobachtet wurde [68]. Hierdurch werden die Bleiatome des Films mit einer langreichweitigen Ordnung an Positionen der Si(111)-Oberfläche fixiert und es werden zugehörige scharfe Beugungsreflexe beobachtet. Ab der fünften Bleilage ist der Unterschied der Gitterkonstanten ausgeglichen und die Oberfläche ist mit der Gitterkonstante $a_{111,\text{Pb}}$ (1×1)-rekonstruiert. Durch die Abfrage der obersten beiden Lagen bleibt das Moiré-Muster bis zu einer Schichtdicke von $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML erhalten und verschwindet ab $\theta_{\text{Pb}} = 6$ ML.

Eine weitere Relaxation beim Übergang von $5 \rightarrow 6$ ML dünnen Bleifilmen wurde bereits in den Wachstumsoszillationen in Abschnitt 5.1.1 beobachtet. Dort wurde für $\theta_{\text{Pb}} = 5.5$ ML beobachtet, dass es bei der eingestellten Streuphase nicht mehr zu vollständig destruktiver Interferenz an den obersten beiden Lagen kommt. Das deutet darauf hin, dass auch der Lagenabstand d beim Übergang zur sechsten Bleilage relaxiert. Dieser Beobachtung wird im folgenden Abschnitt durch eine $G(S)$ -Analyse weiter untersucht.

5.3. Untersuchung des Lagenabstandes

In Abschnitt 5.1.1 wurde in den Wachstumsoszillationen beobachtet, dass die minimale Intensität bei halblagigen Filmen nicht konstant ist. Aus dem in Kapitel 2.1.3 eingeführten Begriff der

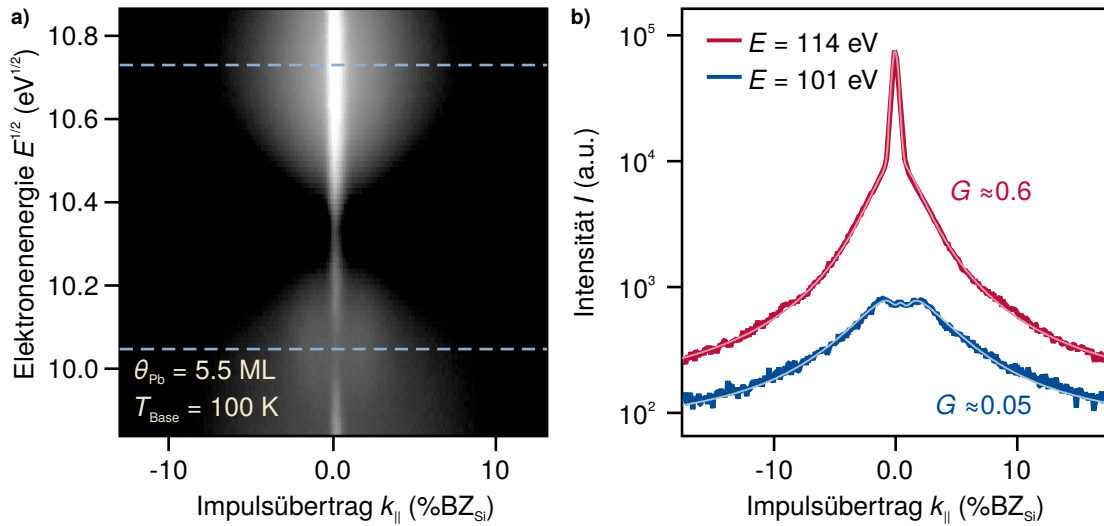


Abb. 5.6.: a) *Reciprocal Space Map* eines 5.5 ML dünnen Bleifilms bei $T_{\text{Base}} = 100$ K. Es werden Linienprofile durch den (00)-Reflex gegen \sqrt{E} aufgetragen, was per Gleichung 5.11 proportional zur Streuphase ist. Exemplarisch werden zwei Linienprofile bei minimaler und maximaler Intensität der zentralen Spitze ausgewertet, wie in b) dargestellt. Die Intensitäten sind jeweils logarithmisch aufgetragen. Aus dem Verhältnis der zentralen Intensität zum diffusen Untergrund wird per Gleichung 2.25 der Gitterfaktor G genähert.

Streuphase folgt sofort, dass bei den abweichenden Minima nicht mehr vollständig destruktiv an den beiden beteiligten Lagen gebeugt wird. In der Konsequenz deutet dies auf einen veränderten Lagenabstand d hin.

Nach C. Lent *et al.* wird der Gitterfaktor G für gestufte (zweilagige) Systeme näherungsweise durch Gleichung 2.24 in Abhängigkeit der Streuphase S beschrieben [89]. Durch Einsetzen von $\theta = 0.5$ vereinfacht sich Gleichung 2.24 zu

$$G(S) = G_{\text{ideal}} \cos^2(\pi S) = \frac{1}{2} (\cos(2\pi S) + 1). \quad (5.10)$$

Die Streuphase wurde per Gleichung 2.23 zu

$$S = 2d[\text{\AA}] \cos(\varphi) \sqrt{\frac{E[\text{eV}]}{150.4}} \quad (5.11)$$

definiert und ist entsprechend über die Wahl der Elektronenenergie einstellbar. Wird also der Gitterfaktor eines halblagigen Systems in Abhängigkeit der Streuphase bestimmt, kann aus dem Argument der Kosinusfunktion der Lagenabstand d direkt bestimmt werden.

Abbildung 5.6 zeigt für $\theta_{\text{Pb}} = 5.5$ ML exemplarisch die Näherung des Gitterfaktors. Hierfür werden in a) die Linienprofile des (00)-Reflexes bei verschiedenen Elektronenenergien E dargestellt. Über den Zusammenhang 5.11 ist die Wurzel der Elektronenenergie proportional zur Streuphase. Dieser so gemessene Schnitt des reziproken Raumes in k_{\perp} -Richtung wird wie in Abschnitt 4.1 beschrieben auch *Reciprocal Space Map* genannt. Die Oszillation des Reflexuntergrundes und der zentralen Intensität lässt sich hier nur schwer ausmachen, daher werden in 5.6.b) zwei ausgewählte Linienprofile bei $E = 101$ eV und $E = 114$ eV gezeigt. Über die in den Grundlagen beschriebene Näherung 2.25 wird aus dem Verhältnis der zentralen Reflexintensität I_{00} zum integralen Untergrund $\int I_{00}(k_{\parallel}) dk_{\parallel}$ der Gitterfaktor bestimmt. Die zentrale Spitze wird

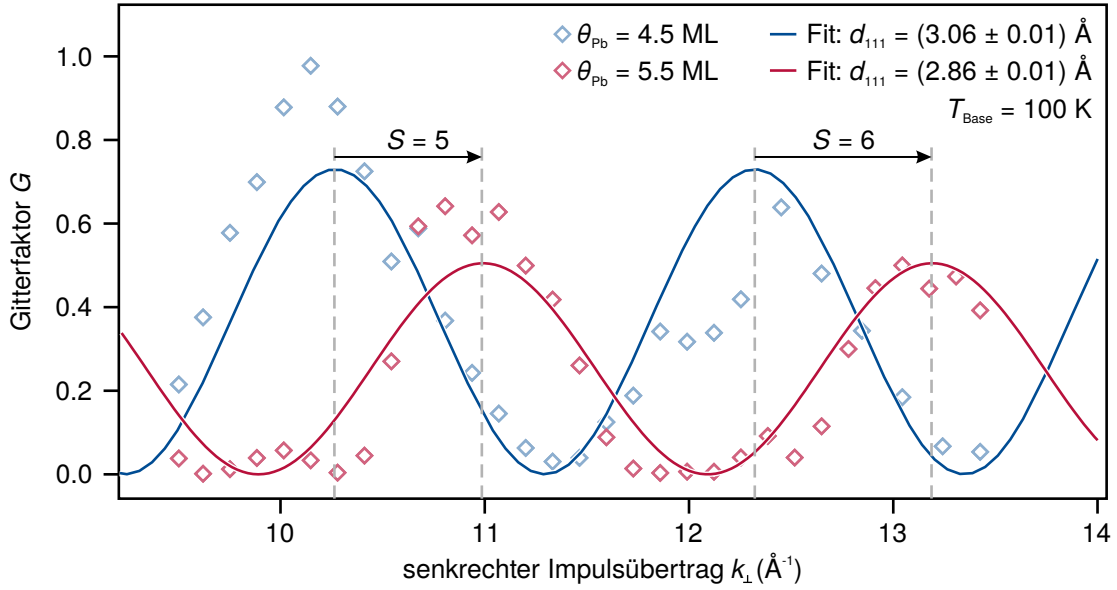


Abb. 5.7.: Gitterfaktor G in Abhängigkeit des senkrechten Impulsübertrages k_{\perp} für $\theta_{\text{pb}} = 4.5 \text{ ML}$ und $\theta_{\text{pb}} = 5.5 \text{ ML}$. Es wird eine Phasenverschiebung zwischen den beiden Gitterfaktoren beobachtet. Durch Fit mit skaliertes Funktion 5.10 wird aus dem Gitterfaktor der Lagenabstand d_{111} zu 3.06 \AA beziehungsweise 2.86 \AA bestimmt.

unter der Annahme, dass dieser Reflex nur durch die instrumentelle k -Auflösung verbreitert ist, mit einem Gaußprofil genähert. Die Intensität I_{00} wird dann mit der Amplitude dieses Profils identifiziert. Der Hintergrund wird mit Lorentzprofilen angenähert², um hieraus den integralen Reflexuntergrund zu bestimmen. Aus dem Verhältnis dieser beiden Werte ergibt sich näherungsweise der Gitterfaktor G . In den gezeigten Beispielen wird $G(E = 101 \text{ eV}) \approx 0.05$ und $G(E = 114 \text{ eV}) \approx 0.6$ bestimmt.

Dieses Ergebnis ist für $\theta_{\text{pb}} = 4.5 \text{ ML}$ und $\theta_{\text{pb}} = 5.5 \text{ ML}$ in Abbildung 5.7 dargestellt. Der Gitterfaktor zeigt für beide Schichtdicken eine Oszillation in Abhängigkeit des senkrechten Impulsübertrags k_{\perp} , der proportional zur Streuphase ist. Die Datenpunkte lassen sich näherungsweise mit Gleichung 5.10 beschreiben, wobei die Gleichung zur Beschreibung der experimentellen Daten phänomenologisch mit einem Skalierungsfaktor A multipliziert wurde. Neben diesem Skalierungsfaktor ist der Lagenabstand d_{111} der einzige freie Fitparameter. Da die Lage der Maxima und die Phase des Kosinus die entscheidende Information über den Lagenabstand enthält, sind die Fits hier ausreichend. Im gemessenen Energiebereich liegen hier die ganzzahligen Streuphasen $S = 5 \wedge S = 6$. Es lässt sich eine signifikante Phasenverschiebung zwischen den dargestellten Schichtdicken beobachten, wie durch Pfeile gekennzeichnet ist. Die Lagenabstände d_{111} wurden zu

$$d_{111}(\theta_{\text{pb}} = 4.5 \text{ ML}) = (3.06 \pm 0.01) \text{ \AA}, \quad (5.12)$$

$$d_{111}(\theta_{\text{pb}} = 5.5 \text{ ML}) = (2.86 \pm 0.01) \text{ \AA} \quad (5.13)$$

bestimmt. Es ist anzumerken, dass der Abstand der 6. zur 5. Lage hier identisch zum Volumen-

²Wegen der Ausbildung von *Henzlerringen* (vergleiche Beschreibungen von M. Henzler *et al.* [54, 63]) um den (00)-Reflex genügt ein einzelnes Lorentzprofil nicht, um das gesamte Linienprofil zu beschreiben. Es wird daher phänomenologisch eine Summe aus zwei Lorentzverteilungen gewählt, um die integrale Intensität des Reflexuntergrundes bestmöglich vom zentralen Reflex getrennt bestimmen zu können.

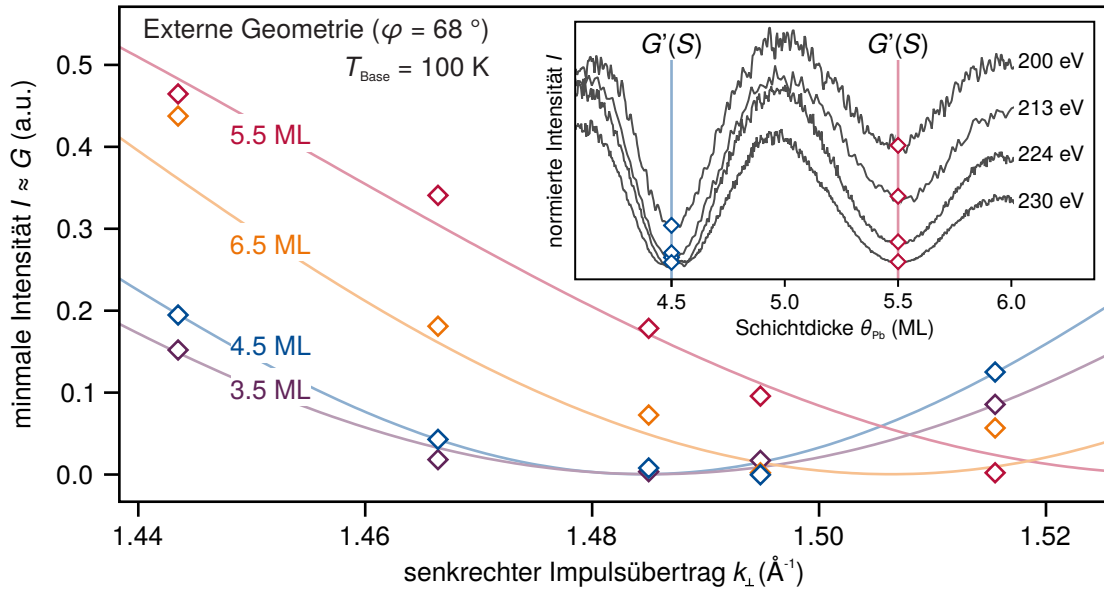


Abb. 5.8.: Pseudo- $G(S)$ -Analyse der Wachstumsoszillationen. Gezeigt ist die Intensität I_{00} im Minimum der Oszillationen exemplarisch für ausgewählte halblagige Bedeckungen. Das Inset zeigt einen Ausschnitt der Wachstumsoszillationen von $4 \text{ ML} < \theta_{\text{pb}} < 6 \text{ ML}$ und die Bestimmung der minimalen Intensität. Die Oszillationen wurden auf die maximale Intensität nach Rekristallisation, also $\theta_{\text{pb}} > 3 \text{ ML}$, normiert. Über die Annahme $I_{00} \approx G$ wird die Fitfunktion 5.10 angewandt, um aus der Phase des Kosinus den Lagenabstand zu bestimmen. Die Ergebnisse folgen in Abbildung 5.9

wert $d_{111,\text{pb}}$ bestimmt wird (vgl. Tabelle 3.2). Im Vergleich hierzu wird der Lagenabstand der 5. zur 4. Lage hier um knapp 7% erhöht ermittelt.

Da der Gitterfaktor hier durch die Intensität $I_{k=0}$ im Ursprung des Beugungsbildes dominiert wird, kann näherungsweise auch die Intensität I_{00} ohne Normierung betrachtet werden, um qualitative Aussagen über den Lagenabstand zu treffen. Zusätzlich zu der beschriebenen ausführlichen $G(S)$ -Analyse wird im Folgenden eine Analyse der Wachstumsoszillationen unterschiedlicher Elektroenergien E vorgestellt, mit der der Lagenabstand näherungsweise aus den Minima bei halblagiger Bedeckung bestimmt werden kann.

5.3.1. Analyse der Wachstumsoszillationen

Die Phaseninformation des Gitterfaktors ist implizit auch in den Wachstumsoszillationen (vgl. Abbildung 5.1) enthalten. Unter der Annahme, dass die Normierung der Intensität $k = 0$ mit der umliegenden Intensität vernachlässigt werden kann, ist der Gitterfaktor bei halblagiger Bedeckung näherungsweise gleich der Intensität im Minimum der Oszillation.

Im Inset der Abbildung 5.8 ist ein Ausschnitt der Wachstumsoszillationen verschiedener Elektroenergien E dargestellt. Aus diesen wird die Intensität der Minima bei halblagigen Bedeckungen bestimmt und gegen den vertikalen Impulsübertrag k_{\perp} aufgetragen. Diese Datenpunkte werden unter der Annahme, dass $I_{00} \approx G$ gilt, wieder mit der Gleichung 5.10 unter Hinzunahme eines Skalierungsfaktors genähert (durchgezogene Linien). Hier zeigt sich eine deutliche Phasenverschiebung der Oszillation von $4.5 \rightarrow 5.5 \text{ ML}$. Aus der Phase des Kosinus werden die Lagenabstände $d_{111,\text{pb}}$ analog zur vorigen $G(S)$ -Analyse durchgeführt.

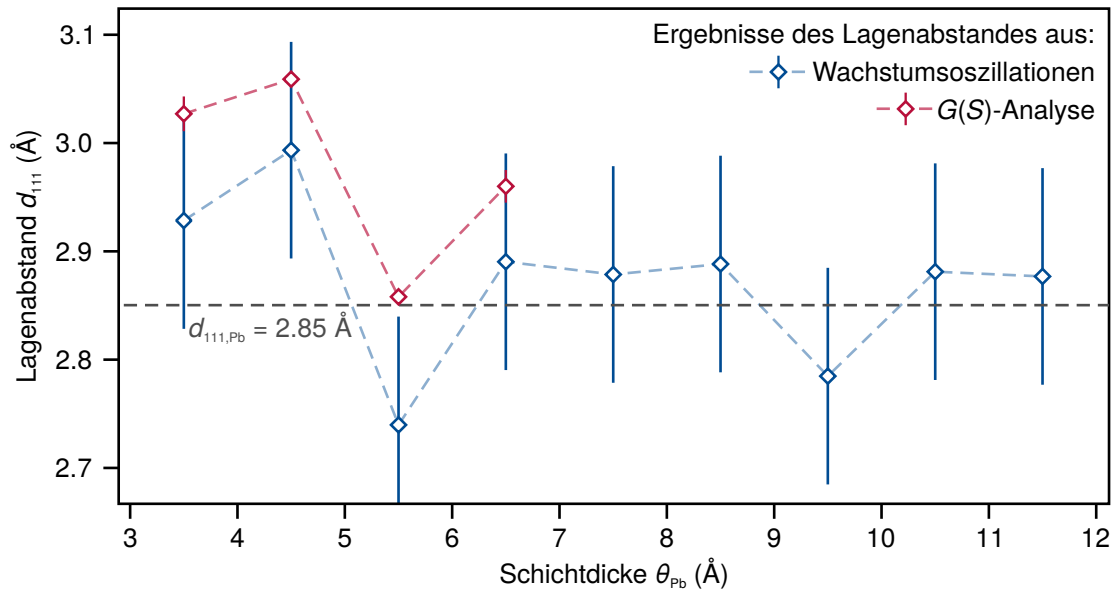


Abb. 5.9.: Ergebnisse für den Lagenabstand d_{111} aus $G(S)$ -Analysen (vgl. Abbildung 5.7) und den Analysen der Wachstumsoszillationen aus Abbildung 5.8. Die Pseudo- $G(S)$ -Analyse der Wachstumsoszillationen liefert systematisch kleiner Werte als die dediziert $G(S)$ -Analyse. Der Fehler für erstere wurde pauschal mit $\pm 0.1 \text{ \AA}$ angegeben, da die Standardabweichung durch die wenigen Datenpunkte nicht verwendbar ist. Übereinstimmend wird in beiden Modellen beschrieben, dass der Abstand der sechsten zur fünften Bleilage hin zum Volumenwert $d_{111,Pb}$ relaxiert. Die vorigen Lagen weisen einen um bis zu 7% erhöhten Lagenabstand auf.

Abbildung 5.9 zeigt das Ergebnis dieser *Pseudo-G(S)*-Analyse im direkten Vergleich zu der *G(S)*-Analyse nach Abbildung 5.7. Es wird festgestellt, dass bei der Analyse der Wachstumsoszillationen systematisch niedrigere Lagenabstände d_{111} bestimmt werden, als in der *G(S)*-Analyse des vorigen Abschnittes. Allerdings wird der qualitative Verlauf übereinstimmend abgebildet. So lässt sich auch aus den Wachstumsoszillationen entnehmen, dass der Lagenabstand zunächst erhöht ist ($\theta_{\text{Pb}} < 5.5 \text{ ML}$) und ab der sechsten Bleilage hin zum Volumenwert $d_{111,\text{Pb}} = 2.86 \text{ \AA}$ relaxiert.

Die Ergebnisse der *G(S)*-Analyse bestätigen die in Kapitel 3.2 beschriebenen Einflüsse Quantum-Size-Effekte. Eine vergleichbare Variation des Lagenabstands von etwa 0.2 \AA wurde durch W. Su *et al.* bei Inselwachstum von Pb beobachtet [145]. Auffällig ist allerdings, dass trotz des erhöhten Lagenabstandes bei unvollständigen Bleilagen keine Variation der lateralen Bleiabstände bei geschlossenen Filmen beobachtet wird.

Zusammenfassung

Aus diesem Kapitel folgt zusammenfassend, dass bei niedrigen Substrattemperaturen geschlossene (1×1)-rekonstruierte Bleifilme hergestellt werden können. Die Schichtdicke wurde durch Beobachtung der Wachstumsoszillationen während der Präparation bestimmt. Die präparierten Filme haben eine geringe Rauigkeit und azimutale Unordnung in Bezug auf das Siliziumsubstrat. Mutmaßlich durch Gitterfehlpassungen wurde für Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} < 6 \text{ ML}$ ein Moiré-Effekt beobachtet. Dieser verschwindet mit Adsorption der sechsten Monolage Blei. Gleichzeitig relaxiert zu dieser Schichtdicke der Lagenabstand hin zum Volumenwert. Der zu kleineren Schichtdicken erhöhte Lagenabstand wird mit Quantum-Size-Effekten begründet. Auf diesen strukturellen Ergebnissen aufbauend werden im Folgenden die transienten Eigenschaften der Bleifilme nach optischer Anregung untersucht.

Elektron-Phonon-Kopplung: Initiale Dynamik nach Anregung

Nach den strukturellen Eigenschaften der Pb/Si(111)-Filme im thermischen Gleichgewicht in Kapitel 5 werden in diesem Kapitel die transienten Eigenschaften nach optischer Anregung untersucht. Durch die optische Anregung wird Energie in erster Linie im Elektronensystem deponiert (vgl. Abschnitt 2.2.1). Das Elektronensystem ist daraufhin in einem Nichtgleichgewichtszustand und lässt sich nicht mit einer thermischen Verteilungsfunktion beschreiben. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, thermalisiert das Elektronensystem auf der Zeitskala einiger 10 – 100 Femtosekunden durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Weiterhin wird Energie an das Phononensystem via Elektron-Phonon-Kopplung abgegeben. In den ersten Pikosekunden muss daher davon ausgegangen werden, dass durch die Elektron-Phonon-Kopplung das Nichtgleichgewicht des einen Subsystems das Gleichgewicht des anderen Subsystems stört und Beschreibungen über thermische Verteilungsfunktionen entsprechend fehlerhaft sind. Die Anregung des Phononensystems wird in diesem Kapitel über die Veränderung der mittleren quadratischen Auslenkung und den Debye-Waller-Effekt (vgl. Kapitel 2.1.4) untersucht. Hierfür wird der Anrege-Abfrage-Aufbau des tr-RHEEDs, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, verwendet. Die Rückkehr in den Grundzustand wird in Kapitel 7 behandelt.

Um die initiale Dynamik und Nichtgleichgewichtseigenschaften des Phononensystems der Bleifilme zu charakterisieren wird in Abschnitt 6.1 zunächst auf die Reflexprofilanalyse der Beugungsbilder für geringe Verzögerungszeiten eingegangen. Hier werden zunächst allgemeine Beobachtungen aufgeführt. In den folgenden Abschnitten 6.2 – 6.4 werden die experimentellen Daten zur Gitteranregung in Abhängigkeit der Substrattemperatur T_{Base} , der Schichtdicke θ_{pb} und der eingestrahlten Fluenz Φ präsentiert und beschrieben. Die Beobachtungen dieser Abschnitte werden im abschließenden Abschnitt 6.5 vor dem Hintergrund der in Kapitel 2.2 beschriebenen Modelle übergreifend interpretiert. Zusammen mit zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie-Ergebnissen von U. Bovensiepen *et al.* und theoretischen Beschreibungen von P. Kratzer *et al.* werden die Ergebnisse abschließend eingeordnet und diskutiert.

6.1. Reflexprofilanalyse

In diesem Abschnitt wird zunächst das transiente Beugungsbild der Pb/Si-Filme einer Reflexprofilanalyse unterzogen. Die Extraktion des Linienprofils wurde in Abschnitt 4.2.6 erläutert. Dort wurde in Abbildung 4.9 bereits ein typisches Beugungsbild der Oberfläche der Pb/Si(111)-Filme und das ausgewählte Linienprofil des (00)-Reflexes dargestellt. Die RHEED Beugungsreflexe sind, bedingt durch die endliche Domänengröße und den kleinen Einfallswinkel ϑ_{AOI} , elongiert. Die Reflexe zeigen entlang der horizontalen Verbreiterung eine leichte Modulation, welche durch die effektive Eindringtiefe begründet ist (vgl. Gitterfaktor nach Gleichung 2.15). Nach Näherung

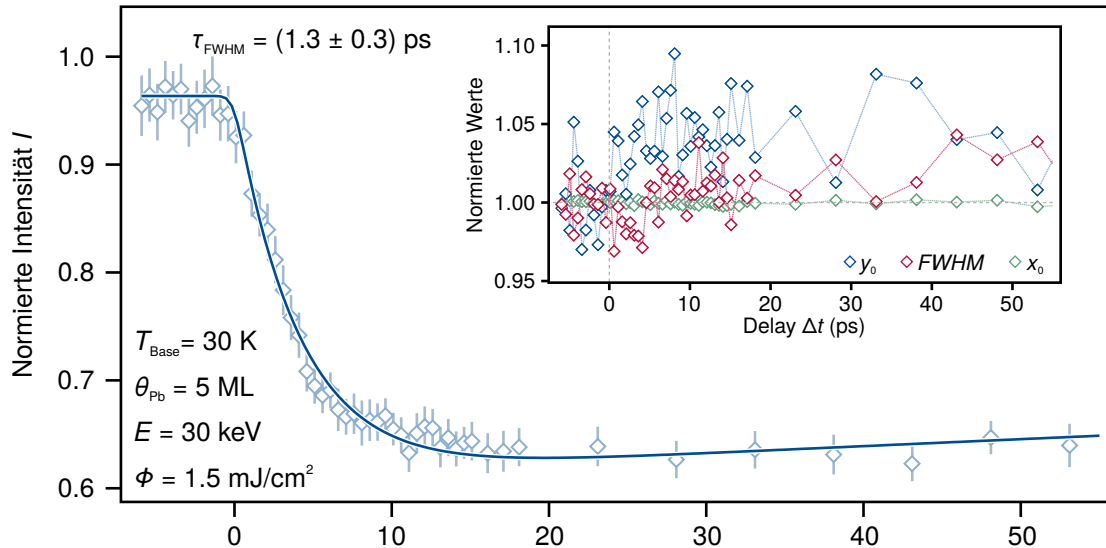


Abb. 6.1.: Transiente Amplitude für Verzögerungszeiten $-7\text{ps} \leq \Delta t \leq 55\text{ps}$, die aus dem Linienprofil des (00)-Reflexes bestimmt wurden (vgl. Abbildung 4.9). Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des Fits des Reflexprofils mit Gleichung 4.3. Die transiente Amplitude selbst wurde mit der Funktion f_{int} nach Gleichung 4.8 angenähert. Das Inset zeigt den transienten Verlauf des Reflexschwerpunktes x_0 , des Reflexuntergrundes y_0 und seiner Halbwertsbreite $FWHM$. Die Zeitauflösung wurde zu $\tau_{FWHM} = (1.3 \pm 0.3)$ ps bestimmt (vgl. auch Kapitel 4.2.3).

des ausgewählten Reflexprofils mit Gleichung 4.3 für alle Verzögerungszeiten Δt können aus den Fitparametern der Reflexschwerpunkt x_0 , der -untergrund y_0 , die Halbwertsbreite $FWHM$ und die Amplitude A – jeweils auf den Wert ohne Anregung normiert – transient bestimmt werden.

Abbildung 6.1 zeigt die auf diese Weise ermittelte transiente Amplitude des (00)-Reflexes. Neben der Amplitude sind im Inset der Abbildung 6.1 auch die übrigen freien Fitparameter zur Näherung des Reflexprofils transient dargestellt. Ebenfalls ist die Beschreibung der transienten Amplitude durch die Fitfunktion f_{int} nach Gleichung 4.8 als durchgezogene Linie abgebildet. Hier ist zunächst zu beobachten, dass die transiente Intensität für negative Verzögerungszeiten $I_0 = (0.96 \pm 0.01) < 1$ ist. Dies kann zunächst nicht offensichtlich erklärt werden. Gründe hierfür können systematische Einflüsse durch Streulicht¹, eine unvollständige Rückkehr in den Grundzustand oder ein Aufheizen der Probe während der Messung inklusive Anregung sein. Zur Minimierung des Aufheizens der Probe wurden pro Zeitschritt die Beugungsbilder mit und ohne Anregung in alternierender und wiederholter Form aufgenommen (siehe Beschreibung in Kapitel 4.2.4). Ungeachtet dessen wird zu diesen Mutmaßungen im Rahmen der fluenzabhängigen Daten in Abschnitt 6.4 eine weiterführende Abschätzung vorgestellt. Die Rückkehr in den Grundzustand generell wird im folgenden Kapitel 7 behandelt.

Weiter wird gezeigt, dass die transiente Amplitude nach optischer Anregung auf $I_{\text{exc}} = (0.61 \pm 0.01)$ einbricht. Diese Beobachtung ist auf den Anstieg der mittleren quadratischen Auslenkung der Pb Atome zurückzuführen, und kann durch den Debye-Waller-Effekt (vgl.

¹Teilweise wurden die Messdaten mit einer Kamera mit einem CMOS Sensor aufgenommen, der empfindlich für 800 nm Licht ist. Es wurde ein entsprechender Filter vor dem Objektiv der Kamera eingesetzt, dieser kann die Detektion des Pumpasers aber nicht vollständig verhindern.

Kapitel 2.1.4) beschrieben werden. Der Intensitätseinbruch wird mit einer Zeitkonstante von

$$\tau_{\text{exc}} = (4.2 \pm 0.2) \text{ ps} \quad (6.1)$$

beschrieben, wobei die Zeitauflösung dieser Messreihe zu $\tau_{\text{FWHM}} = (1.3 \pm 0.03) \text{ ps}$ bestimmt wurde (vgl. Kapitel 4.2.3). Eine Diskussion dieses Ergebnisses folgt im weiteren Verlauf des Kapitels. Anhand weiterer, hier nicht dargestellter Datenpunkte wurde die Zeitkonstante für die Rückkehr in den Grundzustand hier zu $\tau_{\text{rec}} = (495 \pm 38) \text{ ps}$ bestimmt. Diese Bestimmung wird in Kapitel 7 weiter ausgeführt.

Der Reflexschwerpunkt x_0 (grüne \diamond -Symbole im Inset der Abbildung 6.1) wird im Rahmen der Messgenauigkeit als transient konstant beobachtet. Das Verhältnis des Schwerpunkts mit (x_0) zu ohne Anregung (x'_0) ist $x_0/x'_0 < \pm 0.01$. Weiterhin bleibt auch die Breite des Reflexes $FWHM$ (rot dargestellt) im Wesentlichen unverändert, obgleich ein höheres statistisches Rauschen beobachtet wird.

Der Reflexuntergrund y_0 (blau dargestellt) zeigt im Unterschied dazu nach Anregung einen leichten Anstieg. Diese Beobachtung ist, wie in Kapitel 2.1.5 beschrieben, durch Multi-Phonon-Streuung begründet. Es kommt hierdurch zur einer Umverteilung der Reflexintensität in den diffusen Untergrund und daraus folgend zu einem Anstieg des diffusen Untergrunds. Mit steigender (transienter) Filmtemperatur ist daher ein Anstieg von y_0 zu erwarten (vgl. Gleichung 2.44).

Diese Bestimmung wurde über den (00)-Reflex hinaus für die in Abbildung 6.2.b) markierten Linienprofile durchgeführt. Die wiederum durch Annäherung mit der Fitfunktion f_{int} bestimmten Anregezeitkonstanten τ_{exc} sind in Abbildung 6.2.a) dargestellt. Hier zeigen die Hauptstruktureffexe der ersten Ordnung (jeweils grün dargestellt) eine etwa gleiche Anregezeitkonstante, während der ($0\bar{2}$)-Reflex eine abweichende, reduzierte Zeitkonstante zeigt. Hierbei ist anzumerken, dass das Signal-Rausch-Verhältnis für die höher indizierten Reflexe abnimmt, wie Abbildung 6.2.c) zeigt. An dieser Stelle ist unter Rauschen der Fehler bei der Bestimmung der Reflexamplitude pro Zeitschritt Δt zu verstehen. Für den ($0\bar{2}$)-Reflex wurde dieser, verglichen mit dem (00)-Reflex, um etwa einen Faktor 3 größer beobachtet. Hierdurch entsteht ein nicht weiter quantifizierbarer systematischer Fehler bei der Bestimmung der Anregezeitkonstanten. Die gleiche Beobachtung gilt auch für die übrigen Linienprofile (orange dargestellt), die entlang der Beugungsreflexe analysiert wurden. Hier wird eine abfallende Zeitkonstante für größere Impulsüberträge beobachtet, wobei gleichzeitig das Verhältnis Intensitätseinbruch (Signal) zu Amplitudenfehler (Rauschen) abnimmt.

Die Amplitude der Hauptstruktureffexe des ersten Lauekreises konnten aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht ausgewertet werden. Abbildung 6.2.d) zeigt die Linienprofile des (11)-Reflexes vor (blau) und nach (rot) Anregung. Während vor dem zeitlichen Überlapp noch eine Reflexamplitude bestimmt werden kann, so ist der Reflex unmittelbar nach Anregung nicht mehr vom diffusen Untergrund des Beugungsbildes zu trennen. Entsprechend konvergiert die Näherung des Linienprofils mit der Funktion f_{lor} nach Gleichung 4.3 hier nicht zuverlässig.

Als weitere Auswertung des Beugungsbildes wurde eine Pixel-für-Pixel-Analyse durchgeführt. Hierfür wird die Intensität eines jeden Pixels in Abhängigkeit der Verzögerungszeit Δt wieder mit der Fitfunktion f_{int} beschrieben, und somit die Anregezeitkonstante pro Pixel bestimmt. Hieraus folgt die Bezeichnung des Bildes als *Lifetime Map*. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 6.3 zusammen mit dem zugehörigen Histogramm der Anregezeitkonstanten τ_{exc} dargestellt. In der Darstellung sind Pixel, bei denen die Näherung mit der Fitfunktion f_{int} nicht konvergierte oder die transiente Intensität anstieg ($I_{\text{exc}} > I_0$) weiß dargestellt. Die Beugungsreflexe zeigen dabei eine etwa gleiche Zeitkonstante von $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle = (2.8 \pm 1) \text{ ps}$, wie aus dem Schwerpunkt des Histogramms bestimmt wurde. Dieser weicht von den bestimmten Werten aus Abbildung 6.1 und 6.2

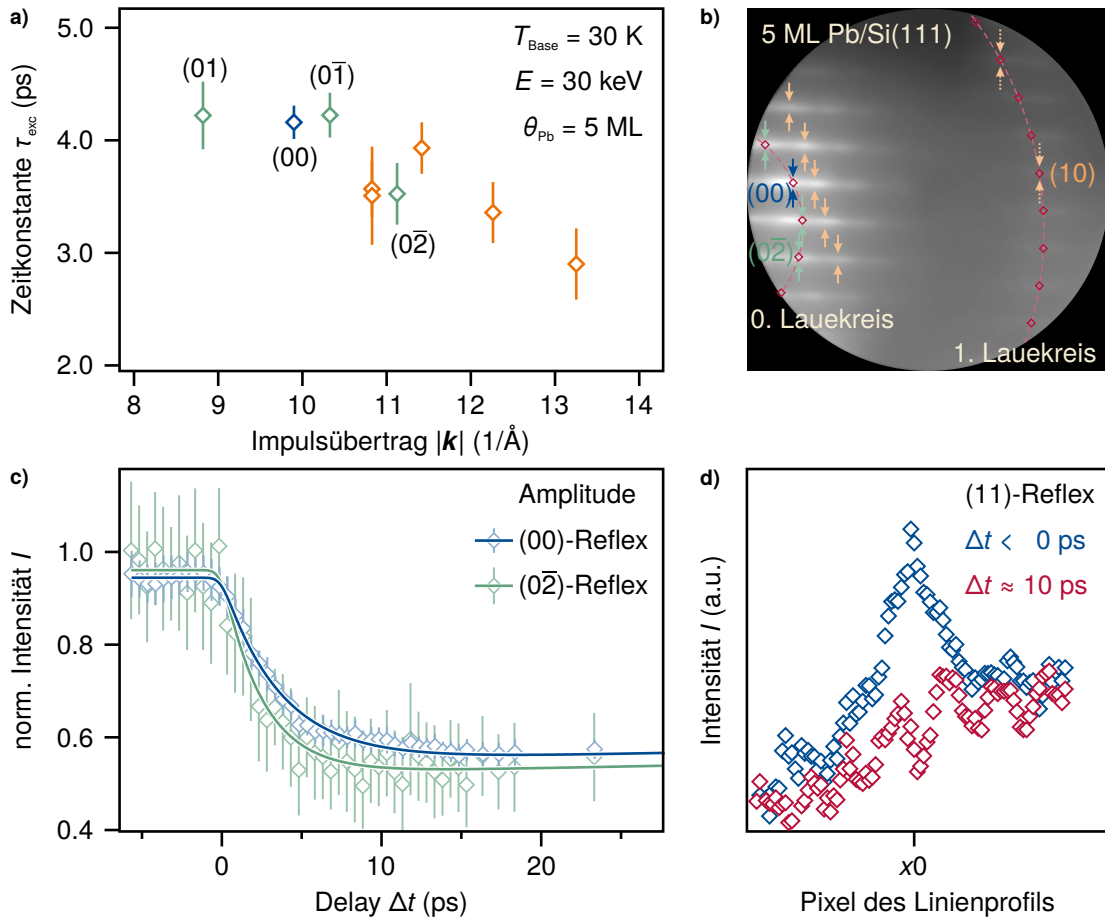


Abb. 6.2.: a) Auftragung der Anregezeitkonstanten τ_{exc} in Abhängigkeit des Impulsübertrages $|k|$. Die ausgewerteten Linienprofile (vgl. Abbildung 4.9) sind in b) farblich markiert. Der (00)-Reflex ist entsprechend blau, die restlichen Hauptstrukturreflexe grün und alle weiteren Linienprofile orange hervorgehoben. Der Vergleich der transienten Amplituden des (00)- und (02̄)-Reflexes ist in c) dargestellt, wobei hier der deutlich größere Fehler bei Bestimmung der Reflexamplitude des (02̄)-Reflexes zu sehen ist. d) Die Intensität der Reflexe auf dem ersten Lauekreis konnten nicht ausgewertet werden, da der Reflex für $\Delta t > 0$ nicht mehr vom Reflexuntergrund getrennt werden kann; hier konvergierte die Fitfunktion zu Näherung der Profile nicht mehr zuverlässig.

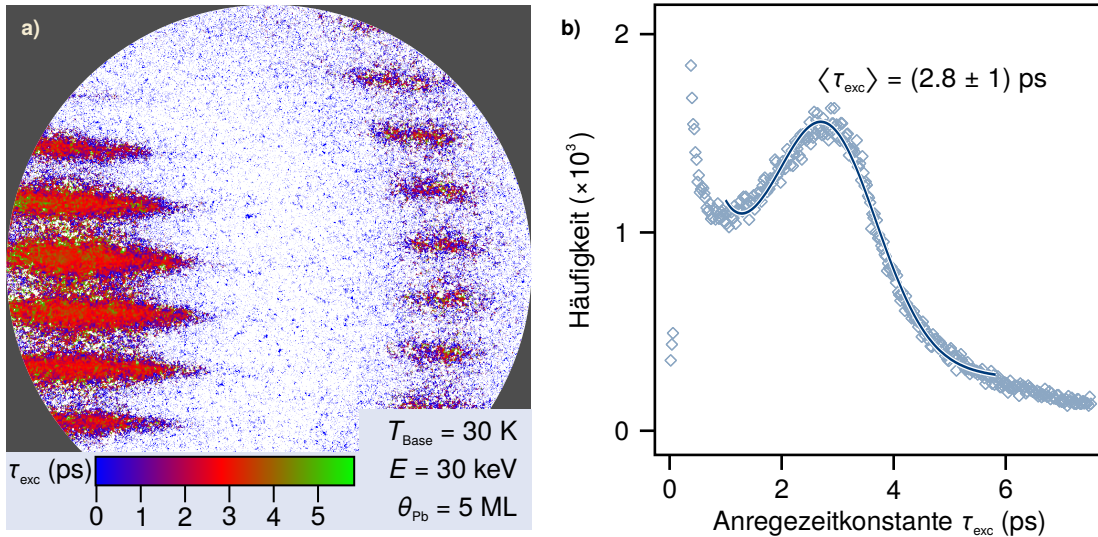


Abb. 6.3.: a) Farbliche Darstellung der Anregezeitkonstante τ_{exc} pro Pixel des Beugungsbildes als sogenannte *Lifetime Map*. Die transiente Intensität jedes Pixels wurde mit Funktion 4.8 angenähert. Pixel, bei denen die Intensität anstieg ($I_{\text{exc}} > I_0$) oder die Fitprozedur nicht konvergierte, sind hier weiß dargestellt. b) zeigt das Histogramm der Anregezeitkonstanten aus a). Alle Beugungsreflexe verlieren demnach mit einer mittleren Anregezeitkonstante $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle = (2.8 \pm 1) \text{ ps}$ an Intensität.

signifikant ab. Dies ist hauptsächlich durch die Behandlung des Reflexuntergrundes begründet. Bei der Beschreibung des Reflexprofils nach Gleichung 4.3 wird durch den Fitparameter y_0 der Reflexuntergrund berücksichtigt, und die Reflexamplitude A entsprechend untergrundfrei betrachtet. Im Falle der Pixel-für-Pixel Betrachtung ist dies jedoch nicht möglich. Durch die Superposition mit einem ansteigenden Reflexuntergrund durch Multi-Phononenbeiträge (vgl. Beschreibung in Kapitel 2.1.5) wird die Anregezeitkonstante effektiv kleiner bestimmt.

Das weitere Maximum bei $\tau_{\text{exc}} \rightarrow 0 \text{ ps}$ ist, wie in der Abbildung 6.3.a) zu sehen, auf Pixel in den Übergangsbereichen von Reflex zu Reflexuntergrund zurückzuführen. An diesen Stellen konvergiert der Fit der transienten Intensität zwar, die ermittelte Zeitkonstante ist hier aber einem Fehlschlag des Fits gleichzusetzen und wird daher als Auswertungsartefakt vernachlässigt.

Insgesamt folgt, dass die Intensität der Beugungsreflexe mit näherungsweise gleicher Zeitkonstante τ_{exc} einbricht. Zusammen mit den Erwägungen des Signal-Rausch-Verhältnisses generell werden die weiterführenden Analysen anhand des (00)-Reflexes durchgeführt.

6.1.1. Residuum-Analyse

Neben der vorangegangenen Untersuchung des Reflexprofils wurde auch das Residuum des Fits weitergehend untersucht. Um eine Fourieranalyse durchführen zu können, wird hier abweichend vom vorherigen Abschnitt auf die in Abbildung 6.4.a) dargestellte transiente Intensität zurückgegriffen. Diese wurde mit einer äquidistanten Schrittweite der Verzögerungszeit $\Delta t_{\text{step}} = 250 \text{ fs}$ an einem Film mit einer Bedeckung $\theta_{\text{Pb}} = 6 \text{ ML}$ und einer eingestrahlten Fluenz von $\Phi = 0.5 \text{ mJ/cm}^2$ aufgenommen. Das Residuum der Daten nach Abzug des Fits nach Gleichung 4.8 ist im Inset der Abbildung 6.4 dargestellt. Das Residuum wird einer Frequenzanalyse durch Fouriertransformation unterzogen. Die Amplitude der Fouriertransformierten des Residuums ist in Abbildung 6.4.b) gezeigt. Bis hin zur Abschnittsfrequenz von 2 THz konnten keine kohärenten Schwingungen

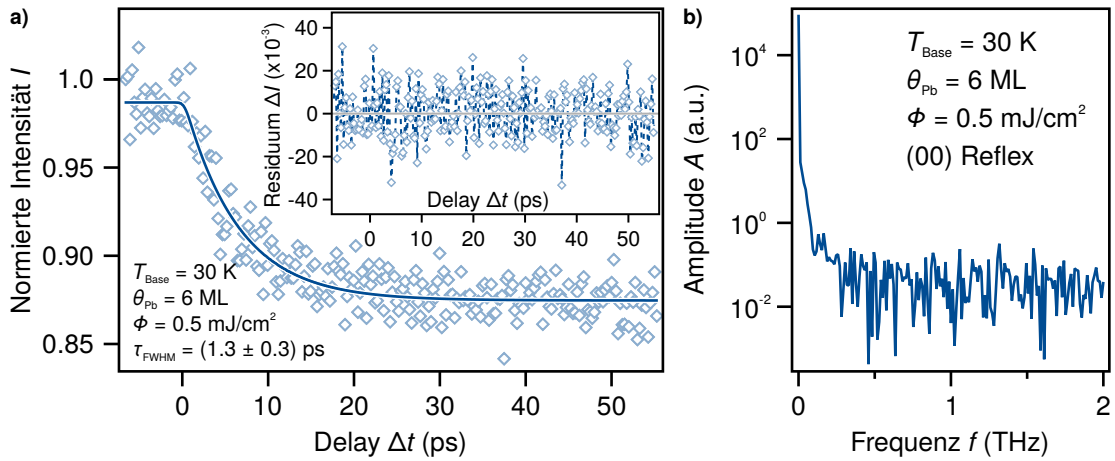


Abb. 6.4.: a) Transiente Intensität eines Pb/Si(111) Films mit Bedeckung $\theta_{\text{Pb}} = 6$ ML und einer Substrattemperatur vor Anregung von $T = 30$ K. Im Inset ist das Residuum der Messdaten nach Abzug des Fits mit Funktion f_{int} nach Gleichung 4.8 dargestellt. b) Zeigt die Amplitude der Fouriertransformation des Residuums aus a). Bis hin zur Abschnittsfrequenz von $f = 2$ THz ist keine dominante Frequenz im Messsignal zu erkennen.

im Messsignal nachgewiesen werden. Dabei ist anzumerken, dass durch das Signal-Rausch-Verhältnis und die begrenzte Zeitauflösung von $\tau_{\text{FWHM}} = (1.3 \pm 0.3)$ ps die Frequenzen um 2 THz vermutlich auch bei geringerer Schrittweite nicht aufgelöst werden könnten. Diese Beobachtung wird in der Diskussion der Messergebnisse in Abschnitt 6.5 wieder aufgegriffen und weiter ausgeführt.

6.2. Temperaturabhängigkeit

In diesem Abschnitt wird zunächst der Einfluss der Substrattemperatur T_{Base} auf die initiale Dynamik des Gittersystems untersucht. Die Abhängigkeit der Anreizeitkonstanten von der Schichtdicke θ_{Pb} und der Fluenz Φ folgen in den Abschnitten 6.3 und 6.4. Es werden insbesondere Substrattemperaturen unterhalb ($T_{\text{Base}} = 30$ K), nahe ($T_{\text{Base}} = 80$ K) und oberhalb ($T_{\text{Base}} = 180$ K) der Debye-Temperatur von Blei $\Theta_{\text{D}} \approx 90$ K untersucht. Nach einem direkten Vergleich der transienten Intensitäten verschiedener Substrattemperaturen, wird die Temperaturabhängigkeit an verschiedenen Schichtdicken untersucht. Der folgende Abschnitt 6.3 wird dann genauer auf die Abhängigkeit der Gitteranregung von der Schichtdicke eingehen. Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, werden in diesen Abschnitten zunächst die experimentellen Daten präsentiert und beschrieben. Eine eingehende Diskussion wird nach Präsentation der Datenlage im Abschnitt 6.5 durchgeführt.

In Abbildung 6.5 ist die transiente Intensität eines Pb/Si(111) Films mit einer Schichtdicke von $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML und Substrattemperaturen $T_{\text{Base}} \in \{30, 80, 180\}$ K dargestellt. Eine jede Temperaturserie wurde anhand einer einzelnen Probenpräparation durchgeführt; nach Probenpräparation wurde die transiente Intensität aufeinander folgend für die Substrattemperaturen (30 v 80) K \rightarrow 180 K \rightarrow 80 K (\rightarrow 30 K) aufgenommen. In der gezeigten Serie wurden die Filme mit einer eingestrahelten Fluenz von $\Phi \approx 0.7$ mJ/cm² angeregt und mit einer Zeitauflösung von $\tau_{\text{FWHM}} = (1.8 \pm 0.5)$ ps abgefragt. Durch Annäherung der transienten Intensität mit der Funktion f_{int} nach Gleichung 4.8 wird gezeigt, dass der transiente Verlauf der Intensität in

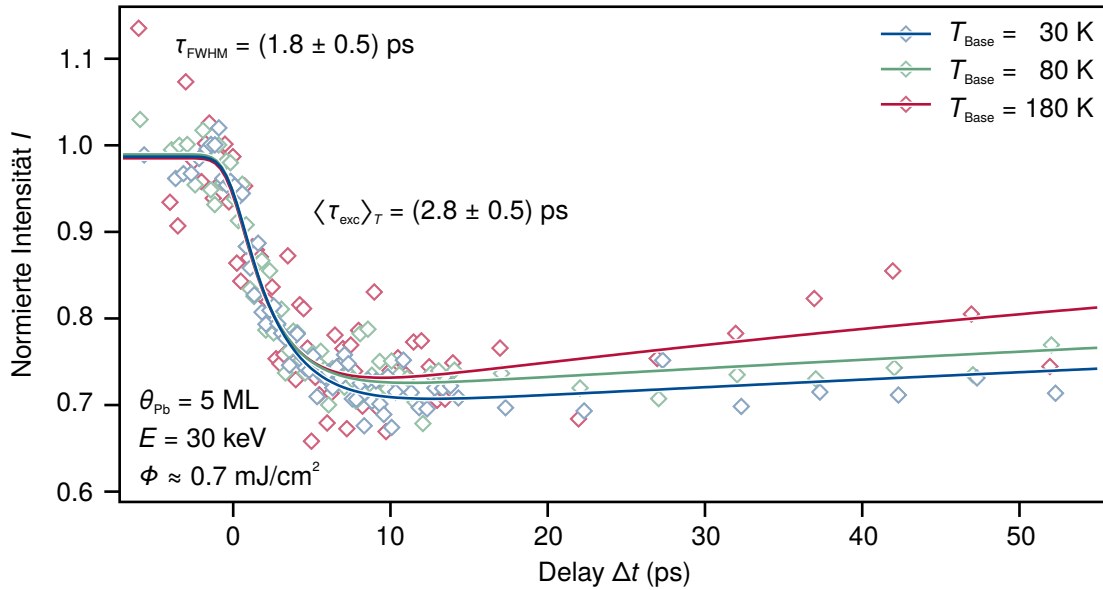


Abb. 6.5.: Vergleich der transienten Intensität nach initialer Anregung hier exemplarisch für eine Schichtdicke von $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML. Es werden die Temperaturen $T_{\text{Base}} \in \{30, 80, 180\}$ K verglichen. Im Bereich des initialen Intensitätseinbruchs ist keine signifikante Temperaturabhängigkeit zu beobachten. Die Anregezeitkonstante wurde zu $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle_T = (2.8 \pm 0.5)$ ps bestimmt. Unterschiede zwischen den gezeigten transienten Intensitäten sind bei der Rückkehr in den Grundzustand zu beobachten, welche im folgenden Kapitel 7.2 ausgeführt sind.

den ersten 10 ps nach Anregung für die drei Temperaturen etwa identisch ist. Die ermittelten Zeitkonstanten τ_{exc} sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Für die höchste Substrattemperatur vor Anregung $T_{\text{Base}} = 180$ K wird hier eine größere Streuung der Datenpunkte beobachtet, was auf die generell vergleichsweise niedrigere Intensität des Beugungsbildes gemäß Debye-Waller-Effekt zurückzuführen ist. An dieser Stelle ist festzuhalten, dass der Bleifilm bei einer Substrattemperatur $T_{\text{Base}} = 180$ K transient die in Kapitel 3.2 genannte Entnetztemperatur $T_{\text{dewet}} \approx 200$ K überschreitet. In den RHEED-Beugungsbildern während der Messung und auch in Überprüfungen mittels LEED unmittelbar im Anschluss an eine Messreihe konnte keine Inselbildung festgestellt werden.

Die Anregezeitkonstante wird hier als konstant gegenüber der Substrattemperatur beobachtet. Im Temperaturmittel ist die Anregezeitkonstante eines Bleifilms mit Bedeckung $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML zu $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle_T = (2.8 \pm 0.5)$ ps bestimmt.

In analoger Weise wurden diese Temperaturserien auch für weitere Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} \in [4, 15]$ ML durchgeführt und ausgewertet. Abbildung 6.6 zeigt die mit der Funktion f_{int} ermittelten Anregezeitkonstanten $\tau_{\text{exc}}(T_{\text{Base}}, \theta_{\text{Pb}})$ aufgetragen gegen die Substrattemperatur. Hier wird auch für alle übrigen untersuchten Schichtdicken jeweils kein signifikanter Trend in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Dies wird durch lineare Regressionen der bestimmten Anregezeitkonstanten pro Schichtdicke gezeigt (durchgezogene Linien). Die Steigung ist jeweils nahezu 0.

Weiterhin lässt sich in Abbildung 6.6 ein Minimum der mittleren Anregezeitkonstante bei $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML beobachten. Einen funktionellen Zusammenhang zwischen τ_{exc} und θ_{Pb} lässt sich aus dieser Auftragung zunächst nicht erkennen, hierauf geht der folgende Abschnitt näher

θ_{Pb} (ML)	T_{Base} (K)	Φ (mJ/cm ²)	τ_{exc} (ps)
5	30	0.7 pm0.1	3.0 ± 0.3
5	80	0.7 pm0.1	2.6 ± 0.3
5	180	0.7 pm0.1	2.7 ± 0.7

Tabelle 6.1.: Ergebnisse der Anreizeitkonstanten $\tau_{\text{exc}}(T_{\text{Base}})$ aus den Transienten der Abbildung 6.5. Die angegebenen Fehler sind als Standardabweichung des Fitparameters zu verstehen.

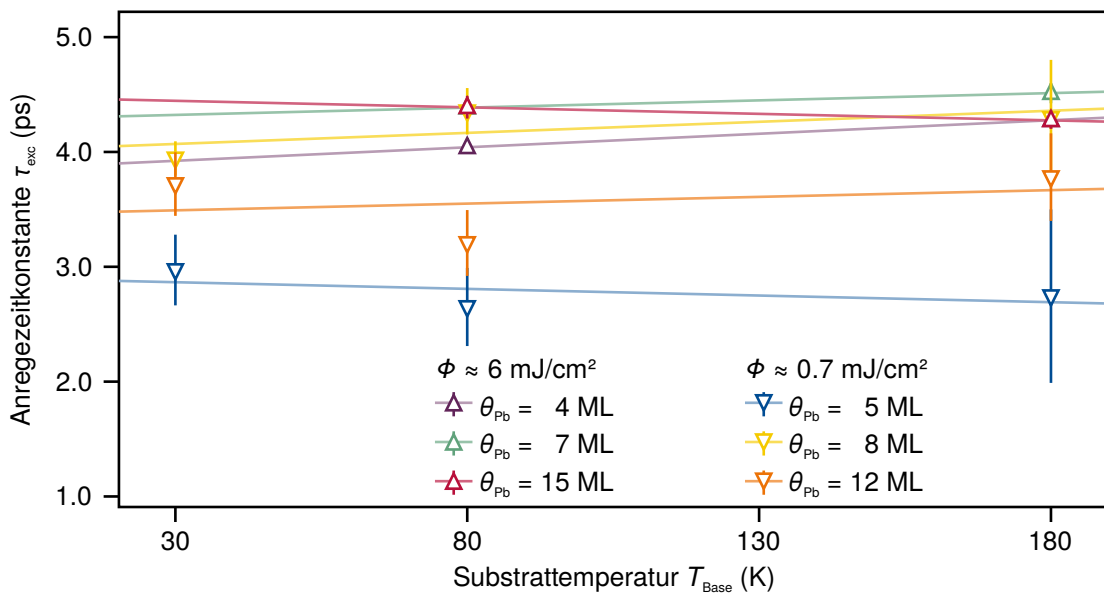


Abb. 6.6.: Ergebnis $\tau_{\text{exc}}(T_{\text{Base}}, \theta_{\text{Pb}})$ aufgetragen gegen die Substrattemperatur. Es sind Messreihen verschiedener Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} \in [4, 15]$ ML dargestellt. Die beiden gewählten anregenden Fluenzen werden anhand der Δ - und ∇ -Symbole unterschieden. Zur Verdeutlichung des geringen Einflusses der Substrattemperatur wird pro Schichtdicke eine lineare Regression der Anreizeitkonstanten durchgeführt, wobei die Steigung ein offener Fitparameter ist. Die Steigung wird in allen Fällen insignifikant klein bestimmt, daher werden die Anreizeitkonstanten konstant gegenüber der Substrattemperatur bezeichnet.

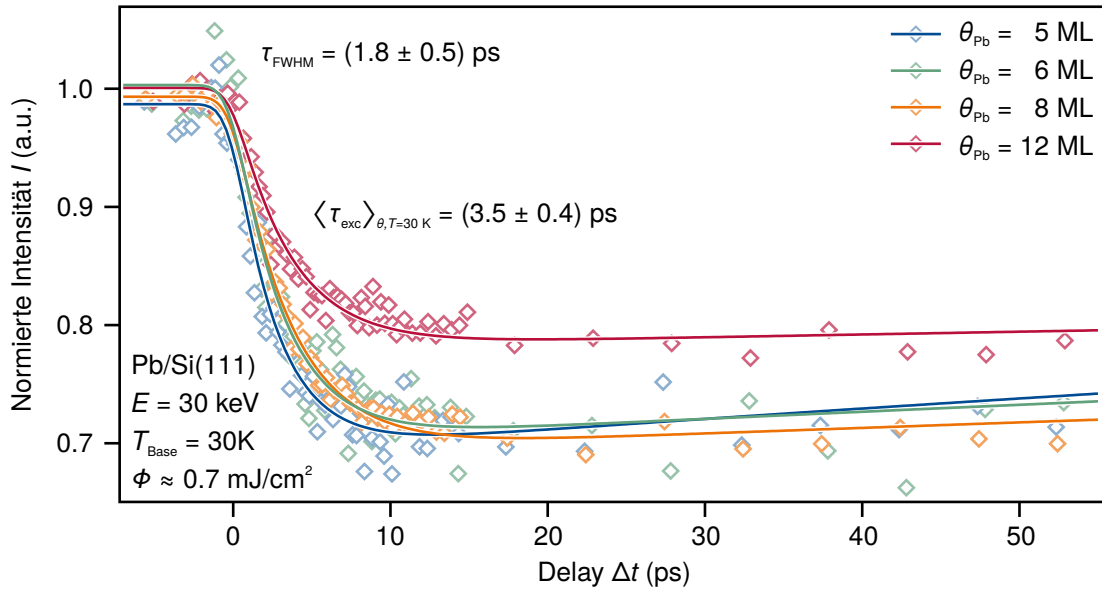


Abb. 6.7.: Vergleich der transienten Intensität nach initialer Anregung hier exemplarisch für eine Substrattemperatur von $T_{\text{Base}} = 30 \text{ K}$. Es werden die Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} \in \{5, 6, 8, 12\} \text{ ML}$ verglichen. Qualitativ unterscheidet sich der initiale Verlauf der transienten Intensität durch einen abweichenden Intensitätseinbruch $\Delta I = I_0 - I_{\text{exc}}$ für $\theta_{\text{Pb}} = 12 \text{ ML}$. Die Anreizezeitkonstante wird im Mittel zu $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle_{\theta} = (3.5 \pm 0.4) \text{ ps}$ bestimmt.

ein. Neben der Schichtdicke sind in der Abbildung auch Serien mit abweichender Fluenz $\Phi \approx 6 \text{ mJ/cm}^2$ aufgetragen. Hier ist zu beobachten, dass die Messreihen mit Anregung bei hoher Fluenz (Δ -Symbol) zunächst systematisch größere Anreizezeitkonstanten zeigen, als diejenigen mit niedriger Fluenz (∇ -Symbol). Eine weiterführende Untersuchung der Fluenzabhängigkeit der Anreizezeitkonstante folgt in Abschnitt 6.4.

6.3. Schichtdickenabhängigkeit

Im vorigen Abschnitt 6.2 wurde bereits beobachtet, dass die Anreizezeitkonstanten verschiedener Schichtdicken geringfügig variieren. Daher befasst sich dieser Abschnitt explizit mit der Schichtdickenabhängigkeit der Anreizezeitkonstante τ_{exc} . Neben der Betrachtung von Bleifilmen werden im Unterabschnitt 6.3.1 auch Bleiinseln untersucht. Analog zum vorigen Abschnitt 6.2 wird zunächst eine Gegenüberstellung der transienten Intensitäten verschiedener Schichtdicken bei sonst gleichen Parametern gezeigt. Die Ergebnisse werden grafisch zusammengefasst und abschließend mit Untersuchungen an Bleiinseln verglichen.

Abbildung 6.7 zeigt die transienten Amplituden bei einer Bedeckung von $\theta_{\text{Pb}} \in \{5, 6, 8, 12\} \text{ ML}$. Es wurde wieder eine Substrattemperatur $T_{\text{Base}} = 30 \text{ K}$ gewählt und mit einer eingestrahlt Fluenz von $\Phi \approx 0.7 \text{ mJ/cm}^2$ angeregt. Die transiente Intensität für $\theta_{\text{Pb}} = 5 \text{ ML}$ entspricht also der in Abbildung 6.5 dargestellten. Die Diskussion der Daten folgt in Abschnitt 6.5.

In Bezug auf die minimale transiente Intensität I_{exc} wird bei einer Schichtdicke $\theta_{\text{Pb}} = 12 \text{ ML}$ eine Abweichung von den übrigen Kurven beobachtet. Dies wird dadurch plausibilisiert, dass hier die transienten Intensitäten bei gleicher eingestrahlt statt absorbiert Fluenz verglichen wird. Wie in Kapitel 4.2.8 beschrieben, ist schon die Bestimmung der eingestrahlt Fluenz mit einer

θ_{Pb} (ML)	T_{Base} (K)	Φ (mJ/cm ²)	τ_{exc} (ps)
5	30	0.7pm0.1	3.0 ± 0.3
6	30	0.7pm0.1	3.4 ± 0.4
8	30	0.7pm0.1	3.9 ± 0.2
12	30	0.7pm0.1	3.7 ± 0.3

Tabelle 6.2.: Ergebnisse der Anreizezeitkonstanten $\tau_{\text{exc}}(\theta_{\text{Pb}})$ aus den Transienten der Abbildung 6.7.

relativ großen Unsicherheit versehen. Da in dem verwendeten Messaufbau der reflektierte Teil des Anregepulses nicht analysiert werden kann, müsste die absorbierte Fluenz unter Zuhilfenahme von Modellen und weiteren Annahmen berechnet werden. Im Ergebnis würden sich diese abgeschätzten absorbierten Fluenzen einer unmittelbaren Vergleichbarkeit entziehen. Weitere Erwägungen zur absorbierten Fluenz folgen im Abschnitt zur Fluenzabhängigkeit 6.4.

Für die übrigen Schichtdicken wird ein ungefähr gleicher Intensitätseinbruch beobachtet. Mithilfe der Fitfunktion f_{int} nach Gleichung 4.8 wurden aus den dargestellten Transienten die in Tabelle 6.2 aufgeführten Anreizezeitkonstanten τ_{exc} bestimmt. Es wird hier ein Minimum der Anreizezeitkonstante für $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML beobachtet. Zu höheren Schichtdicken wird eine erhöhte Zeitkonstante τ_{exc} beobachtet, wobei die Zeitkonstanten im Rahmen der Unsicherheit der Werte ungefähr gleich sind. Die nicht dargestellte Rückkehr in den Grundzustand wird im folgenden Kapitel 7 weiter analysiert.

Abbildung 6.8 zeigt die ermittelten Anreizezeitkonstanten aufgetragen gegen die Schichtdicke θ_{Pb} . Neben der zuvor beschriebenen Reihe sind zusätzlich Datenreihen für $T_{\text{Base}} \in \{80, 180\}$ K und $\Phi = 6$ mJ/cm² dargestellt. Falls vorhanden, wurde pro Schichtdicke eine Mittelung über alle Substrattemperaturen durchgeführt (vgl. Abschnitt 6.2) und grau dargestellt. Für eine Referenz ist der Mittelwert aller dargestellten Anreizezeitkonstanten $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle_{\theta, T} = (3.8 \pm 0.6)$ ps als gestrichelte Linie eingezeichnet. Als weitere Referenzen sind vorgreifend die in Abschnitt 6.3.1 bestimmte mittlere Zeitkonstante von Bleiinseln und die experimentell bestimmte Abkühlzeitkonstante des Elektronensystems (vgl. Diskussionsabschnitt 6.5) hinzugefügt. Hier wird vorab beobachtet, dass die Anregung des Gittersystems signifikant langsamer ist, als das Elektronensystem abkühlt. Die langsamste Gitteranregung wurde bei Bleiinseln beobachtet, wie der folgende Unterabschnitt 6.3.1 präsentiert.

Wie zuvor ist das Minimum der Anreizezeitkonstante bei $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML zu beobachten. Die ermittelten Werte für τ_{exc} der Schichtdicken bei 4 und 6 ML sind im Vergleich dazu erhöht. Entgegen der Erwartung aus Kapitel 3.2.2 wird bei $\theta_{\text{Pb}} = 7$ ML eine weiter erhöhte Zeitkonstante ermittelt; es kann aus den vorliegenden Daten kein alternierendes Verhalten der Anreizezeitkonstanten in Abhängigkeit der Schichtdicke nachgewiesen werden.

Durch den eingezeichneten Mittelwert lässt sich abermals erkennen, dass die Zeitkonstanten bei erhöhter Fluenz hier systematisch über dem Durchschnitt liegen. Um auch den Zusammenhang $\tau_{\text{exc}}(\Phi)$ zu untersuchen, wird eine explizite Fluenzserie in Abschnitt 6.4 vorgestellt.

6.3.1. Untersuchung von Pb Inseln

Neben Bleifilmen wurden auch Bleiinseln untersucht. Hierfür wurde ausgenutzt, dass die Filme oberhalb einer Substrattemperatur von $T_{\text{Base}} > T_{\text{dewet}} \approx 200$ K entnetzen und Inseln

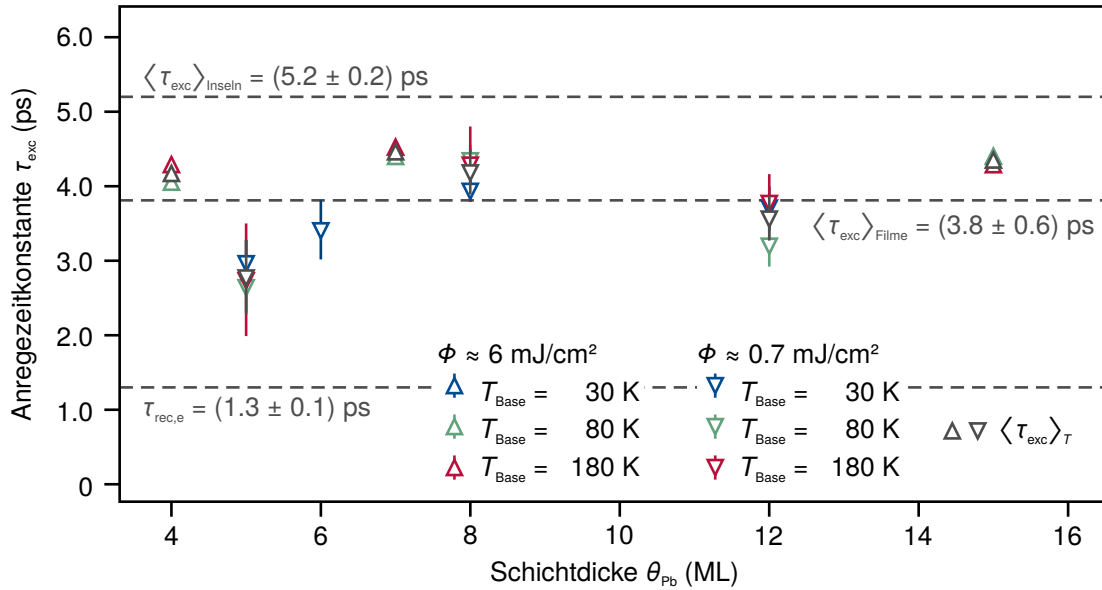


Abb. 6.8.: Ergebnis $\tau_{exc}(\theta_{Pb}, T_{Base})$ aufgetragen gegen die Schichtdicke (vgl. auch Abbildung 6.6). Es sind Messreihen verschiedener Substrattemperaturen $T_{Base} \in \{30, 80, 180\}$ K dargestellt. Da gemäß Abschnitt 6.2 keine Temperaturabhängigkeit beobachtet wurde, ist pro Schichtdicke eine entsprechende Mittelung (grau dargestellt) hinzugefügt. Die anregenden Fluenzen werden anhand der Δ - und ∇ -Symbole unterschieden. Neben dem Mittelwert aller gezeigten Datenpunkte $\langle \tau_{exc} \rangle_{\theta, T} = 3.8 \pm 0.6 \text{ ps}$ wird zum Vergleich vorgehend die Anregezeitkonstante von Bleiinseln (vgl. Abschnitt 6.3.1) und die experimentelle Abkühlzeitkonstante des Elektronensystems (vgl. Abschnitt 6.5) jeweils als gestrichelte Linie dargestellt.

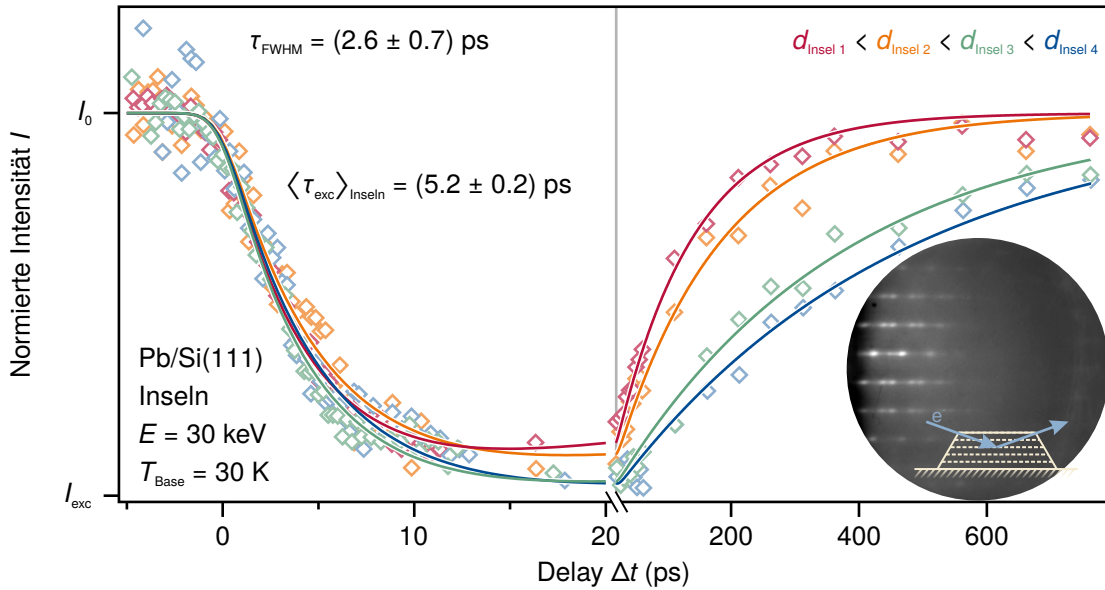


Abb. 6.9.: Gegenüberstellung der transienten Intensität verschiedener Pb Inseln auf Si(111). Die transienten Intensitäten wurden nach Gleichung 6.2 auf I_0 , I_{exc} normiert. Da die Schichtdicke *in situ* nicht bestimmt werden konnte, ist neben der initialen Anregung auch die Rückkehr in den Grundzustand dargestellt. Durch die Inselhöhen sind unterschiedliche Abkühlzeitkonstanten τ_{rec} zu beobachten, die Anregezeitkonstante τ_{exc} sind dagegen nicht unterscheidbar. Im Inset ist ein typisches RHEED-Beugungsbild der Bleiinseln dargestellt. Gegenüber den Filmen zeigen sich durch die Beugung in Transmission (vergleiche Skizze im Inset) hier scharfe Beugungsreflexe.

bilden (vgl. Kapitel 3.2). Nach Aufbringen einer geringen Menge Pb auf Si(111) wird die Ausbildung von Inseln herbeigeführt, indem die Probe auf $T > T_{\text{dewet}}$ aufgeheizt wird. Durch die initial adsorbierte Menge Pb kann die Höhe der Inseln eingestellt werden, jedoch ist es im verwendeten experimentellen Aufbau nicht möglich, die Höhe *in situ* zu bestimmen. Die Inseln werden daher anhand der Rückkehr in den Grundzustand relativ zueinander untersucht. Wie im Grundlagenkapitel 2.3 beschrieben, ist die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche proportional zur Schichtdicke, und mit Gleichung 2.57 folgt für die Abkühlzeitkonstante $\tau_{\text{rec}} \propto d_{\text{pb}}$. Wird weiter angenommen, dass die Grenzfläche der Filme und Inseln identisch ist, können die Ergebnisse für σ_{TBC} des folgenden Kapitels 7.2 genutzt werden, um die Abkühlzeitkonstanten in eine Inselhöhe umzurechnen.

Abbildung 6.9 zeigt die transiente Intensität von verschiedenen Pb/Si(111)-Inseln nach optischer Anregung bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{Base}} = 30 \text{ K}$. Im Inset der Abbildung ist das typische RHEED Beugungsbild der Pb/Si-Inseln gezeigt, welches nun statt der breiten Streifen scharfe Reflexe aufweist (vgl. Beugungsbild der Filme in Abbildung 4.9). Diese sind bei Variation des Einfallswinkels ortsfest, d.h. die Reflexe ändern je nach Beugungsbedingung die Intensität, was auf Volumenreflexe durch Beugung in Transmission hindeutet (vgl. schematische Darstellung im Inset der Abbildung). Durch die Beugung in Transmission erhöht sich die Anzahl der beteiligten Streuer N_z verglichen zur Beugung an der Oberfläche, wodurch im Gitterfaktor $G(\Delta k)$ nach Gleichung 2.15 scharfe Maxima entstehen (vgl. Kapitel 2.1.2).

Um einen qualitativen grafischen Vergleich der transienten Intensitäten zu ermöglichen, sind

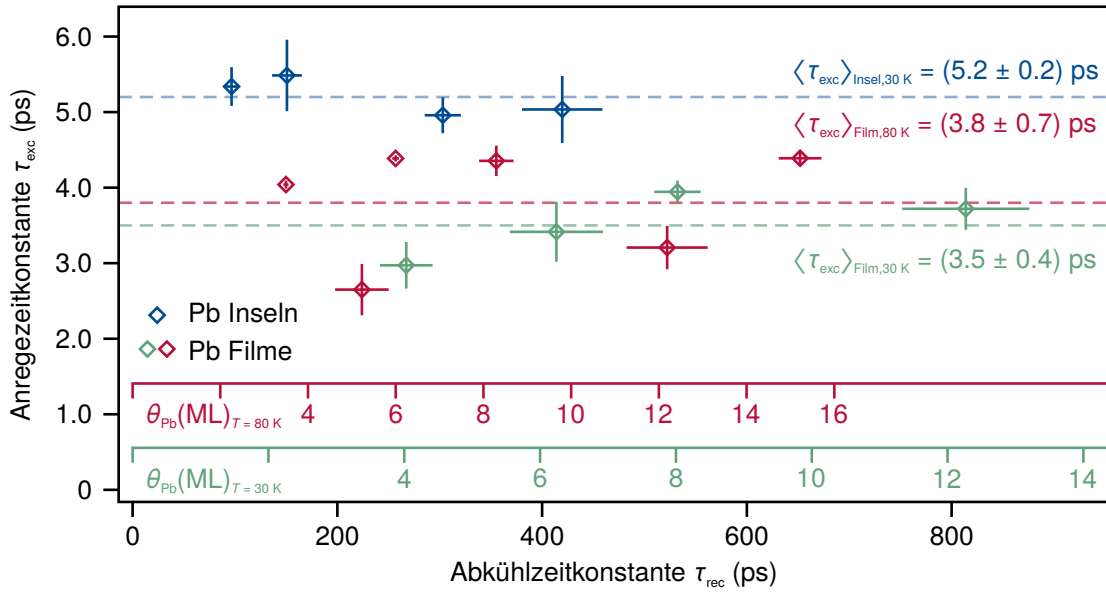


Abb. 6.10.: Darstellung der Anreizezeitkonstante τ_{exc} in Abhängigkeit der zugehörige Abkühlzeitkonstante τ_{rec} . Die Ergebnisse für die Inseluntersuchungen aus Abbildung 6.9 sind hier blau dargestellt. Zum Vergleich sind zusätzlich die Daten von Pb-Filmen für Substrattemperaturen $T_{Base} = 30$ K (grün) und $T_{Base} = 80$ K (rot) dargestellt. Mittels Gleichung 2.56 und den im folgenden Kapitel 7.2 bestimmten Werten für σ_{TBC} wurde die τ_{rec} -Achse in eine Schichtdickenachse transformiert. Die dargestellten Fehlerbalken entsprechen jeweils der Standardabweichung der Zeitkonstanten.

diese gemäß

$$I_{norm}(t) = (I(t) - I_{exc}) / (I_0 - I_{exc}) \quad (6.2)$$

auf I_0, I_{exc} normiert. Diese Werte wurden durch Näherung mit Funktion f_{int} (Gleichung 4.8) ermittelt. Für einen Vergleich der Inselhöhen ist neben der initialen Dynamik auch die Rückkehr in den Grundzustand dargestellt. Unter Verwendung der Proportionalität $\tau_{rec} \propto d_{Pb}$ sind die Inselhöhen in der Abbildung entsprechend

$$d_{Insel 1} < d_{Insel 2} < d_{Insel 3} < d_{Insel 4} \quad (6.3)$$

farblich markiert. Es werden entsprechend verschiedene Abkühlzeitkonstanten τ_{rec} beobachtet. Im Kontrast dazu konnte kein signifikant unterschiedliches Verhalten beim initialen Einbruch der Intensität beobachtet werden. Die Anreizezeitkonstanten wurde als ungefähr gleich zu

$$\langle \tau_{exc} \rangle_{Inseln} = (5.2 \pm 0.2) ps \quad (6.4)$$

bestimmt.

Abbildung 6.10 zeigt die Anreizezeitkonstante τ_{exc} aufgetragen gegen die Abkühlzeitkonstante τ_{rec} , die aus den transienten Intensitäten aus Abbildung 6.9 bestimmt wurden. Zusätzlich werden die Ergebnisse der Auswertungen der Bleifilme aus dem vorigen Abschnitt 6.3 für eine Substrattemperatur von $T_{Base} \in \{30, 80\}$ K dargestellt. Unter der Verwendung der zugehörigen Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche σ_{TBC} aus dem Kapitel 7.2 wurde die τ_{rec} -Achse unter Verwendung der Gleichung 2.57 in eine Schichtdickenachse umgerechnet und als Vergleichsachse

entsprechend farblich hervorgehoben eingezeichnet. Falls σ_{TBC} der Inseln und Filme ungefähr gleich ist, geht aus der grünen Schichtdickenachse hervor, dass die Inseln nur eine sehr geringe Höhe $d_{\text{Pb}} < 6 \text{ ML} \hat{=} 2 \text{ nm}$ haben.

Es wird beobachtet, dass die Zeitkonstanten τ_{exc} der Inseln (blau dargestellt) systematisch größer als die Vergleichswerte der Filme sind. Die Zeitkonstanten zeigen sonst keinen signifikanten Trend in Bezug auf die Inselhöhe.

Insgesamt wurde bei Untersuchung der Gitteranregung kein eindeutiger Trend der Anreizezeitkonstanten τ_{exc} in Bezug auf die Schichtdicke beobachtet, weder bei Bleifilmen noch bei Bleiinseln. Im Falle der Anregung von Bleiinseln wurde eine systematisch langsamere Anregung des Gittersystems im Vergleich zu Bleifilmen beobachtet. Diese Beobachtungen werden im abschließenden Abschnitt 6.5 interpretiert und diskutiert.

6.4. Fluenzabhängigkeit

In den vorangegangenen Abschnitten 6.2 und 6.3 wurde bei Anregung mit erhöhter Fluenz eine vergleichsweise größere Anreizezeitkonstante τ_{exc} beobachtet. Dieser Beobachtung Rechnung tragend wird in diesem Abschnitt die Abhängigkeit der Anreizezeitkonstante von der eingestrahlten Fluenz explizit untersucht. Nachfolgend wird aufgrund der vorigen Abschnitte und der Strukturuntersuchungen aus Kapitel 5 die Untersuchung auf Filme mit Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} \in \{5, 6, 7\} \text{ ML}$ fokussiert. Es werden zunächst die transienten Intensitäten des (00)-Reflexes für verschiedene Fluenzen Φ gegenübergestellt. Einem qualitativen Vergleich folgend werden die ermittelten Anreizezeitkonstanten in einem Ergebnisgraphen zusammengefasst. Die Daten werden ebenfalls im Folgeabschnitt 6.5 diskutiert.

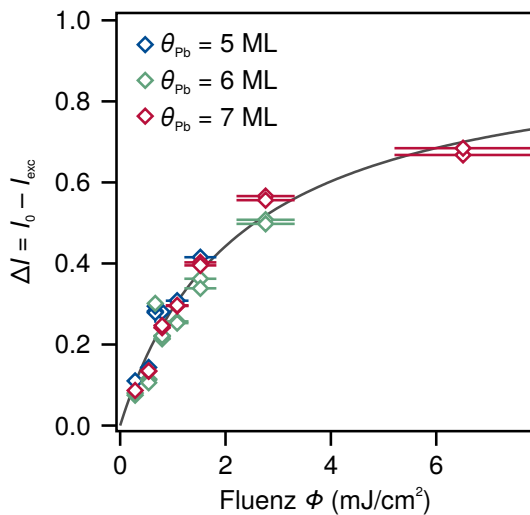


Abb. 6.12.: Intensitätseinbruch ΔI in Abhängigkeit der eingestrahlten Fluenz Φ .

Da der Intensitätseinbruch neben dem Impulsübertrag von der mittleren quadratischen Auslenkung der Atome abhängt (vgl. Gleichung 2.33), ist diese Beobachtung auf die in den Film eingetragene Energie zurückzuführen. Es wird ein sättigendes Verhalten für ΔI hin zu steigenden Fluenzen Φ beobachtet, welches hier zunächst phänomenologisch mit einer

Abbildung 6.11 zeigt die transiente Intensität des (00)-Reflexes nach optischer Anregung mit verschiedenen Fluenzen Φ . Untersucht wurden Pb/Si(111)-Filme mit Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} \in \{5, 6, 7\} \text{ ML}$, die jeweils in Abbildung 6.11.a) – c) dargestellt sind. Allen Transienten gemein ist die Substrattemperatur $T_{\text{Base}} = 30 \text{ K}$ und eine Zeitauflösung $\tau_{\text{FWHM}} = (1.3 \pm 0.3) \text{ ps}$. Die Zeitauflösung wurde, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, anhand des In/Si(111) – $(8 \times 2) \leftrightarrow (4 \times 1)$ Phasenübergangs kalibriert. Die Datenpunkte wurden wieder mit der Gleichung 4.8 genähert (durchgezogene Linien). Im Folgenden werden die ermittelten Fitparameter weiter beschrieben.

Zunächst lässt sich beobachten, dass der Intensitätseinbruch $\Delta I = I_0 - I_{\text{exc}}$ mit erhöhter eingestrahlter Fluenz zunimmt, wie auch Abbildung 6.12 verdeutlicht.

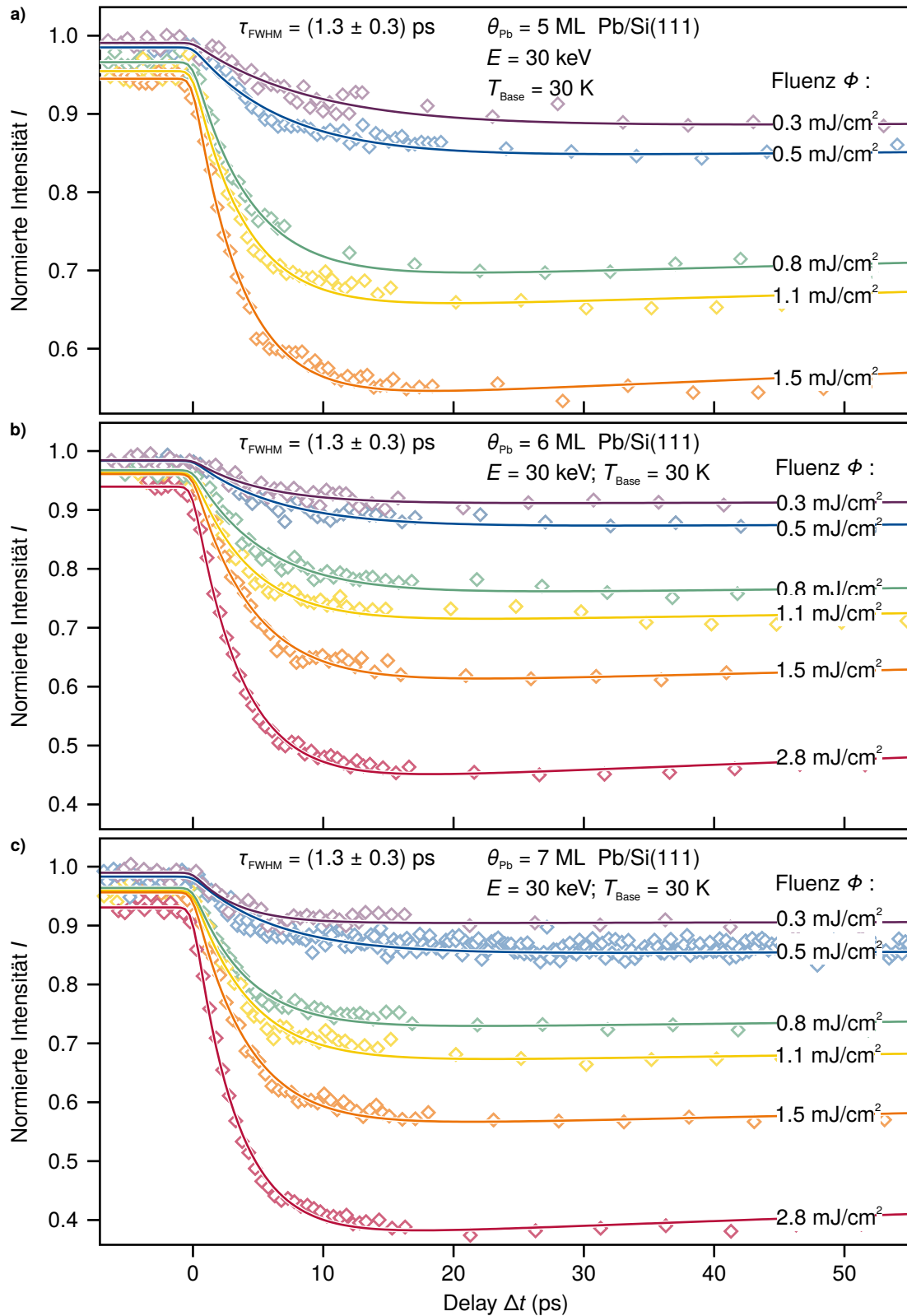


Abb. 6.11.: Vergleich der transienten Intensitäten ausgewählter Fluenzen für die Schichtdicken a) $\theta_{\text{Pb}} = 5 \text{ ML}$, b) $\theta_{\text{Pb}} = 6 \text{ ML}$ und c) $\theta_{\text{Pb}} = 7 \text{ ML}$, jeweils gemessen bei einer Substrattemperatur $T_{\text{Base}} = 30 \text{ K}$.

Funktion

$$\Delta I(\Phi) = (0.42 \pm 0.03) \frac{\text{cm}^2}{\text{mJ}} \frac{\Phi}{1 + \Phi/\Phi_{\text{sat}}}, \quad \Phi_{\text{sat}} = (2.3 \pm 0.3) \text{ mJ/cm}^2 \quad (6.5)$$

beschrieben wurde (graue Linie). Grundsätzlich ist ein sättigendes Verhalten $\Delta I \rightarrow 1$ trivial aus dem Debye-Waller-Faktor zu erwarten. Ein weiterer sättigender Beitrag entsteht, wenn durch den anregenden Laserpuls als verfügbaren Elektronenzustände besetzt werden, und somit keine weiteren Elektronen mehr angeregt werden können. Weiterführend wird hierauf in Kapitel 7.3 im Sinne eines maximalen transienten Temperaturanstieges des Pb-Films weiter eingegangen.

Weiter wird in Abbildung 6.11 beobachtet, dass die Intensität I_0 vor Anregung – also negativen Verzögerungszeiten Δt – in diesen Messreihen ebenfalls eine Fluenzabhängigkeit zeigt. Insbesondere gilt für alle untersuchten Fluenzen $I_0 < 1$. Diese Beobachtung ist auch in den übrigen gezeigten transienten Intensitäten dieses Kapitels zu beobachten. In Abschnitt 6.1 wurden bereits mutmaßliche Gründe hierfür genannt. Hier wurde bereits der Einfluss durch gestreutes Licht des Pumpulses genannt. Da dieser durch das MCP hindurch diffus auf dem Kamerasensor abgebildet wird, ist mit einem globalen Anstieg der gemessenen Intensität des MCPs zu rechnen. Demnach ist ein Anstieg des Reflexuntergrundes y_0 für alle Verzögerungszeiten zu erwarten. In Abschnitt 6.1 wurde allerdings nur ein Anstieg nach zeitlichem Überlapp $\Delta \gtrsim 0$ ps beobachtet und mit Multiphononenstreuung begründet.

Als weitere Mutmaßung wurde die unvollständige Rückkehr in den Grundzustand genannt. Vorgehend auf das folgende Kapitel 7 wurde eine maximale Abkühlzeitkonstante $\tau_{\text{rec,max}} = (1.8 \pm 0.3)$ ns ermittelt. Aus der Repetitionsrate $f = 5$ kHz folgt ein zeitlicher Abstand der Anregepulse von 200 μs , und damit eine näherungsweise vollständige Rückkehr in den Grundzustand.

Als letzte Mutmaßung wurde das Aufheizen der Probe beziehungsweise des Probenhalters angeführt. Diese ist aufgrund der Differenz $1 - I_0$, die mit der eingestrahelten Fluenz Φ ansteigt, zumindest plausibel. Ausgehend von einer Substrattemperatur $T_{\text{Base}} \leq 30$ K ist für die beobachteten Differenz $1 - I_0 \leq 0.07$ gemäß Debye-Waller-Faktor ein mittlerer Temperaturanstieg der Probe um $\Delta T \lesssim 10$ K notwendig.

Über diese Beobachtung hinaus, zeigen die transienten Intensitäten in Abbildung 6.11 den bekannten qualitativen Verlauf und keinen offensichtlichen Unterschied in der Anregezeitkonstanten, wie die Δt -Lage des Intensitätsminimums erahnen lässt. Die ermittelten Anregezeitkonstanten τ_{exc} werden im Folgenden genauer untersucht. Für die fluenzabhängige Untersuchung der Abkühlzeitkonstanten τ_{rec} zur Rückkehr in den Grundzustand sei an dieser Stelle auf das Kapitel 7.3 verwiesen.

Abbildung 6.13 zeigt die Anregezeitkonstanten τ_{exc} aufgetragen gegen die eingestrahelte Fluenz Φ . Hier wird beobachtet, dass τ_{exc} oberhalb einer Fluenz $\Phi \approx 1$ mJ/cm² in etwa konstant ist. Zu niedrigen Fluenzen scheint die Anregezeitkonstante stark anzusteigen. Dies ist zunächst im Widerspruch zu der zuvor beobachteten Systematik von vergleichsweise größeren Anregezeitkonstanten τ_{exc} bei hoher Fluenz $\Phi \approx 6$ mJ/cm². Hierzu ist jedoch anzumerken, dass durch bei geringen Anregungen die Signalamplitude (hier ΔI) und damit auch das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) abnimmt, während der Rauschanteil pro Datenpunkt etwa gleich bleibt.

Dieser Aussage folgend zeigt Abbildung 6.14 die transienten Intensitäten bei der niedrigsten untersuchten Fluenz $\Phi = 0.3$ mJ/cm². Es sind die Amplituden der Linienprofile inklusive Standardabweichung und den ermittelten Fits (durchgezogene Linien) dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 6.11 ist hier die Intensitätsachse stark vergrößert und verdeutlicht das geringe Signal-Rausch-Verhältnis $SNR \approx 2$. Bis auf wenige Datenpunkte sind die einzelnen Messreihen kaum voneinander zu unterscheiden. Hier sei beispielsweise für $\theta_{\text{pb}} = 6$ ML (grün dargestellt)

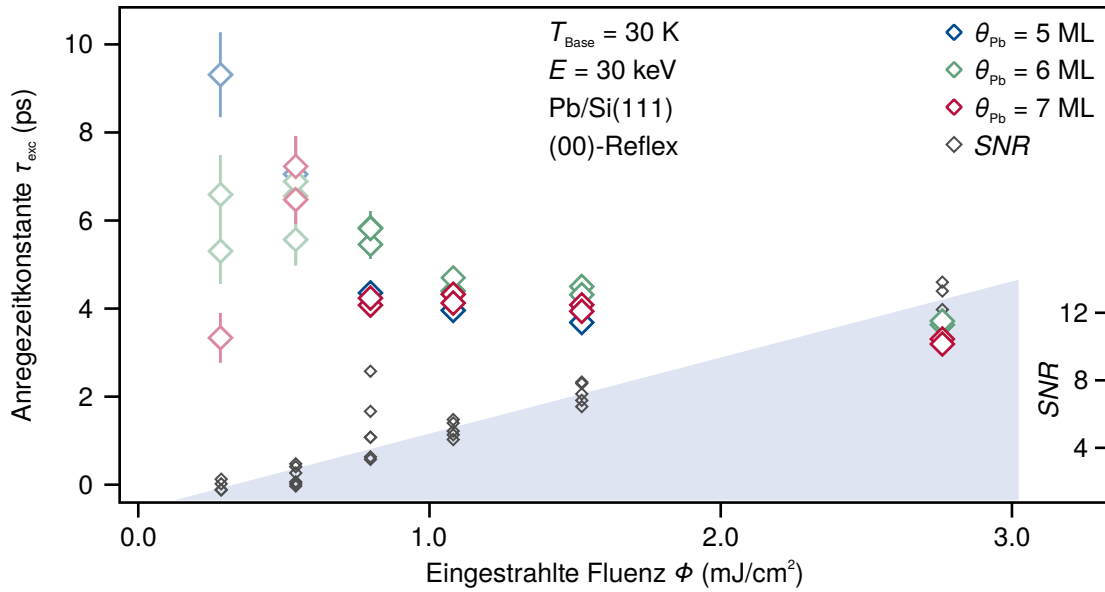


Abb. 6.13.: Ergebnis $\tau_{\text{exc}}(\Phi, \theta_{\text{Pb}})$ aufgetragen gegen die eingestrahle Fluenz Φ . Es wurden die Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} \in \{5, 6, 7\}$ ML ausgewählt. Oberhalb von einer Fluenz $\Phi \approx 1$ mJ/cm² ist die Anreizezeitkonstante in etwa konstant. Zu niedrigen Fluenzen scheint τ_{exc} zu divergieren (aufgehellte Datenpunkte). Zusätzlich wurde das Signal-Rausch-Verhältnis SNR aufgetragen, für die geringsten Fluenzen wird $SNR \lesssim 4$ beobachtet. Hierauf aufbauend werden diese Transienten im Detail in Abbildung 6.14 genauer untersucht.

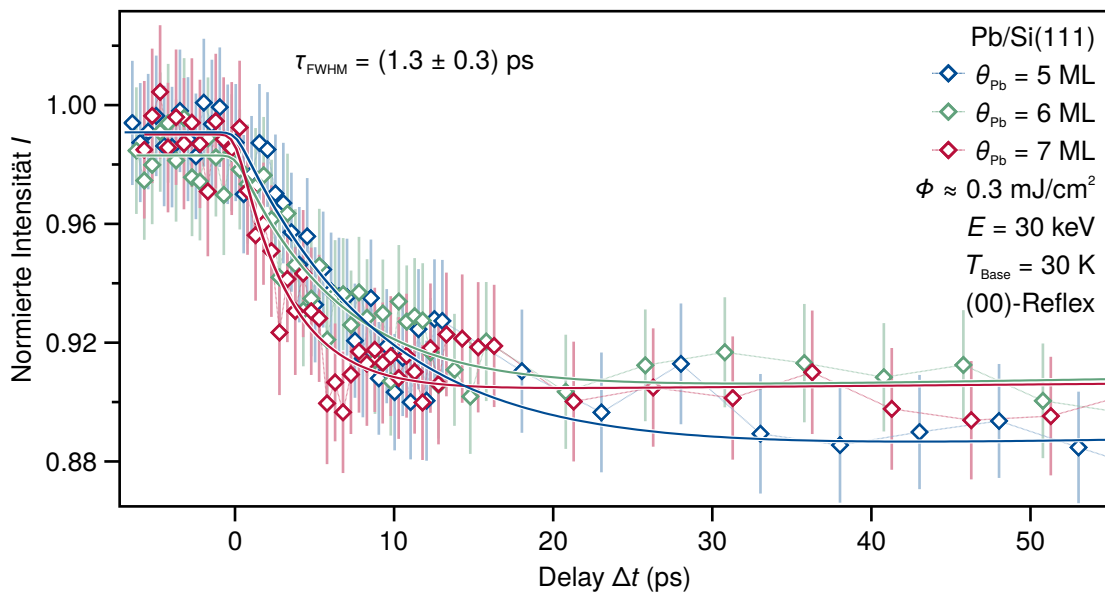


Abb. 6.14.: Gegenüberstellung der transienten Intensitäten für $\theta_{\text{Pb}} \in \{5, 6, 7\}$ ML bei einer Fluenz von $\Phi \approx 0.3$ mJ/cm². Obwohl ein Quotient von ≈ 3 für τ_{exc} für die Schichtdicken 5 und 7 ML bei gleichzeitig kleinen Standardabweichungen beobachtet wurden, sind die Datenpunkte im Rahmen der Amplitudenunsicherheit kaum unterscheidbar.

auf den Bereich $\Delta t < 0$ ps hingewiesen. Hier wurde I_0 abweichend zu den übrigen Bedeckungen minimal kleiner bestimmt, obgleich die Datenpunkte unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Reflexamplitude etwa gleich sind. Einige Datenpunkte für $\theta_{\text{Pb}} = 7$ ML (rot dargestellt) im Bereich $0 < \Delta t < 10$ ps zeigen „Ausreißer“ hin zu niedrigeren Intensitäten, was im Ergebnis zu einem besten Fit bei vergleichsweise kleinen Anregezeitkonstanten führt. Im Gegensatz dazu sind bei der gezeigten transienten Intensität mit $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML (blau dargestellt) gerade Datenpunkte zu größeren Verzögerungszeiten $\Delta t > 20$ ps, die durch eine niedrige Lage qualitativ eine Erhöhung der Anregezeitkonstante bewirken. Der direkte Vergleich der Datenpunkte zeigt, dass das in Abbildung 6.13 dargestellte Verhältnis $\tau_{\text{exc},5\text{ML}}/\tau_{\text{exc},7\text{ML}} \approx 3$ nicht plausibel ist.

Ergebnis dieser qualitativen Analyse ist, dass die bestimmte Standardabweichung dem maximalen Fehler bei der Bestimmung der Anregezeitkonstante nicht gerecht wird. Bei entsprechend niedrigen Signal-Rausch-Verhältnissen sind nicht weitere quantifizierbare systematische Fehler zu berücksichtigen. Zu größeren Anregungsdichten sind diese Einflüsse durch Abweichungen einzelner Datenpunkte nicht mehr derart dominant (vgl. Abbildung 6.11).

Bei der Untersuchung der Fluenzabhängigkeit der Anregezeitkonstante wurde ein Anstieg der Zeitkonstante zu niedrigen eingestrahlenen Fluenzen $\Phi < 1$ mJ/cm² beobachtet. Bei diesen Fluenzen wurde der effektive Fehler bei Bestimmung der Zeitkonstante allerdings durch das Signal-Rausch-Verhältnis $SNR < 4$ sehr groß, wodurch die Beobachtung nur bedingt belastbar ist. Abgesehen hiervon wurde die Anregezeitkonstante τ_{exc} als im Wesentlichen unabhängig von der eingestrahlenen Fluenz beobachtet.

Zusammen mit den bisherigen Beobachtungen dieses Kapitels werden die Ergebnisse anhand von Modellbeschreibungen diskutiert und interpretiert. Durch Hinzuziehen von Erkenntnissen anderer experimenteller und theoretischer Methoden werden die Ergebnisse dieses Kapitels eingeordnet und entsprechend bewertet.

6.5. Diskussion der Ergebnisse

In den vorangegangenen Abschnitten wurde das transiente Beugungsbild nach optischer Anregung mit einem ultrakurzen Infrarot-Laserpuls untersucht. Die transiente Amplitude des (00)-Reflexes wurde mittels Gleichung 4.8 beschrieben und daraus die Anregezeitkonstante τ_{exc} der Pb/Si(111)-Filme bestimmt. Die aufgeführten Ergebnisse werden in diesem finalen Abschnitt des Kapitels kurz zusammengefasst und im Anschluss daran diskutiert.

Neben einem Vergleich der Ergebnisse mit Erwartungen aus dem TTM (vgl. Kapitel 2.2.2) wird eine qualitative Diskussion vor dem Hintergrund des von L. Waldecker *et al.* eingeführten NLM vorgestellt [153]. Auf dem Weg zur Beantwortung der eingangs dieser Arbeit formulierten Fragestellung zur Elektron-Phonon-Kopplung von ultradünnen Bleifilmen werden die Ergebnisse dieser Arbeit zu komplementären experimentellen und theoretischen Ergebnissen eingeordnet und diskutiert.

6.5.1. Zusammenfassung der Beobachtungen

Zu Beginn dieses Kapitels wurde in Abschnitt 6.1 eine eingehende Reflexprofilanalyse gezeigt. Neben der Erläuterung für die restlichen Untersuchungen dieses Kapitels wurde auch eine Residuum-Analyse durchgeführt. Weder in der transienten Amplitude noch im ermittelten Residuum konnten Schwingungen und damit Hinweise auf kohärente Phononen nachgewiesen werden. Dies ist insbesondere der experimentellen Zeitauflösung als auch der minimal zuverlässig einstellbaren minimalen Schrittweite für Δt geschuldet. Durch die Kombination aus einer

Schrittweite von $\Delta t = 250$ fs und einer Zeitauflösung von $\tau_{\text{FWHM}} \approx 1.3$ ps konnte die Frequenz bekannter Oberflächenmoden von 2.03 THz nicht aufgelöst werden [83, 124].

Weiterführend wurde bei der Untersuchung der transienten Amplitude keine Abhängigkeit der Anregezeitkonstante τ_{exc} von der Substrattemperatur T_{Base} beobachtet, wie in Abschnitt 6.2 genauer beschrieben wurde. Darüber hinaus konnte auch für verschiedene Schichtdicken θ_{Pb} der Pb/Si(111)-Filme kein eindeutiger Trend der Anregezeitkonstanten in Bezug auf θ_{Pb} festgestellt werden. Wie in Abschnitt 6.3 ausgeführt, wurde ein Minimum bei $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML beobachtet. Die nach Kapitel 3.2 erwartete Bilagenoszillation der Anregezeitkonstante für gerade und ungerade Schichtdicken konnte nicht nachgewiesen werden. Ergänzende Beobachtung bei der Schichtdickenbetrachtung ist, dass der Intensitätseinbruch nach Anregung von Pb/Si(111)-Inseln systematisch „langsamer“ ist, als der der Filme.

Abschließend wurde in Abschnitt 6.4 der Einfluss der anregenden Fluenz Φ untersucht. Hier wurde beobachtet, dass die Anregezeitkonstante für Fluenzen $\Phi \geq 1$ mJ/cm² in etwa konstant sind. Für geringere Fluenzen wurde ein Anstieg der Anregezeitkonstante beobachtet, wobei dieses Ergebnis durch das niedrige Signal-Rausch-Verhältnis und damit einhergehende divergierende Konfidenzintervall nicht quantitativ belastbar ist. Durch experimentelle Herausforderungen an die Stabilität des Experimentes konnte das Signal-Rausch-Verhältnis im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verbessert werden.

Abgesehen von diesen Werten wurde parameterübergreifend eine Anregezeitkonstante von $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle \approx 4$ ps bei der Anregung von Pb/Si(111)-Filmen beobachtet. Die Anregung von Pb/Si(111)-Inseln wurde mit einer vergleichsweise höheren Anregungskonstante von $\tau_{\text{exc}} \approx 5$ ps beschrieben. Im Folgenden werden diese Beobachtung anhand von weiteren experimentellen und theoretischen Ergebnissen bewertet und diskutiert.

6.5.2. Einordnung der Ergebnisse zu weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit erlauben Aussagen über die Gitterdynamik der Pb/Si(111)-Filme. Durch die optische Anregung der Filme ist die beobachtete Gitterdynamik eine Konsequenz der Anregung des Elektronensystems, über welche durch Elektronenbeugung alleine keine Aussage getroffen werden kann. Für eine vollständige Diskussion der Nichtgleichgewichtsdynamik sind Informationen über die Dynamik im Elektronensystem unabdingbar.

Wie in Kapitel 3.2 bereits beschrieben, zeigt das Elektronensystem der Pb/Si(111)-Filme Quantentrogzustände (engl. *Quantum Well States – QWS*) [105]. Diese wurden in den vergangenen Jahre intensiv untersucht, weswegen in der Diskussion der Daten dieser Arbeit auf eine Vielzahl an Ergebnissen bezüglich des Elektronensystems zurückgegriffen werden kann. Beispielsweise durch zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (engl. *time-resolved Photoelectron Spectroscopy – tr-PES*) an Bleifilmen gleicher Schichtdicke und ähnlichen anregenden Fluenzen sind weiterführende Diskussionen über die Gitterdynamik hinaus möglich [124, 92, 79].

Abbildung 6.15.a) zeigt freundlicherweise von U. Bovensiepen *et al.* bereitgestellte tr-PES Daten². Hier wurde zur Photoemission der Elektronen ein Laserpuls mit einer Energie von $h\nu_2 = 6.0$ eV verwendet [124]. Die Bindungsenergie E der Elektronen wird anhand der kinetischen Energie E_{kin} der emittierten Elektronen bestimmt, wie Abbildung 6.15.b) skizziert. Die Energie der emittierten Elektronen wird durch ein Flugzeitspektrometer (engl. *Time of Flight Spectrometer*

²Die zugrundeliegende Messreihe wurde in anderem Kontext bereits in Referenz [124] – Abschnitt 3.2 – veröffentlicht. Die Daten wurden hier hinsichtlich der Elektronentemperatur T_e neu ausgewertet.

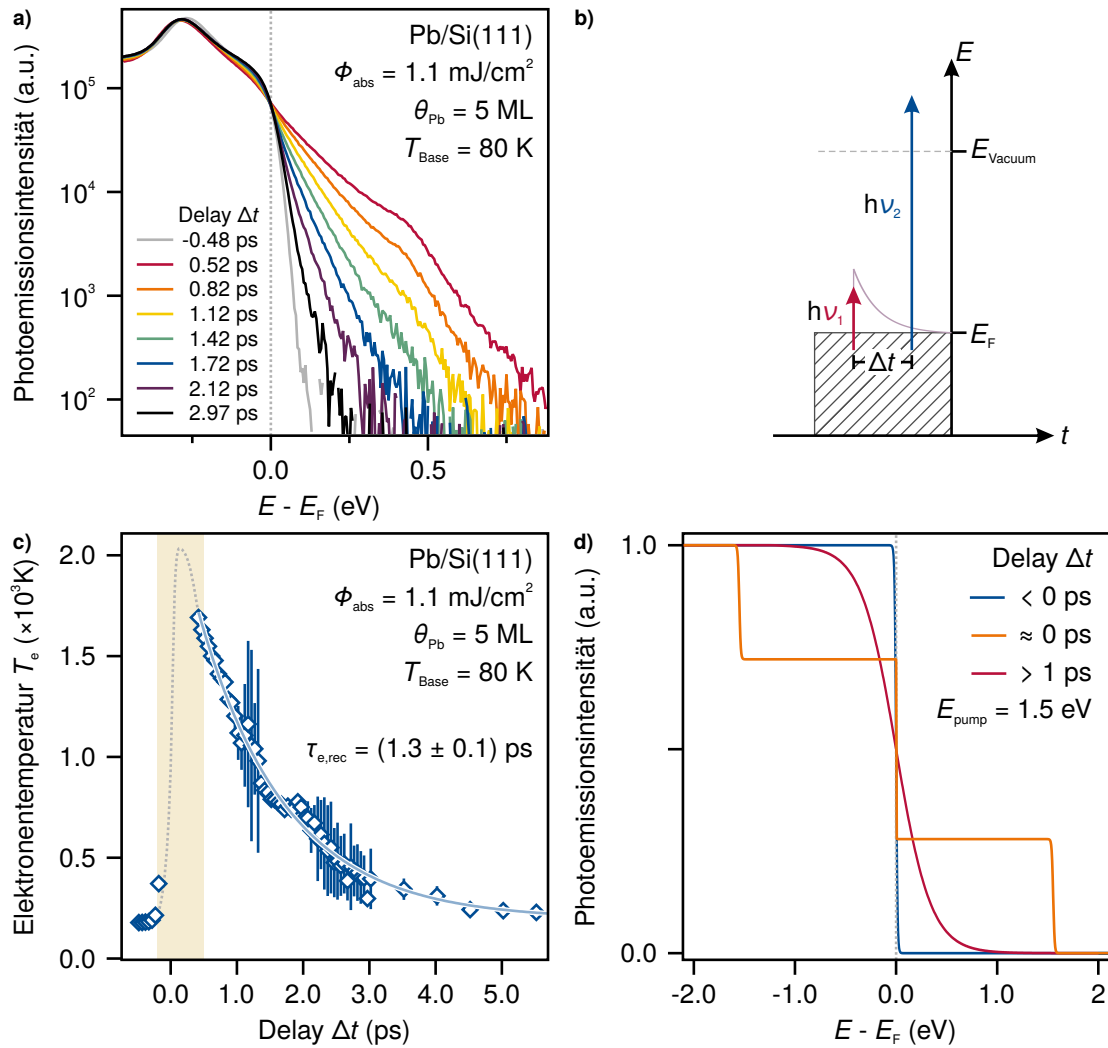


Abb. 6.15.: a) Daten aus zeitaufgelöster Photoemissions-Spektroskopie eines 5 ML dünnen Pb/Si(111)-Films nach Anregung mit einer absorbierten Fluenz $\Phi_{\text{abs}} = 1.1 \text{ mJ/cm}^2$. Es ist die Photoemissionsintensität logarithmisch gegen die Energie $E - E_F$ aufgetragen. Die qualitative und funktionelle Beschreibung der Daten wird im Text ausgeführt. Die gezeigten Daten wurden in anderem Kontext bereits in Referenz [124] veröffentlicht und für diese Arbeit freundlicherweise von U. Bovensiepen zur Verfügung gestellt.

b) Schematische Darstellung der Photoemission von Elektronen nach Anregung mit $E_1 = h\nu_1$ und einer Abfrage mit $E_2 = h\nu_2$. Falls $h\nu_2$ kleiner als die Austrittsarbeit W ist, werden Elektronen in einem Zwei-Photonen-Photoemissionsprozess ausgelöst. In den zur Verfügung gestellten Daten wurde $4E_1 = E_2 = 6.0 \text{ eV} > W$ verwendet.

c) Nach Gleichung 6.7 aus a) bestimmte transiente Elektronentemperatur. Für den Zeitbereich $-0.1 \text{ ps} \lesssim t \lesssim 0.5 \text{ ps}$ kann die Fitfunktion durch den Überlapp mit dem anregenden Puls und dem folgenden Nichtgleichgewicht im Elektronensystem die Spektren nicht beschreiben, wie in d) skizziert wird. Während des zeitlichen Überlapps werden Elektronen durch den Pumpuls über das Fermi-niveau umverteilt (orange Linie). Erst nach Thermalisierung des Elektronensystems lässt sich das Elektronensystem mit einer Fermi-Verteilung erhöhter Temperatur beschreiben (rote Linie).

– TOFS) gemessen:

$$E - E_F = E_{\text{kin}} + W - h\nu_2, \quad (6.6)$$

wobei W hier die Austrittsarbeit bezeichnet. Das Spektrum vor optischer Anregung (dargestellt in 6.15.a) ist $\Delta t = -0.48$ ps zeigt einen besetzten Zustand bei $E \approx -0.25$ eV. Dieser wurde per L. Rettig *et al.* als höchster besetzter Quantenzustand – *highest occupied QWS* – identifiziert [124]. Unmittelbar nach optischer Anregung mit einem Anregepuls mit Energie $h\nu_1 = 1.5$ eV sind transient auch unbesetzte Zustände bei Energien von $E \approx 0.44$ eV und $E \approx 1.1$ eV (nicht dargestellt) zu beobachten [79].

Die transienten Spektren lassen sich mit einer Funktion

$$I(E - E_F) = f_{\text{Fermi}} \left(\sum_i^N f_{\text{Lor},i} + \text{const.} \right) \quad (6.7)$$

$$f_{\text{Fermi}}(T_e) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (6.8)$$

$$f_{\text{Lor},i} = A_i \frac{w_i^2}{(E - E_{0,i})^2 + w_i^2} \quad (6.9)$$

beschreiben, wobei f_{Fermi} die Fermi-Dirac Verteilung, f_{Lor} eine Lorentzlinie mit Amplitude A und Halbwertsbreite $2w$ ist. Mit dieser Funktion wird die Temperatur des Elektronensystems T_e aus den Spektren aus Abbildung 6.15.a) ermittelt. Es ist hierzu anzumerken, dass für die Bestimmung der Elektronentemperatur mit dieser Fitfunktion vorausgesetzt ist, dass die Verteilung im Elektronensystem durch eine thermische Fermi-Dirac Verteilung beschrieben werden kann. Diese Voraussetzung ist allerdings insbesondere im Zeitintervall $-0.1 \text{ ps} \lesssim \Delta t \lesssim 0.5 \text{ ps}$ verletzt, wie Abbildung 6.15.d) skizziert. Durch den Pumpimpuls wird ein starkes Nichtgleichgewicht im Elektronensystem beobachtet, welches bei zeitlichem Überlapp mit dem Abfragepuls erzeugt wird und innerhalb weniger 100 fs durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung thermalisiert [79].

Abbildung 6.15.c) zeigt die mittels Gleichung 6.7 bestimmte Elektronentemperatur $T_e(\Delta t)$. Wie zuvor beschrieben, lässt die Nichtgleichgewichtsverteilung im Elektronensystem im Bereich $-0.1 \text{ ps} < \Delta t < 0.5 \text{ ps}$ keine Beschreibung der Elektronentemperatur zu. In diesem Bereich wurde T_e frei extrapoliert (gestrichelte Linie) und der Bereich wurde farblich hervorgehoben. Innerhalb weniger 100 fs erreicht die Temperatur T_e des angeregten Elektronensystems den Maximalwert $T_{e,\text{max}} \approx 2000$ K. Danach klingt die Elektronentemperatur exponentiell mit einer Zeitkonstante $\tau_{e,\text{rec}} = (1.3 \pm 0.1) \text{ ps}$ ab. Dabei dissipieren die heißen Elektronen ihre Energie durch Wechselwirkung mit dem Phononensystem³.

Insgesamt wird $\tau_{e,\text{rec}} < \tau_{\text{exc}}$ beobachtet; das Phononensystem wird langsamer angeregt, als das Elektronensystem abkühlt. Diese augenscheinliche Diskrepanz bei der Untersuchung des Elektronensystems zu den Ergebnissen dieser Arbeit gilt es zu erklären. Hierfür wird im folgenden Abschnitt 6.5.3 zunächst eine Diskussion der Ergebnisse im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells durchgeführt.

6.5.3. Bewertung der Ergebnisse im Rahmen des TTM

Wie in Kapitel 2.2.2 erläutert, werden Elektronen- und Phononensystem im Zwei-Temperatur-Modell *TTM* über ihre Temperatur, und der Energietransfer zwischen den Systemen als Wärmefluss

³Die Transmissionswahrscheinlichkeit der Elektronen über die Pb/Si-Grenzfläche ist wie in Kapitel 2.2.1 bereits erwähnt wegen der Schottky-Barriere von $\Phi_S \approx 0.9$ eV vernachlässigbar klein [64]. Zusammen mit der geringen Lebensdauer $\tau_{e-e} < 50$ fs der Zustände mit $E > \Phi_S$ wird dieser Verlustkanal vernachlässigt.

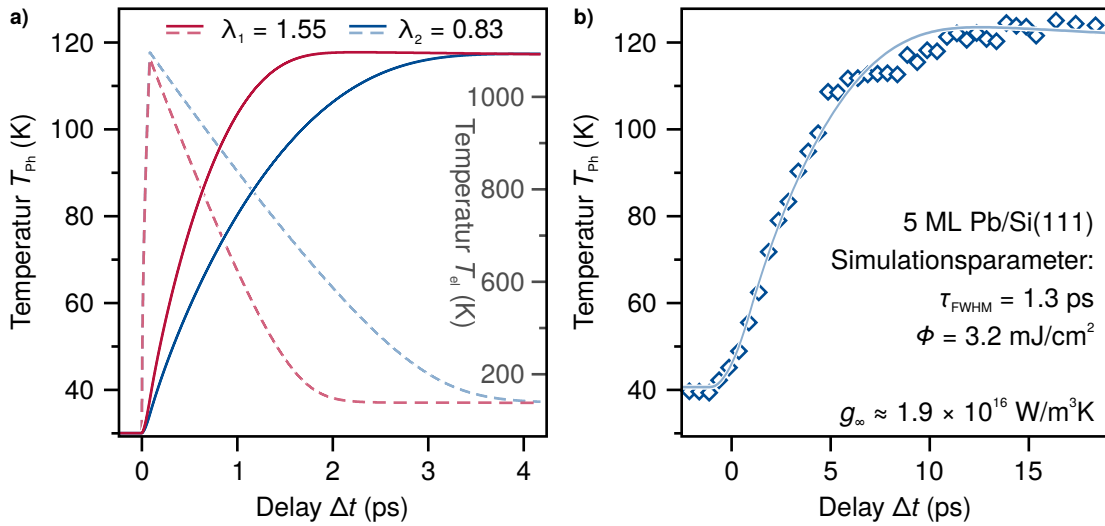


Abb. 6.16.: a) Simulation der transienten Temperaturen T_e (gestrichelte Linien) und T_{Ph} (durchgezogene Linien) im Rahmen des TTM. Es wurde g_∞ durch Verwendung von Gleichung 2.49 und $\lambda = 1.55$ [20] bzw. $\lambda = 0.83$ [92] berechnet (vgl. Kapitel 3.2).
 b) Mittels Debye-Waller-Faktor 2.42 umgerechnete transiente Temperatur eines 5 ML dünnen Pb/Si(111) Films. Diese wurde mit der Lösung der TTM Gleichungen 2.50 angenähert, wobei g_∞ einziger freier Parameter ist. Die minimale Abweichung χ^2 von Fit zu den Daten wurde mit $g_\infty \approx 1.9 \times 10^{16} \text{ W/m}^3\text{K}$ gefunden. Das entspricht einem Kopplungsparameter $\lambda = 0.23$.

beschrieben. Dieses Modell nimmt grundsätzlich an, dass die beiden Subsysteme jeweils durch eine thermische Verteilungsfunktion beschreibbar sind. Auch wenn diese Annahme in den Experimenten dieser Arbeit insbesondere nahe des zeitlichen Überlapps von Anrege- und Abfragepuls $\Delta t = 0 \text{ ps}$ verletzt ist, bietet das TTM dennoch einen guten Ausgangspunkt der Diskussion.

Das TTM wird im Folgenden bezüglich der experimentellen Ergebnisse dieses Kapitels in zweifacher Weise verwendet: Bei einem bekannten Elektron-Phonon-Kopplungsparameter g_∞ , der maximalen Elektronentemperatur $T_{e,\text{max}}$ und den Wärmekapazitäten $C_e(T_e)$, $C_{\text{ph}}(T_{\text{Ph}})$ des Elektronen- beziehungsweise Phononensystems kann eine Zeitkonstante τ_{exc} für die Anregung des Gittersystems simuliert werden. Zusätzlich kann bei bekannter Beugungsgeometrie unter Verwendung des Debye-Waller-Faktors (vgl. Kapitel 2.1.4) der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter g_∞ durch numerische Lösung der Differentialgleichungen 2.50 bestimmt und verglichen werden.

Abbildung 6.16.a) zeigt die im Rahmen des TTM simulierten Temperaturen des Elektronensystems T_e und des Phononensystems T_{Ph} . Die absorbierte Fluenz, die durch den Quellterm S abgebildet wird, wurde so gewählt, dass der maximale Temperaturanstieg im Elektronen- und Phononensystem vergleichbar zu den vorangehend dargestellten Ergebnissen ist. Hier werden Simulationen zu zwei ausgewählten Elektron-Phonon-Kopplungsparametern g_∞ dargestellt. Unter Verwendung der Gleichung 2.49 zur Berechnung von $g_\infty(\lambda)$ wird zum einen $\lambda_1 = 1.55$ als historischer Ausgangswert verwendet, wie im Hinblick auf die Supraleitfähigkeit durch Tunnelmessungen bestimmt wurde [20, 96] (vgl. auch Kapitel 3.2). Zum anderen wird die Simulation mit $\lambda_2 = 0.83$ dargestellt. Dieser Wert ist das experimentelle Ergebnis von M. Ligges *et al.* aus Untersuchungen der Linienbreiten von Photoemissionsspektren [92].

Die simulierten Temperaturen T_e , T_{Ph} lassen sich im Allgemeinen nicht mit Exponentialfunktionen beschreiben; für einen Vergleich wird stattdessen eine $1/e$ -Zeit bestimmt. Für λ_1 wird mit

$\tau_{\text{exc},1} \approx 0.6$ ps eine signifikant schnellere Anregung des Gittersystems beobachtet, als in diesem Kapitel bisher experimentell beobachtet. Auch das Abkühlen des Elektronensystems ist in diesem Fall mit ≈ 1.0 ps schneller als in Abbildung 6.15 ermittelt wurde. Für λ_2 wird eine 1/e-Zeit für die Anregung des Gittersystems von $\tau_{\text{exc},2} \approx 1.1$ ps ermittelt. Das Elektronensystem kühlt in diesem Fall mit einer Zeitkonstante von ≈ 1.8 ps ab.

Besonders auffällig ist das Simulationsergebnis, dass die Temperatur T_{Ph} effektiv schneller ansteigt, als das Elektronensystem abkühlt. Dies hängt an dieser Stelle mit den temperaturabhängigen Wärmekapazitäten zusammen. Während sich die Wärmekapazität des Gittersystems ausgehend von $T_{\text{Base}} = 30$ K innerhalb der ersten 10 ps nur geringfügig ändert (Faktor <2), variiert die Wärmekapazität des Elektronensystems in der Größenordnung der Temperaturänderung (Faktor ≈ 50).

In Abbildung 6.16.b) ist die in eine transiente Temperatur umgerechnete RHEED Beugungsintensität eines 5 ML dünnen Pb/Si(111)-Filmes gezeigt, wie im folgenden Kapitel 7 erläutert wird. Die TTM Simulationen wurden hierbei derart durchgeführt, dass der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter g_{∞} ein freier Parameter ist. Die notwendige eingestrahlte Fluenz für den beobachteten Temperatursprung $\Delta T \approx 80$ K wurde durch Simulation des Temperaturanstiegs in Abhängigkeit der Fluenzen bestimmt, wie Abbildung 6.17.a) darstellt. Es wird ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen eingestrahlter Fluenz und dem Temperatursprung ΔT_{Ph} beobachtet.

Insgesamt wird durch Iteration von g_{∞} analog zu einem Fit die simulierte transiente Phononentemperatur dem RHEED Signal angenähert. Es wird eine minimale Abweichung χ^2 von den Messdaten für $g_{\infty} \approx 1.9 \times 10^{16}$ W/m³K ermittelt. Durch Rückrechnung per Gleichung 2.49 entspricht das einem Kopplungsparameter $\lambda = 0.23$. Dieser Wert ist signifikant kleiner als durch S. Brorson *et al.* in Tunnelexperimenten für Pb Volumen [20] oder durch M. Ligges *et al.* in PES Daten an der Oberfläche [92] bestimmt wurden.

Neben diesem Ergebnis wird zusätzlich beobachtet, dass das Zwei-Temperatur-Modell eine steigende Anregezeitkonstante $\tau_{\text{exc,Ph}}$ mit erhöhter Fluenz Φ vorhersagt. Abbildung 6.17.b) verdeutlicht dieses Ergebnis. Qualitativ ist diese Beobachtung darauf zurückzuführen, dass im TTM eine *konstante* Kopplung zwischen Elektronen- und Phononensystem angenommen wird, wodurch selbige zum Flaschenhals für den Energietransfer wird.

An dieser Stelle sei rekapituliert, dass im Zwei-Temperatur-Modell angenommen wird, dass alle Phononen gemäß einer thermischen Bose-Einstein-Verteilung besetzt sind und auch die Elektronen durch eine thermische Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden können. Zusätzlich wurde in den dargestellten Simulationen die phononische Zustandsdichte (*Vibrational Density of States – VDOS*) im Rahmen des Debye-Modells genähert, und die Elektron-Phonon-Kopplung gemittelt über alle Phononenfrequenzen als konstant angenommen. Neben der Verletzung der Annahmen bezüglich des thermischen Gleichgewichts ist die Mittelung der Elektron-Phonon-Kopplung im Nichtgleichgewicht kritisch zu hinterfragen. Im Rahmen des TTM ist es nicht möglich ein Szenario abzubilden, bei dem einzelne Phononenmoden einen signifikanten Anteil der Energie aus dem Elektronensystem aufnehmen. Hinweise auf eben solche dominanten Kopplungen an Phononenmoden und damit einhergehend auf ein signifikantes Nichtgleichgewicht im Phononensystem wurden in experimentellen und theoretischen Arbeiten, beispielsweise von P. Maldonado *et al.* [97], berichtet.

Aus diesem Grund wird im folgenden Abschnitt 6.5.4 auf weiterführende Modellbeschreibungen der Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Nichtgleichgewicht eingegangen. Neben dem von L. Waldecker *et al.* eingeführten *Nonthermal Lattice Model – NLM* werden auch theoretische Ergebnisse von P. Kratzer *et al.* bezüglich der Phononenanregung im Nichtgleichgewicht diskutiert.

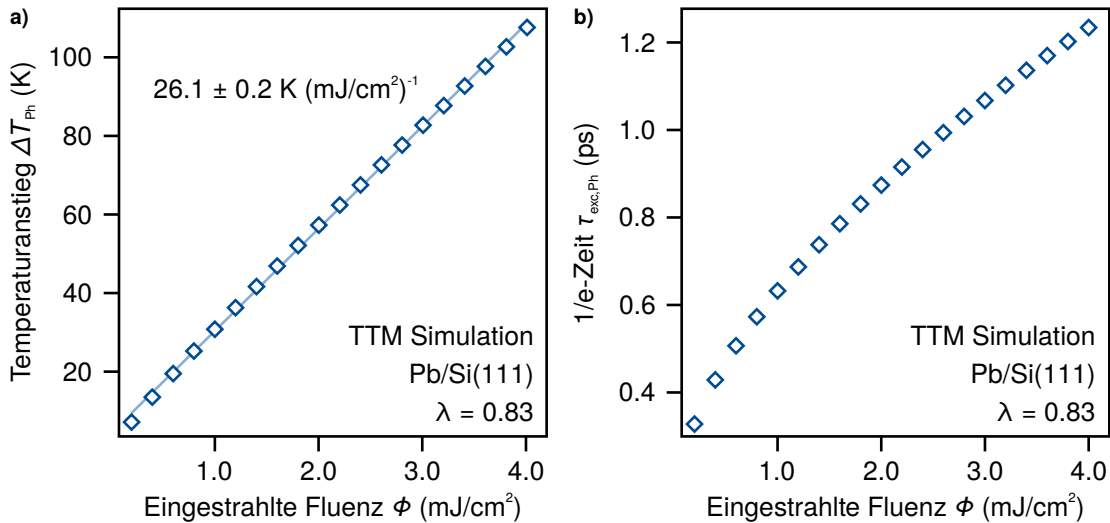


Abb. 6.17.: a) Simulierter Temperaturanstieg ΔT_{Ph} in Abhängigkeit der eingestrahnten Fluenz Φ im Rahmen des TTM. Es wird ein nahezu linearer Zusammenhang mit einer Steigung $d\Delta T_{\text{Ph}}/d\Phi = (26.1 \pm 0.2) \text{ K (mJ/cm}^2\text{)}^{-1}$ simuliert.
 b) Simulierte 1/e-Zeiten in Abhängigkeit der eingestrahnten Fluenz. Das TTM prognostiziert eine mit der Fluenz steigende Zeitkonstante der Gitteranregung. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen aus Abschnitt 6.4.

6.5.4. Nichtgleichgewicht im Elektronen- und Phononensystem

Zur Beschreibung eines generellen Nichtgleichgewichts in einem Materialsystem wurden in Abschnitt 6.5.3 diskutierten Zwei-Temperatur-Modell das Elektronen- und Phononensystem jeweils mit einer eigenen Temperatur identifiziert. Durch die Verwendung thermischer Verteilungsfunktionen kann das TTM keine Anregeszenarien abbilden, in denen die Besetzungsfunktionen der jeweiligen Subsystem transient nicht thermisch ist. Darüber hinaus wird die Kopplung der beiden Systeme mit einer Konstanten g_{∞} beschrieben, die wiederum keine Differenzierung der beteiligten Anfangs- und Endzustände zulässt. Koppeln bestimmte Elektronenzustände besonders stark an bestimmte Phononenmoden, so wird dieser dominante Energieaustausch durch Mittelung unterschätzt.

Für eine granulare Auflösung des Nichtgleichgewichts zwischen Elektronen- und Phononensystem wurden in der Vergangenheit verschiedene Ergänzungen des TTM vorgenommen. Beispielsweise stellte B. Mansart *et al.* ein Drei-Temperatur-Modell (3TM) vor, wobei eine zusätzliche Temperatur für sogenannte „heißen Phononen“ definiert wurde [99]. In diesem Modell wird das Phononensystem in zwei Subsysteme aufgeteilt, wobei die initial angeregten Elektronen signifikant stärker an ausgewählte Phononenmoden koppeln. Die weitere Aufteilung der einzelnen Subsysteme führt dann zu Multi-Temperatur-Modellen, wie beispielsweise durch Z. Lu *et al.* für Untersuchungen von Graphen vorgestellt wurde [93].

In diesem Abschnitt sei der Fokus auf das von L. Waldecker *et al.* vorgestellte *Nonthermal Lattice Model* gerichtet [153]. Wie in Kapitel 2.2.2 kurz beschrieben, wird das transiente Nichtgleichgewicht im Phononensystem im NLM über die getrennte Betrachtung der Phononenzweige genähert, die jeweils wieder mit einer thermischen Besetzung beschrieben werden. In Metallen führt dies zu einer effektiv bereichsweisen Betrachtung der Phononenzustandsdichte bzw. der Eliashbergfunktion $\alpha^2 F(\omega)$, da die longitudinalen Phononenmoden hauptsächlich

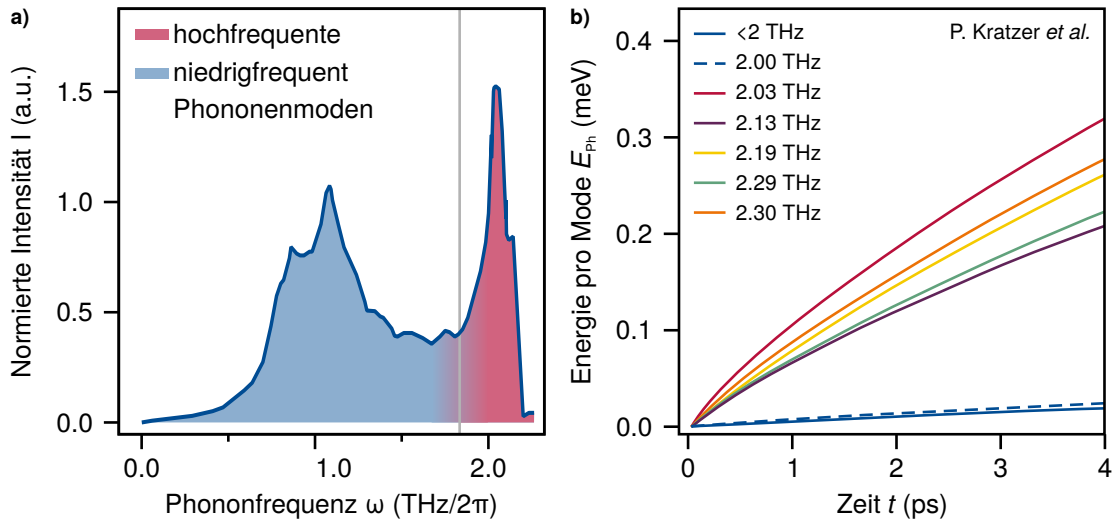


Abb. 6.18.: a) VDOS von Blei nach R. Stedman *et al.* [135]. Es wurde eine Unterteilung in niedrig- und hochfrequente Phononenmoden eingezeichnet. b) Energie pro Phononenmode für $\omega \leq 2$ THz für die wenigen Pikosekunden nach Anregung. Es wird ein deutlich erhöhte Energieaufnahme hochfrequenter Phononenmoden, insbesondere der Oberflächenmode mit $\omega = 2.03$ THz (rot dargestellt), verglichen mit niedrigfrequenten Phononenmoden (blau dargestellt) beobachtet. Die Abbildung wurde freundlicherweise von P. Kratzer zur Verfügung gestellt (modifiziert nach Abb. 5(b) aus [83]).

den hochfrequenten und die transversalen Moden den niedrigfrequenten Bereich ausmachen. Abbildung 6.18.a) skizziert diese Aufteilung anhand der VDOS von Blei aus Referenz [135]. Das NLM erlaubt eine Unterscheidung der Kopplung heißer Elektronen an die verschiedenen Phononenzweige und eine Kopplung der Phononenzweige untereinander. Das initiale Nichtgleichgewicht innerhalb des Elektronensystems wird, begründet mit den Thermalisierungszeiten einiger 10 fs bis wenige 100 fs, vernachlässigt.

Die Implikationen des NLMs werden im Folgenden anhand eines Gedankenspiels diskutiert. Es sei angenommen, dass heiße Elektronen besonders stark an hochfrequente „optische“ Phononenmoden koppeln. Diese nicht-thermische Besetzung des Phononensystems kann nun über zwei wesentliche Pfade thermalisieren:

1. Die hochfrequenten Moden zerfallen hauptsächlich durch Phonon-Phonon-Wechselwirkung in akustische Phononenmoden. In diesem Szenario müsste eine Abhängigkeit von der Ausgangstemperatur zu beobachten sein, da mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit nichtlinearer Zerfälle steigt. Typische Zeitkonstanten von Phonon-Phonon-Wechselwirkung beziehungsweise Modenkonzersion sind allerdings einige 10 – 100 ps [127].
2. Die hochfrequenten Phononen rückkoppeln an das Elektronensystem. Das Gleichgewicht des Elektronensystems wird damit über längere Zeiten gestört. Nach Rückkopplung an das Elektronensystem werden schlussendlich auch die niedrigfrequenten Phononenmoden besetzt.

In beiden Fällen ist für die qualitative Argumentation grundsätzlich relevant, dass die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ durch die Phononen antiproportional zur Phononenfrequenz ist. Aus dieser $1/\omega$ -Gewichtung folgt, dass hochfrequente Phononenmoden einen geringeren

Intensitätseinbruch durch den Debye-Waller-Faktor generieren als akustische Moden. Große Intensitätseinbrüche sind im Wesentlichen durch akustische Phononen begründet.

Vor diesem Hintergrund unterscheiden sich die beiden Szenarien hauptsächlich darin, auf welche Weise die eingetragene Energie im Elektronensystem zu den akustischen Phononenzweigen dissipiert. Durch die verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten von Phononen zu Phononenzuständen bzw. Phononen- zu Elektronenzuständen sollten die Prozesse unterscheidbar sein. Für eine Differenzierung der beiden Szenarien wird genauere Kenntnis über die modenspezifische Elektron-Phonon-Kopplung benötigt, um hieraus die Abhängigkeiten der Übergangswahrscheinlichkeiten von den oben gezeigten Messparametern Φ , T_{Base} , θ_{Pb} abzuleiten.

Einordnung in theoretische Ergebnisse zur Elektron-Phonon-Kopplung im Nichtgleichgewicht

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (engl. *Density Functional Theory* – *DFT*) gibt es zahlreiche theoretische Untersuchungen der Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Nichtgleichgewicht. Motiviert durch das Nichtgleichgewicht in den Subsystemen, welches durch die Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen entsteht, sind die Annahmen simpler Modelle wie dem TTM, offensichtlich verletzt und benötigen daher fortgeschrittenere theoretische Modelle. So wurde beispielsweise durch B. Rethfeld *et al.* gezeigt, dass eine nichtthermische Besetzung des Phononensystems mehrere 10 ps benötigen kann, um zu thermalisieren [82, 155]. Diese Behauptung wird gestützt durch gemeinsame theoretische und experimentelle Untersuchungen von P. Maldonado *et al.* an kristallinem Nickel [97].

Speziell auf das Pb/Si(111) System maßgeschneiderte theoretische Untersuchungen wurden durch P. Kratzer *et al.* angestellt [83, 165]. Mithilfe von DFT Berechnungen wurden für 4 und 5 Monolagen dünne Pb/Si(111)-Filme die elektronischen und phononischen Bandstrukturen berechnet [165]. Auf Basis dieser Bandstrukturen wurde die zeitliche Entwicklung von Elektronenzuständen unter Berücksichtigung der Kopplung an die berechneten Phononenmoden im Sinne einer Mastergleichung simuliert [83, 85]. Hier wurde gezeigt, dass die Elektronenzustände bis 0.3 eV über der Fermienergie stark modenselektiv an das Phononensystem koppeln, vorwiegend an hochfrequente Moden mit $\omega > 2$ THz. Im Ergebnis von P. Kratzer wird im Falle eines Bleifilms mit $\theta_{\text{Pb}} = 4$ ML insbesondere eine Oberflächenmode mit $\omega = 2.26$ THz identifiziert, die einen signifikanten Energieanteil aus dem Elektronensystem aufnimmt [83]. Auch für $\theta_{\text{Pb}} = 5$ ML wird die dominante Anregung von Phononenmoden mit Frequenzen größer 2 THz, darunter die Schwingung der obersten Pb Lage mit $\omega = 2.03$ THz, gezeigt, siehe Abbildung 6.18.b). Diese Moden konnten in den gezeigten tr-RHEED Daten aufgrund der Zeitauflösung in Kombination mit der gewählten Schrittweite $\Delta t = 250$ fs nicht aufgelöst werden (vgl. Abschnitt 6.1.1). Die berechneten Frequenzen wurden durch L. Rettig *et al.* bereits experimentell aus der kohärenten Modulation der QWS in tr-PES-Messungen bestätigt [124].

Aus den Simulationen geht weiter hervor, dass das Elektronensystem nach bereits etwa 300 fs näherungsweise mit einer thermischen Verteilungsfunktion beschrieben werden kann. Etwa zu dieser Zeit findet der Übergang von Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu Elektron-Phonon-Wechselwirkung als dominierender Energietransfer zur Relaxation des Elektronensystems statt (vgl. Abschnitt 4 in [165]). Die beschriebene schnellste Anregezeitkonstante von 350 fs für hochfrequente Phononenmoden kann in den gezeigten experimentellen Ergebnissen dieses Kapitels nicht aufgelöst werden. Hier ist die Zeitauflösung von minimal $\tau_{\text{FWHM}} \approx 1$ ps voraussichtlich nicht ausreichend. Hinzu kommt, dass die hochfrequenten Moden im Debye-Waller-Faktor nach Gleichung 2.26 nur einen geringen Verlust der Beugungsintensität hervorrufen. Es kann qualitativ angeführt werden, dass diese theoretischen Vorhersagen Einfluss auf das transiente Messsignal

um den zeitlichen Überlapp $\Delta t \approx 0$ ps hat, und mit dem Einfluss der endlichen Zeitauflösung verwechselt werden könnte (vgl. Kapitel 4.2.3). Auf Basis der vorgestellten Daten kann über diese Mutmaßung hinaus allerdings keine Aussage getroffen werden.

Weiterführend beschreibt P. Kratzer *et al.*, dass die vorwiegende Anregung hochfrequenter Phononenmoden mehrere Pikosekunden andauert, und damit auch nach mehreren Pikosekunden das Phononensystem nicht mit thermischen Besetzungsfunktionen beschrieben werden kann. In einem Vergleich zu vorläufigen transienten Beugungsdaten an Pb/Si(111) aus Referenz [170] wurden die dort ermittelten Zeitkonstanten der Anregung niederenergetischer Phononen als plausibel bewertet. Vor diesem Hintergrund werden die in dieser Arbeit ermittelten Zeitkonstanten von $\tau_{\text{exc}} \approx 4$ ps ebenfalls als plausibel bewertet. Diese theoretischen Ergebnisse bestärken das ursprünglich vorgestellte Gedankenspiel, dass das Elektronensystem über Emission hochfrequenter Phononenmoden abkühlt und durch die starke Kopplung an diese Phononenmoden das Nichtgleichgewicht zwischen Elektronen- und Phononensystem über mehrere Pikosekunden aufrechterhalten bleibt⁴. Vor dem Hintergrund, dass in Zusammenarbeit mit S. Sakong die Modenkonzersion in Molekulardynamik-Simulationen zu $\tau_{\text{conv}} = 30$ ps bestimmt wurde [127], scheint der direkte Zerfall der hochfrequenten Moden zu niederenergetischen Moden eine untergeordnete Rolle zu spielen. Hiermit wird indirekt die Abwesenheit einer Temperaturabhängigkeit in den RHEED Daten dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 6.2) plausibilisiert.

Effektiv folgt aus dieser Diskussion, dass es in den ersten Pikosekunden einen Bereich gibt, in dem die Anregung des Phononensystems durch die Frequenzgewichtung im Debye-Waller-Effekt in den transienten Beugungsergebnissen dieses Kapitels unterschätzt wird. Durch die Überbesetzung hochfrequenter Moden und dem daraus resultierenden Nichtgleichgewicht führt die effektive Messung von $\langle u^2 \rangle$ dazu, dass die tatsächlich im Gittersystem eingetragene Energie nicht zweifelsfrei mittels tr-RHEED nachgewiesen werden kann.

Einfluss des Nichtgleichgewichts im Phononensystem auf die Elektronenbeugung

Das Ergebnis der vorangegangenen Diskussion ist, dass nach initialer Anregung des Elektronensystems ein Nichtgleichgewicht im Phononensystem entsteht. Die heißen Elektronen koppeln verstärkt an hochfrequente Moden [165]. Um dieses Ergebnis und die Schlussfolgerung betreffend der tr-RHEED Daten zu verdeutlichen, wird in diesem Abschnitt der Energiefluss in einem effektiven Drei-Temperatur-Modell simuliert.

Hierfür wird dem Elektronensystem, dem niederenergetischen und dem hochenergetischen Phononensystem wie oben beschrieben jeweils eine Temperatur zugeordnet. Alle Systeme sind wie nebenstehend skizziert miteinander gekoppelt, wobei die Kopplung vom Elektronensystem zum hochenergetischen Teil des Phononensystems am stärksten ist. Nach der obigen Diskussion gilt $\alpha_1 > \alpha_2$. Der Parameter α_3 bildet explizit den Zerfall von hochfrequenten Moden ab und implizit die Anregung akustischer Phononen über das Elektronensystem ab. Für α_1 wird $g_{\infty}(\lambda = 0.83)$, den Erkenntnissen der PES-Daten von M. Ligges *et al.* folgend, gewählt und beeinflusst maßgeblich die Abkühlrate des Elektronensystems. Die Kopplungsparameter α_2, α_3 beeinflussen maßgeblich, wie die Energie im niederenergetischen Teil des Phononensystems umverteilt wird.

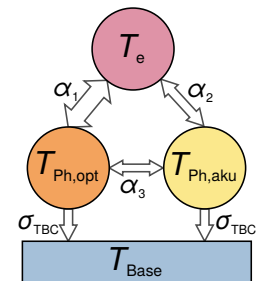


Abb. 6.19.: Skizze des 3TM.

⁴P. Kratzer bezeichnet diese Beobachtung als *Phonon Bottleneck*. In den Simulationen begründet dieses Phänomen eine Überpopulation der Zustände um 0.3 eV oberhalb der Fermienergie nach etwa 350 fs und eine andauernde Anregung hochfrequenter Phononen.

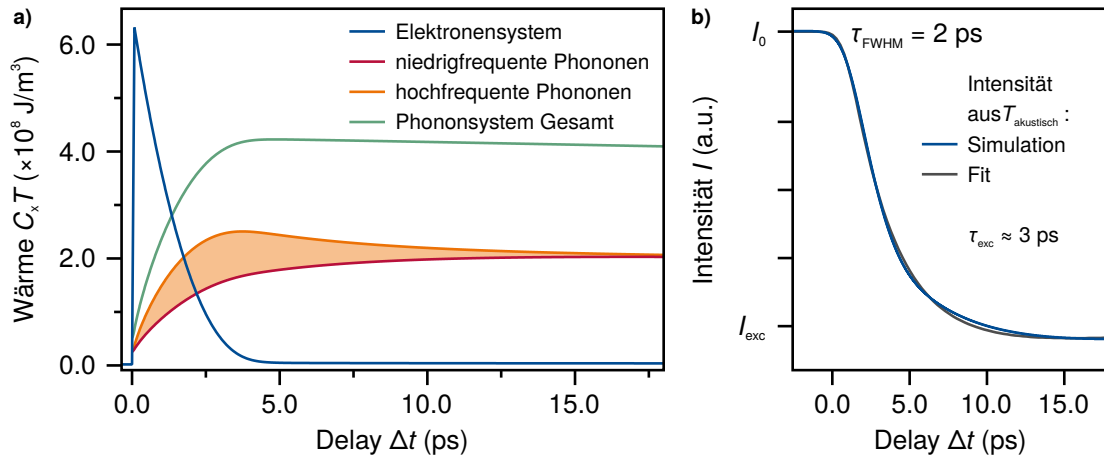


Abb. 6.20.: a) Simulierter Energieinhalt im Elektronen- und den Phononensystemen im Rahmen eines 3TM. Es wird ein Energieüberschuss im Subsystem hochfrequenter Phononenmoden beobachtet. Unter der Annahme, dass der Einbruch der Beugungsintensität durch die Temperatur des akustischen Phononensystems als wesentlicher Anteil des Debye-Waller-Faktors beschrieben wird, ist die transiente Intensität in b) gezeigt. Verglichen mit dem gesamten Phononensystem wird eine erhöhte Anregezeitkonstante bestimmt.

Es wird erlaubt, dass die Phononensysteme die Energie über die Grenzfläche an das Substrat abgeben, welches wiederum als Wärmebad betrachtet wird. Der Grundidee des TTM folgend, werden die Temperaturen T_e , $T_{\text{Ph,aku}}$, $T_{\text{Ph,opt}}$ simuliert. Zusammen mit den Wärmekapazitäten der Subsysteme lässt sich die in den jeweiligen Systemen gespeicherte Energie beziehungsweise Wärme bestimmen.

Abbildung 6.20.a) zeigt den qualitativen Verlauf dieser Energien. Durch den eingestrahlenen Pumpimpuls wird zunächst die Pumpenergie hauptsächlich im Elektronensystem deponiert. Durch Kopplung an die beiden Phononensysteme kann das Elektronensystem mit einer Zeitkonstante von etwa 1.8 ps abkühlen. Mit etwa gleicher Zeitkonstante werden hochfrequente Phononenmoden angeregt. Mit einer reduzierten Zeitkonstante von etwa 3 ps werden auch die akustischen Phononenmoden angeregt. Bei der gezeigten Parameterwahl thermalisieren die beiden Phononensysteme nach etwa 10 ps miteinander.

Vor dem Hintergrund, dass die mittlere quadratische Auslenkung hauptsächlich durch die niederenergetischen Phononen bestimmt wird, ist in Abbildung 6.20.b) die transiente Intensität dargestellt, die durch Verwendung des Debye-Waller-Faktors 2.42 aus der Temperatur der akustischen Phononen $T_{\text{Ph,aku}}$ berechnet wurde. Der in Abbildung 6.20.a) orange markierte Energieanteil der hochfrequenten Phononen bleibt demnach in der Beugungsintensität effektiv verborgen, und es wird insgesamt eine langsamere Anregung des Phononensystems beobachtet. Die simulierte, erhöhte Zeitkonstante $\tau_{\text{exc}} \approx 3$ ps bildet den beobachteten Intensitätseinbruch nach Anregung der Bleifilme dieses Kapitels in guter Näherung nach. Gleichzeitig wird mit dieser Simulation das Abkühlen des Elektronensystems in Abbildung 6.15.c) repliziert.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die initiale Dynamik im Gittersystem von Pb/Si(111)-Filmen weniger Monolagen Dicke und von Pb/Si(111)-Inseln analysiert. Nach Präsentation der experimentellen Daten aus tr-RHEED Untersuchungen in Abhängigkeit unterschiedlicher Messparameter

wurden die Daten unter Verwendung komplementärer Ergebnisse aus tr-PES Experimenten von U. Bovensiepen *et al.* diskutiert. Im Rahmen trivialer Simulationen im Zwei-Temperatur-Modell konnte nicht erklärt werden, warum experimentell unterschiedliche Zeitkonstanten für das Abkühlen des Elektronensystems im Vergleich zur Anregung des Gittersystems beobachtet werden. Durch die Ergänzung theoretischer Berechnungen von P. Kratzer *et al.* wurde geschlossen, dass die in das Gittersystem eingetragene Energie in den tr-RHEED Ergebnissen dieser Arbeit effektiv unterschätzt wird, da über mehrere Pikosekunden hinweg vorwiegend hochfrequente Phononenmoden angeregt werden. Insgesamt werden durch diese Überlegungen die „langsamen“ Zeitkonstanten bei der Anregung des Blei-Gittersystems plausibilisiert und die übrigen experimentellen Ergebnisse in Einklang gebracht.

Wärmeleitfähigkeit der Pb/Si-Grenzfläche: Rückkehr in den Grundzustand

Im vorangegangenen Kapitel wurde die initiale Dynamik des Gittersystems nach optischer Anregung untersucht. Dazu folgend wird in diesem Kapitel die Dissipation der in den Film eingetragenen Energie und damit die transiente Rückkehr in den Grundzustand vorgestellt. Die möglichen Dissipationspfade wurden in Abschnitt 2.2.1 umschrieben. Als dominierender Beitrag wurde in Abschnitt 3.2 die Transmission von Phononen über die Pb/Si-Grenzfläche herausgearbeitet. Die Phononentransmission über die Pb/Si-Grenzfläche wird in diesem Kapitel im Sinne einer Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche vorgestellt (vergleiche hierzu Kapitel 2.3).

Zur Untersuchung des transienten Abkühlens des Pb-Filmes wird wieder die zeitaufgelöste Beugung hochenergetischer Elektronen im streifenden Einfall eingesetzt. Die Beschreibung des verwendeten Aufbaus und die Details zur Datenerfassung und -analyse sind in Kapitel 4.2 zusammengefasst. Details zur Probenpräparation finden sich in Abschnitt 3.2.

Zur Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche wird die transiente Beugungsintensität unter Verwendung des Debye-Waller-Faktors (vgl. Kapitel 2.1.4) in Abschnitt 7.1 in eine transiente Temperatur umgerechnet. Hierfür wird zunächst angenommen, dass die Besetzung im Phononensystem mit einer thermischen Verteilungsfunktion für Verzögerungszeiten $\Delta t > 10$ ps möglich ist. Aus der transienten Temperatur wird in Abhängigkeit der Schichtdicke θ_{pb} und der Substrattemperatur T_{Base} vor Anregung die Abkühlzeitkonstante τ_{rec} bestimmt. In Abschnitt 7.2 wird aus diesen Ergebnissen die Wärmeleitfähigkeit der Pb/Si(111)-Grenzfläche berechnet. Die eingangs erwähnte Annahme zur thermischen Besetzung des Phononensystems wird zusammen mit Untersuchungen der Abkühlzeitkonstante in Abhängigkeit der eingestrahelten Fluenz Φ in Abschnitt 7.3 diskutiert.

7.1. Untersuchung der transienten Temperatur

Wie einleitend beschrieben wird das transiente Verhalten der Pb/Si(111)-Filme nach optischer Anregung in diesem Kapitel im Sinne einer transienten Temperatur untersucht. Die transiente Beugungsintensität wird, wie in Kapitel 4.2.6 beschrieben, aus den RHEED Beugungsbildern für verschiedene Verzögerungszeiten Δt bestimmt. Bei Kenntnis des Impulsübertrages k_{R} und der Debye-Temperatur Θ_{D} des untersuchten Materialsystems kann die transiente Intensität gemäß Gleichung 2.42 in eine Temperatur umgerechnet werden. Wie in Kapitel 2.1.4 erläutert wird hierfür angenommen, dass die Besetzung des Phononensystems mit einer thermischen Bose-Einstein-Verteilung beschrieben werden kann. Durch die Näherung der mittleren quadratischen Auslenkung der Atome $\langle u^2 \rangle$ im Debye-Modell kann dem Phononensystem eine Temperatur zugeordnet werden. Wie in Kapitel 6 diskutiert, ist unmittelbar nach zeitlichem Überlapp mit dem anregenden Puls die Annahme einer thermischen Phononenbesetzung sicher verletzt; das

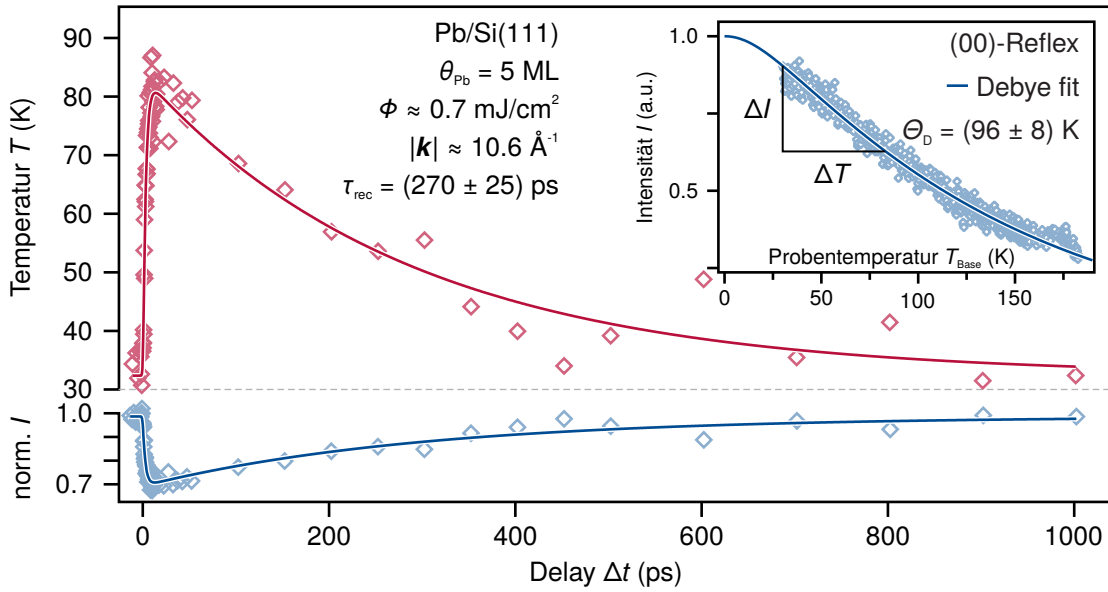


Abb. 7.1.: Transformation der transienten Intensität des (00)-Reflexes zu einer transienten Temperatur unter Verwendung einer kalibrierenden Debye-Waller-Kurve (Inset). Der Intensitätseinbruch eines 5 ML dünnen Pb/Si(111) Film nach Anregung mit einer eingestrahlten Fluenz $\Phi \approx 0.7 \text{ mJ/cm}^2$ wird zu einem Temperaturanstieg $\Delta T = (51 \pm 3) \text{ K}$ berechnet. Der Film kühlt mit der Zeitkonstante $\tau_{\text{rec}} = (270 \pm 25) \text{ ps}$ ab.

Abkühlen der initial angeregten heißen Elektronen geschieht, wie in Kapitel 6.5 diskutiert, mit einer Zeitkonstante in der Größenordnung einer Pikosekunde. Es wurde diskutiert, dass das Phononensystem nach etwa 10 ps thermalisiert ist (siehe Abschnitt 6.5.4). Hierauf aufbauend wird zunächst angenommen, dass die Zuordnung einer Temperatur für $\Delta t > 10 \text{ ps}$ näherungsweise gerechtfertigt ist. Diese Annahme wird in Abschnitt 7.3.1 kritisch diskutiert.

Abbildung 7.1 zeigt die eingangs beschriebene Transformation der transienten Intensität (blau dargestellt) in eine transiente Temperatur (rot dargestellt) exemplarisch für eine Schichtdicke $\theta_{\text{Pb}} = 5 \text{ ML}$ und eine Substrattemperatur $T_{\text{Base}} = 30 \text{ K}$. Es wurde eine anregende eingestrahlte Fluenz $\Phi \approx 0.7 \text{ mJ/cm}^2$ gewählt. In der gezeigten Messung wurde die Zeitaufösung zu $\tau_{\text{FWHM}} = (1.8 \pm 0.5) \text{ ps}$ bestimmt. Die Transformation $\Delta I(\Delta t) \rightarrow T(\Delta t)$ wurde hier anhand der im Inset dargestellten Kalibration durchgeführt¹. Aus der Intensitätsänderung $\Delta I(\Delta T)$ im stationären Fall (thermisches Gleichgewicht) wird demnach auf die transiente Temperaturänderung $\Delta T(\Delta I(\Delta t))$ geschlossen, wobei die transiente Intensitätsänderung $\Delta I = I(\Delta t) - I_0$ ist (vgl. Fitfunktion f_{int} nach Gleichung 4.8).

Die so bestimmte transiente Temperatur wird mit einer Funktion f_{T} analog zu Gleichung 4.4 genähert:

$$T(\Delta t) = T_{\text{Base}} + T_{\text{exc}} \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{exc}}}\right) \right) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{rec}}}\right) \quad (7.1)$$

$$f_{\text{T}}(\Delta t, T_{\text{Base}}, T_{\text{exc}}, \tau_{\text{exc}}, \tau_{\text{rec}}, \tau_{\text{FWHM}}) = (T * g)(\Delta t) \quad \text{mit } g \text{ nach Glg. 4.6.} \quad (7.2)$$

¹Hierfür wird die Beugungsintensität ohne Anregepuls gemessen und die Substrattemperatur über eine Heizung des Probenhalters mit einer konstanten Rate $\Delta T_{\text{Base}} \leq 8 \text{ K/min}$ erhöht. Weiterführende Informationen zur Messung von sogenannten Debye-Waller-Kurven sind in Kapitel 4.2 zu finden.

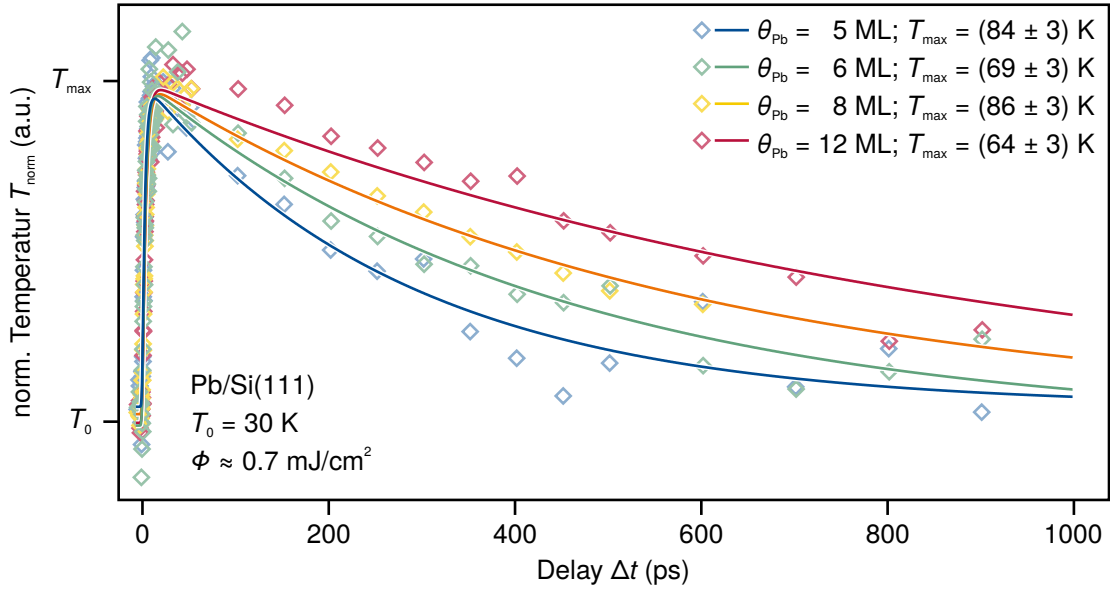


Abb. 7.2.: Gegenüberstellung der transienten Temperaturen verschiedener Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} \in \{5, 6, 8, 12\}$ ML. Hierfür wurden diese gemäß Gleichung 7.3 normiert. Der Film heizt sich in dieser Serie transient um maximal $\Delta T = 45 \pm 10$ K auf und kühlt für geringere Schichtdicken schneller ab.

Durch Näherung der Messdaten mit dieser Funktion wird ein transienter maximaler Temperaturanstieg von $\Delta T = T_{\text{exc}} - T_{\text{Base}} = (51 \pm 3)$ K beobachtet. Der Film kühlt dann exponentiell mit einer Zeitkonstante $\tau_{\text{rec}} = (270 \pm 25)$ ps wieder ab².

Wie im Grundlagenkapitel 2.3 erarbeitet wurde, wird für die Abkühlzeitkonstante τ_{rec} gemäß Gleichung 2.57 ein proportionaler Zusammenhang zur Schichtdicke erwartet; die Abkühlzeitkonstante ist antiproportional zur Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs zeigt Abbildung 7.2 zunächst eine grafische Gegenüberstellung der transienten Temperaturen von Pb-Filmen mit Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} \in \{5, 6, 8, 12\}$ ML nach einer optischen Anregung mit $\Phi \approx 0.7$ mJ/cm². Für einen direkten grafischen Vergleich der Abkühlzeitkonstanten wurden die transienten Temperaturen gemäß

$$T_{\text{norm}}(t) = (T(t) - T_0)/(T_{\text{max}} - T_0) \quad (7.3)$$

normiert (vgl. Gleichung 6.2). Aus dieser Auftragung wird deutlich, dass die Abkühlzeitkonstante τ_{rec} mit steigender Bedeckung θ_{Pb} zunimmt. Es werden außerdem transiente Temperaturanstiege von maximal $\Delta T = 45 \pm 10$ K beobachtet. Die unterschiedlichen ΔT zwischen den gezeigten verschiedenen Schichtdicken θ_{Pb} bei gleicher eingestrahelter Fluenz werden hier mit der vom Film absorbierten Fluenz begründet. Eine explizite Untersuchung der Fluenzabhängigkeit folgt im Abschnitt 7.3. Weiterführend werden die abgebildeten transienten Temperaturen mit der Fitfunktion 7.1 genähert, um die Abkühlzeitkonstanten τ_{rec} zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Abbildung 7.3 zeigt die bestimmten Abkühlzeitkonstanten τ_{rec} in Abhängigkeit der Schichtdicke θ_{Pb} und Substrattemperatur T_{Base} . Einige der Datenpunkte wurden mit einer eingestrahelten Fluenz von $\Phi \approx 6$ mJ/cm² aufgenommen. Bei dieser Fluenz wurde, gemittelt über die untersuchten Schichtdicken und Substrattemperaturen, ein maximaler Temperaturanstieg von 110 ± 20 K

²Die Fehler sind wieder jeweils als \pm Standardabweichung aus den zugehörigen Fits zu verstehen.

θ_{Pb} (ML)	T_{Base} (K)	Φ (mJ/cm ²)	τ_{rec} (ps)
5	30	0.7	267 ± 26
6	30	0.7	414 ± 45
8	30	0.7	532 ± 23
12	30	0.7	814 ± 62

Tabelle 7.1.: Per Fit der Daten aus Abbildung 7.2 bestimmte Abkühlzeitkonstanten τ_{rec} .

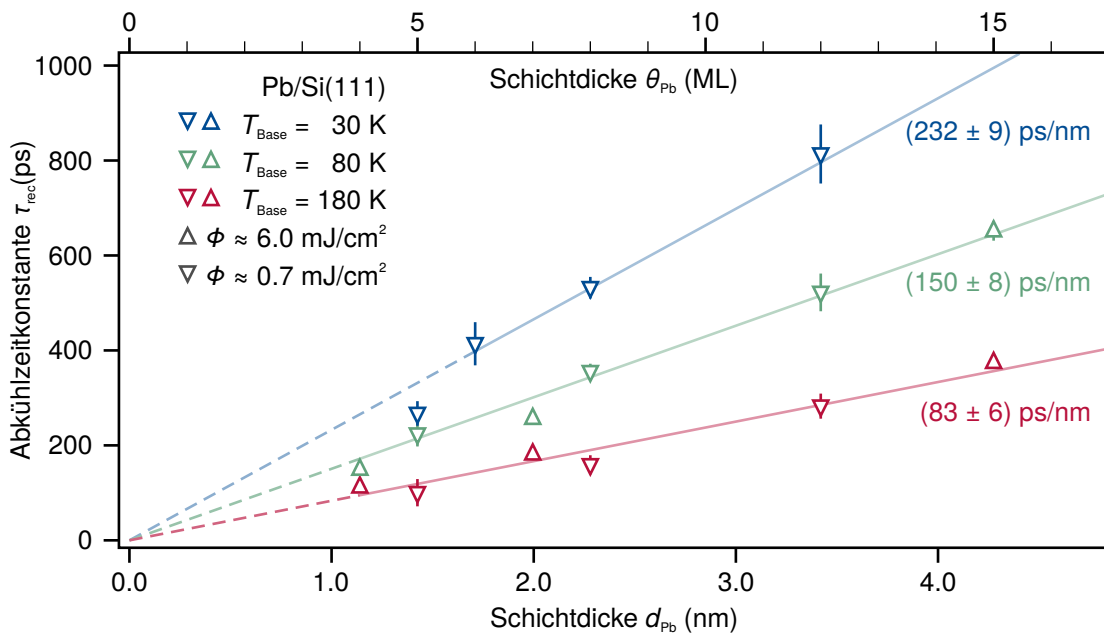


Abb. 7.3.: Ergebnis $\tau_{\text{rec}}(\theta_{\text{Pb}})$ für $T_{\text{Base}} \in \{30, 80, 180\}$ K. Durch lineare Regression wird die Steigung $\partial\tau_{\text{rec}}/\partial\theta_{\text{Pb}}$ bestimmt. Aus dieser wird nach Gleichung 2.57 die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche berechnet (vgl. Abschnitt 7.2). Die Steigung nimmt für erhöhte Substrattemperaturen ab, was gleichbedeutend zu einem verstärkten Wärmetransport über die Grenzfläche ist. Diese Abbildung wurde in ähnlicher Form bereits in Referenz [160] veröffentlicht.

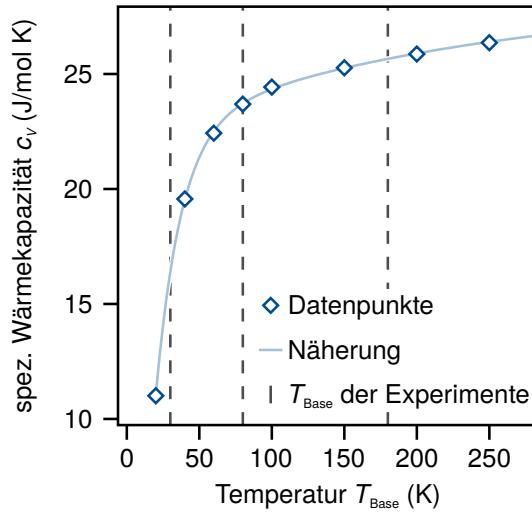


Abb. 7.4.: Literaturwerte für die spezifische Wärmekapazität c_v in Abhängigkeit der Temperatur. Die Datenpunkte wurden aus [135] entnommen und für eine Mittelung genähert.

T_{Base} (K)	c_v (J/mol K)	σ_{TBC} (MW/m ² K)
30	21.5 ± 3	5.1 ± 0.9
80	24.3 ± 0.6	8.9 ± 0.5
180	25.9 ± 0.3	17 ± 1.2

Tab. 7.2.: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit der Pb/Si(111)-Grenzfläche. c_v wurde aus Abb. 7.4 durch integrale Mittelung bestimmt (siehe Text).

beobachtet. Hier sei angemerkt, dass obwohl die Filmtemperatur transient oberhalb der Entnetztemperatur $T_{\text{dewet}} \approx 200$ K liegt, kein Aufreißen des Bleifilmes festgestellt wurde. Entsprechende Kontrollen des Beugungsbildes auch mit LEED entsprachen weiterhin denen geschlossener Filme, wie in Kapitel 5 beschrieben wurde. Es wurden keine Anzeichen von Inselbildung festgestellt.

Die Abbildung zeigt weiterhin die nach Gleichung 2.57 erwartete lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke, wie die lineare Regression der Datenpunkte zeigt. Aus dieser Ursprungsgeraden wird die Steigung $\partial\tau_{\text{rec}}/\partial d_{\text{Pb}}$ bestimmt, und wird für niedrige Substrattemperaturen T_{Base} maximal. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Datenpunkte mit erhöhter Fluenz dem linearen Trend der übrigen Punkte folgen.

7.2. Die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche

In Abschnitt 7.1 wurde aus den transienten Intensitäten die Steigung $\partial\tau_{\text{rec}}/\partial d_{\text{Pb}}$ in Abhängigkeit der Substrattemperatur bestimmt. Aus der Steigung wird in diesem Abschnitt die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche σ_{TBC} gemäß Gleichung 2.57 berechnet. Hierfür wird neben der Dichte (vgl. Kapitel 3.2) noch die spezifische Wärmekapazität c_v von Blei benötigt. Da Letztere im Allgemeinen temperaturabhängig ist und daraus folgend die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche transient variiert, wird für eine nähere Quantifizierung eine Näherung der Wärmekapazität vorgestellt.

Abbildung 7.4 zeigt die Datenpunkte zur spezifischen Wärmekapazität aus Referenz [135]. Da in den gezeigten Experimenten die Temperatur transient um bis zu 100 K variiert, wurde für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche der integrale Mittelwert des dargestellten Fits verwendet:

$$\langle c_v \rangle_T = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_{\text{Base}}}^{T_{\text{Base}} + \Delta T} c_v(T') dT'. \quad (7.4)$$

Zur Berechnung des Fehlers $\Delta\sigma_{\text{TBC}}$ mittels Fehlerfortpflanzung wurde jeweils der Wert der

Wärmekapazität an den Integralgrenzen ausgewertet und die Differenz zum Mittelwert als Fehler von c_V verwendet. Die insgesamt nach Gleichung 2.57 berechneten Werte für σ_{TBC} sind zusammen mit den bestimmten Wärmekapazitäten in der Tabelle 7.2 aufgeführt.

7.2.1. Diskussion des Zwischenergebnisses

Wie in Abbildung 7.3 ersichtlich, wird der lineare Zusammenhang $\tau_{\text{rec}} \propto \theta_{\text{Pb}}$ bis zu den dünnsten untersuchten Schichten beobachtet. Berechnungen von R. Meyer an Bi/Si(111) zeigten, dass die endliche Dicke von Bismuthfilmen starke Einflüsse auf die phononische Zustandsdichte für 4 oder weniger Monolagen hat [84]. In dieser Publikation von B. Krenzer *et al.* wurde daraus eine Divergenz der Abkühlzeitkonstante τ_{rec} für Schichtdicken $d \rightarrow 0$ abgeleitet, konnte bei den dünnsten Bismuthfilmen mit $d_{\text{Bi}} = 2.5$ nm allerdings nicht beobachtet werden [84]. Für die dünnsten Bleifilme mit $d_{\text{Pb}} = 1.14$ nm in dieser Arbeit wurde ebenfalls keine Abweichung vom linearen Zusammenhang für $\tau_{\text{rec}}(d_{\text{Pb}})$ beobachtet. Gemäß der Diskussion von B. Krenzer *et al.* wird hier ebenfalls geschlussfolgert, dass Einflüsse auf die phononische Zustandsdichte durch die geringe Schichtdicke für den Wärmetransport nicht relevant sind.

Insgesamt bestätigt die Proportionalität $\tau_{\text{rec}} \propto d$, dass die Abkühlung des Filmes durch Phononentransmission über die Grenzfläche beschrieben werden kann. Hier wurde in Kapitel 2.2.1 erarbeitet, dass Beiträge durch Elektronentransport über die Grenzfläche durch die Schottkey-Barriere von etwa 0.9 eV [64, 77] vernachlässigbar sind [94]. Darüber hinaus wurde eingangs abgeschätzt, dass die Beschreibung des Phononensystems mit einer Temperatur erst für Verzögerungszeiten $\Delta t > 10$ ps gültig ist. Entsprechende Verluste durch Elektronentransmission über die Grenzfläche um $\Delta t = 0$ ps haben daher einen Einfluss auf den maximalen transienten Temperaturanstieg ΔT_{max} , nicht aber auf den vorgestellten Wärmetransport.

Die ermittelte Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche σ_{TBC} zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_{Base} vor Anregung. Dieser Einfluss wurde auch von H. Lyeo *et al.* an deutlich dickeren Bleifilmen ($d_{\text{Pb}} \approx 100$ nm) auf Wasserstoff-terminiertem Silizium und ausgeprägter noch auf einem Diamantsubstrat beobachtet [94]. Für Blei auf Diamant wurde hier bei einer Substrattemperatur $T_{\text{Base}} \approx 80$ K eine Wärmeleitfähigkeit von ≈ 8 MW/m²K berichtet [94], welches nur minimal unter dem Ergebnis dieser Arbeit ist (vgl. Tabelle 7.2). Ausgehend hiervon wurde ein näherungsweise linearer Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit einer Steigung von $\partial\sigma_{\text{TBC}}/\partial T_{\text{Base}} \approx (0.07 \pm 0.01)$ MW/m²K² gezeigt³. Verglichen hierzu wurde aus den Ergebnissen des Abschnittes 7.2 eine Steigung von (0.08 ± 0.001) MW/m²K² bestimmt, siehe hierfür auch Abbildung 7.5. Insgesamt wird der (lineare) Anstieg von σ_{TBC} mit der Temperatur durch einen steigenden Anteil von anharmonischen Streuprozessen begründet [67, 94]. Zu erhöhten Temperaturen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass zwei oder mehr Phononen des Filmes zu einem Phonon im Substrat zerfallen, entsprechend an.

Diffuse Mismatch Model

Um die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten qualitativ zu bewerten, werden im Folgenden Abschätzungen im Rahmen des Diffuse Mismatch Modells vorgestellt. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, wird im DMM angenommen, dass Phononen unabhängig von Frequenz und Richtungsvektor diffus und elastisch an der Grenzfläche gestreut werden. Die Wahrscheinlichkeit Γ_{DMM} , dass ein Phonon aus dem Film in das Substrat transmittiert wird, ist in diesem Modell durch die phononischen Zustandsdichten der beteiligten Materialien gegeben. Wird darüber hinaus die Zustandsdichte im

³Der Wert wurde näherungsweise aus digitalisierten Daten der Abbildung 6 aus der Referenz [94] ermittelt.

Rahmen des Debye-Modells genähert, so lässt sich diese Transmissionswahrscheinlichkeit Γ_{DMM} direkt aus den Schallgeschwindigkeiten von Blei und Silizium zu

$$\Gamma_{\text{DMM}} \approx 0.0133 \quad (7.5)$$

berechnen (für Materialparameter siehe Kapitel 3 und Berechnung siehe Gleichung 2.58). Hiermit kann nach R. Stoner *et al.* weiter im Rahmen des Debye-Modells die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche σ_{TBC} direkt berechnet werden [137]:

$$\sigma_{\text{TBC}}(T_{\text{Base}}, T) = \frac{k_{\text{B}}^4}{4\pi^2 \hbar^3} \sum_i \frac{\Gamma_{\text{DMM}}}{v_{\text{F},i}^2} \frac{T^4 g(\Theta_{\text{D}}/T) - T_{\text{Base}}^4 g(\Theta_{\text{D}}/T_{\text{Base}})}{T - T_{\text{Base}}}, \quad (7.6)$$

$$\text{mit } g(y) = \int_0^y \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx. \quad (7.7)$$

Hierbei sind $v_{\text{F},i}$ wieder die Schallgeschwindigkeiten des Filmes.

Das Ergebnis der Berechnung von σ_{TBC} ist in Abbildung 7.5 im direkten Vergleich zu den Ergebnissen von $\sigma_{\text{TBC}}(T_{\text{Base}})$ aus Tabelle 7.2 dargestellt. Hier ist anzumerken, dass die Wärmeleitfähigkeit im DMM empfindlich von der Debye-Temperatur Θ_{D} abhängt. Mit der experimentell bestimmten Debye-Temperatur $\Theta_{\text{D}} = (96 \pm 8)$ K (vgl. Abbildung 7.1) wird wie dargestellt ein breites Band an Wärmeleitfähigkeiten vorhergesagt.

Die Vorhersagen des DMM zeigen nahe der Debye-Temperatur Θ_{D} eine gute Übereinstimmung mit dem Messergebnis. Für $T_{\text{Base}} = 30$ K ist die Vorhersage des DMM mit $\sigma_{\text{TBC,DMM}} = (8 \pm 2)$ MW/m²K nur geringfügig größer als der berechnete Werte dieses Kapitels. Wie im vorigen Abschnitt bereits diskutiert, zeigen die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten σ_{TBC} einen linearen Anstieg mit der Substrattemperatur T_{Base} . Dieser Anstieg wurde mit dem Einfluss durch anharmonische Phononenstreuung begründet. Da das DMM nur elastische Phononenstreuung berücksichtigt, ist die Abweichung für $T_{\text{Base}} > \Theta_{\text{D}}$ zu erwarten. Qualitativ ändert sich σ_{TBC} im DMM oberhalb der Debye-Temperatur nicht mehr, da ab hier alle am Wärmetransport beteiligten Phononenmoden besetzt sind und berücksichtigt werden. Der verbleibende zu erkennende Anstieg in Abbildung 7.5 ist auf die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität zurückzuführen.

Zu den Abschätzungen im DMM ist anzumerken, dass das Modell aufgrund der Rauigkeit der Grenzfläche annimmt, dass ein auf die Grenzfläche treffendes Phonon garantiert gestreut wird. Ist die Rauigkeit beziehungsweise die Dichte an Störstellen der Film-Substrat-Grenzfläche hingegen klein genug, dass nicht beliebige Impulsüberträge zur Streuung zur Verfügung gestellt werden, so würde das DMM die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche effektiv überschätzen.

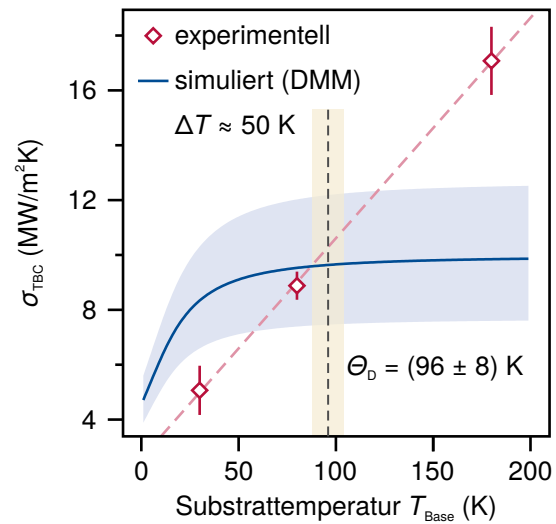


Abb. 7.5.: Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Temperaturserie für $\sigma_{\text{TBC}}(T_{\text{Base}})$ aus Tabelle 7.2 mit den Erwartungen des DMM nach Gleichung 7.6. Die beste Übereinstimmung wird für $T_{\text{Base}} \approx \Theta_{\text{D}}$ gefunden. Durch zusätzliche anharmonische Phononentransmission kann das DMM den Verlauf für $T_{\text{Base}} > \Theta_{\text{D}}$ nicht beschreiben.

Insgesamt wird aus den bisherigen Ergebnissen dieses Kapitels geschlossen, dass der transiente Wärmetransport Volumeneigenschaften zeigt. Es kann zunächst kein unmittelbarer Einfluss durch das in Kapitel 6.5 diskutierte Nichtgleichgewicht im Phononensystem nachgewiesen werden. Im folgenden Abschnitt wird in Ergänzung hierzu die Fluenzabhängigkeit des Abkühlverhaltens untersucht.

7.3. Fluenzabhängigkeit der Rückkehr in den Grundzustand

Zur weiteren Untersuchung der Rückkehr in den Grundzustand und einen möglichen Einfluss durch ein Nichtgleichgewicht im Phononensystem wird in diesem Abschnitt das Abkühlen der Filme in Abhängigkeit der eingestrahelten Fluenz Φ untersucht.

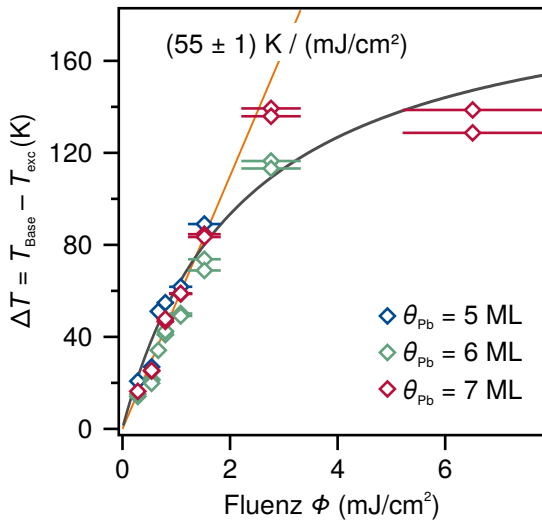


Abb. 7.6.: Ermittelte Temperaturanstieg $\Delta T(\Phi)$ der Fluenzserien.

Wie in Kapitel 6.4 bereits gezeigt, steigt der Intensitätseinbruch $\Delta I = I_0 - I_{exc}$ mit der Fluenz an. Hieraus folgt durch den Debye-Waller-Effekt, dass, im Rahmen der eingangs aufgeführten Annahme thermischer Besetzungen im Phononensystem, die maximale transiente Filmtemperatur ansteigt. Abbildung 7.6 zeigt die ermittelten Temperaturanstiege ΔT_{max} in Abhängigkeit der Fluenz.

Innerhalb dieser Fluenzserie wurde ausgehend von einer Basistemperatur $T_{Base} = 30$ K eine maximale transiente Filmtemperatur bis zu ~ 170 K beobachtet. Die Datenpunkte lassen sich im Bereich niedriger Fluenzen $\Phi \lesssim 2$ mJ/cm² zunächst linear mit einer Steigung von näherungsweise (55 ± 1) K/(mJ/cm²) beschreiben (orange Linie). Wie schon bei der Untersuchung des maximalen transienten Intensitätseinbruchs in Kapitel 6.4 wird zu hohen Fluenzen ein sättigendes Verhalten beobachtet.

Diese Beobachtung widerspricht der trivialen Erwartung, dass die gesamte im Film absorbierte Energie zu einem transienten Aufheizen des Films beiträgt. Wie in den Simulationen zum Zwei-Temperatur-Modell gezeigt, würde hieraus der proportionale Zusammenhang $\Delta T \propto \Phi$ erwartet werden (vgl. Abbildung 6.17). Diese Beobachtungen werden in Abschnitt 7.3.1 gemeinsam mit den folgenden Ergebnissen zur Abkühlzeitkonstante τ_{rec} diskutiert.

In Abbildung 7.7.a) ist, in Analogie zum grafischen Vergleich verschiedener Schichtdicken (vgl. Abbildung 7.2), die transiente Temperatur nach Normierung gemäß Gleichung 7.3 dargestellt. Für diesen grafischen Vergleich ist exemplarisch eine Fluenzserie eines 7 ML dünnen Pb/Si(111) Films bei einer Substrattemperatur von $T_{Base} = 30$ K gezeigt. Aus der Darstellung ist ersichtlich, dass die Abkühlzeitkonstante τ_{rec} mit steigender Fluenz abnimmt.

Durch Annäherung der Datenpunkte mit der Fitfunktion f_T nach Gleichung 7.1 wurden die Abkühlzeitkonstanten außerdem für 5 und 6 ML dünne Bleifilme bestimmt. Das Ergebnis $\tau_{rec}(\Phi)$ ist in Abbildung 7.7.b) dargestellt und spiegelt die qualitative Beobachtung aus a) wider. Für eingestrahelte Fluenzen $\Phi \lesssim 1$ mJ/cm² wird ein starker Anstieg der Abkühlzeitkonstante für alle untersuchten Schichtdicken und $\Phi \rightarrow 0$ mJ/cm² beobachtet. Die Datenpunkte scheinen einem exponentiellen Verlauf zu folgen, wie die jeweiligen gestrichelten Linien zeigen. An dieser Stelle sei daran erinnert, dass für sehr kleine Anregefluenzen das Signal-Rausch-Verhältnis $SNR \lesssim 4$

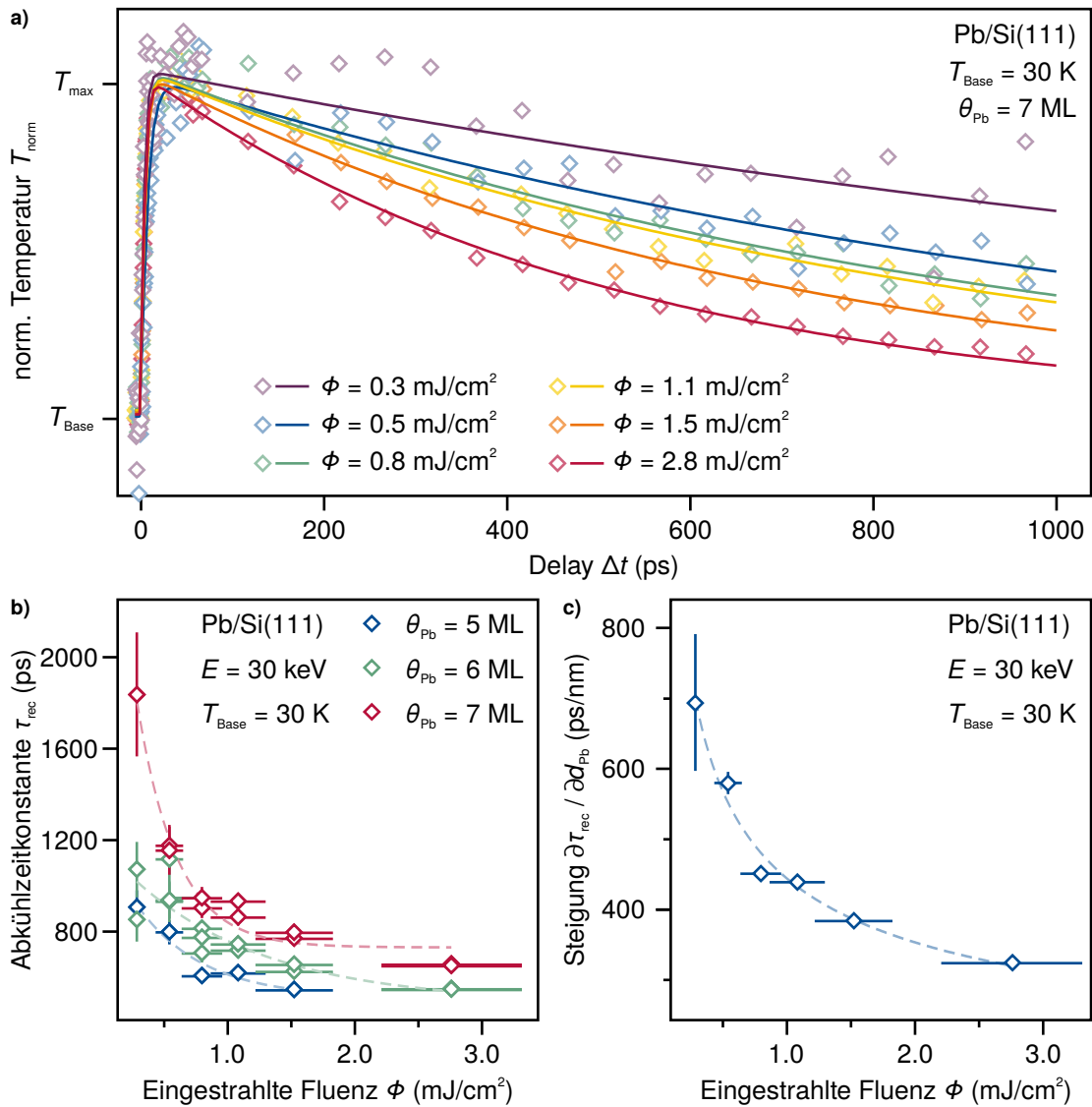
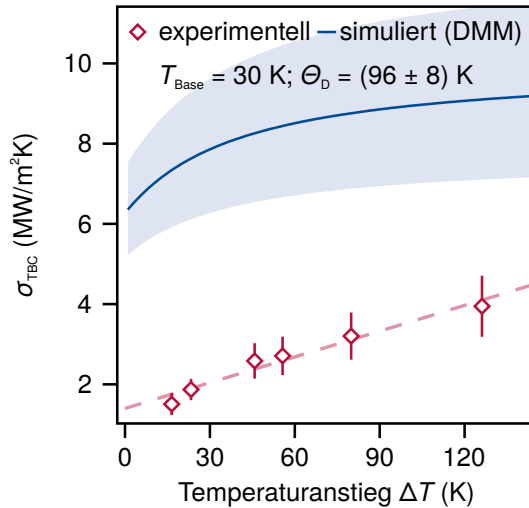


Abb. 7.7.: Gegenüberstellung der transienten Temperaturen verschiedener Fluenzen $\phi \in [0.3, 2.8]$ mJ/cm². Die transienten Temperaturen wurden analog zu Abbildung 7.2 nach Gleichung 7.3 normiert. Die Temperaturanstiege in Abhängigkeit der Fluenz sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Hin zu niedrigen Fluenzen wird ein Anstieg der Abkühlzeitkonstante τ_{rec} beobachtet, wie b) detailliert. Hier sind zusätzlich Daten für 5 und 6 ML dünne Bleifilme dargestellt. c) zeigt die aus b) bestimmte Steigung $\partial\tau_{\text{rec}}/\partial\theta_{\text{Pb}}$, mit der die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche nach Gleichung 2.57 berechnet werden kann.



Φ (mJ/cm ²)	c_V (J/mol K)	σ_{TBC} (MW/m ² K)
0.3	19.1 ± 2	1.5 ± 0.3
0.5	19.7 ± 2.5	1.9 ± 0.3
0.8	21.2 ± 3.5	2.6 ± 0.4
1.1	21.7 ± 3.8	2.7 ± 0.5
1.5	22.5 ± 4.1	3.2 ± 0.8
2.8	23.4 ± 4.5	3.9 ± 0.9

Abb. 7.8.: Berechnete Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche $\sigma_{\text{TBC}}(\Phi)$ aus Abbildung 7.7.c). Zum Vergleich sind die Vorhersagen des DMM eingezeichnet (vgl. Abbildung 7.5). Es wird eine näherungsweise konstante Differenz von 5.5 MW/m²K beobachtet.

Tab. 7.3.: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit der Pb/Si(111)-Grenzfläche in Abhängigkeit der Fluenz. Die spezifische Wärmekapazität wurde gemäß Abschnitt 7.2 aus Abbildung 7.4 bestimmt.

durch den geringen Intensitätseinbruch verhältnismäßig klein ist. In Kapitel 6.4 wurde hieraus abgeleitet, dass die Unsicherheit der bestimmten Zeitkonstanten systematisch zu klein bestimmt wird.

Weiterhin ist zu beobachten, dass τ_{rec} wieder mit der Schichtdicke (näherungsweise linear) ansteigt. Entsprechend wurde die Steigung $\partial\tau_{\text{rec}}/\partial d_{\text{Pb}}$ ausgewertet und in Abbildung 7.7.c) dargestellt. Wie auch die Abkühlzeitkonstante, nimmt die Steigung mit Erhöhung der Fluenz ab. Durch $\sigma_{\text{TBC}} \propto \tau_{\text{rec}}^{-1}$ nach Gleichung 2.56 ist diese Beobachtung mit einer steigenden Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche gleichzusetzen.

Besonders auffällig an den hier ermittelten Abkühlzeitkonstanten und Steigungen ist, dass diese signifikant größer sind, als in Abhängigkeit der Substrattemperatur in Abschnitt 7.2 vorgestellt wurde. In dieser Messserie sind die Abkühlzeitkonstanten und auch die Steigung etwa um einen Faktor drei größer und reproduzieren das oben vorgestellte Ergebnis nicht. Diese offensichtliche Diskrepanz wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

7.3.1. Diskussion der Fluenzabhängigkeit

Abbildung 7.8 zeigt zunächst die nach Gleichung 2.57 berechnete Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche σ_{TBC} . Die spezifische Wärmekapazität c_V wurde mittels Gleichung 7.4 und den in Abbildung 7.4 dargestellten Daten, wie bereits beschrieben, berechnet. Die jeweiligen Ergebnisse sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Zusätzlich sind die in Abschnitt 7.2.1 diskutierten Vorhersagen des Diffuse Mismatch Modells dargestellt.

Die hier ermittelten Werte für σ_{TBC} sind systematisch kleiner als die in Abschnitt 7.2 vorgestellten Wärmeleitfähigkeiten. Während die vorherigen Ergebnisse noch näherungsweise mit dem DMM beschrieben werden konnten, ist hier eine etwa konstante Differenz $\sigma_{\text{TBC,DMM}} - \sigma_{\text{TBC}} \approx 5.5 \text{ MW/m}^2\text{K}$ zu beobachten. Im direkten Vergleich wurde für $\theta_{\text{Pb}} = 5 \text{ ML}$, $\Phi \approx 0.8 \text{ mJ/cm}^2$

und $T_{\text{Base}} = 30 \text{ K}$ eine etwa um Faktor zwei reduzierte Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche ermittelt. Ausgehend hiervon folgt, dass die Wahrscheinlichkeit der Phononentransmission über die Grenzfläche in den Messreihen des Kapitel 7.3 effektiv reduziert ist.

Als mutmaßliche Erklärung hierfür sei die Qualität der Pb/Si-Grenzfläche angeführt. Eine reduzierte Störstellenkonzentration an der Grenzfläche führt – zur Beschreibung des AMM in Kapitel 2.3 übergehend – zu einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche. Phononen senkrecht zur Oberfläche bilden den dominanten Anteil des Wärmetransportes ab, da die Phononen außerhalb des kritischen Kegels (vgl. Abbildung 2.11) totalreflektiert werden und im Film verbleiben. Letztere können nur durch Störstellen oder anharmonische Streuung zum Wärmetransport beitragen. Durch die mittlere freie Weglänge von Phononen in Blei $\lambda_{\text{mfp, Ph}} \approx 10 - 20 \text{ nm} \gg d_{\text{Pb}} [101]$ kommt es daher zu einer Depopulation der Moden senkrecht zur Oberfläche. Mit dieser Argumentation erklärten A. Hanisch-Blicharski *et al.* eine um Faktor zwei reduzierte Wärmeleitfähigkeit von ultradünnen Bismuthfilmen auf der Si(001) – (2×1)-Oberfläche verglichen mit Filmen auf der Si(111) – (7×7)-Oberfläche [56]. Dort wurde die experimentell bestimmte Abkühlzeitkonstante τ_{rec} damit erklärt, dass die Phononen „innerhalb des kritischen Kegels“ durch Phonon-Phonon-Streuung oder *Umklappprozesse* [48] verhältnismäßig langsamer repopuliert werden⁴.

Insgesamt führt diese Erklärung zu einem Nichtgleichgewicht im Phononensystem, welches, über die in Kapitel 6.5 diskutierte initiale Dynamik hinaus, mehrere 10 Pikosekunden anhalten kann. Die untersuchten Bleifilme wurden zwar jeweils auf der Pb/Si(111) – ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Templatlage präpariert, allerdings kann eine verschiedene intrinsische Störstellenkonzentration an der Grenzfläche durch die eingesetzten Substrate nicht ausgeschlossen werden. Sofern die Templatlage eine effektive Grenzflächenrauigkeit nahe der dominanten Phononenwellenlänge erzeugt, wäre der beobachtete Wärmetransport empfindlich von der Qualität der Filmoberfläche und der Film-Substrat-Grenzfläche abhängig. Diese Behauptung kann mit den vorliegenden experimentellen Daten nicht weiter quantifiziert werden.

Für die eingehende Klärung der beobachteten Diskrepanz sind dafür weitere Untersuchungen des Wärmetransportes notwendig, wobei die Filme auf verschiedenen Templatlagen präpariert werden müssten. Hier sei die Vermutung geäußert, dass die Filmpräparation nach A. Petkova *et al.* auf zwei Monolagen dünnen Inseln [118] eine geringere Grenzflächenrauigkeit erzeugt, als die in dieser Arbeit verwendete Templatlage. Damit sollte die Grenzfläche dieser Art ebenfalls eine reduzierte Wärmeleitfähigkeit zeigen. Durch zusätzlich Adatome an der Ober- oder Grenzfläche könnte der Wärmetransport hin zu einer diffusen Streuung der Phononen an der Film-Substrat-Grenzfläche manipuliert und damit effektiv erhöht werden.

Über das Nichtgleichgewicht durch mutmaßliche Depopulation expliziter Phononenmoden hinaus sei noch der Einfluss der initialen Dynamik (vgl. Diskussion in Kapitel 6.5) auf den Wärmetransport diskutiert. Dort wurde vorgestellt, dass vorwiegend hochfrequente Phononenmoden durch das heiße Elektronensystem angeregt werden. Dass diese Anregung hochfrequenter Phononenmoden für mehrere Pikosekunden anhält, erklärte P. Kratzer *et al.* als *phonon bottleneck*, durch den heiße Elektronen nur langsam zurück in den Grundzustand zurückkehren [83]. Dieser Flaschenhals im Energietransfer von Elektronen- zu Phononensystem ist eine mögliche Erklärung für die beobachtete Sättigung des maximalen Temperaturanstiegs, der in Abbildung 7.6 präsentiert wurde. Wie zuvor beschrieben, können die hochfrequenten Phononenmoden effektiv über die Grenzfläche transmittiert werden. Damit entsteht ein Dissipationskanal, welcher, durch den geringen Einfluss der hochfrequenten Phononenmoden auf die tr-RHEED Beugungsgintensität,

⁴A. Hanisch-Blicharski *et al.* schätzen für die Depopulation $\tau_{\text{depop}} \approx 2d_{\text{Pb}}/v_{\text{Pb}} \gtrsim 1.2 \text{ ps}$ und für die Repopulation $\tau_{\text{repop}} \approx \lambda_{\text{mfp, Ph}}/\overline{v_{\text{Pb}}} \gtrsim 5 \text{ ps}$ ab.

unterschätzt wird. Diese These entspricht qualitativ der Aussage, dass der in Abbildung 6.20 orange dargestellte Energieanteil unmittelbar ins Substrat abgeführt wird. Zusätzlich hierzu ist grundsätzlich noch zu berücksichtigen, dass eine sättigende Anregung des Elektronensystems eintritt, wenn alle verfügbaren (angeregten) Zustände des Bleifilms durch den Anregepuls besetzt werden.

Zu niedrigen eingestrahlenen Fluenzen hin sind diese Einflüsse vernachlässigbar und es wird ein näherungsweise linearer Temperaturanstieg beobachtet. Die experimentell ermittelte Steigung von $(55 \pm 1) \text{ K}/(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ ist dabei um einen Faktor zwei größer, als im Rahmen des TTM in Abschnitt 6.5.3 simuliert wurde (vgl. Abbildung 6.17.a). Für die TTM-Simulationen wurde die absorbierte Fluenz über die Reflektivität $R = 0.755$ [2] und das Lambert-Beersche Absorptionsgesetz abgeschätzt. Zusätzlich wurden die temperaturabhängigen Wärmekapazitäten des Elektronen- und Phononensystems unter Annahme des thermischen Gleichgewichts innerhalb der Subsysteme genähert.

Insgesamt folgt aus dem Vergleich mit den TTM-Simulationen, dass die Annahme von thermischen Verteilungen innerhalb der beteiligten Subsysteme kritisch zu hinterfragen ist. Wie in Kapitel 6.5 und in diesem Kapitel diskutiert, können diese Annahmen, insbesondere bei transienten Untersuchung nach (intensiver) Störung eines oder mehrerer Subsysteme, für signifikante Zeitskalen verletzt sein. Damit entzieht sich die initiale Dynamik und daraus folgend auch die Rückkehr in den Grundzustand einer Beschreibung durch einfache Modelle. Darüber hinaus wird infrage gestellt, ab welchen Verzögerungszeiten Δt die Umrechnung der transienten Intensität über die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ in eine transiente Temperatur generell gerechtfertigt ist. Umso mehr wird durch diese Ergebnisse deutlich, dass für eine umfassende, experimentelle Beschreibung der Elektron-Phonon-Kopplung die transiente Phononenbesetzung benötigt wird. Durch die bereits beschriebenen methodischen Limitierungen des tr-RHEED können aus den vorliegenden Ergebnissen hierüber keine quantitativen Aussagen getroffen werden.

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Rückkehr in den Grundzustand der Pb/Si(111)-Filme nach optischer Anregung untersucht. Aus der ermittelte maximalen Zeitkonstante $\tau_{\text{rec,max}} = (1800 \pm 250) \text{ ps}$ folgt unter der Annahme einer exponentiellen Rückkehr in den Grundzustand, dass das System bei der verwendeten Repetitionsrate der Anregepulse von 5 kHz vollständig relaxiert.

Die Dissipation der initial in den Film eingetragenen Energie wurde im Sinne eines Wärme-flusses zwischen Film und Substrat beschrieben. Die Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche σ_{TBC} wurde in diesem Kapitel aus der transienten Beugungsintensität der Bleifilme nach optischer Anregung bestimmt. Es wurde eine Abhängigkeit zur Substrattemperatur vor Anregung beobachtet, welche durch den Einfluss anharmonischer Phonon-Phonon-Streuung erklärt wurde. Für niedrige Temperaturen $T_{\text{Base}} \leq \Theta_{\text{D}}$ wurde die Wärmeleitfähigkeit im Rahmen des *Diffuse Mismatch Models* näherungsweise beschrieben.

Die Beschreibbarkeit der experimentellen Daten durch Modelle, die eine thermische Phononenbesetzung annehmen, wurde bei der fluenzabhängigen Untersuchung des Wärmetransportes relativiert. Hier konnten fluenzabhängige Messungen die ursprünglich berichteten Wärmeleitfähigkeiten nicht reproduzieren. Die deutlich reduzierten Wärmeleitfähigkeiten konnten quantitativ nicht vollständig erklärt werden. Es wurde ein Einfluss der Qualität der Film-Substrat-Grenzfläche vermutet, wodurch auch die Transmission der Phononen über Grenzfläche modenselektiv würde. Zusätzlich wurde mit dem sättigenden maximalen Temperaturanstieg weitere experimentelle Hinweise beobachtet, die die theoretischen Vorhersagen eines anhaltenden Nichtgleichgewichts im Phononensystem für $\Delta t \gtrsim 10 \text{ ps}$ der Bleifilme stützen. Entsprechend ist die angeführte qualitative

7.3. Fluenzabhängigkeit der Rückkehr in den Grundzustand

Erklärung der fluenzabhängigen Wärmeleitfähigkeit über die effektive Wärmekapazität, die durch die Erhöhung der transienten Filmtemperatur mit der Fluenz variiert, nur eingeschränkt belastbar. Insgesamt kann in dieser Arbeit, durch die fehlende Information über die transiente Phononenbesetzung, keine quantitative Aussage über den Einfluss eines möglichen thermischen Nichtgleichgewichts im Phononensystem auf den Wärmetransport getroffen werden.

Schlusswort und Ausblick

Durch die Entwicklung und Optimierung von Quellen ultrakurzer Elektronenpulse wird der methodischen Untersuchung von Festkörpern durch Elektronenbeugung die Zeitdomäne eröffnet. Mit Elektronen als Messsonde können Oberflächen von Festkörpern und wenige Monolagen dünne Film-Systeme vielseitig untersucht werden. Ausgehend von einer starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung wurde ursprünglich angenommen, dass das Gittersystem von Blei nach initialer optischer Anregung des Elektronensystems auf einer Zeitskala $\lesssim 1$ ps dessen Energie aufnehmen würde (vgl. TTM Simulationen in Kapitel 6.5.3). Zusätzlich motiviert durch den Einfluss der Schichtdicke auf das Elektronensystem weniger Monolagen dünnen Bleifilme, wurde das Materialsystem Pb/Si(111) gewählt. Ziel dieser Arbeit war es, die Elektron-Phonon-Kopplung dünner Pb/Si(111)-Filme aus der Perspektive des Gittersystems zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Arbeit ergänzen bisherige experimentelle und theoretische Ergebnisse, die sich hauptsächlich mit dem Elektronensystem beschäftigten.

In Kapitel 5 wurde zunächst die Präparation und die Struktur der Bleifilme im thermischen Gleichgewicht vorgestellt. Zu diesem Zweck wurde die hochaufgelöste Beugung niederenergetischer Elektronen SPA-LEED verwendet. Hiermit konnten die Präparation glatter Bleifilme, wie für die Durchführung von tr-PES Experimenten verwendet, reproduziert werden. Durch Verwendung einer terminierenden Pb/Si(111) – $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion wurden glatte Oberflächen mit geringfügiger azimuthaler Unordnung gegenüber dem Siliziumsubstrat präpariert. Während der Präparationen ließen sich bereits strukturelle Einflüsse durch die Quantentrogzustände auf die Struktur nachweisen. Bis hin zur fünften Monolage Blei wurde ein um rund 7 % erhöhter Abstand der obersten Lage zu den darunterliegenden in einer $G(S)$ -Analyse nachgewiesen (vgl. Kapitel 5.3).

Gleichzeitig wurde bis zu dieser Schichtdicke neben einer (1×1) -Rekonstruktion weitere Reflexe im SPA-LEED-Beugungsbild beobachtet. Diese (Satelliten-)Reflexe wurden durch den Moiré-Effekt erklärt und deuten auf Gitterfehlpassungen, ausgehend vom Siliziumsubstrat hin zur obersten Lage, hin. Ab der sechsten Monolage wurde ein vollständig relaxierter, d. h. unverspannter, (1×1) -rekonstruierter Film, mit einem Lagenabstand nahe dem Volumenwert, beobachtet.

In Kapitel 6 wurde die initiale Dynamik im Gittersystem der Bleifilme nach optischer Anregung untersucht. Um Anforderungen an sowohl zeitliche als auch räumliche Auflösung gerecht zu werden, wurde die zeitaufgelöste Beugung hochenergetischer Elektronen im streifenden Einfall (tr-RHEED) verwendet. Aus den Untersuchungen der transienten Beugungsintensität wurden Anreizeitkonstanten von Blei von $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle \approx 4$ ps ermittelt, welche signifikant größer beziehungsweise langsamer sind, als aus der Abkühlung des Elektronensystems bisher ermittelt wurden. Darüber hinaus zeigten Messungen an Pb/Si(111)-Inseln in Kapitel 6.3.1 eine noch langsamere Anreizeitkonstante $\langle \tau_{\text{exc}} \rangle_{\text{Inseln}} = (5.2 \pm 0.2)$ ps.

Insgesamt wurde die Nichtgleichgewichtsdynamik der Bleifilme in Abhängigkeit der Substrat-

temperatur T_{Base} , der Schichtdicke θ_{pb} und der eingestrahlten Fluenz Φ untersucht (vgl. Kapitel 6.2, 6.3 und 6.4). Es wurde im Rahmen der Zeitauflösung der dargestellten Experimente kein Einfluss der Substrattemperatur T_{Base} auf die Gitterdynamik beobachtet. Die Abwesenheit einer Temperaturabhängigkeit wurde mit der untergeordneten Rolle von Phonon-Phonon-Wechselwirkung während der Anregung begründet. Implizit wurde damit qualitativ ausgeschlossen, dass der beobachtete Intensitätseinbruch durch eine initiale Anregung hochfrequenter Phononenmoden, welche dann durch Phonon-Phonon-Wechselwirkung zu niederfrequenten Moden zerfallen, beschrieben werden kann.

Weiterführend wurde keine mit der Schichtdicke θ_{pb} alternierende Anregezeitkonstante beobachtet. Es wurde mit $\tau_{\text{exc}} = (2.8 \pm 0.5)$ ps ein Minimum für $\theta_{\text{pb}} = 5$ ML beobachtet. In Abhängigkeit der Fluenz Φ wurde vorgestellt, dass die Anregezeitkonstante τ_{exc} zu niedrigen Fluenzen hin ansteigt. Diese Beobachtung wird dadurch relativiert, dass hier gleichzeitig der Intensitätseinbruch ΔI und damit das Signal-Rausch-Verhältnis derart abnimmt, dass neben der bestimmten statistischen Unsicherheit zusätzlich noch ein systematischer Fehler berücksichtigt werden müsste. Durch einen direkten Vergleich der transienten Intensitäten wurde der bestimmte Quotient $\tau_{\text{exc},5\text{ML}}/\tau_{\text{exc},7\text{ML}} \approx 3$ bei der niedrigsten eingestrahlten Fluenz $\Phi \approx 0.3$ mJ/cm² als nicht plausibel bewertet.

Diese Ergebnisse wurden mithilfe komplementärer experimenteller und theoretischer Ergebnisse weiterführend diskutiert. Durch den Zusammenschluss mit Beobachtungen der Dynamik im Elektronensystem durch Photoelektronenspektroskopie und aus DFT-Berechnungen abgeleiteten Voraussagen zur Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Phononensystem wurden qualitative Aussagen erarbeitet. So wurde die augenscheinliche Diskrepanz zwischen Abkühlung des Elektronensystems und der Anregung des Phononensystems dadurch begründet, dass durch die verstärkte Kopplung an hochfrequente Phononenmoden ein Nichtgleichgewicht im Phononensystem entsteht. Den Berechnungen von P. Kratzer *et al.* zufolge kann dieses Nichtgleichgewicht mehrere Pikosekunden anhalten [83], was wiederum sowohl die beobachteten langsamen Zeitkonstanten τ_{exc} , als auch die weitestgehende Unabhängigkeit derselben von den untersuchten Messparametern erklärte.

Da aus den dargestellten Beugungsbildern kein direkter Rückschluss auf die Besetzung im Phononensystem möglich ist, wird hier über den Debye-Waller-Effekt nur eine Aussage über die mittlere quadratische Auslenkung getroffen. Ist das Gittersystem in einem Nichtgleichgewichtszustand mit einer erhöhten Besetzung von Phononenmoden hoher Frequenzen, so wird die im Gittersystem befindliche Energie durch die vorgestellte mittlere quadratische Auslenkung im Debye-Modell unterschätzt. Grund hierfür ist der effektive Zusammenhang $\langle u^2 \rangle \propto \omega^{-1}$, wodurch gerade niederfrequente Phononenmoden den wesentlichen Beitrag zum Intensitätseinbruch der Beugungsintensität beitragen.

Wünschenswert wäre hier der direkte Zugang zur transienten Besetzung des Phononensystems. Rückschlüsse auf die Besetzung im Phononensystem aus dem diffusen Beugungsuntergrund konnten beispielsweise durch B. Siwick *et al.* anhand von hochenergetischer Elektronenbeugung in Transmission präsentiert werden [136, 123]. Hierbei wurde neben der kinematischen Beschreibung des Beugungsbildes ausgenutzt, dass die Umverteilung der Beugungsintensität – durch Wechselwirkung mit einem Phonon – symmetriebedingten Auswahlregeln unterliegt. Auf diese Weise konnte aus der diffusen Beugungsintensität entlang verschiedener Hochsymmetrierichtungen die Besetzung verschiedener Phononenmoden- und Zweige bestimmt werden.

Diese Art Auswertung ist bei der Verwendung von tr-RHEED am Materialsystem Pb/Si(111) allerdings kaum zu bewerkstelligen. Hier sind die Einflüsse durch inelastische Wechselwirkungen zu groß, um die elastische Störung einzelner Phononen hiervon trennen zu können. Zusätzlich erschwert wird eine solche Auswertung durch die stark verzerrte Abbildung der Brillouinzo-

nengrenzen und Hochsymmetrieachsen. Insgesamt gestaltete sich schon die experimentelle Auswertung der mittleren quadratischen Auslenkung durch die wenigen verwendbaren Beugungsreflexe der Pb/Si(111)-Filme in den tr-RHEED Beugungsbildern als schwierig. Hier wurde auf eine Linienprofilauswertung einzelner Reflexe zurückgegriffen, anstatt zur Auswertung der mittleren quadratischen Auslenkung das gesamte Beugungsbild zu verwenden (vgl. beispielsweise K. Sokolowski-Tinten *et al.* [134] oder D. Zahn *et al.* [167]). Wird die Beugungsintensität normiert auf die Intensität vor Anregung logarithmisch gegen das Quadrat des Impulsübertrages aufgetragen, so wird durch den Debye-Waller-Faktor nach Gleichung 2.33 eine Ursprungsgerade erwartet. Voraussetzung für diese Ursprungsgerade ist, dass sich das Beugungsbild kinematisch beschreiben lässt und der Intensitätsverlust auf den Debye-Waller-Faktor zurückzuführen ist. Erstere Voraussetzung ist bei der Verwendung von RHEED und den darin auftretenden dynamischen Beugungseffekten sicher verletzt; Zweitere konnte durch die wenigen verfügbaren Beugungsreflexe weder bestätigt noch widerlegt werden.

Insgesamt folgt durch die nicht vernachlässigbaren inelastischen Beugungseffekte, dass quantitative Aussagen über die Elektron-Phonon-Kopplung bei der Untersuchung mit tr-RHEED verhindert werden. Nichtsdestotrotz konnten zusammen mit komplementären Ergebnissen weiterführende qualitative Aussagen getroffen werden, die die häufig eingesetzte Annahmen über die Dauer des initialen Nichtgleichgewichts infrage stellen. Das Nichtgleichgewicht eines der beteiligten Subsysteme kann über die entsprechende Wechselwirkung das Gleichgewicht des anderen Subsystems auch für viele Pikosekunden lang stören.

Neben der initialen Anregung wurde auch die Rückkehr in den Grundzustand betrachtet. Die in das Gittersystem eingetragene Energie wurde im Sinne einer Phononentransmission über die Film-Substrat-Grenzfläche als Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche σ_{TBC} beschrieben. Hier wurde bis hin zu den niedrigsten untersuchten Schichtdicken $\theta_{\text{Pb}} = 4 \text{ ML}$ ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Abkühlzeitkonstanten τ_{rec} und der Schichtdicke θ_{Pb} beobachtet. Aus dieser Proportionalität wurde geschlossen, dass auch bei diesen dünnen Schichten der Wärmetransport Volumeneigenschaften zeigt. Bei Erhöhung der Substrattemperatur T_{Base} wurde eine Verstärkung des Wärmetransports über die Grenzfläche beobachtet, welches durch das Hinzukommen anharmonischer Phononenstreuung erklärt wurde.

Bei der Untersuchung der Fluenzabhängigkeit der Abkühlzeitkonstanten τ_{rec} wurden signifikante Abweichungen zu den zuvor vorgestellten Ergebnissen gefunden. Diese Diskrepanz konnte quantitativ nicht erklärt werden; qualitativ wurde hier als mögliche Ursache die Qualität der Grenzfläche angeführt. Ist die Rauigkeit der Grenzfläche kleiner als die für den Wärmetransport dominante Wellenlänge, werden ausgewählte Phononenmoden mit hoher Wahrscheinlichkeit über die Grenzfläche transmittiert, während die übrigen Phononen im Film verbleiben. Es werden gerade die (hochfrequenten) Phononenmoden senkrecht zur Grenzfläche effizient in das Substrat abgeführt. Für sehr dünne Filme kommt es im Rahmen dieser qualitativen Beschreibung weiter dazu, dass die Repopulation dieser Phononenmoden durch Phonon-Phonon-Wechselwirkung nur sehr langsam ist, was somit zu einem Nichtgleichgewicht im Phononensystem und zu einer deutlich reduzierten Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche führt. Diese Behauptung gepaart mit dem initialen Nichtgleichgewicht in Elektronen- und Phononensystem würde in der Konsequenz dazu führen, dass der wesentliche Energietransfer über hochfrequente Phononenmoden durch den Debye-Waller-Effekt nur stark eingeschränkt beobachtet werden kann. Einmal mehr wächst hier das Interesse an einer transienten Besetzung des Phononensystems.

Die Behauptung der transienten Depopulation von Phononenmoden senkrecht zur Grenzfläche ließe sich durch gezielte Manipulation der Grenzflächen prüfen. Beispielsweise durch die Wahl der terminierenden Templatlage oder durch die zusätzliche Adsorption von Störatomen kann

die Rauigkeit der Filmgrenzflächen derart manipuliert werden, dass der Phononentransport von diffus zu ballistisch umgeschaltet würde. Auf diese Weise könnte das Nichtgleichgewicht im Phononensystem von wenigen Pikosekunden bis mutmaßlich mehreren 10 Pikosekunden verlängert werden.

Laborautomation

Durch den immer weiter steigenden experimentellen Aufwand und die damit steigende Anzahl an Parametern ist eine gute digitale Infrastruktur aus dem Labor nicht mehr wegzudenken. Mithilfe der rasanten Entwicklung in der Sensorik, der Datenerfassung und Datenanalyse öffneten sich in der letzten Zeit viele neue Möglichkeiten zur Messung komplexer Zusammenhänge. Hinzu kommt der generelle Vorstoß zu *Open Source* Anwendungen und zu *Open Data*. Messdaten als fundamentales wissenschaftliches Gut sollen im Rahmen dieser Konzepte gleichbedeutend zu wissenschaftlichen Veröffentlichungen behandelt, veröffentlicht und zitiert werden [23]. Um diesem Anspruch gerecht werden zu können, ist die Umsetzung international etablierter Standards im Labor erforderlich.

In diesem Kapitel geht es daher weitestgehend um die Konzepte zur Laborautomation, die im Rahmen dieser Arbeit teilweise bereits umgesetzt wurden und in der nahen Zukunft große Bedeutung in nachfolgenden Experimenten finden wird. Zunächst geht es in Abschnitt A.1 um die generelle digitale Infrastruktur rund um das Labor. Hier wird ein Überblick über die relevanten Themen und der Grundgedanke für die folgenden Abschnitte formuliert.

In Abschnitt A.2 wird das Konzept eines SCADA Systems (engl. *Supervisory Control and Data Acquisition – SCADA*) zur Kontrolle eines immer wachsenden Labors vorgestellt. Diese Systeme werden bereits in Forschungsanlagen wie dem DESY erfolgreich eingesetzt. Hierbei wird näher auf die spezielle Implementierung durch *Tango-Controls* eingegangen.

Zuletzt wird in Abschnitt A.3 ein Konzept rund um die eigentliche Messung und die so erhaltenen Daten vorgestellt. Hauptziel ist es einen Standard für die im Labor erzeugten Daten zu finden, der unabhängig von der Anzahl der Parameter selbsterklärend und erweiterbar ist.

A.1. Infrastruktur

Die Experimente in ultraschneller Elektronenbeugung stellen hohe Anforderungen an die Hardware eines Labors. Hierbei geht es insbesondere um folgende Themen:

- *dezentrale Datenerfassung*: Durch die Vielzahl der Sensoren und teilweise benötigte Bandbreite ist die Datenaufnahme auf einem einzigen Computer unmöglich.
- *Daten*: Für den Umgang mit Messdaten wurde von einem globalen Konsortium aus Wissenschaftlern und Organisationen die sogenannten *FAIR data principles* formuliert [159]. Daten sollen demnach *Findable, Accessible, Interoperable and Reusable* sein.
- *Datenformat*: Das verwendete Datenformat muss ohne Kenntnis des Labors les- und anzeigbar sein.
- *Datenzugriff*: Die Daten müssen zu Analysezwecken gut zugänglich sein. Diese Aussage zielt hauptsächlich auf die Frage, wie Messdaten persistiert werden.

- *Datensicherheit*: Die Daten müssen zentral abgelegt und automatisch gesichert werden.
- *Skalierbarkeit*: Die Lösungen für alle obigen Probleme müssen es zulassen, dass die für das Experiment notwendige Parameter einfach erweitert werden können.
- *Wartbarkeit*: Die Lösungen müssen Wartbarkeit und Erweiterbarkeit für mehrere Generationen von Wissenschaftlern bieten.
- *Ausfallsicherheit und Stabilität*: Es müssen bestmöglich Ausfallpunkte (engl. *single point of failure*) aufgedeckt und beseitigt werden, um im Bestfall einen fortlaufenden Messbetrieb zu ermöglichen. Hieraus folgt unmittelbar die Forderung nach Redundanz von kritischen Systemen; während beispielsweise Laseranlagen nur kostspielig redundant aufgebaut werden können, ist beispielsweise durch eine dezentrale Datenerfassung das Ausfallrisiko bereits minimiert.

Diese Problematiken werden vor allem im Zuge von Großforschungseinrichtungen mit großer Vorsicht und unter Zuhilfenahme von (Informatik-)Experten behandelt. So wurde ursprünglich in der *European Synchrotron Radiation Facility* unter dem Namen *Tango Controls* ein SCADA System speziell für den wissenschaftlichen Gebrauch entwickelt. Dieses System bietet wissenschaftlichen Anwendern einen einfachen Zugang zu einer skalierbaren Laborinfrastruktur, wie im folgenden Abschnitt [A.2](#) näher beschrieben wird.

Neben der Laborsteuerung betreffen die oben genannten Punkte auch den generellen Umgang mit Messdaten. Um den FAIR Datenprinzipien gerecht zu werden, wird global an entsprechenden Umsetzungen gearbeitet, die dann leicht in der täglichen wissenschaftlichen Arbeit Anwendung finden. Insgesamt implizieren diese Prinzipien die Verwendung von Datenbanken und selbstbeschreibenden Datenformaten. Während die Implementierung einer Datenbankstruktur gründliche Konzeptarbeit erfordert, um die FAIR Prinzipien zu befolgen, gibt es für die Persistierung von Messdaten global anerkannte Datenformate; in Abschnitt [A.3](#) werden Kernpunkte dieser Konzepte ausgearbeitet.

A.2. Konzept – SCADA System

Durch die Vielzahl von verwendeten Sensoren ist systemisch nicht möglich, alle Sensoren und Steuergeräte an einem einzelnen Computersystem anzuschließen und zu bedienen. Vor dem Gesichtspunkt eines einzelnen Ausfallpunktes ist dieser Aufbau ohnehin zu vermeiden. Daher ist also eine (Netzwerk-)Protokoll nötig, womit die Sensorik dezentralisiert und gleichzeitig ein zentraler Zugangspunkt zum System bereitgestellt werden kann.

Im Zuge der Modernisierung von Fertigungsstätten und Großanlagen wie Kraft- oder Schienenstellwerken wurde die gleiche Problematik allerdings aus wirtschaftlichen Antrieben behandelt. Daraus entstanden ist das sogenannte *SCADA* System. In einem solchen System gibt es Datenquellen (z. B. Sensoren) und Stellgrößen (z. B. Ventile), die zentral gesteuert werden sollen.

Innerhalb des Systems gibt es eine zentrale Stelle, die alle Sensoren und Stellgrößen verwaltet. Jeder Sensor ist durch eine beliebig geartete Schnittstelle mit dem Kontrollsystem verbunden und vernetzt. Durch die Informationen der zentralen Stelle lässt sich innerhalb des Netzwerkes von überall eine Verbindung zu jedem Gerät des SCADA Systems aufbauen und gleichzeitig der Zustand des gesamten Systems überwachen. Durch die Architektur des Systems und des verwendeten Protokolls¹ ist es beinahe grenzenlos erweiterbar. So kann ein kleines Labor oder ein Netzwerk von Kraftwerken mit ein und demselben System gesteuert werden.

¹Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Arbeit *CORBA* und *zeromq*

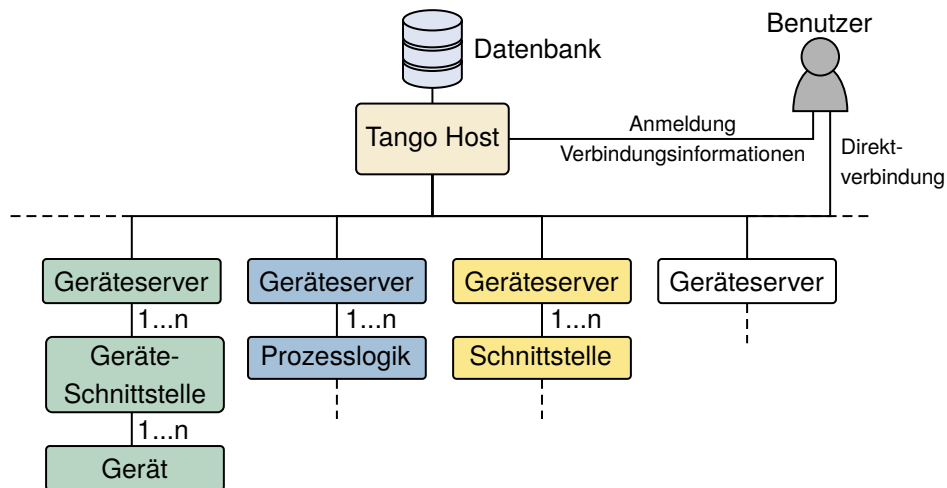


Abb. A.1.: Landschaft des Kontrollsystems. Das Herzstück bildet der Tango Host, der die Verbindung zwischen den Geräteservern, den Benutzern und der Datenbank organisiert. Jeder Geräteserver kann dabei die Verbindung zu einem physischen Gerät (grün dargestellt), zu Prozesslogiken wie beispielsweise Berechnungen (blau) oder zu anderen Applikations-Schnittstellen (engl. *Application Programming Interface* – API) abbilden. Letzteres kann exemplarisch für ein Logging- und Monitoringsystem eingesetzt werden, welches im Alarmfall eine Benachrichtigung beispielsweise per Mail verschickt.

Um dieses komplexe Konstrukt der (experimentellen) Wissenschaft zugänglich zu machen, wurde die Implementierung *Tango Controls* ins Leben gerufen.

A.2.1. Tango Controls

Tango Controls ist eine Implementierung eines SCADA Systems. Die Bibliotheken stehen in verschiedenen Programmiersprachen zur Verfügung und stellen einen Rahmen bereit, um aus einem physischen Gerät einen vernetzbaren Geräteserver (engl. *device server*) zu machen. Weiterhin liefert es eine fertige Architektur einer Datenbank für das SCADA System und verständliche *high-level* Funktionen zur schnellen Entwicklung und Einbindung eigener Sensoren und Stellgrößen. Durch eine wachsende Gemeinschaft an Wissenschaftlern, die solche Geräteserver implementieren, ist ein Großteil üblicher Geräte bereits fertig programmiert und kann sofort eingesetzt werden. Einzige Bedingungen für die Verwendung des Systems sind dabei:

- Datenbankservers,
- Host für das Kontrollsystem (Tango Host).

Abbildung A.1 zeigt die schematische Landschaft des Tango Controls Kontrollsystems. Hier ist der Tango Host die zentrale Anlaufstelle des Kontrollsystems. Er verarbeitet den Zugriff auf die Datenbank und steuert die Kommunikation im Kontrollsystem. Dabei sind sowohl auf Anwenderseite als auch seitens des Geräteservers keine Kenntnis über die Beschaffenheit der Datenbank notwendig. Einzig der Tango Host muss bekannt sein.

Soll nun beispielsweise ein Sensor in dieses Kontrollsystem integriert werden, wird ein Geräteserver benötigt, der beispielsweise über eine Netzwerkverbindung beim Tango Host registriert werden kann. Ein Geräteserver kann dabei neben der Abstrahierung eines physischen

Gerätes auch verwendet werden, um externe Schnittstellen oder Funktionen dem Kontrollsystem zur Verfügung zu stellen. Einige Beispiele hierfür sind im folgenden Abschnitt aufgeführt.

A.2.2. Geräteserver

In Tango Controls bildet der sogenannte Geräteserver die Schnittstelle zwischen Gerät und dem Kontrollsystem. In diesem wird die Verbindung zum Gerät und die eigentliche Befehlsverarbeitung implementiert. Der Geräteserver reguliert dabei den Zugriff auf die bereitgestellten Daten oder Funktionen. Diese Architektur verbietet dabei die Annahme, wie viele Benutzer (engl. *Clients*) gleichzeitig mit einem Geräteserver kommunizieren wollen. Im Wesentlichen wird hierüber der Gerätetreiber dem Kontrollsystem zur Verfügung gestellt.

Tango Controls forciert dabei weitere Praktiken, die für den Einsatz einer Vielzahl an Geräten erforderlich sind. So ist eine Anforderung, dass der Geräteserver zu jeder Zeit einen Zustand besitzt, der den Zustand des (physischen) Gerätes widerspiegelt. Außerdem muss der Geräteserver auf Anfragen jederzeit antworten können, auch wenn das physische Gerät zu dem Zeitpunkt die Anfrage nicht verarbeiten kann.

Möchte sich ein Nutzer zur Überwachung mit einem bestimmten Geräteserver verbinden, so fragt er die Verbindungsdetails beim Tango Host an. Dieser gibt die notwendigen Informationen aus der Datenbank zurück und ermöglicht die direkte Verbindung. Alle weiteren Zugriffe steuert der Geräteserver selbst. So können Funktionen in Abhängigkeit des aktuellen Zustands des Geräteservers erlaubt oder verboten sein.

Neben der Implementierung von physischen Geräten über einen Geräteserver können auch Funktionen oder Schnittstellen über einen Geräteserver bereitgestellt werden. Dies kann beispielsweise ein Computersystem für dedizierte Berechnungen oder Simulationen sein, welches durch einen Geräteserver dem Kontrollsystem zur Verfügung gestellt wird. Denkbar sind auch Schnittstellen zu anderen Systemen wie beispielsweise der Versionskontrolle, Testsystemen oder Funktionalitäten zur Berichterstattung. Als Beispiel hierfür werde im Folgenden eine Lösung zur Überwachung des Kontrollsystems vorgestellt.

A.2.3. Überwachung und Logging

Durch die zentrale Verwaltung aller Geräteserver können innerhalb des Tango Controls Systems Protokollierungen und Überwachungslösungen eingebunden werden. Hierfür gibt es, aus der Gemeinschaft kommend, fertige Bibliotheken mit großem Funktionsumfang zur freien Verfügung.

Funktionell wird ein Geräteserver gestartet, der sich als Client auf allen im Kontrollsystem befindlichen Geräteservern anmeldet und den Zustand dieser in regelmäßigen Abständen abfragt. Wechselt ein Geräteserver in einen Fehlerzustand, wie z. B. *ERROR* oder *FATAL*, kann die Überwachung Alarm schlagen. Über Kommunikationskanäle wie E-Mail oder ähnliches wird über den Ausfall informiert. Analog dazu kann ein entsprechender Logging-Geräteserver die Vorgänge dokumentieren bzw. sogar direkt in der zentralen Datenbank ablegen. In diesem Sinne ist ein solcher Geräteserver kein physisches Gerät mehr, sondern stellt zusätzliche Funktionalitäten dem Kontrollsystem zur Verfügung.

Weiterführend kann ein solcher Überwachungs-Geräteserver durch eine sinnvolle Abstufung des Fehlergrades sogar während einer Messreihe die Informationen liefern, ob die Messung weitergeführt werden kann. Fällt zum Beispiel während der Messung der Temperatursensor des Labors aus, können an dieser Stelle fehlende Werte (engl. *missing values*, typischerweise *NaN* oder *NULL*) in der Messdatei persistiert werden, ohne dass die eigentliche Messung davon schwerwiegend beeinträchtigt wäre. Fällt hingegen eine wesentliche Stell- oder Messgröße aus,

in dieser Arbeit beispielsweise die Steuerung der Verzögerungsstrecke, so ist eine Messreihe (hier gegen die Verzögerungszeit Δt) nicht mehr möglich und muss abgebrochen werden. Der Geräteserver, der die Messfunktionalitäten abbildet, kann entsprechend durch Kommunikation innerhalb des Kontrollsystems weitreichende Informationen über den Zustand des gesamten Systems verarbeiten und während der Messung berücksichtigen.

A.2.4. Verfügbarkeit des Kontrollsystems

Durch die Charakteristik eines zentralen Knotenpunktes, der die Kommunikation im Kontrollsystem übernimmt, stellt sich die Frage nach der Ausfallsicherheit des Systems. Fällt der Tango Host aus, ist prinzipiell keine Kommunikation mehr innerhalb des Systems möglich². Diesem Problem begegnet die Implementierung durch Tango Controls damit, dass das Kontrollsystem auch mehr als einen Tango Host haben kann. Typischerweise genügt hier ein zweiter Host, der im Falle eines Ausfalls als Ausweichmöglichkeit (engl. *fallback*) genutzt wird. Dieses Schema wird beispielsweise auch für die Verwendung des Internets verwendet; die Verbindungspunkte ins Internet kennen typischerweise zwei *Domain-Name-System Server – DNS-Server*, die für die Namensauflösung des World Wide Webs zuständig sind. Im Fehlerfall wird auf den zweiten Host ausgewichen, bis der Defekt behoben werden kann.

Weiterer Ausfallpunkt ist die zentrale Datenbank. Grundsätzlich ist es nicht erforderlich, dass Datenbank und Host auf ein und demselben physischen Gerät verwendet werden. Durch die Trennung von Host und Datenbankserver kann bereits das Ausfallrisiko, möglicherweise auf Kosten von Performance, minimiert werden. Da die Verfügbarkeit und Ausfallsicherheit von Datenbanken auch ein kommerzielles Problem ist, gibt es hierfür eine Vielzahl an Lösungen. Es ist bei den meisten Implementierungen von Datenbanken wie z. B. *MySQL* möglich, die Datenbank automatisch auf einen weiteren Server zu replizieren. So kann auch hier im Fehlerfall das System weiter betrieben werden.

Zuletzt sei auf die Notwendigkeit einer Netzwerkverbindung hingewiesen. Da das Kontrollsystem typischerweise an einem Standort, meistens sogar in einem Raum, lokalisiert ist, spielt die Verfügbarkeit der Netzwerkverbindung nur eine untergeordnete Rolle. Grundsätzlich ist es mit Tango Controls aber auch möglich, sogar länderübergreifende Kontrollsysteme aufzubauen. In einem solchen Anwendungsfall ist eine entsprechende Hardware mit redundanter Netzwerkverbindung einzusetzen. Voraussetzung hierfür ist natürlich, dass die Standorte über mehr als einen Internet- bzw. *Wide Area Network*-Anschluss verfügen.

A.3. Konzept Mess-Software

Neben dem Kontrollsystem an sich wird noch ein Programm benötigt, welches schlussendlich die Kontrolle der Stellgrößen und Aufnahme der Messgrößen übernimmt. Damit eine solche Software nachhaltig genutzt werden kann, sollten grundlegende Konzepte der Softwareentwicklung berücksichtigt werden. Es bietet sich daher an, große Teile der Mess-Software in dem zuvor beschriebenen Kontrollsystem als Geräteserver einzubetten. Dabei ist weiterhin dem *Open Science* Gedanken zu folgen: Das Programm sollte selbsterklärend und wiederverwendbar sein. Im Hinblick hierauf ist es erstrebenswert, die verwendeten Programme zu veröffentlichen; sowohl

²Genauer ist hier eine neue Anmeldung eines Geräteservers oder das neue Verbinden zu einem unbekanntem Gerät nicht mehr möglich. Bestehende Server-Client-Verbindungen sollten bestehen bleiben können, sofern der Ausfall des Hosts nicht durch einen gesamtheitlichen Netzwerkausfall verursacht wurde. Allerdings werden keine Informationen mehr in der zentralen Datenbank abgelegt.

die Programme zur Auswertung von Messdaten, als auch die Programme zur Erzeugung von Messdaten.

A.3.1. Schichtenarchitektur

Häufige Verwendung in der Softwareentwicklung findet die sogenannte Schichtenarchitektur, deren grundlegendes Ziel es ist, das Programm in voneinander unabhängige Schichten zu zerteilen. Die jeweiligen Schichten sind für explizite Aspekte des Programmes zuständig:

- *Persistenz*: Die Persistenz-Schicht ist für die Wechselwirkung mit Daten zuständig. Die Aufgabe besteht ausschließlich darin, Daten von beliebiger Stelle auszulesen oder zu schreiben. Explizites Beispiel wäre die Implementierung einer Persistenzklasse, die Daten aus dem Tango-Kontrollsystem ausliest, idealerweise ein Geräteserver. Hierin würden die entsprechenden Schnittstellenbefehle des Tango-Kontrollsystems aufgerufen werden.
- *Logik*: In der Logik-Schicht werden die Daten verarbeitet, zusammengefasst, oder zur Darstellung aufbereitet. Diese Schicht erfüllt die explizite Anforderung an das Programm, beispielsweise die Erzeugung einer Messreihe. Durch Nutzer- oder Konfigurationseingaben sammelt die Logik-Schicht Daten aus der Persistenz, führt diese zusammen und gibt sie zurück an die Persistenz-Schicht, die schlussendlich die Messdatei erzeugt. Je nach benötigter Logik bietet sich auch hier an, Funktionalitäten über einen Geräteserver zu implementieren.
- *Präsentation*: In dieser Schicht geht es ausschließlich um die Anzeige von Ergebnissen der Logik-Schicht und die Verwaltung von Benutzereingaben. Mit letzteren werden die Funktionen der Logik-Schicht aufgerufen. Implizit geht mit dieser Definition einher, dass die Präsentationsschicht keine direkte Verbindung zur Persistenz hat.

Durch diese Trennung der einzelnen Schichten ist es möglich, komplexe Anwendungen sinnvoll zu gliedern und ermöglicht so auch eine gemeinschaftliche Entwicklung. Die explizite Trennung in Aufgabenbereiche erlaubt außerdem die Implementierung von automatischen Tests (beispielsweise *unit tests* oder *integration tests*), sodass eine zuverlässige Weiterentwicklung der Software auch über Generationen hinweg ermöglicht wird. Die Architektur erlaubt darüber hinaus beliebige modulare Erweiterungen, sodass einzelne Komponenten übergreifend wiederverwendet werden können. Zusammen mit einer Versionsverwaltung wie *git* kann auf diese Weise zukunftsorientierte Laborsoftware entwickelt werden.

Der Großteil der Persistenz-Schicht wird mit dem zuvor beschriebenen Tango-Kontrollsystem bereits abgedeckt. Außerdem sind bereits viele Logiken, wie die Serienaufnahme von einzelnen Parametern, und auch Präsentationsmöglichkeiten, wie etwa grafische Live-Darstellung von Parametern, direkt in Tango Controls verfügbar. Alternativ werden weitere Module unter Open-Source-Lizenzen veröffentlicht und können frei genutzt werden. Als verbleibender wesentlicher Aspekt des Messprogramms ist das Zusammenführen aller Messdaten in eine Messdatei zu nennen.

A.3.2. Persistenz von Messdaten

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Messdaten zu speichern. Historisch wird hierfür die Serialisierung in eine Datei gewählt. Je nachdem wie die Messdaten beschaffen sind, ist aber die Verwendung einer Datenbank vorzuziehen.

Im Falle der Experimente dieser Arbeit ist die wesentliche Information das Beugungsbild. Standarddatenbanken wie *MySQL* sind für das Speichern von Bilddateien allerdings nicht optimiert. Identifiziert und zur Auswertung ausgewählt werden die Beugungsbilder allerdings durch Parameter wie Identifikationsnummer, Materialsystem, Einfallswinkel, Elektronenenergie oder ähnlichem, die sich hervorragend in Datenbanken speichern lassen. Im Hinblick auf die FAIR Datenprinzipien und die eingangs erwähnten Bestrebung zu *Open Data* führt dies zu folgendem Konzept:

- Jede Messung wird vollständig in einer selbstbeschreibenden Messdatei serialisiert. Die Datei alleine muss ausreichen, um die Messung nachvollziehen zu können (auch bekannt als *single point of truth*).
- Auf Grundlage dieser Messdateien werden die (Meta-)Informationen in einer Datenbank persistiert, die den Zugriff auf alle Messungen durch alle Parameter vereinfacht. Die Messdatei oder optional das Beugungsbild wird beispielsweise über einen Dateipfad referenziert.

Jede Messung besteht aus einer Serie von Beugungsbildern, wobei jedes Beugungsbild wurde unter bestimmten Rahmenbedingungen aufgenommen. Diese Metainformationen werden der Messdatei angehängen. Abbildung A.2 zeigt einen Ausschnitt aus dem sogenannten *Entity-Relationship-Diagramm* (seltener auch Fachklassendiagramm genannt) für das Datenmodell einer zeitaufgelösten Beugungs-Messserie. Über solche Diagramme wird die Relation von einzelnen Attributen zu Objekten erklärt. Aus Gründen der Wiederverwendbarkeit sind die Klassen (fett) und Attribute englisch bezeichnet und folgen der Notierung³ nach dem *Unified Modeling Language – UML Standard* [72]. In dem gezeigten Beispiel werden die Klassen (bzw. Entitäten) *Series*, *Sample*, *Author*, *Image* und die davon abstammende Unterklasse *Diffractionpattern* skizziert. Demnach wird gefordert, dass eine (Mess-)Serie mindestens einen Autor und ein Datum benötigt. Die Serie kann mehrere Dimensionen (bzw. Stellgrößen) haben und besteht aus einer entsprechenden Anzahl an Beugungsbildern. Jedes Beugungsbild wiederum enthält mindestens die Attribute der vererbenden Klasse *Image* und die Attribute Autor und Probe. Ein Autor wird hier beispielsweise durch eine Identifikationsnummer *ID*, seinen Vor- und Nachnamen und optional seine Mailadresse beschrieben. Er kann über die Autoren-ID jeweils in Beugungsbildern oder Serien referenziert werden. Analog dazu wird auch eine Probe mindestens mit einer ID identifiziert und enthält hier zusätzlich Informationen über das Substrat und ein (Präparations-)Datum bzw. Zeitstempel. Ein Beugungsbild für sich genommen kann Teil von keiner oder mehreren Serien sein.

Auf diese Weise können die benötigten Daten in klar definierte Relationen gesetzt werden. Damit bildet ein solches Diagramm die Entwicklungsgrundlage für den Aufbau einer Datei-beziehungswise Datenbankstruktur. Falls nicht bereits vorhanden, kann hierüber definiert werden, welche Informationen in einer Messdatei enthalten sein müssen, um alle Beziehungen aus der Datei wieder herstellen zu können.

Wird die Prämisse gewählt, dass man sich ausschließlich auf die Dateien im Dateisystem verlässt und die Datenbank ein reines Hilfsmittel ist, muss sichergestellt werden, dass alle Änderungen an der Messdatei regelmäßig geprüft und in die Datenbank übertragen wird. Ein solcher Schritt ist durch geplante systemische Vorgänge automatisierbar.

³Für eine bessere Klarheit des Diagramms wurden referenzierte Klassen als Attribute mit aufgenommen. Das ist grundsätzlich zulässig, aber nicht notwendig.

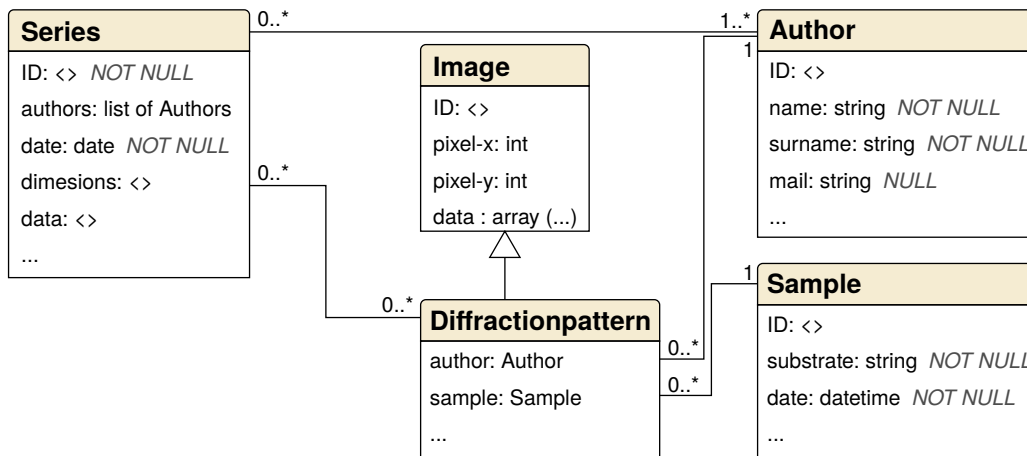


Abb. A.2.: Ausschnitt des Entity-Relationship-Diagramms für ein Messprogramm zur Aufnahme von Beugungsbildserien. Die Klassen bestehen jeweils aus Attributen verschiedener Datentypen, wie beispielsweise *Integer* – *int*, und haben Beziehungen zu anderen Klassen. Daher wird dieses Diagramm auch *Entity-Relationship Diagram* genannt. Die Verbindungslinien geben dabei die Zusammenhänge an und werden wenigstens mit der *Multiplizität* annotiert; 1..* bedeutet also, dass die Klasse mindestens eine und maximal unbegrenzt viele Relationen haben kann.

A.3.3. Datenformat – der NetCDF Standard

Zur Serialisierung des Beugungsbildes und den dazugehörigen Metainformationen bietet sich der *Network Common Data Form – NetCDF* Standard an (Dateiendung *.nc). Die zugehörigen Bibliotheken ermöglichen das plattformunabhängigen Speichern und Auslesen komplexer, wissenschaftlicher Daten. Das Format ist dabei selbstbeschreibend und benötigt keine Kenntnis der Codierung oder der Anzahl der gespeicherten Parameter⁴. So können beinahe beliebig komplexe, multidimensionale Daten erfasst werden; die Messdaten werden anhand von Koordinaten indiziert und durch Attribute beschrieben. Bei Bedarf können über die Attribute auch versionierte Datenpunkte realisiert werden. Anhand der in der Datei hinterlegten Koordinaten ist es möglich, eine gesamte Serie oder Datenschnitte über mehrere Dateien hinweg auszuwählen und weiterzuverarbeiten.

Das Format wird aktuell aktiv weiterentwickelt, um auch neuartige Speicher- und Zugriffsmethoden wie die Datenablage in Cloud-Speichern effektiv abzubilden⁵. Die Persistierung von Messdaten im NetCDF Format hat sich vor allem in Geowissenschaften global etabliert und erhält immer weiter Einzug in übrigen datenbasierten Wissenschaften. Seit der Version NetCDF 4 baut das Format auf dem *Hierarchical Data Format Version 5 – HDF5* (Dateiendung *.hdf5) auf, womit auch innerhalb einer Messdatei Daten beliebig gruppiert abgelegt werden können. Beide Dateiformate sind vollumfänglich dokumentiert [149, 151] und werden jeweils nach eigener Aussage der Anbieter global in einem weiten wissenschaftlichen Kontext verwendet.

Zusätzlich können eine Vielzahl von Analyse-Bibliotheken wie beispielsweise *x-array* nativ

⁴Das Dateiformat der zugrunde liegenden RHEED Daten dieser Arbeit lässt sich nur mit Kenntnis dieser beiden Punkte lesen. Zum Stand der Einreichung dieser Arbeit wurde das eingesetzte Messprogramm durch eine Neuentwicklung unter Berücksichtigung der Punkte dieses Kapitels abgelöst. Die Neuentwicklung verwendet das HDF5-Dateiformat. Eine Migration der Daten ist grundsätzlich möglich.

⁵Zum Stand dieser Arbeit ist die NetCDF Version 4.8.0 veröffentlicht [151].

mit dem Datenformat umgehen und sind bereits bezüglich Arbeitsspeichernutzung und Festplattenzugriff stark optimiert [162]. So ist auch die Verarbeitung von Datenmengen \gg 100 GB grundsätzlich möglich.

A.3.4. Einschub Datensicherung und Ausfallsicherheit

Während der Messung wird eine Messdatei optional im lokalen Dateisystem des Messrechners oder auf einem Datei-Server angelegt. Damit im äußersten Fall keine Daten verloren gehen, wird eine lokale Messdatei unmittelbar auf einen Datei-Server gespiegelt. Dieser verfügt über mehrere Sicherheitsvorrichtungen, um Datenverlust vorzubeugen:

- Redundante Netzwerkverbindungen um eine hohe Verfügbarkeit des Servers zu gewährleisten.
- Festplatten im *RAID*-Verbund (Redundant Array of Independent Disks) zum Schutz vor Ausfall einzelner Datenträger.
- Tägliche Sicherung der Daten an einen entfernten Ort (Tivoli, Export auf Magnetbänder oder Ähnliches).

Auf diese Weise kann kurz- und langfristig einem Verlust von Messdaten vorgebeugt werden.

Wie oben bereits angedeutet ist die Findbarkeit von Messdaten auf dem Dateisystem in der Regel nicht performant. Zur Umgehung können die Dateien indiziert werden, oder optional ein Abbild der Metainformationen in einer Datenbank angelegt werden. Das Sichern einer SQL-Datenbank ist dabei automatisiert und in kurzen Zeitabständen möglich. Diese Sicherungen können wieder im Dateisystem abgelegt werden, analog zu oben gesichert und verfügbar gemacht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Adler, S. Rachel, M. Laubach, J. Maklar, A. Fleszar, J. Schäfer, and R. Claessen, *Correlation-Driven Charge Order in a Frustrated Two-Dimensional Atom Lattice*, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 086401 (2019).
- [2] G. M. A.I. Golovashkin, *Optical Properties of Lead in the Visible and Infrared Spectral Ranges*, *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **26**, 881-887 (1968).
- [3] P. B. Allen, *Empirical electron-phonon λ values from resistivity of cubic metallic elements*, *Phys. Rev. B* **36**, 2920–2923 (1987).
- [4] P. B. Allen, *Theory of thermal relaxation of electrons in metals*, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1460–1463 (1987).
- [5] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel’Man, *Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses*, *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **39**, 375-377 (1974).
- [6] A. Ashkin, G. Mourou, and D. Strickland, *Press release: The Nobel Prize in Physics 2018*, The Royal Swedish Academy of Sciences (2018).
- [7] D. E. Aspnes and A. 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* **27**, 985–1009 (1983).
- [8] D. S. Badali and R. J. Dwayne Miller, *Robust reconstruction of time-resolved diffraction from ultrafast streak cameras*, *Structural Dynamics* **4**, 054302 (2017).
- [9] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Theory of superconductivity*, *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957).
- [10] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Press release: The Nobel Prize in Physics 1972*, The Royal Swedish Academy of Sciences (1972).
- [11] R. F. Barnes, M. G. Lagally, and M. B. Webb, *Multiphonon Scattering of Low-Energy Electrons*, *Phys. Rev.* **171**, 627–633 (1968).
- [12] T. Beechem, J. C. Duda, P. E. Hopkins, and P. M. Norris, *Contribution of optical phonons to thermal boundary conductance*, *Applied Physics Letters* **97**, 061907 (2010).
- [13] W. Bludau, A. Onton, and W. Heinke, *Temperature dependence of the band gap of silicon*, *Journal of Applied Physics* **45**, 1846-1848 (1974).
- [14] T. Bootsma and T. Hibma, *A strain-relieve transition in epitaxial growth of metals on Si(111)(7 × 7)*, *Journal of Crystal Growth* **127**, 678-681 (1993).

- [15] S. Bose, *Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese*, *Zeitschrift für Physik* **26**, 178-181 (1924).
- [16] C. Bostedt, S. Boutet, D. M. Fritz, Z. Huang, H. J. Lee, H. T. Lemke, A. Robert, W. F. Schlotter, J. J. Turner, and G. J. Williams, *Linac coherent light source: The first five years*, *Rev. Mod. Phys.* **88**, 015007 (2016).
- [17] L. Bouzidi, S. S. Narine, K. G. Stefanov, and A. J. Slavin, *High-stability quartz-crystal microbalance for investigations in surface science*, *Review of Scientific Instruments* **74**, 3039-3044 (2003).
- [18] I. Brihuega, O. Custance, R. Pérez, and J. M. Gómez-Rodríguez, *Intrinsic Character of the (3×3) to $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Phase Transition in Pb/Si(111)*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 046101 (2005).
- [19] I. Brihuega, O. Custance, M. M. Ugeda, and J. M. Gómez-Rodríguez, *Defects in the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \Leftrightarrow (3 \times 3)$ phase transition in the Pb/Si(111) system*, *Phys. Rev. B* **75**, 155411 (2007).
- [20] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors*, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2172-2175 (1990).
- [21] F. Bäuerle, W. Mönch, and M. Henzler, *Correlation of electronic surface properties and surface structure on cleaved silicon surfaces*, *Journal of Applied Physics* **43**, 3917-3919 (1972).
- [22] T.-L. Chan, C. Z. Wang, M. Hupalo, M. C. Tringides, and K. M. Ho, *Quantum Size Effect on the Diffusion Barriers and Growth Morphology of Pb/Si(111)*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226102 (2006).
- [23] H. Cousijn, A. Kenall, E. Ganley, M. Harrison, D. Kernohan, T. Lemberger, F. Murphy, P. Polischuk, S. Taylor, M. Martone, and T. Clark, *A data citation roadmap for scientific publishers*, *Scientific Data* **5**, 180259 (2018).
- [24] P. Czoschke, H. Hong, L. Basile, and T.-C. Chiang, *Quantum size effects in the surface energy of Pb/Si(111) film nanostructures studied by surface x-ray diffraction and model calculations*, *Phys. Rev. B* **72**, 075402 (2005).
- [25] T. J. Davis, D. Janoschka, P. Dreher, B. Frank, F.-J. M. zu Heringdorf, and H. Giessen, *Ultrafast vector imaging of plasmonic skyrmion dynamics with deep subwavelength resolution*, *Science* **368**, eaba6415 (2020).
- [26] L. de Broglie, *The reinterpretation of wave mechanics*, *Foundations of Physics* **1**, 5-15 (1970).
- [27] P. Debye, *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung*, *Annalen der Physik* **348**, 49-92 (1913).
- [28] P. Derlet, A. Smith, and Y. Horio, *Geometrical correction to plasmon effects in energy-filtered RHEED spectra*, *Surface Science* **393**, 85-94 (1997).

- [29] P. D. Desai, *Thermodynamic Properties of Iron and Silicon*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **15**, 967-983 (1986).
- [30] J. C. Duda, T. E. Beechem, J. L. Smoyer, P. M. Norris, and P. E. Hopkins, *Role of dispersion on phononic thermal boundary conductance*, *Journal of Applied Physics* **108**, 073515 (2010).
- [31] R. C. Dynes and J. M. Rowell, *Influence of electrons-per-atom ratio and phonon frequencies on the superconducting transition temperature of lead alloys*, *Phys. Rev. B* **11**, 1884–1894 (1975).
- [32] J. Eisenstein, *Superconducting elements*, *Rev. Mod. Phys.* **26**, 277–291 (1954).
- [33] H. E. Elsayed-Ali, *Surface debye temperature measurement with reflection high-energy electron diffraction*, *Journal of Applied Physics* **79**, 6853-6857 (1996).
- [34] H. E. Elsayed-Ali and G. A. Mourou, *Picosecond reflection high-energy electron diffraction*, *Applied Physics Letters* **52**, 103-104 (1988).
- [35] D. Eom, S. Qin, M.-Y. Chou, and C. K. Shih, *Persistent Superconductivity in Ultrathin Pb Films: A Scanning Tunneling Spectroscopy Study*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027005 (2006).
- [36] A. G. Every and W. Sachse, *Determination of the elastic constants of anisotropic solids from acoustic-wave group-velocity measurements*, *Phys. Rev. B* **42**, 8196–8205 (1990).
- [37] P. Flubacher, A. J. Leadbetter, and J. A. Morrison, *The Heat Capacity of Pure Silicon and Germanium and Properties of Their Vibrational Frequency Spectra*, *Philosophical Magazine* **4**, 273–294 (1959).
- [38] F. C. Frank, J. H. van der Merwe, and N. F. Mott, *One-dimensional dislocations. I. Static theory*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **198**, 205-216 (1949).
- [39] H. Fröhlich, *On the theory of superconductivity: the one-dimensional case*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **223**, 296-305 (1954).
- [40] T. Frigge, *Ultraschnelle strukturelle Nichtgleichgewichtsdynamik des optisch angeregten Si(111)(8 × 2) → (4 × 1)-In Phasenübergangs*, *Dissertation, Universität Duisburg-Essen*, Jul 2016.
- [41] T. Frigge, B. Hafke, T. Witte, B. Krenzer, C. Streubühr, A. Samad Syed, V. Mikšić Trontl, I. Avigo, P. Zhou, M. Ligges, D. von der Linde, U. Bovensiepen, M. Horn-von Hoegen, S. Wippermann, A. Lücke, S. Sanna, U. Gerstmann, and W. G. Schmidt, *Optically excited structural transition in atomic wires on surfaces at the quantum limit*, *Nature* **544**, 207-211 (2017).
- [42] T. Fritz and F. Sojka, *LEEDCal - Enhance your LEED analysis*, *Fritz & Sojka GbR* (2013).
- [43] E. Ganz, H. Ing-Shouh, X. Fulin, S. K. Theiss, and J. Golovchenko, *Growth and morphology of Pb on Si(111)*, *Surface Science* **257**, 259-273 (1991).

- [44] G. Giuliani and G. Vignale, *Quantum Theory of the Electron Liquid*, Cambridge University Press, 2005.
- [45] A. Golombek, L. Breuer, L. Danzig, P. Kucharczyk, M. Schleberger, K. Sokolowski-Tinten, and A. Wucher, *Generation of ultrashort keV Ar⁺ ion pulses via femtosecond laser photoionization*, *New Journal of Physics* **23**, 033023 (2021).
- [46] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, editors, *Germanium, Tin and Lead*, Kapitel **10**, 367–405, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2. Auflage, 1997.
- [47] G. Grimvall, *The electron-phonon interaction in normal metals*, *Physica Scripta* **14**, 63–78 (1976).
- [48] R. Gross, A. Marx, D. Einzel, and S. Geprägs, *Festkörperphysik: Aufgaben und Lösungen*, De Gruyter, 2018, ISBN 978-3-11-056613-0.
- [49] Y. Guo, Y.-F. Zhang, X.-Y. Bao, T.-Z. Han, Z. Tang, L.-X. Zhang, W.-G. Zhu, E. G. Wang, Q. Niu, Z. Q. Qiu, J.-F. Jia, Z.-X. Zhao, and Q.-K. Xue, *Superconductivity Modulated by Quantum Size Effects*, *Science* **306**, 1915-1917 (2004).
- [50] J. Gustafson, M. Shipilin, C. Zhang, A. Stierle, U. Hejral, U. Ruett, O. Gutowski, P.-A. Carlsson, M. Skoglundh, and E. Lundgren, *High-energy surface x-ray diffraction for fast surface structure determination*, *Science* **343**, 758-761 (2014).
- [51] M. G. L. Gustafsson, *Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy*, *Journal of Microscopy* **198**, 82-87 (2000).
- [52] B. Hafke, *Untersuchung und Manipulation der Dynamik des Soliton-induzierten Ordnungs-Unordnungs-Übergangs im Si(553)-Au Atomdrahtsystem*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Nov 2019.
- [53] B. Hafke, T. Witte, C. Brand, T. Duden, and M. Horn-von Hoegen, *Pulsed electron gun for electron diffraction at surfaces with femtosecond temporal resolution and high coherence length*, *Review of Scientific Instruments* **90**, 045119 (2019).
- [54] P. Hahn, J. Clabes, and M. Henzler, *LEED-investigations and work-function measurements of the first stages of epitaxy of tungsten on tungsten (110)*, *Journal of Applied Physics* **51**, 2079-2084 (1980).
- [55] D. Haneman, *Surface Structures and Properties of Diamond-Structure Semiconductors*, *Phys. Rev.* **121**, 1093–1100 (1961).
- [56] A. Hanisch-Blicharski, V. Tinnemann, S. Wall, F. Thiemann, T. Groven, J. Fortmann, M. Tajik, C. Brand, B.-O. Frost, A. von Hoegen, and M. H.-v. Hoegen, *Violation of Boltzmann Equipartition Theorem in Angular Phonon Phase Space Slows down Nanoscale Heat Transfer in Ultrathin Heterofilms*, *Nano Letters* **21**, 7145-7151 (2021).
- [57] K. Hardy, F. Parker, and J. Walker, *A better approximation to the Debye-Waller factor*, *Nuclear Instruments and Methods* **86**, 171 - 172 (1970).
- [58] H. Hattab, *Hochauflösende Elektronenbeugung zur Heteroepitaxie von Graphen, Ir (111) und C 60, Bi (111), Si (001) : Wachstum, Morphologie und Verspannungszustand*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2012.

- [59] K. Heinz, *Geometrical and chemical restructuring of clean metal surfaces as retrieved by lead*, *Surface Science* **299-300**, 433-446 (1994).
- [60] W. Heisenberg, *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik*, *Zeitschrift für Physik* **43**, 172-198 (1927).
- [61] G. Held, *Low-Energy Electron Diffraction: Crystallography of Surfaces and Interfaces*, Kapitel **20**, 625–642, John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [62] I. Henins, *Precision Density Measurement of Silicon*, *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry* **68A**, 529-533 (1964).
- [63] M. Henzler, *Quantitative evaluation of random distributed steps at interfaces and surfaces*, *Surface Science* **73**, 240-251 (1978).
- [64] D. R. Heslinga, H. H. Weitering, D. P. van der Werf, T. M. Klapwijk, and T. Hibma, *Atomic-structure-dependent Schottky barrier at epitaxial Pb/Si(111) interfaces*, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1589–1592 (1990).
- [65] P. Hofmann, I. Y. Sklyadneva, E. D. L. Rienks, and E. V. Chulkov, *Electron–phonon coupling at surfaces and interfaces*, *New Journal of Physics* **11**, 125005 (2009).
- [66] H. Hong, C.-M. Wei, M. Y. Chou, Z. Wu, L. Basile, H. Chen, M. Holt, and T.-C. Chiang, *Alternating Layer and Island Growth of Pb on Si by Spontaneous Quantum Phase Separation*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 076104 (2003).
- [67] P. E. Hopkins, J. C. Duda, and P. M. Norris, *Anharmonic phonon interactions at interfaces and contributions to thermal boundary conductance*, *Journal of Heat Transfer* **133**, 062401 (2011).
- [68] M. Horn-von Hoegen and M. Henzler, *Lattice matching periodic interfacial dislocation network in surfactant-mediated growth of ge on si(111)*, *physica status solidi (a)* **146**, 337-352 (1994).
- [69] M. A. V. Hove, *Surface crystallography with low-energy electron diffraction*, *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences* **442**, 61–72 (1993).
- [70] M. Hupalo and M. C. Tringides, *Correlation between height selection and electronic structure of the uniform height Pb/Si(111) islands*, *Phys. Rev. B* **65**, 115406 (2002).
- [71] A. Ichimiya and P. I. Cohen, *Reflection High-Energy Electron Diffraction*, Cambridge University Press, 2004.
- [72] International Organization for Standardization, *Object Management Group Unified Modeling Language (OMG UML)*, ISO/IEC 19505-1:2012 (2017).
- [73] M. Jałochowski and E. Bauer, *Quantum size and surface effects in the electrical resistivity and high-energy electron reflectivity of ultrathin lead films*, *Phys. Rev. B* **38**, 5272–5280 (1988).
- [74] M. Jałochowski, M. Hoffmann, and E. Bauer, *Pb layer-by-layer growth at very low temperatures*, *Phys. Rev. B* **51**, 7231–7238 (1995).

- [75] A. Janzen, B. Krenzer, O. Heinz, P. Zhou, D. Thien, A. Hanisch, F.-J. Meyer zu Heringdorf, D. von der Linde, and M. Horn von Hoegen, *A pulsed electron gun for ultrafast electron diffraction at surfaces*, *Review of Scientific Instruments* **78**, 013906 (2007).
- [76] J. E. Jones and S. Chapman, *On the determination of molecular fields. –II. From the equation of state of a gas*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **106**, 463-477 (1924).
- [77] T. Kampen and W. Mönch, *Lead contacts on Si(111):H-1 × 1 surfaces*, *Surface Science* **331-333**, 490-495 (1995).
- [78] I. M. Khalitnikov, –, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **22**, 687 (1952), Originale Arbeit ist nicht digital verfügbar, hier als originale Arbeit referenziert.
- [79] P. S. Kirchmann, L. Rettig, X. Zubizarreta, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, and U. Bovensiepen, *Quasiparticle lifetimes in metallic quantum-well nanostructures*, *Nature Physics* **6**, 782-785 (2010).
- [80] P. S. Kirchmann, M. Wolf, J. H. Dil, K. Horn, and U. Bovensiepen, *Quantum size effects in Pb/Si(111) investigated by laser-induced photoemission*, *Phys. Rev. B* **76**, 075406 (2007).
- [81] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, 15., unveränd. Aufl., Auflage, 2013, ISBN 9783486597554.
- [82] I. Klett and B. Rethfeld, *Relaxation of a nonequilibrium phonon distribution induced by femtosecond laser irradiation*, *Phys. Rev. B* **98**, 144306 (2018).
- [83] P. Kratzer and M. Zahedifar, *Relaxation of electrons in quantum-confined states in Pb/Si(111) thin films from master equation with first-principles-derived rates*, *New Journal of Physics* **21**, 123023 (2019).
- [84] B. Krenzer, A. Hanisch-Blicharski, P. Schneider, T. Payer, S. Möllenbeck, O. Osmani, M. Kammler, R. Meyer, and M. Horn-von Hoegen, *Phonon confinement effects in ultrathin epitaxial bismuth films on silicon studied by time-resolved electron diffraction*, *Physical Review B* **80**, 024307 (2009).
- [85] T. Kuhn, *Density matrix theory of coherent ultrafast dynamics*, Springer US, 1998, ISBN 978-1-4615-5807-1, 173–214.
- [86] P. Kury, *WinSPA – The SPA-LEED control software*, *Online Documentation* (2018), <http://www.winspa.de>.
- [87] P. Kury, *WinSPA – The SPA-LEED control software – Fileformats*, *Online Documentation* (2018), <http://www.winspa.de/externals.html#fileformats>.
- [88] P. Kury, R. Hild, D. Thien, H.-L. Günter, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and M. H.-v. Hoegen, *Compact and transferable threefold evaporator for molecular beam epitaxy in ultrahigh vacuum*, *Review of Scientific Instruments* **76**, 083906 (2005).
- [89] C. Lent and P. Cohen, *Diffraction from stepped surfaces: I. Reversible surfaces*, *Surface Science* **139**, 121 - 154 (1984).
- [90] X. F. Li, A. L’Huillier, M. Ferray, L. A. Lompré, and G. Mainfray, *Multiple-harmonic generation in rare gases at high laser intensity*, *Phys. Rev. A* **39**, 5751–5761 (1989).

- [91] M. Ligges, *Untersuchung der schnellen Gitteraufheizung in dünnen (Halb-)Metallfilmen mit Hilfe zeitaufgelöster Elektronenbeugung*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2009.
- [92] M. Ligges, M. Sandhofer, I. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, S. Freutel, L. Rettig, P. Zhou, P. M. Echenique, E. V. Chulkov, and U. Bovensiepen, *Electron-phonon coupling in quantum-well states of the Pb/Si(111) system*, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 352001 (2014).
- [93] Z. Lu, A. Vallabhaneni, B. Cao, and X. Ruan, *Phonon branch-resolved electron-phonon coupling and the multitemperature model*, *Phys. Rev. B* **98**, 134309 (2018).
- [94] H.-K. Lyeo and D. G. Cahill, *Thermal conductance of interfaces between highly dissimilar materials*, *Physical Review B* **73**, 144301 (2006).
- [95] M. Horn-von Hoegen, *Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction*, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **214**, 591 - 629 and 684 - 721 (01 Nov. 1999).
- [96] E. G. Maksimov, D. Y. Savrasov, and S. Y. Savrasov, *The electron-phonon interaction and the physical properties of metals*, *Physics-Uspekhi* **40**, 337–358 (1997).
- [97] P. Maldonado, T. Chase, A. H. Reid, X. Shen, R. K. Li, K. Carva, T. Payer, M. Horn von Hoegen, K. Sokolowski-Tinten, X. J. Wang, P. M. Oppeneer, and H. A. Dürr, *Tracking the ultrafast nonequilibrium energy flow between electronic and lattice degrees of freedom in crystalline nickel*, *Physical Review B* **101**, 100302 (2020).
- [98] A. Mans, J. H. Dil, A. R. H. F. Ettema, and H. H. Weitering, *Quantum electronic stability and spectroscopy of ultrathin Pb films on Si(111)7 × 7*, *Phys. Rev. B* **66**, 195410 (2002).
- [99] B. Mansart, M. J. G. Cottet, G. F. Mancini, T. Jarlborg, S. B. Dugdale, S. L. Johnson, S. O. Mariager, C. J. Milne, P. Beaud, S. Grübel, J. A. Johnson, T. Kubacka, G. Ingold, K. Prsa, H. M. Rønnow, K. Conder, E. Pomjakushina, M. Chergui, and F. Carbone, *Temperature-dependent electron-phonon coupling in La_{2-x}Sr_xCuO₄ probed by femtosecond x-ray diffraction*, *Phys. Rev. B* **88**, 054507 (2013).
- [100] F. Marsiglio, *Eliashberg theory: A short review*, *Annals of Physics* **417**, 168102 (2020), Eliashberg theory at 60: Strong-coupling superconductivity and beyond.
- [101] G. J. McCallum and P. A. Egelstaff, *Mean Free Path of Phonons in a Lead Crystal*, *Nature* **181**, 643-644 (1958).
- [102] N. D. Mermin, *A short simple evaluation of expressions of the debye-waller form*, *Journal of Mathematical Physics* **7**, 1038-1038 (1966).
- [103] H. Miao, A. Panna, A. A. Gomella, E. E. Bennett, S. Znati, L. Chen, and H. Wen, *A universal moiré effect and application in X-ray phase-contrast imaging*, *Nature Physics* **12**, 830-834 (2016).
- [104] R. J. D. Miller, *Femtosecond crystallography with ultrabright electrons and x-rays: Capturing chemistry in action*, *Science* **343**, 1108-1116 (2014).

- [105] N. Miyata, K. Horikoshi, T. Hirahara, S. Hasegawa, C. M. Wei, and I. Matsuda, *Electronic transport properties of quantum-well states in ultrathin pb (111) films*, *Phys. Rev. B* **78**, 245405 (2008).
- [106] C. Monachon, L. Weber, and C. Dames, *Thermal Boundary Conductance: A Materials Science Perspective*, *Annual Review of Materials Research* **46**, 433-463 (2016).
- [107] G. Mourou and S. Williamson, *Picosecond electron diffraction*, *Applied Physics Letters* **41**, 44-45 (1982).
- [108] C. Nicklin, *Capturing surface processes*, *Science* **343**, 739-740 (2014).
- [109] Y. Okada and Y. Tokumaru, *Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K*, *Journal of Applied Physics* **56**, 314-320 (1984).
- [110] H. K. Onnes, *The Nobel Prize in Physics 1913*, *The Royal Swedish Academy of Sciences* (1913).
- [111] Organisation for Economic Co-operation and Development, *Frascati Manual 2015: Guidelines for Collecting and Reporting Data on Research and Experimental Development, The Measurement of Scientific, Technological and Innovation Activities*, OECD, 2015.
- [112] R. Otero, A. L. Vázquez de Parga, and R. Miranda, *Observation of preferred heights in Pb nanoislands: A quantum size effect*, *Phys. Rev. B* **66**, 115401 (2002).
- [113] M. M. Özer, J. R. Thompson, and H. H. Weitering, *Hard superconductivity of a soft metal in the quantum regime*, *Nature Physics* **2**, 173-176 (2006).
- [114] K. C. Pandey, *New π -Bonded Chain Model for Si(111)-(2 \times 1) Surface*, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1913–1917 (1981).
- [115] W. Pauli, *Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren*, *Zeitschrift für Physik* **31**, 765-783 (1925).
- [116] R. Peterson and A. Anderson, *Acoustic-mismatch model of the Kapitza resistance*, *Physics Letters A* **40**, 317-319 (1972).
- [117] A. Petkova, J. Wollschläger, H. L. Günter, and M. Henzler, *Formation of an intermediate 3 \times 3 phase from Pb on Si(111) at high temperature*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 9925–9932 (1999).
- [118] A. Petkova, J. Wollschläger, H.-L. Günter, and M. Henzler, *Order and disorder in ultrathin Pb films grown on Si(111) 7 \times 7 substrates at low temperatures*, *Surface Science* **482-485**, 922 - 927 (2001).
- [119] O. Pfennigstorf, A. Petkova, H. L. Guenter, and M. Henzler, *Conduction mechanism in ultrathin metallic films*, *Phys. Rev. B* **65**, 045412 (2002).
- [120] P. Phelan, *Application of diffuse mismatch theory to the prediction of thermal boundary resistance in thin-film high-Tc superconductors*, *Journal of Heat Transfer* **120**, 37–43 (1998).

- [121] T. Popmintchev, M.-C. Chen, D. Popmintchev, P. Arpin, S. Brown, S. Ališauskas, G. Andriukaitis, T. Balčiunas, O. D. Mücke, A. Pugzlys, A. Baltuška, B. Shim, S. E. Schrauth, A. Gaeta, C. Hernández-García, L. Plaja, A. Becker, A. Jaron-Becker, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Bright coherent ultrahigh harmonics in the keV x-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers*, *Science* **336**, 1287-1291 (2012).
- [122] P. Reddy, K. Castelino, and A. Majumdar, *Diffuse mismatch model of thermal boundary conductance using exact phonon dispersion*, *Applied Physics Letters* **87**, 211908 (2005).
- [123] L. P. René de Cotret, J.-H. Pöhls, M. J. Stern, M. R. Otto, M. Sutton, and B. J. Siwick, *Time- and momentum-resolved phonon population dynamics with ultrafast electron diffuse scattering*, *Phys. Rev. B* **100**, 214115 (2019).
- [124] L. Rettig, P. S. Kirchmann, and U. Bovensiepen, *Ultrafast dynamics of occupied quantum well states in Pb/Si(111)*, *New Journal of Physics* **14**, 023047 (2012).
- [125] I. K. Robinson, *Crystal truncation rods and surface roughness*, *Phys. Rev. B* **33**, 3830–3836 (1986).
- [126] M. Saitoh, K. Oura, K. Asano, F. Shoji, and T. Hanawa, *Low energy ion scattering study of adsorption and desorption processes of Pb on Si(111) surfaces*, *Surface Science Letters* **154**, A227 (1985).
- [127] S. Sakong, P. Kratzer, S. Wall, A. Kalus, and M. Horn-von Hoegen, *Mode conversion and long-lived vibrational modes in lead monolayers on silicon (111) after femtosecond laser excitation: A molecular dynamics simulation*, *Phys. Rev. B* **88**, 115419 (2013).
- [128] S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, *Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory*, *Phys. Rev. B* **54**, 16487–16501 (1996).
- [129] R. Schoenlein, T. Elsaesser, K. Holldack, Z. Huang, H. Kapteyn, M. Murnane, and M. Woerner, *Recent advances in ultrafast x-ray sources*, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **377**, 20180384 (2019).
- [130] M. P. Seah and W. A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, *Surface and Interface Analysis* **1**, 2-11 (1979).
- [131] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller, *Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets*, *Journal of Applied Physics* **92**, 1643-1648 (2002).
- [132] B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller, *An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction*, *Science* **302**, 1382-1385 (2003).
- [133] I. Y. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, *Mass enhancement parameter in free-standing ultrathin Pb(111) films: The effect of spin-orbit coupling*, *Phys. Rev. B* **87**, 085440 (2013).
- [134] K. Sokolowski-Tinten, R. K. Li, A. H. Reid, S. P. Weathersby, F. Quirin, T. Chase, R. Coffee, J. Corbett, A. Fry, N. Hartmann, C. Hast, R. Hettel, M. H. von Hoegen, D. Janoschka,

- J. R. Lewandowski, M. Ligges, F. M. zu Heringdorf, X. Shen, T. Vecchione, C. Witt, J. Wu, H. A. Dürr, and X. J. Wang, *Thickness-dependent electron–lattice equilibration in laser-excited thin bismuth films*, *New Journal of Physics* **17**, 113047 (2015).
- [135] R. Stedman, L. Almqvist, and G. Nilsson, *Phonon-frequency distributions and heat capacities of aluminum and lead*, *Phys. Rev.* **162**, 549–557 (1967).
- [136] M. J. Stern, L. P. René de Cotret, M. R. Otto, R. P. Chatelain, J.-P. Boisvert, M. Sutton, and B. J. Siwick, *Mapping momentum-dependent electron-phonon coupling and nonequilibrium phonon dynamics with ultrafast electron diffuse scattering*, *Physical Review B* **97**, 165416 (2018).
- [137] R. J. Stoner and H. J. Maris, *Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K*, *Physical Review B* **48**, 16373–16387 (1993).
- [138] G. Storeck, K. Rosnagel, and C. Ropers, *Ultrafast spot-profile LEED of a charge-density wave phase transition*, *Applied Physics Letters* **118**, 221603 (2021).
- [139] G. Storeck, S. Vogelgesang, M. Sivis, S. Schäfer, and C. Ropers, *Nanotip-based photoelectron microgun for ultrafast LEED*, *Structural Dynamics* **4**, 044024 (2017).
- [140] I. N. Stranski and L. Krastanov, *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*, *Abhandlungen der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse IIb. Akademie der Wissenschaften Wien* **146**, 797-810 (1938).
- [141] M. E. Straumanis, *The precision determination of lattice constants by the powder and rotating crystal methods and applications*, *Journal of Applied Physics* **20**, 726-734 (1949).
- [142] B. Strawbridge, N. Cernetic, J. Chapley, R. K. Singh, S. Mahajan, and N. Newman, *Influence of surface topography on in situ reflection electron energy loss spectroscopy plasmon spectra of AlN, GaN, and InN semiconductors*, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **29**, 041602 (2011).
- [143] C. Streubühr, *Elektronenbeugung mit Femtosekunden Zeitauflösung : Analyseverfahren zur Interpretation der Gitteranregung*, *Dissertation, Universität Duisburg-Essen*, 2014.
- [144] D. Strickland and G. Mourou, *Compression of amplified chirped optical pulses*, *Optics Communications* **55**, 447-449 (1985).
- [145] W. B. Su, S. H. Chang, W. B. Jian, C. S. Chang, L. J. Chen, and T. T. Tsong, *Correlation between Quantized Electronic States and Oscillatory Thickness Relaxations of 2D Pb Islands on Si(111)-(7 × 7) Surfaces*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5116–5119 (2001).
- [146] E. T. Swartz and R. O. Pohl, *Thermal boundary resistance*, *Reviews of Modern Physics* **61**, 605–668 (1989).
- [147] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, and S. Takahashi, *Structural analysis of Si(111)-7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **3**, 1502-1506 (1985).
- [148] The Committee, *Report of the Executive Committee for 1991*, *Acta Crystallographica Section A* **48**, 922–946 (1992).

- [149] The HDF Group, *Hierarchical data format version 5*, HDF 5 (2021).
- [150] V. Tinnemann, C. Streubühr, B. Hafke, A. Kalus, A. Hanisch-Blicharski, M. Ligges, P. Zhou, D. von der Linde, U. Bovensiepen, and M. Horn-von Hoegen, *Ultrafast electron diffraction from a Bi(111) surface: Impulsive lattice excitation and Debye–Waller analysis at large momentum transfer*, *Structural Dynamics* **6**, 035101 (2019).
- [151] University Corporation for Atmospheric Research, *Network Common Data Form (NetCDF) – Release 4.8.0*, Unidata: UCAR/Unidata Program Center (2021).
- [152] C. Vold, M. Glicksman, E. Kammer, and L. Cardinal, *The elastic constants for single-crystal lead and indium from room temperature to the melting point*, *Solid State Communications* **19**, viii (1976).
- [153] L. Waldecker, R. Bertoni, R. Ernstorfer, and J. Vorberger, *Electron-Phonon Coupling and Energy Flow in a Simple Metal beyond the Two-Temperature Approximation*, *Phys. Rev. X* **6**, 021003 (2016).
- [154] I. Waller, *Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen*, *Zeitschrift für Physik* **17**, 398–408 (1923).
- [155] S. T. Weber and B. Rethfeld, *Phonon-induced long-lasting nonequilibrium in the electron system of a laser-excited solid*, *Phys. Rev. B* **99**, 174314 (2019).
- [156] C. M. Wei and M. Y. Chou, *Theory of quantum size effects in thin pb(111) films*, *Phys. Rev. B* **66**, 233408 (2002).
- [157] G. K. White, *Metals: Electronic Transport Phenomena: Thermal Conductivity of Pure Metals and Alloys*, Band III/15c aus *Landolt-Börnstein*, SpringerMaterials, 1991.
- [158] M. E. Wieser, N. Holden, T. B. Coplen, J. K. Böhlke, M. Berglund, W. A. Brand, P. D. Bièvre, M. Gröning, R. D. Loss, J. Meija, T. Hirata, T. Prohaska, R. Schoenberg, G. O’Connor, T. Walczyk, S. Yoneda, and X.-K. Zhu, *Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)*, *Pure and Applied Chemistry* **85**, 1047–1078 (2013).
- [159] M. D. Wilkinson, M. Dumontier, I. J. Aalbersberg, G. Appleton, M. Axton, A. Baak, N. Blomberg, J.-W. Boiten, L. B. da Silva Santos, P. E. Bourne, J. Bouwman, A. J. Brookes, T. Clark, M. Crosas, I. Dillo, O. Dumon, S. Edmunds, C. T. Evelo, R. Finkers, A. Gonzalez-Beltran, A. J. Gray, P. Groth, C. Goble, J. S. Grethe, J. Heringa, P. A. ’t Hoen, R. Hooft, T. Kuhn, R. Kok, J. Kok, S. J. Lusher, M. E. Martone, A. Mons, A. L. Packer, B. Persson, P. Rocca-Serra, M. Roos, R. van Schaik, S.-A. Sansone, E. Schultes, T. Sengstag, T. Slater, G. Strawn, M. A. Swertz, M. Thompson, J. van der Lei, E. van Mulligen, J. Velterop, A. Waagmeester, P. Wittenburg, K. Wolstencroft, J. Zhao, and B. Mons, *The fair guiding principles for scientific data management and stewardship*, *Scientific Data* **3**, 160018 (2016).
- [160] T. Witte, T. Frigge, B. Hafke, B. Krenzer, and M. Horn-von Hoegen, *Nanoscale interfacial heat transport of ultrathin epitaxial hetero films: Few monolayer Pb(111) on Si(111)*, *Applied Physics Letters* **110**, 243103 (2017).
- [161] E. L. Wolf, *Principles of electron tunneling spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford, 2012, ISBN: 9780199589494.

- [162] Xarray Developers, *xarray: N-D labeled arrays and datasets in Python*, xarray.pydata.org (2021).
- [163] H.-N. Yang, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, *Quantitative study of the decay of intensity oscillations in transient layer-by-layer growth*, *Physical Review B* **51**, 17932–17945 (1995).
- [164] H. W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Instability and charge density wave of metallic quantum chains on a silicon surface*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4898–4901 (1999).
- [165] M. Zahedifar and P. Kratzer, *Coupling of quantum well states and phonons in thin multilayer pb films on si(111)*, *Physical Review B* **96**, 115442 (2017).
- [166] P. Zahl and M. Horn-von Hoegen, *Third-generation conical spot profile analyzing low-energy electron diffraction*, *Review of Scientific Instruments* **73**, 2958–2962 (2002).
- [167] D. Zahn, H. Seiler, Y. W. Windsor, and R. Ernstorfer, *Ultrafast lattice dynamics and electron–phonon coupling in platinum extracted with a global fitting approach for time-resolved polycrystalline diffraction data*, *Structural Dynamics* **8**, 064301 (2021).
- [168] Y.-F. Zhang, J.-F. Jia, T.-Z. Han, Z. Tang, Q.-T. Shen, Y. Guo, Z. Q. Qiu, and Q.-K. Xue, *Band structure and oscillatory electron-phonon coupling of pb thin films determined by atomic-layer-resolved quantum-well states*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 096802 (2005).
- [169] S. Zhou, Y. Fu, X. Tang, S. Hu, W. Chen, and Y. Yang, *Fourier-based analysis of moiré fringe patterns of superposed gratings in alignment of nanolithography*, *Opt. Express* **16**, 7869–7880 (2008).
- [170] Zhou, P., Streubühr, C., Kalus, A., Frigge, T., Wall, S., Hanisch-Blicharski, A., Kammler, M., Ligges, M., Bovensiepen, U., von der Linde, D., and Horn-von Hoegen, M., *Ultrafast time resolved reflection high energy electron diffraction with tilted pump pulse fronts*, *EPL Web of Conferences* **41**, 10016 (2013).
- [171] R. R. L. Zucca and Y. R. Shen, *Wavelength-Modulation Spectra of Some Semiconductors*, *Phys. Rev. B* **1**, 2668–2676 (1970).

Danksagung

Nach nun insgesamt über elf Jahren an der Universität Duisburg-Essen und gut acht davon in der Arbeitsgruppe Horn-von Hoegen möchte ich diese Gelegenheit nutzen, um mich zu bedanken.

Herrn Horn-von Hoegen danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und insbesondere für die Unterstützung in den abschließenden Phasen der Dissertation. In zahlreichen Diskussionen, Tagungen und abschließenden Zoom-Meetings wurde das Fundament dieser Dissertation geschaffen.

Mein besonderer Dank gebührt dem Dreigestirn Bernd Hafke, Tim Frigge und Boris Krenzer, die mich seit meinem Beginn als Bachelorand in jeder Hinsicht unterstützt und geprägt haben. So denke ich, dass Ihr maßgeblich meinen Charakter beeinflusst und meine Zeit in der Arbeitsgruppe mit vielen guten Erinnerungen versehen habt. Mit einem Schmunzeln denke ich an die *Gyro-Drop-Tower*-Attraktion des Heide Park Resorts zurück, die auch heute noch im Büro MF270 ausgestellt wird. Insbesondere für das Korrekturlesen, die ausgiebigen Gespräche im Café Vision, und die gute Zusammenarbeit danke ich Bernd Hafke.

Im Verlaufe meiner Promotion habe ich den Segen einer guten Administration und Organisation genießen dürfen. Entsprechend bedanken möchte ich mich bei Angela Poddig, Heinz Wolf und Lukas Kujawinski. Bei Letzterem möchte ich mich zusätzlich für die kleinen Arbeiten an der Drehbank oder Oberfräse bedanken, die der „Hausgeist“ der AG nicht bewerkstelligen konnte.

Insgesamt möchte ich mich auch bei den übrigen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das tolle Umfeld und die vielen Diskussionen bedanken. Namentlich seien hier Pascal Dreher, David Janoschka, Fabian Thiemann und Jan-Henrik Herrig erwähnt, die vor allem in den IT-Themen der Gruppe meine Verbündeten sind. Auch Frank Meyer-zu-Heringdorf möchte ich hier meinen Dank aussprechen, der mir als Mentor seit dem ersten Semester im Zweifelsfall immer zur Verfügung stand.

Weiterhin bedanken möchte ich mich beim Sonderforschungsbereich 1242 und allen Beteiligten, durch die mir die Teilnahme an einigen großartigen internationalen Tagungen ermöglicht wurde. Unvergessen sind die Veranstaltungen im *Banff-Centre* mitten im kanadischen *Banff National Park*. Neben der hohen fachlichen Qualität der Tagung selbst, ist der Tagungsort durch seine Lage unbeschreiblich.

Für das weitere Korrekturlesen und emotionale Unterstützung abseits des Fachlichen möchte ich mich bei meinen Freunden, die wegen ursprünglich regelmäßigen Donnerstagsschlemmereien auch „Völlerei-Familie“ genannt wird, bedanken. Ich bin sehr froh, dass mir dieser enge Kreis auch durch die ganzen Strapazen der letzten Jahre hindurch erhalten geblieben ist.

Abschließend danke ich meiner Familie, meinen Eltern Nici und Thorsten Witte vorweg für die Unterstützung beziehungsweise für das Angebot desgleichen durch dick und dünn. Unendlicher Dank gebührt meiner Frau Marie Witte, der ich diese Arbeit widme. Danke, dass Du mich begleitest, in guten wie in schlechten Tagen, und mir den Rücken für diese Dissertation freigehalten hast. Danke für Deine unermüdliche Unterstützung, die nicht unerheblich zum mutmaßlichen Gelingen dieser Dissertation beigetragen hat. Danke für unseren tollen Sohn Jona, der den Abschluss dieser Arbeit zum wahren Abenteuer gemacht hat.

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/76986

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20221021-153244-1

Alle Rechte vorbehalten.