

Optische Dreiwellenspektroskopie an GaAs(001), Si(111) und Pt-Elektrolyt-Grenzflächen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker

Stefan Bergfeld

aus Neuenkirchen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. W. Daum
 Universitätsprofessor Dr. H. Ibach

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 2002

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt Untersuchungen mit nichtlinear-optischen Methoden an drei unterschiedlichen Systemen:

- 1 **GaAs(001)**: Es wurde mit der Methode der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) sowohl die Dispersion als auch absolute Werte des einzigen nichtverschwindenden Tensorelements $\chi_{xyz}^{(2)}$ der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung von GaAs im Spektralbereich der Zweiphotonenenergie von 1,8 bis 5 eV gemessen. In den Spektren von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ lassen sich eindeutig die Volumen-Interbandübergänge E_1 , $E_1 + \Delta_1$ und E'_0 als Zweiphotonenresonanzen identifizieren. $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ wurde sowohl mit früheren Messungen, als auch mit aktuellen Rechnungen verglichen.
- 2 **Si(111)**: Bei den SHG-Untersuchungen an Si(111)-Grenzflächen im Spektralbereich der Zweiphotonenenergie von 2,5 bis 5 eV wurden die ideale Si(111)(1×1)H-Oberfläche, die oxidierende Si(111)(1×1)H-Oberfläche und (unterschiedlich) oxidierte Si(111)-Grenzflächen untersucht.

Es ist seit langem bekannt, dass bei der Oxidation der Si(111)(1×1)H-Oberfläche zuerst die Si-Si-Bindungen in der obersten Bilage oxidiert werden. Die dadurch entstehenden Si-O-Si-Gruppen verschieben die Si-Atome in der Umgebung. Wir zeigen, dass das Oxidieren und das Verschieben dieser Bindungen besonders gut mit SHG in definierten Polarisationsgeometrien beobachtet werden kann. Dadurch konnten sowohl die Änderung der Struktur der Si(111)(1×1)H-Grenzfläche während der Oxidation nachvollzogen werden, als auch neue Erkenntnisse über die atomare Struktur unterschiedlich hergestellter Si(111)-SiO₂-Grenzflächen gewonnen werden.

- 3 **Pt-Elektrolyt**: Die Grenzfläche von Pt zum wässrigen Elektrolyten wurde mit SFG im Spektralbereich von CO- und OH-Streckschwingungen untersucht (1700-4000 cm⁻¹). Es wurden Schwingungsbanden von adsorbiertem CO und H₂O an der Grenzfläche zu dicken Pt(111)-Einkristallen und zu dünnen Pt-Filmen untersucht.

Es wurde an der Pt(111)-Elektrolyt-Grenzfläche die Dipol-Dipol-Kopplung zweier Domänen unterschiedlicher co-existierender CO-Adsorbatstrukturen beobachtet.

An Pt-Filmen wurde in einer eigens dafür entwickelten elektrochemischen Zelle demonstriert, dass jetzt Oberflächenreaktionen mit erhöhtem Stoffumsatz mit SFG beobachtet werden können. Auch unsere neue elektrochemische Zelle, die für die Messungen entwickelt wurde, wird im Detail vorgestellt.

Sowohl an der Grenzfläche von massiven Pt(111)-Einkristallen, als auch an der Grenzfläche von dünnen Pt-Filmen zum Elektrolyten wurden die Schwingungen des Elektrolyten in der Nähe der Grenzfläche und dessen Abhängigkeit vom Elektrodenpotenzial untersucht. Durch den Vergleich der Messungen wird der Vorteil durch die Verwendung von dünnen Pt-Elektroden in der neuen elektrochemischen Zelle deutlich.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Grundlagen nichtlinear-optischer Prozesse	5
2.1.1	Beiträge elektrischer Dipolensorelemente im Volumen	6
2.1.2	Beiträge von Quadrupolensorelementen zweiter Ordnung aus dem Volumen	7
2.1.3	Nichtlineare Polarisierung zweiter Ordnung an der Grenzfläche	7
2.1.4	Das abgestrahlte elektrische Feld	9
2.2	Erzeugung der zweiten Harmonischen in GaAs	10
2.2.1	Beitrag durch das Volumenelement $\chi_{xyz}^{(2)}$	10
2.2.2	Feldinduzierte Beiträge bei GaAs(001)	10
2.2.3	Grenzflächenbeiträge von GaAs(001)	11
2.2.4	Quadrupol-Volumen-Beiträge	12
2.2.5	Übersicht über alle beitragenden Elemente	12
2.3	Erzeugung der zweiten Harmonischen an Silizium	12
2.3.1	Grenzflächen-SHG von Si(111)	13
2.3.2	Quadrupol-Volumenbeitrag von Silizium	13
2.3.3	Relevante SHG-Beiträge von Si(111)	14
2.4	Summenfrequenzerzeugung an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche	15
2.4.1	Summenfrequenzerzeugung an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche .	17
2.4.2	Elektrische Felder an der Pt-Elektrolytgrenzfläche	18
2.5	Mikroskopische Beschreibung der Suszeptibilitäten	20
2.5.1	Dipolübergänge bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen	21
2.5.2	Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Grenzflächen .	22
3	SHG-Untersuchungen an GaAs	25
3.1	Experimentelles	25

3.2	Nichtlineare Reflexionskoeffizienten aus Vergleichsmessungen	29
3.3	Bestimmung von $ \chi_{xyz}^{(2)} $ von GaAs	32
3.3.1	Nichtlineare Reflexionskoeffizienten von semi-isolierendem GaAs(001)	33
3.3.2	Ermittlung von $\chi_{xyz}^{(2)}$ aus Messungen mit unterschiedlichen Polarisierungen	34
3.3.3	Vergleich mit früheren Messungen	38
3.3.4	Anregung bei 3,35 eV	39
3.3.5	Vergleiche mit kritischen Punkten und aktuellen Rechnungen .	40
3.4	Zusammenfassung und Diskussion	43
4	SHG-Untersuchungen an Si(111)-Grenzflächen	45
4.1	SHG-Spektren der Si(111)(1×1)H-Grenzfläche	47
4.1.1	Beiträge von $\chi_{zxx}^{(2)}$ und ζ	48
4.1.2	Beitrag von $\chi_{xxx}^{(2)}$	49
4.1.3	Beitrag von $\chi_{xxz}^{(2)}$	50
4.1.4	Beiträge von $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)}$ und $\chi_{zxx}^{(2)}$	53
4.2	Vergleich mit Rechnungen	56
4.3	Interpretation der Spektren	59
4.4	Oxidation der Si(111)(1×1)H-Grenzfläche	62
4.4.1	s/P-Messungen ($\chi_{zxx}^{(2)}$)	62
4.4.2	p/P-Messungen ($\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)}$ und $\chi_{zxx}^{(2)}$)	64
4.4.3	p/S-Messungen ($\chi_{xxx}^{(2)}$)	67
4.5	Interpretation der Spektren	67
4.6	Si(111)-SiO ₂ -Grenzfläche	70
4.6.1	p/S-Messungen ($\chi_{xxx}^{(2)}$)	71
4.6.2	s/P-Messungen ($\chi_{zxx}^{(2)}$)	71
4.6.3	p/P-Messungen ($\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)}$ und $\chi_{zxx}^{(2)}$)	74
4.7	Interpretation	74
4.8	Zusammenfassung und Diskussion	79
5	SFG-Schwingungsspektroskopie an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche	85
5.1	Aufbau und weitere experimentelle Aspekte	87
5.1.1	Aufbau zur Erzeugung der Strahlung	87
5.1.2	Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration	89
5.1.3	EC-Zelle zur Messung an Pt-Einkristallen	91
5.1.4	Strahlführung in der Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration .	94
5.1.5	Elektrochemische Zelle zur Messung an dünnen Platinfilmen .	96

5.1.6	Pt-Filme auf Saphir	97
5.1.7	Transmission und lokales E-Feld von Pt auf Saphir	100
5.1.8	Beiträge zum SFG-Signal durch das Saphirsubstrat	102
5.2	Schwingungsspektroskopie von Kohlenmonoxid auf Platin	103
5.2.1	Zeitaufgelöste Messung des Phasenüberganges von CO auf Pt(111)	104
5.2.2	CO-Adsorption auf dünnen Platinelektroden	114
5.3	SFG-Spektroskopie im Bereich OH-Streckschwingungen	116
5.3.1	OH-Streckschwingungen an der Pt(111)-Elektrolyt-Grenzfläche	117
5.3.2	Wasserschwingungen auf Pt-Filmen	120
5.4	Wasser- und CO-Schwingungen an Pt(111)-(2 × 2)-3CO	121
5.5	Zusammenfassung und Diskussion	125
6	Zusammenfassung	129
A	Normierung der SFG-Messungen mit einer ZnS-Probe	133
B	Weitere Methoden um $\chi_{xxx}^{(2)}$ zu ermitteln	143
C	SHG an dotiertem GaAs	145

Kapitel 1

Einleitung

Abgaskatalysatoren, Brennstoffzellen, Transistoren, Leucht- und Laserdioden haben etwas gemeinsam: Ihre Eigenschaften werden maßgeblich von Grenzflächen bestimmt. Seien es chemische Reaktionen, die an der Grenzfläche zu einem Gas oder einem Elektrolyten ablaufen, elektrische Felder, die Einflüsse auf z.B. Ladungsträgerdichten haben oder Defekte in der Grenzfläche, die z.B. die Eigenschaften elektronischer Bauelemente bei hohen Schaltfrequenzen beeinflussen. Bei den Grenzflächen der genannten Beispiele handelt es sich um sog. *vergrabene* Grenzflächen, also Grenzflächen zwischen zwei Medien.

Wegen der großen Bedeutung von Systemen mit solchen Grenzflächen ist es wichtig, die Eigenschaften der Grenzflächen und deren Einfluss auf die angrenzenden Materialien studieren zu können. Methoden, die auf Streuung oder Beugung von langsamen Elektronen, Atomen oder Ionen beruhen, können nur bedingt eingesetzt werden. Diese Methoden sind nur im Vakuum anwendbar und können deswegen nur *ex-situ* (also nach Transfer in eine Vakuumkammer, nach Erniedrigung des Drucks, nach Entfernung des Elektrolyten usw.) eingesetzt werden. Es werden daher Methoden benötigt, die grenzflächensensitiv sind und darüber hinaus Untersuchung *in-situ* zulassen.

Hier bieten sich Dreiwellenmischexperimente wie die Summenfrequenzerzeugung (engl.: Sum-Frequency Generation; kurz: SFG) oder die Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl.: Second-Harmonic Generation; kurz: SHG) an. Diese Methoden basieren auf nichtlinear-optische Prozesse zweiter Ordnung. In inversionssymmetrischen Materialien finden solche Prozesse in Dipolnäherung im Volumen nicht statt. Nur an der Grenzfläche, wo die Inversionssymmetrie gebrochen ist, wird die zweite Harmonische, die Summenfrequenz und auch die Differenzfrequenz erzeugt. Da diese Methoden mit Licht arbeiten, können mit ihnen alle optisch zugängli-

chen Grenzflächen untersucht werden, also neben den Fest/Fest-, Fest/Flüssig- und Fest/Gasförmig-Grenzflächen aus den eingangs genannten Beispielen sogar Flüssig/-Gasförmig- und Flüssig/Flüssig-Grenzflächen [Bal98, Mir99].

Für die Untersuchung von Molekülschwingungen an Grenzflächen bedienen wir uns der Methode der Erzeugung der Summenfrequenz. Dort wird mit einem durchstimmbaren infraroten (mit der Frequenz ω_{IR}) und einem sichtbaren Strahl (feste Frequenz ω_{Vis}) an der Grenzfläche die Summenfrequenz ($\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{Vis}}$) gebildet, die in den Außenraum abstrahlt und dort detektiert wird. Vibronische Resonanzen im Spektralbereich der anregenden IR-Strahlung führen dabei zu Banden im SFG-Spektrum.

Zur Untersuchung elektronischer Eigenschaften von Grenzflächen arbeiteten wir mit der Erzeugung der zweiten Harmonischen. Dabei werden mit einem durchstimmbaren Strahl, dessen Frequenz ω im infraroten und sichtbaren Spektralbereich liegt, elektronische Übergänge angeregt. Bei inversionssymmetrischen Materialien führt das in Dipolnäherung nur an der Grenzfläche zu einer Frequenzverdopplung (2ω) also zur Erzeugung der zweiten Harmonischen, die in unserem Fall im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich liegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Systeme untersucht, die recht unterschiedliche Herausforderungen boten:

- **GaAs(001)**: Dieser III-V-Halbleiter kristallisiert in der Zinkblendestruktur, also einer Struktur ohne Inversionszentrum. Aus diesem Grund trägt auch in Dipolnäherung das Volumen von GaAs zur zweiten Harmonischen bei. Wegen der Zinkblendestruktur gibt es aber nur das eine unabhängige, nichtverschwindende Element $\chi_{xyz}^{(2)}$ des Suszeptibilitätstensors zweiter Ordnung. Deswegen kann ohne aufwendige Separation von unterschiedlichen Elementen der Betrag von $\chi_{xyz}^{(2)}$ gemessen werden. Bereits seit 1965 gibt es Arbeiten, in denen $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ ermittelt wird [Cha65]. Es gibt auch neuere theoretische Arbeiten, in denen mit aufwendigen Methoden diese Suszeptibilität in einem weiten Spektralbereich berechnet wurde [Hug96, Ado98]. Trotz zahlreicher experimenteller Arbeiten zur Bestimmung von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ gibt es bisher keine Messungen in einem ausreichend großen Spektralbereich, um Interbandübergänge an kritischen Punkten zu identifizieren oder mit denen die Dispersion der Rechnungen verglichen werden kann. Wir sind in der Lage, $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ in einem genügend großen Spektralbereich zu messen, um diese Vergleiche durchzuführen.

- **Si(111)**: Bei den SHG-Untersuchungen an Silizium stehen die Beiträge der Grenzfläche im Vordergrund. "Aufgrund der Inversionssymmetrie trägt das Volumen von Silizium in Dipolnäherung nicht zum SHG-Signal bei" wird vielfach in Arbeiten geschrieben. Aber was ist mit den Beiträgen nächsthöherer Ordnung, den Quadrupol-Volumenbeiträgen? Sie sind zwar im Vergleich zu den Dipolelementen (dipolerlaubten Beiträgen) schwach, es trägt aber das ganze Volumen der SHG-Ausdringtiefe (für Silizium über 5 nm) bei. Es wird oft *angenommen*, dass diese Beiträge klein sind. Wir können anhand unserer SHG-Untersuchungen an der Si(111)(1×1)H-Oberfläche *zeigen*, dass bei Silizium diese Quadrupol-Volumenelemente kaum eine Rolle spielen.

Aufgrund der einfachen Struktur der Si(111)(1×1)H-Oberfläche ist sie auch ein ideales System, um die Oxidation zu untersuchen. Es ist seit langem bekannt, dass bei der Oxidation zuerst die Si-Si-Bindungen in der obersten Bilage oxidiert werden [Iba82b]. Die dadurch entstehenden Si-O-Si-Gruppen verschieben die Si-Atome in der Umgebung. Wir zeigen, dass das Oxidieren und das Verschieben dieser Bindungen besonders gut mit SHG beobachtet werden kann.

- **Pt-Elektrolyt**: In den letzten Jahren ist immer mehr die Grenzfläche von Platin zum Elektrolyten in das Interesse der Forschung gerückt. Das hatte zur Folge, dass diese Grenzfläche neben der etablierten Methode der Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRAS) zunehmend auch mit SFG-Schwingungsspektroskopie untersucht wurde. In der dabei verwendeten Geometrie erfolgt die Anregung der Schwingung mit einem IR-Strahl, der durch den Elektrolyten geführt wird. Da der Elektrolyt im infraroten Spektralbereich Strahlung absorbiert, muss er sehr dünn gemacht werden. Bei der Untersuchung von reaktiven Prozessen kommt es aber aufgrund dieses kleinen Elektrolytvolumens zu einer Verarmung/Anreicherung der umgesetzten Stoffe. Aus diesem Grund können Reaktionen an der Elektrodenoberfläche, bei denen höhere Stoffumsätze stattfinden, nur bedingt untersucht werden.

Ein weiteres Problem bei SFG-Messungen in der herkömmlichen Geometrie ist, dass auch ein dünner Elektrolyt im Bereich der Elektrolytschwingungsbanden IR-Strahlung stark absorbiert. Schwingungen in diesem Spektralbereich, insbesondere die des Elektrolyten an der Grenzfläche, können

deswegen kaum untersucht werden.

Ein Ziel dieser Arbeit war, eine Methode zu entwickeln, bei der die SFG-Messungen weder durch Verarmung oder Anreicherung von Reaktionspartnern im Elektrolyten, noch durch "Lücken" im Spektralbereich beeinträchtigt werden. Wir lösen das Problem, in dem wir mit dünnen Pt-Filmen arbeiten, die auf IR-durchlässigen Substraten aufgebracht werden. Die Anregung der Schwingungen erfolgt dann mit einem IR-Strahl, der *durch* den Film geführt wird. An der reinen und CO-bedeckten Pt-Elektrolyt-Grenzfläche wird die Leistungsfähigkeit dieser neuen Methode demonstriert.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Diese Arbeit behandelt Untersuchung an GaAs, Silizium und Platin mit nichtlinear-optischen Methoden. Die Untersuchungen an Silizium und GaAs wurden mittels frequenzvariabler Erzeugung der zweiten Harmonischen und die Untersuchungen an Platin-Elektrolytgrenzflächen mit Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie durchgeführt. Beide Methoden basieren auf nichtlinear-optische Prozesse zweiter Ordnung. Da aber diese Methoden weitgehend etabliert sind und deren Grundlagen in zahlreichen Arbeiten und auch Büchern zu finden sind, möchte ich mich auf die Aspekte beschränken, die die Grundlage der Untersuchungen dieser Arbeit bilden. Eine ausführliche Behandlung des Themas ist u.A. in [She84, Arm62, GS86] zu finden.

Dieses Kapitel beginnt mit einer phänomenologischen Beschreibung der gegenseitigen Wechselwirkung mehrerer elektromagnetischer Felder in Materie. Hier wird u.A. der Begriff der Suszeptibilität eingeführt. Diese Beschreibung wird dann auf die für diese Arbeit relevanten Systeme spezialisiert. Die Abschnitte 2.2 bis 2.4 behandeln die spezielle Gestalt der Suszeptibilitäten und die daraus resultierenden Intensitäten für die relevanten Systeme. In Abschnitt 2.5 wird dann auf Grundlage der quantenmechanischen Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Materie eine mikroskopische Beschreibung dieser Suszeptibilität geliefert.

2.1 Grundlagen nichtlinear-optischer Prozesse

Unter der Annahme, dass die Polarisation \vec{P} am Ort \vec{x} zur Zeit t als Funktion des elektromagnetischen Feldes $\vec{E}(\vec{x}, t)$ aller Orte \vec{x} und aller Zeiten t darstellbar ist, lässt sich die Polarisation nach Potenzen des Feldes \vec{E} entwickeln. Somit folgt für

die Polarisaton:

$$\begin{aligned}
P_i(\vec{x}, t) = & \epsilon_0 \sum_j \iint K_{ij}^{(1)}(\vec{x}, \vec{x}', t, t') E_j(\vec{x}', t') d^3 \vec{x}' dt' \\
& + \epsilon_0 \sum_{jk} \iint \iint K_{ijk}^{(2)}(\vec{x}, \vec{x}', \vec{x}'', t, t', t'') \\
& \quad E_j(\vec{x}', t') E_k(\vec{x}'', t'') d^3 \vec{x}' d^3 \vec{x}'' dt' dt'' \\
& + \epsilon_0 \sum_{jkl} \iiint \iiint K_{ijkl}^{(3)}(\vec{x}, \vec{x}', \vec{x}'', \vec{x}''', t, t', t'', t''') \\
& \quad E_j(\vec{x}', t') E_k(\vec{x}'', t'') E_l(\vec{x}''', t''') d^3 \vec{x}' d^3 \vec{x}'' d^3 \vec{x}''' dt' dt'' dt''' \\
& \quad \vdots
\end{aligned} \tag{2.1}$$

Dabei stellen K_{\dots} die jeweiligen Koeffizienten der Entwicklung dar. Sie beschreiben die Antwort \vec{P} des Systems auf das elektrische Feld \vec{E} . Je nach Symmetrie des betrachteten Systems kann Gleichung 2.1 weiter vereinfacht werden. Vollständige räumliche Translationsinvarianz führt zu den Volumengleichungen in Abschnitt 2.1.1 in Dipol- (Abschnitt 2.1.1) und Quadrupolnäherung (Abschnitt 2.1.2). Bei fehlender Translationsinvarianz in einer Koordinate kommt man zu den entsprechenden Gleichungen für Grenzflächen (Abschnitt 2.1.3). In Abschnitt 2.1.4 wird kurz der Einfluss der Polarisaton auf das in den Außenraum abgestrahlte elektrische Feld diskutiert.

2.1.1 Beiträge elektrischer Dipolensorelemente im Volumen

Unter den Voraussetzungen zeitlicher und räumlicher Homogenität lässt sich Gleichung 2.1 in den Koordinaten \vec{x} und t Fourier transformieren.

Nach Transformation der Koordinaten \vec{x} und der Zeit t zum Wellenvektor \vec{k} und der Frequenz ω unter der Annahme, dass die Ortsabhängigkeiten des elektromagnetischen Feldes um $x' - x$, $x'' - x \dots$ entwickelbar sind, wird in erster Näherung, auch als Dipolnäherung bezeichnet, aus Gleichung 2.1:

$$\begin{aligned}
P_{i \text{ Dip}}^\omega = & \epsilon_0 \sum_{ij} \chi_j^{(1)} E_j^\omega \\
& + \epsilon_0 \sum_{ijm} \chi_{jk}^{(2)} E_j^{\omega'_1} E_k^{\omega'_2} \quad \text{mit } \omega = \omega'_1 + \omega'_2 \\
& + \epsilon_0 \sum_{ijkl} \chi_{jkl}^{(3)} E_j^{\omega''_1} E_k^{\omega''_2} E_l^{\omega''_3} \quad \text{mit } \omega = \omega''_1 + \omega''_2 + \omega''_3 \\
& + \epsilon_0 \sum_{ijklm} \chi_{jklm}^{(4)} E_j^{\omega'''_1} E_k^{\omega'''_2} E_l^{\omega'''_3} E_m^{\omega'''_4} \quad \text{mit } \omega = \omega'''_1 + \omega'''_2 + \omega'''_3 + \omega'''_4
\end{aligned} \tag{2.2}$$

$\chi_{\dots}^{(n)}$ wird als Suszeptibilität n -ter Ordnung bezeichnet.

2.1.2 Beiträge von Quadrupolensorelementen zweiter Ordnung aus dem Volumen

Geht man eine Ordnung in der Entwicklung nach den Orten weiter, berücksichtigt also Abhängigkeiten vom Ort $\vec{x} - \vec{x}'$ in linearer Weise, so kommt man zu den Quadrupolbeiträgen im Volumen. Der hierdurch resultierende Anteil zur Polarisation mit der Frequenz $\omega = \omega_1 + \omega_2$ lässt sich in die Form

$$P_{i,\text{Quadr.}}^{\omega_1+\omega_2} = \epsilon_0 \sum_{jkl} \Gamma_{ijkl}^{(2)} E_j^{\omega_1} \nabla_l E_k^{\omega_2} \quad (2.3)$$

bringen. $\Gamma_{ijkl}^{(2)}$ ist ein Tensor vierter Stufe. Je nach Symmetrie des betrachteten Materials lässt er sich weiter vereinfachen (vgl. Abschnitt 2.2.4 und 2.3.2).

2.1.3 Nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung an der Grenzfläche

Für die folgende Betrachtung soll die Normale zur Grenzfläche die z -Richtung sein. Die x - und die y -Richtung liegen dann *in* der Grenzfläche. Bei den (001)-Proben kann dann das Kristallkoordinatensystem mit dem der Probenoberfläche identisch gewählt werden. Für die untersuchten (111)-Oberflächen muss aber zu einem anderen Koordinatensystem übergegangen werden. Hier wird die x -Richtung des Oberflächenkoordinatensystems entlang der $[2\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung gewählt.

Bei der Betrachtung von Polarisationen in der Nähe von Grenzflächen kann die Integration über die Koordinate z in Gleichung 2.1 nicht ausgeführt werden. Gleichung 2.1 kann dann lediglich in die Form

$$P_i^{\omega_1+\omega_2}(z) = \epsilon_0 \iint \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(z, z', z'') E_j^{\omega_1}(z') E_k^{\omega_2}(z'') dz' dz'' \quad (2.4)$$

gebracht werden. Um auch hier zu einer integralfreien Darstellung zu kommen, definiert man eine effektive Polarisation gemäß

$$P_{i\text{eff}}^{\omega_1+\omega_2} = \int P^{\omega_1+\omega_2}(z) \epsilon(\omega_1 + \omega_2, z) dz, \quad (2.5)$$

mit

$$\epsilon^{\omega_1+\omega_2}(z) = \frac{D_z^{\omega_1+\omega_2}(z)}{\epsilon_0 E_z^{\omega_1+\omega_2}(z)}.$$

Diese erlaubt es, statt der ortsabhängigen Polarisation $P_i^{\omega_1+\omega_2}(z)$ eine über den Grenzflächenbereich integrierte Polarisation $P_{i,\text{eff}}^{\omega_1+\omega_2}$ zu diskutieren. In Abschnitt 2.1.4 wird gezeigt, dass diese Definition der Polarisation vorteilhaft bei der Behandlung des abgestrahlten elektrischen Feldes ist.

Geht man davon aus, dass das lokale elektrische Feld $E_i^{(2\omega)}(z)$ eine lineare Funktion des elektrischen Feldes im Außenraum ist, so lässt sich Gleichung 2.4 mit Gleichung 2.5 in die Form

$$P_{i,\text{eff}}^{\omega_1+\omega_2} = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} F_j^{\omega_1} F_k^{\omega_2} \quad (2.6)$$

mit

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \iiint \frac{\chi_{ijk}^{(2)}(z, z', z'') E_i^{\omega_1+\omega_2}(z) E_j^{\omega_1}(z') E_k^{\omega_2}(z'')}{F_i^{\omega_1+\omega_2} F_j^{\omega_1} F_k^{\omega_2}} dz dz' dz'' \quad (2.7)$$

bringen. Hier ist F^{\dots} je nach verwendeter Definition eine Größe, welche proportional zum Feld an der Grenzfläche ist. Abhängig vom untersuchten System können bestimmte Definitionen für F von Vorteil sein. Da die makroskopischen elektrischen Feldkomponenten parallel zur Grenzfläche stetig sind, ist es vollkommen unproblematisch

$$F_i = E_i(z = z_0) \quad \text{für} \quad i = x, y \quad (2.8)$$

zu setzen. Problematischer ist die Definition für die senkrechten Komponenten der Felder. Diese machen einen Sprung an der Grenzfläche von einem Medium mit $\epsilon = \epsilon_1$ zu einem Medium mit $\epsilon = \epsilon_2$ um den Faktor ϵ_1/ϵ_2 . Beispielsweise ist bei der Grenzfläche Vakuum – Halbleiter das Feld E_z im Vakuum je nach Frequenz 12 – 50 mal größer als direkt hinter der Grenzfläche.

Eine mögliche Definition ist die **Definition über die stetigen Felder (E_x , E_y und D_z) an der Grenzfläche** [Erl97, Sip87]. Hier wird

$$F_i^\omega = \begin{cases} E_i^\omega(z = z_0) & \text{für } i = x, y \\ D_i^\omega(z = z_0) & \text{für } i = z. \end{cases} \quad (2.9)$$

gesetzt. Diese Definition ist zwar sehr elegant, da hier nur stetige Feldkomponenten benutzt werden, um aber das tatsächlich in den Aussenraum abgestrahlte elektrische Feld zu erhalten, muss der Ausdruck noch mit der dielektrischen Funktion ϵ des Materials multipliziert werden¹.

Ist bekannt, wie das lokale elektrische Feld am Ursprung der Polarisation zweiter Ordnung ist, so können andere Definitionen von Vorteil sein. In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche durchgeführt. Insbesondere

¹Allgemein mit $\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)}$, wenn die dielektrische Funktion einen Sprung von $\epsilon = \epsilon_1$ nach $\epsilon = \epsilon_2$ macht

wurden Adsorbate wie CO oder der Elektrolyt selber untersucht. Bei diesen Grenzflächen geht man in der Regel davon aus, dass sich an der Stelle des Adsorbates das elektrische Feld weitgehend wie im Elektrolyten verhält. Hier liegt eine **Definition über die elektrischen Felder (insbesondere der z -Komponenten) direkt vor der Grenzfläche** nahe. Hier wird dann

$$F_i^\omega = E_i^\omega(z = z_0-) \quad (2.10)$$

gewählt. Es kann auch eine **Definition über die die Felder direkt hinter der Grenzfläche** von Vorteil sein, bei der

$$F_i^\omega = E_i^\omega(z = z_0+) \quad (2.11)$$

gewählt wird.

Während bei den Untersuchungen an GaAs hauptsächlich Volumeneffekte untersucht wurden und damit das Problem der lokalen Felder nicht auftaucht, und bei den Untersuchungen an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche die Definition über elektrische Felder auf der Elektrolytseite nahe liegt, ist dies bei den Untersuchungen an Silizium etwas problematischer. Hier ist a-priori nicht klar, welches Feld das lokale Feld an der Grenzfläche am besten beschreibt.

2.1.4 Das abgestrahlte elektrische Feld

Mit der aus Abschnitt 2.1.3 definierten effektiven Polarisierung (Gleichung 2.5) kann mit entsprechenden Stetigkeitsbedingungen an der Grenzfläche das abgestrahlte elektrische Feld E zu

$$\begin{aligned} E_p^{\omega_1+\omega_2} &= \frac{ik_1^{\omega_1+\omega_2}(k_{2z}^{\omega_1+\omega_2} P_{p||\text{eff}}^{\omega_1+\omega_2} + k_{2x}^{\omega_1+\omega_2} P_{p\perp,\text{eff}}^{\omega_1+\omega_2})}{\epsilon_0(\epsilon_2^{\omega_1+\omega_2} k_{1z}^{\omega_1+\omega_2} + \epsilon_2 k_{2z}^{\omega_1+\omega_2})} \\ E_s^{\omega_1+\omega_2} &= \frac{i(k_0^{\omega_1+\omega_2})^2 P_{s\perp,\text{eff}}^{\omega_1+\omega_2}}{\epsilon_0(k_{1z}^{\omega_1+\omega_2} + k_{2z}^{\omega_1+\omega_2})} \\ P_{i\text{eff}}^{\omega_1+\omega_2} &= P_{i\text{grenzeff}}^{\omega_1+\omega_2} + \frac{i P_{i\text{Vol,eff}}^{\omega_1+\omega_2}}{k_{2z}^{\omega_1+\omega_2} + k_{2z}^{\omega_1} + k_{2z}^{\omega_2}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

berechnet werden [Blo62]. Der Index p (bzw. s) bedeutet parallel (bzw. senkrecht) zur Einfallsebene und \parallel (bzw. \perp) parallel (bzw. senkrecht) zur Probenoberfläche. $\epsilon_{1/2}^{\omega_1+\omega_2}$ ist dabei die (lineare) dielektrische Funktion bei der Frequenz $\omega_1 + \omega_2$ in Medium vor (Index 1) bzw. hinter (Index 2) der Grenzfläche. Die effektive Polarisierung ist durch einfügen eines Terms, der die Volumenpolarisation berücksichtigt, erweitert worden.

2.2 Erzeugung der zweiten Harmonischen in GaAs

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit behandelt Untersuchungen von GaAs mittels Erzeugung der zweiten Harmonischen. In diesem Abschnitt wird die allgemeine Form der nichtlinearen Wechselwirkungen aus Abschnitt 2.1 auf die spezielle Form für SHG an GaAs und insbesondere der GaAs(001)-Grenzfläche zugeschnitten. Für SHG werden dann nur Beiträge zur Polarisation mit der Frequenz 2ω betrachtet, die durch eingestrahlte Felder mit der Frequenz ω hervorgerufen werden.

Zunächst wird in Abschnitt 2.2.1 der Beitrag des Dipolvolumenelements $\chi_{xyz}^{(2)}$ diskutiert. Die feldinduzierten Beiträge werden in Abschnitt 2.2.2 behandelt. Wie bei Silizium treten auch bei GaAs Beiträge auf, die durch die Grenzfläche hervorgerufen werden. Dies wird in Abschnitt 2.2.3 diskutiert. Aufgrund der Vielzahl der unterschiedlichen Tensorelemente bei GaAs ist es nicht möglich, den Beitrag jedes einzelnen Elementes zu separieren. Aus diesem Grund soll auf eine Darstellung aller beitragenden Elemente in analytischer Form verzichtet werden. Stattdessen werden sie für die relevanten Polarisationsgeometrie in in Abschnitt 2.2.5 tabellarisch zusammengefasst.

2.2.1 Beitrag durch das Volumenelement $\chi_{xyz}^{(2)}$

GaAs besitzt in Dipolnäherung genau ein unabhängiges, nichtverschwindendes Element des Suszeptibilitätstensors $\chi_{ijk}^{(2)}$. Dort kam der durch dieses Element hervorgerufene Anteil zur Polarisation der zweiten Harmonischen aus Gleichung 2.2 in die Form

$$P_{i\text{Vol}}^{2\omega} = \epsilon_0 \sum_{jk=1} \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega \quad (2.13)$$

gebracht werden. Dabei nimmt $\chi_{ijk}^{(2)}$ die Werte

$$\chi_{xyz}^{(2)} = \chi_{xzy}^{(2)} = \chi_{yzz}^{(2)} = \chi_{yxz}^{(2)} = \chi_{zxy}^{(2)} = \chi_{zyx}^{(2)} \quad \text{oder} \quad 0 \quad (2.14)$$

an.

2.2.2 Feldinduzierte Beiträge bei GaAs(001)

Statische elektrische Felder können dazu führen, dass auch Suszeptibilitäten höherer Ordnung zur Erzeugung der zweiten Harmonischen beitragen. Solche feldinduzierten Beiträge zur zweiten Harmonischen (engl. Electric-Field Induced Second-Harmonic; kurz EFISH) treten z.B. in der Nähe von Grenzflächen auf, an denen eine Bandverbiegung vorliegt und damit ein elektrostatisches Feld vorhanden ist. In diesen

Fällen ist das Feld senkrecht zur Grenzfläche orientiert. Es soll nur EFISH diskutiert werden, der durch solche Felder senkrecht zur Grenzfläche hervorgerufen wird. Formal werden solche Beiträge mit der Entwicklung der Polarisation nach Potenzen der elektrischen Felder in dritte, vierte und höherer Ordnungen erfasst. In vielen Fällen reicht es, Terme nur bis zur vierten Ordnung in Betracht zu ziehen.

Aufgrund der Ausrichtung des elektrischen Feldes senkrecht zur Grenzfläche brauchen bei GaAs(001) nur Tensorkomponenten berücksichtigt werden, die die z -Komponenten der statischen elektrischen Felder berücksichtigen. In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung 2.2 zu:

$$P_{i \text{ EFISH}}^{2\omega} = \epsilon_0 \sum_{jk=1}^3 \chi_{ijkz}^{(3)} E_j^\omega E_k^\omega E_z^0 + \epsilon_0 \sum_{jk=1}^3 \chi_{ijkzz}^{(4)} E_j^\omega E_k^\omega E_z^0 E_z^0 \quad (2.15)$$

wobei nur

$$\chi_{zzzz}^{(3)}, \quad \chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{yyzz}^{(3)} = \chi_{xzxx}^{(3)} = \chi_{yzyz}^{(3)}, \quad \chi_{zxxx}^{(3)} = \chi_{zyyz}^{(3)} \quad (2.16)$$

sowie

$$\chi_{xyzz}^{(4)} = \chi_{xzyz}^{(4)} = \chi_{yzxz}^{(4)} = \chi_{xyzz}^{(4)}, \quad \chi_{zxyz}^{(4)} = \chi_{zyxz}^{(4)} \quad (2.17)$$

von Null verschieden sind.

2.2.3 Grenzflächenbeiträge von GaAs(001)

Aufgrund der Brechung der Volumensymmetrie des GaAs an der Grenzfläche entstehen weitere Beiträge zum SHG-Signal. Gleichung 2.6 kann in diesem Fall in die Form²

$$P_{i \text{ Grenz}}^{2\omega} = \epsilon_0 \sum_{ik} \chi_{ijk,s}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega \quad (2.18)$$

gebracht werden [GS86, Sip87]. Wegen der C_{2v} -Symmetrie der GaAs(001) Grenzfläche gibt es die nichtverschwindenden Tensorelemente:

$$\begin{aligned} \chi_{zxy,s}^{(2)} &= \chi_{zyx,s}^{(2)}, & \chi_{xyz,s}^{(2)} &= \chi_{xzy,s}^{(2)}, & \chi_{zzz,s}^{(2)}, \\ \chi_{xxz,s}^{(2)} &= \chi_{xxz,s}^{(2)} & \text{und} & & \chi_{zxx,s}^{(2)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

²Da in dieser Arbeit die Grenzflächenbeiträge nur qualitativ diskutiert werden, wird $F = E$ gesetzt. In diesem Fall wird keine spezielle Definition ($E(z_0+)$ oder $E(z_0+)$) verwendet.

2.2.4 Quadrupol-Volumen-Beiträge

Zusätzlich zu den oben genannten Dipolbeiträgen tragen auch bei GaAs die vergleichsweise schwachen Quadrupol-Übergänge zum Signal bei. Diese sollen nur der Vollständigkeit halber kurz diskutiert werden.

GaAs besitzt $\bar{4}3m - T_d$ -Symmetrie. Für diese Symmetrie kann Gleichung 2.3 in die Form [Sip87]

$$P_{i,\text{Quadr.}}^{2\omega}(\vec{x}) = \epsilon_0(\delta - \beta - 2\gamma)(\vec{E} \cdot \vec{\nabla})E_i + \epsilon_0\beta E_i(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) + \epsilon_0\gamma \nabla_i(\vec{E}^2) + \epsilon_0\zeta E_i \nabla_i E_i \quad (2.20)$$

gebracht werden. Dabei sind β , γ und ζ Linearkombinationen der Quadrupolelemente $\Gamma_{ijkl}^{(2)}$. Berücksichtigt man nur Terme, die in den Außenraum abstrahlen können, wird aus Gleichung 2.20

$$P_{i,\text{Quadr.}}^{2\omega} = \epsilon_0 \gamma \nabla_i(\vec{E})^2 + \epsilon_0 \zeta E_i \nabla_i E_i. \quad (2.21)$$

Die Diskussion der Quadrupolbeiträge reduziert sich damit auf die Betrachtung von nur zwei unabhängigen, nichtverschwindenden Beiträgen. Ausgehend von Gleichung 2.21 kann unter der Annahme ebener Wellen die Differentiation ausgeführt werden. Damit lässt sich die Polarisation als

$$P_{i,\text{Quadr.}}^{2\omega} = \epsilon_0 \gamma 2ik_i \sum_j E_j^2 + \epsilon_0 i \zeta k_i E_i^2 \quad (2.22)$$

schreiben [GS86, Sip87].

2.2.5 Übersicht über alle beitragenden Elemente

Zusammenfassend kann eine Übersicht über alle beitragenden Elemente zum SHG-Signal der GaAs(001)-Grenzfläche gegeben werden. Dargestellt sind jeweils die Tensorkomponenten, die in den für diese Arbeit relevanten Polarisationskombinationen beitragen. Angegeben ist gegebenenfalls auch die Winkelabhängigkeit ($\sin 2\phi$ oder $\cos 2\phi$; ϕ ist dabei der Winkel zwischen der Projektion des Wellenvektors k auf die (001)-Ebene und der [100] Richtung). Siehe hierzu auch [Ger97].

2.3 Erzeugung der zweiten Harmonischen an Silizium

Analog zum Abschnitt 2.2 werden die für diese Arbeit relevanten Beiträge der Si(111)-Grenzfläche zum SHG-Signal diskutiert.

	p/P	p/S	s/P	Ursprung
isotrop:	$\chi_{zzzz}^{(3)}, \chi_{xxzz}^{(3)}, \chi_{zxxx}^{(3)}$	–	$\chi_{zxxx}^{(3)}$	E-Feld
	$\chi_{zzz,s}^{(2)}, \chi_{xzx,s}^{(2)}, \chi_{zxx,s}^{(2)}$	–	$\chi_{zxx,s}^{(2)}$	Grenzfl.
	γ	–	γ	Quadrupol-Vol.
	ζ	–	ζ	”
anisotrop:	$\chi_{xyz}^{(2)} (\sin 2\phi)$	$\chi_{xyz}^{(2)} (\cos 2\phi)$	$\chi_{xyz}^{(2)} (\sin 2\phi)$	Dipol-Vol.
	$\chi_{zxy,s}^{(2)}, \chi_{xyz,s}^{(2)} (\sin 2\phi)$	$\chi_{xyz,s}^{(2)} (\cos 2\phi)$	$\chi_{zxy,s}^{(2)} (\sin 2\phi)$	Grenzfl.
	$\chi_{zxyzz}^{(4)}, \chi_{xyzzz}^{(4)} (\sin 2\phi)$	$\chi_{xyzzz}^{(4)} (\cos 2\phi)$	$\chi_{zxyzz}^{(4)} (\sin 2\phi)$	E-Feld
	$\zeta (\cos 2\phi)$	$\zeta (\sin 2\phi)$	$\zeta (\cos 2\phi)$	Quadrupol-Vol.

Tabelle 2.1: Übersicht über alle Beiträge von GaAs(100) zum SHG-Signal (nach[Ger97]). Winkelabhängigkeiten der anisotropen Elemente sind in Klammern angegeben

2.3.1 Grenzflächen-SHG von Si(111)

Der wichtigste Beitrag von Silizium zum SHG-Signal kommt von der Grenzfläche. Dort ist die Inversionssymmetrie, die im Volumen herrscht, gebrochen.

Die Si(111)-Grenzfläche besitzt C_{3v} -Symmetrie. Damit kann für den Anteil der Polarisation der zweiten Harmonischen, der durch die Grenzfläche hervorgerufen wird ³,

$$P_{i \text{ Grenz}}^{2\omega} = \epsilon_0 \sum_{ik} \chi_{ijk \text{ eff}}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega \quad (2.23)$$

mit den nichtverschwindenden Grenzflächenelementen⁴

$$\begin{aligned} \chi_{zzz}^{(2)}, \quad \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}, \quad \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)}, \\ \text{und} \quad \chi_{xxx}^{(2)} = -\chi_{yxx}^{(2)} = -\chi_{xyy}^{(2)} \end{aligned} \quad (2.24)$$

geschrieben werden [She84, GS86, Sip87].

2.3.2 Quadrupol-Volumenbeitrag von Silizium

Die hohe Grenzflächenempfindlichkeit bei der Methode der Erzeugung der zweiten Harmonischen basiert auf die Inversionssymmetrie im Volumen von Silizium. Aus diesem Grund trägt in elektrischer Dipolnäherung das Volumen nicht zum SHG-Signal bei. Es können aber Übergänge höherer Ordnung (elektrische Quadrupol-

³Man beachte, dass im Gegensatz zur (001)-Grenzfläche, wie bei GaAs(001), an der (111)-Grenzfläche das Kristallkoordinatensystem *nicht* mit dem der Grenzfläche übereinstimmt

⁴Da es sich an der Si-Grenzfläche alle mit $\chi_{...}^{(2)}$ bezeichneten Elemente um Grenzflächenbeiträge handelt, wird im Folgenden der Index s weggelassen

und magnetische Dipolbeiträge) beitragen. Diese Übergänge sind vergleichsweise schwach. Aufgrund des großen beitragenden Volumens, welches aufgrund der Ausdringtiefe des SHG-Signals über 5 nm beträgt, stellt sich oft die Frage, ob diese doch signifikant zum SHG-Signal beitragen können. Da diese Arbeit auch hierüber weiteren Aufschluss gibt, sollen diese Volumenbeiträge kurz dargestellt werden.

In *Kristallkoordinaten* kann dieser Quadrupol-Volumenbeitrag zur Polarisation der zweiten Harmonischen als

$$P_{i,\text{Quadr.}} = \epsilon_0 \gamma 2i k_i \sum_j E_j^2 + \epsilon_0 i \zeta k_i^\omega E_i^2 \quad (2.25)$$

geschrieben werden [Sip87]. Wie schon bei GaAs sind auch hier die Elemente, welche nicht abstrahlen, unberücksichtigt geblieben. Die Transformation vom Kristallkoordinatensystem in das Oberflächenkoordinatensystem soll hier nicht explizit angegeben werden. Diese Beiträge werden zusammen mit allen anderen Beiträgen von Si(111) in Abschnitt 2.3.3 in geschlossener Form dargestellt. Eine ausführlichere Darstellung ist in der Literatur zu finden [Sip87, Erl97].

2.3.3 Relevante SHG-Beiträge von Si(111)

Da in dieser Arbeit auch quantitative Aussagen über die Beiträge von Si(111) gemacht werden, sollen alle Beiträge für die relevanten Polarisationskombinationen in einer geschlossenen Form dargestellt werden (vgl. z.B. [Dau95, Tom84, Sip87]):

$$E_{sP}^{2\omega} = \alpha (E_s^\omega)^2 \left[\chi_{zxx}^{(2)} + \frac{K_{2z}}{K_x} \chi_{xxx}^{(2)} \cos 3\phi - \frac{\delta}{6} \left(\frac{k_{2z}}{k_0} - \frac{K_{2z}}{12K_0} \right) \zeta \right. \\ \left. + \gamma \frac{\delta}{\sqrt{72}} \frac{K_{2z}}{K_x} \left(\frac{k_x^2}{k_0 K_{2z}} + \frac{k_{2z}}{k_0} \right) \zeta \cos 3\phi + \gamma \right] \quad (2.26)$$

$$E_{pS}^{2\omega} = \beta (E_p^\omega)^2 K_0 \left[\chi_{xxx}^{(2)} - \zeta \frac{\delta}{\sqrt{72}} \frac{k_{2z}}{k_0} \frac{k_{2z}^2 - 2k_x^3}{k_{2z}} \right] \sin 3\phi \quad (2.27)$$

$$E_{pP}^{2\omega} = \alpha (E_p^\omega)^2 K_x \left[\frac{k_x^2}{k_2^2} \chi_{zzz}^{(2)} + \frac{k_{2z} K_{2z}}{k_2^2} \chi_{xzx}^{(2)} + \frac{k_{2z}^2}{k_2^2} \chi_{zxx}^{(2)} + \frac{K_{2z} k_{2z}^2}{K_x k_2^2} \chi_{xxx}^{(2)} \cos 3\phi \right. \\ \left. - \frac{k_x^2 + k_{2z}^2 + k_{2z} K_{2z}}{k_2^2} \gamma - \frac{2k_{2z}^3 - k_{2z} K_{2z}^2}{12k_0 k_2^2} \zeta \right. \\ \left. - \frac{\delta K_{2z} k_{2z}^2}{\sqrt{72} K_x k_0 k_2^2} \left(\frac{K_x k_x}{K_{2z}} + \frac{K_{2z}^2}{k_{2z}} - \frac{2K_{2z} k_x^2}{k_{2z}^2} \right) \zeta \cos 3\phi \right] \quad (2.28)$$

$$E_{xS} = 2\beta E_s^\omega E_p^\omega K_0 \frac{k_x}{k} \left[\left(\chi_{xzx}^{(2)} - \zeta \delta \frac{k_z}{12k_0} \right) \right. \\ \left. + \zeta \frac{k_z k_x}{k_0 k} \frac{E_p}{E_s} \sin 3\phi \right. \\ \left. + \frac{K_{2z}}{K_x} \left(\chi_{xxx}^{(2)} - \frac{\zeta \delta}{\sqrt{72}} \frac{k_z k_x^2}{k_0 k_z} \right) \cos 3\phi \right] \quad (2.29)$$

Bei den elektrischen Feldern an der Grenzfläche gilt: E_{\dots}^{ω} sind die elektrischen Felder der anregenden Strahlung im Volumen von Silizium direkt hinter der Grenzfläche, $E^{2\omega}$ ist das elektrische Feld der zweiten Harmonischen im Vakuum direkt vor der Grenzfläche. Die kleinen Buchstaben beziehen sich auf die Wellenvektoren der Fundamentalen und die großen Buchstaben auf die Wellenvektoren der zweiten Harmonischen. $k_{1/2i}$ bzw. $K_{1/2i}$ ist die entsprechende Komponente des Wellenvektors im Medium 1 (Vakuum) bzw. 2 (Silizium). Für α , β und δ gilt:

$$\alpha = \frac{iK_1}{\epsilon_2^{2\omega} K_{1z} + K_{2z}} \quad \beta = \frac{iK_0}{K_{1z} + K_{2z}} \quad \delta = \frac{K_0}{2k_{2z} + K_{2z}}. \quad (2.30)$$

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 behandelt, hat die Definition der elektrischen Felder sehr großen Einfluss auf die Größe der Suszeptibilitäten und damit Einfluss auf die Vorfaktoren, die hier auch als Fresneffaktoren bezeichnet werden. Aus diesem Grund wurden die Fresneffaktoren für die Felder vor und hinter der Grenzfläche berechnet. In Abbildung 2.1 sind die Ergebnisse für die hier relevanten Polarisationskombinationen dargestellt. Das Element $\chi_{xxx}^{(2)}$ liefert einen anisotropen Beitrag (vgl. Gleichungen 2.26 bis 2.29). Die Berechnung wurde für den Azimutwinkel des maximalen Beitrags durchgeführt. Der Index p bzw. s bedeutet parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Komponente des elektrischen Feldes. Bei den Rechnungen wurde der im Experiment verwendete Einfallswinkel von $\theta = 65^\circ$ angenommen. Die dielektrische Funktion von Silizium wurde der Arbeit von Aspnes und Studna entnommen [Asp83].

2.4 Summenfrequenzerzeugung an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche

In dieser Arbeit werden Untersuchungen von Adsorbatschwingungen an der Pt-Elektrolyt-Grenzflächen mit der Methode der Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) behandelt. Diese Untersuchungen wurden sowohl an massiven Einkristallen in einer Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration, als auch an dünnen Platinfilmen in einer eigens dafür entwickelten Zelle durchgeführt. Da in der Arbeit von Dederichs [Ded00b] sehr ausführlich die Theorie für die Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration mit Einkristallen dargestellt ist, werden zu dieser Konfiguration nur die wichtigsten Aspekte aufgezeigt. Etwas ausführlicher werden die theoretischen Aspekte behandelt, die für die neue Konfiguration mit den dünnen Filmen wichtig sind.

Zuerst werden generelle nichtlinear-optische Aspekte der Grenzfläche dargestellt. Es werden die speziellen Elemente der Suszeptibilität diskutiert und deren Beiträge

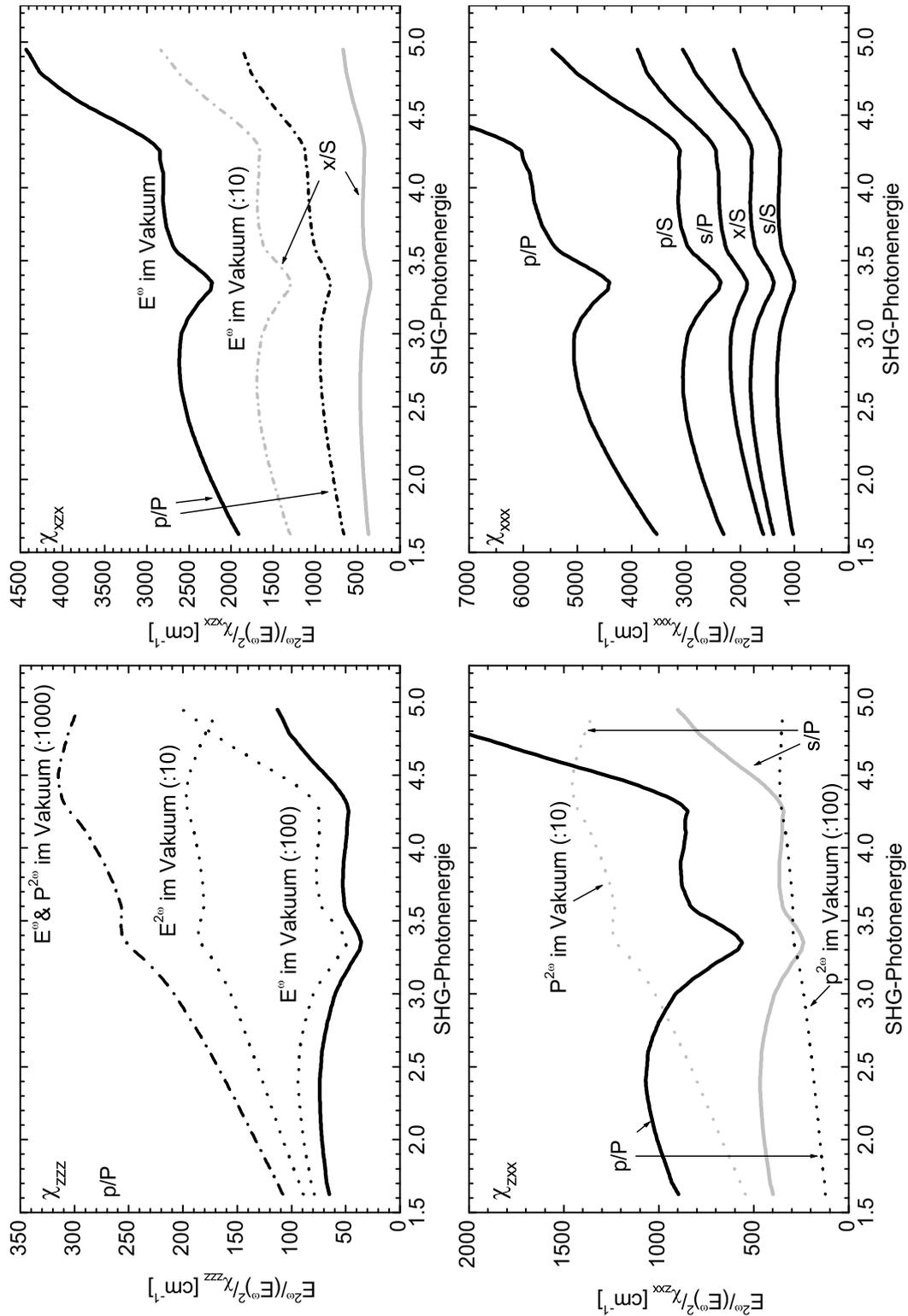


Abbildung 2.1: Fresnel faktoren der verschiedenen Grenzflächenelemente von Si(111) für die relevanten Polarisationsgeometrien. Auswertung der elektrischen Felder der Fundamentalen vor bzw. hinter der Grenzfläche und der Annahme, die Umgebung der Polarisierung der zweiten Harmonischen sei das Volumen von Silizium bzw. schon Vakuum

in Abhängigkeit der elektrischen Felder dargestellt. In Abschnitt 2.4.2 werden dann die elektrischen Felder an der Grenzfläche und die daraus resultierenden SFG-Signale behandelt.

2.4.1 Summenfrequenzerzeugung an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche

Bei der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie, wie sie in dieser Arbeit angewandt wurde, wird ein durchstimmbarer infraroter Strahl mit der Frequenz ω_{IR} und ein sichtbarer Strahl mit der Frequenz ω_{Vis} auf der zu untersuchenden Grenzfläche überlagert. In diesem Bereich der Grenzfläche wird das Summenfrequenzsignal mit der Frequenz $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{Vis}}$ erzeugt. Gleichung 2.7 nimmt für den hier betrachteten Fall die Form⁵

$$P_i^{\omega_{\text{SFG}}} = \sum_{jk} \chi_{ijk, \text{Grenz}}^{(2)} E_j^{\omega_{\text{Vis}}} E_k^{\omega_{\text{IR}}} \quad (2.31)$$

an. Im Falle der Summenfrequenzerzeugung soll sich bei $\chi_{ijk, \text{Grenz}}^{(2)}$ immer der erste Index auf die Summenfrequenz, der zweite auf die sichtbare Frequenz und der letzte Index auf die Infrarotfrequenz beziehen.

Für Oberflächen mit C_{3v} -Symmetrie wie die Pt(111)-Grenzfläche vereinfacht sich $\chi_{ijk, \text{Grenz}}^{(2)}$ derart, so dass nur die Elemente⁶

$$\begin{aligned} \chi_{xxx}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}, \quad \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}, \quad \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}, \\ \chi_{yyy}^{(2)} = -\chi_{yxx}^{(2)} = -\chi_{xxy}^{(2)} = -\chi_{xyx}^{(2)} \quad \text{und} \quad \chi_{zzz}^{(2)} \end{aligned} \quad (2.32)$$

verbleiben [She84].

Aufgrund des hohen Betrages der dielektrischen Funktion von Metallen im infraroten Spektralbereich ist die jeweilige Feldkomponente tangential zur Grenzfläche sehr klein. Betrachtet man einen Dipol an der Grenzfläche, so wird im Metall ein Bildladungsdipol erzeugt, der wegen des großen Realteils der dielektrischen Funktion fast den Wert des Dipols vor der Grenzfläche annehmen kann. Ist dieser Dipol senkrecht zur Grenzfläche orientiert, so ist der der Bildladungsdipol derart orientiert, dass das Feld insgesamt verstärkt wird. Bei einem tangential zur Grenzfläche

⁵Hier wird die Definition über die elektrischen Felder im Elektrolyten, direkt an der Pt-Grenzfläche, benutzt

⁶Da sich alle betrachteten Beiträge bei der Summenfrequenzerzeugung auf Grenzflächenelemente beziehen, soll im Folgenden zugunsten der Übersichtlichkeit der Index *Grenz* weggelassen werden

orientierten Dipol ist der Effekt genau umgekehrt; er hat zusammen mit seiner Bildladung ein sehr schwaches Feld. Das führt dazu, dass die dominanten Beiträge nur durch solche Tensorelemente geliefert werden, die eine z -Komponente für die Infrarotstrahlung besitzen (Dipol Auswahlregel). Damit lauten die dominanten Komponenten $\chi_{xxz}^{(2)}$, $\chi_{yyz}^{(2)}$ und $\chi_{zzz}^{(2)}$. Bei vielen Systemen ist der Unterschied zwischen $\chi_{xxz}^{(2)}$ und $\chi_{yyz}^{(2)}$ sehr klein. Dies ist z.B. bei Oberflächen polykristalliner Proben gegeben. Sie haben effektiv eine C_∞ -Symmetrie. Dann sind $\chi_{xxz}^{(2)}$ und $\chi_{yyz}^{(2)}$ identisch. Bei der Untersuchung von CO-Streckschwingungen auf Pt(111) in wässrigen Elektrolyten konnte nachgewiesen werden, dass es keine starke Abhängigkeit vom Azimutwinkel gibt [Kuß01]. Es reicht dann aus, die Diskussion auf die beiden verbleibenden Elemente zu beschränken.

2.4.2 Elektrische Felder an der Pt-Elektrolytgrenzfläche

Um Aussagen über die Eigenschaften der Grenzfläche machen zu können, sollen im Folgenden die lokalen elektrischen Felder aus Gleichung 2.31 mit den experimentell zugänglichen Feldern im Außenraum in Verbindung gebracht werden. Es müssen dazu die Felder bzw. die Feldkomponenten der anregenden infraroten und sichtbaren Strahlung an der Grenzfläche berechnet werden. Diese erzeugen die nichtlineare Polarisation mit der Summenfrequenz gemäß Gleichung 2.31. Mit dieser Polarisation kann dann die in den Außenraum abgestrahlte Intensität des Summenfrequenzsignals berechnet werden. Da für die Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften nur die Dispersion und nicht die absoluten Werte benötigt werden, braucht die Transmission des anregenden sichtbaren Strahls aufgrund seiner festen Frequenz nicht betrachtet werden. Bei Anregung mit 532 nm liegt das SFG-Signal für IR-Anregungsfrequenzen zwischen 1200 und 4000 cm^{-1} zwischen ca. 440 und 500 nm, also in einem relativ kleinen Spektralbereich. Alle Materialien die zur Summenfrequenzerzeugung benutzt wurden, haben in diesem Spektralbereich eine vernachlässigbare Dispersion der linearen dielektrischen Funktion. Aus diesem Grund reicht es meist aus, nur die Feldkomponenten der infraroten Strahlung zu betrachten. Für die Konfiguration mit dem Dünnschichtelektrolyten ist dies ausführlich in der Arbeit von Dederichs behandelt worden und soll hier nicht wiederholt werden [Ded00b].

Betrachtet man nur die Suszeptibilitätstensorelemente mit einer z -Komponente für das IR-Feld, so ist die Intensität der Summenfrequenzstrahlung bei konstanter Intensität der anregenden sichtbaren Strahlung proportional zum Quadrat der z -Komponente der Infrarotstrahlung $|E_z^{\omega_{\text{IR}}}|^2$ an der Grenzfläche. Diese Feldkomponente kann nach dem in [Ded00b] vorgestellten Formalismus berechnet werden.

In Abbildung 2.2 ist das Verhältnis des elektrischen Feldes $|E_z^{\omega_{\text{IR}}}|$ im Elektrolyten direkt an der Pt-Grenzfläche zu $|E_0^{\omega_{\text{IR}}}|$ im Außenraum für das in dieser Arbeit verwendete Schichtsystem Luft-Saphir-Pt-Wasser aufgetragen. Die optischen Daten für

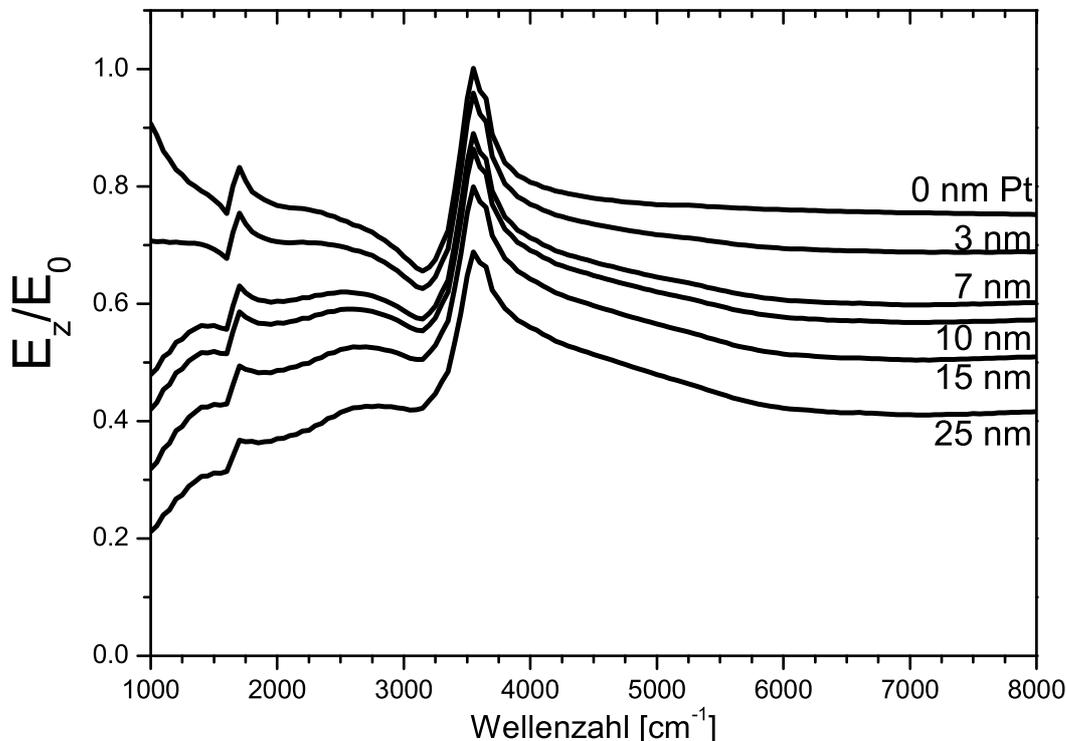


Abbildung 2.2: Berechnete p-polarisierte Feldstärke als Funktion der Infrarotfrequenz für einen auf Saphir aufgetragenen Pt-Film im Elektrolyten mit unterschiedlichen Filmdicken bei einem Einfallswinkel von 73° . Zur Berechnung wurden die optischen Daten für Platin aus [Pal97] verwendet. Die Absorption des Substrates wurde nicht berücksichtigt.

Saphir stammen aus der Arbeit von Germer und Mitarbeitern [Ger91], die Daten für Platin aus [Pal97]. Aufgrund der Arbeit von Zollner und Mitarbeiter [Zol00] und unserer eigenen Messungen (Abschnitt 5.1.7) gibt es allerdings Zweifel an der Genauigkeit der hier verwendeten Daten. Die Stärke des elektrischen Feldes an der Pt/Elektrolyt-Grenzfläche weist im Spektralbereich der Wasserschwingungen keine starken Einbrüche auf, wie es in der Konfiguration mit massiven Kristallen und einem Dünnschichtelektrolyten der Fall ist [Ded00b]. Es gibt auch keine Effekte von Vielfachreflexionen wie sie bei der Messung mit Dünnschichtelektrolyten auftreten. Vielfachreflexionen im 0,5 mm dickem Saphirsubstrat führen zu spektralen Oszillationen, die kleiner als die spektrale Bandbreite des Lasersystems sind. Darum brauchen diese nicht berücksichtigt werden. Sicherlich weisen auch korrekte optische

Daten von Platin im Bereich der verwendeten Infrarotfrequenzen keine starke spektrale Struktur auf. Darum wäre eine evtl. notwendige Korrektur nur schwach von der Frequenz abhängig (vgl. auch Abschnitt 5.1.7).

2.5 Mikroskopische Beschreibung der Suszeptibilitäten

Diese Arbeit behandelt vorwiegend frequenzabhängige Untersuchungen an GaAs, Si und Platin. Um die gemessenen Spektren interpretieren zu können, reicht eine phänomenologische Beschreibung der Suszeptibilitäten nicht aus. Um resonante Strukturen in gemessenen Spektren mit elektronischen (GaAs und Silizium) oder vibronischen (Platin-Elektrolyt) Eigenschaften der Grenzfläche in Verbindung zu bringen, muss auf eine mikroskopische Beschreibung der Suszeptibilitäten zurückgegriffen werden. Auch hier sollen nur die wesentlichen Aspekte dargestellt werden. Eine ausführliche Herleitung der Suszeptibilitäten ist beispielsweise in [She84] zu finden.

Für die mikroskopische Beschreibung der Suszeptibilitäten muss man zur quantenmechanischen Beschreibung des Systems übergehen. Hier wird die Polarisati-
on \vec{P} durch Erwartungswerte entsprechender Operatoren des quantenmechanischen Systems beschrieben. Die Berechnung des Einflusses der anregenden elektromagnetischen Strahlung erfolgt in der Weise, dass das Feld \vec{E} , welches in klassischer Weise behandelt wird, als Störung des sonst ungestörten Systems eingefügt wird. Nach [She84] kann dann die Suszeptibilität als

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) = -N \frac{e^3}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{g,n',n} \left[\frac{(r_i)_{gn}(r_j)_{nn'}(r_k)_{n'g}}{(\omega - \omega_{ng} + i\gamma_{ng})(\omega_2\omega_{n'g} + i\gamma_{n'g})} \right] \quad (\text{A})$$

$$+ \frac{(r_i)_{gn}(r_k)_{nn'}(r_j)_{n'g}}{(\omega - \omega_{ng} + i\gamma_{ng})(\omega_1\omega_{n'g} + i\gamma_{n'g})} \quad (\text{B})$$

$$+ \frac{(r_k)_{gn}(r_j)_{nn'}(r_i)_{n'g}}{(\omega + \omega_{ng} + i\gamma_{ng})(\omega_2\omega_{n'g} + i\gamma_{n'g})} \quad (\text{C})$$

$$+ \frac{(r_j)_{gn}(r_k)_{nn'}(r_i)_{n'g}}{(\omega + \omega_{ng} + i\gamma_{ng})(\omega_1\omega_{n'g} + i\gamma_{n'g})} \quad (\text{D})$$

$$+ \frac{(r_j)_{ng}(r_i)_{nn'}(r_k)_{gn'}}{(\omega - \omega_{nn'} + i\gamma_{nn'})} \left(\frac{1}{\omega_2\omega_{n'g} + i\gamma_{n'g}} + \frac{1}{\omega_1\omega_{ng} + i\gamma_{ng}} \right) \quad (\text{E})$$

$$+ \frac{(r_k)_{ng}(r_i)_{nn'}(r_j)_{gn'}}{(\omega - \omega_{nn'} + i\gamma_{nn'})} \left(\frac{1}{\omega_2\omega_{ng} + i\gamma_{ng}} + \frac{1}{\omega_1\omega_{n'g} + i\gamma_{n'g}} \right) \quad (\text{F})$$

$$(2.33)$$

geschrieben werden. Hierbei ist g der Grundzustand, und n und n' sind angeregte

Zustände des Systems. $(r_\alpha)_{\beta\gamma}$ sind dabei die Dipol-Übergangmatrixelemente vom Zustand β in den Zustand γ .

2.5.1 Dipolübergänge bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen

Für den Spezialfall der Erzeugung der zweiten Harmonischen lässt sich Gleichung 2.33 weiter vereinfachen. In diesem Fall sind die anregenden Frequenzen ω_1 und ω_2 gleich. Sie werden im Folgenden mit ω bezeichnet. Die erzeugte Frequenz, also die zweite Harmonische, ist dann 2ω . Die einfallenden Felder sind damit nicht mehr voneinander unterscheidbar, und die Indizes j und k können vertauscht werden.

Nutzt man dieses aus, so sind in Gleichung 2.33 jeweils die Terme (A) und (B), (C) und (D) sowie (E) und (F) gleich:

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega) = -N \frac{e^3}{\epsilon_0 \hbar^2} \sum_{g,n',n} & \left[2 \frac{(r_i)_{gn}(r_j)_{nn'}(r_k)_{n'g}}{(2\omega - \omega_{ng} + i\gamma_{ng})(\omega - \omega_{n'g} + i\gamma_{n'g})} \right. & \text{(A')} \\ & + 2 \frac{(r_k)_{gn}(r_j)_{nn'}(r_i)_{n'g}}{(2\omega + \omega_{ng} + i\gamma_{ng})(\omega + \omega_{n'g} + i\gamma_{n'g})} & \text{(B')} \\ & \left. + 2 \frac{(r_k)_{ng}(r_i)_{nn'}(r_j)_{gn'}}{(2\omega - \omega_{nn'} + i\gamma_{nn'})} \left(\frac{1}{\omega - \omega_{ng} + i\gamma_{ng}} + \frac{1}{\omega + \omega_{n'g} + i\gamma_{n'g}} \right) \right] & \text{(C')} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Unter der Annahme, dass nur positive Frequenzen auftreten, wird der dominante Beitrag durch die Summanden (A') und (C') geliefert. Die Suszeptibilität wird resonant verstärkt wenn entweder die Frequenz der anregenden Strahlung oder aber die Frequenz der zweiten Harmonischen mit der Übergangsfrequenz (Energiedifferenz/ \hbar) zweier Zustände des Systems übereinstimmt. Zudem muss der optische Übergang eine genügend hohe Wahrscheinlichkeit besitzen. Bei der linearen Suszeptibilität tritt immer ein Produkt aus einem Matrixelement $(r_\alpha)_{\beta\gamma}$ multipliziert mit seinem konjugiert Komplexen auf, was dazu führt, dass der Imaginärteil im Resonanzfall *maximal* wird. Bei Suszeptibilitäten höherer Ordnung treten Produkte aus unterschiedlichen Matrixelementen auf. Dies hat zur Folge, dass es zu einem Maximum des Imaginärteils kommen *kann*. Ebenso kann es aber auch Minima oder Wendepunkte oder andere mehr oder weniger signifikante spektrale Strukturen geben. Hier sei bereits vorweggenommen, dass ein solches Verhalten bei unseren Untersuchungen an GaAs gefunden wurden.

2.5.2 Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie an Grenzflächen

Eine Aufgabe dieser Arbeit war die Untersuchung von Platin-Elektrolytgrenzflächen mittels Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie. Um die Messungen mit den mikroskopischen Eigenschaften der untersuchten Grenzflächen in Verbindung zu bringen, soll der theoretische Hintergrund kurz dargestellt werden. Eine ausführliche Herleitung ist u.A. in [GS87] zu finden.

Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie wird ein durchstimmbarer Infrarotstrahl und ein sichtbarer Strahl (die Wellenlänge ist hier 532 nm) eingesetzt. Die Frequenz des Infrarotstrahls wird dabei durch den gesamten zu untersuchenden Bereich durchgestimmt. An der Probe wird die Summenfrequenz aus dem infraroten und dem sichtbaren Strahl gebildet und in den Außenraum abgestrahlt und detektiert.

Für die Erzeugung der Summenfrequenz bildet auch hier wieder Gleichung 2.33 die Grundlage. Zur folgenden Betrachtung soll ω_1 die Infrarotfrequenz ω_{IR} , ω_2 die feste Frequenz des sichtbaren Strahls ω_{Vis} und ω die sich daraus ergebende Summenfrequenz $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{Vis}}$ sein. In diesem Fall ist der Übergang von Zustand g nach n' ein Übergang zwischen zwei vibronischen Zuständen. Der Übergang von n' nach n , welcher durch den sichtbaren Strahl hervorgerufen wird, ist ein elektronischer Übergang von dem vibronisch angeregtem System in einen (virtuellen) angeregten elektronischen Zustand. Bei der folgenden Abregung in den (vibronischen und elektronischen) Grundzustand wird dann das SFG-Photon emittiert. In der Nähe einer vibronischen Resonanz kann die Suszeptibilität in die Form

$$\begin{aligned} & \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{Vis}} + \omega_{\text{IR}}) \\ &= -\frac{1}{\hbar\epsilon_0} \frac{(r_k)_{gn'}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vg}} + i\Gamma_{\text{vg}}} \sum_{n'} \left\{ \frac{(r_j)_{nn'}(r_i)_{n'g}}{\hbar(\omega_{\text{SFG}} - \omega_{\text{sg}})} - \frac{(r_i)_{nn'}(r_j)_{n'g}}{\hbar(\omega_{\text{Vis}} + \omega_{\text{sg}})} \right\}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

gebracht werden. Es kann gezeigt werden, dass sich $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}})$ als Produkt des resonanten Anteils der linearen Infrarot-Polarisierbarkeit

$$\alpha_{kk}^{(1)}(\omega_{\text{IR}}) = -\frac{1}{\hbar} \frac{|(r_k)_{gn'}|^2}{\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vg}} + i\Gamma_{\text{vg}}} \quad (2.36)$$

und der Raman-Hyperpolarisierbarkeit $\alpha_{ijij}^{(3)}(\omega_{\text{SFG}})$ der Schwingungsmode schreiben läßt [GS87]:⁷

$$\left| \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{Vis}} + \omega_{\text{IR}}) \right| = \left| \alpha_{kk}^{(1)}(\omega_{\text{IR}}) \right|^{1/2} \left| \alpha_{ijij}^{(3)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{Vis}} + (\omega_{\text{SFG}} - \omega_{\text{Vis}})) \right|^{1/2}. \quad (2.37)$$

⁷Beachte: $\alpha_{ijij}^{(1)}(\omega_{\text{IR}}) \propto \frac{1}{\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vg}} + i\Gamma_{\text{vg}}}$

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass $\chi_{ijk}^{(2)}$ die Antwort des Systems auf die *lokalen* elektrischen Felder $E^{\omega_{\text{vis}}}$ und $E^{\omega_{\text{IR}}}$ darstellt. Ist das Adsorbat resonant mit einer Frequenz, in unserem Experiment i.d.R. mit ω_{IR} , dann führt das induzierte Dipolmoment jedes einzelnen Moleküls zu einer Beeinflussung des elektrischen Feldes an den Orten der anderen Dipole. Dieser Effekt wird allgemein als Dipol-Dipol-Kopplung bezeichnet (siehe z.B. [Iba82a]). Er ist besonders stark bei adsorbierten Molekülen mit einem hohen dynamischem Dipolmoment, insbesondere bei hoher Bedeckung. Besonders auffällig ist dieser Effekt bei CO-Molekülen, die aufgrund der senkrechten Adsorptionsgeometrie das Feld der umliegenden Moleküle derart abschwächen, dass bei zunehmender Bedeckung kein Ansteigen des Signals sondern nur ein Verschieben der Resonanzfrequenz zu höheren Frequenzen zur Folge hat [Wea93].

Kapitel 3

SHG-Untersuchungen an GaAs

GaAs ist ein wichtiger III-V-Halbleiter, der z.B. für schnelle Schaltungen oder in der Optoelektronik eingesetzt wird. Aufgrund der Zinkblende-Struktur hat GaAs keine Inversionssymmetrie. Damit ist SHG im Volumen dipol-erlaubt. Es gibt nur das eine nichtverschwindende unabhängige Element $\chi_{xyz}^{(2)}$ des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors $\chi_{ijk}^{(2)}$ ($-2\omega; \omega, \omega$). Deswegen lassen sich einerseits SHG-Spektren von GaAs noch mit annehmbarem Aufwand berechnen. Andererseits braucht bei Messungen der Beitrag von diesem Element $\chi_{xyz}^{(2)}$ nicht von Beiträgen anderer Elemente separiert werden. Dadurch ist $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ verhältnismäßig einfach zu messen. Es gibt zwar Berechnungen von $\chi_{xyz}^{(2)}$ von GaAs, dessen Güte kann aber nur durch Vergleich mit Messungen ermittelt werden. Bisherige Messungen von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ wurden nur bei Anregung mit festen Wellenlängen oder in kleinen Spektralbereichen durchgeführt. Anhand solcher Messungen können zwar Aussagen über die Qualität von Rechnungen bezüglich absoluter Werte von $\chi_{xyz}^{(2)}$ gemacht werden. Um Aussagen über die Dispersion zu machen, oder gar den Einfluss von Interbandübergängen an kritischen Punkten zu untersuchen, reichen die bisherigen Messungen nicht aus. Für solche Vergleiche muss $\chi_{xyz}^{(2)}$ über einen weiten Spektralbereich gemessen werden.

Wir sind mit unserem Aufbau in der Lage, nahezu lückenlose Spektren von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ im Bereich der SHG-Photonenergie von 1,8 bis 5 eV zu ermitteln, um sie dann mit Interbandübergängen an kritischen Punkten von GaAs zu identifizieren oder sie mit den berechneten Spektren zu vergleichen.

3.1 Experimentelles

In diesem Abschnitt wird der Aufbau zur Erzeugung der zweiten Harmonischen an Halbleitergrenzflächen, wie wir ihn für die SHG-Untersuchungen von GaAs und von

Silizium benutzt haben, beschrieben.

Optisch-parametrischer Erzeuger/Verstärker (OPG/OPA)

Strahlquelle unseres Laserspektrometers ist ein aktiv/passiv modengekoppelter Nd:YAG-Laser. Er liefert Pulse mit einer Wellenlänge von 1064 nm, Pulsenergien von ca. 36 mJ und Pulslängen von ca. 25 ps bei einer Wiederholrate von 10 Hz. Mit der dritten Harmonischen dieses Lasers wird ein optisch parametrischer Erzeuger und Verstärker (kurz: OPG/OPA) gepumpt (vgl. Abbildung 3.1 und [Erl97]). Hierzu wird zuerst die fundamentale Strahlung mit einem LBO-Kristall (SHG-LBO)

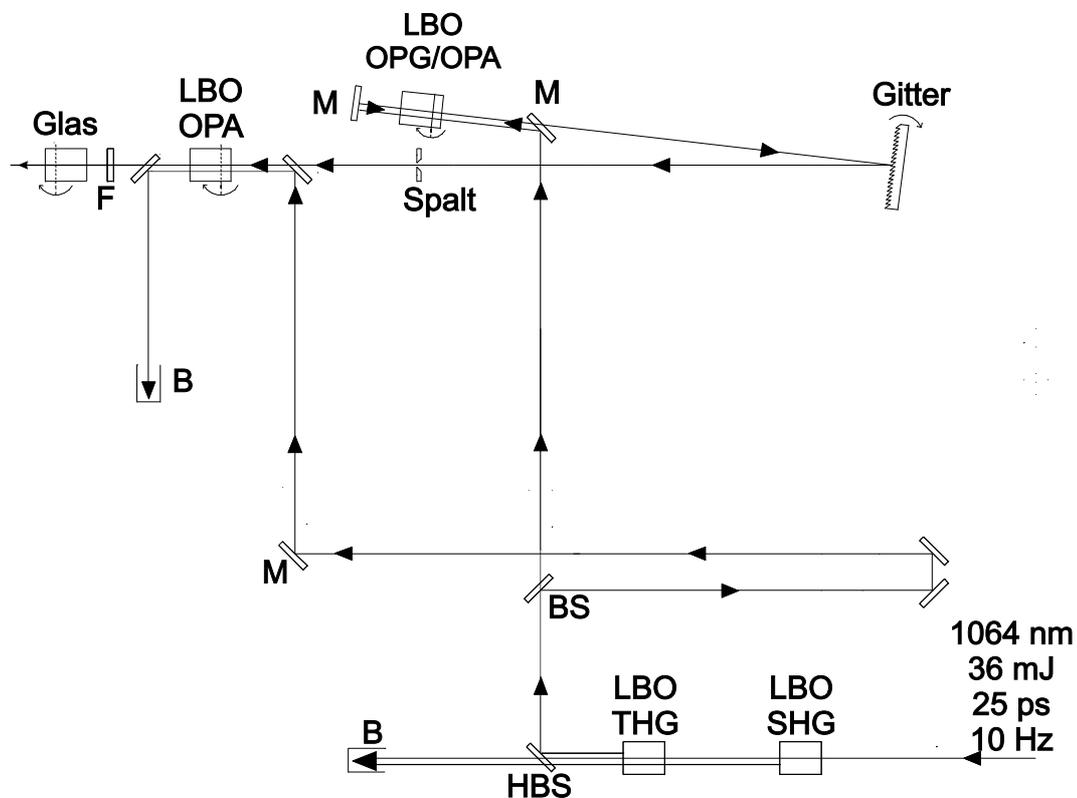


Abbildung 3.1: Aufbau zur Erzeugung der parametrischen Pikosekundenstrahlung bestehend aus Frequenzverdoppler und -verdreifacher (LBO SHG/THG), Strahlteiler (BS), harmonischer Strahlteiler (HBS), Spiegeln (M), Filter (F), parametrische Erzeuger- und Verstärkerkristall (LBO OPG/OPA), Strahlblocker (B), Gitter und Spalt

frequenzverdoppelt. In einem weiteren LBO-Kristall (THG-LBO) wird die Summenfrequenz aus der fundamentalen und der frequenzverdoppelten Strahlung, also die dritte Harmonische der Laserstrahlung, gebildet. Um stabilere parametrische Pulse zu erhalten, wurde ein zweistufiger Aufbau gewählt. Dabei erzeugt ein Teil der drit-

ten Harmonischen in einem ersten parametrischen LBO-Kristall die parametrische Strahlung¹. Die Bandbreite dieser Strahlung wird mit Hilfe eines Gitters und eines Spaltes reduziert. In einem weiteren parametrischen LBO-Kristall wird diese Strahlung mit dem anderen Teil der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers überlagert und verstärkt. Ein Strahlteiler und ein Farbglasfilter entfernen schließlich die dritte Harmonische aus dem Strahlengang.

Die so erzeugte parametrische Strahlung liegt im Spektralbereich von 2000 bis 410 nm und hat Pulsenergien von 0,25-0,8 mJ. Die Einstellung der Wellenlänge erfolgt computergesteuert über schrittmotorgetriebene Drehversteller, die die Kristalle in die Winkelposition drehen, bei der die gewünschte Wellenlänge erzeugt wird.

Erzeugung und Detektion der zweiten Harmonischen

Für die SHG-Messungen an Halbleitern in Reflexion wird die Probe mit der parametrischen Strahlung, hier als Fundamentale bezeichnet, bestrahlt und die Photonen der reflektierten zweiten Harmonischen gemessen. Eine Linse fokussiert den Strahl so, dass bei den Messungen an GaAs am Ort der Probe ein leicht elliptischer Strahldurchmesser mit den Hauptachsen 0,6 und 0,8 mm vorliegt. Farbglasfilter entfernen die in anderen optischen Komponenten erzeugte zweite Harmonische sowie weitere unerwünschte Anteile wie z.B. die Signalkomponente der parametrischen Strahlung bei Messung mit der Idlerkomponente. Alle in dieser Arbeit diskutierten Spektren wurden unter einem Einfallswinkel von 65° gemessen. Der Aufbau erlaubt es zudem, mittels einer Schrittmotorverstellung den Azimutwinkel zu variieren. Mit Hilfe eines weiteren Filters wird die Fundamentale aus dem Strahlengang entfernt. Mit einem Analysator kann die zu detektierende Polarisation der zweiten Harmonischen gewählt werden. Detektiert wird die SHG-Strahlung mit einem Photomultiplier, dessen Signal mit einem Digitalspeicheroszilloskop aufgenommen und digitalisiert wird. Ein vorgesetzter Monochromator filtert verbleibende unerwünschte Strahlung, insbesondere Streulicht, heraus. Um den Einfluss von Laserstrahleigenschaften wie Strahlprofil, Pulsenergie und Pulsdauer auf das Messspektrum zu eliminieren, wird zur Spektrennormierung in einer Quarzprobe ein weiterer SHG-Strahl erzeugt und mit einer zur Messung des Probensignals nahezu identischen Konfiguration gemessen. Es wurde dazu eine Anordnung aus einem Quarz*kristall*prisma und einem Quarz*glas*prisma (in Abbildung 3.3 dargestellt) verwendet. Bei der Erzeugung

¹Bei diesem optisch-parametrischem Prozess werden aus der Pumpstrahlung mit der Frequenz ω zwei Strahlen mit der Frequenz ω_1 und ω_2 mit $\omega_1 + \omega_2 = \omega$ erzeugt. Die höherfrequente Strahlung wird allgemein als Signalstrahl und die niederfrequente als Idlerstrahl bezeichnet

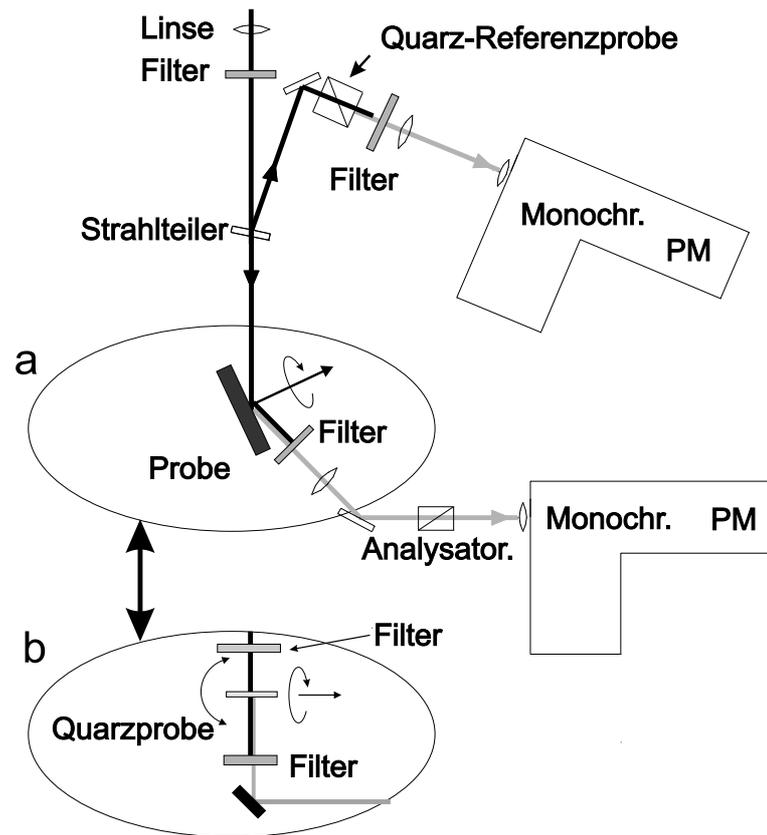


Abbildung 3.2: a) Aufbau zur Erzeugung und Detektion der zweiten Harmonischen an Halbleitern. Die Fundamentalstrahlung (schwarz) erzeugt an der Probe die zweite Harmonische (grau), die in Reflexion gemessen wird
 b) Aufbau für die Vergleichsmessung an der Quarzprobe (Aufbau aus a) wird durch b) ersetzt). Die in der Quarzprobe erzeugte zweite Harmonische wird in Transmission gemessen

der zweiten Harmonischen in einem Kristall mit parallelen Oberflächen kommt es zu Oszillationen der Intensität mit der Frequenz (vgl. Abschnitt 3.2). Um dies zu vermeiden, wurde ein Quarzkristall*prisma* verwendet. Unsere Referenzprobe hat gegenüber der von Erley [Erl97] verwendeten Referenzprobe aus Urea-Kristallen den Vorteil, dass die Intensität der zweiten Harmonischen $I^{2\omega}$ in Abhängigkeit von der Intensität der Fundamentalen I^ω sehr genau berechnet werden kann.

Durch die Verwendung eines Prismas kommt es aber zu einer Ablenkung des Fundamentalstrahls und der zweiten Harmonischen, die aufgrund der Dispersion von Quarz wellenlängenabhängig ist. Um dies weitgehend zu kompensieren, wurde an das Quarzkristallprisma ein Prisma aus Quarzglas angebracht².

²Quarz und Quarzglas haben ähnliche Dispersion. Da Glas amorph ist, erzeugt es kaum SHG-Intensität

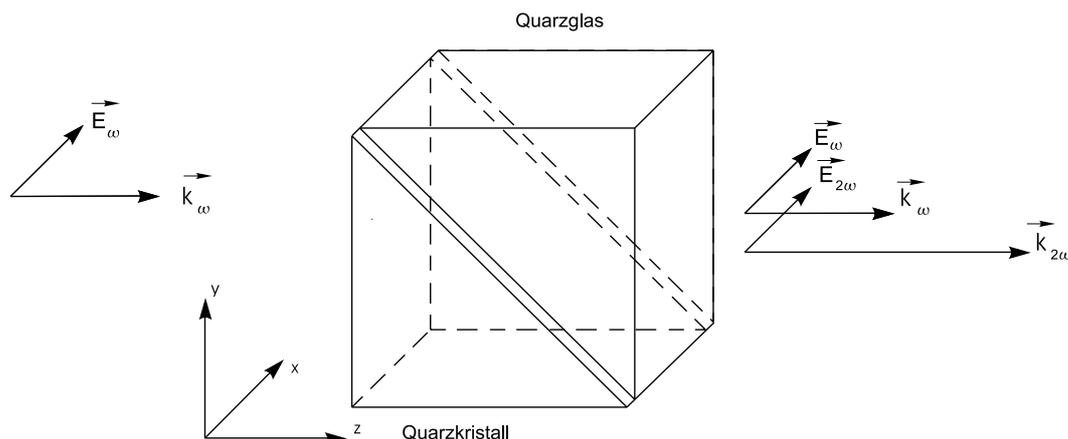


Abbildung 3.3: Quarzprismenanordnung zur Normierung der Spektren. Dargestellt ist die Orientierung des Kristallprismas und die Propagationsrichtung und Polarisation der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen.

Die Aufnahme von normierten SHG-Spektren erfolgt, indem die Photonen der SHG-Strahlung von der Probe und der Referenzprobe mit Photomultipliern detektiert werden. Jeder Photomultiplier liefert einen Spannungspuls, der mit einem Oszilloskop aufintegriert und digitalisiert wird. Das Integral ist proportional zur Energie der SHG-Pulse der Probe $E_{\text{Probe}}^{2\omega}$ bzw. der Quarz-Referenzprobe $E_{\text{Quarz}}^{2\omega}$. Die Normierung erfolgt nach der Gleichung

$$E_{\text{Norm}}^{2\omega} = \frac{E_{\text{Probe}}^{2\omega}}{E_{\text{Quarz}}^{2\omega}} f_{\text{Korr}}(2\omega). \quad (3.1)$$

f_{Korr} ist eine Korrekturfunktion, die die SHG-Effizienz von Quarz berücksichtigt. Die so gewonnene Größe $E_{\text{Norm}}^{2\omega}$ wird in dieser Arbeit auch als *SHG-Signal* bezeichnet.

3.2 Nichtlineare Reflexionskoeffizienten aus Vergleichsmessungen

Alle in dieser Arbeit präsentierten SHG-Spektren sind in Einheiten des nichtlinearen Reflexionskoeffizienten

$$R_{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha}^{2\omega}}{(I_{\beta}^{\omega})^2} \quad (3.2)$$

(vgl. auch Gleichung 3.5) dargestellt. Um das gemessene SHG-Signal in Reflexionskoeffizienten umrechnen zu können, war es nötig, SHG-Vergleichsmessungen an Quarz durchzuführen.

Quarz besitzt zwei voneinander unabhängige nichtverschwindende Tensorelemente $\chi_{xyz}^{(2)}$ und $\chi_{xxx}^{(2)}$. Dabei liefert das Tensorelement $\chi_{xxx}^{(2)}$ den weitaus größeren Beitrag

zur SHG-Intensität [Sin86]. Der Wert dieses Tensorelements wurde in verschiedenen Arbeiten ermittelt.

- Hagimoto und Mitarbeiter [Hag95] geben bei 1064 nm $d_{11} = (0,3 \pm 0,02)$ pm/V, also $\chi_{xxx, \text{Quarz}}^{(2)} = (0,6 \pm 0,04)$ pm/V an.
- Jerphagnon und Mitarbeiter [Jer70] ermitteln bei 1064 nm $d_{11} = (0,77 \pm 0,04) \cdot d_{36}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$.
- Eckardt und Mitarbeiter [Eck90] geben $d_{36}(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,38$ pm/V an. Hieraus folgt: $\chi_{xxx, \text{Quarz}}^{(2)} = 0,57$ pm/V.

Für die vorliegende Arbeit wurde der Wert $\chi_{xxx, \text{Quarz}}^{(2)} = 0,59$ pm/V als Mittelwert benutzt. Mit diesem Wert kann $\chi_{xxx, \text{Quarz}}^{(2)}(2\omega)$ bei Anwendung der Millerschen Regel (vgl. z.B. [She84])

$$\Delta_{ijk} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega)}{(\chi^{(1)}(\omega))^2 \chi^{(1)}(2\omega)} \simeq \text{Const.} \quad (3.3)$$

für den benötigten Spektralbereich errechnet werden.

Der Vergleich mit SHG-Strahlung, die durch dieses Tensorelement hervorgerufen wird, bietet sich an, da nur x -Komponenten der elektrischen Felder beteiligt sind. Da die z -Richtung bei Quarz die optische Achse ist, sind alle Strahlen ordentlich polarisiert und Probleme durch Doppelbrechung treten nicht auf. Quarz ist (bei Propagation in z -Richtung) optisch aktiv. Um zu verhindern, dass eine Drehung der Polarisation der Strahlen die Messung verfälscht, wurde als Propagationsrichtung die y -Richtung gewählt.

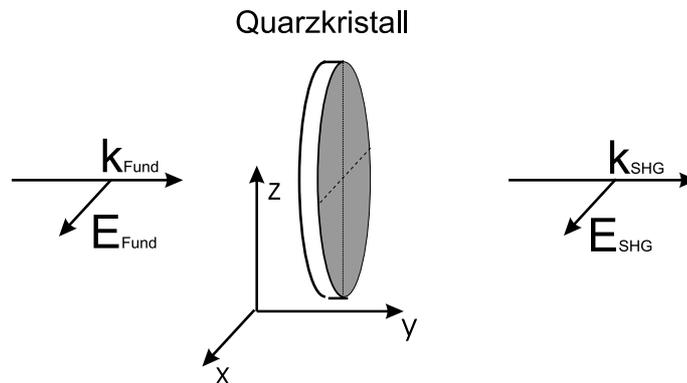


Abbildung 3.4: Anordnung für die Vergleichsmessung an Quarz. Dargestellt ist die Platte aus kristallinem Quarz, das Kristallkoordinatensystem und die Ausbreitungsrichtung und die Polarisation der anregenden Strahlung (Fund) und der zweiten Harmonischen (SHG)

Die für die Messungen gewählte Orientierung des Quarzkristalls und die Polarisationen der Felder der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Um einerseits einen Einfluss vom Strahlprofil der anregenden Strahlung auszuschliessen, und andererseits die SHG-Intensität möglichst einfach berechnen zu können, sind alle Messungen in Transmission durchgeführt worden³. Verwendet wurde eine runde Quarzplatte mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 0,5 mm, deren kristallographische x - und z -Richtung in der Plattenebene liegt. Sie war so orientiert, dass die anregende Strahlung in x -Richtung polarisiert ist. Um den vollen Beitrag durch das Tensorelement $\chi_{xxx}^{(2)}$ zu bekommen, lässt sich die Probe sowohl um die x , die y und die z -Richtungen rotieren.

Wenn der elektrische Feldvektor des anregenden Strahls nur x -Komponenten enthält, besitzt die zweite Harmonische (aufgrund der Symmetrie von Quarz) auch nur Feldkomponenten in x -Richtung. Das kann sehr gut für eine präzise Justage ausgenutzt werden. Dazu wird der Analysator so gedreht, dass die Fundamentalstrahlung nicht vom Analysator transmittiert wird. Optimale Ausrichtung erreicht man, wenn die Probe so um die y -Richtung ausgerichtet wird, dass man *minimales* SHG-Signal erhält. Der Analysator wird dann zur Messung um 90° gedreht, um maximales SHG-Signal zu erhalten.

Da die Energie der im Quarzkristall erzeugten SHG-Pulse um ein Vielfaches größer ist als die Energie der in GaAs und an Silizium erzeugten Pulse und die verwendeten Photomultiplier einen kleinen dynamischen Bereich besitzen, muss entweder eine andere Spannung für den Photomultiplier gewählt werden, oder die Fundamentale bzw. die zweite Harmonische müssen abgeschwächt werden. Es stellte sich heraus, dass Messungen mit verschiedenen Spannungen trotz nachträglicher Kalibrierung einen vergleichsweise großen Fehler liefern. Aus diesem Grund wurden Neutraldichtefilter eingesetzt, mit denen die Fundamentale soweit abgeschwächt wurde, dass die Energie der SHG-Strahlung von Quarz und von GaAs bzw. von Silizium von vergleichbarer Größenordnung waren⁴. Die Transmission der verwendeten Filter wurde mit Hilfe von pyroelektrischen Detektoren bestimmt.

Für die Intensität der zweiten Harmonischen in Abhängigkeit von der Intensität der Fundamentalen errechnet man

$$I(2\omega) = \frac{\omega^2(\chi_{xxx, \text{Quarz}}^{(2)})^2 \sin^2((K(2\omega) - 2k(\omega))z)}{\epsilon_0 c^3 n_{o, \text{Quarz}}^2(\omega) n_{o, \text{Quarz}}(2\omega) (K(2\omega) - 2k(\omega))^2} I^2(\omega). \quad (3.4)$$

³Bei kollinearer Überlagerung der Strahlen kann analog zu ebenen Wellen gerechnet werden. Bei Messung in Reflexion "kreuzen" sich die Strahlen

⁴Da die meisten Neutralfilter im UV, also im Bereich der zweiten Harmonischen absorbieren, kann nur die Fundamentale abgeschwächt werden

Die Brechungsindizes für Quarz sind bekannt (siehe z.B. aus [pre71]). Um eine Auswertung nach Gleichung 3.4 vornehmen zu können, müssen kleine Spektralbereiche gemessen werden, die mehrere der sog. Maker-Oszillationen⁵ enthalten. Da unser Lasersystem parametrische Strahlung mit einer Bandbreite von typischerweise 20 cm^{-1} [Erl97] erzeugt, was einer Zweiphotonenenergie von 5 meV entspricht, muss sichergestellt sein, dass die Oszillationen groß im Vergleich zur Bandbreite des Systems sind und damit sowohl Maxima wie auch Minima dieser Oszillationen erreicht werden. Es wurde berechnet, dass dieses Kriterium für eine 0,5 mm dicke Quarzplatte sicher erfüllt ist, und auch noch für die Auswertung genügend Oszillationen zu sehen sind. Experimentell kann das überprüft werden, wenn die gemessene Intensität im Minimum auf Null absinkt.

Sowohl die Vergleichsmessungen an Quarz, als auch die Messungen an den Halbleitern sind mit der gleichen Referenzprobe unter gleichen Bedingungen durchgeführt worden. Durch Vergleich ist man also in der Lage, den nichtlinearen Reflexionskoeffizienten

$$R_{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha}^{2\omega}}{(I_{\beta}^{\omega})^2} \quad (3.5)$$

für die gemessenen SHG-Spektren anzugeben. Dabei definieren wir die Intensität der Fundamentalen bzw. der zweiten Harmonischen als eine Energie pro Zeit pro Fläche *senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls*⁶. β und α stehen für die Polarisation der Fundamentalen bzw. der zweiten Harmonischen⁷.

Wenn es nur Beiträge von dem einem Element $\chi_{xyz}^{(2)}$ gibt, kann aus den Reflexionskoeffizienten mit Hilfe der bekannten Fresnelkoeffizienten der Betrag der nichtlinearen Suszeptibilität $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ errechnet werden (vgl. Abschnitt 3.3.2).

3.3 Bestimmung von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ von GaAs

Dieser Abschnitt behandelt die Untersuchungen der nichtlinearen Suszeptibilität $\chi_{xyz}^{(2)}$ von GaAs. Um feldinduzierte Beiträge zu minimieren, wurden semi-isolierende

⁵Man beachte, dass Gleichung 3.4 eine Abhängigkeit $\sin^2(K - 2k)z$ enthält. Dadurch entstehen Oszillationen mit der Frequenz, die Maker-Oszillationen genannt werden

⁶Bei einer Definition über eine Fläche *parallel zur Probenoberfläche* unterscheiden sich die Reflexionskoeffizienten beim Einfallswinkel θ um den Faktor $1/\cos \theta$

⁷Für die SHG-Untersuchungen dieser Arbeit verwenden wir folgende Notation: Kleine Buchstaben für Größen die sich auf die Fundamentale beziehen und große Buchstaben für Größen der zweiten Harmonischen. In diesem Fall also $\alpha = s$ bzw. $\beta = S$ bei Polarisation der Fundamentalen bzw. der zweiten Harmonischen senkrecht zur Einfallsebene und $\alpha = p$ bzw. $\beta = P$ bei Polarisation der Fundamentalen bzw. der zweiten Harmonischen parallel zur Einfallsebene

GaAs(001)-Proben mit einem spezifischen Widerstand von $\rho > 10^7 \Omega\text{cm}$ verwendet.

Es werden in Abschnitt 3.3.1 die nichtlinearen Reflexionskoeffizienten bei unterschiedlichen Polarisationskombinationen ermittelt. Da in den unterschiedlichen Polarisationskombinationen unterschiedliche Grenzflächenelemente beitragen, kann durch Vergleich von entsprechenden Spektren dieser Einfluss abgeschätzt werden. Aus diesen Reflexionskoeffizienten kann der Beitrag von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ berechnet werden (Abschnitt 3.3.2). In Abschnitt 3.3.3 wird das von uns ermittelte Spektrum von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ mit Messungen aus der Literatur verglichen. In Abschnitt 3.3.5 werden unsere Werte für $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ mit aktuellen Rechnungen verglichen und der Einfluss von Interbandübergängen diskutiert.

3.3.1 Nichtlineare Reflexionskoeffizienten von semi-isolierendem GaAs(001)

Die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi_{xyz}^{(2)}$ kann mit unterschiedlichen Polarisationskombinationen gemessen werden. Wenn man nur Polarisationskombinationen betrachtet, bei denen die Fundamentale und die zweite Harmonische nur p- oder s-polarisiert sind, so liefert $\chi_{xyz}^{(2)}$ bei den Polarisationsgeometrien⁸ p/P, p/S und s/P einen Beitrag (vgl. auch Tabelle 2.1. Je nach gewählter Polarisation trägt $\chi_{xyz}^{(2)}$ unterschiedlich stark zum SHG-Signal bei. Nach Gleichungen 2.13 und 2.12 lässt sich relativ leicht berechnen, dass $\chi_{xyz}^{(2)}$ bei dem verwendeten Einfallswinkel von 65° unter p/P und p/S-Bedingungen ungefähr gleiche Beiträge liefern, während es bei s/P eine vergleichsweise schwache SHG-Intensität liefert.

Prinzipiell würde es ausreichen, eine Messung für einer Polarisationsgeometrie durchzuführen und das Messspektrum nach Gleichungen 2.13 und 2.12 auszuwerten. Den Azimutwinkel würde man so wählen, dass man maximale SHG-Intensität erhält⁹. Es tragen aber noch weitere Tensorelemente bei (vgl. Abschnitt 2.2 insbesondere Tabelle 2.1). Feldinduzierte Erzeugung der zweiten Harmonischen (EFISH) kann durch die Wahl von semi-isolierendem GaAs weitgehend minimiert werden und auch Quadrupol-Volumenelemente liefern einen vernachlässigbaren Beitrag (vgl. auch Kapitel 4). Es verbleiben aber noch die Grenzflächenbeiträge. Unter jeder dieser Polarisationsgeometrien tragen unterschiedliche Grenzflächentensorelemente bei. Für p/S und s/P lassen sich die anisotropen Grenzflächenbeiträge abschätzen, in-

⁸Gemäß unserer Notation: s (bzw. p) für die senkrecht (bzw. parallel) polarisierte Komponente der fundamentalen Strahlung und S (bzw. P) für die senkrecht (bzw. parallel) polarisierte Komponente der zweiten Harmonischen

⁹Man beachte, dass das Tensorelement $\chi_{xyz}^{(2)}$ einen anisotropen Beitrag liefert (vgl. Tabelle 2.1)

dem man die Probe um 90° azimuthal verdreht. Diese Grenzflächenelemente verursachen eine Abweichung zweier solcher Messung voneinander. Der Einfluss der isotropen Grenzflächenbeiträge lässt sich nur durch Variation der Polarisationsgeometrie ermitteln. Aus diesem Grund wurden die nichtlinearen Reflexionskoeffizienten $R_{\alpha\beta}$ unter p/S-, p/P- und s/P-Bedingungen gemessen (Abbildung 3.5). Die p/P-Spektren wurden zudem unter zwei um 90° verschiedenen Azimutwinkeln gemessen. Vergleicht man in Abbildung 3.5 Spektrum b) mit Spektrum c), so ist im Bereich um 3 eV eine Abhängigkeit des Signals vom gewählten Azimutwinkel zu erkennen, der durch die Elemente $\chi_{zzz,s}^{(2)}$, $\chi_{xzx,s}^{(2)}$ und/oder $\chi_{zxx,s}^{(2)}$ verursacht wird (siehe Tabelle 2.1). Das Tensorelement $\chi_{zxx,s}^{(2)}$ verursacht eine entsprechende Winkelabhängigkeit bei s/P-Messungen. Da das SHG-Signal bei s/P-Messungen sehr schwach ist, ist aufgrund des ungünstigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses eine Abschätzung der isotropen Grenzflächenbeiträge schwierig.

Für p/S und p/P-Messungen sind jeweils zwei typische Messungen dargestellt, die an unterschiedlichen Tagen, mit unterschiedlicher Justage und auch unterschiedlichen Intensitäten der anregenden Strahlung durchgeführt wurden. Im Spektralbereich unterhalb 2,4 eV und über 4,5 eV weichen beide Messungen leicht voneinander ab. Im unteren Spektralbereich ist die Pulsenergie der anregenden Strahlung sehr klein, was zu einer etwas schlechteren Reproduzierbarkeit führt. Im Spektralbereich oberhalb von 4,5 eV ist die Justage des Referenzsignals sehr kritisch, wodurch die Reproduzierbarkeit in diesem Bereich verschlechtert wird. Im Bereich von 2,4 bis 4,5 eV können die Messungen hervorragend reproduziert werden. Für diesen Bereich kann ein Messfehler von unter 15 % für $R_{\alpha\beta}$ abgeleitet werden.

3.3.2 Ermittlung von $\chi_{xyz}^{(2)}$ aus Messungen mit unterschiedlichen Polarisierungen

Um weiteren Aufschluss über den Einfluss der Grenzflächenelemente zu bekommen, können die aus den Messungen gewonnenen Reflexionskoeffizienten $R_{\alpha\beta}$ bei unterschiedlichen Polarisationskombinationen miteinander verglichen werden. Dazu wird $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ aus den $R_{\alpha\beta}$ aus Abbildung 3.5 unter Vernachlässigung der Grenzflächenbeiträge $\chi_{ijk,s}^{(2)}$ nach den Formeln 2.13, 2.12 und 2.5 berechnet. Die sich ergebenden Vorfaktoren $r_{\alpha\beta}$ sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Die optischen Daten von GaAs wurden aus [Pal97] entnommen. Die Berechnung wurde für den Azimutwinkel durchgeführt, bei dem $\chi_{xyz}^{(2)}$ maximale Intensität liefert. $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ kann mit

$$|\chi_{xyz}^{(2)}| = \frac{\sqrt{R_{\alpha\beta}}}{|r_{\alpha\beta}|} \quad (3.6)$$

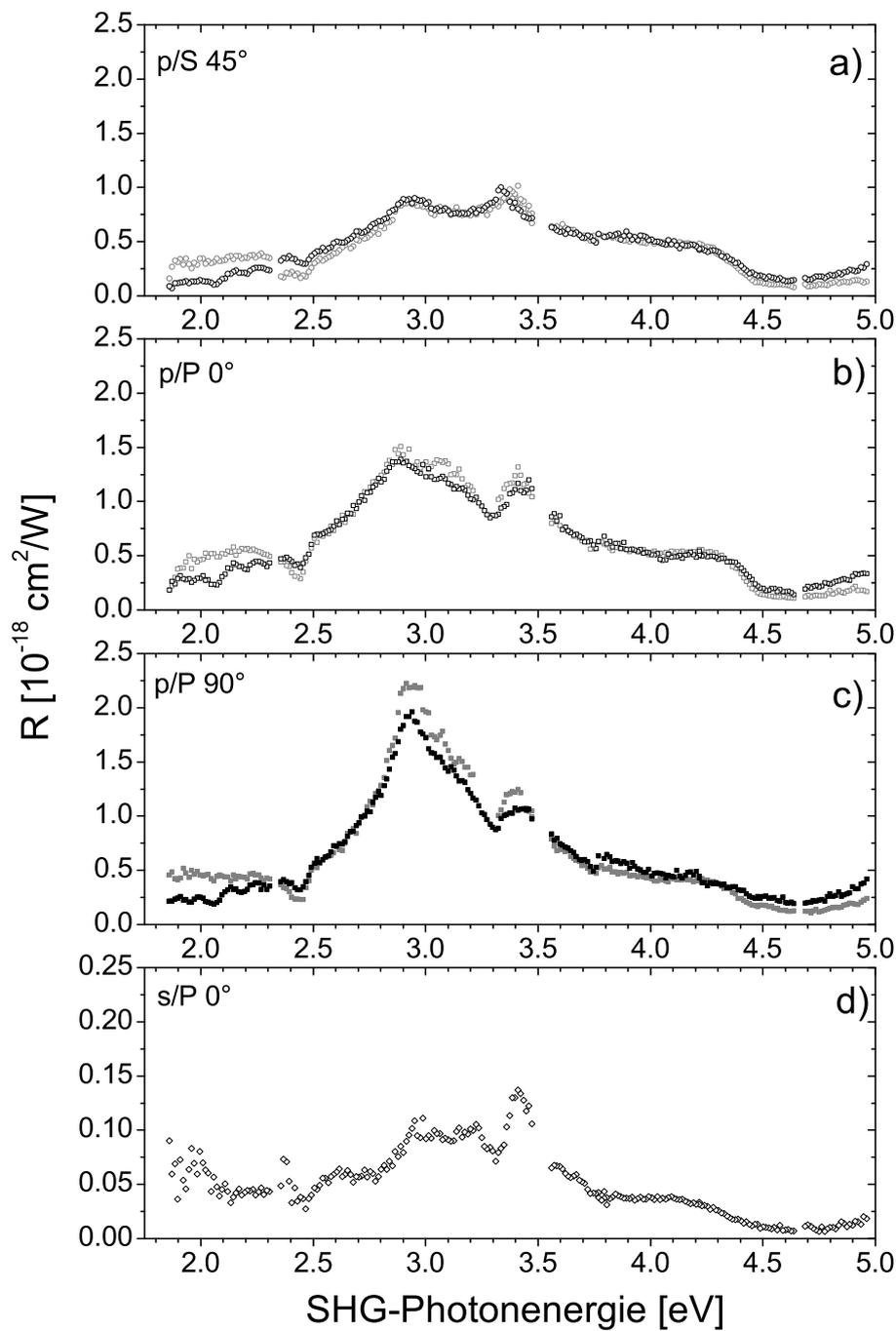


Abbildung 3.5: Gemessene nichtlineare Reflexionskoeffizienten $R_{\alpha\beta}$ von semi-isolierendem GaAs(100) bei verschiedenen Polarisationskombinationen und Azimutwinkeln. 0° entspricht dabei k_{\parallel} in $[110]$ oder $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Um die Reproduzierbarkeit von $R_{\alpha\beta}$ zu untersuchen sind in a) bis c) jeweils zwei Spektren aufgetragen, die an unterschiedlichen Tagen an unterschiedlichen Proben mit unterschiedlichen Anregungsintensitäten gewonnen wurden

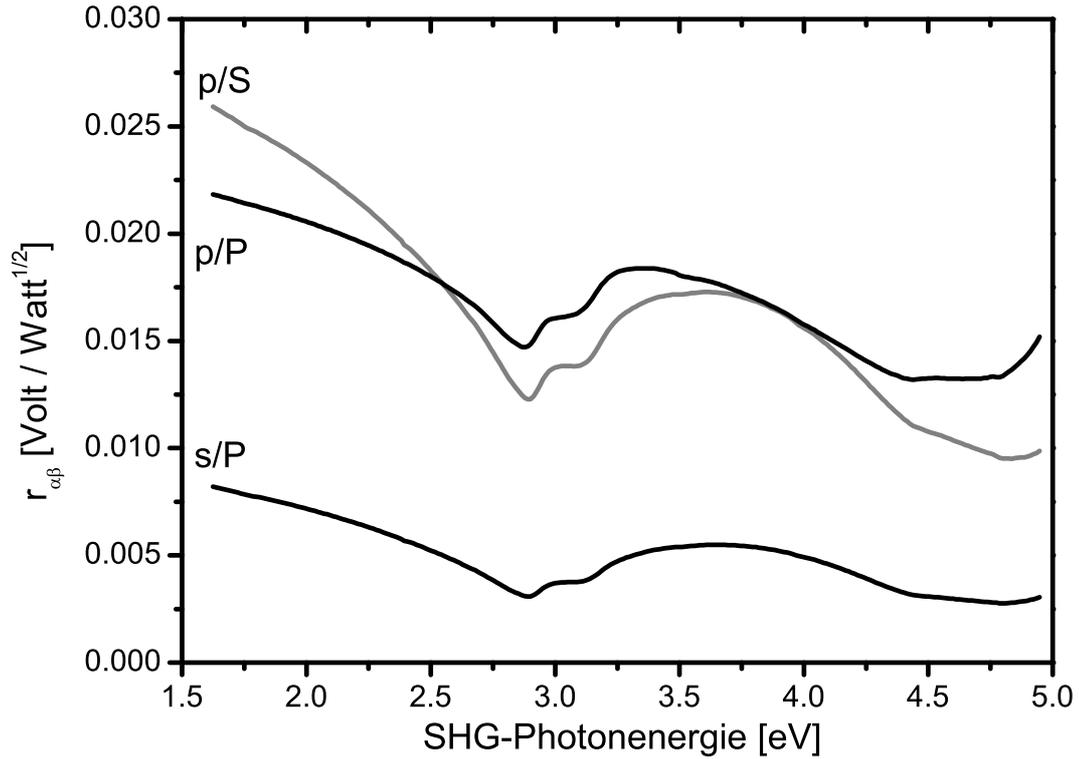


Abbildung 3.6: Vorfaktoren $r_{\alpha\beta}$ von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ aus $R_{\alpha\beta}$ für GaAs(001), bei einem Einfallswinkel von 65° und einem Azimutwinkel für maximales SHG-Signal (vgl. Gleichung 3.6)

ermittelt werden. In Abbildung 3.7 ist die so ermittelte Suszeptibilität dargestellt. Es ist zu sehen, dass der Einfluss der jeweils gewählten Polarisationsgeometrie auf das umgerechnete Spektrum um 3 eV am größten ist. Er beträgt dort ca. 20 %. Auch gut zu erkennen ist wieder die Abhängigkeit vom Azimutwinkel bei p/P-Messungen (Abbildung 3.7 b) und c)). Das heißt, dass sowohl isotrope als auch anisotrope Grenzflächenbeiträge¹⁰ die breite Resonanz um 3 eV verursachen.

In allen Spektren ist eine ausgeprägte Resonanz bei ca. 3,35 eV vorhanden, die im Vergleich zu den p/P- und s/P-Messungen im p/S-Spektrum (Abbildung 3.7 a)) schwach ausgeprägt ist. Aus Tabelle 2.1 geht hervor, dass bei p/P- und s/P-Spektren mehrere Grenzflächenelemente beitragen, aber zum p/S-Spektrum nur ein Einziges ($\chi_{xyz,s}^{(2)}$). Gerade in diesem p/S-Spektrum ist die Resonanz am schwächsten ausgeprägt. Das deutet darauf hin, dass es sich hierbei um einen Grenzflächenbeitrag handelt¹¹ (vgl. Abschnitt 3.3.4).

¹⁰Prinzipiell könnte auch feldinduziertes SHG beitragen. Aufgrund der Untersuchungen aus Anhang C und der Reproduzierbarkeit bei Anregung mit unterschiedlicher Pulsenergie kann geschlossen werden, dass solche Beiträge nur eine untergeordnete Rolle spielen

¹¹Diese Annahme wird durch Vergleiche mit früheren Messungen (Abschnitt 3.3.3) und Vergleich

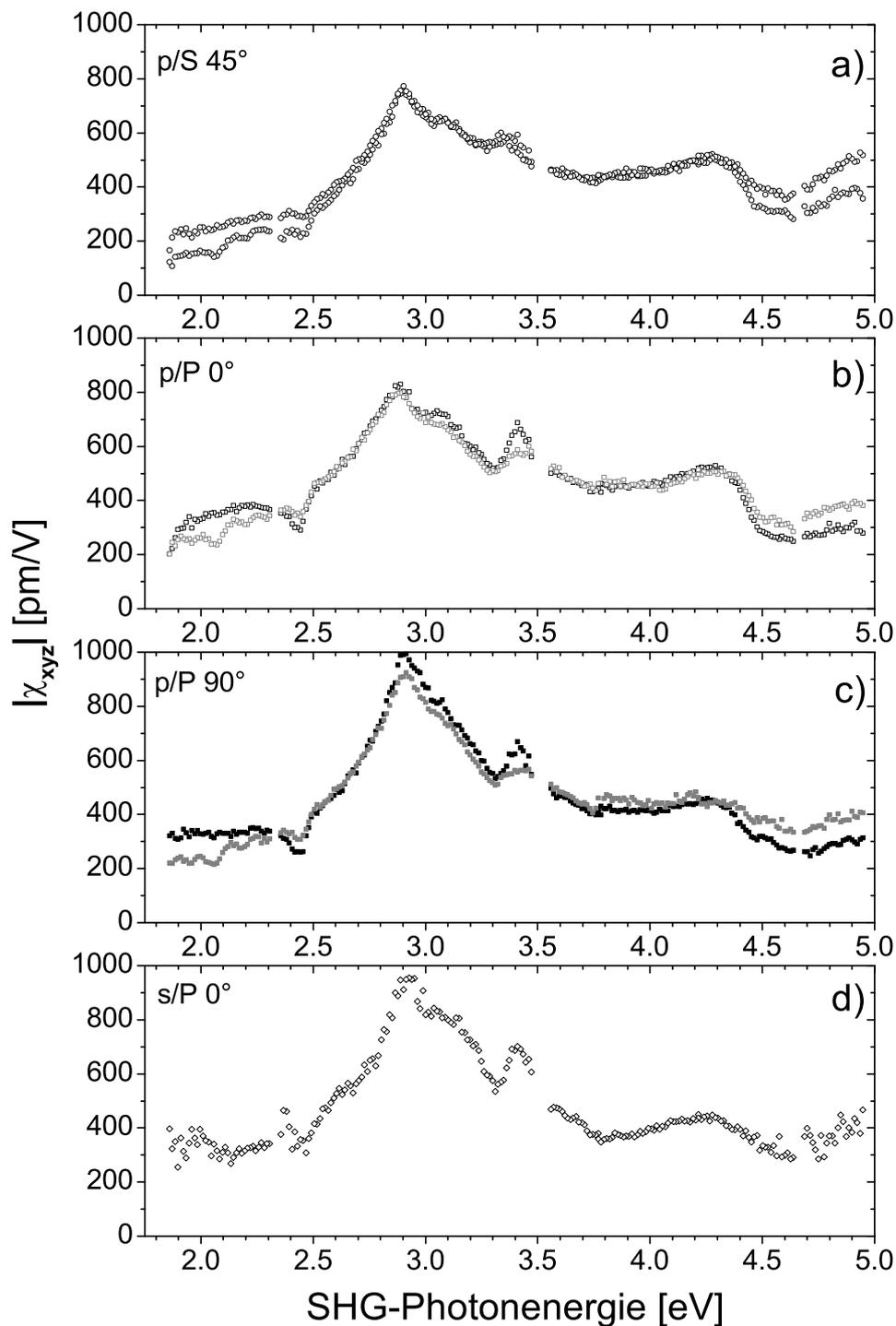


Abbildung 3.7: Spektren von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ ermittelt aus den Messungen aus Abbildung 3.5 mit unterschiedlichen Polarisationen und Azimutwinkeln. Es wurde angenommen, dass nur $\chi_{xyz}^{(2)}$ zum gemessenen SHG-Signal beiträgt. Anhand der Abweichungen der Spektren untereinander können Grenzflächenbeiträge abgeschätzt werden

Durch Vergleich der Messungen mit unterschiedlichen Polarisierungen und Azimutwinkeln kann der Einfluss der Grenzfläche auf die absoluten Werte für $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ zu unter 15 % abgeschätzt werden. Da in der p/S-Konfiguration zusätzlich zum Volumenelement $\chi_{xyz}^{(2)}$ nur das eine Element $\chi_{xyz,s}^{(2)}$ zur zweiten Harmonischen beiträgt, ist der Einfluss der Grenzfläche auf das hierdurch ermittelte $\chi_{xyz}^{(2)}$ sicherlich geringer als bei den p/P- und s/P-Spektren. Aus diesem Grund soll dieses p/S-Spektrum für die weitere Diskussion herangezogen werden.

3.3.3 Vergleich mit früheren Messungen

In diesem Abschnitt soll das ermittelte Spektrum von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ (aus Abschnitt 3.3.1 und Abschnitt 3.3.2) mit den Ergebnissen aus früheren Arbeiten verglichen werden.

Da GaAs aufgrund der fehlenden Inversionssymmetrie ein starkes SHG-Signal liefert, wurde für dieses Material bereits sehr früh, zuerst für feste Wellenlängen, dann für kleinere Spektralbereiche die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung bestimmt. 1965 wurde $\chi_{xyz}^{(2)}$ von Chang und Mitarbeitern [Cha65] mit unterschiedlichen Lasern (fester Wellenlänge) und damit an diskreten spektralen Punkten gemessen. Vergleicht man deren Ergebnisse mit unseren Messungen (Abbildung 3.8), so stellt man eine Übereinstimmung innerhalb des in der Arbeit abgeschätzten Fehlers (nicht in Abbildung 3.8 eingezeichnet) fest.

Parsons und Chang [Par71] haben im Spektralbereich von 2,3 bis 3,4 eV $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ relativ zu $d_{36}(\text{ADP})$ gemessen. Da aber auch die absoluten Werte verglichen werden sollen, sind die dort ermittelten Ergebnisse mit dem entsprechendem Wert für $d_{36}(\text{ADP})$, wie er von Hagimoto und Mitarbeitern [Hag95] ermittelt wurde, multipliziert worden und in Abbildung 3.8 dargestellt. Bei 3 eV stimmen deren Werte mit unseren zwar sehr gut überein, aber im Bereich um 2.5 eV gibt es starke Abweichungen sowohl bei den absoluten Werten wie auch bei der Dispersion.

Lotem und Mitarbeiter [Lot74] haben die Dispersion von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ im Spektralbereich von 2,4 bis 3,6 eV bestimmt. Da sie keine absoluten Werte angeben, sind die Daten so skaliert in Abbildung 3.8 eingetragen, dass die Dispersion gut mit unseren Messungen verglichen werden kann. Sie finden eine qualitativ ähnliche Dispersion wie wir: ein Maximum bei ca. 2,9 eV und eine Schulter bei ca. 3,1 eV. Es wird aber keine Resonanz bei 3,35 eV beobachtet. Lotem und Mitarbeiter wählten für ihre Untersuchungen eine andere Oberflächenorientierung, und die Oberflächen wurden teilweise geätzt. Das stärkt unsere Vermutung, dass es sich dabei um eine Anregung

mit Interbandübergängen (Abschnitt 3.3.5) bekräftigt

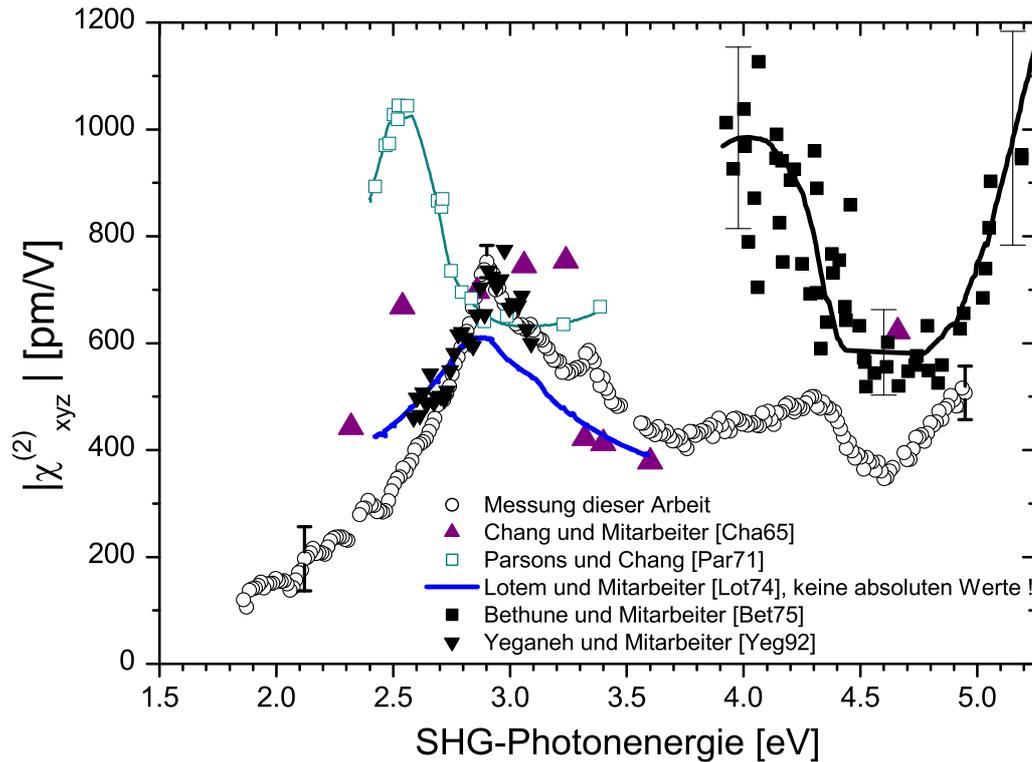


Abbildung 3.8: Vergleich der von uns gemessenen Suszeptibilität $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ von GaAs mit früheren Messungen

an der Grenzfläche handelt (vgl. Abschnitt 3.3.4).

Bethune und Mitarbeiter [Bet75] haben $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ (GaAs) / $\chi_{xxx}^{(2)}$ (Quarz) im Spektralbereich zwischen 4,0 und 5,1 eV gemessen. Mit den Werten von $\chi_{xxx}^{(2)}$ für Quarz haben wir die Daten auf absolute Werte umgerechnet und in Abbildung 3.8 dargestellt. Sie finden die gleiche Dispersion wie wir, die absoluten Werte liegen jedoch etwas höher.

Die neuesten Messungen stammen von Yeganeh und Mitarbeitern [Yeg92]. Sie geben absolute Werte von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ an. Die in ihren Untersuchungen im Spektralbereich von 2,5 bis 3,1 eV gefundenen Werte für $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ stimmen hervorragend mit den von uns ermittelten Werten überein.

3.3.4 Anregung bei 3,35 eV

In Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2 wurde der Einfluss der Grenzfläche untersucht und gefunden, dass im Spektralbereich von 2,7 bis 3,5 eV Grenzflächenelemente in den Spektren beitragen. Alle Spektren zeigten außerdem eine ausgeprägte resonante Struktur bei 3,35 eV, von der wir annehmen, dass sie mit der Oberfläche der Probe in Verbindung steht. Diese Annahme wurde durch den Vergleich mit der Messung

von [Lot74] in Abschnitt 3.3.3 gestützt. Nun soll dieser Beitrag näher diskutiert werden.

Schmitz und Mitarbeiter [Sch98] haben das Oxid auf CoGa(001) untersucht. Sie finden mit Elektron-Verlust-Spektroskopie (EELS) eine Resonanz bei ca. 3,3 eV (siehe Abbildung 3.9) die sie einem Zustand in der Bandlücke des Galliumoxids (genaugenommen β -Ga₂O₃) auf der Oberfläche von CoGa zuschreiben. Da sich auch auf der Oberfläche von GaAs ein Galliumoxid bildet, eventuell sogar β -Ga₂O₃, liegt die Vermutung nahe, dass die von uns gefundene Resonanz von einem ähnlichen Zustand in der Bandlücke des Galliumoxids auf dem GaAs kommt. Aufschluss über die Natur der 3,35 eV-Resonanz kann aber nur eine chemische Modifikation der Oberfläche geben.

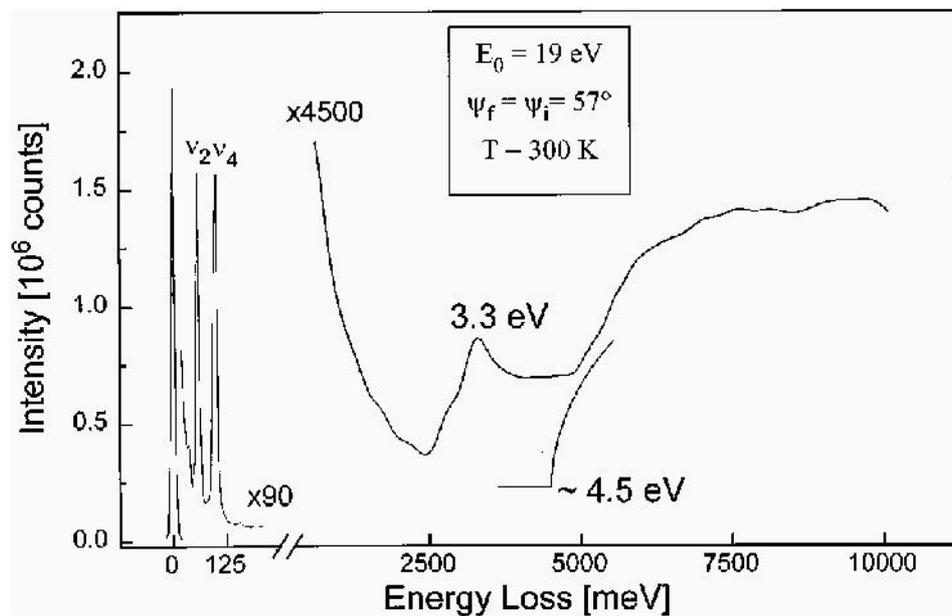


Abbildung 3.9: Anregung von β -Ga₂O₃ auf CoGa mit EELS aus [Sch98]. Es ist der "Gap"-Zustand bei 3,3 eV zusammen mit den Fuchs-Kliewer Moden (unterhalb 125 meV) und die Bandkante des Films (Verlust ab 4,5 eV) zu sehen

3.3.5 Vergleiche mit kritischen Punkten und aktuellen Rechnungen

In den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels wurden unsere Messungen zur Bestimmung von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ vorgestellt. Es stellte sich heraus, dass die Ermittlung von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ nur schwach durch die Oberfläche verfälscht wird, wenn man in der

Übergang	Energie [eV]	für SHG	Ort in der Bandstruktur
E_0	1,42	2,84	Γ
$E_0 + \Delta_0$	1,76-1,79	3,52-3,68	Γ
E_1	2,91		zwischen L und Γ
$E_1 + \Delta_1$	3,13		zwischen L und Γ
E'_0	4,44		nahe Γ
E_2	4,96-5,02		X

Tabelle 3.1: Relevante Volumeninterbandübergänge an kritischen Punkten in GaAs

p/S-Konfiguration misst. Aus diesem Grund werden alle Vergleiche mit Volumen-Interbandübergänge und mit Berechnungen von $\chi_{xyz}^{(2)}$ anhand unserer p/S-Daten durchgeführt.

Vergleich mit kritischen Punkten

In Abbildung 3.10 ist nochmals der von uns in der p/S-Konfiguration ermittelte Betrag von $\chi_{xyz}^{(2)}$ aufgetragen (Die untere Energieskala bezieht sich auf die Messungen.) Vergleicht man die spektrale Abhängigkeit von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ mit den bekannten Interbandübergängen an kritischen Punkten der Bandstruktur (vgl. Tabelle 3.1), so findet man, dass die beiden Maxima um 3 eV genau bei den Übergängen $E_1 = 2,91$ eV und $E_1 + \Delta_1 = 3,13$ eV liegen. Das Minimum um 4,6 eV liegt in der Nähe der Energie des E'_0 -Übergangs (4,44 eV). Der Anstieg am Ende des Spektrums wird, was wir noch zeigen werden, durch die E_2 -Resonanz hervorgerufen. Deutlich zu erkennen ist auch die Resonanz bei 3,35 eV. In der Nähe dieser Energie gibt es keinen entsprechenden kritischen Punkt von GaAs. Das bestätigt unsere Annahme, dass die Resonanz von der Oberfläche kommt.

Vergleich mit aktuellen Rechnungen

In den letzten Jahren wurden in verschiedenen Arbeiten Berechnungen von $\chi_{xyz}^{(2)}$ von GaAs mit aktuellen Methoden durchgeführt. Hughes und Sipe [Hug96] führten Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) in lokaler Dichtenäherung (LDA) durch und berücksichtigten die Elektron-Loch-Wechselwirkung mit der sog. "Scherenoperator-Näherung". Adolph und Bechstedt [Ado98] führten ebenfalls DFT-Rechnungen in lokaler Dichtenäherung durch. Sie gehen bei der Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung einen Schritt weiter und behandeln diese Wechselwirkung im Sinne der Quasiteilchentheorie.

Solche Rechenmethoden geben in der Regel die Anregungsenergien nicht genau wieder¹². In beiden Arbeiten wurde auch die lineare Suszeptibilität berechnet. Dadurch ist es uns möglich, die Energieskala der berechneten *linearen* Suszeptibilität auf die Energieskala der gemessenen Suszeptibilität anzupassen (Messung z.B. in Ref. [Pal97]). Um eine solche Reskalierung der berechneten Spektren von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ durchzuführen, reicht eine lineare Verzerrung gemäß $E' = aE + E_0$ für den Spektralbereich von 2 bis 5 eV aus. In Abbildung 3.10 sind die berechneten Werte für $|\chi_{xyz}^{(2)}|$

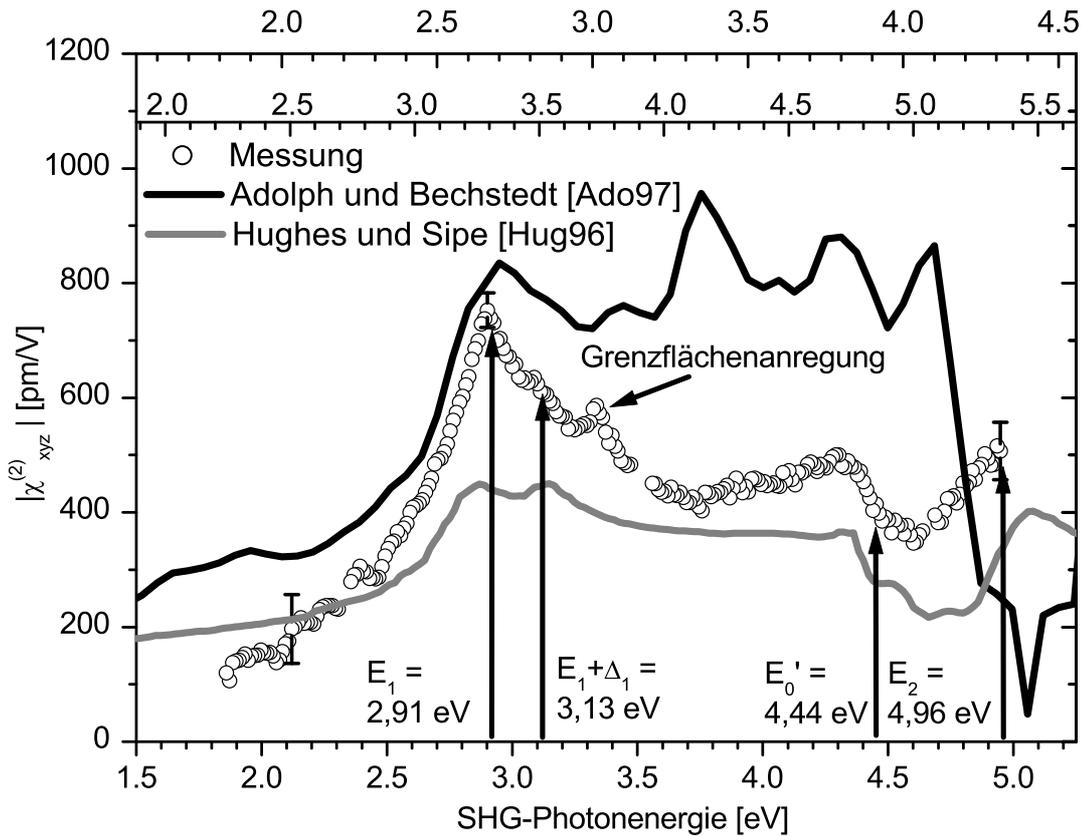


Abbildung 3.10: Vergleich unserer Messungen von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ mit Interbandübergängen an kritischen Punkten von GaAs und berechneten Werten von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ von GaAs. Die untere Energieskala bezieht sich auf die Messungen, die Oberster auf die Rechnungen von Adolph und Bechstedt und die darunter auf die Rechnungen von Hughes und Sipe

zusammen mit unseren Messungen aufgetragen. Die oberste Energieskala bezieht sich dabei auf die Rechnung von Adolph und Bechstedt [Ado98] und die darunter auf die Werte von Hughes und Sipe [Hug96]. Vergleicht man die absoluten Werte im dargestellten Spektralbereich, so stellt man eine Abweichung der Rechnungen untereinander innerhalb eines Faktors von ungefähr 2 fest. Die Messungen liegen im

¹²Ein Grund dafür ist, dass die Rechnungen für die Temperatur $T = 0$ durchgeführt werden

Wesentlichen *zwischen* den errechneten Werten. Bei dem Vergleich der Dispersion von $\chi_{xyz}^{(2)}$ erkennt man, dass vor allem die ältere Arbeit von Hughes und Sipe gute Ergebnisse liefert. Sie sagt sowohl die gleichen Maxima bei E_1 und $E_1 + \Delta_1$ als auch die Schulter bei E'_0 gut voraus. Bei der Rechnung von Adolph und Bechstedt wird die Dispersion nicht so gut wiedergegeben.

Durch den Vergleich der experimentellen mit den errechneten Werten kann auch der interessante spektrale Verlauf bei E'_0 erklärt werden. Während zu linearen Suszeptibilitäten Übergänge positiv dessen Imaginärteil beitragen, können sie auch negativ zum Imaginärteil von $\chi^{(2)}$ beitragen. Dann hat $Im(\chi_{xyz}^{(2)})$ ein lokales Minimum (es kann sogar negativ werden). Hughes und Sipe und Adolph und Bechstedt haben $Im(\chi_{xyz}^{(2)})$ berechnet. Aus den Rechnungen von Hughes und Sipe geht hervor, dass die Übergänge bei E_1 , $E_1 + \Delta_1$ und E_2 positiv, E'_0 aber negativ zum Imaginärteil beitragen. Aus diesem Grund hat $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ bei E'_0 einen Wendepunkt und die Übergänge E_1 und $E_1 + \Delta_1$ führen zu (lokalen) Maxima. In der Arbeit von Adolph und Bechstedt wird hingegen für E_2 ein negativer Beitrag gefunden. Der Vergleich mit unseren Messungen zeigt, dass sich $Im(\chi_{xyz}^{(2)})$ wie von Hughes und Sipe vorausgesagt verhält.

3.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel konnte sowohl die Dispersion als auch absolute Werte der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi_{xyz}^{(2)}$ von GaAs im Spektralbereich der Zweiphotonenenergie von 1,8 bis 5 eV bestimmt werden. Um feldinduzierte Beiträge zu minimieren, wurde semi-isolierendes GaAs verwendet. Unsere Messungen decken nahezu den gesamten Spektralbereich aller wichtigen Interbandübergänge ab. Damit konnten wir die genaue Struktur der Suszeptibilität untersuchen und u.a. die beitragenden Interbandübergänge identifizieren. Es stellte sich heraus, dass die Übergänge E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E'_0 und E_2 der Volumenbandstruktur zu lokalen Maxima oder Wendepunkten in den Spektren führen.

Eine wesentliche Motivation dieser Untersuchungen war es, experimentelle Referenzdaten für einen Vergleich mit theoretischen Spektren von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ zu ermitteln. Hierbei war es von besonderer Bedeutung, Werte für $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ in einem sehr weiten Spektralbereich zu gewinnen. Für einen Vergleich mit aktuellen Rechnungen standen insbesondere zwei Arbeiten zur Verfügung, in denen $\chi_{xyz}^{(2)}$ mit der Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung berechnet wurde. Die Arbeit von Hughes und Sipe [Hug96] berücksichtigt die Elektron-Loch-Wechselwirkung mit Hilfe eines Scherenoperators, die jüngere Arbeit von Adolph und Bechstedt [Ado98] geht einen

Schritt weiter. Sie berücksichtigt diese Wechselwirkung im Sinne von Quasiteilchen. Die absoluten Werte dieser Rechnungen weichen bis zu einem Faktor von ungefähr 2 voneinander ab. Unsere Messungen zeigen, dass die tatsächliche Suszeptibilität im betrachteten Spektralbereich genau zwischen denen von Hughes und Sipe bzw. Adolph und Bechstedt liegt. Weiter stellt sich heraus, dass die Arbeit von Hughes und Sipe die Dispersion gut voraussagt.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass auch solche Tensorelemente der nichtlinearen Suszeptibilität, die einen dipolerlaubten Volumenbeitrag bei nichtinversionssymmetrischen Materialien wie GaAs liefern, zu beobachtbaren Oberflächenbeiträgen im SHG-Signal führen können. Insbesondere haben wir eine Resonanz bei 3,35 eV gefunden, die mit dem Galliumoxid auf der Oberfläche in Verbindung gebracht werden kann (vgl. [Sch98]). Ein Oberflächenbeitrag von GaAs(100) wurde in einer früheren Arbeit nur für Polarisationskombinationen gefunden, in der der Volumenbeitrag von $\chi_{xyz}^{(2)}$ unterdrückt wird [Ste88].

Kapitel 4

SHG-Untersuchungen an Si(111)-Grenzflächen

Die ideal wasserstoffterminierte Si(111)(1×1)H-Oberfläche ist wahrscheinlich die einfachste Halbleitergrenzfläche überhaupt. Sie ist nahezu volumenterminiert, es gibt keine komplizierte Überstruktur und alle Bindungen an der Oberfläche sind mit Wasserstoff abgesättigt. Damit gibt es auch keine Oberflächenzustände, die in der Bandlücke liegen.

Für den Experimentator hat sie weitere Vorteile: Zum Einen ist sie relativ einfach zu präparieren. Es gibt ein spezielles nasschemisches Verfahren [Hig90, Hig91, Dum90, Dum92], welches dazu führt, dass sie sehr große Terrassen besitzt. Stufenkanten werden kaum die Ergebnisse beeinflussen. Zum Anderen ist sie einige Stunden an Luft stabil. Es ist damit zur Untersuchung kein Ultrahochvakuum erforderlich. Aus diesen Gründen ist sie auch ein ideales Ausgangssystem, um die Oxidation zu untersuchen.

Für Untersuchungen mit der Methode der Erzeugung der zweiten Harmonischen ist sie besonders interessant, da alle Silizium-Silizium-Bindungen entweder senkrecht oder nahezu waagrecht zur Oberfläche sind. In diesem Kapitel wird u.A. gezeigt, dass es deswegen möglich ist, durch die Wahl bestimmter Polarisationen der anregenden bzw. der SHG-Strahlung Beiträge von Bindungen, die in bestimmte Richtungen gehen, selektiv zu messen.

Die Si(111)(1×1)H-Oberfläche ist auch ein ideales Modellsystem für theoretische Betrachtungen zur Erzeugung der zweiten Harmonischen an Grenzflächen. Für diese Oberfläche ist es noch möglich, mit annehmbarem Rechenaufwand nichtlinear-optische Eigenschaften der Oberfläche zu berechnen. Parallel zu dieser Arbeit sind ab-initio und semi-empirische Tight-Binding-Rechnungen zur Bestimmung dieser

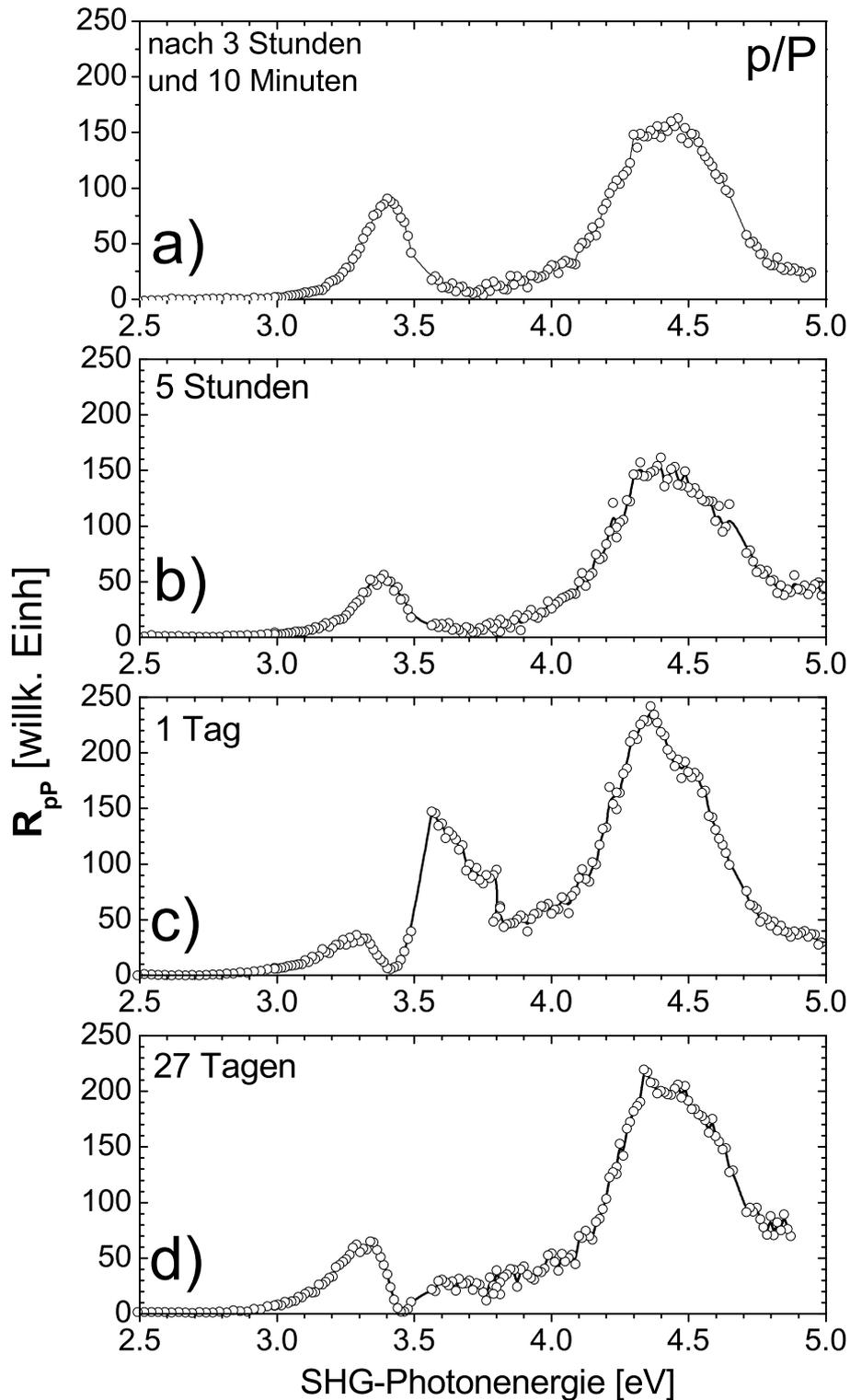


Abbildung 4.1: Frühere p/P-Spektrenserie der an Luft oxidierenden Si(111)(1×1)H-Oberfläche (offene Kreise). Die Spektren sind in willkürlichen Einheiten angegeben. (Messung im Sommer durchgeführt; aus [Ber98])

Eigenschaften durchgeführt worden. Mit unseren Messungen sind wir in der Lage, durch Vergleich die Güte dieser Rechnungen zu testen (vgl. Abschnitt 4.2).

Es sind von uns bereits früher SHG-Untersuchungen an der Si(111)(1×1)H-Oberfläche gemacht worden (Abbildung 4.1; aus [Ber98]). Die Messungen wurden, wie auch die Messungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, an Luft durchgeführt. Während die alten Messungen im Sommer durchgeführt wurden, führten wir die neuen Messungen im Winter, und somit bei geringer Luftfeuchtigkeit durch. Wir fanden, dass dann die Oberfläche weitaus langsamer oxidiert. Zudem konnte wir die Detektionseinheit so optimieren, dass das Signal-zu-Rauschverhältnis verbessert wurde.

Aufgrund der langsamen Oxidation sind wir auch in der Lage, SHG-Spektren mit unterschiedlichen Polarisationskombinationen an ein und derselben Oberfläche aufzunehmen.

4.1 SHG-Spektren der Si(111)(1×1)H-Grenzfläche

Für die Untersuchungen wurde der gleiche Aufbau wie bei den Messungen aus Kapitel 3 benutzt (vgl. Abschnitt 3.1). Auch hier wurden zur Bestimmung der Absolutwerte der Reflexionskoeffizienten SHG-Vergleichsmessungen an einer Quarzprobe in Transmission gemacht, welche an die gleiche Stelle angebracht wurde, an der sonst der Strahl auf die Probe trifft (vgl. Abschnitt 3.2).

Um zu gewährleisten, dass nur Grenzflächenbeiträge zur detektierten zweiten Harmonischen beitragen, wurde nahezu intrinsisches Silizium verwendet ($\rho < 1,3 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-3}$). Damit ist sichergestellt, dass es an der Grenzfläche keine Bandverbiegung gibt, die durch das damit einhergehende statische elektrische Feld feldinduzierte Beiträge (EFISH: vgl. [Dad96, Fis94b, Fis94a, Lim00]) hervorruft¹. Aufgrund der Inversionssymmetrie von Silizium können dipolerlaubte Volumenübergänge ausgeschlossen werden. Damit trägt nur die Grenzfläche und die vergleichsweise schwachen Quadrupol-Volumenelemente zum SHG-Signal bei.

Die untersuchte Si(111)-Grenzfläche besitzt C_{3v} -Symmetrie. Hieraus folgt, dass sie genau vier voneinander unabhängige Grenzflächentensorelemente besitzt: $\chi_{xxx}^{(2)}$, $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{xxz}^{(2)}$ und $\chi_{zxx}^{(2)}$ (vgl. Abschnitt 2.3.1). Der Beitrag dieser Elemente hängt jeweils von der Polarisation der anregenden Strahlung, der Polarisation der detektierten

¹Nach Ley und Mitarbeitern [ley96] ist es möglich, dass es an der Si(111)(1×1)H-Oberfläche bei dotierten Silizium aufgrund einer Absättigung der Dotieratome mit Wasserstoff in der Nähe der Oberfläche zu einer Bandverbiegung kommt

Strahlung und vom Einfallswinkel θ ab. Zusätzlich hängt der Beitrag von $\chi_{xxx}^{(2)}$ vom gewählten Azimutwinkel ϕ ab. Aus diesem Grund wird $\chi_{xxx}^{(2)}$ oft auch als anisotropes Element bezeichnet. Alle Untersuchungen wurden bei einem Einfallswinkel von $\theta = 65^\circ$ durchgeführt.

Um Vergleiche mit anderen Messungen und auch Rechnungen zu ermöglichen, sind alle Spektren in Einheiten des nichtlinearen Reflexionskoeffizienten

$$R_{\alpha\beta} = \frac{I_\alpha^{2\omega}}{(I_\beta^\omega)^2} \quad (4.1)$$

angegeben (vgl. Abschnitt 3.2). Dabei definieren wir die Intensitäten als Energie pro Zeiteinheit pro Flächeneinheit *senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls*.

Eine Separation der beitragenden Grenzflächentensorelemente $\chi_{ijk}^{(2)}$ voneinander kann (bedingt) vorgenommen werden, wenn man unter bestimmten Polarisationskombinationen bei bestimmten Azimutwinkeln misst (vgl. Gleichungen 2.26– 2.29).

4.1.1 Beiträge von $\chi_{zxx}^{(2)}$ und ζ

In einem s/P-Spektrum trägt nur das Grenzflächenelement $\chi_{zxx}^{(2)}$ und die Quadrupol-Volumenelemente ζ und γ zur zweiten Harmonischen bei, wenn der Azimutwinkel so gewählt wurde, dass der anisotrope Beitrag verschwindet.² In Abbildung 4.2 ist ein solches Spektrum dargestellt. Zusätzlich sind noch als gefüllte Quadrate die Ergebnisse aus azimutalen Messungen, also Messungen bei fester Anregungsenergie bei Variation des Azimutwinkels (vgl. x/S-Messungen, Abbildung 4.5) aufgetragen³. Diese Messungen liefern einerseits weitere unabhängige Daten, andererseits werden mit Azimutalmessungen störende Signale von z.B. anderen optischen Komponenten ausgeschlossen, die in den Spektren das in dieser Polarisationsgeometrie schwache SHG-Signal verfälschen können.

Im Spektralbereich unter 4,5 eV ist das SHG-Signal vergleichsweise schwach. Über 4,5 eV gibt es einen Anstieg, der wahrscheinlich durch eine Resonanz hervorgerufen wird, dessen Maximum außerhalb des gemessenen Spektralbereichs liegen muss. In Abschnitt 4.4 wird gezeigt, dass diese Resonanz bei Oxidation der Oberfläche verschwindet. Das zeigt, dass der Anstieg oberhalb von 4,5 eV in oberflächennahen Bereichen erzeugt wird.

²Die Komponente des Wellenvektors parallel zur Grenzfläche k_{\parallel} ist entlang der kristallographischen $[1\bar{1}0]$ -Richtung orientiert

³Bei einer solchen Messung wird $\chi_{zxx}^{(2)}$ in Interferenz mit dem anisotropen Element $\chi_{xxx}^{(2)}$ gemessen

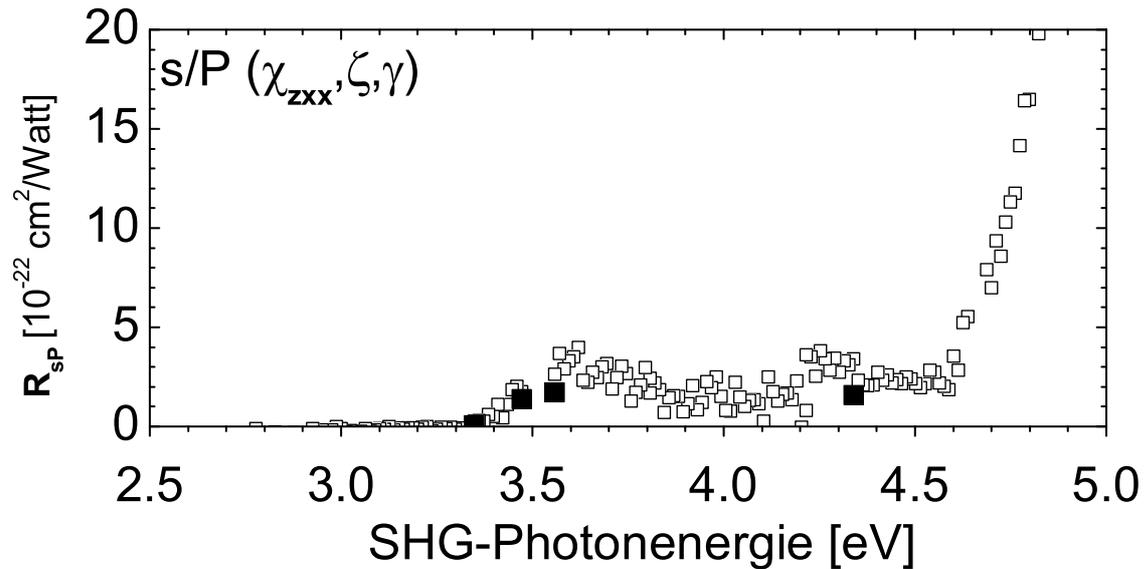


Abbildung 4.2: s/P-Spektrum (offene Quadrate) und isotroper Beitrag von Azimutalmessungen (gefüllte Quadrate) einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche in Einheiten des nichtlinearen Reflexionskoeffizienten R_{sP} zur Ermittlung von $\chi_{xxx}^{(2)}$, ζ und γ

An der wasserstoffterminierten Si(111)-Grenzfläche sind von Gallego und Mitarbeitern [Gal00] Zustände gefunden worden, die zwischen 4 und 4,5 eV unterhalb der Valenzbandkante von Silizium liegen. Die hier beobachtete Resonanz kann durch Übergänge von diesen Zuständen in das Leitungsband von Silizium erklärt werden. Solche Übergänge sind dann im SHG-Spektrum oberhalb von 5 eV zu beobachten.

Diese s/P-Messung ist auch für eine Abschätzung der Quadrupol-Volumenbeiträge in anderen SHG-Spektren von Silizium wichtig. Hierdurch kann eine Obergrenze für den Beitrag von ζ und γ in Spektren von Si-Proben mit unterschiedlicher Oberflächenorientierung abgeschätzt werden, die unter unterschiedlichen Polarisationskombinationen gewonnen wurden (vgl. auch Abschnitt 4.1.4).

4.1.2 Beitrag von $\chi_{xxx}^{(2)}$

Nach Gleichung 2.27 tragen zu einem p/S-Spektrum das Grenzflächentensorelement $\chi_{xxx}^{(2)}$ und das Quadrupol-Volumenelement ζ bei. Eine solche Messung ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Es sind zwei Resonanzen zu sehen: eine bei ca. 3,5 eV und eine weitere bei ungefähr 4,3 eV. Durch Umrechnung des s/P-Spektrums aus Abbildung 4.2 mit den Gleichungen 2.26 und 2.27 und der Annahme, das s/P-Spektrum würde nur durch ζ bestimmt, kann ausgeschlossen werden, dass dieses Element si-

gnifikant zum p/S-Spektrum beiträgt. Das heißt, dass der dominante Beitrag vom Grenzflächenelement $\chi_{xxx}^{(2)}$ kommt.

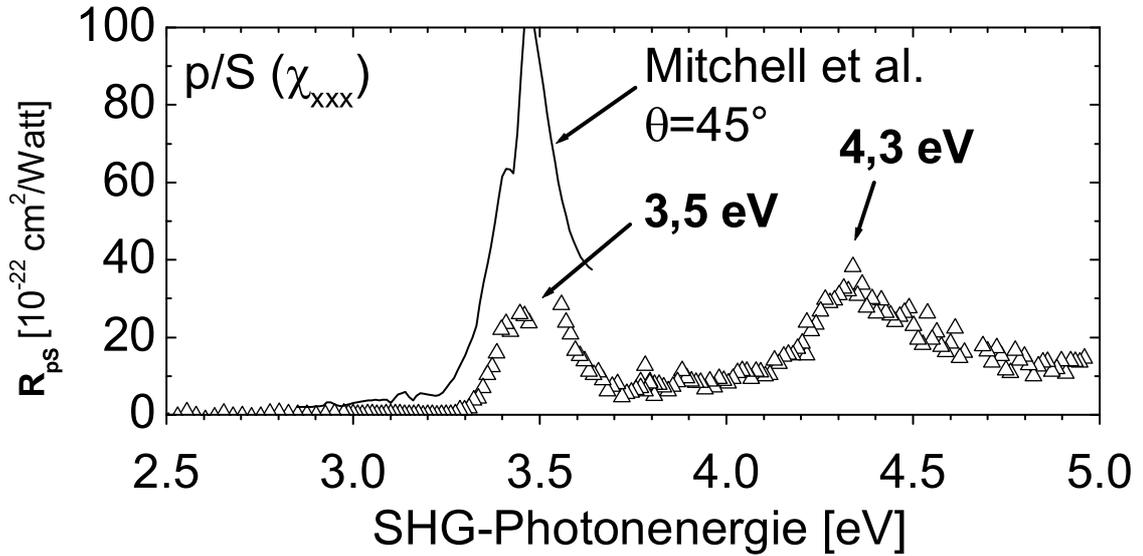


Abbildung 4.3: p/S-Spektrum einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche bei einem Einfallswinkel von $\theta = 65^\circ$ (offene Dreiecke) zur Ermittlung von $\chi_{xxx}^{(2)}$. Aufgenommen ca. 5 Stunden nach Präparation. Zum Vergleich: Messungen bei $\theta = 45^\circ$ von Mitchell und Mitarbeitern [Mit01] (Linie)

Für einen kleinen Spektralbereich haben Mitchell und Mitarbeiter [Mit01] auch absolute Werte von R_{sP} gemessen (in Abbildung 4.3 als Linie dargestellt). Sie finden auch die Resonanz bei ca. 3,5 eV, die absoluten Werte sind aber über einen Faktor zwei größer. Berücksichtigt man, dass sie bei einem Einfallswinkel von $\theta = 45^\circ$ gemessen haben, gibt es aufgrund des Fresneffektors für $\chi_{xxx}^{(2)}$ für diesen Spektralbereich einen Intensitätsgewinn von etwas weniger als einen Faktor zwei. Damit sind diese Messungen in guter Übereinstimmung mit unseren Messungen.

4.1.3 Beitrag von $\chi_{xzx}^{(2)}$

Die einzige Konfiguration, mit der das Tensorelement $\chi_{xzx}^{(2)}$ von den anderen Grenzflächenbeiträgen separiert werden kann, ist x/S. Hierbei enthält der Feldvektor des anregenden Strahls sowohl s- als auch p-Komponenten und die s-polarisierte Komponente der zweiten Harmonischen wird detektiert. Die Polarisation der anregenden Strahlung muss so gewählt werden, dass im Silizium $|E_x^{2\omega}|^2 = |E_x^{2\omega}|^2$ ist. Das erreicht man bei einem Polarisationswinkel von $\psi = 58^\circ$ ⁴ und einem Azimutwinkel von ϕ

⁴ $E_s = E_0 \cos \psi; E_p = E_0 \sin \psi$. ψ ist genaugenommen wellenlängenabhängig. Da aber die Dispersion von ϵ_{Si} für die anregende Strahlung nicht so groß ist, liegt der Winkel für den gesamten

=30° (k_{\parallel} entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung). Eine derartige Messung ist in Abbildung 4.4

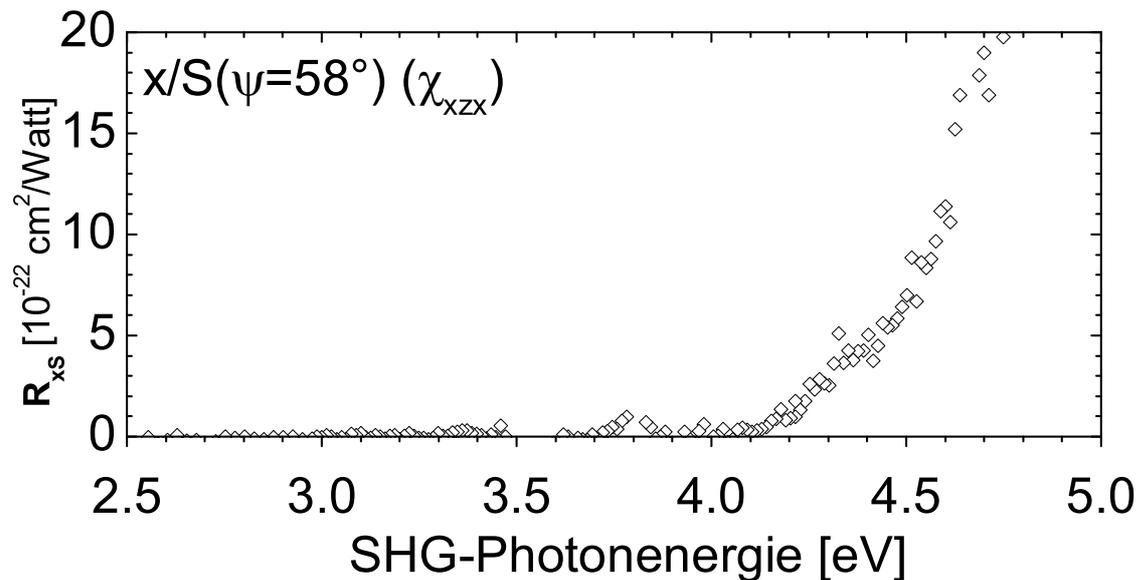


Abbildung 4.4: Spektrum einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche, x/S , ca. 7 Stunden nach Präparation

dargestellt. Unter 4,2 eV gibt es kaum SHG-Signal, über 4,2 eV ist ein Anstieg zu sehen, der durch eine Resonanz hervorgerufen werden könnte, die oberhalb von 5 eV liegen muss. Auch dieses Signal wird bei Oxidation kleiner, was nahelegt, dass es von der Oberfläche kommt (vgl. auch Abschnitt 4.1.1).

Nach Gleichung 2.27 tragen zu den Spektren sowohl $\chi_{xzx}^{(2)}$ als auch ζ bei⁵. Da ζ sowohl isotrop als auch anisotrop zum Signal beiträgt (Gleichung. 2.29) kann anhand der azimutalen Winkelabhängigkeit mehr Aufschluss über den Beitrag von ζ gewonnen werden. Solche Messungen sind bei verschiedenen SHG-Energien durchgeführt worden und in Abbildung 4.5 dargestellt. Es sind Anpassungen durchgeführt worden, die $\chi_{xzx}^{(2)}$, $\chi_{xxx}^{(2)}$ und ζ gemäß Gleichung 2.29 (als komplexe Größen) berücksichtigen (auch in Abbildung 4.5 dargestellt). Hieraus geht hervor, dass neben $\chi_{xzx}^{(2)}$ auch ζ auch zum SHG-Signal beiträgt. In Abschnitt 4.1.4 wird diskutiert, ob der Beitrag von $\chi_{xzx}^{(2)}$ wesentlich in der p/P-Konfiguration ist. Leider ist die statistische Streuung dieser Azimutalmessung zu groß, um auszuschließen, dass auch $\chi_{xzx}^{(2)}$ einen Beitrag liefert⁶, der aufgrund der relativen Phase zu ζ dafür sorgt, dass in diesem x/S -Spektrum kaum Signal gemessen wird. Das bedeutet, dass letztendlich nicht aus-

Spektralbereich bei $58 \pm 1,5^\circ$. Alle Messungen wurden bei einem festen Winkel von 58° durchgeführt

⁵Bei dem verwendeten Azimutwinkel von $\phi = 30^\circ$ trägt $\chi_{xxx}^{(2)}$ nicht bei

⁶Die Anpassungen an die Messungen unter 4 eV konnten sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung des isotropen Beitrag von $\chi_{xzx}^{(2)}$ befriedigend durchgeführt werden

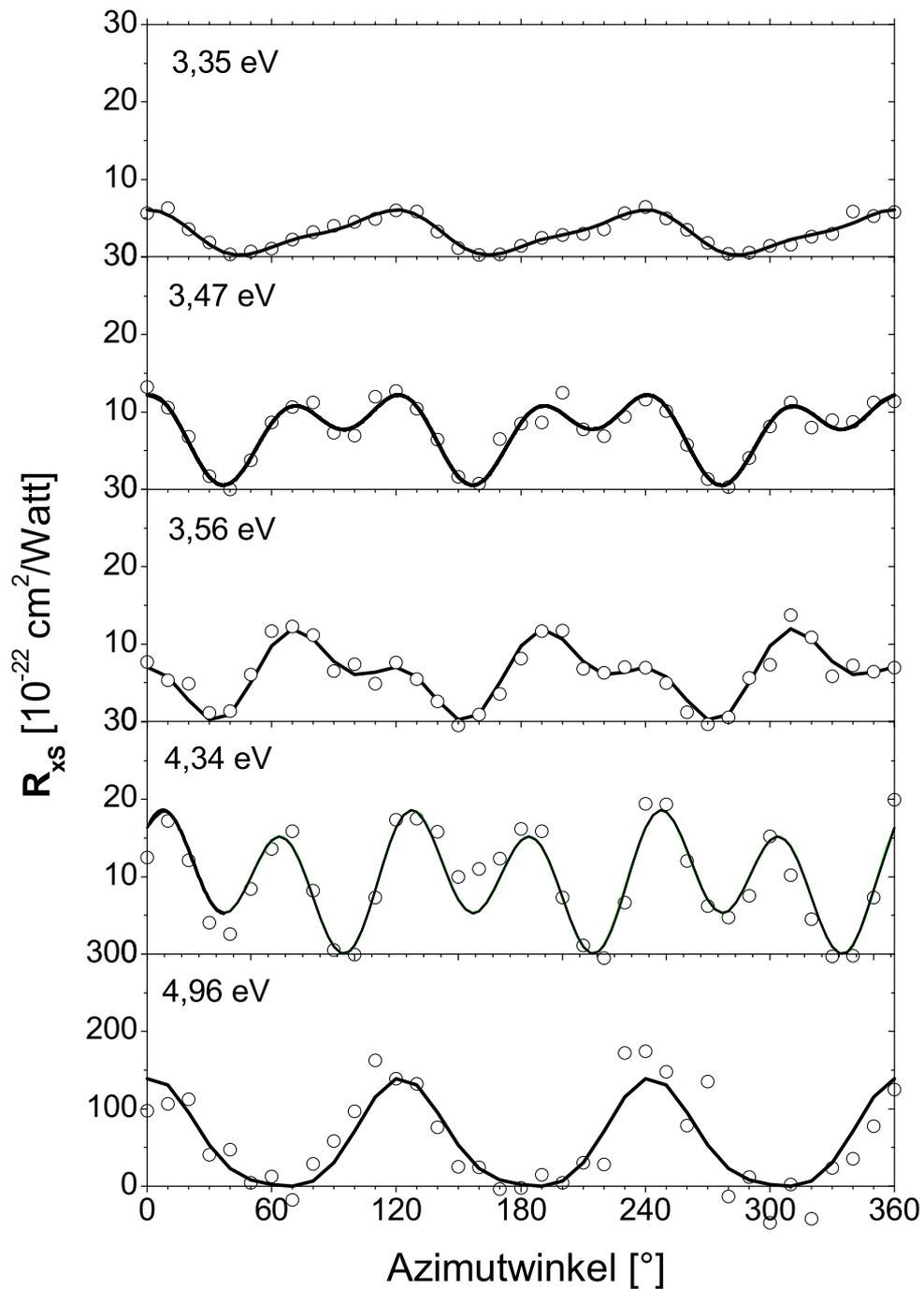


Abbildung 4.5: x/S-Azimutalmessungen einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche zur Ermittlung der relativen Verhältnisse von $\chi_{xx}^{(2)}$, $\chi_{xxx}^{(2)}$ und ζ bei ausgewählten SHG-Photonenergien (Messungen ca. 7 Stunden nach Präparation). Die Spektren aus Abbildung 4.4 sind bei einem Azimutwinkel von 30° aufgenommen worden

zuschließen ist, dass tatsächlich $\chi_{xx}^{(2)}$ einen wesentlichen Beitrag zum p/P-Spektrum macht. Dann müsste im gesamten Spektralbereich unter 4,2 eV $\chi_{xx}^{(2)}$ mit ζ in den x/S-Messungen destruktiv interferieren. Das halten wir aber für unwahrscheinlich.

4.1.4 Beiträge von $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)}$ und $\chi_{zxx}^{(2)}$

Bei Messungen mit der Polarisationskombination p/P tragen nach Gleichung 2.28 bei einem Azimutwinkel von 30° die Grenzflächenelemente $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{zxx}^{(2)}$ und $\chi_{xzx}^{(2)}$ und die Quadrupol-Volumenelemente ζ und γ zum SHG-Spektrum bei.

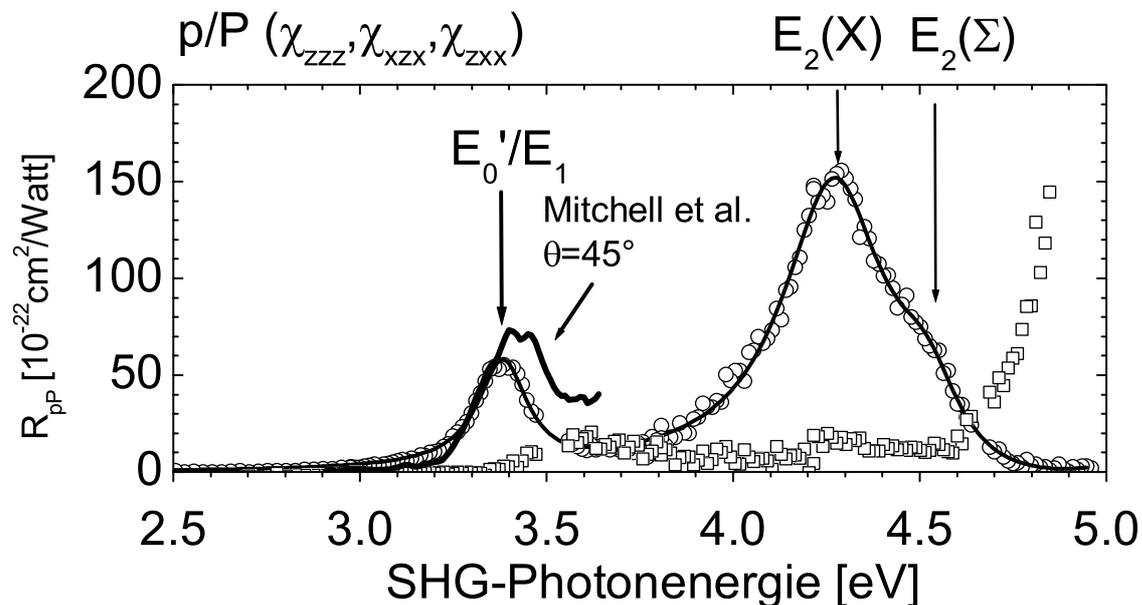


Abbildung 4.6: p/P-Spektrum einer frisch präparierten Si(111)(1×1)H-Oberfläche (offene Kreise) zusammen mit Anpassung (Linie) und ein in ein p/P-Spektrum umgerechnetes s/P-Spektrum (offene Quadrate; bei der Umrechnung wurde angenommen, dass nur ζ zum s/P- wie auch zum p/P-Spektrum beiträgt). Zum Vergleich: Entsprechende Messung aus [Mit01] und Volumen-Interbandübergänge von Silizium

In Abbildung 4.6 ist eine p/P-Messung einer frisch wasserstoffterminierten Si(111)-Probe dargestellt. Es sind deutlich zwei ausgeprägte Resonanzen zu sehen: Eine liegt bei ca. 3,4 eV die andere bei ca. 4,3 eV mit einer Schulter bei ca. 4,5 eV.

Mit der s/P-Messung aus Abschnitt 4.1.2 kann grob abgeschätzt werden, welche Beiträge $\chi_{zxx}^{(2)}$, γ und ζ liefern. In Abbildung 4.6 ist eine Umrechnung des s/P-Spektrums aus Abbildung 4.2 in ein p/P-Spektrum dargestellt⁷. Aus diesem

⁷Die dargestellte Umrechnung ist anhand der Gleichungen 2.26 und 2.28 unter der Annahme

Vergleich geht hervor, dass weder $\chi_{zzx}^{(2)}$ noch γ noch ζ signifikant zum p/P-SHG-Spektrum beitragen können.

Um zu entscheiden, ob das p/P-Spektrum durch $\chi_{zzz}^{(2)}$ oder $\chi_{xzx}^{(2)}$ dominiert wird, muss das x/S-Spektrum unter Berücksichtigung der entsprechenden Fresneffaktoren (vgl. Abbildung. 2.1) in ein p/P-Spektrum umgerechnet werden. Anhand dieser Fresneffaktoren kann man errechnen, dass $\chi_{xzx}^{(2)}$ in einem x/S-Spektrum gegenüber einem p/P-Spektrum nur (je nach Wellenlänge) zu 1/5 bis 1/7 zum elektrischen Feld beiträgt. Bei der Annahme, dass nur $\chi_{xzx}^{(2)}$ beiträgt, würde das nur 1/25 bis 1/49 der Intensität bedeuten. Dies würde bedeuten, dass das p/P-Spektrum nicht durch $\chi_{xzx}^{(2)}$ dominiert wird. Wie aber in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, muss davon ausgegangen werden, dass im x/S-Spektrum neben $\chi_{xzx}^{(2)}$ auch ζ beiträgt.

Damit lassen die x/S-Messungen zwar vermuten, dass $\chi_{xzx}^{(2)}$ keinen starken Beitrag zum pP-Spektrum liefert, dies kann aber nicht vollständig ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund müssen für die folgende Auswertung sowohl Beiträge von $\chi_{zzz}^{(2)}$ als auch von $\chi_{xzx}^{(2)}$ diskutiert werden.

Silizium ist ein indirekter Halbleiter, das heißt, dass die Anregung von der oberen Bandkante in das untere Leitungsband nur indirekt, also unter Beteiligung eines Phonons geschehen kann. Solche optischen Anregungen haben eine wesentlich geringere Übergangswahrscheinlichkeit als direkte Übergänge. Für Silizium ist die direkte Anregung mit der geringsten Energie der E'_0 -Übergang bei 3,32 eV. Da das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer nur Einphotonenanregungen bis 2,5 eV liefern kann, können alle Interbandanregungen nur als Zweiphotonenresonanzen beobachtet werden. Dies vereinfacht Gleichung 2.34 noch weiter. Es können alle Terme, die nicht die Resonanz der zweiten Harmonischen mit Anfangs- und Endzustand aufweisen, als *schwach* frequenzabhängig angesehen werden. Die Gleichung 2.34 kann näherungsweise in die Form

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2) \propto \sum_n \frac{A_n}{2\omega - \omega_{ng} + i\gamma_{ng}} + Const \quad (4.2)$$

gebracht werden. Dabei sind die A_n komplexe Konstanten und $Const$ ein konstanter Untergrund.

Um die gefundenen Anregungen an der Grenzfläche mit den Volumenübergängen vergleichen zu können, sind in Tabelle 4.1 die relevanten Energien von Übergängen an kritischen Punkten der Volumenbandstruktur angegeben.

gemacht worden, dass nur ζ beiträgt. Eine entsprechende Umrechnung für γ und auch für $\chi_{zzx}^{(2)}$ liegt noch ca. 20 bis 30 % unterhalb der dargestellten Umrechnung!

Übergang	Energie [eV]	Ort in BZ
E'_0	3,32	bei Γ
E_1	3,40	bei L
E_2	4,27	bei X
E_2	4,51	bei Σ
E'_1	5,32	bei L

Tabelle 4.1: Relevante Volumeninterbandübergänge an kritischen Punkten der Bandstruktur von Silizium

Im Folgenden werden die Banden genauer analysiert. Es wurden Anpassungen an die gemessenen Spektren vorgenommen (als Linien dargestellt), die die entsprechende Grenzflächensuszeptibilität $\chi_{zzz}^{(2)}$ bzw. $\chi_{xzx}^{(2)}$ gemäß Gleichung 4.2 berücksichtigen (Dieses Verfahren ist ausführlich in [Erl97] dargestellt). Um eine gute Anpassung durchführen zu können, mussten vier Banden angenommen werden: eine für den Bereich um 3,4 eV, zwei für den Bereich um 4,4 eV und eine über 5 eV. Bei der Resonanz über 5 eV wurden Energie und Halbwertsbreite willkürlich zu $E=5,18$ eV und $\Gamma=567$ meV festgesetzt. Bei allen anderen Resonanzen wurden die Parameter Energie E, Breite Γ , Stärke A und Phase ϕ frei angepasst. Es wurden einmal alle Banden

vgl. Vol. Ü. [Lau87]	E [eV]	Γ [meV]	A [Willk. Einh.]	ϕ
$E'_0/E_1=3,37$ eV	3,39	80	127	0
	3,35	85	1301	0
$E_2(X)=4,28$ eV	4,28	170	225	1,52
	4,25	158	2726	1,41
$E_2(\Sigma)=4,51$ eV	4,52	120	47	1,76
	4,65	154	601	0,57
	5,18	567	275	1,29
	5,18	567	369	1,06

Tabelle 4.2: Durch Anpassung an das p/P-Spektrum (Abbildung 4.6) ermittelten Resonanzparameter Resonanzenergie E, Halbwertsbreite Γ , Amplitude A und Phase ϕ . Jeweils erste Zeile: Zuordnung aller Banden zu $\chi_{zzz}^{(2)}$. Jeweils zweite Zeile: Zuordnung aller Banden zu $\chi_{xzx}^{(2)}$. Zum Vergleich: Energien von Interbandübergängen an kritischen Punkten der Bandstruktur von Silizium im Volumen (aus[Lau87])

$\chi_{zzz}^{(2)}$ und dann alle Banden $\chi_{xzx}^{(2)}$ zugeordnet. Die Ergebnisse der Anpassung sind in

Tabelle 4.2 dargestellt. Es sei noch angemerkt, dass die Zuordnung der Resonanz im Spektralbereich über 5 eV nur zu $\chi_{zzz}^{(2)}$ oder $\chi_{xxx}^{(2)}$ nicht ganz korrekt ist, da nach Abschnitt 4.1.2 und 4.1.3 bekannt ist, dass sowohl $\chi_{zzz}^{(2)}$, als auch $\chi_{xxx}^{(2)}$ ebenfalls eine Resonanz in diesem Energiebereich aufweisen. Da es sich dabei aber um komplexe Größen handelt, deren relative Phasen unbekannt sind, ist eine weitere Auswertung nicht möglich.

Vergleicht man die von uns ermittelten Resonanzenergien der Banden mit den entsprechenden Energien von Interbandübergängen an kritischen Punkten der Bandstruktur von Silizium (vgl. [Lau87] und Tabelle 4.2), so findet man, dass die Energien sehr nahe bei den Werten der Volumenübergänge liegen. Bei den E_2 -Übergängen können sogar die unterschiedlichen Werte für die verschiedenen Richtungen in der Brillouin-Zone aufgelöst werden. Aus den Anpassungen geht auch hervor, dass die Schwäche des Signals oberhalb 4,6 eV auf destruktive Interferenz mit der Resonanz oberhalb von 5 eV zurückzuführen ist, die wir mit dem wasserstoffinduzierten Zustand in Verbindung bringen.

Die H-terminierten Si(111)-Grenzfläche wurde auch von anderen Gruppen mit der Erzeugung der zweiten Harmonischen untersucht. Insbesondere Mitchel und Mitarbeiter [Mit01] haben in dem Spektralbereich von 2,9 bis 3,6 eV absolute Werte des nichtlinearen Reflexionskoeffizienten bei einem Einfallswinkel von $\theta = 45^\circ$ gemessen (in Abbildung 4.6 dargestellt). Die absoluten Werte sind in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Da nicht ganz klar ist, ob $\chi_{zzz}^{(2)}$ und/oder $\chi_{xxx}^{(2)}$ beitragen, kann die Intensität aufgrund der unterschiedlichen Einfallswinkel nicht auf den von uns verwendeten Einfallswinkel von $\theta = 65^\circ$ umgerechnet werden. Dadurch ist ein genauerer Vergleich nicht möglich. Die dort ermittelte Resonanzenergie liegt ca. 50 meV höher als die von uns ermittelte Energie.

4.2 Vergleich mit Rechnungen

Gavrilenko und Mitarbeiter [Gav01] haben die nichtlinearen Reflexionskoeffizienten der zweiten Harmonischen der Si(001)-H-, Si(001)-Ge- und Si(001)-Ge-H-Grenzflächen im Spektralbereich der SHG-Photonenergie von 3,1 bis 3,6 eV gemessen. Die relative Größe der nichtlinearen Reflexionskoeffizienten konnten sie mit den von ihnen durchgeführten Rechnungen (weitgehend) nachvollziehen.

Mendoza und Mitarbeiter [Men98] haben die nichtlinearen Reflexionskoeffizienten für reine und wasserstoffterminierte Si(111)-Oberflächen in einem großen Spek-

tralbereich berechnet und Übereinstimmungen mit experimentellen Werten⁸ gefunden.

Meija und Mitarbeiter [Mej02] berechneten parallel zu dieser Arbeit die nichtlinearen Reflexionskoeffizienten der zweiten Harmonischen der Si(111)(1×1)H-Oberfläche. Aufgrund der einfachen Struktur dieser Halbleiteroberfläche besteht die Hoffnung, dass die Rechnungen besonders gut die Intensität der zweiten Harmonischen wiedergeben. Um die Güte dieser Rechnungen zu testen, sollen sie in diesem Abschnitt mit den von uns gemessenen Reflexionskoeffizienten verglichen werden. Da wir im Gegensatz zu [Gav01] mit unserem Aufbau in der Lage sind, in einem großen Spektralbereich zu messen, kann insbesondere ein Vergleich der Dispersion der nichtlinearen Reflexionskoeffizienten durchgeführt werden. Meija und Mitarbeiter führten zwei Arten von Rechnungen durch: semi-empirische tight-binding-(SETB)-Rechnungen und ab-initio-Rechnungen. Für den Vergleich mit dem Experiment sind besonders die ab-initio-Rechnungen interessant. Sie sind zwar aufwendiger, verzichten aber weitgehend auf empirische Annahmen für die Eigenschaften der verwendeten Wellenfunktionen der Elektronen.

Da es unterschiedliche Möglichkeiten gibt, den nichtlinearen Reflexionskoeffizienten zu definieren, soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass bei unserem Reflexionskoeffizienten

$$R_{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha}^{2\omega}}{(I_{\beta}^{\omega})^2} \quad (4.3)$$

die Intensitäten als Energien pro Zeiteinheit pro Flächeneinheit *senkrecht zur Propagationsrichtung* definiert sind. Bei einer Definition über eine Flächeneinheit *parallel zur Grenzfläche* (wie von Meija und Mitarbeitern verwendet) unterscheiden sich die Reflexionskoeffizienten beim Einfallswinkel θ um den Faktor $1/\cos\theta$. In Abbildung 4.7 sind unsere Messung aus Abschnitt 4.1 mit den Ergebnissen der ab-initio Rechnungen dargestellt. Die theoretischen Ergebnisse sind gemäß unserer Definition der Intensitäten umgerechnet dargestellt worden.

Vergleich der Reflexionskoeffizienten R_{pP} (Abbildung 4.7 a)): Die berechneten Werte des nichtlinearen Reflexionskoeffizienten p/P zeigen einen ähnlichen spektralen Verlauf wie die experimentellen Werte. Es gibt in beiden Spektren eine E'_0/E_1 -artige Resonanz und eine E_2 -artige Resonanz. Die berechneten Spektren sind aber um ca. 0,5 eV blauverschoben. Gut wiedergegeben werden die relative Stärke von R_{pP} zwischen den E'_0/E_1 und E_2 -artigen Resonanzen. Die absoluten Werte von R_{pP} sind aber ca. 10 mal kleiner als die des Experiments. Aufgrund unserer Untersuchungen in Abschnitt 4.1.3 gehen wir davon aus, dass $\chi_{zzz}^{(2)}$ den dominanten Beitrag

⁸Experimentelle Werte lagen nur im Spektralbereich von 3,0 bis 3,5 eV vor

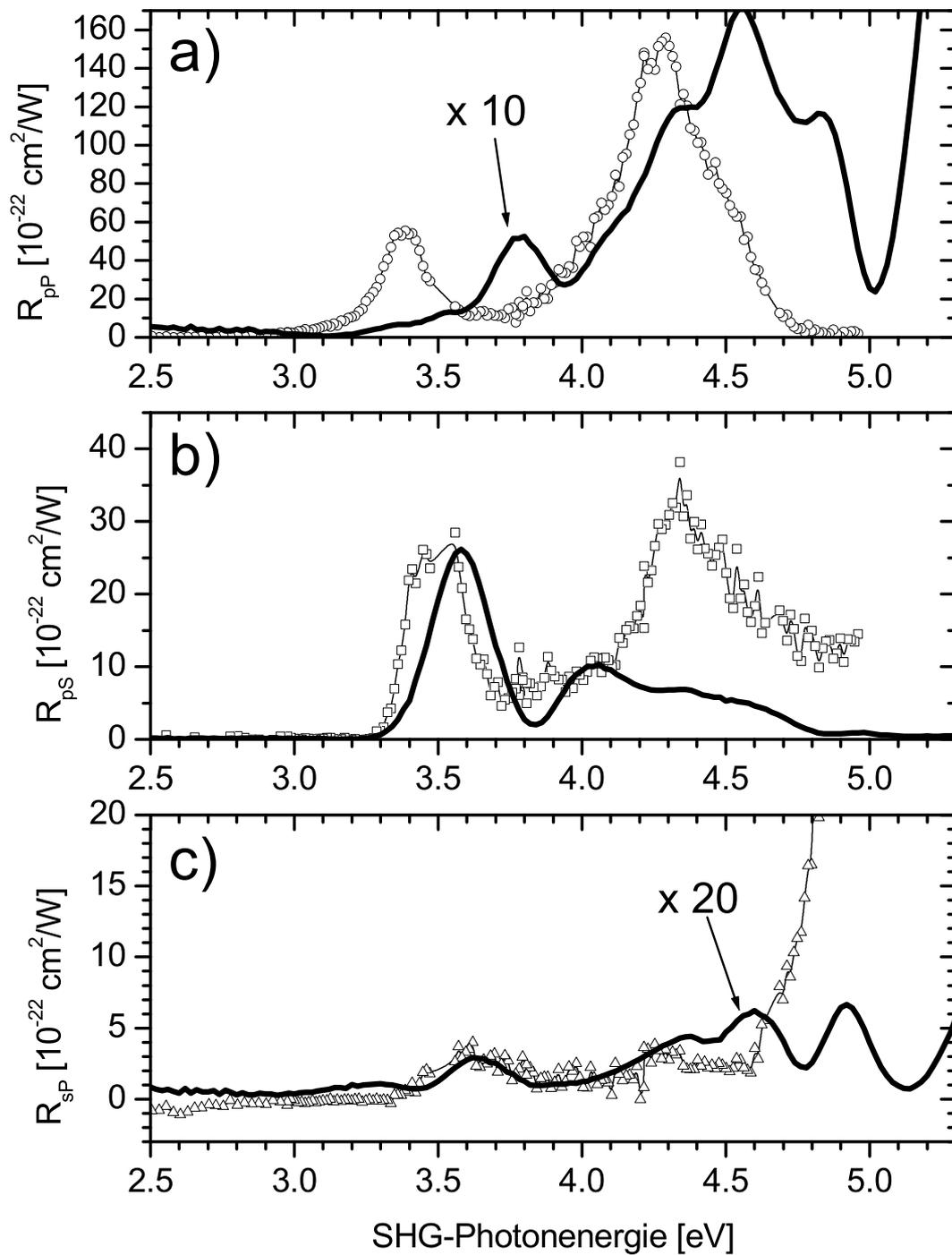


Abbildung 4.7: Vergleich unserer Messungen (offene Symbole) mit berechneten SHG-Spektren der Si(111)(1×1)H-Oberfläche (Linien; Rechnungen aus [Mej02])

zu R_{pP} macht. Die Rechnungen schreiben aber den Hauptbeitrag $\chi_{xxx}^{(2)}$ zu.

Vergleich der Reflexionskoeffizienten R_{pS} (Abbildung 4.7 b): Die Rechnungen zeigen auch die experimentell gefundene Resonanz bei 3,5 eV. Auch die Intensität der Bande wird gut wiedergegeben. Da alle berechneten Banden von R_{pP} gegenüber den experimentellen Werten blauverschoben sind, ist die Übereinstimmung bei R_{pS} eher verwunderlich. Die E_2 -artige Resonanz wird schwächer wiedergegeben.

Vergleich der Reflexionskoeffizienten R_{sP} (Abbildung 4.7 c): Sowohl Experiment als auch die Rechnungen zeigen für den Spektralbereich unter 4,5 eV sehr kleine Werte für R_{sP} . Bei den Messungen kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass Quadrupol-Volumenübergänge, oder aber bei einer eventuell bereits einsetzenden Oxidation⁹ kleine oxidierte Bereiche dieses schwache Signal verursachen (vgl. auch Abschnitt 4.4.1). Damit ist eine weitergehende Interpretation des Vergleichs hier nicht möglich.

Vergleich der **relativen Intensitäten** zwischen den verschiedenen Polarisationskombinationen: Die Rechnungen geben die relativen Stärken von R_{pP} , R_{sP} und R_{pS} wieder: große Werte für R_{pP} , geringere Werte für R_{pS} und sehr kleine Werte für R_{sP} .

4.3 Interpretation der Spektren

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass SHG an der Si(111)(1×1)H-Oberfläche sensitiv auf Bindungen mit bestimmter räumlicher Orientierung ist. Maximale SHG-Intensität erhält man dann, wenn An- und Abregung in die Richtung geschieht, in der das entsprechende Dipol-Übergangsmatrixelemente maximal wird (vgl. Gleichung 2.34). Im Allgemeinen geschieht das bei Halbleitern entlang der Bindungsrichtung. Dies kann an den Ergebnissen, die an der Si(111)(1×1)H-Oberfläche gewonnen wurden, veranschaulicht werden. In Abbildung 4.8 ist der Bereich an der Oberfläche modellartig dargestellt. Das Besondere an der (111)-orientierten Oberfläche ist, dass die Si-Si-Bindungen entweder nahezu waagrecht (zwischen zwei Si-Lagen mit kleinerem Abstand; diese zwei Lagen werden im Folgenden als Bilage bezeichnet) oder senkrecht (zwischen den Bilagen) zur Grenzfläche sind. Jona und Mitarbeiter [Jon95] finden experimentell mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) eine Kontraktion der Bindungen der obersten Bilage von $(9,3 \pm 3,8) \%$. Kaxiras und Mitarbeiter [Kax88] führten selbstkonsistente ab-initio Rechnungen durch. Sie finden eine Kontraktion von 7,7%, die durch Ladungstransfer begründet ist. Eine solche Kon-

⁹Betrifft den Spektralbereich um 3,5 eV

traktion von Bindungen führt i.A. zu einer Erhöhung der Übergangsenergie (vgl. z.B. [Gor63, Pol70]). Das Tensorelement $\chi_{xxx}^{(2)}$ liefert einen Beitrag bei An- und Ab-

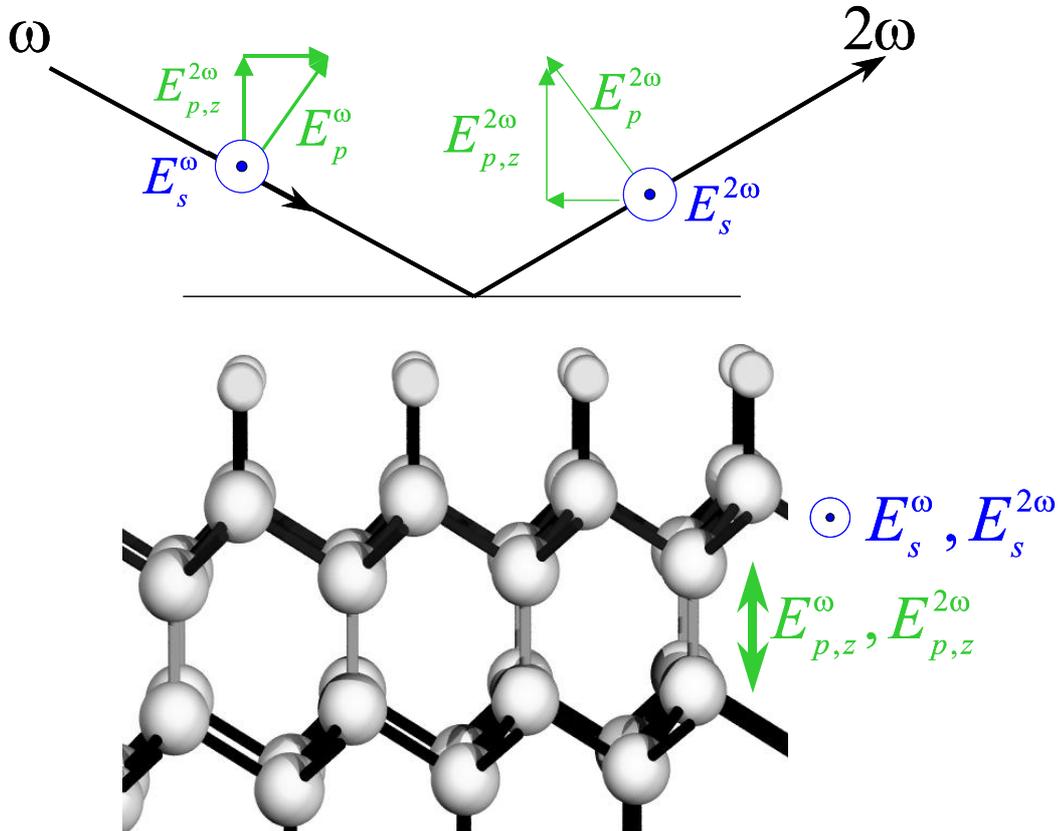


Abbildung 4.8: Modell der Si(111)(1×1)H-Oberfläche. Zusätzlich eingezeichnet: Komponenten der elektrischen Felder der anregenden (ω) und zweiten Harmonischen (2ω) für s- bzw. p-Polarisation sowie die Ausbreitungsrichtung der Strahlen

regung mit Feldkomponenten parallel zur Grenzfläche. Entsprechend der Annahme, dass das für diese Übergänge verantwortliche Übergangsmatrixelement (vgl. Gleichung 2.34) bei An- und Abregung mit Feldkomponenten entlang der Bindungen maximal wird, kann der von $\chi_{xxx}^{(2)}$ kommende Beitrag den Si-Si-Bindungen innerhalb einer Bilage zugeordnet werden. Da die Inversionssymmetrie in der Nähe der Grenzfläche am stärksten gestört ist, kann auch angenommen werden, dass die Bindungen in der *obersten* Bilage am stärksten zum SHG-Signal beitragen. Die gemessene Resonanzenergie von 3,5 eV im p/S-Spektrum liegt über dem Volumenwert des E'_0/E_1 -Überbergangs (3,37 eV), was wir auf die Stauchung dieser Bindungen zurückführen.

Betrachtet werden sollen nun die Tensorelemente $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{xxx}^{(2)}$ und $\chi_{zzx}^{(2)}$, die Komponenten senkrecht zur Oberfläche haben. Diese tragen alle zum p/P-Spektrum aus Abbildung 4.6 bei. Wie bereits in Abschnitt 4.1.4 diskutiert, liegt die ermittelte Re-

sonanzenergie von 3,39 eV (Anpassung bei Zuordnung der Resonanz zu $\chi_{zzz}^{(2)}$) bzw. 3,35 eV (Anpassung bei Zuordnung der Resonanz zu $\chi_{xxx}^{(2)}$) sehr nahe bei den Energien der Volumenübergänge. Das deutet darauf hin, dass es sich bei den zu diesem Spektrum beitragenden Bindungen um nahezu volumenartige Bindungen handelt. Die s/P-Messungen (Abbildung 4.9) zeigen, dass dieser Beitrag nicht vom Tensor-element $\chi_{zxx}^{(2)}$ kommt. Ein Beitrag von diesem Element würde bedeuten, dass man parallel zur Grenzfläche anregen kann und eine Abregung senkrecht zur Grenzfläche zum SHG-Signal (im Bereich des E'_0/E_1 -Übergangs) beiträgt. Das kann also ausgeschlossen werden!¹⁰

Ein Beitrag von $\chi_{zzz}^{(2)}$ und $\chi_{xxx}^{(2)}$ kann zwei unterschiedliche Ursachen haben: Der Beitrag kann einerseits durch die Symmetriebrechung durch die Grenzfläche hervorgerufen wird, also durch nicht-inversionssymmetrische Elektronenwellenfunktionen. Ein Beitrag der senkrechten Si-Si-Bindung zwischen der zweiten und dritten Bilage ist dann sehr unwahrscheinlich, da diese Bindungen schon sehr weit im Volumen liegen und somit die Inversionssymmetrie von der Grenzfläche weitaus weniger beeinträchtigt wird. Demnach sollte der wesentliche Beitrag zum p/P-Spektrum durch die senkrechten Si-Si-Bindungen zwischen der ersten und der zweiten Bilage hervorgerufen werden. Jona und Mitarbeiter [Jon95] haben einen Abstand für diese Bindungen wie im Volumen gefunden. Damit ist unsere Interpretation auch konsistent mit der von uns gefundenen Resonanzenergie nahe dem Volumenwert des E'_0/E_1 -Übergangs.

Eine andere Ursache für das p/P-Spektrum könnte auch die starke Änderung der Feldkomponenten der elektrischen Felder senkrecht zur Grenzfläche sein. In diesem Fall wird der Beitrag nicht durch den Einfluss der Grenzfläche auf die Elektronenwellenfunktion hervorgerufen, sondern durch den Gradienten des elektrischen Feldes in der Nähe der Grenzfläche¹¹¹²(vgl. auch [GS87]). In diesem Fall trägt der gesamte

¹⁰Die x/S-Messungen deuten darauf hin, dass der Beitrag eher nicht durch $\chi_{xxx}^{(2)}$ hervorgerufen wird. Damit gibt es auch keinen Beitrag bei Anregung sowohl senkrecht als auch waagrecht zur Grenzfläche und Abregung waagrecht zu Grenzfläche. Wie in Abschnitt 4.1.3 diskutiert, kann aber ein signifikanter Beitrag nicht vollständig ausgeschlossen werden!

¹¹Man beachte, dass die Stärke der elektrischen Felder vom Vakuum ins Volumen von Silizium je nach Frequenz um einen Faktor 12-50 "springt". Besonders große Auswirkungen sollte diese Variation der Feldstärken auf den Beitrag von $\chi_{zzz}^{(2)}$ haben, da er quadratisch von der z -Komponente der Fundamentalen und linear von der z -Komponente der zweiten Harmonischen abhängt

¹²Ein solcher Beitrag ist bei den oben diskutierten Grenzflächenelementen auszuschließen, da entweder nur stetige Feldkomponenten beteiligt sind ($\chi_{xxx}^{(2)}$) oder Beiträge bei chemischer Modifikation verschwinden (die Beiträge über 4 eV) bzw. entstehen (Resonanz um 3,4 eV; siehe die nächsten Abschnitte)

Bereich des Siliziums zum SHG-Signal bei, in dem sich die Feldkomponenten vom Vakuumwert bis auf den Volumenwert ändern. Dieser Bereich sollte mehrere Atomlagen groß sein. Damit ist sehr gut zu erklären, dass in p/P-Spektren Resonanzen gefunden werden, die sehr genau bei den Werten von Interbandübergängen an kritischen Punkten im Volumen von Si liegen. Es soll bereits hier vorweg genommen werden, dass sich während der Oxidation sowohl die Resonanzfrequenzen als auch die Amplituden der Resonanzen nicht ändern. Auch dies stimmt sehr gut mit dieser Interpretation überein.

4.4 Oxidation der Si(111)(1 × 1)H-Grenzfläche

Die Si(111)(1×1)H-Grenzfläche ist ein einfaches, gut definiertes und mit unterschiedlichen Methoden zahlreich untersuchtes Ausgangssystem um die Oxidation von Silizium zu studieren. Sie ist an Luft über viele Stunden stabil. Dadurch ist es ohne Ultrahochvakuum möglich, innerhalb der Oxidationszeit mehrere SHG-Spektren an einer einzigen Probe bei unterschiedlichen Polarisationskombinationen aufzunehmen.

Die einzelnen Grenzflächentensorelemente werden unter den gleichen Polarisationskombinationen untersucht und separiert, wie das auch bei der frisch H-terminierten Grenzfläche gemacht wurde. Um besser vergleichen zu können, wurden die Spektren ausgewählt, die an den gleichen Proben, bei gleichem Einfallswinkel und Azimutwinkel gewonnen wurden, wie die in Abschnitt 4.1 gezeigten Spektren.

4.4.1 s/P-Messungen ($\chi_{zxx}^{(2)}$)

Um das Tensorelement $\chi_{zxx}^{(2)}$ separat untersuchen zu können, wird in der s/P-Konfiguration gemessen¹³. Eine Spektrenserie, die während der Oxidation an Luft aufgenommen wurde, ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Da diese Konfiguration ein vergleichsweise schwaches Signal liefert, sind bei einigen festen Frequenzen Messungen durchgeführt worden, bei denen der Azimutwinkel ϕ variiert wird (wie auch in Abschnitt 4.1.1 und Abschnitt 4.1.3). Weiterhin ist auch das Ergebnis einer Anpassung von zwei Banden an die Spektren gemäß Gleichung 4.2 dargestellt. In Abbildung 4.9 a) ist noch einmal das Spektrum der relativ frisch H-terminierten Probe aus Abbildung 4.2 aufgetragen. Es ist ein schwacher Beitrag um 3,5 eV und der

¹³Aufgrund der Untersuchungen aus Abschnitt 4.1 können signifikante Beiträge von γ und ζ ausgeschlossen werden

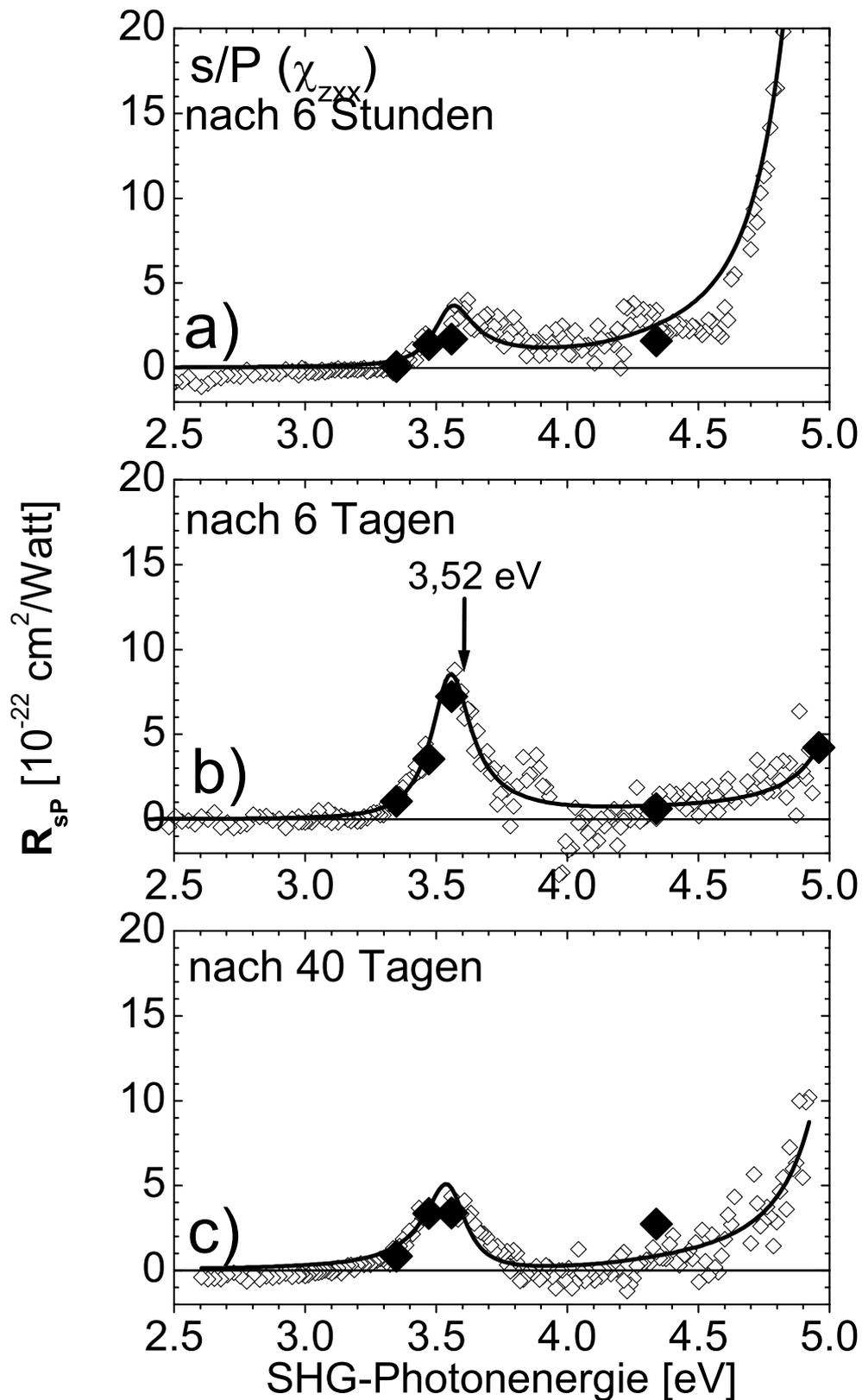


Abbildung 4.9: s/P-Spektrenserie der an Luft oxidierenden Si(111)(1 × 1)H-Oberfläche (offene Quadrate) zusammen mit Anpassungen (Linien) gemäß Gleichung 4.2 und Ergebnissen aus Azimutalmessungen (gefüllte Quadrate)

starke Anstieg oberhalb von 4,6 eV zu sehen, den wir einem von Gallego und Mitarbeitern [Gal00] gefundenen Zustand zuordnen, der mit dem Wasserstoff an der Oberfläche in Verbindung steht.

Nach sechs Tagen (Abbildung 4.9 b)) ist die Resonanz bei über 5 eV nahezu verschwunden und im Bereich um 3,5 eV ist eine ausgeprägte Resonanz zu sehen. Die Anpassung liefert eine Resonanzenergie von 3,52 eV. Die Intensität dieser Bande nimmt nach 40 Tagen wieder ab (Abbildung 4.9 c)). Die Anpassung der Bande konnte in allen s/P-Spektren mit einer Resonanzenergie von 3,52 eV durchgeführt werden. Im Bereich über 4,5 eV war die Intensität der anregenden Strahlung bei der Messung nach 40 Tagen sehr gering. Damit ist nicht sicher, ob der Wiederanstieg der Bande oberhalb von 4,6 eV nach 40 Tagen physikalischer Natur ist, oder ob er auf einen größeren Messfehler zurückzuführen ist, der durch die schwache anregende Strahlung bedingt ist.

4.4.2 p/P-Messungen ($\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)}$ und $\chi_{zxx}^{(2)}$)

Die Beiträge von $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)}$ und $\chi_{zxx}^{(2)}$ werden zusammen im p/P-Spektrum gemessen. In Abbildung 4.10 a) bis d) sind die p/P-Messungen an der oxidierenden wasserstoffterminierten Probe dargestellt. Abbildung 4.10 a) zeigt nochmal die Spektren aus Abschnitt 4.1.4. Zum Vergleich ist auch ein Spektrum dargestellt, welches 16 Stunden nach Präparation aufgenommen wurde. Es ist innerhalb dieser Zeit nur eine schwache Änderung des Spektrums zu erkennen. Die vergleichsweise schwache Änderung des p/P-Spektrums nach 16 Stunden zeigt, dass Spektren, die direkt nacheinander mit unterschiedlichen Polarisationen aufgenommen wurden¹⁴, nahezu denselben Zustand der langsam oxidierenden Oberfläche charakterisieren.

Nach zwei Tagen (Abbildung 4.10 b)) ist ein Anstieg des Signals im Bereich über 4,6 eV und eine Abschwächung sowohl im Bereich der E_1 - und E_2 -Übergänge als auch dazwischen zu erkennen. Nach sechs Tagen (Abbildung 4.10 c) ist in dem Spektralbereich zwischen E_1 und E_2 eine ausgeprägte neue Resonanz vorhanden, die nach 40 Tagen (Abbildung 4.10 d)) schwächer wird.

Die dargestellten Spektren sind in willkürlich gewählten Zeitabständen aufgenommen worden. Messungen an anderen H-terminierten Proben haben ergeben, dass die maximale Intensität dieser neuen Resonanz sogar um ein Vielfaches größer ist (vgl. [Ber98] bzw. Einleitung dieses Kapitels).

Der Beitrag von $\chi_{zxx}^{(2)}$ kann für die Messungen nach 6 Tagen und nach 40 Tagen

¹⁴Die Aufnahme eines Spektrums dauerte ca. 2 Stunden

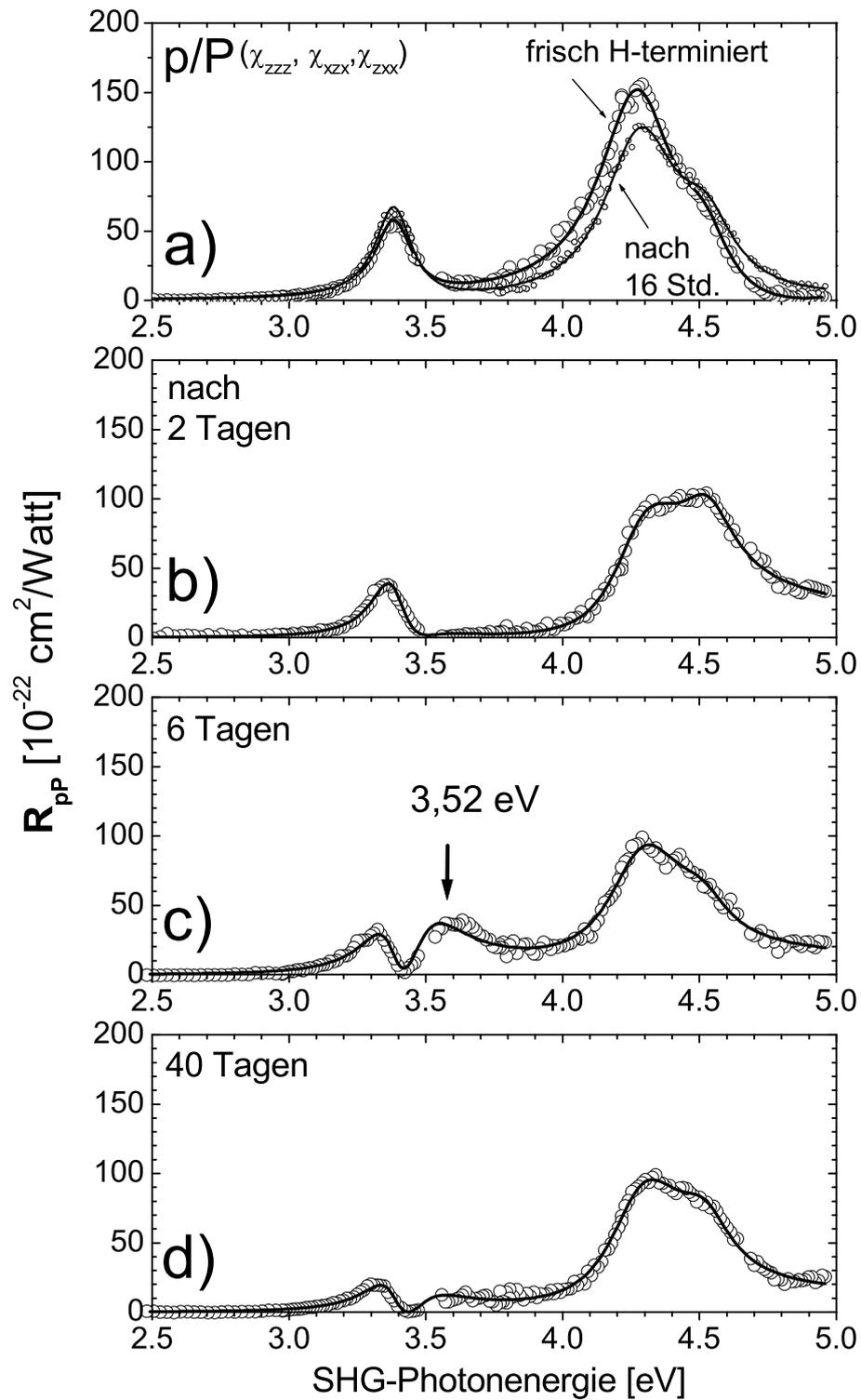


Abbildung 4.10: p/P-Spektrenserie der an Luft oxidierenden Si(111)(1×1)H-Oberfläche (offene Kreise) zusammen mit Anpassungen (Linien) gemäß Gleichung 4.2

aus den s/P-Messungen ermittelt werden. Dort beobachtet man eine Resonanz bei 3,52 eV. Der im s/P-Spektrum ermittelte Beitrag ist aber nicht groß genug, um die Stärke dieser Resonanz im p/P-Spektrum zu erklären. Das heißt, dass auch $\chi_{zzz}^{(2)}$ und/oder $\chi_{xxx}^{(2)}$ eine Resonanz um 3,52 eV haben. Analog zu den Messungen an der frisch präparierten Probe sind auch bei dieser Spektrenserie Anpassung gemäß Gleichung 4.2 vorgenommen worden (auch in Abbildung 4.10 a) bis d) dargestellt). Es zeigt sich, dass alle Spektren mit den Resonanzparametern E und Γ der frisch präparierten H-terminierten Probe (vgl. Tabelle 4.2) sowie einer zusätzlichen Resonanz bei 3,52 eV befriedigend anpassbar sind. Es waren nur Amplitude A und Phase ϕ freie Parameter der jeweiligen Banden.

Bei der Anpassung sind alle Banden jeweils entweder $\chi_{zzz}^{(2)}$ oder $\chi_{xxx}^{(2)}$ zugeordnet¹⁵. Die sich aus der Anpassung ergebenden Parameter bei Zuordnung der Banden zu $\chi_{zzz}^{(2)}$ ist in Abbildung 4.11 dargestellt¹⁶. Es ist zu erkennen, dass die Amplituden der

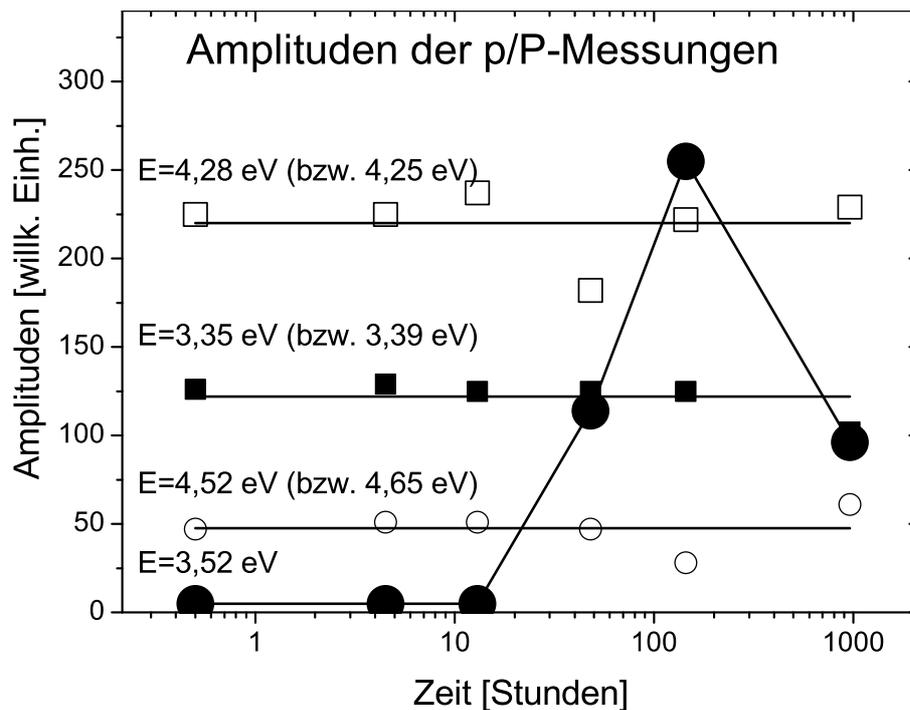


Abbildung 4.11: Amplituden der (in Abbildung 4.10 dargestellten) Anpassungen gemäß Gleichung 4.2 bei Zuordnung aller Banden zu $\chi_{zzz}^{(2)}$. Resonanzenergien bei Zuordnung zu $\chi_{xxx}^{(2)}$ sind in Klammern angegeben

¹⁵Diese Zuordnung ist nicht ganz korrekt, da aus den s/P- und x/S-Messungen bekannt ist, dass $\chi_{xxx}^{(2)}$ und $\chi_{zzz}^{(2)}$ an der frisch terminierten Probe einen Beitrag über 4,6 eV verursachen und $\chi_{zzz}^{(2)}$ an der oxidierten Probe ein Beitrag bei 3,5 eV verursacht. Da es sich aber bei den Tensorelementen um komplexe Größen handelt, ist eine genaue Zuordnung der Beiträge nicht möglich

¹⁶Qualitativ gleiche Ergebnisse erhält man bei Zuordnung aller Resonanzen zu $\chi_{xxx}^{(2)}$

Resonanzen der E'_0/E_1 -, $E_2(X)$ - und $E_2(\Sigma)$ -Übergänge nahezu konstant sind und die Resonanz bei 3,52 eV zuerst nicht da ist, dann ansteigt und schließlich wieder abfällt.

4.4.3 p/S-Messungen ($\chi_{xxx}^{(2)}$)

Der Beitrag von $\chi_{xxx}^{(2)}$ kann durch p/S-Messungen separat ermittelt werden. In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse solcher Messungen dargestellt. Da Anpassungen nur ein unbefriedigendes Ergebnis lieferten, wurden diese nicht dargestellt. Abbildung 4.12 a) zeigt nochmal das Spektrum aus Abschnitt 4.1.2. Während sich die Spektren über 4 eV während der Oxidation nur schwach ändern, hat das SHG-Spektrum der frisch H-terminierten Probe einer Resonanz bei 3,5 eV. Diese wird nach sechs Tagen kleiner und verschwindet nach 33 Tagen nahezu. In dem letzten Spektrum scheint sich ein zusätzlicher Beitrag im Spektralbereich unter 3,3 eV herauszubilden. Es sind auch p/S-Messungen an natürlich oxidierten und thermisch oxidierten Proben durchgeführt worden (vgl. Abschnitt 4.6). Diese Messungen zeigen in dem Spektralbereich um 3,3 eV eine ausgeprägte Resonanz.

4.5 Interpretation der Spektren

In Abschnitt 4.3 wurde gezeigt, dass es möglich ist, die an der Si(111)(1×1)H-Oberfläche gewonnenen Spektren Übergängen in bestimmten Bindungen zuzuordnen. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass der Einfluss von neuen Bindungskonstellationen, die bei der Oxidation entstehen, auch mit SHG beobachtet werden kann.

Aus der Arbeit von Ibach und Mitarbeitern [Iba82b] und den quantenmechanischen Studien von Baierle und Mitarbeitern und Teraishi und Mitarbeitern [Bai99, Ter98] ist bekannt, dass das erste Sauerstoffatom in die erste Bilage eingebaut wird. In Abbildung 4.13 ist dies schematisch dargestellt. Aufgrund des größeren Abstandes zweier Si-Atome, die über ein Sauerstoffatom verbunden sind, gegenüber zwei Si-Atomen, die direkt miteinander verbunden sind, werden diese Siliziumatome aus ihren Positionen der Si(111)(1×1)H-Fläche "weggedrückt". Das hat zur Folge, dass die verbleibenden Si-Si-Bindungen in dieser Bilage in der Umgebung des ersten eingebauten Sauerstoffs eine größere z -Komponente bekommen, während die Komponente parallel zur Grenzfläche kleiner wird. Die quantenmechanischen Studien sagen weiter voraus, dass die nächsten Sauerstoffatome die nahezu waagerechten Si-Si-Bindungen in der Umgebung des ersten eingebauten Sauerstoffs oxidieren [Tac98, Ter98]. Das

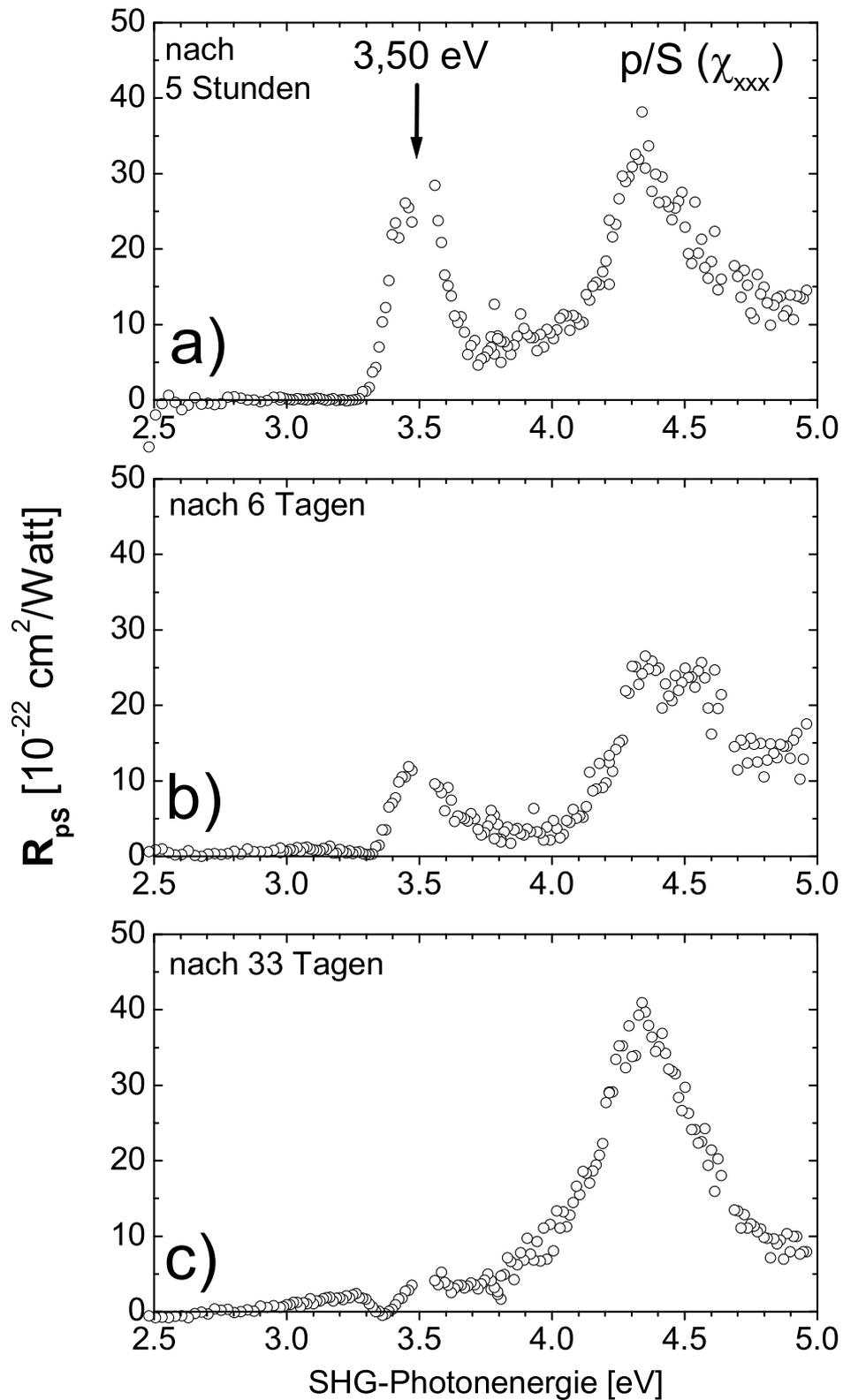


Abbildung 4.12: p/S-Spektrenserie der an Luft oxidierenden Si(111)(1×1)H-Oberfläche

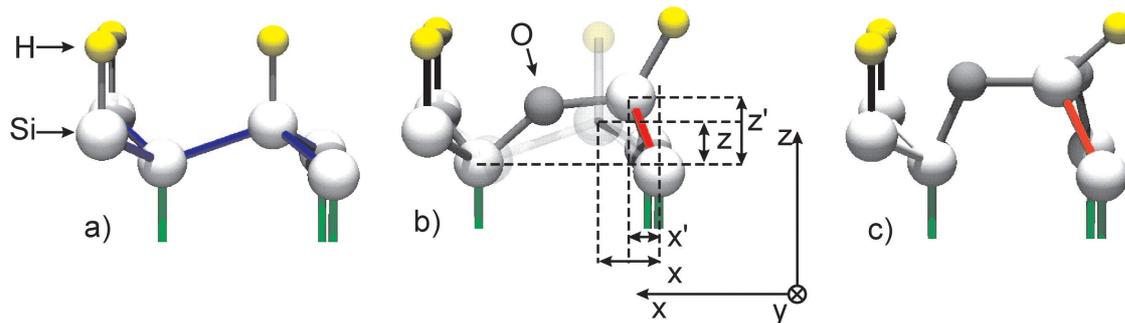


Abbildung 4.13: Modelle der verschiedenen Stadien der Oxidation von Si(111)(1×1)H

heißt, dass im Anfangsstadium der Oxidation hauptsächlich Si-Si-Bindungen *in* der Bilage gebrochen werden und die verbleibenden Si-Si-Bindungen "hochgebogen" werden. Die senkrechten Si-Si-Bindungen zwischen den Bilagen bleiben zunächst erhalten. Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, kann der Beitrag der Si-Si-Bindungen in der obersten Bilage im p/S-Spektrum beobachtet werden. Die Schwächung der Resonanz bei 3,5 eV kann dadurch erklärt werden, dass sowohl die Zahl der Si-Si-Bindungen der obersten Bilage abnimmt als auch die waagerechten Komponenten der verbleibenden Bindungen abnehmen. Das Abnehmen der waagerechten Komponente ist insofern wichtig, da für die Konfiguration aus Abbildung 4.13 b) die Zeichenebene eine Spiegelebene darstellt. Da diese Bindungen einen Beitrag zum Tensorelement $\chi_{xxx}^{(2)}$ machen, kann aus Symmetriegründen diese Konfiguration nur durch Anregung in x -Richtung zu $\chi_{xxx}^{(2)}$ beitragen, während die y -Komponente keine Rolle spielt. Für eine solche Anregung ist also nur die Änderung der x -Komponente der Bindung bedeutend (vgl. $x - x'$ aus Abbildung 4.13).

Das "Hochbiegen" der Bindungen sollte auch bei den Tensorelementen mit z -Komponenten zu beobachten sein. Alle diese Elemente tragen im p/P-Spektrum bei. In Abbildung 4.10 ist insbesondere bei der Messung nach sechs Tagen eine gegenüber der E'_0/E_1 -Bande blauverschobene Resonanz bei 3,52 eV zu sehen¹⁷. Im Gegensatz zu $\chi_{xxx}^{(2)}$ tragen $\chi_{zxx}^{(2)}$ und $\chi_{xzx}^{(2)}$ sowohl bei Anregung in x -, als auch in y -Richtung bei. Damit sollte die Konfiguration aus Abbildung 4.13 b) sowohl zu $\chi_{zzz}^{(2)}$, zu $\chi_{zxx}^{(2)}$ als auch zu $\chi_{xzx}^{(2)}$ beitragen. Der Beitrag von $\chi_{zxx}^{(2)}$ konnte durch s/P-Messung (Abbildung 4.9) separat bestimmt werden. Während an der noch relativ frisch H-terminierten Probe nur ein geringer Beitrag unter 4,5 eV im s/P-Spektrum zu sehen ist, entsteht nach einigen Tagen ein Beitrag bei ca. 3,52 eV. Ordnet man diesen Beitrag den "hochgebogenen" Bindungen zu, bedeutet das, dass diese durch

¹⁷Eine solche Resonanz wurde bereits von Paneva und Mitarbeitern [Pan99] ellipsometrisch gefunden

Anregung waagrecht und Abregung senkrecht zur Oberfläche zum Signal beitragen. In diesem Fall kann der Beitrag (vgl. Abschnitt 4.3) als *in* der Bindung lokalisiert angesehen werden¹⁸.

Der Rückgang der Resonanz bei 3,52 eV (in Abbildung 4.9 c) und 4.10 d) bzw. bei 3,50 eV in Abbildung 4.12 b) und c) kann dadurch erklärt werden, dass durch die Oxidation immer mehr Si-Si-Bindungen in der Bilage gebrochen werden und nicht mehr zum Signal beitragen.

Es wurden Messungen zur Oxidation der Si(111)(1×1)H zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt. Während die Proben im Winter bei geringer Luftfeuchte über einen langen Zeitraum gegen Oxidation stabil waren (siehe Abbildung 4.9 bis 4.12), vollzog sich die Oxidation im Sommer ca. 5 bis 10 mal so schnell (vgl. Abbildung 4.1). Da die Konzentration des molekularen Sauerstoffs nicht von der Jahreszeit abhängt und die Temperaturschwankungen im Labor zu klein sind, um dieses Verhalten durch eine Temperaturabhängigkeit zu deuten, ist anzunehmen, dass die Oxidation z.B. durch das in der Luft vorhandene Wasser ("feuchte Oxidation") oder Ozon verursacht wird.

4.6 Si(111)-SiO₂-Grenzfläche

In den Abschnitten 4.1 bis 4.5 wurde die wasserstoffterminierte Grenzfläche und deren Oxidation untersucht. Dabei sind entscheidende Fortschritte bei der Interpretation von SHG-Spektren der Si(111)-Grenzflächen gemacht worden. Diese Erkenntnisse werden in diesem Abschnitt auf unsere Untersuchungen an der Si(111)-SiO₂-Grenzfläche angewendet.

Um detailliertere Informationen über diese Grenzfläche zu erhalten, wurde mit den gleichen Polarisationsgeometrien gemessen wie auch in den vorangegangenen Abschnitten dieses Kapitels. Es wurden natürlich oxidierte intrinsische Si(111)-Wafer (wie vom Hersteller erhalten) gereinigt und bei 1000 °C thermisch trocken oxidiert¹⁹. Nach Präparation betrug die Oxiddicke 86 nm. Wir haben sowohl natürlich oxidierte Proben (das Ausgangsmaterial für die thermisch oxidierten Proben) als auch die thermisch oxidierten Proben mit SHG untersucht.

¹⁸Um dieses zu bestätigen, müsste aber noch der Beitrag von $\chi_{xxx}^{(2)}$ ermittelt werden, was aber ohne weiteres nicht möglich ist (vgl. Abschnitt 4.1.3)

¹⁹Aus dem selben oxidierten Wafer wurden auch die H-terminierten Proben dieser Arbeit hergestellt

4.6.1 p/S-Messungen ($\chi_{xxx}^{(2)}$)

Um den Beitrag des Elements $\chi_{xxx}^{(2)}$ zu ermitteln, wurde in der p/S-Konfiguration gemessen. Eine solche Messung ist in Abbildung 4.14 a) dargestellt. Es sind deutlich zwei resonante Strukturen zu erkennen: eine im Bereich um 3,3 eV, die gegenüber dem E'_0/E_1 -Übergang leicht rotverschoben ist, und eine Bande im Bereich um 4,3 eV. Eine solche gegenüber dem E'_0/E_1 -Übergang rotverschobene Bande ist bereits von Lüpke und Mitarbeitern im p/S-SHG-Spektrum der Si(111)-SiO₂-Grenzfläche gefunden worden [Mey95]. Um eine befriedigende Anpassung gemäß Gleichung 4.2 vornehmen zu können, mussten vier Banden angenommen werden. Die Güte dieser Anpassung hängt relativ unkritisch von einer Variation der Resonanzenergien ab. Der Bereich um 4,3 eV lässt sich gut durch die Energien der beiden Volumenübergänge $E_2(X)$ und $E_2(\Sigma)$ anpassen. Eine Anpassung mit nur einer Bande führte nur zu einem mäßigem Ergebnis.

Der Spektralbereich um 3,3 eV lässt sich nicht durch eine einzelne Resonanz mit der Volumenenergie des E'_0/E_1 -Übergangs bei 3,37 eV anpassen. Um die asymmetrische Form wiedergeben zu können, müssen mindestens zwei Banden angenommen werden. Eine Bande muss bei 3,34 eV oder darunter und somit unter dem Volumenwert von E'_0/E_1 liegen, die Lage der zweiten Bande kann nicht genau ermittelt werden. Die dargestellte Anpassung wurde mit den Energien 3,34 eV und 3,56 eV durchgeführt. Ein entsprechendes p/S-Spektrum einer natürlich oxidierten Probe (wie vom Hersteller erhalten) ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Im Wesentlichen ist eine ähnliche spektrale Struktur wie im Spektrum des thermischen Oxids zu erkennen: Es gibt eine Resonanz um 3,3 eV, die aber viel schwächer ausgeprägt ist, und eine E_2 -artige Resonanz²⁰.

4.6.2 s/P-Messungen ($\chi_{zxx}^{(2)}$)

Für die Ermittlung von $\chi_{zxx}^{(2)}$ muss in der s/P-Konfiguration gemessen werden. Eine solche Messung ist in Abbildung 4.14 b) dargestellt. Es ist eine ausgeprägte, symmetrische Resonanz im Bereich um 3,5 eV zu erkennen. Der spektrale Verlauf ist nahezu identisch mit dem der oxidierten Si(111)(1×1)H-Grenzfläche aus Abbildung 4.9 b) und c), die Intensität ist jedoch stärker. Auch die natürlich oxidierte Probe aus Ab-

²⁰ Aufgrund messtechnischer Komplikationen beim Referenzsignal ist die absolute Intensität über 4,3 eV nicht sicher bestimmt. Es ist möglich, dass in diesem Bereich der tatsächliche Reflexionskoeffizient in Abbildung 4.15 a)–c) bis zu ca. 30 % größer ist. Da wir nur Resonanzen im Bereich des E'_0/E_1 -Übergangs diskutieren, hat das keine Auswirkungen auf die Interpretation

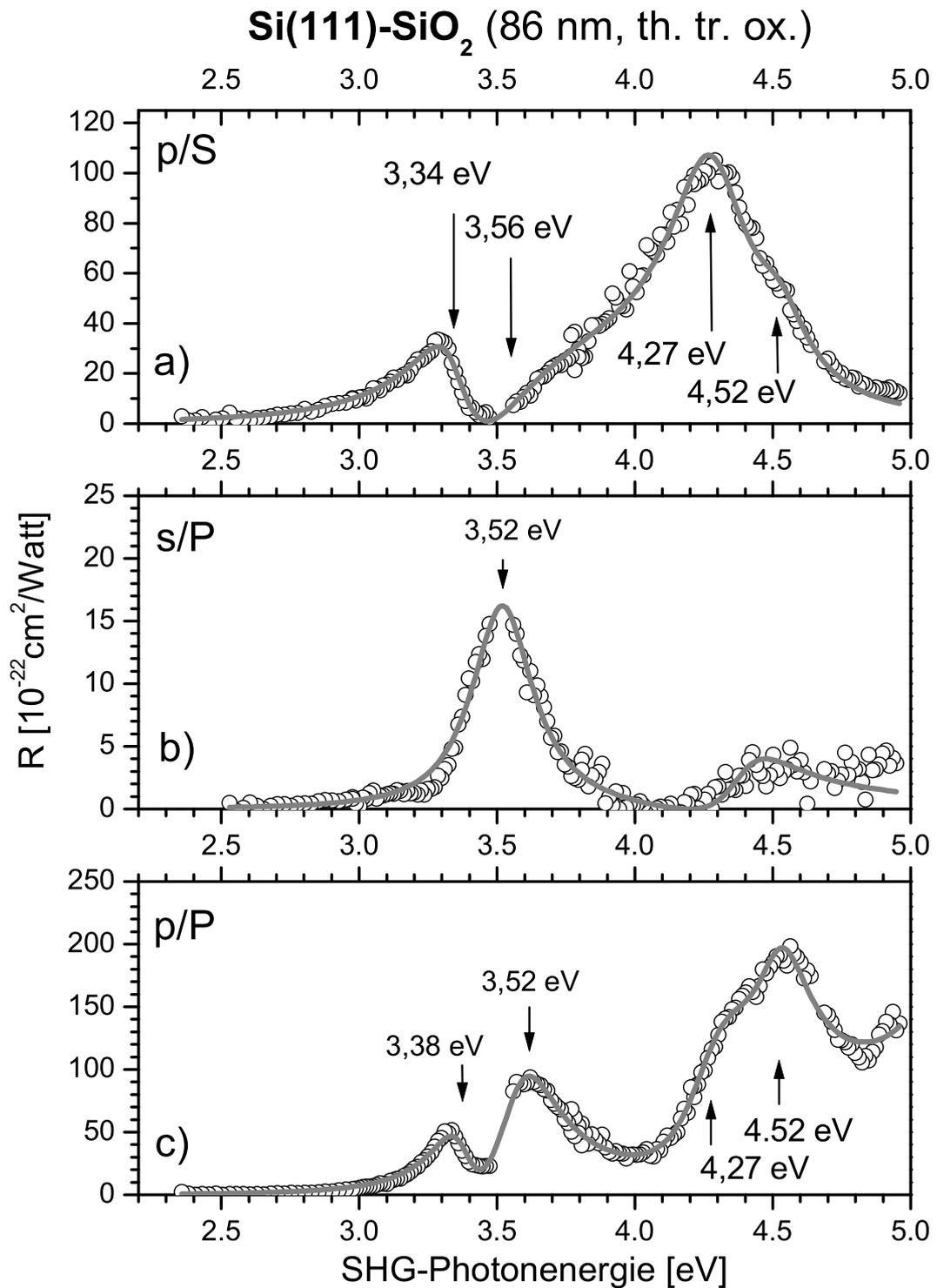


Abbildung 4.14: p/S-, s/P- und p/P-Spektren einer bei 1000 °C oxidierten Si(111)-Probe mit einer Oxiddicke von 86 nm (offene Symbole) zusammen mit Anpassungen gemäß Gleichung 4.2

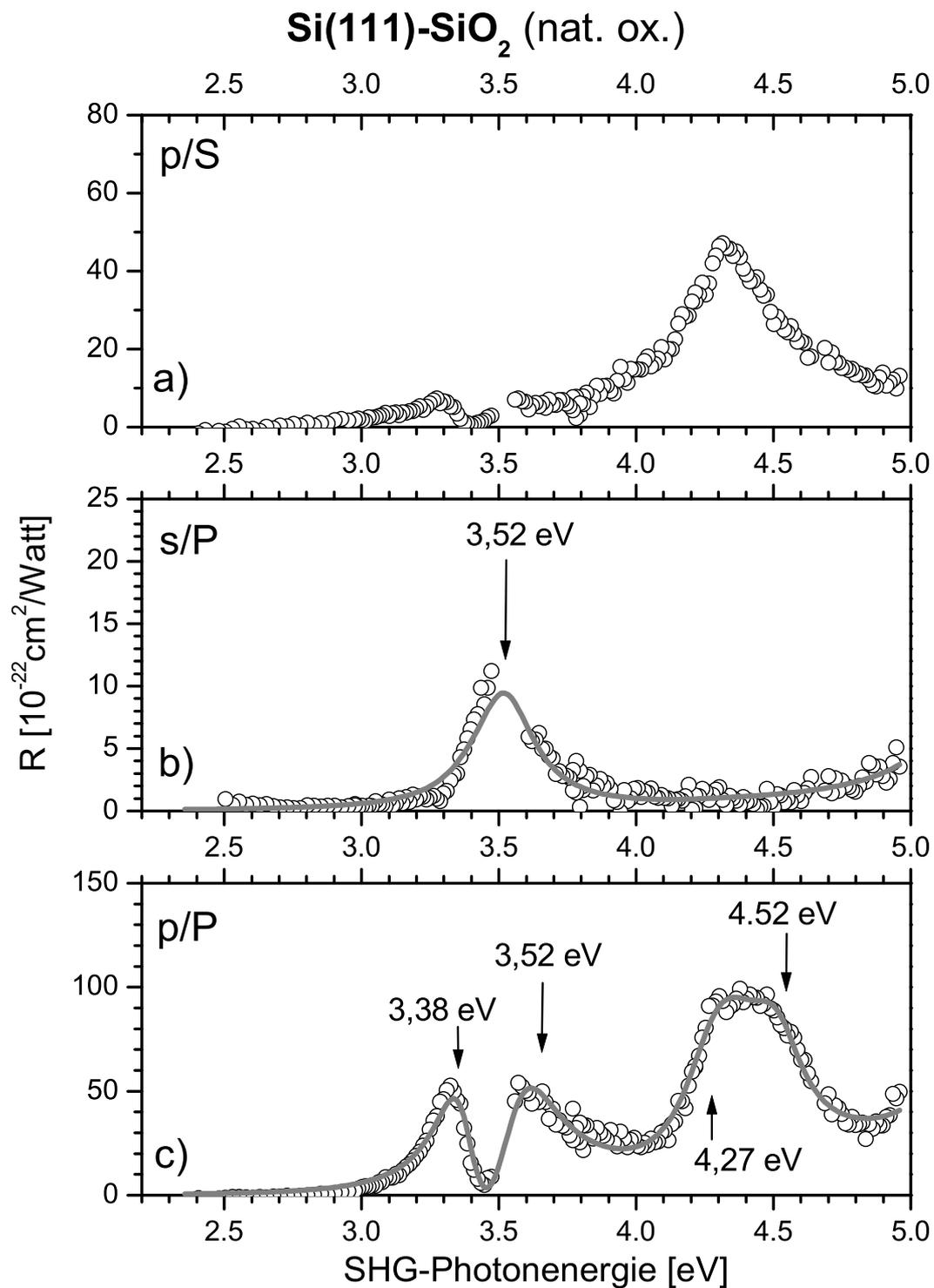


Abbildung 4.15: p/S-, s/P- und p/P-Spektren einer natürlich oxidierten (wie vom Hersteller erhaltenen) Si(111)-Probe (offene Symbole) zusammen mit Anpassungen gemäß Gleichung 4.2. Die Probe wurde aus dem gleichem Wafer geschnitten, wie auch die thermisch oxidierte Probe aus Abbildung 4.14.

bildung 4.15 zeigt diese Resonanz, sie ist aber nicht ganz so stark ausgeprägt.²¹ Die Energie der Resonanz wurde für beide Proben zu 3,52 eV ermittelt.

4.6.3 p/P-Messungen ($\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)}$ und $\chi_{zxx}^{(2)}$)

Die Beiträge von $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{zxx}^{(2)}$ und $\chi_{xzx}^{(2)}$ lassen sich zusammen in der Polarisationsgeometrie p/P messen. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 4.15 c) dargestellt. Der spektrale Verlauf wird durch Banden um 3,3 eV, 3,6 eV und 4,5 eV bestimmt, sowie durch einen Ausläufer einer Resonanz, die außerhalb des gemessenen Spektralbereichs bei über 5 eV liegt. Für eine Anpassung kann der Beitrag von $\chi_{zxx}^{(2)}$ aus der p/S-Messung durch entsprechende Umrechnung für das p/P-Spektrum berücksichtigt werden. Um zufriedenstellende Ergebnisse zu erzielen, waren fünf Resonanzen notwendig. Für die Bande oberhalb von 5 eV wurde der Wert des Volumenübergangs von $E_1' = 5,32$ eV gewählt. Wie auch schon bei den Messungen an der Si(111)(1×1)H-Oberfläche und deren Oxidation ließen auch hier die Banden bei 3,4 eV und 4,3 eV sehr gut mit den Werten der Volumenübergänge anpassen. Im Bereich um 3,5 eV reicht der aus der p/S-Messung ermittelte Beitrag von $\chi_{zxx}^{(2)}$ bei 3,52 eV nicht aus, um die Stärke der Resonanz des p/P-Spektrums zu erklären. Es musste eine weitere Resonanz angenommen werden. Je nach Phasenlage und Zuordnung der Banden zu $\chi_{zzz}^{(2)}$ oder $\chi_{xzx}^{(2)}$ liegt die ermittelte Resonanzenergie zwischen 3,52 und 3,56 eV. Die in Abbildung 4.14 c) dargestellte Anpassung ist mit einer Resonanz bei 3,56 eV durchgeführt worden, wobei alle Resonanzen $\chi_{zzz}^{(2)}$ zugeordnet worden sind. Bei Zuordnung zu $\chi_{xzx}^{(2)}$ ergeben sich nahezu identische Ergebnisse.

Das entsprechende Spektrum der natürlich oxidierten Probe (in Abbildung 4.15 c) zeigt das gleiche spektrale Verhalten. Die Resonanz um 3,5 eV ist aber nicht so stark ausgeprägt. Die dargestellte Anpassung konnte bei Zuordnung der Resonanzen zu $\chi_{zzz}^{(2)}$ mit den gleichen Resonanzenergien und Halbwertsbreiten durchgeführt werden, die bei der Anpassung an das Spektrum der thermisch trocken oxidierten Probe gewonnen wurden.

4.7 Interpretation

Die durch thermisch trockene Oxidation hergestellte Si(111)-SiO₂-Grenzfläche ist Gegenstand mehrere Untersuchungen, durch die wichtige strukturelle Grenzfläche-

²¹Um eine Beeinträchtigung der Anpassung durch die SHG-Intensität im Bereich über 4 eV auszuschließen, wurde zusätzlich zu der Resonanz bei 3,52 eV eine weitere im Bereich um 4,5 eV (th. tr. Ox.) bzw. über 5 eV (nat. Ox.) angenommen

neigenschaften bekannt sind, die für die Interpretation unserer Messungen herangezogen werden können (siehe z.B. [Hel94, Dre01, Sie96, Hai82]).

Die Arbeiten von Sieger und Mitarbeitern und von Dreiner und Mitarbeitern [Sie96, Dre01] zeigen, dass es sich hier um eine Grenzfläche handelt, deren struktureller Übergang sich innerhalb weniger Atomlagen vollzieht. Ein stark vereinfachtes Modell der dort vorgeschlagenen Grenzflächenstruktur ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Nicht wiedergegeben werden die Verzerrungen des Siliziumgitters, und auch die Si-

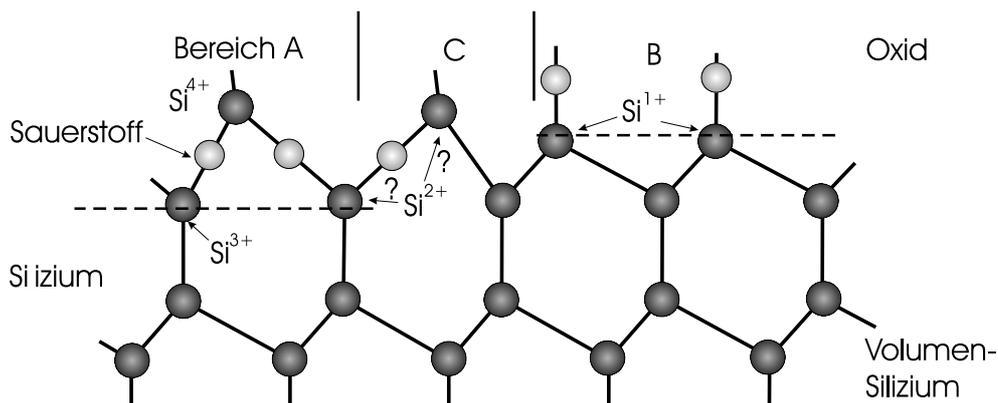


Abbildung 4.16: Stark vereinfachtes Modell der Si(111)-SiO₂-Grenzfläche nach [Sie96, Dre01]

O-Si-Bindungen werden weder im Abstand noch im Bindungswinkel richtig wiedergegeben (Si-O-Si-Gruppen machen "geknickte" Bindungen, die einen Winkel von 102 bis 123° einschließen [Lee00]). Die dargestellte Grenzfläche kann in drei Bereiche unterteilt werden.

- **Bereich A:** Der Übergang von Silizium zum Oxid erfolgt über Siliziumatome in der Oxidationsstufe 3+ (Si³⁺). Die Si-Si-Bindungen direkt an der Grenzfläche sind senkrechte Bindungen; Si-Si-Bindungen mit großer waagerechter Komponente sind durch Sauerstoffeinbau gebrochen.
- **Bereich B:** Der Übergang von Silizium zum Oxid erfolgt über Siliziumatome in der Oxidationsstufe 1+ (Si¹⁺). Damit ist die letzte Si-Bilage erhalten und die senkrechten Bindungen sind durch Sauerstoffeinbau gebrochen.
- **Bereich C:** Dies ist der Übergangsbereich zwischen Bereich A und Bereich B. Für den Übergang von einer intakten Si-Bilage zur einer oxidierten Bilage ist das Auftauchen von Si²⁺ charakteristisch. Zwei mögliche Positionen sind in Abbildung 4.16 dargestellt²².

²²Abbildung 4.16 ist nur ein zweidimensionaler Schnitt durch die Grenzfläche. Je nachdem, wie

In Photoemissionsexperimenten (XPS) werden im Allgemeinen weniger Si^{2+} -Zustände im Vergleich zu Si^{1+} und Si^{3+} gefunden. Das heißt, dass der Bereich C einen geringeren Anteil der Grenzfläche als die Bereiche A und B in Anspruch nehmen sollte. Da elektronische Übergänge in Siliziumdioxid nur oberhalb des uns zur Verfügung stehenden Spektralbereichs stattfinden, tragen nur die Si-Si-Bindungen zu den SHG-Spektren bei. Wie in den vorangegangenen Abschnitten gefunden, können durch Messungen mit unterschiedlichen Polarisationsgeometrien Übergänge in Si-Si-Bindungen unterschiedlicher Ausrichtungen selektiv angeregt werden.

p/S-Messungen

Wie anhand der Untersuchungen in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, sollten zu $\chi_{xxx}^{(2)}$ (mit p/S gemessen) hauptsächlich Si-Si-Bindungen mit großen x -Komponenten beitragen. Das sind einerseits die Bindungen in der letzten erhaltenen Bilage aus Bereich A, bei dem das oberste Si-Atom mit einem weiteren Si-Atom verbunden ist, oder die der letzten erhaltenen Bilage aus Bereich B, bei der das oberste Si-Atom mit einem Sauerstoffatom verbunden ist. Da in diesem Bereich die Inversionssymmetrie der Si-Si-Bindungen in der obersten Bilage massiv gebrochen ist, tragen diese sicherlich stärker zum Signal bei als die im Bereich A. Diese Vermutung wird auch durch die Untersuchungen zur Oxidation der Si(111)(1×1)H-Oberfläche gestützt. Dort wurde nur ein Rückgang der 3,5 eV-Bande im p/S-Spektrum beobachtet, die Si-Si-Bindungen in der obersten Bilage zugeordnet wird. Anzeichen für einen Beitrag der nächsten Bilage gibt es zunächst nicht, lediglich ein schwacher Anstieg des Messsignals im Bereich unter 3,3 eV wurde nach 33 Tagen beobachtet.

Der gegenüber dem E'_0/E_1 -Übergang rotverschobene Beitrag (Abbildung 4.14 a) kann durch folgende Annahme erklärt werden: An der H-terminierten Grenzfläche gibt es aufgrund des Ladungstransfers eine Kontraktion der obersten Bilage [Kax88]. An der oxidierten Grenzfläche gibt es keine Bindungen zum Wasserstoff, sondern nur Bindungen zum elektronegativeren Sauerstoff. Dieser Sauerstoff könnte einen Ladungstransfer in die andere Richtung, also aus der Bilage heraus zum Sauerstoff verursachen. Das würde dazu führen, dass die Bilage gedehnt wird und der E'_0/E_1 -Übergang rotverschoben wird. An natürlich oxidierten Proben wird eine entsprechende Dehnung mit mittlereenergetischer Ionenstreuung (MEIS) gefunden [Nis91].²³

die Grenzfläche in die der dritten Dimension verläuft, ist das obere bzw. das untere Si-Atom in der Oxidationsstufe 2+

²³Dort sind auch thermisch oxidierte Proben untersucht worden, ohne dass aber detaillierte Aussagen hinsichtlich Bindungslängen getroffen wurden

Der Anstieg des Messsignals im Spektralbereich unter 3,3 eV bei den oxidierenden Si(111)(1×1)H-Oberflächen kann als der Beginn der Entstehung einer entsprechenden rotverschobenen Bande gedeutet werden (vgl. Abbildung 4.12). Bei den Messungen an natürlich oxidierten Proben (Abbildung 4.15) wird die gleiche Resonanz gefunden, die im Vergleich zum thermischen Oxid schwächer ist, aber ausgeprägter als im letzten Spektrum bei der Oxidation der Si(111)(1×1)H-Oberfläche (Abbildung 4.10 c)). Unter der Annahme, dass diese Resonanz durch die Si-Si-Bindungen in der letzten Bilage, in der Konfiguration aus Bereich B aus Abbildung 4.16 hervorgerufen wird, können anhand der SHG-Spektren folgende Aussagen über die Häufigkeit solcher Si-Si-Bindungen von unterschiedlichen Proben gemacht werden:

- Bei der Oxidation der Si(111)(1×1)H-Oberfläche wird zunächst die oberste Bilage oxidiert. Es werden sehr wenig senkrechte Bindungen gebrochen.
- An natürlich oxidierten Proben (wie vom Hersteller erhalten) ist die Resonanz stärker. Das heißt, hier wurden mehr senkrechte Bindungen gebrochen.
- Am stärksten ausgeprägt ist die Resonanz bei den thermisch oxidierten Proben. Hier liegt die Grenzfläche tief vergraben. Gerade der Wechsel von Bereich A zu Bereich B stellt dann eine Möglichkeit der Relaxation des sonst verspannten Systems dar²⁴. Das bedeutet, dass an der Grenzfläche zum thermisch erzeugten Oxid mehr senkrechte Bindungen als an den anderen untersuchten Grenzflächen gebrochen werden.

Eine solche rotverschobene Resonanz ist auch von Meyer und Mitarbeitern [Mey95] mit SHG und von Yang und Mitarbeitern [Yan97] mit Reflexions-Anisotropie-Spektroskopie (RAS) beobachtet worden. Yang und Mitarbeiter finden eine Rotverschiebung des E'_0/E_1 -Übergangs von 37 ± 10 meV an natürlich sowie thermisch oxidierten Proben. Es ist zu vermuten, dass gerade die nahezu waagerechten Bindungen zu der mit dieser linear-optischen Methode gemessenen Anisotropie in der Ebene führt. Dann wird mit RAS die gleiche Resonanz wie im p/S-SHG-Spektrum gemessen.

s/P-Messungen

Gemäß den Erkenntnissen aus den Untersuchungen an der Si(111)(1×1)H-Oberfläche und deren natürliche Oxidation tragen zu $\chi_{zzx}^{(2)}$ nur Si-Si-Bindungen an der Grenzfläche bei, die sowohl waagerechte als auch senkrechte Anteile haben. Das

²⁴Aufgrund des größeren Bindungsabstands der Si-Atome in Si-O-Si-Bindungen gegenüber Si-Si Bindungen wäre eine ausschließliche Terminierung wie in Bereich A oder B sehr verspannt

sind an der Si(111)-SiO₂-Grenzfläche gerade die "hochgeklappten" Bindungen des Bereichs C aus Abbildung 4.16.

Es ist auch zu erkennen, dass in diesem Modell gerade Si²⁺-Zustände für den Wechsel der Bereiche A und B charakteristisch ist. Dadurch kann auch die mit XPS gemessene geringere Konzentration von Si²⁺ im Vergleich zu Si¹⁺ und Si³⁺ mit den SHG-Messungen in Verbindung gebracht werden.

Bei den s/P-SHG-Spektren des thermisch trocken erzeugten Oxids findet man eine im Vergleich zum natürlichen Oxid stärkerer Resonanz, die man den "hochgebo- genen" Bindungen aus Bereich C zuordnen kann. An solchen Proben wird mit XPS eine höhere Konzentration von Si²⁺-Zuständen gefunden, das auch charakteristisch für diesen Übergangsbereich ist.

Die Intensität der 3,52 eV-Resonanz der s/P-Spektren charakterisiert daher die Häufigkeit des Wechsels zwischen den Bereichen A und B

p/P-Messungen

In einem p/P-Spektrum lassen sich nach den vorigen Abschnitten die Bindungen mit senkrechten Komponenten beobachten. Das sind die senkrechten Bindungen zwischen den Bilagen und die "hochgebo- genen" Bindungen (vgl. Abbildung 4.16).

Die "**hochgebo- genen**" Bindungen führen zu der Resonanz bei 3,52 eV, die auch im s/P-Spektrum zu beobachten ist. Auch an natürlich oxidierten Proben ist eine Resonanz bei ca. 3,52 eV im p/P-Spektrum gefunden worden. Es wird damit die Vermutung bestätigt, dass die "hochgeklappten" Bindungen häufig an der thermisch oxidierten Probe auftreten. Es sind auch p/P-Spektren an Si(111)(1×1)H während der natürlichen Oxidation an Luft gemessen worden, bei denen das Maximum der Resonanz bei 3,52 eV wesentlich größer war als das entsprechende Maximum in den Abbildungen 4.10 c), 4.14 c) und 4.15. Das stützt die Annahme, dass bei der Oxida- tion der H-terminierten Grenzfläche erst die Bilage weitgehend durchoxidiert wird. Während der Oxidation gibt es sehr viele "hochgeklappte" Si-Si-Bindungen, deren Zahl durch weitere Oxidation wieder abnimmt.

Während bei s/P-Messungen nur Bindungen beitragen, die sowohl waagerechte als auch senkrechte Komponenten besitzen, tragen im p/P-Spektrum auch **rein senkrechte Bindungen** bei. Da die Resonanzen mit Volumenenergien nur im p/P- und nicht im s/P-Spektrum auftreten, könnte man zunächst vermuten, dass der Grenzflächenbereich mit senkrechten Bindungen zwischen der obersten und zweit- obersten Bilage der H-terminierten Fläche (oder der entsprechende Bereich der oxi- dierten Grenzfläche) für die volumenartigen Resonanzen vorwiegend verantwortlich

ist. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche wird die Störung der Elektronenwellenfunktionen durch die Oberfläche allerdings immer geringer, so dass der Beitrag tieferer Atomlagen zum Spektrum unbedeutend sein sollte, sofern die Abweichung von der Inversionssymmetrie als alleinige Ursache für die Erzeugung der zweiten Harmonischen in Betracht gezogen wird. Eine räumliche Lokalisierung des SHG-aktiven Bereiches auf sehr wenige Atomlagen an der Grenzfläche erscheint daher inkompatibel mit der Beobachtung von Übergängen einer dreidimensionalen Volumenbandstruktur, welche sich insbesondere durch die Aufspaltung der E_2 -Übergänge entsprechend zweier verschiedener Bereiche der dreidimensionalen Brillouin-Zone (X bzw. Σ) manifestiert. Auch ist die große Unabhängigkeit der Amplituden der E_1 - und E_2 -Resonanzen vom Zustand der oxidierenden Oberfläche (Abb. 4.11) nicht verständlich. Daher wird abweichend von Ref. [Mej02] die folgende Erklärung für das p/P-Spektrum vorgeschlagen: Neben der strukturellen Asymmetrie der Grenzfläche verursacht der Gradient der optischen Feldstärken an der Grenzfläche, in der makroskopischen Elektrodynamik als Sprung der z -Komponente der elektrischen Feldstärke bekannt, ebenfalls einen Beitrag zur Erzeugung der zweiten Harmonischen an Grenzflächen [GS87]. Dieser Effekt sollte am stärksten für das Tensorelement $\chi_{zzz}^{(2)}$, das nur zum p/P-Spektrum beiträgt, sein, weil dort ein Feldgradient für jede Indexkomponente auftritt. Aufgrund der hohen Werte der dielektrischen Funktion von Silizium im diskutierten Spektralbereich ist der Sprung der makroskopischen senkrechten Feldkomponenten im Übergang Luft/Si groß, so dass ein beträchtlicher Feldgradient auftritt. Auf der anderen Seite ist die abschirmende Wirkung des Halbleiters nicht so groß wie die eines Metalls, so dass man erwarten kann, dass sich der Feldgradient nicht nur über eine oder zwei, sondern über viele Lagen von Si-Atomen erstreckt. Der Gradient der elektrischen Feldstärke definiert also einen dreidimensionalen Raumbereich mit dreidimensionaler Bandstruktur. Unter dieser Annahme für den Charakter von $\chi_{zzz}^{(2)}$ wird sich eine Modifikation der sehr grenzflächennahen Atomlagen durch die Oxidation im p/P-SHG-Spektrum nicht so deutlich auswirken wie in den s/P- bzw. p/S-Spektren, in denen die relevanten Tensorelemente $\chi_{zxx}^{(2)}$ bzw. $\chi_{xxx}^{(2)}$ aufgrund der strukturellen Asymmetrie zur Erzeugung der zweiten Harmonischen führen.

4.8 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Si(111)(1×1)H-Grenzfläche, ihre Oxidation an Luft und oxidierte Si(111)-Grenzflächen mit SHG im Spektralbereich der Zweiphotonenergie

von 2,5 bis 5 eV untersucht.

Anhand der s/P-Spektren der Si(111)(1×1)H-Oberfläche konnte gezeigt werden, dass die Grenzflächenbeiträge in p/S- und p/P-Spektren dominant sind und Quadrupol-Volumenbeiträge höchstens schwach beitragen.

Die Spektren weisen folgende Charakteristika auf:

- **s/P:** Es gibt eine Resonanz oberhalb 5 eV. Sie kann mit einem wasserstoffinduzierten Zustand in Verbindung gebracht werden [Gal00]. Im Bereich unter 4,1 eV gibt es kaum SHG-Signal.
- **p/P:** Es gibt zwei resonante Strukturen. Sie können durch Annahme von vier Banden gemäß Gleichung 4.2 angepasst werden. Diese Anpassung liefert drei Banden, die ziemlich genau bei den Volumenwerten von E'_0/E_1 , $E_2(X)$ und $E_2(\Sigma)$ liegen²⁵. Die vierte Resonanz liegt außerhalb des gemessenen Spektralbereichs. Sie interferiert mit dem Beitrag von E_2 destruktiv. Auch diese Resonanz ist durch den wasserstoffinduzierten Zustand zu erklären.
- **p/S:** Es gibt zwei Resonanzen. Eine liegt im Bereich des E'_0/E_1 -Übergangs, ist aber mit einer Energie von ca. 3,5 eV gegenüber dem Volumenwert (3,37 eV) blauverschoben. Eine breitere Resonanz mit einer Schulter liegt im Bereich der E_2 -Übergänge.
- **x/S:** Auch hier wird eine Bande oberhalb von 5 eV gefunden. Im Bereich unter 4,1 eV ist kaum messbares SHG-Signal vorhanden. Unsere Messungen und Analysen deuten darauf hin, dass das p/P-Spektrum von $\chi_{zzz}^{(2)}$ und nicht von $\chi_{xxx}^{(2)}$ dominiert wird. Um $\chi_{xxx}^{(2)}$ präziser messen zu können, müsste aber ein größerer Aufwand betrieben werden (vgl. dazu Anhang B).

Aufgrund unserer Messungen an der Si(111)(1×1)H-Oberfläche liegen jetzt Referenzspektren einer wohldefinierten und strukturell einfachen Si(111)-Grenzfläche in einem großen Spektralbereich vor. Viele Gruppen arbeiten mit einem (in einem schmalen Spektralbereich durchstimmbaren) Ti:Saphir-Laser. Es werden damit zwar beträchtliche SHG-Intensitäten erzielt, die Interpretation der Spektren ist aber aufgrund des kleinen Spektralbereichs sehr schwer. Bei der Analyse solcher Spektren müssen für Anpassungen von Resonanzen auch Banden außerhalb des gemessenen Spektralbereichs angenommen werden. Unsere Messungen geben Aufschluss über die dafür zu verwendenden Parameter.

²⁵Sogar die unterschiedlichen Werte für die entsprechenden Punkte in der Brillouin-Zone werden aufgelöst!

Auch für Theoretiker sind unsere Messungen wichtig. Da die untersuchte Grenzfläche im Vergleich zu anderen Halbleitergrenzflächen strukturell sehr einfach ist, ist damit die Berechnung des SHG-Signals mit annehmbarem Aufwand durchführbar. In dieser Arbeit wurden **Vergleiche mit den neuesten Rechnungen** zur Erzeugung der zweiten Harmonischen an Si(111)(1×1)H durchgeführt. Es zeigte sich, dass diese Rechnungen recht vielversprechend sind.

- Die berechneten absoluten Werte stimmen mit den gemessenen Werten innerhalb einer Größenordnung überein.
- Die Intensität im s/P-Spektrum (Beitrag von $\chi_{zxx}^{(2)}$) ist im Vergleich zur Intensität im p/P- und im p/S-Spektren schwach.
- Das p/P-Spektrum wird durch E'_0/E_1 und E_2 -artige Resonanzen dominiert.
- Die relativen SHG-Intensitäten für die Polarisationsgeometrien p/P, s/P und p/S werden gut wiedergegeben.

Während unsere Messungen einen dominanten Beitrag von $\chi_{zzz}^{(2)}$ im p/P-Spektrum annehmen lassen, sagen die Rechnungen aber eindeutig eine Dominanz von $\chi_{xxx}^{(2)}$ voraus.

Bei den Untersuchungen zur **Oxidation der Si(111)(1×1)H-Fläche** wird gefunden:

- Die wasserstoffinduzierte Resonanz oberhalb von 5 eV verschwindet (s/P-, x/S-, p/P-Spektren).
- Im p/P- und p/S-Spektrum entsteht zusätzlich eine Resonanz bei ca. 3,52 eV. Nach einigen Tagen wird sie kleiner.
- Im pP-Spektrum wird keine signifikante, durch die Oxidation bedingte Änderung der volumenartigen Interbandbeiträge E'_0/E_1 , $E_2(X)$ und $E_2(\Sigma)$ beobachtet.

Diese Ergebnisse sind mit folgender **Interpretation** konsistent: Bei den p/S- und s/P-Spektren können im Spektralbereich zwischen 3 eV und 4 eV An- und Abregung von elektronischen Zuständen als in einer Bindung lokalisiert aufgefasst werden. Das heißt:

- Nur die x -Komponenten von Bindungen liefern einen Beitrag zu $\chi_{xxx}^{(2)}$; Bindungen mit reinen z -Komponenten tragen nicht bei.

- Nur Bindungen, die sowohl waagerechte als auch senkrechte Komponenten zur Grenzfläche haben, liefern einen Beitrag zu $\chi_{zxx}^{(2)}$ und möglicherweise auch zu $\chi_{xxx}^{(2)}$.
- Die Beiträge zu $\chi_{zzz}^{(2)}$ werden durch die z -Komponenten der Bindungen und/oder durch den starken Gradienten der z -Komponenten der elektrischen Felder in der Nähe der Grenzfläche hervorgerufen.

Dadurch können die Resonanzen in den verschiedenen Spektren bestimmten Bindungen zugeordnet werden:

- Die gegenüber dem Volumenwert von E'_0/E_1 blauverschobene Resonanz im p/S-Spektrum (von $\chi_{xxx}^{(2)}$) bei 3,5 eV wird durch die Bindungen in der obersten Bilage hervorgerufen. Die Blauverschiebung könnte durch die Kontraktion dieser Bindungen verursacht werden.
- Das Entstehen einer Resonanz bei ca. 3,52 eV durch die Oxidation geht mit dem "Hochklappen" von Si-Si-Bindungen einher. Derart modifizierte Bindungen besitzen sowohl eine zur Grenzfläche waagerechte als auch eine z -Komponente. Dadurch tragen sie zu $\chi_{zzz}^{(2)}$, $\chi_{zxx}^{(2)}$ und $\chi_{xxx}^{(2)}$ (s/P- und p/P-Spektrum) bei.

Das Auftauchen und Abklingen der Resonanz bei 3,52 eV kann so gedeutet werden, dass die Bilage durchoxidiert wird. Zuerst werden immer mehr Bindungen hochgebogen, die Resonanz wird stärker. Dann nimmt durch Oxidation die Zahl solcher Bindungen wieder ab und die Bande wird wieder kleiner. Interessant wäre zu erfahren, ob während der Oxidation eine Oszillation der Stärke dieser Bande und damit ein lagen aufgelöstes Wachstum des Oxids zu beobachten ist. Mit SHG könnte dann die Oxidation "in-situ" beobachtet werden und in einem gewünschten Stadium abgebrochen werden. Das könnte insbesondere für die Entwicklung der für die Mikroelektronik wichtigen ultradünnen Oxide [Mul99] ausgenutzt werden.

Unsere Interpretation der Spektren der reinen und der oxidierenden Si(111)(1×1)H-Oberfläche kann auch auf die Spektren der Si(111)-SiO₂-Grenzfläche angewendet und erweitert werden. Damit kann der Einfluss der Oxidpräparation ermittelt werden. Auch das Brechen und das Hochbiegen von Si-Si-Bindungen kann mit SHG charakterisiert werden.

Es ist bekannt, dass es sich bei der Si(111)-SiO₂-Grenzfläche um eine abrupte Grenzfläche handelt. Sie kann in drei Bereiche unterteilt werden: einen Bereich mit einer vollständig erhaltenen Silizium-Bilage und oxidierten senkrechten Bindungen,

einen Bereich mit einer durchoxidierten Bilage und erhaltenen senkrechten Bindungen und einem Übergangsbereich zwischen diesen beiden Bereichen. Für diesen Übergangsbereich sind Si^{2+} -Zustände mit hochgebogenen Si-Si-Bindungen charakteristisch. Damit ist man mit SHG in der Lage, Aussagen über die relative Häufigkeit des Übergangsbereichs zu machen. Im Gegensatz zu XPS ist dies mit SHG auch bei beliebig dicken Oxiden möglich. Konsistent mit XPS ist gefunden worden, dass dieser Übergangsbereich häufiger an thermisch trocken erzeugten Oxiden als an natürlich oxidierten Proben zu finden ist. Das könnte dadurch begründet sein, dass bei einer tief vergrabenen Grenzfläche der Übergang zwischen den beiden besagten Bereichen die notwendige Relaxation des sonst zu stark verspannten Systems erlaubt.

Bei unseren p/S-Messungen, wie auch bei den Messungen von Meyer und Mitarbeitern [Mey95] ist eine gegenüber dem E'_0/E_1 -Übergang rotverschobene Resonanz gefunden worden. Eine solche Resonanz ist auch von Yang und Mitarbeitern [Yan97] mit RDS gefunden worden. Die Rotverschiebung ist konsistent mit einer Dehnung der Si-Si-Bindungen der Bilage in Bereichen, wo die Terminierung über oxidierte senkrechte Bindungen erfolgt. Eine solche Dehnung ist auch an natürlich oxidierten Proben mit Ionenstreuung (MEIS) gefunden worden [Nis91]. Die SHG-Resonanz bei 3,53 eV ist schwächer an natürlich oxidierten Proben ausgeprägt. Daraus schließen wir, dass natürliche Oxide vorzugsweise so terminiert sind, dass senkrechte Si-Si-Bindungen erhalten bleiben. Dies ist auch konsistent mit XPS-Messungen, bei denen an dickeren Oxiden mehr Si^{3+} -Zustände gefunden wurde als an dünnen Oxiden [Gru86, Him88].

Kapitel 5

SFG-Schwingungsspektroskopie an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche

Die Grenzflächen zum Platin sind wegen ihrer katalytischen Eigenschaften interessant. Diese Eigenschaften werden beispielsweise im Autokatalysator ausgenutzt (Dort wird Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert, Stickoxide werden reduziert usw.). Platin, Platinlegierungen und Metalle aus der Platingruppe werden für Brennstoffzellen verwendet. Hier lässt man an der Oberfläche kontrolliert, im einfachsten Fall die Reaktion $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ablaufen, um die freiwerdende Energie elektrisch zu nutzen.

Solange die interessanten Reaktionen an der Grenzfläche zum Gas bei sehr geringem Druck stattfinden, können unterschiedlichste Methoden eingesetzt werden. Bei höheren Drücken (wie z.B. beim Abgaskatalysator) oder an der Grenzfläche zu einer Flüssigkeit oder zu einem anderen Festkörper können Methoden, die auf die Streuung langsamer Elektronen, Atome oder Ionen basieren, nur noch ex-situ (also nach Erniedrigung des Druckes oder nach Transfer in eine Vakuumkammer usw.) verwendet werden. Es sollte eine Methode eingesetzt werden, mit der man die Grenzfläche, in den für technische Anwendungen relevante Umgebungen, in-situ untersuchen kann. Hier bieten sich besonders optische Methoden an. Im Gegensatz zu linear-optischen Methoden, wie Ellipsometrie oder Infrarotspektroskopie, sind nichtlinear-optische Methoden an der Pt-Elektrolytgrenzfläche grenzflächensensitiv, da Platin und Wasser aufgrund der Inversionssymmetrie keinen Beitrag (in Dipolnäherung) aus dem Volumen zum Signal liefern.

Für die in diesem Kapitel diskutierten Untersuchungen an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche wurde die Methode der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie eingesetzt. Sie basiert auf der Methode der Summenfrequenz-Erzeugung (SFG). Hier-

bei werden mit einem Infrarotstrahl, dessen Frequenz (ω_{IR}) durchstimmbare ist, an der Grenzfläche Schwingungen angeregt. Zusammen mit einem zweiten Strahl der Frequenz ω_{Vis} wird im Bereich des Überlapps beider Strahlen die Summenfrequenz ($\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{Vis}} + \omega_{\text{IR}}$) gebildet, die in den Außenraum abgestrahlt und dort detektiert wird. Um diesen Strahl möglichst gut detektieren zu können, sollte dessen Wellenlänge in einem Frequenzbereich liegen, in dem es effiziente Detektoren wie Photomultiplier gibt. Diese haben vor allem im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich eine hohe Quanteneffizienz. Wir verwenden zur Frequenzkonversion die zweite Harmonische des Nd:YAG-Lasers, die eine Wellenlänge von 532 nm (grün; Frequenz wird auch als $\omega_{532\text{ nm}}$ bezeichnet) besitzt. Dann liegt die Summenfrequenz ($\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{532\text{ nm}}$) im blauen Spektralbereich.

Abhängig von den Materialien deren Grenzflächen untersucht werden soll, kann mit unterschiedlichen Geometrien gearbeitet werden. Bei der in diesem Kapitel untersuchten Platin-Elektrolyt-Grenzfläche gibt es durch die Verwendung von wässrigen Elektrolyten aufgrund der Transparenz von Wasser im sichtbaren Spektralbereich keine Probleme. Für Infrarotstrahlung ist das i.A. nicht der Fall. Da Wasser Infrarotstrahlung absorbiert, muss bei Anregung von der Elektrolytseite her mit einem sehr dünnen Elektrolyten (in dieser Arbeit auch als Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration bezeichnet) gearbeitet werden. Außerhalb der starken Absorptionsbanden von Wasser kann diese Methode sehr erfolgreich bei der Untersuchung von statischen Systemen eingesetzt werden. Aufgrund der Verwendung eines dünnen Elektrolyten kommt es bei Grenzflächenreaktionen zu einer Verarmung bzw. Anreicherung der umgesetzten Stoffe in dem kleinen Elektrolytvolumen. Das erschwert die Untersuchung von Elektrodenreaktionen.

Aber auch bei Verwendung eines dünnen Elektrolyten ist die Absorption im Bereich der OH-Schwingungen so groß, dass Schwingungen in diesem Spektralbereich meist nicht untersucht werden können. Dadurch ist es nicht möglich, die Schwingungen des Elektrolyten an der Grenzfläche zu untersuchen. Ein Ausweg ist, den anregenden Infrarotstrahl nicht durch den Elektrolyten, sondern durch das Platin zu führen. Aufgrund der Absorption des Platins kann dabei nur mit einem wenige Nanometer dicken Film gearbeitet werden, der auf infrarotdurchlässige Substrate aufgebracht werden muss (in dieser Arbeit als Dünnschicht-*Elektroden*-Konfiguration bezeichnet; vgl. Abschnitt 5.1.5). Mit dieser Methode können dann auch reaktive Prozesse untersucht werden, weil ein Volumenelektrolyt verwendet werden kann.

Ein Ziel dieses Teils der Arbeit war die Ausweitung der Methode der Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie auf Platin-*Filme*, bei der die Anregung in Trans-

mission durch den Film erfolgt. Anhand des Systems CO auf Platin werden die Messungen in der neuen Geometrie (Abschnitt 5.2.2) mit Messungen der alten Geometrie (Abschnitt 5.2.1) verglichen.

5.1 Aufbau und weitere experimentelle Aspekte

In diesem Abschnitt werden die Strahlquelle (Abschnitt 5.1.1), die Strahlführung und die elektrochemischen Zellen für die Dünnschicht-Elektrolyt- und die Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf die neue Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration eingegangen.

5.1.1 Aufbau zur Erzeugung der Strahlung

Der verwendete Aufbau ist bereits in der Arbeit von Kuß [Kuß01] ausführlich beschrieben worden. Aus diesem Grund soll er hier nur grob dargestellt werden.

Ein Nd:YAG-Seedlaser erzeugt Laserpulse, die mit einem regenerativen und einem weiteren Linearverstärker, beide aus Nd:YAG, verstärkt werden. Die so erzeugten Laserpulse haben eine Wellenlänge von 1064 nm, eine Pulsenergie von 9 mJ und eine Pulsdauer von 12 ps. Die Repetitionsrate beträgt 500 Hz [Kuß01].

Mit einem Teil des Strahls wird durchstimmbare Strahlung im Spektralbereich zwischen 5500 und 8000 cm^{-1} erzeugt (siehe Abbildung 5.1). Hierzu wird die Strahlung zunächst in einem LBO-Kristall frequenzverdoppelt. In zwei BBO-Kristallen wird dann abstimmbare parametrische Strahlung erzeugt und verstärkt. Diese wird durch Rückreflexion an einem Gitter monochromatisiert. Die Pumpstrahlung wird mit einem dielektrischen Spiegel herausreflektiert und über einen weiteren Spiegel wieder zurückreflektiert. Beide Strahlen werden nach diesen Reflektionen nochmals in den BBO-Kristallen überlagert, um die parametrische Strahlung weiter zu verstärken. Um in den gewünschten Spektralbereich der Molekülschwingungen zu gelangen, wird aus der niederfrequenten Strahlung (allgemein als Idler-Strahlung bezeichnet) zusammen mit dem anderen Teil der Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers in zwei AgGaS₂-Kristallen die Differenzfrequenz gebildet. Die so erzeugte durchstimmbare Strahlung liegt im Bereich von 1200 bis 4700 cm^{-1} , hat Pulsdauern von typischerweise 8 bis 10 ps und Pulsenergien zwischen 50 und 160 μJ . Die Bandbreite liegt je nach Frequenz zwischen 2 cm^{-1} und 6 cm^{-1} .

Der für den SFG-Prozess benötigte sichtbare Strahl wird aus einem Teil des Strahls des regenerativen Verstärkers gewonnen. Im Gegensatz zum nachverstärkten Strahl ist dieses Strahlprofil sehr "gaussförmig", also ohne größere Struktur

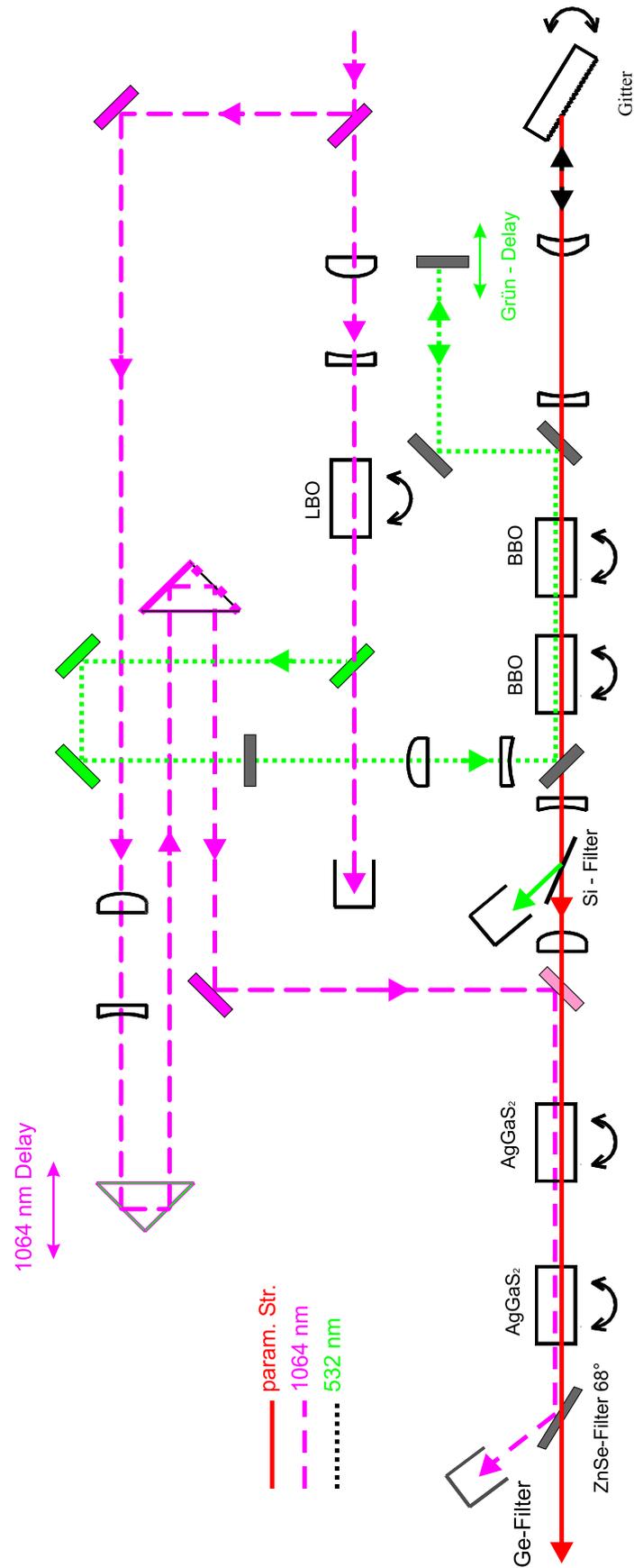


Abbildung 5.1: Aufbau zur Erzeugung intensiver durchstimmbarer Infrarotstrahlung für die Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie (aus [KuB01])

oder Beugungserscheinungen. Dieser Strahl wird mit einem weiteren LBO-Kristall frequenzverdoppelt. Der frequenzverdoppelte grüne Strahl hat eine Pulsenergie von ca. 32 ps und bis zu 160 μJ Pulsenergie. Der grüne Strahl wird zusammen mit dem parametrischen IR-Strahl in die elektrochemische Zelle geführt, wo zur Erzeugung der Summenfrequenz beide Strahlen auf der Probenoberfläche überlagert werden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen sind in der Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration bei Verwendung von Einkristallen (vgl. Abschnitt 5.2.1, 5.3.1 und 5.4) und in der Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration (vgl. Abschnitt 5.2.2 und 5.3.2) durchgeführt worden.

5.1.2 Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration

Der für unsere Messungen an den Einkristallen verwendete Strahlengang ist in Abbildung 5.2 dargestellt (vgl. auch [Ded00b, Kuß01]).

Zur Erzeugung der Summenfrequenz wird sowohl der Infrarotstrahl als auch der grüne Strahl auf die Oberfläche des Pt-Kristalls geführt. Dabei transmittieren beide Strahlen durch ein optisches CaF_2 -Prisma, welches für alle verwendeten Frequenzen transparent ist, und durch den Elektrolyten. Ein Notch-Filter¹ und zwei dielektrische Kantenfilter entfernen unerwünschte Frequenzen, wie zum Beispiel die der grünen Pumpstrahlung, aus dem Strahlengang. Mit einem Analysator kann die zu detektierende Polarisation der SFG-Strahlung gewählt werden. Die Strahlung wird mit einer Monochromator-Photomultiplier-Kombination detektiert. Im Unterschied zu früheren Arbeiten [Dau98, Ded00a], in denen mit einem Doppelmonochromator aus zwei Gittern und acht Spiegeln gemessen wurde, haben wir eine Monochromator-Photomultipliereinheit entwickelt, die mit einem Gitter und gänzlich ohne Spiegel auskommt. Dadurch konnte einerseits die Effizienz erheblich gesteigert werden, andererseits erlaubt diese Eigenkonstruktion durch den Einsatz von Schrittmotoren ein schnelleres Verfahren des Beugungsgitters².

¹Im Gegensatz zu [Ded00b, Kuß01] wurden zur Steigerung der Effizienz der Signaldetektion auch Notch-Filter eingesetzt

²Im alten Aufbau [Ded00b] wurde noch mit einem 10 Hz System gearbeitet. Bei einer typischen Mittelung von über 250 Laserpulsen pro IR-Frequenz beträgt die Verweildauer bei einer Frequenz 25 s. Da die Dauer des Verfahrens der Monochromatoren 1-4 s beträgt, verzögerte das die Messung kaum. In dieser Arbeit wurde mit einer 50 mal größeren Repetitionsrate gemessen. Dann ist das Verfahren der (mit Sinusantrieben versehenen) Beugungsgitter der limitierende Faktor für schnelle Messungen von Spektren. Gerade mit diesem schnelleren System sollten auch dynamische Prozesse untersucht werden (vgl. Abschnitt 5.2.1). Es war also eine Beschleunigung des Anfahrens der jeweiligen Frequenz dringend notwendig. Bei der Aufnahmen von Spektren, bei denen die einzelnen

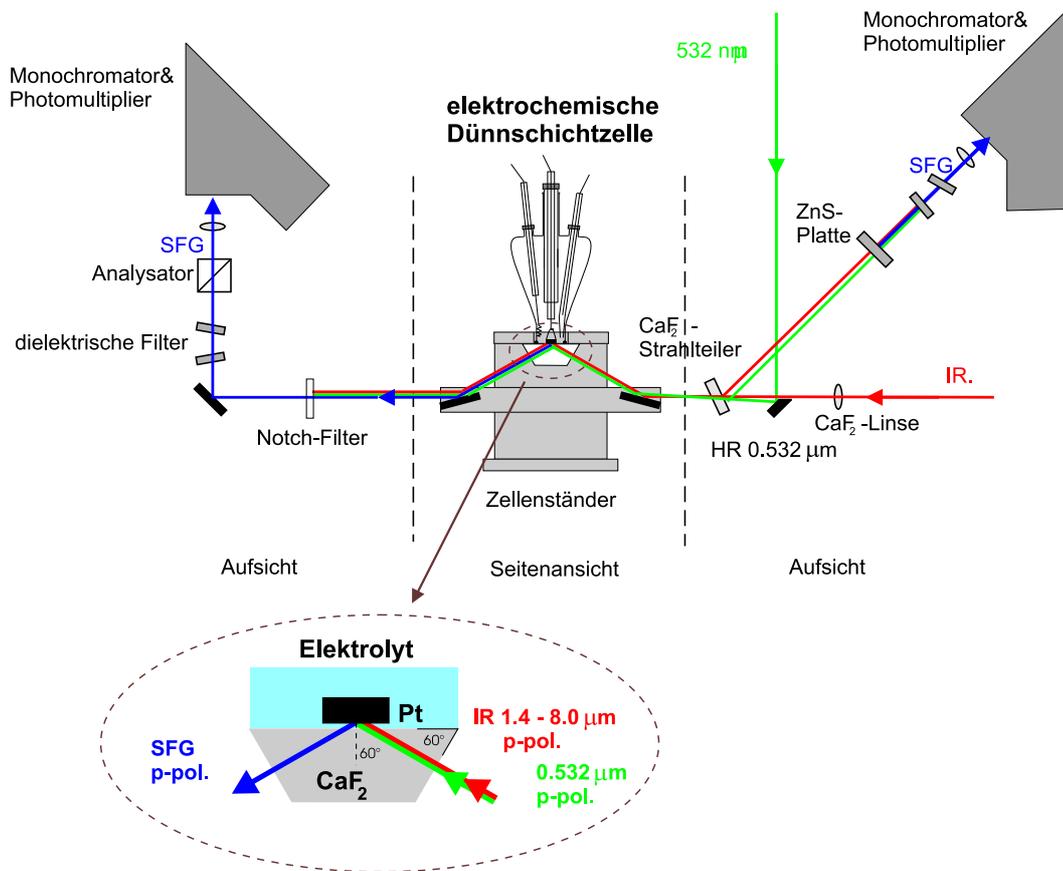


Abbildung 5.2: Aufbau und Strahlführung für SFG-Messungen an Einkristall-Elektrolyt-Grenzflächen in der Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration. Die anregende infrarote (IR) und grüne Strahlung (532 nm) transmittieren durch einen Strahlteiler aus CaF₂, werden umgelenkt, transmittieren durch ein CaF₂-Prisma und den Elektrolyten und treffen auf die zu untersuchende Pt-Oberfläche. Das dort entstehende SFG-Licht (SFG) transmittiert durch den Elektrolyten und durch das Prisma. Notch- und Kantenfilter entfernen Streulicht und die anregende Strahlung. Mit einem Analysator wird die zu detektierende Komponente (p- oder s-polarisiert) des SFG-Strahls gewählt. Das SFG-Signal wird mit einer Monochromator-Photomultiplier-Kombination gemessen. Zur Normierung wird mit dem CaF₂-Strahlteiler ein Teil der grünen und IR-Strahlung herausreflektiert. Dies erzeugt durch Überlagerung in einer ZnS-Platte ein SFG-Signal, welches analog zum SFG-Signal der Probe detektiert wird

Alle Spektren werden mit dem SFG-Signal einer ZnS-Referenzprobe normiert. Dazu wird an einem Strahlteiler aus CaF_2 ein Teil der infraroten und der sichtbaren Strahlung herausreflektiert und in einer Platte aus polykristallinem ZnS überlagert. Um eine möglichst gute Normierung zu erzielen, sollte der Überlapp zwischen dem infraroten und dem sichtbaren Strahl auf der Pt-Oberfläche und in der Referenzprobe identisch sein. Das ist gewährleistet, wenn der Abstand der ZnS-Platte zum Strahlteiler so groß ist wie der Abstand des Strahlteilers zur Oberfläche der Pt-Probe. Dadurch werden auch justagebedingte Änderungen beim Überlapp, räumliche Fluktuationen der Strahlen oder eine Abhängigkeit der SFG-Intensität vom Strahlprofil der anregenden Strahlen herausnormiert³.

5.1.3 EC-Zelle zur Messung an Pt-Einkristallen

Die verwendete elektrochemische Zelle ist in Abbildung 5.3 dargestellt (vgl. auch [Ded00b, Ded00a]). Sie besteht aus einem Glaskörper, der auf ein CaF_2 -Prisma abgesetzt wird. Zur Abdichtung wird ein Kalrez-Ring benutzt. Der Pt-Einkristall wird mit einem Pt-Drahtbügel an einen Pt-Haken gehängt. Der Kristall kann zur SFG-Messung auf das Prisma abgesetzt werden. Das Potenzial wird über den Haken an den Kristall angelegt. Um sicherzustellen, dass der Kontakt nach dem Absetzen erhalten bleibt, sind Haken und Kristall über einen 0,1 mm dünnen Pt-Draht verbunden. Um ein Potenzial anlegen zu können, braucht man eine zweite Elektrode, die sog. Gegenelektrode. Die hier verwendete Elektrode besteht aus einem Pt-Draht, dessen zu einer Spirale aufgewickeltes Ende in den Elektrolyten eingetaucht wird.

Um ein *definiertes* Potenzial an die Probe anlegen zu können, welches nicht von der Geometrie des Kristalls oder der Größe und Art der Gegenelektrode abhängt, werden alle Potenziale gegenüber einer dritten Elektrode, der sog. Referenzelektrode, eingestellt. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Pt-Draht in einem mit H_2 gesättigten Elektrolyten. Dieser Elektrolyt steht in Kontakt mit dem Elektrolyt an der Arbeitselektrode. Bei der hier verwendeten Elektrode kann der Elektrolyt aus der Zelle in die Referenzelektrode hochgesaugt werden. Das hat den Vorteil, dass die Handhabung besonders sauber und einfach ist, da die Referenzelektrode nicht separat mit einem von Sauerstoff befreiten Elektrolyten gleicher Konzentration wie der in der Zelle befüllt werden muss.

Messpunkte nur wenige Wellenzahlen auseinander liegen, beträgt die Dauer für die Aufnahmen eines Messpunkts bei einer Mittelung über 250 Laserpulsen nun nur etwas mehr als eine Sekunde (Messung inklusive Anfahren der Frequenz)

³Zur Normierung vgl. Anhang A

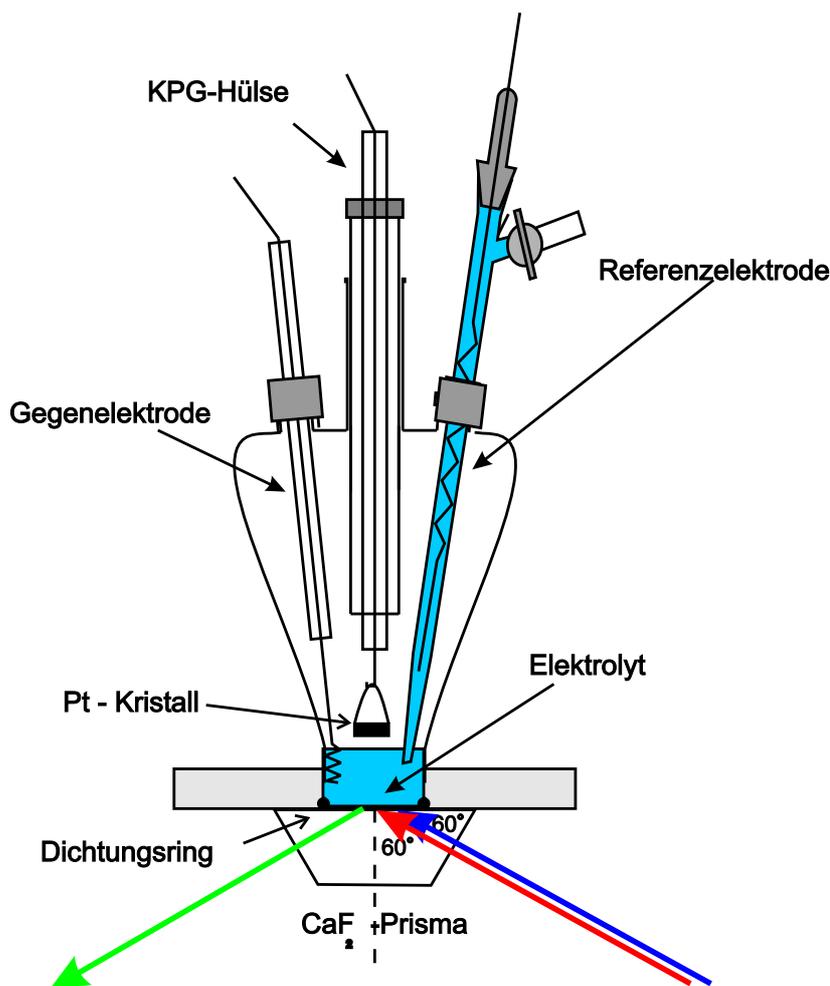


Abbildung 5.3: Elektrochemische Zelle für SFG-Messungen an Einkristallen in der Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration. Gasein- und -auslass sind nicht eingezeichnet

Die Präparation der Zelle ist in [Ded00b, Kuß01] ausführlich beschrieben, und die Präparation des Kristalls erfolgt nach [Cla80b, Cla80a, Cla90]. Hier soll das Vorgehen nur kurz skizziert werden:

1. Zuerst werden alle Glasteile und der Dichtring einige Tage in Caroscher Säure⁴ gelegt. Vor der Messung werden alle Teile nach gründlichem Spülen mit Reinstwasser⁵, mehrfachem Auskochen in Reinstwasser und anschließendem Spülen ebenfalls mit Reinstwasser gesäubert.
2. Das CaF_2 -Prisma kann nicht ausgekocht werden, da es hygroscopisch ist. Aus diesem Grund wird es vor dem Zusammenbau einige Minuten mit

⁴Eine Mischung aus 30%-igem H_2O_2 und 96%-iger H_2SO_4 im Verhältnis 1 : 3

⁵Hergestellt mit einer Anlage der Firma "MilliPore"

- Reinstwasser angefeuchtet und danach gründlich gespült.
3. Die Zelle wird mit dem Kalrez-Ring auf das Prisma gesetzt und mit Hilfe eines Verbindungsringes verschraubt.
 4. Dann werden die Pt-Drähte der Gegenelektrode und Referenzelektrode mit einer Bunsenbrennerflamme geglüht und eingebaut.
 5. Die Zelle wird ca. 1-2 cm hoch mit Elektrolyt befüllt.
 6. Durch Argonspülen wird der Elektrolyt von Sauerstoff befreit.
 7. Nach einigen Minuten kann der so präparierte Elektrolyt in die Referenzelektrode hochgesaugt werden. Um ein "Driften" des Potentials durch den Einfluss von Sauerstoff zu verhindern, muss sie vollständig befüllt sein.
 8. Durch Anlegen einer Spannung von 18 V zwischen Referenzelektrode (-) und Gegenelektrode (+) wird in der Referenzelektrode Wasserstoff gebildet. Der Elektrolyt ist mit Wasserstoff gesättigt, wenn sich am oberen Ende Bläschen befinden. Der an der Gegenelektrode entstandene Sauerstoff wird durch Spülen mit Argon entfernt.
 9. Dann kann der Kristall präpariert werden. Er wird dabei mit dem Bügel an den Haken gehängt und mit dem dünnen Pt-Draht verbunden. Kristall, Haken und Pt-Draht werden mit einer Bunsenbrennerflamme geglüht und sofort in die Zelle gebracht. Dort kühlt der Kristall einige Minuten (typischerweise 4 bis 5 Minuten) in dem dort vorherrschenden Argonstrom über dem Elektrolyten ab.
 10. Anschließend kann durch Aufnahme eines Zyklovoltamogramms die Reinheit der Probenoberfläche kontrolliert werden. Dazu wird der Kristall leicht in den Elektrolyten eingetaucht und so weit wieder herausgezogen, bis nur die orientierte Platinoberfläche vom Elektrolyten benetzt wird. Diese Konfiguration wird auch als "Hanging-Meniskus"-Konfiguration bezeichnet.
 11. Für die SFG-Messungen wird der Kristall ganz in den Elektrolyten eingetaucht und auf das Prisma abgesetzt. Zwischen Kristall und Prisma entsteht ein Dünnschichtelektrolyt, dessen Dicke je nach Ebenheit des Kristalls und des Prismas zwischen zwei und weniger als einem Mikrometer beträgt. Bei den Messungen von CO auf Pt wird der Elektrolyt vor dem Absetzen des Kristalls mit CO an Stelle von Argon gespült.

5.1.4 Strahlführung in der Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration

Für die Messung in der Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration musste mit einer anderen Strahlführung, als in Abbildung 5.2 dargestellt, gearbeitet werden. Diese ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Zur Vermeidung der IR-Absorption im Elektrolyten wird in der Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration der anregende IR-Strahl durch das Substrat und den Pt-Film geführt.

Das größte SFG-Signal erhält man, wenn der anregende grüne Strahl durch den Elektrolyten läuft und derjenige SFG-Strahl detektiert wird, der die Probe durch den Elektrolyten verlässt (der Pt-Film wirkt für die elektrischen Felder der grünen wie auch der SFG-Strahlung wie ein Spiegel). Es ist aber auch möglich, z.B. zu Justagezwecken, den grünen Strahl zusammen mit dem infraroten durch das Saphirsubstrat zu führen oder denjenigen SFG-Strahl zu detektieren, welcher durch das Saphirsubstrat transmittiert. Zu diesem Zweck wurde der Aufbau so gestaltet, dass durch Verwendung von Klappspiegeln beide Konfigurationen durch einfaches "Umklappen" hergestellt werden können.

In der alten Konfiguration konnten die Strahlen justiert werden, indem eine Quarzplatte vor der Zelle mit der Probe in den Strahlengang angebracht wurde. Aufgrund der Strahlgeometrie konnte sowohl der zeitliche wie auch der räumliche Überlapp anhand des SFG-Signals der Quarzplatte vorjustiert und dann am eigentlichen Signal der zu untersuchenden Probe optimiert werden. Das ist in der neuen Geometrie nicht ohne weiteres möglich. Führt man den sichtbaren Pumpstrahl durch den Elektrolyten und den infraroten durch die Elektrode, so gibt es einen räumlichen und zeitlichen Überlapp nur im Bereich der Probenoberfläche. Auch ist das Signal des Platinfilms für eine Justage zu schwach. Aus diesem Grund wird in der Zelle zur Erzeugung eines starken SFG-Signals eine Quarzplatte (die zusammen mit der Zelle gereinigt wurde) auf den Film gelegt, mit der der räumliche und zeitliche Überlapp von IR- und grünen Strahl eingestellt und das SFG-Signal justiert werden kann. Für die eigentliche Messung kann die ganze Zelle so verschoben werden, dass die raumfesten Strahlen nicht mehr durch die Quarzplatte gehen. Bei sehr starker Dejustage kann zunächst so justiert werden, dass der grüne Strahl durch das Substrat geht und dann (nach Umklappen des Spiegels) der Strahl durch den Elektrolyten auf den Pt-Film trifft. Dieser Strahl muss so justiert werden, dass der am Pt-Film reflektierte Strahl in die gleiche Richtung geht wie der Strahl, der zuvor durch das Substrat ging.

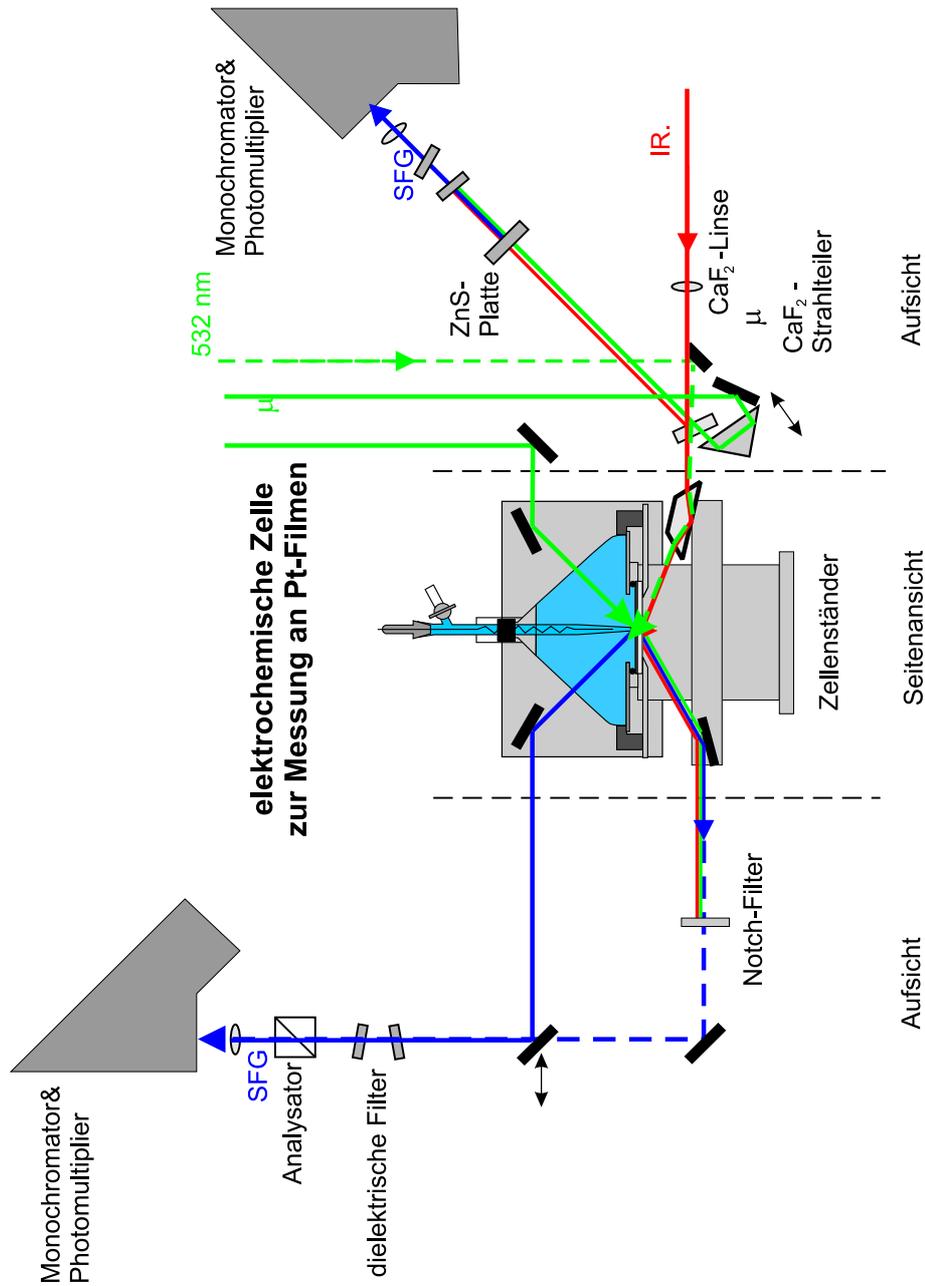


Abbildung 5.4: Aufbau und Strahlführung für SFG-Messungen an Pt-Filmen. Der IR-Strahl (IR) geht durch das Substrat. Mit Klappspiegeln kann die Anregung mit dem grünen Strahl (532 nm) sowohl durch das Substrat (gestrichelte Linie) als auch durch den Elektrolyten (durchgehende Linie) erfolgen. Sowohl die SFG-Strahlung (SFG) kann detektiert werden, die durch das Substrat (gestrichelte Linie) oder den Elektrolyten (durchgehende Linie) transmittiert. Zur Normierung wird der am CaF₂-Strahlteiler reflektierte IR-Strahl und der am CaF₂-Strahlteiler reflektierte bzw. durch den Strahlteiler transmittierte grüne Strahl in einer ZnS-Platte überlagert, und das dabei entstehende SFG-Signal detektiert (vgl. auch Abbildung 5.2))

In der alten Geometrie waren grüner und infraroter Strahl nahezu parallel. Damit ging aufgrund der Erhaltung der zur Grenzfläche parallelen Komponenten der Wellenvektoren ($k_{\parallel \text{SFG}} = k_{\parallel \text{IR}} + k_{\parallel 532 \text{ nm}}$) das SFG-Signal unabhängig von der Frequenz nahezu in die gleiche Richtung wie die Pumpstrahlen. Dies ist auch in der neuen Geometrie möglich. Hier sorgt man dafür, dass der *reflektierte grüne* und der *transmittierte infrarote* Strahl die gleiche Ausbreitungsrichtung im Elektrolyten haben. Der Brechungswinkel des Infrarotstrahls im Elektrolyten ist nur vom Übergang Luft-Wasser abhängig. Trifft der Strahl unter einem Winkel θ auf die Probe auf, so wird er in die Zelle mit dem Winkel $\theta' = \arccos(\sin \theta n_{\text{Wasser}})$ gebrochen. n_{Wasser} ist relativ schwach von der Wellenlänge abhängig.

Das Eintrittsfenster der Zelle (für den grünen Pumpstrahl) bildet mit dem Saphirfenster einen Winkel von ca. 45° . Da der grüne Strahl senkrecht auf das Fenster fällt muss, um obige Bedingung zu erfüllen, der infrarote Strahl unter einem Winkel von ca. 73° auf das Saphirsubstrat fallen.

Zur Normierung der Spektren wird auch hier gleichzeitig das SFG-Signal einer polykristallinen ZnS-Platte gemessen. Dazu wird der an dem CaF_2 -Strahlteiler reflektierte IR-Strahl mit dem durch den Strahlteiler transmittierten (in der Geometrie, bei der die Anregung mit dem grünen Strahl durch den Elektrolyten erfolgt) bzw. an dem Strahlteiler reflektierten grünen Strahl (Anregung mit grün durch das Saphir-Substrat) in der ZnS-Platte überlagert und das dabei entstehende SFG-Signal detektiert (vgl. auch Abschnitt 5.1.2)

5.1.5 Elektrochemische Zelle zur Messung an dünnen Platinfilmern

Für die Messungen an Pt-Filmern wurde eigens eine elektrochemische Zelle entwickelt. Sie sollte möglichst einfach zu handhaben sein und Arbeiten mit hoher Reinheit erlauben. Sie sollte daher aus relativ wenigen Teilen bestehen und wenig Ecken besitzen, die schwer zu reinigen sind. Es wurde eine geschlossene Form (siehe Abbildung 5.5) gewählt. Über ein Gaseinlass können Gase wie z.B. Argon oder CO eingelassen werden, die über einen sog. "Bubbler"⁶ wieder austreten. Die verwendeten Gegen- und Referenzelektroden sind baugleich mit denen aus Abschnitt 5.1.3.

Im oberen Teil der Zelle befindet sich eine KPG-Hülse. Dadurch ist es auch mit dieser Zelle möglich, mit Hilfe der KPG-Welle einen Einkristall in die Zelle einzuführen und so z.B. die Reinheit des Elektrolyten durch Zyklovoltametrie zu tes-

⁶Einem Glasbehälter, der Wasser enthält und nur Gase in einer Richtung durchlässt

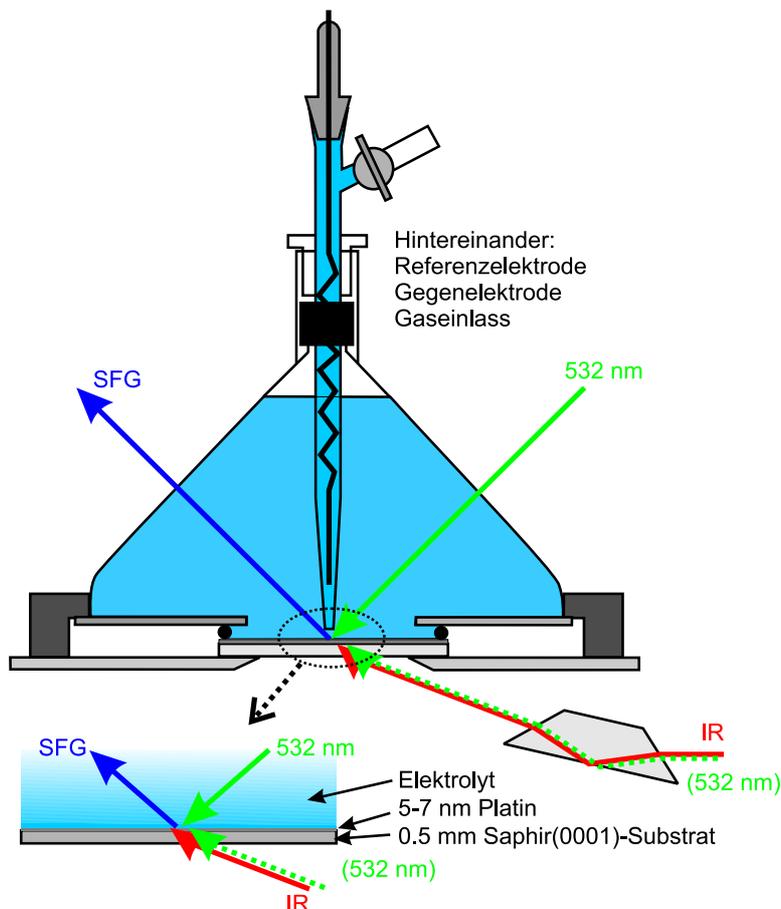


Abbildung 5.5: Elektrochemische Zelle für SFG-Messungen an dünnen Platinfilmern auf Saphirsubstraten

ten. Es ist aber auch möglich, mit dieser Zelle an Einkristallen in der herkömmlichen Konfiguration zu messen.

Alle Elektroden, Gasein- und -auslässe befinden sich im obersten Teil der Zelle. Damit ist sichergestellt, dass der Elektrolyt nicht mit den Übergangsbereichen und den Dichtgummis, die schwer zu reinigen sind, in Kontakt kommt. Das Saphirsubstrat, auf dem die Arbeitselektrode aufgedampft ist, wird mit einem Kalrez-Ring unter die Zelle geklemmt und mit Hilfe einer Halteplatte verschraubt. Um von außen an den Film ein Potenzial anlegen zu können, wird zwischen Ring und Zelle ein Pt-Blech geklemmt.

5.1.6 Pt-Filme auf Saphir

Um an Pt-Filmen in elektrochemischer Umgebung messen zu können, musste ein Substrat gefunden werden, auf dem das Platin aufgebracht werden kann und auf dem der Film auch in Gegenwart eines sauren Elektrolyten im interessanten Poten-

zialbereich haftet. Zudem muss es im infraroten Spektralbereich transparent sein. Von Vorteil ist, insbesondere bei teuren Substraten, wenn sich diese reinigen und wiederverwenden lassen.

Es wurden Versuche an Pt-Filmen durchgeführt, welche auf oxidierten Silizium-Wafern aufgebracht wurden. Es zeigte sich, dass die Filme zwar in Gegenwart von Wasser ohne angelegtem Potenzial hafteten, sich aber in sauren oder alkalischen Elektrolyten ablösten. Zudem ist die Verwendung von Substraten wie Silizium, durch die der grüne Strahl nicht transmittiert, nachteilig, da dann die Strahlen nur sehr schwer zu justieren sind. Für die Experimente dieser Arbeit wurden die Pt-Filme auf (0001)-orientierten, 0,5 mm dicken, beidseitig polierten Saphir-Substraten aufgebracht. Saphir ist zwar nur oberhalb von 1400 cm^{-1} transparent, hat aber entscheidende Vorteile:

1. Aufgrund der Transparenz im sichtbaren Spektralbereich ist einerseits die Justage einfacher. Es kann in Geometrien gemessen werden, bei denen der grüne Strahl oder das SFG-Signal durch das Substrat transmittiert.
2. Saphir ist chemisch inert und verhält sich in Gegenwart eines Elektrolyten neutral.
3. Es ist sehr hart. Daher kann es auch nach einer Reinigung wiederverwendet werden. Die Substrate können hervorragend durch Kochen in Königswasser gereinigt werden.
4. Es besteht die Möglichkeit, auf der Saphir(0001)-Fläche dünne, geschlossene Pt-Filme mit (111)-orientierten Pt-Oberflächen zu erzeugen. Dazu muss das Substrat für einige Zeit bei 1400 °C geheizt werden. Die Oberfläche wird dadurch mikroskopisch glatt [Yos95]. Anschließend wird der Film bei $590\text{--}600\text{ °C}$ aufgedampft. Die so erzeugten Filme sollten ab einer Dicke von 3 nm geschlossen und einkristallin mit (111)-orientierter Oberfläche sein [Far93, Var94, Min96, Hil98]. Analog sollte man auf (01 $\bar{1}$ 2) bzw (10 $\bar{1}$ 0)-Substraten Pt(110)-Oberflächen erhalten [Far93, Var94].

Da uns keine Aufdampfanlage zur Verfügung stand, in der man die Proben bei 1400 °C heizen und Pt bei $590\text{--}600\text{ °C}$ aufdampfen konnte, wurden unsere Proben nur bei der maximalen Temperatur der Aufdampfanlage von 200 °C hergestellt. Daher waren die Filme nach dem Aufdampfen nicht geordnet. Um eine bessere Ordnung zu erzielen und auch die Oberfläche von Verunreinigungen zu befreien, wurden die

Filme zusätzlich flammengetempert⁷. Dazu wurden die bedampften Substrate auf eine Al_2O_3 -Keramik gelegt und sehr langsam mit einer Bunsenbrennerflamme aufgeheizt. Um zu verhindern, dass das Substrat bricht, muss die Flamme gleichmäßig über die Probenoberfläche bewegt werden. Der Erfolg kann grob abgeschätzt werden, indem man die Oberfläche im kalten Zustand beobachtet. "Beschlägt" die Probe, das heißt, bilden sich bei Annäherung der Flamme einzelne Tröpfchen, so ist die Probenoberfläche stark verschmutzt. Bei einer vollkommen benetzenden Oberfläche ist die Probe schon recht sauber. Verunreinigungen können empfindlicher mit Zyklovoltametrie ermittelt werden. Abbildung 5.6 zeigt ein typisches Zyklovoltamogramm eines so präparierten Pt-Films in 0,04 M HClO_4 . An der Form des Zyklovoltamogramms

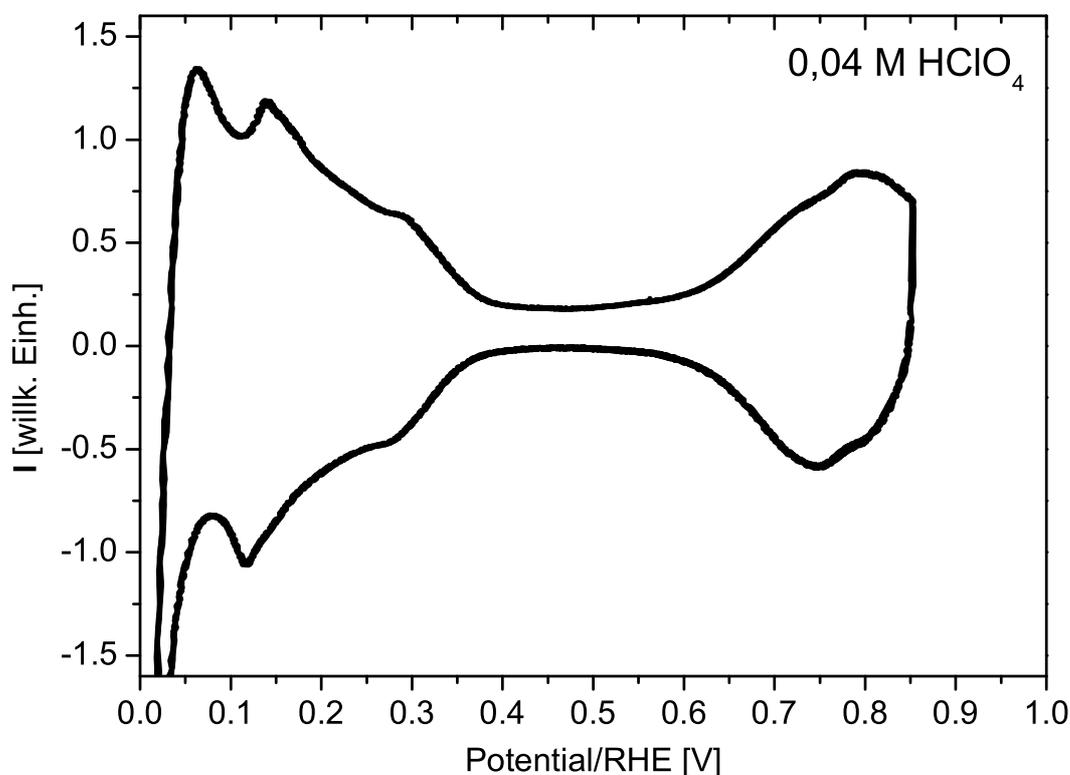


Abbildung 5.6: Typisches Zyklovoltamogramm eines Pt-Films in 0,04 M HClO_4 , aufgenommen in der elektrochemischen Zelle aus Abbildung 5.5

ist zu erkennen, dass die Oberfläche polykristallin ist und einen großen Anteil an (111)-Facetten besitzt. Verunreinigungen sind im Zyklovoltamogramm nicht zu erkennen⁸. Es zeigte sich, dass das Voltamogramm nach 3 Tagen kaum verändert war,

⁷Minvielle und Mitarbeiter [Min96] haben gefunden, dass nach Aufheizen der mit Pt bedampften Saphir-Substrate auf 950°C die Filme glatter werden

⁸Die Zyklovoltametrie weist im Vergleich zur Infrarot-Spektroskopie oder Rastertunnelmikroskopie weniger empfindlich Verschmutzungen nach

lediglich die Spitzen um 50 und 140 mV waren nicht mehr so stark ausgeprägt.

5.1.7 Transmission und lokales E-Feld von Pt auf Saphir

Für eine Auswertung der gewonnenen SFG-Spektren muss die Frequenzabhängigkeit der lokalen elektrischen Felder an der Oberfläche bekannt sein. Wenn die optischen Daten der verwendeten Materialien bekannt sind und der Film optisch glatt ist, lässt sich das elektrische Feld an der Oberfläche für den gegebenen Einfallswinkel θ berechnen. Für Platin werden i. A. die Daten von Weaver und Mitarbeitern [Wea74, Wea75] verwendet (vgl. auch [Ord83]). In letzter Zeit sind aber Zweifel an der Genauigkeit dieser Daten aufgekommen. Guo und Mitarbeiter [Guo97] haben im Spektralbereich von 1,25 eV bis 3,5 eV gemessen. In anderen Arbeiten [Zol00, Lyn85, Ley99] wird im Spektralbereich von 0,7 eV bis 6,5 eV gemessen. In allen Arbeiten werden Werte angegeben, die untereinander abweichen. Wir haben die Transmission dünner Pt-Filme auf Saphir- und auf Siliziumsubstraten sowohl gemessen als auch anhand der Daten von [Wea74, Wea75] berechnet. Es stellte sich heraus, dass die berechnete Transmission mehr als einen Faktor 2 über den gemessenen Werten lag. In Abbildung 5.7 ist die Messung für einen 7 nm dicken Film auf Saphir zusammen mit der berechneten Transmission für einen 7 nm und einen 25 nm dicken Film dargestellt. Bei der Berechnung wurde die Absorption des Substrats, die unter 1800 cm^{-1} einsetzt, vernachlässigt⁹. Vergleicht man die Rechnungen mit dem Experiment, so ist zu erkennen, dass nicht die Rechnung für den 7 nm, sondern die für den 25 nm dicken Film die Transmission im Spektralbereich von $2000\text{ bis }4000\text{ cm}^{-1}$ gut wieder gibt.

Die so berechneten Transmissionskurven können auf das elektrische Feld an der Pt-Elektrolyt-Grenzfläche im Elektrolyten umgerechnet werden (auch in Abbildung 5.7 dargestellt). Im Bereich zwischen 3000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} gibt es eine starke Abhängigkeit, die zu einer Variation der Feldstärke innerhalb eines Faktors 2 führt. Diese Frequenzabhängigkeit ist bei der Diskussion der SFG-Spektren zu berücksichtigen. Auch zu erkennen ist, dass zwar die absoluten Werte stark von der Dicke des Films abhängen, der spektrale Verlauf aber praktisch davon unabhängig ist. Die Messungen zeigen weiter, dass die Absorption bei 1800 cm^{-1} einsetzt. Unter 1500 cm^{-1} wird die IR-Strahlung kaum noch transmittiert. Bei Verwendung dünnerer Saphirplatten könnte die Transmission in diesem Bereich noch etwas erhöht werden.

⁹Unter 1800 cm^{-1} stimmen weder die Daten für die Transmission von der Firma Crystan [Cry], noch die Daten von Malitson und Mitarbeitern [Mal62] mit der von uns gemessenen Transmission überein!

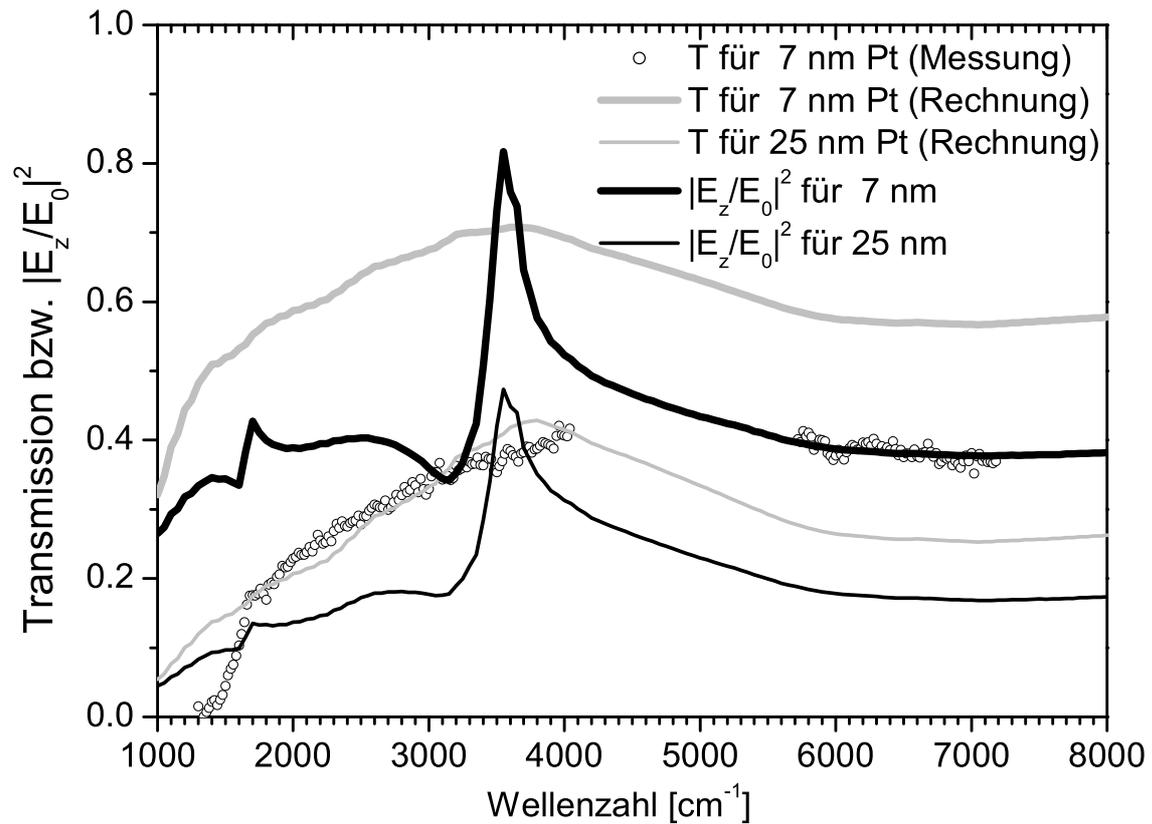


Abbildung 5.7: Berechnete und gemessene Transmission von Pt-Filmen auf Saphir sowie das daraus berechnete Quadrat der senkrechten Feldkomponente E_z im Elektrolyten direkt an der Pt-Oberfläche bei einem Einfallswinkel von 73°

5.1.8 Beiträge zum SFG-Signal durch das Saphirsubstrat

Da Saphir kein Inversionszentrum besitzt, ist zu erwarten, dass auch das Substrat einen Beitrag zum SFG-Signal liefert. Dieser Beitrag ist in dieser Arbeit gesondert untersucht worden. Dazu wurde durch kollineare Überlagerung von $k_{532\text{ nm}}$ und k_{IR} in Saphir das SFG-Signal erzeugt und in Transmission gemessen (vgl. Skizze in Abbildung 5.8). Eine solche Messung ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Es sind deutlich die

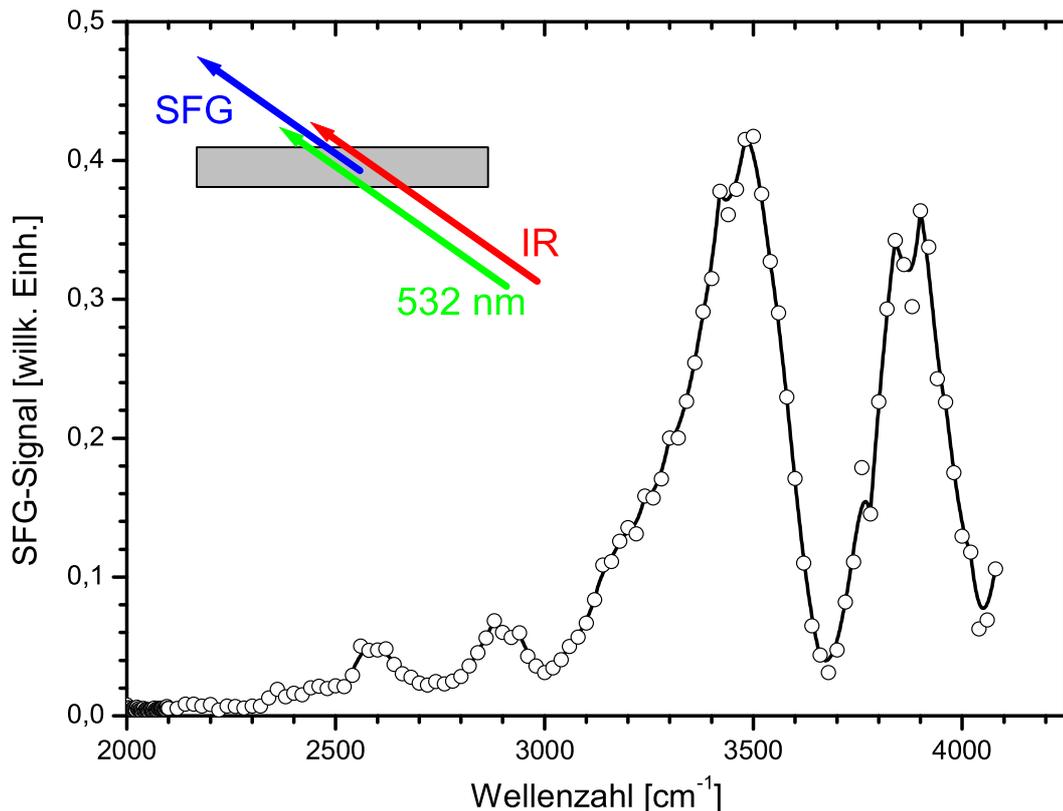


Abbildung 5.8: SFG-Beitrag des 0,5 mm dünnen Saphir-Substrats bei Messung in Transmission (gemäß Skizze) unter einem Winkel von ca. 73°

für Volumen-SFG typischen "Maker"-Oszillationen zu sehen (vgl. auch Abschnitt 3.2 für Quarz). Mit Hilfe der optischen Daten von Saphir [Cry, Mal62] lassen sich die Abstände der Maxima und Minima und die relativen Intensitäten für den Spektralbereich in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und der Dicke des Substrats berechnen. Die Abstände der Maxima und Minima wurden in den Rechnungen sehr gut wiedergegeben; um Aussagen über die relative Intensität der Maxima aus Abbildung 5.8 zu machen, reicht die Qualität der optischen Daten aus der Literatur aber nicht aus.

Um die Stärke des Signals von Saphir mit dem Signal der Pt-Oberfläche vergleichen zu können, wurde auch das SFG-Signal der Wasserbanden¹⁰ an Platin in dieser

¹⁰Sie werden in Abschnitt 5.3 behandelt; die dort dargestellten Messungen sind in der Geometrie

Geometrie untersucht, und es wurde gefunden, dass das Signal des Substrats um 3500 cm^{-1} in etwa die gleiche Stärke hat wie das Signal der H_2O -Banden (vgl. auch Abschnitt 5.3.2 Abbildung 5.18). Berücksichtigt man, dass die maximale Intensität des SFG-Signals vom Substrat proportional zu $1/(\Delta k_z)^2$ ist, so ist auszuschließen, dass das SFG-Signal in der für die Messungen in Abschnitt 5.2.2 und 5.3.2 verwendeten Geometrie, bei der der grüne Strahl durch den Elektrolyten geht, äußerst schwach ist¹¹. Es konnte auch dort kein Beitrag vom Substrat gefunden werden.

In der Geometrie, in der der grüne- und der IR-Strahl nahezu parallel durch das Substrat gehen, sind zwar aufgrund des Substratbeitrags SFG-Untersuchungen an der Pt-Grenzfläche schwerer durchzuführen, es ist aber möglich, durch die Überlagerung des Substratbeitrages die Phase der Grenzflächensuszeptibilitäten zu messen.

5.2 Schwingungsspektroskopie von Kohlenmonoxid auf Platin

CO auf Platin ist ein seit langem und auch heute noch häufig untersuchtes System (vgl. z.B. [Kop99, Cam90, Ert77, Iba80, Bly64, Lan22, Nek93, Son96]) Es wurde zunächst im Ultrahochvakuum und dann in elektrochemischer Umgebung untersucht (siehe z.B. [Cha90d, Cha90b, Cha90a, Cha90c, Cha91b, Lyn91, Wat93, Hog88])¹². Es ist leicht und reproduzierbar zu präparieren und liefert aufgrund des hohen dynamischen Dipolmoments der CO-Schwingungen ein sehr starkes SFG-Signal. Aus diesem Grund ist es ein ideales System, um Summenfrequenzexperimente an Pt-Einkristallen in der Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration mit Experimenten in der neuen Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration an Pt-Filmen zu vergleichen. Zudem sind wir jetzt in der Lage, mit einem verbesserten Aufbau [Kuß01] SFG-Spektren schneller zu messen und damit reaktive Prozesse besser mit SFG zu untersuchen.

dargestellt, bei der der grüne Strahl durch den Elektrolyten transmittiert wird

¹¹In der Geometrie, in der der grüne und der IR-Strahl nahezu parallel durch das Substrat gehen, ist $|\Delta k_z| = ||k_{z,\text{SFG}}| - |k_{z,532\text{ nm}}| - |k_{z,\text{IR}}||$, in der anderen Geometrie, in der der grüne Strahl durch den Elektrolyt und der IR-Strahl durch das Substrat geht, ist $|\Delta k_z| = ||k_{z,\text{SFG}}| + |k_{z,532\text{ nm}}| - |k_{z,\text{IR}}||$

¹²Trotz der zahlreicher Untersuchungen gibt es auch heute noch fundamentale Fragen z.B. zum Adsorptionverhalten von CO auf Pt(111). Während Rechnungen voraussagen, dass die Bindung von CO auf Pt für Brückenplätze energetisch günstiger ist als auf Spitzenplätzen, beobachtet man im Experiment zuerst eine Besetzung der Spitzenplätze und erst bei höheren Bedeckungen eine Belegung der Brückenplätze [Fei01]

5.2.1 Zeitaufgelöste Messung des Phasenüberganges von CO auf Pt(111)

In diesem Abschnitt werden unsere Untersuchungen an dem System CO auf Pt(111) im mit CO gesättigten sauren Elektrolyten behandelt.

Abhängig vom Elektrodenpotenzial, vom Adsorptionspotenzial und von der CO-Konzentration des Elektrolyten adsorbiert CO in unterschiedlichen Strukturen (vgl. z.B. [Mar99, Luc99, Oda93, Cha90d, Vil94, Kit87, Kit89, Kin91]). Bei allen hier vorgestellten Messungen war der Elektrolyt mit CO gesättigt und das Adsorptionspotenzial lag bei 50 bzw. 80 mV/RHE. Dann liegt bei nicht zu hohen Potenzialen eine (2×2) -3CO-Adsorbatstruktur vor (siehe Abbildung 5.9). Bei höher-

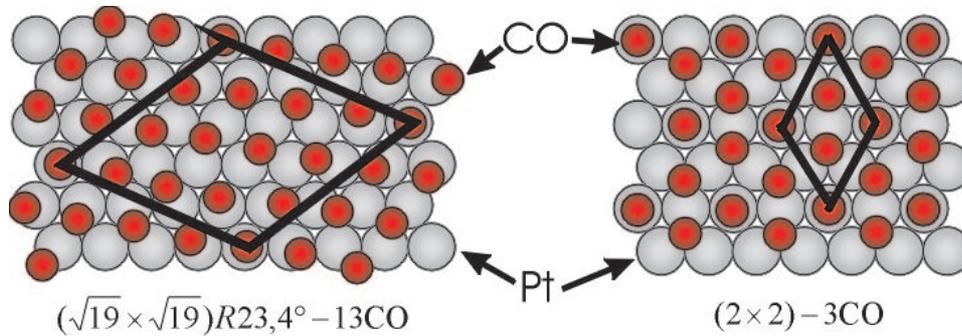


Abbildung 5.9: Verschiedene Adsorbatstrukturen von CO auf Pt(111)

en Potenzialen geht die (2×2) -3CO- in eine $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ-13CO$ -Struktur über [Kit89, Vil94]. Bei noch höherem Potenzial wird dann CO massiv zu CO_2 oxidiert (vgl. z.B. [Ake98, Ake00]). In der von uns verwendeten Konfiguration mit einem Dünnschichtelektrolyten führt das zu einer CO-Verarmung in dem kleinen Elektrolytvolumen, und das zu CO_2 oxidierte CO kann nicht mehr durch Readorption aus dem Elektrolyten kompensiert werden. Dies ist von [Ded00b, Kuß01] mit SFG und von [Ake00] mit IRAS und SHG untersucht worden. Dort konnten bei niedrigen Potenzialen die für die (2×2) -3CO-Struktur charakteristischen CO-Streckschwingungsbanden und ab ca. 500 mV die Banden der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur nachgewiesen werden. Bei noch höheren Potenzialen, aber noch unterhalb 800 mV, verschwinden die CO-Banden aus den Spektren.

In Abbildung 5.10 sind die Messungen aus [Kuß01] vor (Spektrum a) und nach dem Phasenübergang (Spektrum k) von der (2×2) - zur $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur dargestellt. Die Bande bei ca. 1804 cm^{-1} wird durch CO auf dreifachen Lochplätzen und die Bande bei 2075 cm^{-1} durch CO auf Spitzenplätzen in der (2×2) -Struktur verursacht. Nach dem Phasenübergang werden Resonanzen bei 1850 cm^{-1} bzw. bei

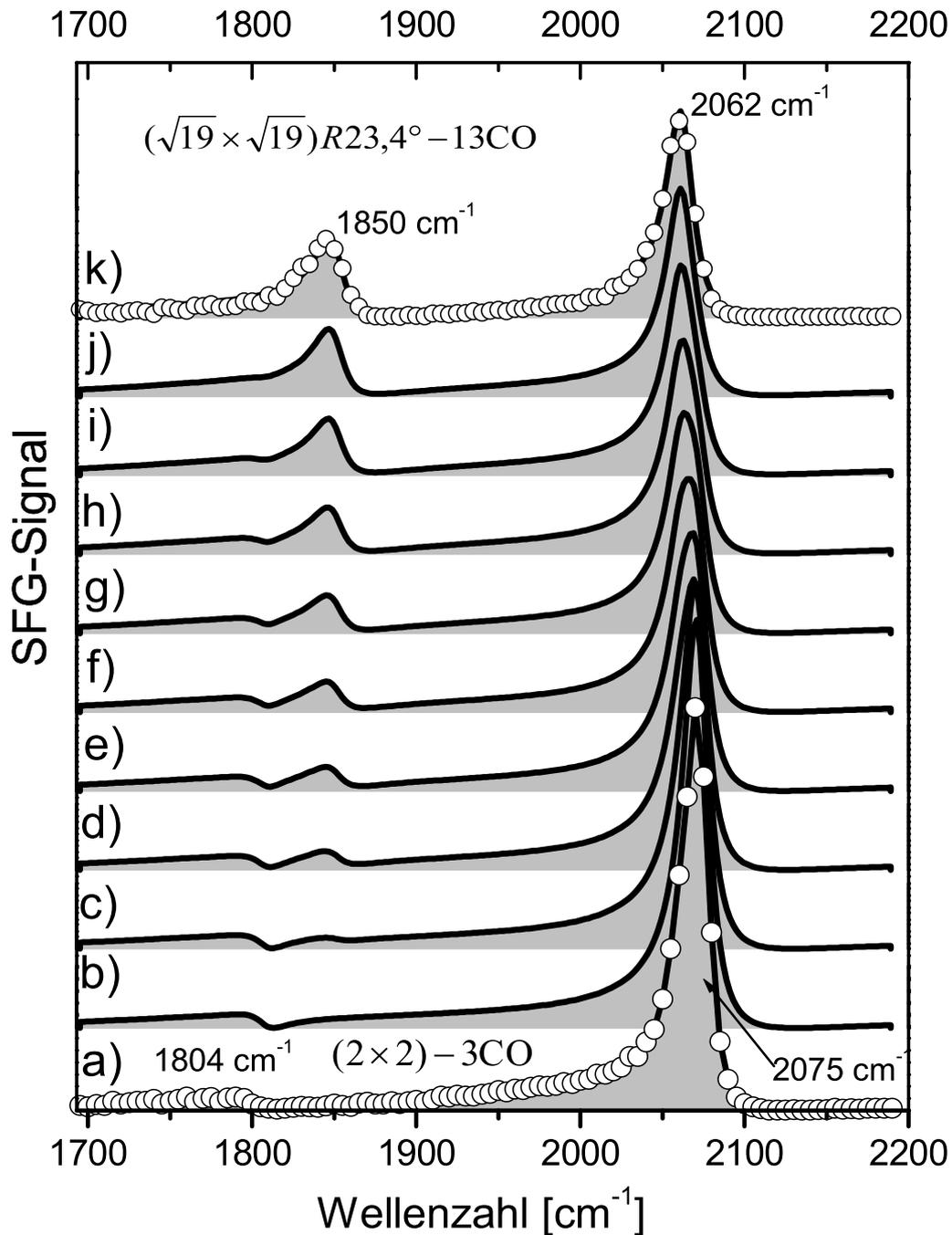


Abbildung 5.10: SFG-Messung (Kreise) der CO-Streckschwingungen an der Pt(111)-Grenzfläche zu 0,5 M H₂SO₄ bei 500 mV/RHE.

a) CO in der (2 × 2)-3CO-Struktur

k) CO in der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ$ -13CO-Struktur

b)–f) Simulationen (Linien) für Spektren während des Übergangs

2062 cm^{-1} beobachtet, die im Frequenzbereich der auf Brücken- bzw. Spitzenplätzen adsorbierten CO-Moleküle liegen.

Unter der Annahme, dass beim Phasenübergang die Bereiche der (2×2) - und der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur *unabhängig* zum elektrischen Feld der Summenfrequenz beitragen, können SFG-Spektren *während* des Phasenübergangs simuliert werden. Vor dem Phasenübergang liegt auf der gesamten Pt-Oberfläche CO in der (2×2) -Struktur vor. Beim Phasenübergang bilden sich auf der Oberfläche Bereiche mit der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur (wahrscheinlich keimartig) aus. Dadurch steigt die von der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur in Anspruch genommene Fläche mit der Zeit zu Lasten der von der (2×2) -Struktur beanspruchten Fläche.

Die Spektren a) und k) aus Abbildung 5.10 sind mit jeweils zwei Banden und einem konstanten Untergrund gemäß Gleichung 2.36 angepasst worden. Unter der Annahme, dass die CO-Moleküle in beiden Adsorbatstrukturen unabhängig zum SFG-Signal beitragen, sollte beim Phasenübergang die Amplitude A der jeweiligen CO-Bande proportional zum Anteil der Fläche der jeweiligen Adsorbatstruktur sein. Dann gibt es während des Phasenübergangs vier Banden, bei denen zwei Banden zu Lasten der anderen beiden Banden an Amplitude gewinnen. Eine entsprechende Simulation ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Es handelt sich dabei um Funktionen gemäß Gleichung 2.36, wobei die Amplituden der Banden der (2×2) -Struktur von Spektrum zu Spektrum jeweils um 10 % abnehmen und die Amplituden der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur um jeweils 10 % zunehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist der Phasenübergang mit SFG genauer zeitaufgelöst gemessen worden. Für eine bessere Zeitauflösung wurden nur die wichtigen spektralen Bereiche der CO-Schwingungen aufgenommen (siehe. Abbildung 5.11). Zuerst wurde CO bei 80 mV adsorbiert und ein Spektrum gemessen (Abbildung 5.11 a)). Wie bei diesem Potenzial zu erwarten ist, ist kein Beitrag von Brückenplatzschwingungen bei ca. 1850 cm^{-1} zu sehen. Die Bande der Spitzenplatzschwingung liegt bei der für die (2×2) -Struktur charakteristischen Frequenz von 2065 cm^{-1} . Dann wurde das Potenzial auf 600 mV erhöht und mehrere Spektren unmittelbar nacheinander aufgenommen (Spektren b) bis f) in Abbildung 5.11). Die Messungen erfolgten jeweils von kleinen zu größeren Frequenzen. Bereits in Spektrum b ist eine ausgeprägte Bande bei 1850 cm^{-1} zu sehen, die auf brückengebundenes CO in der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur zurückzuführen ist, während die Bande für Spitzenplätze bei 2080 cm^{-1} liegt. Diese Frequenz entspricht aber derjenigen der (2×2) -Struktur bei einem Potenzial von 600 mV, in der (2×2) -Struktur ist aber kein brückengebundenes

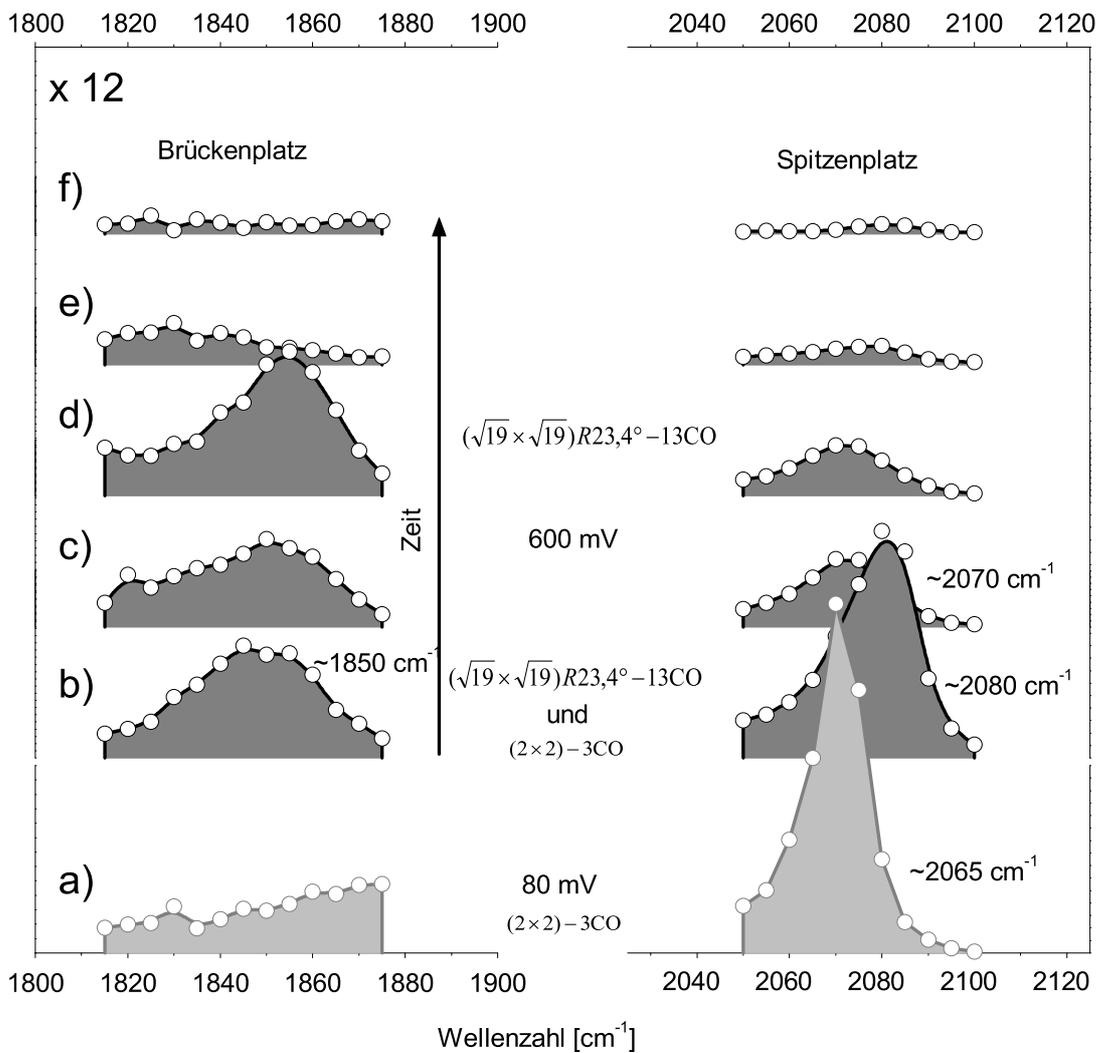


Abbildung 5.11: SFG-Spektren im Bereich der Brückenplatz- bzw. Spitzenplatzschwingungen nach Potentialsprung von 80 mV (hellgrau) auf 600 mV/RHE (dunkelgrau). Der Spektralbereich um 1850 cm^{-1} wurde 12-fach vergrößert dargestellt. Die Spektren wurden jeweils vom niederfrequenten zum höherfrequenten Spektralbereich aufgenommen

CO vorhanden¹³. Erst im folgenden Spektrum (Abbildung 5.11 d) sind die für die (2×2) -3CO charakteristischen Banden von 1850 cm^{-1} für den Brückenplatz und von 2070 cm^{-1} für den Spitzenplatz zu finden. Bei dem gewählten Potenzial von 600 mV wird adsorbiertes CO oxidiert, die CO-Banden verschwinden aus den Spektren (Abbildung 5.11 e) und f)), weil das Oxidations-Adsorptions-Gleichgewicht wegen der CO-Verarmung im Dünnschichtelektrolyten nicht aufrecht erhalten werden kann.

Der Phasenübergang konnte noch besser zeitaufgelöst gemessen werden, indem die Zeitentwicklung der beiden Spektralbereiche getrennt aufgenommen wurde (Abbildung 5.12 und 5.13). Bei der Messreihe in Abbildung 5.12 wurde das Potenzial

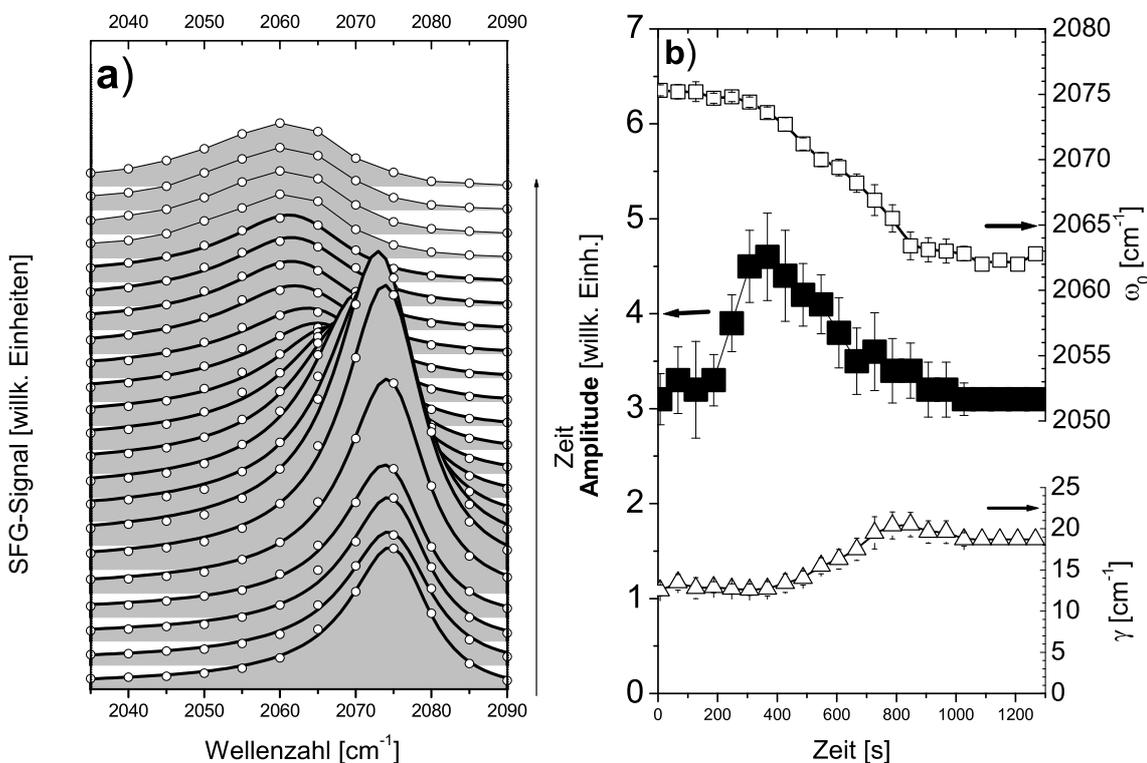


Abbildung 5.12: a) SFG-Spektren (Kreise) von spitzenplatzgebundenem CO auf Pt(111) in 0,5 M H_2SO_4 nach Potentialerhöhung von 80 mV auf 500 mV/RHE während des Phasenübergangs von der (2×2) -3CO- (unteres Spektrum) zur $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -R23,4°-13CO-Struktur (oberes Spektrum) mit Anpassungen (Linien) gemäß Gleichung 2.36. b) Die durch Anpassungen an die Spektren aus a) ermittelten Parameter Amplitude A , Halbwertsbreite γ und Zentralfrequenz ω_0 .

¹³Die im Vergleich zum Spektrum bei 80 mV gemessene Verschiebung der Bande zu höheren Frequenzen ist lediglich durch die Stark-Verschiebung, d.h. durch den Einfluss des Elektrodenpotenzials auf die chemische Bindung zwischen C und O begründet (vgl. z.B. [Cha91a, Zou96, Lam96, Kop99, Was01])

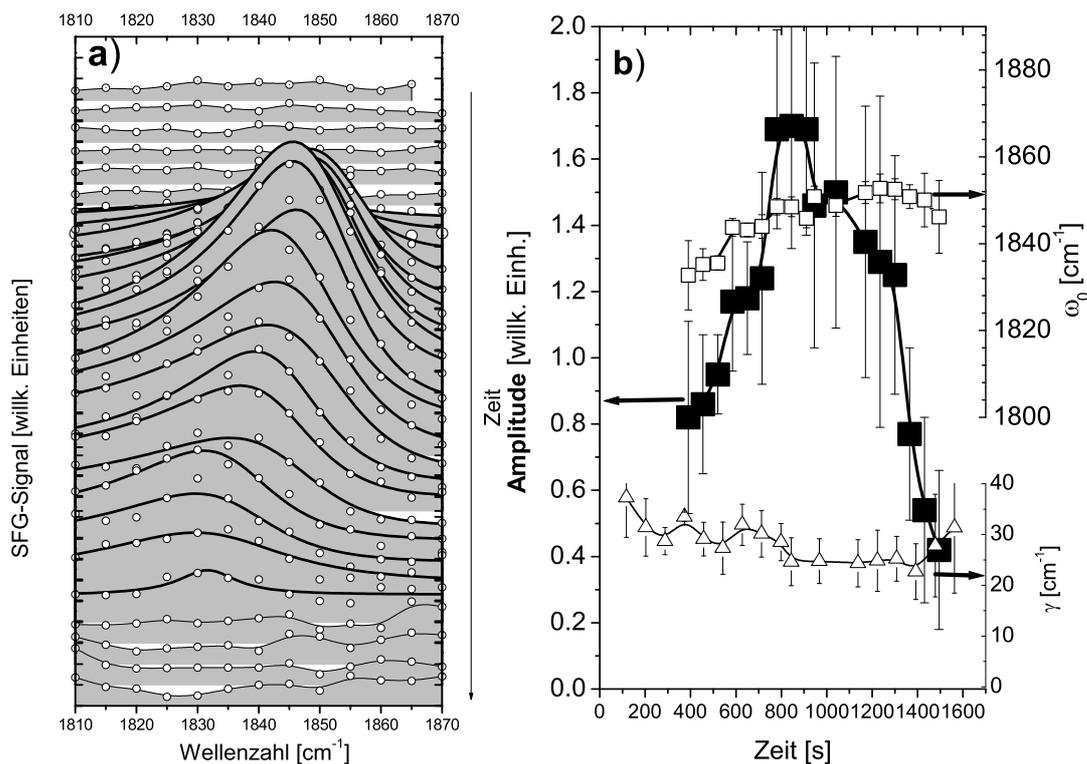


Abbildung 5.13: a) Wie Abbildung 5.12, jedoch nach Potentialerhöhung auf 600 mV und im Spektralbereich der Schwingungen für brückengebundenes CO
 b) graphische Darstellung der durch Anpassung an die Spektren gewonnenen Parameter (wie in Abbildung 5.12 b))

nur auf 500 mV erhöht. Dann vollzieht sich der Phasenübergang langsamer und CO in der (2×2) -Struktur ist längere Zeit stabil. An allen Spektren wurden Anpassungen gemäß Gleichung 2.36 mit einem konstanten Untergrund und einer Bande durchgeführt (als Linien dargestellt). Die sich daraus ergebenden Zeitabhängigkeiten der Parameter Amplitude A , Resonanzfrequenz ω_0 und Halbwertsbreite γ sind in Abbildung 5.12 b) und 5.13 b) dargestellt. Bei den Messungen zum Spitzenplatz ist zuerst die für die (2×2) -3CO charakteristische Bande bei 2075 cm^{-1} zu sehen, dann gibt es eine Intensitätsüberhöhung ohne Frequenzverschiebung. Erst wenn die Intensität (und damit auch die Amplitude) wieder abnimmt, verschiebt die Bande zu der für die $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23,4^\circ\text{-13CO}$ -Struktur charakteristischen Frequenz von 2063 cm^{-1} . Bei 500 mV bleibt das CO im Gegensatz zu 600 mV auch noch längere Zeit stabil.

Bei den Untersuchungen zum Brückenplatz nach Potentialsprung von 80 auf 600 mV (Abbildung 5.13) zeigen die Spektren das erwartete Zeitverhalten. Direkt nach dem Potentialsprung gibt es kein brückengebundenes CO. Dann vollzieht sich

die Umwandlung von der (2×2) - zur $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur und es entsteht die für CO auf Brückenplätzen charakteristische Bande um ca. 1850 cm^{-1} . Durch die Oxidation von CO zu CO_2 verschwindet die Bande schließlich.

Interpretation der Messung

Die Intensitätsüberhöhung der Bande für CO auf Spitzenplätzen ist mit der Annahme, dass die einzelnen Bereiche unabhängig zum Signal beitragen, wie es bei der Simulation in Abbildung 5.10 vorausgesetzt wurde, nicht zu erklären. Wenn die jeweiligen Bereiche sehr klein und sehr dicht beieinander liegen, beeinflussen sie sich gegenseitig über das von ihnen erzeugte elektrische Dipolfeld. Man spricht dann von einer Dipol-Dipol-Kopplung (siehe z.B. [Mah78, Per81, Ols88, Sch89, Cha90c, Kim, Sev95, Lam96]; grob in Abbildung 5.14 skizziert). Diese Kopplung hat ent-

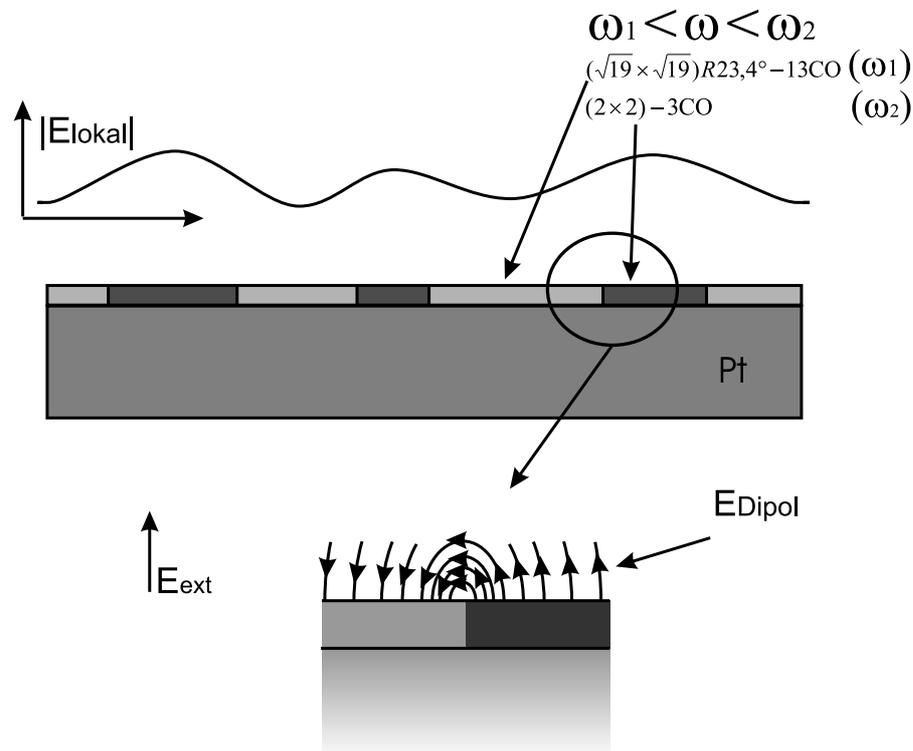


Abbildung 5.14: Modell zur Dipol-Dipol-Kopplung zwischen Domänen mit unterschiedlicher Adsorbatstruktur. Das Verhalten der elektrischen Felder ist nur qualitativ dargestellt (man beachte, dass die Felder Betrag und Phase besitzen. Die relative Phase ist für die im Text diskutierten Fälle nur näherungsweise +1 oder -1)

scheidenden Einfluss auf die beobachteten Resonanzfrequenzen und Amplituden. Für CO auf Pt(111) ist dieser Effekt *innerhalb* der (2×2) - und der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -

Adsorbatstrukturen durch Messungen mit unterschiedlichen Kohlenstoffisotopen untersucht worden [Sev95]. Ein Molekül i auf der Oberfläche beeinflusst mit seinem Dipolmoment \vec{p}_i das lokale elektrische Feld $\vec{E}_{\text{Lok.}}$ gemäß

$$\vec{E}_{\text{Lok.}} = \vec{E}_{\text{Ext.}} - \sum_{i \neq j} U_{ij} \vec{p}_i, \quad (5.1)$$

wobei U_{ij} Kopplungsterme sind [Sev95]. Sie berücksichtigen das Dipolfeld des Moleküls und seiner Bildladung in der Umgebung in Abhängigkeit vom Ort. Die Moleküle auf der Oberfläche werden mit ihrer Polarisierbarkeit α_i gemäß

$$p_i = \alpha_i E_{i\text{Lok.}} + p_{i\text{Stat.}} + p_{i\text{Chem.}} \quad (5.2)$$

polarisiert. $p_{i\text{Stat.}}$ ist das statische Dipolmoment und $p_{i\text{Chem.}}$ der Anteil zum erzeugten Dipolmoment aufgrund der (kurzreichweitigen) chemischen Kopplung über das Substrat.

Um die Dipol-Dipol-Kopplung quantifizieren zu können, müssen bestimmte Parameter bekannt sein. Das sind z.B. die Singleonfrequenzen¹⁴ und die Dämpfungskonstanten bzw. Halbwertsbreiten der Singleton-Moleküle. Weiter muss auch die Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung und damit das dynamische Dipolmoment, der Einfluss des Elektrolyten und die Bildladung¹⁵ quantifiziert werden. Und auch die chemische Kopplung ist nicht sehr gut bekannt. Zudem sind die räumlichen Ausdehnungen der Bereiche mit den entsprechenden Adsorbatstrukturen unbekannt. Mit der Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den verschiedenen Adsorbatstrukturen können die in unseren SFG-Messungen beobachteten Effekte aber qualitativ erklärt werden. Dabei sind folgende Aspekte wesentlich:

A) Die Amplitude *einer* Bande hängt nicht-linear von der Bedeckung ab (es gibt eine Art "Sättigung" mit der Bedeckung. Luo und Mitarbeiter [Luo92] finden für CO auf Pt sogar, dass die Amplitude bei einer gewissen Bedeckung ein Maximum hat und für höhere Bedeckungen wieder abnimmt). Die beobachtete Resonanzfrequenz verschiebt zu höheren Frequenzen. Speziell für ¹²CO bedeutet das:

- Bei Vorliegen nur einer Adsorbatstruktur liegt die Streckschwingung von Spitzengebundenem CO in der (2 × 2)-3CO-Struktur und über einem Potenzial von 50 mV/RHE bei 2075 cm⁻¹ und in der (√19 × √19)-Struktur bei gleichem Potenzial bei 2062 cm⁻¹, während die Singleton-

¹⁴Resonanzfrequenz eines einzelnen adsorbierten Moleküls

¹⁵Dazu werden genaue optische Daten für Pt benötigt; vgl. auch Abschnitt 5.1.7

frequenz um 2040 cm^{-1} liegt ([Sev95]: 2042 cm^{-1} , ermittelt aus Messungen für die (2×2) - und $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur bei $0,25\text{ mV}$ bzw. $0,1\text{ mV/SCE}$)

- CO-Streckschwingung von CO in der (2×2) -Struktur auf dreifach koordinierten Lochplätzen im Bereich um 1780 cm^{-1} :
Singletonfrequenz um 1745 cm^{-1} [Sev95]
- CO-Streckschwingung von brückenplatzgebundenem CO in der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur im Bereich um 1850 cm^{-1} :
Singletonfrequenz um 1820 cm^{-1} [Sev95]

B) Sind mehrere Banden vorhanden, so führt die Dipol-Dipol-Kopplung dazu, dass die Amplitude der niederfrequenten Bande abnimmt und die der höherfrequenten zunimmt. Daraus folgt für

- CO in der (2×2) -Struktur: Intensitätsübertrag von der Streckschwingung von CO auf Lochplätzen auf die CO-Moleküle auf Spitzenplätzen. Das führt dazu, dass die Bande bei 1780 cm^{-1} verhältnismäßig klein ist, obwohl sich mehr CO auf Lochplätzen befindet¹⁶.
- CO in der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur: Intensitätsübertrag von CO auf Brückenplätzen zu CO auf Spitzenplätzen.
- Die Koexistenz von $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ - und (2×2) -Strukturen: CO-Spitzenplatzfrequenz der (2×2) -Struktur gewinnt am meisten an Intensität (Intensitätsübertrag von den drei anderen Banden).

C) Sehr starker Übertrag, wenn sich zwei Banden spektral sehr nah beieinander (innerhalb der Halbwertsbreiten) befinden. Aufgrund des Imaginärteils der Polarisierbarkeit α schwingen äusseres elektrisches Feld und lokales elektrisches Feld mit unterschiedlicher Phase (teilweise sogar gegenphasig). Das führt dazu, dass bei steigender Bedeckung die Amplitude sättigt und die Resonanzfrequenz steigt (vgl. Punkt A). Die maximale Intensität wird bei einer Frequenz oberhalb der Singletonfrequenz beobachtet, bei der die Polarisierbarkeit minimal (teilweise sogar negativ) ist. Ist CO sowohl in der

¹⁶Für SFG-Messungen kommt noch eine destruktive Interferenz von zwei Grenzflächenelementen hinzu, die diese Bande noch kleiner erscheinen lässt [Bal00]

(2×2) - als auch in der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur adsorbiert, führt das dazu, dass die niederfrequente Bande (CO auf Spitzenplätzen in der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur) zugunsten der höherfrequenten Bande (CO auf Spitzenplätzen in der (2×2) -Struktur) nahezu verschwindet.

Der Effekt der Dipol-Dipol-Kopplung lässt sich anhand eines einfachen Modells durch Betrachtung des lokalen elektrischen Feldes veranschaulichen (vgl. Abb. 5.14). Man betrachtet dazu eine Frequenz ω , die unterhalb der Anregungsfrequenz ω_0 einer gewissen Spezies liegt. Die Polarisierbarkeit α eines solchen Moleküls hat bei der Frequenz ω einen positiven Real- und einen verschwindenden Imaginärteil. Das führt dazu, dass das lokale elektrische Feld in der Umgebung abgeschwächt wird.

Liegt die Frequenz *weit oberhalb* der Resonanzfrequenz, so ist die Polarisierbarkeit α und damit die Dipol-Dipol-Kopplung sehr klein.

Im Bereich *etwas oberhalb* der Resonanzfrequenz ist der Realteil von α negativ und der Imaginärteil zwar nicht Null, aber auch nicht mehr maximal¹⁷. Das Molekül schwingt dann gegenphasig zum lokalen elektrischen Feld (die Phase hängt von der Stärke von $Re(\alpha)$ und $Im(\alpha)$ ab). Das Dipolfeld schwächt dann am wenigsten (oder verstärkt sogar) das lokale elektrische Feld. Damit werden Schwingungsbanden zu höheren Frequenzen als der Singletonfrequenz verschoben.

Für die in Abbildung 5.12 erkennbare Intensitätsüberhöhung ist der Fall zweier Resonanzfrequenzen, die nahe beieinander liegen, interessant (Punkt C). In unserem Fall betrifft das die CO-Frequenzen für Spitzenplätze in der (2×2) - und der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur. Bei einer Frequenz, die *zwischen* den Resonanzfrequenzen liegt, sorgt das Molekül in der Struktur mit der niederfrequenten Resonanz ($(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$) dafür, dass das elektrische Feld in der anderen Struktur ((2×2)) nicht abgeschwächt wird¹⁸. Bei starker Kopplung wird das Feld sogar verstärkt. Das Molekül mit der höheren Resonanzfrequenz verursacht, dass das Feld in der Umgebung, also auch in der $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Struktur abgeschwächt wird. Man beobachtet daher eine intensive höherfrequenten Bande bei ca. 2075 cm^{-1} und kaum die niederfrequente bei ca. 2063 cm^{-1} .

Dieser Effekt ist mit SFG im Vergleich zur Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) besonders stark zu beobachten. Bei der Erzeugung der Summenfrequenz ist (schwache Kopplung bei der SFG-Frequenz vorausgesetzt) das SFG-

¹⁷Genaugenommen ist nur der Anteil dieser Schwingungsmode des Moleküls negativ, hinzu kommen die Beiträge der anderen (bei dieser Frequenz nicht resonanten) Moden und die (schwache, aber positive) elektronische Polarisierbarkeit

¹⁸Ein Molekül in der gleichen Struktur würde dies machen

Feld proportional zum lokalen *elektrischen Feld* der Infrarotstrahlung ($|E(\omega_{\text{SFG}})| \propto |E_{\text{lok.}}(\omega_{\text{IR}}) E(\omega_{532\text{nm}})|$). Bei IRAS wird eine Änderung der reflektierten IR-Intensität der adsorbatbedeckten Oberfläche $I(\omega_{\text{IR}})$ zur adsorbatfreien Oberfläche $I_0(\omega_{\text{IR}})$ (Referenzspektrum¹⁹) in der Form $(I_0(\omega_{\text{IR}}) - I(\omega_{\text{IR}}))/I_0(\omega_{\text{IR}})$ gemessen. Es ist gewissermaßen eine normierte Absorption. Die Änderung der reflektierten *Intensität* (und nicht die Änderung des elektrischen Feldes) der IR-Strahlung ist näherungsweise *linear* vom lokalen elektrischen Feld abhängig. Wenn es aufgrund der Dipol-Dipol-Kopplung zu einer Feldüberhöhung in einigen Bereichen auf der Probe zu Lasten anderer Bereiche kommt, kann es aufgrund der unterschiedlichen Abhängigkeit des Messsignals von der Potenz des lokalen Feldes, dazu führen, dass man in SFG-Spektren eine Intensitätsüberhöhung während des Phasenübergangs misst, obwohl die Absorption bei IRAS nicht ansteigt.

5.2.2 CO-Adsorption auf dünnen Platinelektroden

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Adsorption von CO auf Pt(111) mit der Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration untersucht. Es wurde gezeigt, dass die CO-Streckschwingungsbanden bereits deutlich unterhalb von ca. 800 mV aus den Spektren verschwanden. Das ist dadurch zu erklären, dass es bereits ab Potenzialen von 400 mV eine schwache Oxidation gibt, die dazu führt, dass der Elektrolyt aufgrund des kleinen Volumens an CO verarmt²⁰.

Bei der Verwendung unserer neuen Konfiguration mit Pt-Filmen ist der Elektrolyt sehr dick und eine CO-Verarmung kann durch ständiges Einlassen von CO verhindert werden. Eine SFG-Messreihe an einem solchen Film ist in Abbildung 5.15 a) dargestellt. Vor den Messungen wurde CO bei 50 mV absorbiert. Die Messung wurde mit der Polarisationskombinationen p/s/S durchgeführt²¹. Anschließend wurde das Potenzial sukzessiv heraufgesetzt und für jedes Potenzial ein SFG-Spektrum gemessen. Es ist nur eine Bande zu sehen, die mit steigendem Potenzial zu höheren Frequenzen verschiebt. Sie liegt im Bereich von 2065 bis 2090 cm^{-1} . Die Auswertung der Spektren erfolgte analog zu den Spektren von Einkristalloberflächen in Abschnitt 5.2.1. Dabei wurde jeweils eine Bande und ein konstanter Untergrund

¹⁹Vereinfacht soll nur der Fall diskutiert werden, bei dem das Referenzspektrum vor der Adsorption des Adsorbats aufgenommen werden kann oder zur Aufnahme des Referenzspektrums das Adsorbat entfernt werden kann

²⁰Die Diffusion von außen in den dünnen Elektrolyten zwischen CaF_2 -Prisma und Pt-Kristall ist sehr langsam. Das wird in Abschnitt 5.4 ausgenutzt

²¹p-polarisierte IR-Strahlung und s-polarisierter grüner und SFG-Strahl; es zeigte sich, dass diese Geometrie das größte Signal liefert

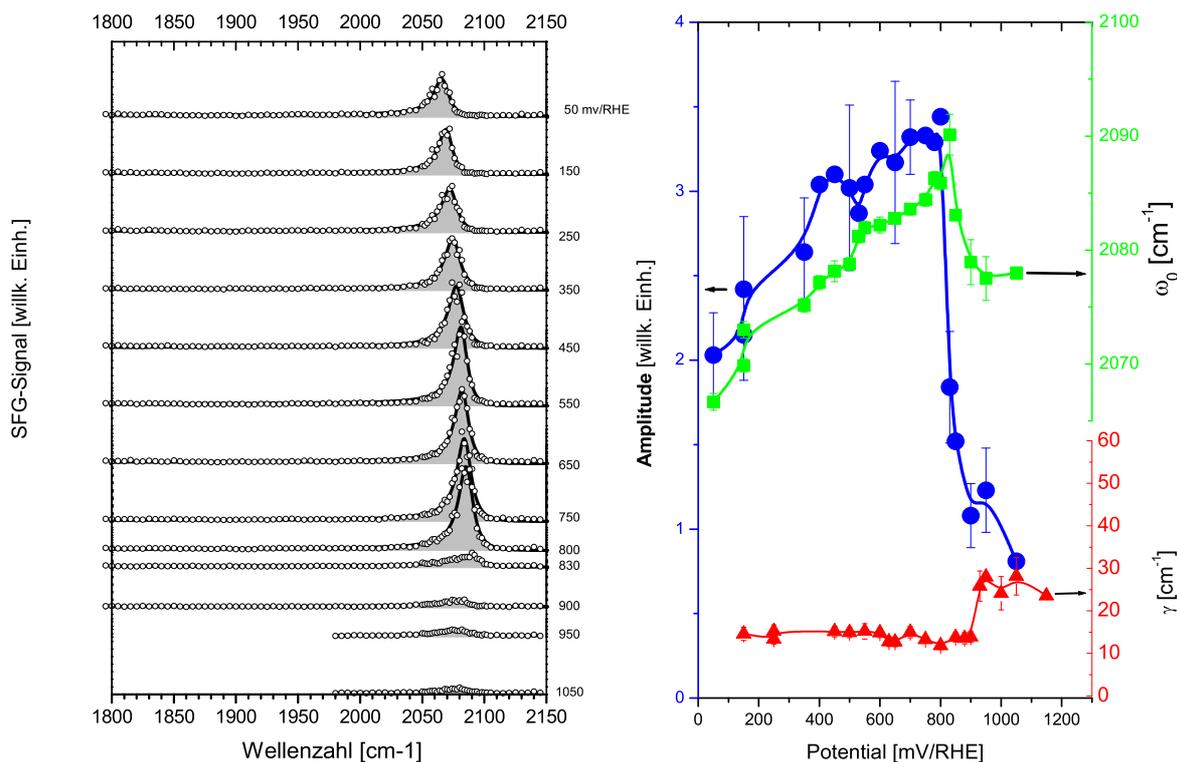


Abbildung 5.15: a) SFG-Spektren (Kreise) von spitzenplatzgebundenem CO auf einem Pt-Film in 0,04 M HClO₄ im Potentialbereich von 50 bis 1050 mV/RHE zusammen mit Anpassungen gemäß Gleichung 2.36 b) Die aus den Anpassungen in a) ermittelten Parameter (Symbole), zugunsten der Übersichtlichkeit mit geglätteter Kurve verbunden

angenommen. Die sich aus der Anpassung ergebenden Parameter sind in Abbildung 5.15 b) dargestellt. Bis 800 mV steigt die Amplitude A und die Resonanzfrequenz ω_0 an, die Halbwertsbreite γ bleibt mit einem Wert von 14 cm^{-1} konstant. Die Verschiebung wird im Wesentlichen durch den "Stark-Effekt" und dem potenzialabhängigen Ladungstransfer zwischen der Oberfläche und dem Molekül verursacht (vgl. [Was01, Zou96, Ill98, Cha90c, Cha91a]) Die beobachtete Bande für CO auf Spitzenplätzen ist konsistent mit früheren Arbeiten an polykristallinem Pt-Elektroden [Ded00a, Ded00b].

Im Unterschied zu früheren Arbeiten mit massiven Pt-Elektroden beobachten wir noch über 800 mV eine schwache CO-Bande um 2070 cm^{-1} mit einer relativ großen Halbwertsbreite von 25 cm^{-1} . Sie könnte folgende Ursachen haben:

1. Es ist möglich, dass der Film nicht ganz geschlossen ist. Dann gibt es kleine, voneinander isolierte Pt-Bereiche, die nicht unter Potenzialkontrolle stehen. Ein in den Bereichen niedrigeres Elektrodenpotential würde die kleinere Re-

sonanzfrequenz erklären. Wenn das effektive Potenzial der isolierten Cluster untereinander unterschiedlich wäre, würde das zu einer Verteilung der Frequenzen führen, die als verbreiterte Bande mit großer Halbwertsbreite gemessen wird. In diesem Fall könnte durch solche Messungen die Qualität der Filme ermittelt werden.

2. Wenn die Qualität der untersuchten Filme gut war, also keine isolierten Pt-Bereiche vorhanden waren, zeigen diese Messungen, dass die Pt-Oberfläche auch bei Potentialen oberhalb von 800 mV/RHE mit CO bedeckt ist. Bei Potentialen oberhalb von 800 mV haben wir ein Elektrodenstrom beobachtet, der bei Unterbrechung des CO-Gasstroms in die Zelle nach wenigen Minuten schwächer wird (siehe auch [Kit88]). Das ist dann dadurch zu erklären, dass bei diesem Potenzial CO oxidiert wird und die CO-Konzentration dadurch sinkt. In diesem Fall kann die Messung so gedeutet werden, dass CO nach Adsorption auf der Oberfläche, aber noch vor der Oxidation beobachtet wird. Die Resonanzfrequenz unterhalb der Resonanzfrequenz des freien CO-Moleküls zeigt, dass CO chemisorbiert ist.

Bei einer Präparation des Pt-Films, wie in Abschnitt 5.1.5 vorgeschlagen (Substrat auf 1400°C aufheizen, bei 590°C bis 600°C Pt aufdampfen), sollte auch ein Entstehen von isolierten Bereichen ausgeschlossen werden und dann die Ursache für das CO-Signal über 800 mV geklärt werden können.

5.3 SFG-Spektroskopie im Bereich OH-Streckschwingungen

Gerade in den letzten Jahren ist die Struktur wässriger Elektrolyte an der Elektrodenoberfläche Gegenstand zahlreicher Untersuchungen geworden (siehe z.B. [Oga94, Ata96, Hir96, Iwa96, Ata98, Ded00b]). Doch gerade Wasser an der Grenzfläche ist sehr schwer bei Anwesenheit von wässrigen Elektrolyten im Volumen zu beobachten.

Bei der IR-Reflektions-Absorptions-Schwingungsspektroskopie (IRAS) tritt das Problem auf, dass die gesamte Volumenflüssigkeit zur gemessenen Absorption beiträgt. Der Einsatz der oberflächenverstärkten Absorptionsspektroskopie (SEIRAS) war an Goldfilmen erfolgreich (z.B. [Ata96, Ata98]). Ein Nachteil ist aber auch bei dieser Methode, dass nur im Vergleich zu einem Bezugspotenzial gemessen werden kann. Für Übergangsmetalle wie Platin gibt es keinen so großen oberflächenverstärkten Effekt. Für diese Grenzfläche bietet sich die Methode der Summenfrequenzerzeugung.

gung an. In [Ded00b] wurde gezeigt, dass OH-Schwingungen an der Grenzfläche mit SFG beobachtbar sind. Aufgrund der Absorption des Elektrolyten ist im Bereich der zu untersuchenden Schwingungen allerdings auch die IR-Absorption des Elektrolyten maximal. Dadurch haben die Spektren eine Intensitätslücke und ihre Interpretation ist äußerst schwer. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die OH-Streckschwingungen nochmal untersucht. Dazu wurden Messungen sowohl an Einkristallen als auch an Platinfilmen durchgeführt. Insbesondere die Messungen an den Filmen sind für die Thematik der OH-Schwingungen an der Grenzfläche sehr interessant, da hier die IR-Absorption des Elektrolyten in dem Volumen keine so große Rolle spielt und es damit keine "Lücken" in dem interessanten Spektralbereich gibt. Diese Messungen werden mit Messungen an einer Pt(111)-Einkristalloberfläche verglichen.

5.3.1 OH-Streckschwingungen an der Pt(111)-Elektrolyt-Grenzfläche

Zum Vergleich mit den Messungen an Pt-Filmen wurden Messungen an Pt(111)-Kristallen im sauren Elektrolyten durchgeführt. Bei diesen Messungen gelang es uns, einen im Vergleich zu früheren Untersuchungen [Ded00b] wesentlich dünneren Elektrolyten zu präparieren. Dadurch ist die Absorption der anregenden Infrarotstrahlung vergleichsweise schwach und ein Vergleich mit Messungen in der Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration aussagekräftiger.

In Abbildung 5.16 ist ein SFG-Spektrum einer Platin(111)-Probe in 0,1 M HClO₄ bei einem Elektrodenpotenzial von 50 mV/RHE dargestellt. Es ist im gesamten Spektralbereich von 1500 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ ein SFG-Signal zu sehen, das bei 3650 cm⁻¹ ein deutliches Minimum hat. Von Dederichs [Ded00b] wird ein ähnlicher spektraler Verlauf gefunden. Da er mit dickeren Elektrolyten gearbeitet hat, zeigen die Spektren dort aufgrund der IR-Absorption keine SHG-Intensität zwischen 3200 cm⁻¹ und 3700 cm⁻¹. Wir haben auch die Potenzialabhängigkeit der Summenfrequenzintensität untersucht. Dabei wurden die Ergebnisse von Dederichs [Ded00b] reproduziert. Aus diesem Grund sollen die Ergebnisse nicht im Einzelnen dargestellt werden²².

Um auszuschließen, dass das Minimum bei 3650 cm⁻¹ in Abbildung 5.16 durch die Absorption des Elektrolyten verursacht wird, ist in der gleichen Abbildung zum Vergleich $Im(\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)})$ aufgetragen. Daraus geht hervor, dass die maximale Absorp-

²²Entsprechende Untersuchungen zur Potenzialabhängigkeit an Pt-Filmen sind gemacht worden und werden in Abschnitt 5.3.2 dargestellt

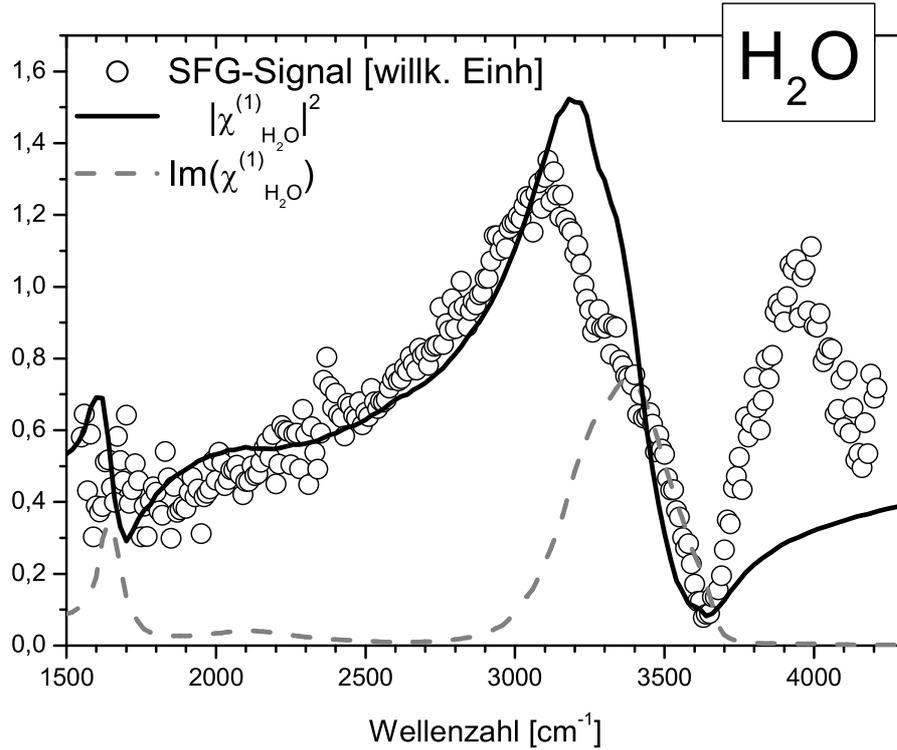


Abbildung 5.16: SFG-Spektrum von Pt(111) in 0,1 M HClO₄ mit H₂O als Lösungsmittel bei 50 mV/RHE (Kreise). Zum Vergleich: $|\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}(\omega_{\text{IR}})|^2$ und $\text{Im}(\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}(\omega_{\text{IR}}))$ (gestrichelte Linie). Das SFG-Spektrum wurde so skaliert, dass es gut mit $|\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}|^2$ verglichen werden kann

tion im Bereich um 3400 cm^{-1} vorliegt und bei 3650 cm^{-1} vergleichsweise gering ist. Es sind auch Rechnungen zur Transmission des Schichtsystems CaF₂-H₂O-Pt bzw. zum lokalen elektrischen Feld an der Pt-Oberfläche durchgeführt worden, die ausschließen, dass das Schichtsystem ein solches Minimum verursacht. Daraus folgt, dass die Suszeptibilität dieser Grenzfläche $|\chi_{\text{Grenz}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{Vis}})|$ für ω_{IR} im Bereich um 3650 cm^{-1} ein Minimum haben muss. Da Wasser in diesem Spektralbereich Schwingungsbanden hat, ist zu vermuten, dass das SFG-Signal von Wasserschwingungen an der Grenzfläche erzeugt wird. Aus diesem Grund soll der Einfluss solcher Schwingungen auf die Intensität des Summenfrequenzsignals diskutiert werden. Zu diesem Zweck kann ein einfaches Modell für $\chi^{(2)}$ herangezogen werden, das auf dem Millerschen Gesetz beruht (vgl. [She84] und Gleichung 3.3). Danach lässt sich die nichtlineare Suszeptibilität $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2)$ von Wasser als

$$|\chi_{ijk}^{(2)}(\omega = \omega_1 + \omega_2)| = \Delta_{ijk} |\chi_{\text{Wasser}}^{(1)}(\omega) \chi_{\text{Wasser}}^{(1)}(\omega_1) \chi_{\text{Wasser}}^{(1)}(\omega_2)| \quad (5.3)$$

schreiben. Angewendet auf den hier vorliegenden Fall der Summenfrequenzerzeu-

gung an Grenzflächen wird aus Gleichung 5.3

$$\begin{aligned} |\chi_{ijk,\text{grenz.}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{Vis}} + \omega_{\text{IR}})| \\ = \Delta_{ijk} |\chi_{\text{Wasser}}^{(1)}(\omega_{\text{IR}}) \chi_{\text{Wasser}}^{(1)}(\omega_{\text{SFG}}) \chi_{\text{Wasser}}^{(1)}(\omega_{\text{Vis}})|. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Nimmt man an, dass das SFG-Signal nur resonant mit ω_{IR} ist, kann man näherungsweise

$$|\chi_{ijk,\text{grenz.}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{Vis}} + \omega_{\text{IR}})| \propto |\chi_{\text{Wasser}}^{(1)}(\omega_{\text{IR}})| \quad (5.5)$$

schreiben. Zum Vergleich ist $|\chi_{\text{Wasser}}^{(1)}(\omega_{\text{IR}})|$ in Abbildung 5.16 aufgetragen. Sehr gut wiedergegeben wird das Minimum um 3650 cm^{-1} . Nicht reproduziert wird die Stärke des Anstiegs des SFG-Signals oberhalb von 3650 cm^{-1} .

Um die Annahme, dass es sich bei dieser breiten Resonanz um Wasserschwingungen handelt, zu prüfen, wurden analoge Experimente durchgeführt, bei denen D_2O statt H_2O als Lösungsmittel verwendet wurde. Dann sollten die entsprechenden OD-Schwingungen bei niedrigeren Frequenzen liegen. Eine solche Messung ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Es wird ein analoger spektraler Verlauf gefunden. Durch die Verwendung von D_2O liegt das Minimum jetzt bei ca. 2700 cm^{-1} . Vergleicht man den spektralen Verlauf der SFG-Intensität mit dem von $|\chi_{\text{D}_2\text{O}}^{(1)}|^2$, so ist das Minimum bei 2700 cm^{-1} auch hier konsistent mit der Annahme, dass das SFG-Spektrum durch die Elektrolytschwingungen an der Grenzfläche dominiert werden. Bei den Messungen ist das SFG-Signal im Bereich um 2500 cm^{-1} im Vergleich zu $|\chi_{\text{D}_2\text{O}}^{(1)}|$ relativ schwach. Dies lässt sich durch einen im Vergleich zu der Messung in Abbildung 5.17 dickeren Elektrolyten und damit stärkeren IR-Absorption im Elektrolyten (vgl. $\text{Im}(\chi_{\text{D}_2\text{O}}^{(1)})$ in Abbildung 5.17) erklären. Das SFG-Signal im Bereich um 3000 cm^{-1} ist gegenüber dem Signal unter 2300 cm^{-1} relativ stark.

Die Diskrepanz bei den Messungen mit D_2O bzw. Wasser zwischen $|\chi_{\text{D}_2\text{O},\text{Grenz.}}^{(2)}|$ und $|\chi_{\text{D}_2\text{O}}^{(1)}|$ bzw. $|\chi_{\text{H}_2\text{O},\text{Grenz.}}^{(2)}|$ und $|\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}|$ bezüglich der relativen Stärke kann verschiedene Ursachen haben. Gleichung 5.5 müsste entsprechend der Suszeptibilitäten für die Summenfrequenzabhängigkeit $\propto |\chi_{\text{D}_2\text{O}}^{(1)}(\omega_{\text{SFG}})|$ bzw. $\propto |\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}(\omega_{\text{SFG}})|$ aus Gleichung 5.4 erweitert werden. Das liefert aufgrund der Dispersion von Wasser einen mit der Frequenz ansteigenden Beitrag.

Es ist nicht klar, wie gut das Millersche Gesetz im Bereich von Resonanzen anwendbar ist. Es gibt keine Anhaltspunkte, ob unterschiedliche Beiträge (Schwingungen, elektronische Übergänge...) im gleichen Verhältnis zur linearen wie auch zur nichtlinearen Suszeptibilität beitragen.

Weiter wurde angenommen, dass man die *Grenzflächensuszeptibilität* durch die Suszeptibilitäten von Wasser im Volumen beschreiben kann. Dabei bleiben Effekte

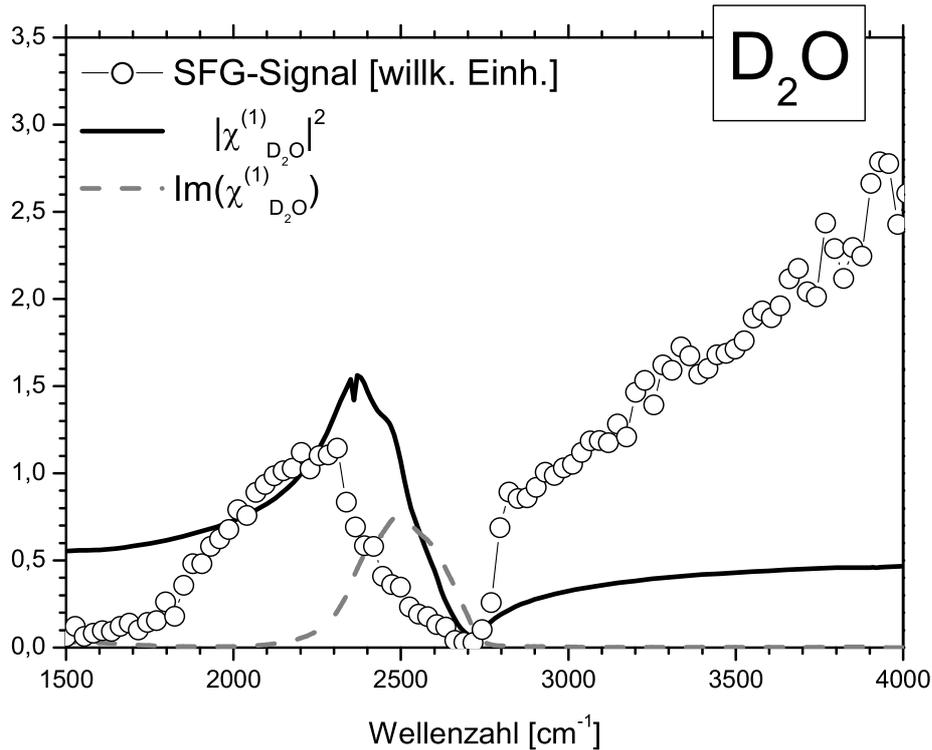


Abbildung 5.17: SFG-Spektrum von Pt(111) in 0,1 M HClO₄ in D₂O bei 50 mV/RHE (Kreise). Zum Vergleich: $|\chi_{\text{D}_2\text{O}}^{(1)}(\omega_{\text{IR}})|^2$ und $\text{Im}(\chi_{\text{D}_2\text{O}}^{(1)}(\omega_{\text{IR}}))$ (durchgezogene bzw. gestrichelte Linien). Das SFG-Spektrum wurde so skaliert, dass es gut mit $|\chi_{\text{D}_2\text{O}}^{(1)}|^2$ verglichen werden kann (vgl. auch Abbildung 5.16)

infolge der Wechselwirkung des Moleküls an der Grenzfläche mit der Pt-Oberfläche und anderen dort vorhandenen Adsorbaten unberücksichtigt. Ein solcher Einfluss kann sowohl bei ω_{IR} als auch bei ω_{SFG} vorliegen.

5.3.2 Wasserschwingungen auf Pt-Filmen

In dieser Arbeit wurden auch Wasserschwingungen an Pt-Filmen untersucht. Für die Messungen wurde ein 7 nm dicker Pt-Film benutzt, der auf einem Saphir(0001)-Substrat aufgedampft wurde. Um Effekte spezifischer Ionenadsorption auszuschließen und die Messungen mit den an den Einkristallen gewonnenen Spektren zu vergleichen, wurde ein perchlorsaure Elektrolyt verwendet²³. In Abbildung 5.18 sind SFG-Spektren dieser Proben bei unterschiedlichen Potenzialen dargestellt.

Wie in Abbildung 5.15 zeigen auch diese Spektren einen breiten resonanten Be-

²³Film und Elektrolyt waren dieselben wie bei der Untersuchung der CO-Adsorption in Abschnitt 5.3.2

reich. Das Minimum liegt bei 3650 cm^{-1} . Es kann ausgeschlossen werden, dass linear-optische Effekte des Schichtsystems Luft/ Al_2O_3 /Pt/Elektrolyt das Minimum verursachen. Wir führten Berechnungen durch (in Abschnitt 5.1.5 insbesondere Abbildung 5.7 dargestellt) die zeigen, dass um 3700 cm^{-1} die senkrechte Feldkomponente des elektrischen Feldes der Infrarotstrahlung $E_z(\omega_{\text{IR}})$ an der Probenoberfläche im Spektralbereich um 3700 cm^{-1} sogar *maximal* ist. Da in dieser Geometrie die IR-Absorption des Elektrolyten unbedeutend ist, wird nochmal bestätigt, dass dieses Minimum eine Eigenschaft der Grenzflächenzuseptibilität ist

Abbildung 5.18 zeigt, dass die an Pt-Filmen gemessene Intensität der Banden eine vergleichbare Abhängigkeit vom Elektrodenpotential haben, wie die an den Einkristallen gemessenen Spektren, nämlich eine abnehmende Intensität mit steigendem Potenzial (vgl. [Ded00b]). Um einen Vergleich der SFG-Spektren mit Wasserschwingungen zu ermöglichen, ist in Abbildung 5.18 a) auch $|\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}|^2$ aufgetragen. Wie bei den Messungen an den Einkristallen wird auch hier gefunden, dass sowohl das SFG-Spektrum als auch $|\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}|^2$ ein Minimum im Bereich zwischen 3600 und 3700 cm^{-1} haben. Das Minimum ist bei den SFG-Spektren um ca. 100 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben. Und auch bei diesen Spektren ist, wie bei den Messungen an Einkristallen, die Intensität oberhalb von 4000 cm^{-1} stark ansteigend.

5.4 Wasser- und CO-Schwingungen an Pt(111)-(2 × 2)-3CO

In den letzten Jahren sind schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur Struktur von Wasser (bzw. D_2O) an CO-bedeckten Pt-Oberflächen gemacht worden. Z.B. haben Kizhakevariam und Mitarbeiter [Kiz94] sowie Yoshimi und Mitarbeiter [Yos96] im UHV und in elektrochemischer Umgebung zusätzliche OD-Banden im Bereich zwischen 2600 cm^{-1} und 2750 cm^{-1} beobachtet. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass Untersuchungen zum Einfluss eines Adsorbats auf Wasserschwingungen an der Oberfläche auch mit SFG durchgeführt werden können.

Wenn mit SFG der Einfluss von absorbiertem CO auf Wasserschwingungen an der Grenzfläche untersucht werden soll, müssen Spektren einer CO-bedeckten mit Spektren einer CO-freien Oberfläche verglichen werden. Bezüglich der Abhängigkeit vom Elektrodenpotential sind entsprechende SFG-Messungen bereits von Derichs [Ded00b] durchgeführt worden. Bei diesen Messungen wurde CO zunächst aus dem Elektrolyten absorbiert. Anschließend wurde der Kristall auf das optische CaF_2 -Prisma abgesetzt. Diese Vorgehensweise hat den Nachteil, dass nach jedem Ab-

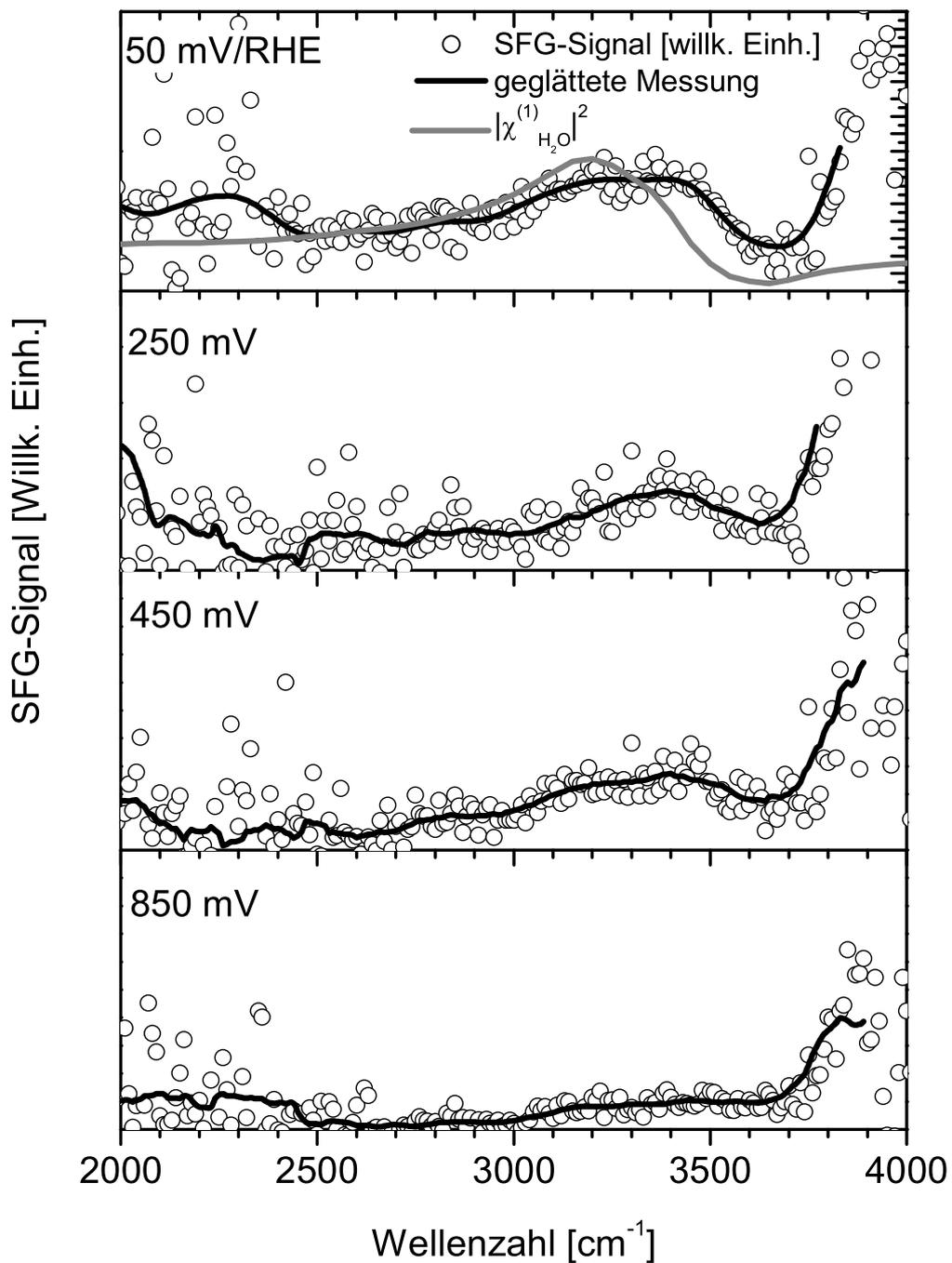


Abbildung 5.18: Wasserschwingungen an einem 7 nm dünnen Pt-Film auf Saphir(0001) in 0,04 M HClO₄. Die Spektren sind mit der Polarisationskombination p/s/S aufgenommen worden (p-pol IR, s-pol. 532 nm und s-pol. SFG). Zugunsten der Übersichtlichkeit ist auch eine geglättete Messkurve dargestellt. Das schlechte Signal-zu-Rauschverhältnis unterhalb von 2600 cm⁻¹ ist durch eine geringe Intensität der anregenden Strahlung bedingt

setzen der Dünnschichtelektrolyt i.A. eine unterschiedliche Dicke hat. Das beeinflusst sowohl die absoluten SFG-Intensitäten als auch den spektralen Verlauf im Bereich der resonanten IR-Absorption des Elektrolyten. Um Spektren miteinander quantitativ vergleichen zu können, sollte der Kristall zur CO-Adsorption nicht angehoben werden. Dazu wird der Kristall nach der Präparation im CO-freien Elektrolyten auf das CaF₂-Prisma abgesetzt. Anschließend werden SFG-Spektren nacheinander aufgenommen. Dann wird CO in den Elektrolyten eingelassen, das nach einiger Zeit in den Dünnschichtelektrolyten diffundiert und auf der Oberfläche absorbiert. Diese Vorgehensweise ermöglicht nicht nur einen Vergleich der SFG-Intensitäten. Da *während* der Adsorption SFG-Spektren aufgenommen werden, tragen sowohl CO-freie als auch CO-bedeckte Bereiche der Oberfläche gemeinsam zum SFG-Signal bei, deren Beiträge miteinander interferieren. Dadurch ist es prinzipiell möglich, auch Informationen über die relative Phase der Polarisation bei der Summenfrequenz $P_{\text{Grenz.}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}})$ *zwischen* den unterschiedlichen Bereichen der Oberfläche zu bekommen. In Abbildung 5.19 ist das Ergebnis einer solchen Messreihe dargestellt. Das unterste Spektrum ist im CO-freien Elektrolyten gemessen worden. Es zeigt im Bereich zwischen 3100 cm⁻¹ und 3700 cm⁻¹ die für einen dickeren Dünnschichtelektrolyten (1,5-2 μm) charakteristische Absorption der anregenden Infrarotstrahlung. Der spektrale Verlauf ist den von Dederichs und Mitarbeitern [Ded00b] aufgenommen Spektren sehr ähnlich. Anschließend wurde CO in den Elektrolyten eingelassen und weitere SFG-Spektren aufgenommen. Nach ca. 3 Stunden (oberstes Spektrum) ändern sich die Spektren nicht mehr. Es sind die für CO auf dreifach koordinierten Lochplätzen und Spitzenplätzen charakteristischen Schwingungsbanden bei 1780 cm⁻¹ bzw. 2075 cm⁻¹ zu sehen. Die Abbildung zeigt auch, dass im gesamten Bereich der Wasserschwingungen (2300 bis 4000 cm⁻¹) die Spektren der vollständig mit CO bedeckten Oberfläche die gleichen SFG-Intensitäten und den gleichen spektralen Verlauf zeigen wie die der CO-freien Oberfläche (im Bereich von 3100 bis 3700 cm⁻¹ kann aufgrund der Absorption des Elektrolyten keine Aussage gemacht werden). Aber *während* der Adsorption sinkt die Intensität um 20 bis 30 % ab. Das deutet darauf hin, dass zwar der Betrag der Polarisation, $|P_{\text{Grenz.}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}})|$, bei CO-freien wie auch bei CO-bedeckten Bereichen identisch ist, die relative Phase muss aber unterschiedlich sein. Das könnte z.B ein Hinweis auf eine Änderung eines elektronischen Übergangs im Bereich der Grenzfläche (im Platin oder im Adsorbat) sein, wodurch sich die Phase von $P_{\text{Grenz.}}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}})$ ändert. Es könnte auch ein Hinweis auf eine geänderte Ausrichtung der Wassermoleküle sein, was bei nichtlinear-optischen Prozessen zweiter Ordnung ebenfalls zu einer Änderung der Phase führt.

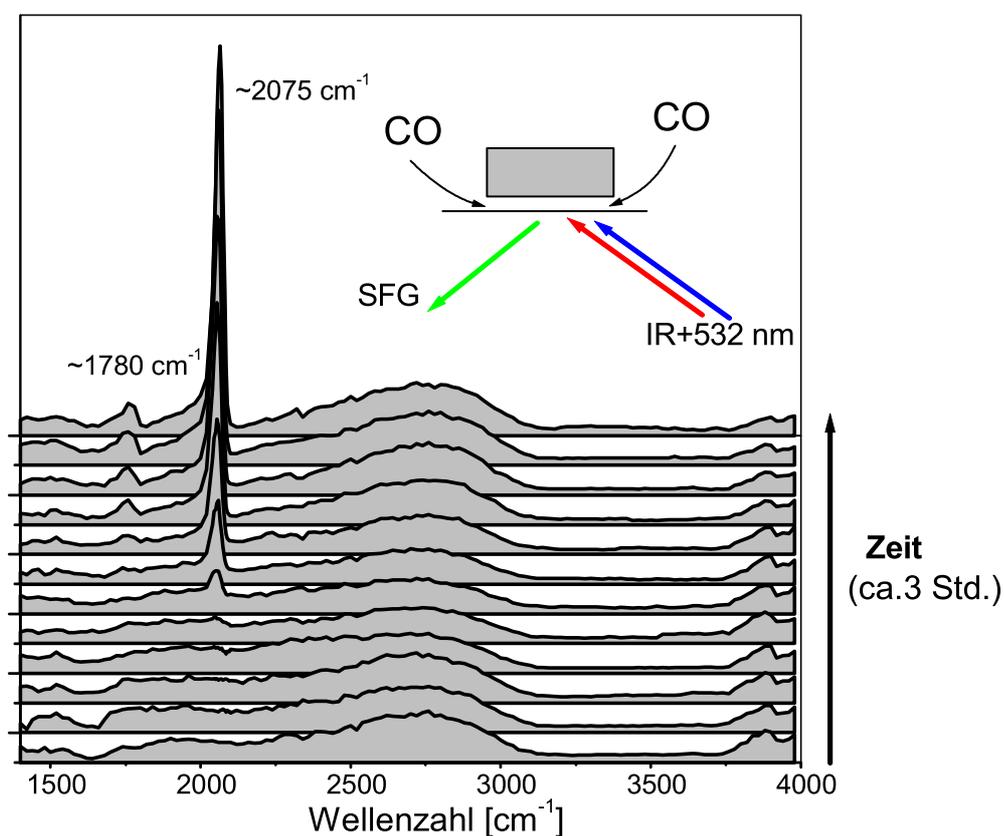


Abbildung 5.19: CO-Schwingungen (1780 cm^{-1} und 2075 cm^{-1}) zusammen mit OH-Streckschwingungen auf Pt(111) in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei 50 mV vor (unterstes Spektrum) und während der Adsorption von CO auf die Oberfläche. Die "Lücke" zwischen 3100 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} wird durch die starke IR-Absorption des vergleichsweise dicken Elektrolyten verursacht. Das CO diffundiert in den Dünnschichtelektrolyten zwischen Pt-Kristall und CaF_2 -Prisma

5.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Motivation dieses Teils der Arbeit war, Reaktionen mit höherem Stoffumsatz an Pt-Elektrolyt-Grenzflächen untersuchen zu können. Für solche Untersuchungen mussten zunächst Probleme experimenteller Natur gelöst werden. In der herkömmlichen Konfiguration (hier als Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration bezeichnet) wird mit einem massiven Pt-Kristall gearbeitet, der im Elektrolyten auf ein optisches CaF_2 -Prisma abgesetzt wird. Zwischen Pt-Kristall und CaF_2 -Prisma bildet sich ein unter $3\ \mu\text{m}$ dünner Elektrolyt aus. Wenn an der Grenzfläche Reaktionen ablaufen, kommt es dadurch in diesem dünnen Elektrolyten zur Verarmung bzw. zur Anreicherung der Edukte bzw. Produkte.

In dieser Konfiguration wird der anregende Infrarotstrahl durch den Elektrolyten geführt. Das führt zudem zu einer Absorption der IR-Strahlung (aus diesem Grund muss der Elektrolyt möglichst dünn sein). Besonders im Bereich der Wasserschwingungen verursacht ein nur $2\ \mu\text{m}$ dünner Elektrolyt eine nahezu vollständige Absorption von Strahlung zwischen 3200 und $3700\ \text{cm}^{-1}$. Das erschwert die Untersuchung von Elektrolytschwingungen an der Grenzfläche in diesem Spektralbereich erheblich.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten beide Probleme gelöst werden. Es wurde eine Methode entwickelt, die $5\text{-}7\ \text{nm}$ dicke Pt-Filme auf Saphirsubstraten verwendet. Sie wird deswegen hier als Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration bezeichnet. Die anregende Infrarotstrahlung wird dabei *durch* das Substrat und den Film geführt. Dadurch wird eine Beeinträchtigung der Messung aufgrund der IR-Absorption des Elektrolyten vermieden. Bei Verwendung von Dünnschichtelektroden und Anregung in Transmission kann der Elektrolyt beliebig dick sein, so dass es kaum Verarmung von Reaktionspartnern gibt. Für die neue Konfiguration wurde eine elektrochemische Zelle entwickelt, bei der alle Strahlen relativ einfach zu justieren sind, die leicht zu handhaben ist und das Arbeiten mit hoher Reinheit ermöglicht.

Die Pt-Filme konnten so aufgebracht und nachbehandelt werden, dass die Oberflächen sauber wurden und große Anteile an Pt(111)-orientierten Bereichen aufwiesen. In Abschnitt 5.1.6 wurde ein Präparationsverfahren beschrieben, mit dem es auch möglich sein sollte, einkristalline Pt-Filme mit (111)- bzw. (110)-Orientierung in elektrochemischer Umgebung zu untersuchen.

In der neuen wie auch in der alten Konfiguration wurde die Adsorption von CO-Molekülen untersucht. Während in der alten Konfiguration CO aufgrund seiner Oxidation und damit Verarmung in dem dünnen Elektrolyten nur bei Potenzialen

unterhalb 500-600 mV/RHE untersucht werden konnte, lässt sich in der neuen Anordnung adsorbiertes CO noch bei einem Potenzial von 800 mV nachweisen.

Alle in dieser Arbeit dargestellten SFG-Untersuchungen sind mit dem von Kuß modifizierten und insbesondere schnelleren Aufbau durchgeführt worden [Kuß01]. Damit waren wir in der Lage, in der Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration die Dipol-Dipol-Kopplung *während* des Phasenübergangs von der (2×2) -3CO- zur $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ R23,4°-13CO-Struktur zu untersuchen. Aufgrund der Kopplung *zwischen* Domänen mit unterschiedlicher Adsorbatstruktur kommt es im SFG-Spektrum während des Phasenübergangs zu einer starken Intensitätsüberhöhung der CO-Streckschwingungsbande für CO auf Spitzenplätzen.

Anhand unserer Messungen an der reinen Oberfläche konnte gezeigt werden, dass an der Pt-Oberfläche Wasserschwingungen zu beobachten sind. Insbesondere die Messungen in der Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration erlaubten die breite Struktur zwischen 2500 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} als OH-Schwingungen an der Grenzfläche zu identifizieren. Die SFG-Intensität dieser Bande ist potenzialabhängig. Im Bereich von 50 bis 800 mV/RHE sinkt die Intensität mit steigenden Potenzialen²⁴.

Die Wasserbanden weisen eine stark asymmetrische Linienform mit einem Minimum bei $3600\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$ auf. Es gibt SFG-Untersuchungen von wässrigen Lösungen an verschiedensten Grenzflächen [Do94, Bal99, Do93, Du94, Bal98, Rad97], aber alle mit SFG gemessenen Wasserschwingungen weisen die gleiche Asymmetrie auf. Sowohl die asymmetrische Linienform als auch das Minimum im Bereich zwischen 3600 und 3700 cm^{-1} wird auch vom Betragsquadrat der linearen Suszeptibilität von Volumenwasser $|\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}|^2$ (bzw. $|\chi_{\text{D}_2\text{O}}^{(1)}|^2$ bei Verwendung von D_2O) wiedergegeben. Beim Vergleich der relativen Intensität zeigen alle SFG-Spektren im Bereich um 4000 cm^{-1} im Vergleich zum Bereich unter 3500 cm^{-1} mehr Intensität (bzw. bei D_2O 3000 cm^{-1} verglichen mit 2400 cm^{-1}). Sowohl die Spektren der Einkristallgrenzfläche als der Pt-Filme besitzen ein Minimum, das gegenüber dem Minimum von $|\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}|^2$ um ca. 100 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben ist. Hirota und Mitarbeiter [Hir96] haben mit IRAS Wasserschwingungen auf Pt(111) untersucht. Sie finden zusätzlich zu den Schwingungen von Volumenwasser (um 3400 cm^{-1}) eine breite Resonanz um 3700 cm^{-1} , die die gleiche Potenzialabhängigkeit wie die in unseren SFG-Spektren beobachtete Wasserbande zeigt. Sie wird in der Arbeit von Hirota und Mitarbeitern [Hir96] mit O-H-Schwingungen von Wassermolekülen an der Grenzfläche in Verbindung gebracht, bei denen der Wasserstoff nicht brückenge-

²⁴Die Potenzialabhängigkeit der SFG-Intensität dieser Bande wurde bereits von Dederichs [Ded00b] an Einkristallen gefunden

bunden, sondern zum Pt gebunden ist. Eine solche zusätzliche Bande könnte sowohl die hohe Intensität in den SFG-Spektren im Bereich um 4000 cm^{-1} als auch eine Verschiebung des Minimum von $|\chi_{\text{H}_2\text{O},\text{Grenz.}}^{(2)}|^2$ gegenüber dem Minimum von $|\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}|^2$ zu höheren Frequenzen erklären.

Es ist nicht nur die Struktur von Wasser an der reinen Elektrodenoberfläche interessant, sondern auch der Einfluss von Adsorbaten auf die Struktur von Wasser.

In Abschnitt 5.4 konnte gezeigt werden, dass es auch mit Einkristallen möglich ist, den Einfluss des Adsorbates (in diesem Fall CO) auf die Wasserbande zu untersuchen. Aufgrund des Verfahrens, bei dem CO in den Dünnschichtelektrolyten diffundiert, können durch Interferenz des SFG-Signals von bedeckten mit adsorbatfreien Bereichen auch Aussagen über die Phase der Polarisation bei der Summenfrequenz gemacht werden.

Mit der hier vorgestellten Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration besteht jetzt die Möglichkeit, reaktive Prozesse an Pt-Elektroden mit SFG zu untersuchen. In dieser Konfiguration kann z.B. die Konzentration von Reaktionspartnern oder sogar der Elektrolyt selber *während* der SFG-Messungen verändert werden.

Im Potentialbereich der Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung entstehen an der Arbeitselektrode Bläschen. In der Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration führt das zu einer Verdrängung des Elektrolyten. Mit den Dünnschicht-Elektroden kann aber auch noch bei Potenzialen gemessen werden, bei denen (in geringem Maße) Wasserstoff oder Sauerstoff entwickelt wird. Es können aber auch Reaktionen untersucht werden, bei denen Gase frei werden. Solche Untersuchungen sollten in Zukunft auch auf Pt-Filmen mit definierten (111)- und (110)-Orientierungen möglich sein.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt Untersuchungen von GaAs(001), Silizium(111) und Platin-Elektrolyt-Grenzflächen die wir mit Dreiwellen-Spektroskopie durchgeführten. Bei den Untersuchungen wurden an drei recht unterschiedlichen Systemen zahlreiche Ergebnisse gewonnen:

Bei unseren Untersuchungen an **GaAs(001)** standen die nichtlinear-optischen Eigenschaften des Volumens im Vordergrund. Es wurden sowohl die absoluten Größen, als auch die Dispersion des (einzigen unabhängigen) Elements $\chi_{xyz}^{(2)}$ des nichtlinear-optischen Suszeptibilitätstensors zweiter Ordnung mit der Erzeugung der zweiten Harmonischen im Spektralbereich der SHG-Photonenergie von 1,8 bis 5 eV bestimmt. Durch Vergleich mit Interbandübergängen an kritischen Punkten von GaAs konnten wir die Übergänge E_1 und $E_1 + \Delta_1$ als Zweiphotonen-Resonanzen (lokale Maxima) im Spektrum von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ identifizieren. Der E'_0 -Übergang führt zu einer Schulter im Spektrum. Wir haben unsere Messungen mit Rechnungen [Hug96, Ado98] verglichen, die gemäß aktueller Theorien durchgeführt wurden. Es zeigte sich, dass diese Rechnungen in der Lage sind, die absoluten Werte von $\chi_{xyz}^{(2)}$ bis auf einen Faktor von ungefähr zwei zu beschreiben [Hug96, Ado98] und dass die Dispersion recht gut mit den berechneten Werten von Hughes und Sipe [Hug96] übereinstimmt. Diese Rechnungen sagen auch voraus, dass die E'_0 -Übergänge negativ zum Imaginärteil von $\chi_{xyz}^{(2)}$ beitragen. Dies erklärt die Schulter im Spektrum von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$.

Bei unseren SHG-Untersuchungen an **Si(111)-Grenzflächen** wurden die ideale Si(111)(1×1)H-Oberfläche, die oxidierende Si(111)(1×1)H-Oberfläche und (unterschiedlich) oxidierte Si(111)-Grenzflächen untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Beiträge von der Grenzfläche in unseren SHG-Spektren dominant sind und die vieldiskutierten Quadrupol-Volumenelemente

nur eine untergeordnete Rolle spielen. Da diese Quadrupolelemente Eigenschaften des Volumens beschreiben, können dessen Beiträge auch für andere Silizium-Proben unabhängig von der Oberflächenorientierung abgeschätzt werden.

Die p/S-SHG-Spektren der Si(111)(1×1)H-Oberfläche zeigen eine Resonanz bei 3,5 eV, die gegenüber dem Volumenwert der Energie des E'_0/E_1 -Übergangs stark blauverschoben ist. Diese Resonanz ordnen wir den Si-Si-Bindungen in der obersten Bilage zu. Die Blauverschiebung führen wir auf die Kontraktion dieser Bindungen zurück.

Das p/P-SHG-Spektrum zeigt eine Resonanz, die genau bei dem Volumenwert der Energie des E'_0/E_1 -Übergangs (3,37 eV) liegt. Diese Resonanz kann zwei Ursachen haben: Entweder wird sie durch die senkrechten Si-Si-Bindungen in der Nähe der Grenzfläche verursacht, oder die zweite Harmonische entsteht im Volumen nahe der Grenzfläche (wenige Atomlagen). Dieser Beitrag ist dann im starken "Sprung" der senkrechten Komponente des elektrischen Feldes an der Grenzfläche begründet.

Aufgrund der einfachen Struktur der Si(111)(1×1)H-Oberfläche, ist diese Oberfläche auch ein ideales System, um die Oxidation zu untersuchen. Es ist seit langem bekannt, dass bei der Oxidation zuerst die Si-Si-Bindungen in der obersten Bilage oxidiert werden [Iba82b]. Die dadurch entstehenden Si-O-Si-Gruppen verschieben die Si-Atome in der Umgebung. Wir haben die Oxidation der Si(111)(1×1)H-Oberfläche zeitaufgelöst untersucht und konnten dabei zeigen, dass das Oxidieren und das Verschieben von Si-Si-Bindungen mit SHG beobachtet werden kann: Die Oxidation von Bindungen in einer Silizium-Bilage führt zur Abschwächung der im p/S-Spektrum beobachteten Resonanz bei 3,5 eV. Das dadurch bedingte Hochbiegen der verbleibenden Si-Si-Bindungen führt zum Entstehen einer Resonanz bei 3,52 eV im p/P- und s/P-Spektrum. Diese Erkenntnisse konnten wir bei unseren Untersuchungen an unterschiedlich oxidierten Proben anwenden. Wir fanden, dass thermisch oxidierte Si(111)-Grenzflächen im Vergleich zu natürlich oxidierten Si(111)-Oberflächen sehr viele "hochgebogene" Si-Si-Bindungen existieren.

Die in dieser Arbeit im Spektralbereich der SHG-Photonenenergie von 2,5 bis 5 eV gewonnenen Spektren wurden in absoluten Werten des nichtlinearen Reflexionskoeffizienten bestimmt. Damit konnten wir sowohl die absoluten Werte, als auch die Dispersion unserer Reflexionskoeffizienten mit der neuesten Rechnungen [Mej02] vergleichen. Wir haben gefunden, dass die Rechnungen sowohl die Dispersion recht gut wiedergeben, als auch deren Abweichung von den absoluten Werten geringer als eine Größenordnung ist.

Bisher wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen an der **Pt-Elektro-**

lyt-Grenzfläche hauptsächlich in einer "Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration" durchgeführt. Diese Konfiguration hat sowohl den Nachteil, dass die anregende IR-Strahlung (besonders im Bereich der Volumenschwingungen des Elektrolyten) stark absorbiert wird, als auch durch die Verwendung eines dünnen Elektrolyten das Problem, dass es in diesem dünnen Elektrolyten zu einer Verarmung von Reaktionspartnern kommt.

Motivation unserer Untersuchungen an Pt-Elektrolyt-Grenzflächen war, sowohl reaktive Prozesse an der Oberfläche mit hohem Stoffumsatz untersuchen zu können, als auch Schwingungen an der Grenzfläche messen zu können, die im Spektralbereich der Volumenschwingungen des Elektrolyten liegen.

Um die Diffusionsbegrenzung und die IR-Absorption der herkömmlichen "Dünnschicht-Elektrolyt-Konfiguration" auszuschalten, entwickelten wir eine Methode, die mit 5 bis 7 nm dünnen Pt-Filmen arbeitet, die auf Saphir aufgebracht werden. Die Anregung mit dem IR-Strahl erfolgt *durch* den Pt-Film. Hierzu entwickelten wir eine elektrochemische Zelle, die einfach zu handhaben ist, bei der die Strahlen leicht zu justieren sind und die sauberes Arbeiten ermöglicht. Mit Zyklovoltametrie wurde gezeigt, dass die Pt-Oberflächen bereits sehr sauber sind und einen großen Anteil an (111)-Facetten enthalten.

Es wurden in der neuen "Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration", wie auch in der herkömmlichen Geometrie mit Pt(111)-Einkristallen gezeigt, dass an der reinen Pt-Oberfläche (potentialabhängige) Schwingungen des Wassers an der Grenzfläche beobachtet werden können.

In der herkömmlichen Geometrie wurde auf Pt(111) der Phasenübergang von der (2×2) -3CO- zur $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ R23,4°-13CO-Adsorbatstruktur untersucht. Es ist deutlich eine Dipol-Dipol-Kopplung *zwischen* Bereichen unterschiedlicher Adsorbatstruktur zu beobachten. Diese Kopplung führt z.B. dazu, dass es *während* des Phasenübergangs zu einer Intensitätsüberhöhung der CO-Streckschwingungsbande von einfach gebundenem CO mit Platin im SFG-Spektrum kommt. In der neuen Konfiguration wurde das CO auf Pt-Filme untersucht und gezeigt, dass die Oberfläche noch bis zum Potential maximaler Oxidationsrate von CO zu CO₂ (bei ca. 800 mV/RHE) mit CO bedeckt ist. Durch die von uns entwickelte "Dünnschicht-Elektroden-Konfiguration" ist es jetzt möglich, auch andere Systeme zu untersuchen, bei denen Reaktionen mit größerem Stoffumsatz stattfinden. Denkbar wäre z.B. die Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung oder Oxidation von z.B. Kohlenwasserstoffen. Mit dieser Konfiguration ist es jetzt auch möglich, Konzentrationen von Atomen oder Molekülen zu kontrollieren und während der Messung zu variieren.

Anhang A

Normierung der SFG-Messungen mit einer ZnS-Probe

Um SFG-Spektren unabhängig von spektralen Eigenschaften und zeitlichen Fluktuationen des Lasersystems messen zu können, müssen sie normiert werden. Es ist daher erforderlich, Spektren mit dem SFG-Signal einer Referenzprobe zu normieren¹. Zu diesem Zweck benutzen wir eine 3 mm dicke Platte aus polykristallinem ZnS. Durch die Verwendung von polykristallinem Material wird ein über viele Kristallite gemitteltes SFG-Signal gemessen. Dadurch treten Oszillationen mit der Lichtfrequenz, die sog. Maker-Oszillationen², nicht auf.

Allgemein wird angenommen, dass das SFG-Signal polykristalliner Proben nur schwach frequenzabhängig ist.

Da die Frequenzabhängigkeit des SFG-Signals von entscheidender Bedeutung für die Normierung ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit das SFG-Signal der ZnS-Referenzprobe näher untersucht.

Unter gewissen experimentellen Voraussetzungen kann für einige spektrale Bereiche diese Effizienz gemessen werden. Und mit relativ einfachen Annahmen über die statistische Verteilung der Größe und der Orientierung der Kristallite kann diese Effizienz auch berechnet werden. Durch Vergleich mit dem Experiment können noch fehlende Parameter angepasst und damit eine Normierungsfunktion für den gesamten verwendeten Spektralbereich angegeben werden.

¹Dies hat den Vorteil, dass nicht nur spektrale und temporale Energievariationen des Infrarotstrahls, sondern auch der Einfluss variierender Parameter wie Pulslänge, Strahlprofil und auch räumlicher Überlapp der Strahlen herausnormiert werden

²Vgl. auch Gleichung A.2 oder Gleichung 3.4 für Quarz

Berechnung der spektralen Effizienz der ZnS-Referenzprobe

Da für die Normierung nur *relative* Größen interessant sind, bleiben bei der Berechnung konstante Faktoren unberücksichtigt

Unter der Voraussetzung, dass die Orientierung der Kristallite bezüglich der Strahlen einer Gleichverteilung genügen, trägt jeder Kristallit unabhängig zum elektrischen Feld der Summenfrequenz bei und die relativen Phasen der Feldbeiträge aller Kristallite sind auch gleichverteilt. Dann trägt jeder Kristallit auch unabhängig zur Intensität bei. Zur Intensität aller Beiträge I_{gesamt} kommt man durch Aufsummieren der Einzelintensitäten I_i ³

$$I_{\text{Gesamt,SFG}} = \sum_i I_{i,\text{SFG}} \quad (\text{A.1})$$

Damit braucht zur Berechnung der Intensität nur die statistische Verteilung dieser Einzelintensitäten I_i berechnet werden. Man errechnet leicht für die Intensität des SFG-Signals bei Durchgang durch einen Kristallit mit der Länge L :

$$I_i \propto (\chi_{\text{eff}}^{(2)})^2 I_{532\text{ nm}} I_{\text{IR}} \frac{\sin^2 \frac{1}{2} \Delta k L}{(\Delta k)^2} \quad (\text{A.2})$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta k &= k_{\text{SFG}} - k_{532\text{ nm}} - k_{\text{IR}} \\ &= \frac{1}{c} (\omega_{\text{SFG}} n_{\text{SFG}} - \omega_{532\text{ nm}} n_{532\text{ nm}} - \omega_{\text{IR}} n_{\text{IR}}) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

n ist dabei der Brechungsindex von ZnS für die entsprechende Frequenz. Er ist zum Beispiel in [Cry] ermittelt worden. Die effektive nichtlineare Suszeptibilität $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ ist von der Polarisation der Strahlen und der Orientierung der Kristallite abhängig. Bei fester Polarisation, statistischer Orientierung und der Annahme, dass die Länge L_i durch den Kristallit i statistisch unabhängig von den anderen Kristalliten ist, ergibt sich aus Mittelung über alle Orientierungen ein konstanter Faktor. Nimmt man an, dass $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ nur schwach frequenzabhängig ist, so kann diese Abhängigkeit zunächst vernachlässigt werden. Da im allgemeinen die Oberflächen der Kristallite, durch die der Strahl ein- und austritt, nicht parallel sind, ist L von x und y abhängig (siehe

³Dies gilt nur, wenn die einzelnen Beiträge ungehindert in den Aussenraum gelangen. Bei Absorption der SFG-Strahlung müssen die Beiträge entsprechend korrigiert werden. Dann gilt statt Gleichung A.1 $I_{\text{Gesamt}} = \sum_i T_i I_i$ mit der Transmission T_i für den jeweiligen Kristallit in den Aussenraum (siehe unten)

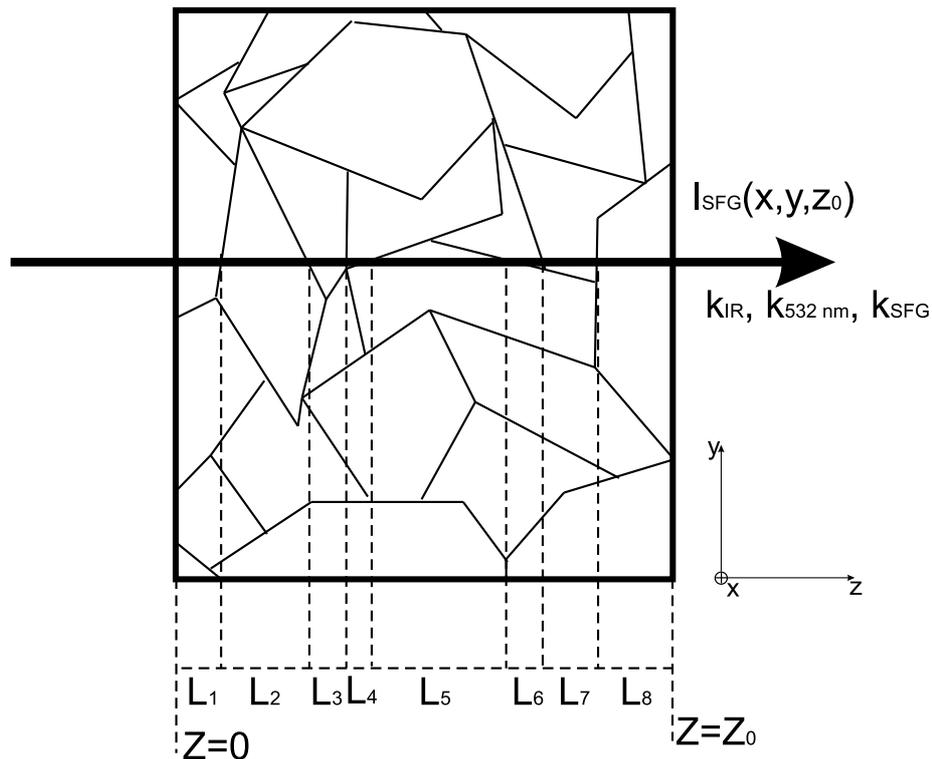


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der Summenfrequenzerzeugung in polykristallinem ZnS. Dargestellt sind das verwendete Koordinatensystem, Strahlrichtung und eine mögliche Anordnung der Kristallite (übertrieben groß dargestellt)

Abbildung A.1). L ist dann die Länge, die die Strahlen innerhalb eines Kristalls bei $x = x_0$, $y = y_0$ in z -Richtung zurücklegt. Die mittlere Intensität ist dann

$$\langle I_{\text{SFG}} \rangle = \langle I_{532\text{ nm}} I_{\text{IR}} \frac{\sin^2 1/2 \Delta k L}{(\Delta k)^2} \rangle. \quad (\text{A.4})$$

Sind die Intensitäten im Volumen der einzelnen Kristallite räumlich konstant, braucht deren Frequenzabhängigkeit bei der Mittelung nicht berücksichtigt werden.

Um die mittlere Intensität $\langle I_{\text{SFG}} \rangle$ ausrechnen zu können, also $\langle \frac{\sin^2 1/2 \Delta k L}{(\Delta k)^2} \rangle$, muss mehr über die statistische Verteilung von L bekannt sein. Hierzu liegen zwar keine Untersuchungen vor, durch einige allgemeine Annahmen lässt sich aber schon ein gutes Ergebnis erzielen.

An dem zweidimensionalen Schnitt durch die Kristallite in Abbildung A.1 kann man erkennen, dass der Strahl teilweise durch die Mitte, teilweise durch Randbereiche geht. Nimmt man an, dass die statistische Verteilung der Größe der Kristallite kein ausgeprägtes Maximum hat, muß die Verteilung von L bei $L = 0$ ein Maximum haben und monoton abfallen. Da die Kristalle auch nicht beliebig groß sein können,

fällt die Funktion auf Null ab. Wenn L im betrachteten Spektralbereich groß gegen $1/\Delta k$ ist, ist das mittlere Signal aufgrund seiner sinusartigen Abhängigkeit von L kaum durch die Art der Verteilung bestimmt. Eine realistische und einfache Verteilung, bei der das Problem analytisch gelöst werden kann, ist die Dreiecksverteilung:

$$P(L) \propto \begin{cases} \frac{L_{\text{Max}}-L}{L} & \text{für } 0 < L < L_{\text{Max}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Damit kann die mittlere Intensität eines Kristallits zu

$$I_{\text{SFG}} \propto \frac{L_{\text{Max}}^2 \Delta k^2 + 4 \cos^2(\frac{1}{2} L_{\text{Max}} \Delta k) - 4}{4 L_{\text{Max}} \Delta k^4} I_{532 \text{ nm}} I_{\text{IR}} \quad (\text{A.6})$$

berechnet werden.

Wenn das SFG-Signal vollständig in den Aussenraum transmittiert, stellt Gleichung A.6 die spektrale Abhängigkeit des SFG-Signals der ganzen Probe dar. ZnS absorbiert aber Strahlung im Bereich über 25000 cm^{-1} . Dies führt zu einer Beeinflussung des SFG-Signals bei Anregung mit IR-Strahlung über 6000 cm^{-1} .

Korrekturen aufgrund der Absorption der SFG-Strahlung

Um die Absorption in ZnS entsprechend korrigieren zu können, wurde die Transmission der ZnS-Referenzprobe gemessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung A.2 dargestellt. Auf der oberen Achse ist zur Orientierung die bei SFG-Anregung mit 532 nm zugehörige Anregungsfrequenz der IR-Strahlung aufgetragen. Anhand der Brechungsindizes von ZnS aus [Cry] können die Reflexionsverluste der Oberflächen berechnet werden. So kann der Absorptionskoeffizient α gemäß $I(z = z_0) = I(z = 0) \exp(-\alpha Z_0)$ berechnet werden. Mit der Transmission $T(\omega_{\text{SFG}})$ der ZnS-Luft-Grenzfläche und dem Absorptionskoeffizienten α kann für Gleichung A.6 eine Korrekturfunktion gemäß

$$\frac{I_{\text{Korr,SFG}}}{I_{\text{SFG}}} = T(\omega_{\text{SFG}}) \int_{z=0}^{z_0} e^{-\alpha(\omega_{\text{SFG}})(z-z_0)} dz \quad (\text{A.7})$$

berechnet werden. Diese Korrektur ist in Abbildung A.2 (obere Kurve) dargestellt. Zusammen mit dieser Korrektur und Gleichung A.6 kann das SFG-Signal abhängig von L_{Max} berechnet werden. In Abbildung A.3 ist die so berechnete und auf die Zahl der Kristallite normierte spektrale Abhängigkeit des SFG-Signals dargestellt.

Ein realistischer Wert für L_{Max} kann durch Messung der SFG-Effizienz gefunden werden.

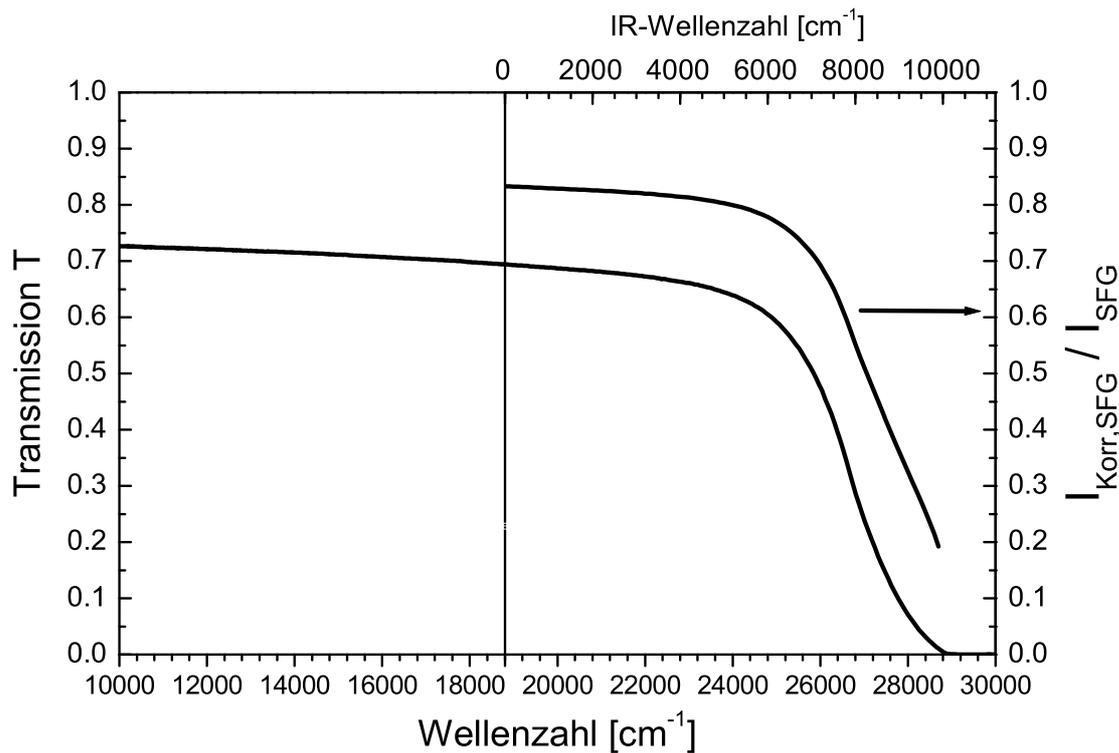


Abbildung A.2: Messung der Transmission des verwendeten ZnS-Plättchens in Abhängigkeit von der Frequenz und der entsprechenden IR-Frequenz und die hieraus resultierende Korrektur zum Volumen SFG-Signal unter Berücksichtigung der Reflexionsverluste durch die Oberflächen

Messung der Effizienz der Referenzprobe

Wenn einer der beiden anregenden Strahlen räumlich und zeitlich groß gegenüber dem Anderen ist, gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Energie des SFG-Pulses und der Energie des räumlich kleineren Pulses. Dann lässt sich die Effizienz relativ einfach messen.

Diese Abhängigkeit lässt sich an Gleichung A.6 zeigen. Man kann für die Intensität am Ende der Probe am Ort x, y, z_0

$$I_{\text{SFG}}(x, y, z = z_0, t) = \text{Effizienz}(\omega) I_{532\text{ nm}}(x, y, z = z_0, t) I_{\text{IR}}(x, y, z = z_0, t) \quad (\text{A.8})$$

schreiben.⁴

Da das SFG-Signal mit Photomultipliern gemessen wird, ist ein Übergang von der Intensität I zur Pulsenergie E sinnvoll. Durch zeitliche und räumliche Integration

⁴Bei Mittelung über genügend viele Kristallite ist die Effizienz unabhängig von x und y

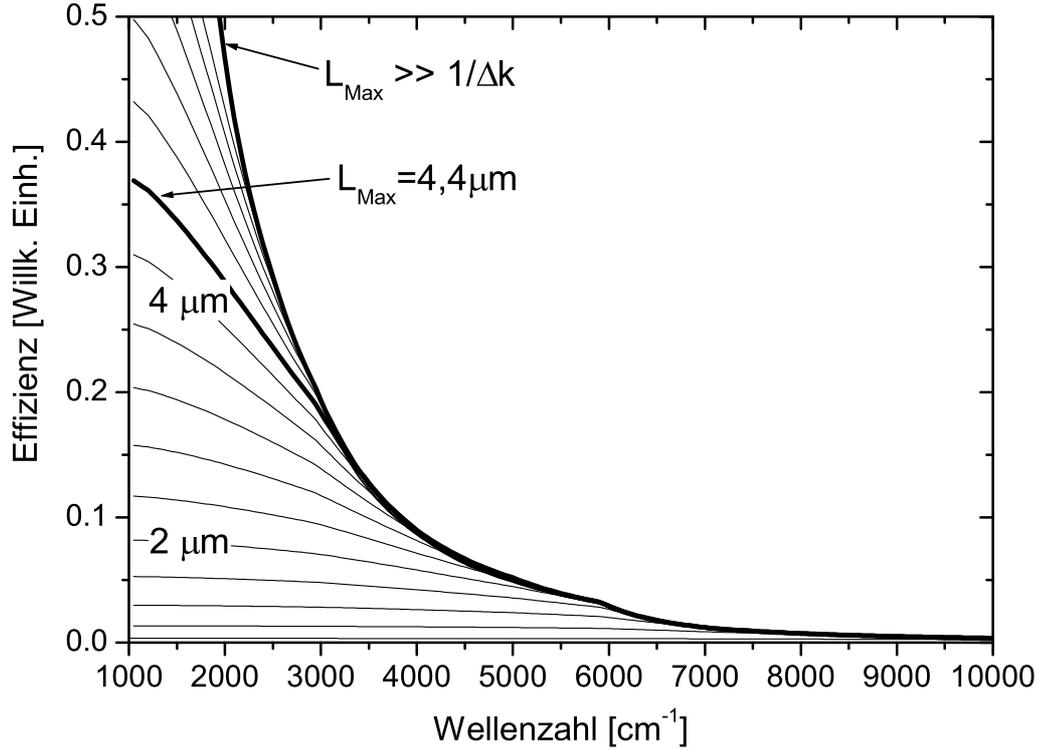


Abbildung A.3: Aus den Brechungsindizes von ZnS berechnete, auf die Zahl der Kristallite normierte und auf die Absorption korrigierte Effizienz der Referenzprobe in Abhängigkeit von L_{Max} (in $0,6 \mu\text{m}$ Abständen). Dicker dargestellt sind die Kurven für $L_{\text{Max}} = 4,4 \mu\text{m}$ (wird in Abbildung A.5 dargestellt), und für ein im Vergleich zu $1/\Delta k$ großes L_{Max}

über den Puls erhält man:⁵

$$E_{\text{SFG}} \propto \iiint_{txy} \text{Effizienz}(\omega) I_{532\text{nm}}(x, y, z = z_0, t) I_{\text{IR}}(x, y, z = z_0, t) dt dx dy \quad (\text{A.9})$$

Ist der Durchmesser des grünen Pumpstrahls groß gegenüber dem des Infrarotstrahls, so kann in guter Näherung die Intensität des Ersteren als konstant für den relevanten räumlichen Bereich angenommen und vor das Ortsintegral gezogen werden⁶. Berücksichtigt man noch, dass die Pulslänge des grünen Strahls größer ist als die des infraroten Strahls [Kuß01], so kann die Intensität des grünen Strahls auch vor die zeitliche Integration gezogen werden. Die Energie des SFG-Pulses kann damit

⁵Um zur Intensität zu kommen, muss unter Berücksichtigung der entsprechenden statistischen Verteilung über die Koordinate z integriert werden. Diese Integration ist in der Funktion $\text{Effizienz}(\omega)$ enthalten

⁶Im Experiment wird der infrarote Strahl dem zentralen Bereich des grünen Strahls mit maximaler Intensität überlagert

als

$$E_{\text{SFG}} \propto \text{Effizienz}(\omega) I_{532\text{ nm}}(x,y,z(t)) \iiint_{x,y,t} I_{\text{IR}}(x,y,z(t)) dx dy dt \quad (\text{A.10})$$

$$\propto \text{Effizienz}(\omega) I_{532\text{ nm}}(x,y,z(t)) E_{\text{IR}}$$

geschrieben werden⁷. Da der grüne Pumpstrahl sowohl eine sehr gute Puls-zu-Puls Stabilität als auch eine gute Langzeitstabilität besitzt, können räumliche und zeitliche Fluktuationen von $I_{532\text{ nm}}$ vernachlässigt werden. $I_{532\text{ nm}}$ braucht daher bei der Berücksichtigung relativer Größen nicht weiter berücksichtigt werden. Die spektrale Abhängigkeit der Energie des SFG-Pulses kann dann als

$$E_{\text{SFG}} \propto \text{Effizienz}(\omega) E_{\text{IR}} \quad (\text{A.11})$$

geschrieben werden. Die spektrale Abhängigkeit der Effizienz kann einfach gemessen werden, indem das SFG-Signal in Abhängigkeit von der IR-Energie bestimmt wird. In Abbildung A.4 ist der verwendete Aufbau skizziert. An einem dicken⁸ Strahlteiler

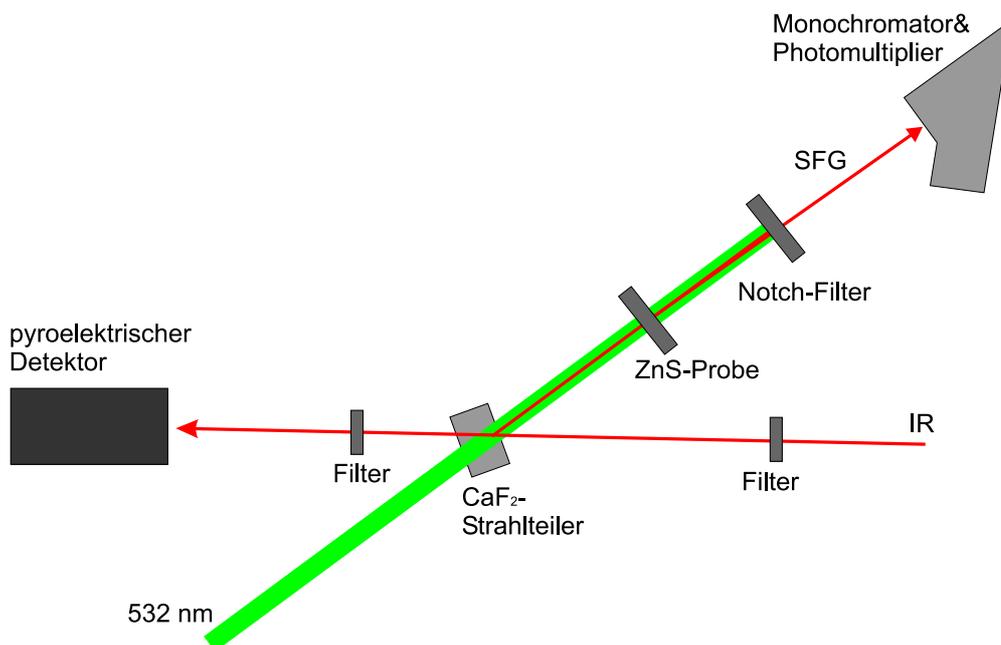


Abbildung A.4: Aufbau zur Messung der spektralen Effizienz der ZnS-Referenzprobe. Nicht dargestellt sind die (unerwünschten) Reflexe des Strahlteilers

⁷Es wurde verwendet, dass man durch Integration der Intensität des Infrarotpulses dessen Pulsenenergie erhält

⁸Damit der Reflex der IR-Strahlung der zweiten Oberfläche des Strahlteilers nicht auch mit dem grünen Pumpstrahl überlagert, wurde ein Strahlteiler gewählt, der dicker als die Länge der Pulse ist

aus CaF_2 wird ein Teil der Infrarotstrahlung reflektiert und der andere Teil transmittiert. Der reflektierte Strahl wird mit dem grünen Pumpstrahl, der durch den Strahlteiler transmittiert, kollinear räumlich wie auch zeitlich in der ZnS-Referanzprobe überlagert. Das in der Probe erzeugte SFG-Signal wird mit einem Monochromator und einem Photomultiplier detektiert. Mit einem Notch-Filter wird zuvor die grüne Pumpstrahlung entfernt. Mit einem pyroelektrischem Detektor wird die durch den Strahlteiler transmittierte Infrarotstrahlung gemessen. Unerwünschte Strahlen wie z.B. die andere Frequenzkomponente der parametrischen IR-Strahlung (Signal-Photon bei Energiemessung mit Idler-Photon und umgekehrt), oder am Strahlteiler reflektierte Pumpstrahlung werden mit Filtern unterdrückt. Die Transmission dieser Filter ist für die Messung der IR-Strahlung entsprechend zu berücksichtigen.

Für korrekte Messungen der Effizienz muss sichergestellt sein, dass nur IR-Strahlung mit der gewünschten Frequenz ω mit dem pyroelektrischem Detektor und das von dieser Frequenz erzeugte SFG-Signal mit dem Photomultiplier gemessen wird. Dies konnte nur in selektiven Spektralbereichen gewährleistet werden:

- Nur im Bereich unter 4200 cm^{-1} konnte das Signal-Photon mit Ge-Filtern ausreichend unterdrückt werden, ohne dass das Idler-Photon zu stark unterdrückt wird.
- Nur im Bereich der Signal-Strahlung über 6300 cm^{-1} kann die zugehörige Idler-Strahlung durch Farbfilter genügend unterdrückt werden. Dies kann durch den Einsatz eines zusätzlichen Ge-Filters getestet werden. Um unter 6300 cm^{-1} Daten zu erhalten, kann unter Berücksichtigung der Transmission des Filters der Einfluss der Idlerstrahlung gemessen und abgezogen werden.
- Im Bereich der Entartung um 4700 cm^{-1} kann aufgrund der endlichen Bandbreite des Monochromators nicht sichergestellt werden, dass nur das gewünschte SFG-Signal detektiert wird. Das vom Signal-Photon erzeugte SFG-Signal wird in diesem Bereich schon detektiert, wenn noch bei der Idlerwellenlänge gemessen wird und umgekehrt.
- Im Bereich um 6266 cm^{-1} wird zusätzlich zum SFG-Signal $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{532 \text{ nm}} + \omega_{\text{IR,Signal}}$ der Prozess dritter Ordnung $\omega_{532 \text{ nm}} + 2\omega_{\text{IR,Idler}}$ bei der gleichen Summenfrequenz detektiert. Sein Beitrag kann aufgrund der anderen Intensitätsabhängigkeit nur grob durch den Einsatz eines Ge-Filters abgeschätzt werden.

Die Messergebnisse für die Spektralbereiche, in denen verlässlich gemessen werden konnte, sind in Abbildung A.5 dargestellt. Es wurde die beste spektrale Übereinstimmung mit den Rechnungen für $L_{\text{Max}} = 4,4 \mu\text{m}$ gefunden (auch in Abbildung A.5 dargestellt). Diese berechnete Effizienz der ZnS-Referenzprobe wurde für die Normierung aller SFG-Spektren dieser Arbeit verwendet.

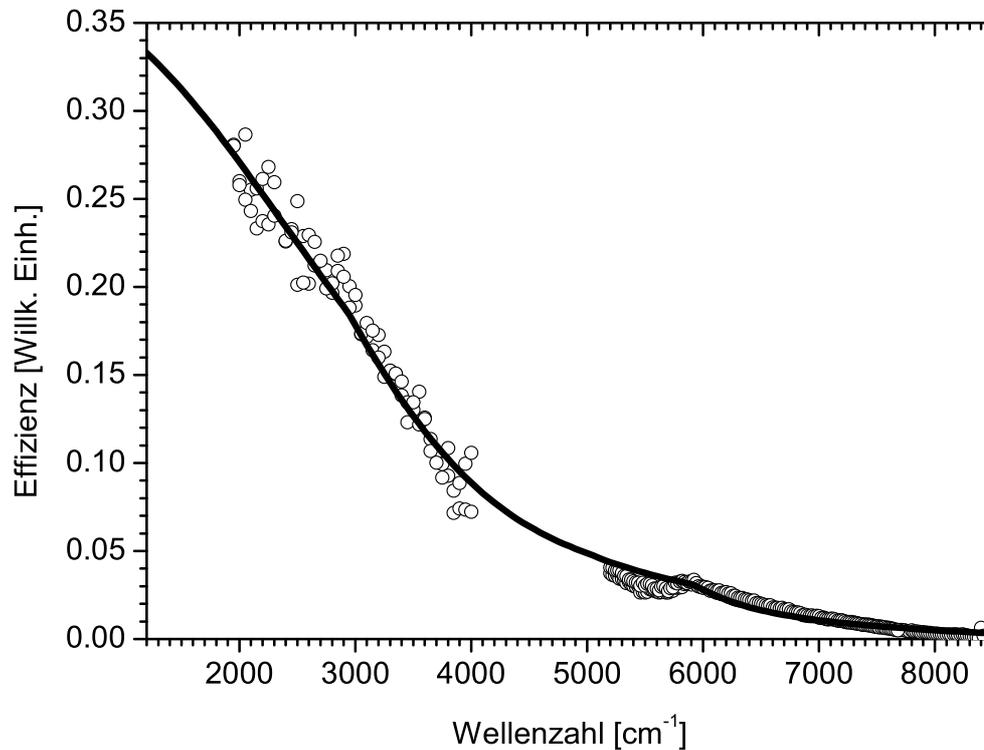


Abbildung A.5: Messung (Kreise) der Effizienz der verwendeten ZnS-Referenzprobe zusammen mit der für $L_{\text{Max}} = 4,4 \mu\text{m}$ errechneten Effizienz (Linie) in Abhängigkeit von der IR-Frequenz.

Anhang B

Weitere Methoden um $\chi_{xzx}^{(2)}$ zu ermitteln

Im Hauptteil der Arbeit wurden unsere Messungen zur Bestimmung von $\chi_{xzx}^{(2)}$ vorgestellt. Hier werden weitere, jedoch aufwendigere Methoden aufgezeigt, um $\chi_{xzx}^{(2)}$ genauer zu messen:

1. Es müsste z.B. eine bessere Statistik bei den azimutalen Messungen erreicht werden. Bei Verwendung unseres Aufbaus würde das eine längere Messzeit bedeuten. Aufgrund der Oxidation an Luft kann die Messung aber nicht beliebig ausgedehnt werden. In diesem Fall würde ein Lasersystem, welches ein größeres Signal liefert, Abhilfe schaffen.

Es wäre auch denkbar, die Messungen im Ultrahochvakuum durchzuführen, um dadurch die Oxidation zu verhindern. In diesem Fall könnten verschiedene Messungen gemacht werden, die besser miteinander verglichen werden können. Beispielsweise kann aus p/S-Messungen $|\chi_{xxx}^{(2)}|$ bestimmt werden und für die Auswertung von $\chi_{xzx}^{(2)}$ aus azimutalen Messungen verwendet werden.

2. Denkbar wäre auch, durch ein zusätzliches SHG-Signal bei einer entsprechenden Messung den isotropen Anteil zu kompensieren. In einem solchen Fall kann der Beitrag von ζ , insbesondere wenn $\chi_{xxx}^{(2)}$ bekannt ist, bestimmt werden. Dadurch lässt sich $\chi_{xzx}^{(2)}$ besser abschätzen.
3. Auch denkbar, wenn auch mit einer aufwändigeren Auswertung verbunden, ist die Messung von ζ an vergleichbaren Proben, mit einer anderen Oberflächenorientierung. Bei (100)-Proben kann ζ direkt durch p/S oder

s/S-Messungen unabhängig von der Oberflächenpräparation gemessen werden. Solche Messungen würden allerdings ein sehr schwaches Signal liefern. Um den Beitrag von ζ aus solchen Messungen exakt für Messungen an der (111)-Fläche berechnen zu können, müssen die Proben vollkommen vergleichbar sein; störende Effekte wie EFISH, oder eine Abhängigkeit von ζ z.B. von der Dotierung, von Defekten oder der Temperatur usw. müssen ausgeschlossen werden können.

4. Eine andere Methode wäre, mit *zwei* anregenden Strahlen zu arbeiten. In

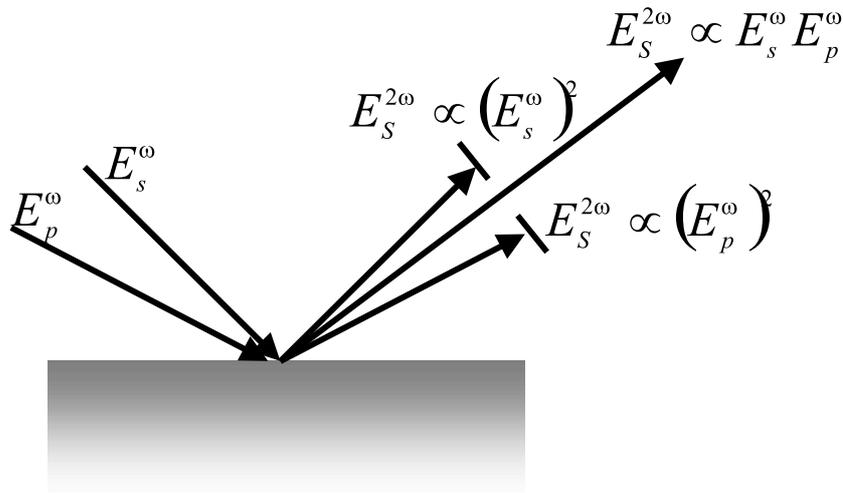


Abbildung B.1: Konfiguration zu besserer Detektion des Beitrags von $\chi_{xxx}^{(2)}$

diesem Fall teilt man den anregenden Strahl in zwei Strahlen auf und lässt diese unter unterschiedlichen Einfallswinkeln auf die gleiche Stelle der Probe auftreffen. Dann wird zusätzlich zur zweiten Harmonischen der einzelnen Strahlen die Summenfrequenz aus beiden Strahlen gebildet. Aufgrund der zu den anregenden Strahlen unterschiedlichen Ausbreitungsrichtung des SFG-Strahls kann dieser Strahl getrennt von den anderen detektiert werden (Abbildung B.1). Wenn einer der Strahlen s und der andere p-polarisiert ist, ist in diesem SFG-Strahl der Beitrag von $\chi_{xxx}^{(2)}$ im Vergleich zu ζ größer als im SHG-Strahl in der herkömmlichen Konfiguration. Bei entsprechenden Azimutalmessungen in dieser modifizierten Konfiguration würde dann $\chi_{xxx}^{(2)}$ einen geringeren Beitrag liefern und ζ keine sinusartige Abhängigkeit vom Azimutwinkel ϕ (vgl. Formel 2.29) zeigen.

Anhang C

SHG an dotiertem GaAs

Im Kapitel 3 wurde $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ durch Messungen an intrinsischen Proben bestimmt. Um abzuschätzen, ob eine Dotierung einen Einfluss auf das Ergebnis hat, haben wir vergleichbare Messungen an n-dotiertem GaAs durchgeführt.

Ein möglicher Einfluss kann durch elektrische Felder in der Halbleiterrandschicht hervorgerufen werden. In diesem Fall spricht man von feldinduzierten Beiträge zur zweiten Harmonischen (EFISH; vgl. Abschnitt 2.2.2 und Tabelle 2.1). Die Proben waren mit einer Siliziumkonzentration von $1\text{--}3\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ n-dotiert. Daraus folgt ein Fermi-niveau von 42 bis 105 meV über der Leitungsbandkante, also bereits in der Entartung [Sze81]. Im Schottki-Modell errechnet man aus den o.g. Werten einen Raumladungsbereich von 30–18 nm und ein elektrisches Feld an der Oberfläche von $1,7\text{--}5\cdot 10^4\text{ V/cm}$. Der Raumladungsbereich hat damit vergleichbare Ausdehnung wie die SHG-Ausdringtiefe in dem von uns untersuchte Spektralbereich. Damit sollte sich mit der verwendeten Dotierung mögliches feldinduziertes SHG gut beobachten lassen¹.

Analog zu den Messungen an semi-isolierendem GaAs (vgl. Abschnitt 3.3.1) wurden auch an diesen dotierten Proben die Reflexionskoeffizienten bestimmt. Für diese Untersuchungen standen uns nur beidseitig polierte GaAs-Wafer zur Verfügung. Im Spektralbereich von SHG-Photonenergien unterhalb 2,7 eV, in dem die Eindringtiefe für die Fundamentalstrahlung größer ist, als die Dicke des Wafers, kann es zur Erzeugung der zweiten Harmonischen in der Nähe der ersten Grenzfläche² sowohl durch den auf die Probe auftreffenden Strahl, wie auch durch den an der zweiten Seite reflektierten Strahl kommen. Das von beiden Strahlen erzeugte SHG-Signal wird

¹Bei geringerer Dotierung wird das elektrische Feld kleiner, bei zu hoher Dotierung ist zwar das elektrische Feld größer, dies wird aber durch den kleineren Raumladungsbereich kompensiert

²aufgrund der kleinen SHG-Ausdringtiefe von 5 bis 400 nm braucht im betrachteten Spektralbereich nur dieser Bereich betrachtet werden

dann gemeinsam detektiert. Dadurch kann es zu einer starken Beeinträchtigung des Messergebnisses führen. Im Spektralbereich oberhalb von 2,7 eV kann jedoch zuverlässig gemessen werden.

In Abbildung C.1 ist eine Auswahl solcher Messungen für die Polarisationskombinationen p/S, p/P und s/P dargestellt. Bei p/P wurde bei zwei um 90° verschiedenen Azimutwinkeln gemessen (wie auch bei den Messungen an intrinsischem GaAs in Kapitel 3). Die Messungen decken sich im Spektralbereich über 3,5 eV sehr gut mit den Messungen an semi-isolierendem GaAs (vgl. Abbildung 3.7). Im Bereich unter 2,7 eV gibt es erhebliche Abweichungen zu den Messungen an semi-isolierendem GaAs. Diese Abweichungen können sowohl durch feldinduzierte Beiträge zur zweiten Harmonischen, als auch durch zusätzliches SHG durch die Reflexion der Fundamentalstrahlung an der Rückseite der Probe erklärt werden.

Um die Spektren von intrinsischem und dotiertem GaAs zu vergleichen, sind in Abbildung C.2 a) zwei typische p/P-Spektren für n-dotiertes GaAs mit dem entsprechenden Vorfaktor von $\chi_{xyz}^{(2)}$ gemäß den Fresneffaktoren aus Abbildung 3.6 umgerechnet dargestellt (schwarze offene und geschlossene Kreise). Zum Vergleich ist das p/P-Spektrum aus Abbildung 3.7 b) eingetragen. Es ist deutlich zu sehen, dass sich im Spektralbereich über 2,7 eV die Messungen von dotiertem GaAs mit denen an semi-isolierendem aufgenommen bei gleichem Azimutwinkel decken. In diesem Spektralbereich können somit feldinduzierte Beiträge ausgeschlossen werden³.

Zusammenfassung

Die Messungen von $|\chi_{xyz}^{(2)}|$ an dotiertem GaAs im Spektralbereich oberhalb von 2,7 eV decken sich sehr gut mit den Messungen aus Kapitel 3. Da mögliche feldinduzierte Beiträge sehr stark zum SHG-Signal dieser dotierten Proben beitragen sollten, kann aufgrund der Unabhängigkeit des SHG-Signals von den gewählten Dotierungen geschlossen werden, dass weder EFISH an den intrinsischen⁴, noch an den dotierten Proben im Spektralbereich oberhalb von 2,7 eV zu den Spektren beiträgt

Im Spektralbereich unterhalb 2,7 eV gibt es starke Abweichungen zwischen den Spektren der beidseitig polierten, dotierten Proben und den semi-isolierenden (nur einseitig polierten) Proben. Diese Abweichungen könnten sowohl durch zusätzliche

³Um Aussagen über mögliche feldinduzierte Beiträge im Spektralbereich unterhalb 2,7 eV machen zu können, müsste mit definierter Intensität angeregt werden. Auch eine Erzeugung der zweiten Harmonischen von der zweiten Grenzfläche müsste ausgeschlossen werden können

⁴An semi-isolierenden GaAs-Proben gibt es keine Bandverbiegung. Deshalb kann auch deshalb EFISH ausgeschlossen werden

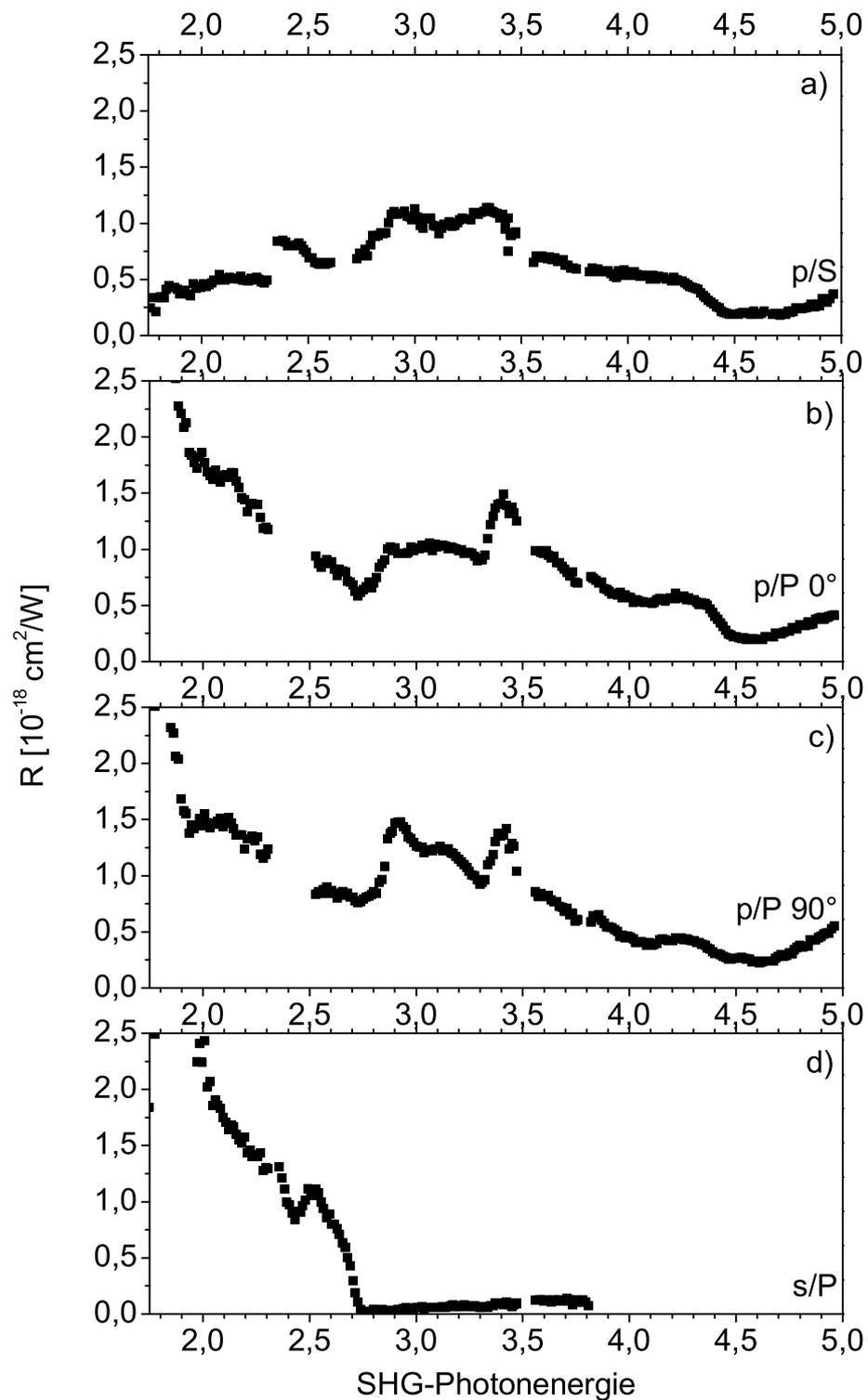


Abbildung C.1: Gemessene nichtlineare Reflexionskoeffizienten von dotiertem GaAs(001). Die Spektren wurden an Proben aufgenommen, bei denen beide Oberflächen poliert waren.

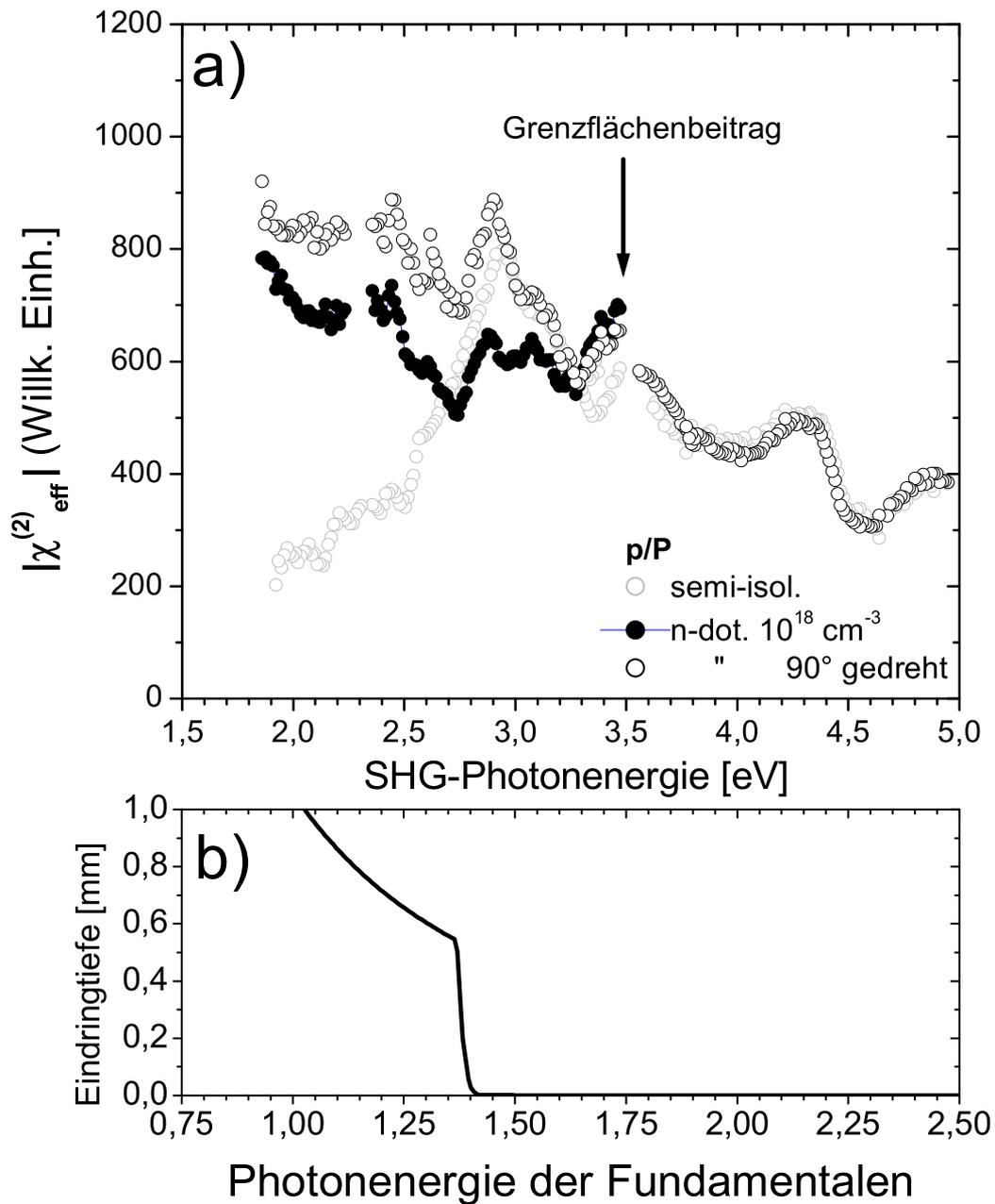


Abbildung C.2: a) Spektren von dotiertem GaAs. Die Spektren wurden mit Hilfe der Fresneffaktoren für $\chi_{xyz}^{(2)}$ aus Abbildung 3.6 auf eine effektive Suszeptibilität umgerechnet. Schwarze Symbole: Spektren von dotiertem GaAs unter einem Azimutwinkel von 0° (offene Kreise) bzw. 90° (gefüllte Kreise; Messung nur bis 3,5 eV) aufgenommen. Graue Symbole: p/P-Spektren des semi-isolierenden GaAs (auch bei 0° ; aus Abbildung 3.7 b) zum Vergleich:

b) Eindringtiefe der anregenden Strahlung (bei der halben SHG-Photonenergie)

Erzeugung der zweiten Harmonischen von dem an der Rückseite reflektierten Fundamantalstrahl, wie auch durch feldinduzierte Erzeugung der zweiten Harmonischen bei den dotierten Proben erklärt werden.

Die Spektren der dotierten Probe weisen die gleiche Resonanz bei 3,5 eV auf, wie die Spektren der intrinsischen Proben aus Kapitel 3. Diese Resonanz bringen wir mit dem Oxid auf der GaAs-Oberfläche in Verbindung.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Fresneffaktoren für Si(111)	16
2.2	Berechnete Feldstärken an Pt-Filmen	19
3.1	Aufbau zur Erzeugung parametrischer Strahlung	26
3.2	Aufbau zur Erzeugung und Detektion der zweiten Harmonischen	28
3.3	Quarzprismenanordnung zur Normierung der Spektren	29
3.4	Anordnung für die Vergleichsmessung an Quarz	30
3.5	Reflexionskoeffizienten von semi-isolierendem GaAs(001)	35
3.6	Vorfaktoren für GaAs(001)	36
3.7	Nichtlineare Suszeptibilität 2. Ordnung von GaAs(001)	37
3.8	Vergleich von $ \chi_{xyz}^{(2)} $ mit früheren Messungen	39
3.9	Anregung von Ga ₃ O ₃ auf CoGa mit EELS	40
3.10	Vergleich von $ \chi_{xyz}^{(2)} $ mit kritischen Punkten und Rechnungen	42
4.1	Frühere p/P-Spektren oxidierender Si(111)(1×1)H-Oberfläche	46
4.2	s/P-Spektrum einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche	49
4.3	p/S-Spektrum einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche	50
4.4	x/S-Spektrum einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche	51
4.5	x/S-Azimutalmessungen einer H-terminierten Si(111)-Oberfläche	52
4.6	p/P-Spektrum einer Si(111)(1×1)H-Oberfläche	53
4.7	Vergleich der Messungen mit Rechnungen an der Si(111)(1×1)H	58
4.8	Modell der Si(111)(1×1)H	60
4.9	s/P-Spektren oxidierender Si(111)(1×1)H-Oberfläche	63
4.10	p/P-Spektren oxidierender Si(111)(1×1)H-Oberfläche	65
4.11	Amplituden der Anpassungen für $\chi_{zzz}^{(2)}$	66
4.12	p/S-Spektren oxidierender Si(111)(1×1)H-Oberfläche	68
4.13	Modelle der Stadien der Oxidation von Si(111)(1×1)H	69
4.14	p/S-, s/P- und p/P-Spektren einer thermisch oxidierten Si(111)-Probe	72
4.15	p/S-, s/P- und p/P-Spektren einer natürlich oxidierten Si(111)-Probe	73

4.16	Modell der Si(111)-SiO ₂ -Grenzfläche	75
5.1	Aufbau zu Erzeugung durchstimmbarer IR-Strahlung	88
5.2	Strahlführung für SFG-Messungen an Einkristallen	90
5.3	EC-Zelle für SFG-Messungen an Einkristallen	92
5.4	Strahlführung für SFG-Messungen an Pt-Filmen	95
5.5	EC-Zelle für SFG-Messungen an Pt-Filmen	97
5.6	CV eines Pt-Films in HClO ₄	99
5.7	Transmission und E-Feld der Pt-Filme	101
5.8	SFG-Beitrag vom Saphirsubstrat	102
5.9	Adsorbatstrukturen von CO auf Pt(111)	104
5.10	CO auf Pt(111) bei 500 mV in der (2 × 2) und der ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) . . .	105
5.11	CO auf Brücken- und Spitzenplatz nach Potentialsprung	107
5.12	Spitzengebundenes CO auf Pt(111) <i>während</i> des Phasenübergangs von (2 × 2)-3CO zur ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23,4°-13CO-Struktur	108
5.13	Brückengebundenes CO auf Pt(111) <i>während</i> des Phasenübergangs von (2 × 2)-3CO zur ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23,4°-13CO-Struktur	109
5.14	Modell zur Dipol-Dipol-Kopplung	110
5.15	CO-Streckschwingung auf Pt-Film	115
5.16	SFG-Spektren von Wasserschwingungen auf Pt(111)	118
5.17	SFG-Spektren von D ₂ O-Schwingungen auf Pt(111)	120
5.18	Wasserschwingungen auf 7 nm Pt-Film auf Al ₂ O ₃ in 0,04 M HClO ₄ . .	122
5.19	CO- und OH-Streckschwingungen auf Pt(111) <i>während</i> der CO-Adsorption	124
A.1	Schematische Darstellung von SFG in polykristallinem ZnS	135
A.2	Absorption und Korrekturen des ZnS-Plättchens	137
A.3	Berechnete Effizienz der Referenzprobe	138
A.4	Aufbau zur Messung der spektralen Effizienz der ZnS-Referenzprobe .	139
A.5	Effizienz der ZnS-Referenzprobe	141
B.1	Bessere Detektion des Beitrags von $\chi_{xx}^{(2)}$	144
C.1	Nichtlineare Reflexionskoeffizienten von dotiertem GaAs	147
C.2	Spektren von dotiertem GaAs	148

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über alle Beiträge von GaAs(100)	13
3.1	Interbandübergänge von GaAs	41
4.1	Interbandübergänge von Silizium	55
4.2	Anpassungsparameter für p/P-Messung	55

Literaturverzeichnis

- [Ado98] B. Adolph, F. Bechstedt: *Ab initio second-harmonic susceptibilities of semiconductors: Generalized tetrahedron method and quasiparticle effects*. Phys. Rev. B **57** (1998) 6519.
- [Ake98] W. Akemann, K. A. Friedrich, U. Linke, U. Stimming: *The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide at the Platinum/Electrolyte Interface Investigated by Optical Second Harmonic Generation (SHG): Comparison of Pt(111) and Pt(997) Electrode Surfaces*. Surf. Sci. **402–404** (1998) 571–575.
- [Ake00] Walther Akemann, Kaspar Andreas Friedrich, Ulrich Stimming: *Potential-dependence of CO adlayer structures on Pt(111) electrodes in acid solution: Evidence for a site selective charge transfer*. J. Chem. Phys. **113** (2000) 6864.
- [Arm62] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan: *Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric*. Phys. Rev. **127** (1962) 1918.
- [Asp83] D. E. Aspnes, A. A. Studna: *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaAs, GaSb, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*. Phys. Rev. B **27** (1983) 985.
- [Ata96] Ken-Ichi Ataka, Takao Yotsuyanagi, Masatoshi Osawa: *Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 10 664–10 672.
- [Ata98] Ken-Ichi Ataka, Masatoshi Osawa: *In Situ Infrared Study of Water-Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions* **14** (1998) 951.

- [Bai99] R. J. Baierle, M. J. Caldas: *Quantum-Chemistry Study of Semiconductor Systems: the Initial Oxidation of the (111)Si-H Surface*. Int. J. of Mod. Phys. B **13** (1999) 2733.
- [Bal98] C.; Shultz M.J.; Campbell D.J. Baldelli, S.; Schnitzer: *Sum frequency generation investigation of water at the surface of H₂O/H₂SO₄ and H₂O/Cs₂SO₄ binary systems*. Chem. Phys. Lett. **287** (1998) 143.
- [Bal99] Steve Baldelli, Nenad Markovic, Phil Ross, Yuen-Ron Shen, Gabor Somorjai: *Sum Frequency Generation of CO on (111) and Polycrystalline Platinum Electrode Surfaces: Evidence for SFG Invisible Surface CO*. J. Phys. Chem. B **103** (1999) 8920.
- [Bal00] Steve Baldelli, Aaron S. Eppler, Erik Anderson, Yuen-Ron Shen, Gabor A. Somorjai: *Surface enhanced sum frequency generation of carbon monoxide adsorbed on platinum nanoparticle arrays*. J. Phys. Chem. **113** (2000) 5432.
- [Ber98] St. Bergfeld: *Optische Interbandspektroskopie von wasserstoffterminierten Si(111)-Oberflächen mittels frequenzvariabler Erzeugung der zweiten Harmonischen*. Diplomarbeit (unveröffentlicht), RWTH Aachen (1998).
- [Bet75] D. Bethune, A. J. Schmidt, Y. R. Shen: *Dispersion of nonlinear optical susceptibilities of InAs, InSb, and GaAs in the visible region*. Phys. Rev. B **11** (1975) 3867.
- [Blo62] N. Bloembergen, P. S. Pershan: *Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media*. Phys. Rev. **128** (2) (1962) 606–622.
- [Bly64] George Blyholder: *Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide*. J. Phys. Chem. **68** (10) (1964) 2772.
- [Cam90] J. C. Campuzano: *The Adsorption of Carbon Monoxide by the Transition Metals*. In: D. A. King, D. P. Woodruff (Hrsg.), *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis. Part A*, Elsevier, Amsterdam (1990) S. 389–469.
- [Cha65] R. K. Chang, J. Ducuing und N. Bloembergen: *Dispersion of the optical nonlinearity in semiconductors*. Phys. Rev. Lett. **9** (1965) 415.

- [Cha90a] Si-Chung Chang, Joseph D. Roth, Yeunghaw Ho, Michael J. Weaver: *New Developments in Electrochemical Infrared Spectroscopy: Adlayer Structures of Carbon Monoxide on Monocrystalline Metal Electrodes*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **54/55** (1990) 1185–1203.
- [Cha90b] Si-Chung Chang, Michael J. Weaver: *Coverage- and potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at ordered low-index platinum- and rhodium-aqueous interfaces: comparison with adsorption in corresponding metal-vacuum environments*. Surf. Sci. **238** (1990) 142–162.
- [Cha90c] Si-Chung Chang, Michael J. Weaver: *Coverage-Dependent Dipole Coupling for Carbon Monoxide Adsorbed at Ordered Platinum (111)-Aqueous Interfaces: Structural and Electrochemical Implications*. J. Chem. Phys. **92** (7) (1990) 4582.
- [Cha90d] Si-Chung Chang, Michael J. Weaver: *In-situ infrared spectroscopy of CO adsorbed at ordered Pt(110)-aqueous interfaces*. Surf. Sci. **230** (1990) 222–236.
- [Cha91a] Si-Chung Chang, Xudong Jiang, Joseph D. Roth, Michael J. Weaver: *Influence of Potential on Metal-Adsorbate Structure: Solvent-Independent Nature of Infrared Spectra for Pt(111)/CO*. J. Phys. Chem. **95** (1991) 5378–5382.
- [Cha91b] Si-Chung Chang, Michael J. Weaver: *In Situ Infrared Spectroscopy at Single-Crystal Metal Electrodes: An Emerging Link between Electrochemical and Ultrahigh-Vacuum Surface Science*. J. Phys. Chem. **95** (1991) 5391–5400.
- [Cla80a] J. Clavilier: *The role of anion on the electrochemical behaviour of a {111} platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region*. J. Electroanal. Chem. **107** (1980) 211–216.
- [Cla80b] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand: *Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes*. J. Electroanal. Chem. **107** (1980) 205–209.
- [Cla90] J. Clavilier, K. El Achi, M. Petit, A. Rodes, M. A. Zamakhchari: *Electrochemical monitoring of the thermal reordering of platinum single-*

crystal surfaces after metallographic polishing from the early stage to the equilibrium surfaces. J. Electroanal. Chem. **295** (1990) 333–356.

- [Cry] Fa. Crystan: Angaben der Firma Crystan.
- [Dad96] J. I. Dadap, X. F. Hu, M. H. Anderson, M. C. Downer, J. K. Lowell, O. A. Aktsipetrov: *Optical second-harmonic-electroreflectance spectroscopy of a Si(001) metal-oxide-semiconductor structure.* Phys. Rev. B **53** (12) (1996) R7607–R7609.
- [Dau95] W. Daum: *Optical Spectroscopy of Interfaces by Three-Wave Mixing.* Habilitationsschrift, RWTH Aachen (1995).
- [Dau98] W. Daum, F. Dederichs, J. E. Müller: *Covalent Bonding of CN to the Pt(111) Surface.* Phys. Rev. Lett. **80** (4) (1998) 766–769.
- [Ded00a] F. Dederichs, K. A. Friedrich, W. Daum: *Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy of CO Adsorption on Pt(111) and Pt(110) Electrode Surfaces in Perchloric Acid Solution: Effects of Thin-Layer Electrolytes in Spectroelectrochemistry.* J. Phys. Chem. **104** (2000) 6626.
- [Ded00b] Frank Dederichs: *Summenfrequenz-Schwingungsspektroskopie and der Platin/Flüssigkeit-Grenzfläche.* Dissertation, RWTH Aachen (D82) (2000).
- [Do93] Q. Do, R. Superfine, E. Freysz, Y. R. Shen: *Vibrational Spectroscopy of Water at the Vapor/Water Interfaces.* Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2313.
- [Do94] Quan Do, E. Freysz, Y. R. Shen: *Vibrational Spectra of Water Molecules at Quartz/Water Interfaces.* Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 238.
- [Dre01] S. Dreiner, M. Schürmann, C. Westphal, H. Zacharias: *Local Atomic Environment of Si Suboxides at the SiO₂/Si(111) Interface Determined by Angle-Scanned Photoelectron Diffraction.* Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 4068.
- [Du94] Quan Du, Eric Freysz, Y. Ron Shen: *Vibrational Spectra of Water Molecules at Quartz/Water Interfaces.* Phys. Rev. Lett. **72** (2) (1994) 238.

- [Dum90] P. Dumas, Y. J. Chabal, G. S. Highashi: *Coupling of an Adsorbate Vibration to a Substrate Surface Phonon: H on Si(111)*. Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1124.
- [Dum92] P. Dumas, Y. J. Chabal, P. Jakob: *Morphology of hydrogen-terminated Si(111) and Si(100) surfaces etching in HF and buffered-HF solutions*. Surf. Sci. **269**.
- [Eck90] Robert C. Eckardt, Hisashi Masuada, Yuan Xuan Fan, Robert L. Byer: *Absolute and Relative Nonlinear Optical Coefficients of KDP, KD*P, BaB₂O₄, LiIO₃, MgO : LiNbO₃, and KTP Measured by Phase-Matched Second-Harmonic Generation*. IEEE J. of Quantum Electronics **26** (1990) 922.
- [Erl97] G. Erley: *Nichtlinear-optische Spektroskopie an Halbleiter-Heterostrukturen*. Dissertation, RWTH Aachen (D82) (1997).
- [Ert77] G. Ertl, M. Neumann, K. M. Sterit: *Chemisorption of CO on the Pt(111) surface*. Surf. Sci. **64** (1977) 393.
- [Far93] R. F. C Farrow, G. R. Harp, R.F. Marks, T. A. Rabedeau, M. F. Toncy, D. Weller: *Epitaxial growth of Pt on basal-plane sapphire: seed film for artificially layered magnetic metal structures*. Journal of Crystal Growth **133** (1993) 47.
- [Fei01] Peter J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf R. Watwe, J. DumesicX: *The CO/Pt(111) Puzzle*. J. Phys. Chem. **105** (2001) 4018.
- [Fis94a] P. R. Fischer, J. L. Daschbach, D. E. Gragson, G. L. Richmond: *Sensitivity of second harmonic generation to space charge effects at Si(111)/electrolyte and Si(111)/SiO₂/electrolyte interfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A **12** (1994) 2617.
- [Fis94b] P. R. Fischer, J. L. Daschbach, G. L. Richmond: *Surface second harmonic studies of Si(111)/electrolyte and Si(111)/SiO₂/electrolyte interfaces*. Chem. Phys. Lett. **218** (1994) 200.
- [Gal00] S. Gallego, J. Avila, M. Martin, X. Blase, A. Taleb, P. Dumas, M. C. Asensio: *Electronic structure of the ideally H-terminated Si(111)-(1×1) surface*. Phys. Rev. B **61** (2000) 12 628.

- [Gav01] V. I. Gavrilenko, R. Q. Wu, M. C. Downer, J. G. Ekerdt, D. Lim, P. Parkinson: *Optical second-harmonic spectra of Si(001) with H and Ge adatoms: First-principles theory and experiment*. Phys. Rev. B **63** (2001) 165 325.
- [Ger91] Francois Gervais: In: *Handbook of Optical Constants of Solids II*. Academic Press, New York, S. 761 (1991) S. 761.
- [Ger97] T. A. Germer, K. W. Kolasinski, J. C. Stephenson, L. J. Richter: *Depletion-electric-field-induced second-harmonic generation near oxidized GaAs(001)-surfaces*. Phys. Rev. B **55** (1997) 10 694.
- [Gor63] I. Goroff, L. Kleinman: *Deformation Potentials in Silicon. III. Effects of a General Strain on Conduction and Valence Levels*. Phys. Rev. B **132** (1963) 1080.
- [Gru86] P. J. Grunthaner, M. H. Hecht, F. J. Grunthaner: *The localization and crystallographic dependence of Si suboxide species at the Si₂/Si interface* **61** (1986) 629.
- [GS86] P. Guyot-Sionnest, W. Chen, Y.R. Shen: *General considerations on optical second-harmonic generation from surfaces and interfaces*. Phys. Rev. B **33** (12) (1986) 8254–8263.
- [GS87] P. Guyot-Sionnest, Y.R. Shen: *Local and nonlocal surface nonlinearities for surface optical second-harmonic generation*. Phys. Rev. B **35** (9) (1987) 4420–4426.
- [Guo97] S. Guo, E. Hedborg, I. Lundström, H. Arwin: *Air pockets in thin porous platinum films studied by spectroscopic ellipsometry*. Thin. Sol. Films **293** (1997) 179.
- [Hag95] Ken Hagimoto, Akihiro Mito: *Determination of the second-order susceptibility of ammonium dihydrogen phosphate and α -quartz at 633 and 1064 nm* **34** (1995) 8276.
- [Hai82] R. Haight, L. C. Feldman: *Atomic structure at the (111)Si-SiO₂ Interface* **53** (1982) 4884.
- [Hel94] C Robert Helms, Edward H Poindexter: *The silicon-silicon-dioxide system: its microstructure and imperfections*. Rep. Prog. Phys. **57** (1994) 791.

- [Hig90] G. S. Highashi, Y. J. Chabal, G. W. Trucks, K. Raghavachari: *Ideal Hydrogen Termination of the Si(111) Surface* **56** (1990) 656.
- [Hig91] G. S. Highashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal, A. J. Becker: *Comparison on Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH_4F versus HF* **58** (1991) 1656.
- [Hil98] M.L. Hildner, T. J. Minvielle, R. J. Wilson: *Epitaxial growth of ultrathin Pt films on basal-plane sapphire: The emergence of a continuous atomically flat film*. Surf. Sci. **396** (1998) 16.
- [Him88] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmor: *Microscopic structure of the SiO_2/Si interface*. Phys. Rev. B **38** (1988) 6084.
- [Hir96] Koji Hirota, Abd Moon-Bong Song, Masatoki Ito: *In-Situ Infrared Spectroscopy of Water and Electrolytes Adsorbed on a Pt(111) Electrode Surface in Acid Solution. Structural Changes of Adsorbed Water Molecules Upon an Electrode Potential*. Chem. Phys. Lett. **250** (1996) 335–341.
- [Hog88] D. Hoge, M. Tushaus, A. M. Bradshaw: *Island formation during CO/H coadsorption on Pt(111) studied by IR reflection-absorption spectroscopy*. Surf. Sci. **207**.
- [Hug96] J. L. P. Hughes, J. E. Sipe: *Calculation of second-order optical response in semiconductors*. Phys. Rev. B **53** (1996) 10 751.
- [Iba80] H. Ibach, S. Lehwald: *The Bonding of Water Molecules to Platinum Surfaces*. Surf. Sci. **91** (1980) 187–197.
- [Iba82a] H. Ibach, D. L. Mills: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press, New York (1982).
- [Iba82b] H.D.; Wagner H. Ibach, H.; Bruchmann: *Vibrational study of the initial stages of the oxidation of Si(111) and Si(100) surfaces*. Appl. Phys. A **29** (1982) 113.
- [Ill98] Francesc Illas, Franca Mele, Daniel Curulla, Anna Clotet, Josep M. Ricart: *Electric Field Effects on the Vibrational Frequency and Bonding Mechanism of CO on Pt(111)*. Electrochim. Acta **44** (1998) 1213–1220.

- [Iwa96] Teresa Iwasita, Xinghua Xia: *Adsorption of Water at Pt(111) Electrode in HClO₄ Solutions. The Potential of Zero Charge*. J. Electroanal. Chem. **411** (1996) 95–102.
- [Jer70] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz: *Optical Nonlinear Susceptibilities: Accurate Relative Values for Quartz, Amomium Dihydrogen Phosphate, and Potassium Dihydrogen Phosphate*. Phys. Rev. B **1** (1970) 1739.
- [Jon95] F. Jona, W. A. Thompson, P. M. Marcus: *Experimental determination of the atomic structure of a H-terminated Si{111} surface*. Phys. Rev. B **52** (1995) 8226.
- [Kax88] E. Kaxiras, J. D. Johannopoulos: *Hydrogenation of semiconductor surfaces: Si and Ge (111)*. Phys. Rev. B **68** (1988) 8842.
- [Kim] Chung S. Kim, Wade J. Tornquist, Carol Korzeniewskib): .
- [Kin91] Y. Kinomoto, S. Watanabe, M. Takahashi, M. Ito: *Infrared spectra of CO adsorbed on Pt(100), Pt(111) and Pt(110) electrode surfaces*. Surf. Sci. **242** (1991) 538–543.
- [Kit87] Fusao Kitamura, Mitsuaki Takeda, Machiko Takahashi, Masatoki Ito: *CO adsorption on Pt(100) single crystal surfaces in aqueous solutions studied by infrared reflection-absorption spectroscopy*. Chem. Phys. Lett. **142** (5) (1987) 318.
- [Kit88] Hideaki Kita, Katsuaki Shimazu: *Electrochemical Oxidation of CO on Pt in Acidic and Alkaline Solutions. Part I. Voltammetric Study on the Adsorbed Spezies and Effects of Aging and Sn(IV) Pretreatment*. J. Electroanal. Chem. **241** (1988) 163–179.
- [Kit89] Fusao Kitamura, Machiko Takahashi, Masatoki Ito: *Carbon monoxide adsorption on platinum (111) single-crystal electrode surface studied by infrared reflection-adsorption spectroscopy*. Surf. Sci. **223** (1989) 493–508.
- [Kiz94] Naushad Kizhakevariam, Xudong Jiang, Michael. J. Weaver: *Infrared spectroscopy of model electrochemical interfaces in ultrahigh vacuum: The archetypical case of carbon monoxide/water coadsorption on Pt(111)*. J. Chem. Phys. **100** (9) (1994) 6750.

- [Kop99] M.T.M. Koper, R.A. van Santen: *Interaction of halogens with Hg, Ag and Pt surfaces: a density functional study*. Surf. Sci. **422** (1999) 118.
- [Kuß01] Michael Kuß: *Aufbau eines 500 Hz - Lasersystems zur Summenfrequenzschwingungsspektroskopie*. Dissertation, RWTH Aachen (eingereicht) (2001).
- [Lam96] David K. Lambert: *Vibrational stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces*. Electrochim. Acta **41** (5) (1996) 623–630.
- [Lan22] Irving Langmuir: *The Mechanism of the Catalytic Action of Platinum in the Reactions $2 CO + O_2 = 2 CO_2$ and $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$* . Trans. Faraday Soc. **17** (1922) 621.
- [Lau87] P. Lautenschläger, M. Garriga, L. Viña, M. Cardona: *Temperatur dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon*. Phys. Rev. B **36** (1987) 4821.
- [Lee00] Sung-Hoon Lee, Myung-Ho Kang: *Electronic and vibrational properties of initial-stage oxidation products on Si(111)-(7x7)*. Phys. Rev. B **61** (2000) 8250.
- [Ley99] L. Ley, T. Stark, M. Hundhausen, H. Grünleitner: In: E.A. Irene O. Auciello, A.R. Krauss, J.A. Schultz (Hrsg.), *In Situ Process Diagnostics and Modelling* (1999) .
- [Lim00] D. Lim, M. C. Downer, J.G. Ekerdt, N. Arzate, Bernardo S. Mendoza, V. I. Gavrilenko, R. Q. Wu: *Optical Second Harmonic Spectroscopy of Boron-Reconstructed Si(001)*. Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3406.
- [Lot74] H. Lotem, G. Koren und Y. Yakoby: *Dispersion of nonlinear optical susceptibility in GaAs and GaSb*. Phys. Rev. B **9** (1974) 3532.
- [Luc99] C. A. Lucas, N. M. Marković, P. N. Ross: *The adsorption and oxidation of carbon monoxide at the Pt(111)/electrolyte interface: atomic structure and surface relaxation*. Surf. Sci. **425** (1999) L381–L386.
- [Luo92] J. S. Luo, R. G. Tobin, D. K. Lambert: *Electric field screening in an adsorbed layer: CO on Pt (111)*. Chem. Phys. Lett. **204** (1992) 445.
- [Lyn85] D.W. Lynch, W.R. Hunter: In: E.D. Palik (Hrsg.), *Handbook of Optical Constants of Solids*. S. 275 (1985) S. 275.

- [Lyn91] Matthew L. Lynch, Barabra J. Barner, Robert M. Corn: *In situ second harmonic generation studies of chemisorption at well-ordered Pt(111) electrodes in perchloric acid solutions*. J. Electroanal. Chem. **300** (1991) 447–465.
- [Mah78] G. D. Mahan, A. A. Lucas: *Collective vibrational modes of adsorbed CO*. J. Chem. Phys. **68** (4) (1978) 1344.
- [Mal62] Irving H. Malitson: *Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire*. J of the Opt. Soc. of Am. **52** (1962) 1377.
- [Mar99] N. M. Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas, P. N. Ross: *Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions*. J. Phys. Chem. B **103** (3) (1999) 487–495.
- [Mej02] J.E. Mejia, Bernardo S. Mendoza, M. Palummo, G. Onida, R. Del Sole, S. Bergfeld, W. Daum: *Surface second-harmonic generation from Si(111)(1×)H: Theory versus experiment*. Phys. Rev. B .
- [Men98] Bernardo S. Mendoza, Andrea Gaggiotti, Rodolfo Del Sole: *Microscopic Theory of Second Harmonic Generation at Si(100) Surfaces*. Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3781.
- [Mey95] C. Meyer, G. Lüpke, U. Emmerichs, F. Wolter, H. Kurz, C. H. Bjorkman, G. Lucovsky: *Electronic Transitions at Si(111)/SiO₂ and Si(111)/Si₃N₄ Interfaces Studied by Optical Second-Harmonic Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3001.
- [Min96] Timothy J. Miniville, Robert L. White, Mark L. H]dner, Robert J. Wilson: *Temperature dependence of the epitaxial growth of Pt on basal-plane sapphire*. Surf. Sci. Lett. **366**.
- [Mir99] P. B. Miranda, Y. R. Shen: *Liquid Interfaces: A Study by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy*. J. Phys. Chem. B **103** (1999) 3292–3307.
- [Mit01] S. A. Mitchell, M.Mehendale, D. M. Villeneuve, R. Boukherroub: *Second harmonic generation spectroscopy of chemically modified Si(111) surfaces*. Surf. Sci. **488** (2001) 367.
- [Mul99] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, G. Timp: *The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides*. nature **399** (1999) 758.

- [Nek93] J. V. Nekrylova, C. French, A. N. Artsyukhovich, V. A. Ukraintsev, I. Harrison: *Low temperature adsorption of CO on Pt(111): disequilibrium and the occupation of three-fold hollow sites*. Surf. Sci. Lett. **295** (1993) L987–L992.
- [Nis91] T. Nishioka, Y. Shinoda, C. Heimlich, Y. Kobayashi, H. Hibino, K. Sugii: *Investigation of the Atomic Structure of the SiO₂/Si(111) Interface by MEIS (Medium-Energy Ion Scattering)*. Int. Conf. Sol. State Dev. a. Materials S. 29.
- [Oda93] I. Oda, J. Inukai, M. Ito: *Compression structures of carbon monoxide on a Pt(111) electrode surface studied by in situ scanning tunneling microscopy*. Chem. Phys. Lett. **203** (2/3) (1993) 99.
- [Oga94] Hirohito Ogasawara, Jun Yoshinobu, Maki Kawai: *Water adsorption on Pt(111): from isolated molecule to three-dimensional cluster*. Chem. Phys. Lett. **231** (1994) 188–192.
- [Ols88] C. W. Olsen, R. I. Masel: *An infrared study of CO adsorption on Pt(111)*. Surf. Sci. **201** (1988) 444–460.
- [Ord83] M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, Jr. R. W. Alexander, C. A. Ward: *Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared* **22** (1983) 1099.
- [Pal97] Edward D. Palik (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids I–III*. Academic Press (1997).
- [Pan99] A. Paneva, A. Szekeres: *Ellipsometric approach for determination of the pseudodielectric function of the Si-interface in the Si-SiO₂ structure*. Surf. Sci. **443** (1999) 186.
- [Par71] F. G. Parsons, R. K. Chang: *Measurement of the Nonlinear Susceptibility Dispersion by Dye Lasers*. *oc* **3** (1971) 173.
- [Per81] B. N. J. Persson, R. Ryberg: *Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction*. Phys. Rev. B **24** (12) (1981) 6954.
- [Pol70] Fred H. Pollak: *Effects of Uniaxial Stress on the Optical Properties of Semiconductors*. WAb .

- [pre71] In: R. J. Presley (Hrsg.), *Handbook of Lasers*. Chemical Rubber Company, Cleaveland (1971) .
- [Rad97] C. Raduege, V. Pflumio, Y.R. Shen: *Surface vibrational spectroscopy of sulfuric acid-water mixtures at the liquid-vapor interface*. Chem. Phys. Lett. **274** (1997) 140.
- [Sch89] E. Schweizer, B. N. J. Persson, M. Tüshaus, D. Hoge, A. M. Bradshaw: *The potential energy surface, vibrational phase relaxation and the order-disorder transition in the adsorption system Pt(111)–CO*. Surf. Sci. **213** (1989) 49–89.
- [Sch98] G. Schmitz, P. Gassmann und R. Franchy: *A combined scanning tunneling microscopy and electron energy loss spectroscopy study on the formation of thin, well-ordered β – Ga₂O₃ films on CoGa(001)*. J. Appl. Phys. **83** (1998) 2533.
- [Sev95] Mark W. Severson, Christopher Stuhlmann, Ignacio Villegas, Michael J. Weaver: *Dipole-Dipole Coupling Effects Upon Infrared Spectroscopy of Compressed Electrochemical Adlayers: Application to the Pt(111)/CO System*. J. Chem. Phys. **103** (22) (1995) 9832–9843.
- [She84] Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, New York (1984).
- [Sie96] M. T. Sieger, D. A. Luh, T. Miller, T.-C. Chiang: *Photoemission Extended Fine Structure Study of the SiO₂/Si(111) Interface*. Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 2758.
- [Sin86] S. Singh: In: M. J. Weber (Hrsg.), *Handbook of Laser Science and Technology, Vol. 3*. CRC Press, Boca Ration (Florida), S. 499 (1986) S. 499.
- [Sip87] J. E. Sipe, D. J. Moss, H. M. van Driel: *Phenomenological theory of optical second- and third-harmonic generation from cubic centrosymmetric crystals*. Phys. Rev. B **35** (3) (1987) 1129–1141.
- [Son96] Moon-Bong Song, Koichiro Yoshimi, Masatoki Ito: *STM observations of bridge-bonded CO on Pt(111) and asymmetric on-top CO on Pt(100)*. Chem. Phys. Lett. **263** (1996) 585–590.

- [Ste88] T. Stehlin, M. Feller, P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen: *optical second-harmonic generation as a surface probe for noncentrosymmetric media*. Opt. Lett. **13** (1988) 389.
- [Sze81] Simon M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-VCH (1981).
- [Tac98] Akimoto Tachibana, Ken Sakata, Takahiro Sato: *Quantum Chemical Study on the Oxidation of Hydrogen-Terminated Silicon Surface by Oxygen Anions*. Jap. J. App. Phys. **37** (1998) 4493.
- [Ter98] Kazuo Teraishi, Hiromitsu Takaba, Aruba Yamada, Akira Endou, Isao Gunji, Abhijit Chatterjee, Momoji Kubo, Akira Miyamoto, Kazutaka Nakamura, Masahiro: *Quantum chemical study on the oxidation process of a hydrogen terminated Si surface*. J. Chem. Phys. **109** (1998) 1495.
- [Tom84] Harry W. K. Tom: *Studies of Surfaces using optical Second-Harmonic Generation*. Dissertation, Department of Physics, University of California, Berkley, California 94720 (1984).
- [Var94] Roberto Vargas, Takashi Goto, Wei Zhang, Toshio Hirai: *Epitaxial growth of iridium and platinum films on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition* **65** (1994) 1094.
- [Vil94] Ignacio Villegas, Michael J. Weaver: *Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy*. J. Chem. Phys. **101** (2) (1994) 1648.
- [Was01] Sally A. Wasileski, Marc T. M. Koper, Michael J. Weaver: *Field-Dependent Chemisorption of Carbon Monoxide on Platinum-Group (111) Surfaces: Relationships between Binding Energetics, Geometries, and Vibrational Properties as Assessed by Density Functional Theory*. J. Phys. Chem. **105** (2001) 3518.
- [Wat93] S. Watanabe, J. Inukai, M. Ito: *Coverage and potential dependent CO adsorption on Pt(111), (711) and (100) electrode surfaces studied by infrared reflection absorption spectroscopy*. Surf. Sci. **293** (1993) 1–9.
- [Wea74] J. H. Weaver, D. W. Lynch, C. G. Olson: *Optical Properties of V, Ta, Pt and Mo from 0.1 to 35 eV*. Phys. Rev. B **10** (1974) 501.

- [Wea75] J. H. Weaver: *Optical Properties of Rh, Pd, Ir, and Pt*. Phys. Rev. B **11** (1975) 1416.
- [Wea93] M. J. Weaver, N. Kizhakevariam, X. Jiang, I. Villegas, C. Stuhlmann, A. Tolia, X. Gao: *Vibrational Spectroscopy at Metal–Solution Interfaces: Some Perspectives and Prospects for Electrochemical Surface Science*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **64/65** (1993) 351–362.
- [Yan97] Z. Yang, Y. H. Chen, Jacob Y. L. Ho, W. K. Liu, X. M. Fang, P. J. McCann: *Determination of interface layer strain of Si/SiO₂ interfaces by reflectance difference spectroscopy* **71** (1997) 87.
- [Yeg92] M. S. Yeganeh, J. P. Culver, A. G. Yodh und M. C. Tamargo: *Interference in reflected second-harmonic generation from thin nonlinear films*. Phys. Rev. B **46** (1992) 1603.
- [Yos95] M. Yoshimoto, Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma: *Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication* **67** (1995) 2615.
- [Yos96] Koichiro Yoshimi, Moon-Bong Song, Masatoki Ito: *Carbon monoxide oxidation on a Pt(111) electrode studied by in-situ IRAS and STM: coadsorption of CO with water on Pt(111)*. Surf. Sci. **368** (1996) 389–395.
- [Zol100] S. Zollner: *Ellipsometry of Platinum Films on Silicon*. phys. stat. sol. **177**.
- [Zou96] Shouzhong Zou, Michael J. Weaver: *Potential-Dependent Metal-Adsorbate Stretching Frequencies for Carbon Monoxide on Transition-Metal Electrodes: Chemical Bonding versus Electrostatic Field Effects*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 4237.

Danksagung

Ich danke ...

... Herrn Prof. Dr. H. Ibach dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit am Institut für Schichten und Grenzflächen des Forschungszentrums Jülich anzufertigen,

... besonders Herrn Prof. Dr. Winfried Daum für die engagierte Betreuung dieser Arbeit. Er hat durch zahlreiche Diskussionen und hilfreiche Anregungen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen,

... Frank Dederichs, Michael Kuß und Hidenori Noguchi für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre und speziell für die SFG-Arbeit: Frank für die Einführung in die Elektrochemie, Michael für die Unterstützung bei den zeitaufgelösten Messungen zur CO-Oxidation und Hidenori für die Unterstützung bei der Untersuchung der Wasserschwingungen auf Pt(111),

... Herrn Linke Kristallpräparationen, geschliffene Prismen und Gelassenheit wenn ich 'nur mal so'ne kleine Frage' hatte,

... der mechanischen Werkstatt dafür, dass man auch mal mit einer Idee hingehen kann und mit dem Produkt zurückkommt. Die Zeichnung entsteht im Gespräch,

... der elektronischen Werkstatt dafür, dass sie ruhig blieben, wenn ich andauernd mit 'Kleinigkeiten' angekommen bin,

... allen anderen Institutsangehörigen, insbesondere der 'Tafelrunde', für die super Zeit,

... und ganz ganz ganz herzlich schließlich meinen Eltern, Geschwistern und meinem Freundeskreis für die moralische Unterstützung während der Doktorarbeit. Insbesondere danke ich meiner Freundin für das 'Anfeuern' und das Entfernen der Hürden auf der 'Zielgeraden'. Sie alle haben mir so manches mal gezeigt, dass es auch ein Leben neben der Physik gibt ;-)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: **Stefan Bergfeld**
Geboren am: 07. November 1972 in Neuenkirchen
Eltern: Gerhard Bergfeld
Hilde Bergfeld

Schulbildung

08.1979 – 07.1983 Ludgerischule Neuenkirchen
08.1983 – 07.1989 Heriburgschule Neuenkirchen
08.1989 – 06.1993 Kopernikus-Gymnasium Rheine

Studium

10.1993 – 08.1998 Physik an der RWTH Aachen
02.10.1995 Vordiplom
08.1997 - 07.1998 Diplomarbeit im Institut für Schichten und Grenzflächen (ISG 3)
(ehem. IGV) des Forschungszentrums Jülich
31.08.1998 Diplom

Promotion

09.1998 – 10.2001 Doktorand im Institut für Schichten und Grenzflächen (ISG 3)
des Forschungszentrums Jülich
17. Mai 2002 Promotion an der RWTH Aachen

Jülich, im Mai 2002

Stefan Bergfeld