

**Zeitaufgelöste  
Photoemissionsspektroskopie  
an  
Au-GaAs Schottky-Kontakten**

**Diplomarbeit**  
vorgelegt von  
Michael Hofmann

PD DR. W. PFEIFFER  
LEHRSTUHL FÜR EXPERIMENTELLE PHYSIK I

FAKULTÄT FÜR PHYSIK & ASTRONOMIE  
BAYERISCHE JULIUS - MAXIMILIANS - UNIVERSITÄT  
WÜRZBURG

Eingereicht am  
21. Dezember 2001



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie der Ladungsträgerdynamik</b>	<b>7</b>
2.1	Gleichgewichtsdynamik . . . . .	7
2.1.1	Energieniveau-Schema vor Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts . . . . .	8
2.1.2	Metall-Halbleiter Kontakt im thermodynamischen Gleichgewicht . . . . .	9
2.1.3	Schottky und Bardeen-Modell des Metall-Halbleiter-Kontakts . . . . .	11
2.2	Transportdynamik . . . . .	13
2.3	Relaxationsdynamik . . . . .	16
2.3.1	Zwei-Temperatur-Modell . . . . .	16
2.3.2	Theorie der Fermiflüssigkeiten . . . . .	17
2.3.3	Boltzmann-Transport-Modell der Thermalisierung . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Laborbeschreibung</b>	<b>20</b>
3.1	Laser . . . . .	20
3.2	Ultra-Hoch-Vakuum . . . . .	22
3.3	Flugzeitspektrometer . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Probenpräparation und Charakterisierung</b>	<b>26</b>
4.1	Probenmaterialien . . . . .	26
4.2	Probenherstellung . . . . .	28
4.3	Elektrische Charakterisierung . . . . .	31
4.3.1	Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .	31
4.4	Temperaturbeständigkeit . . . . .	36
4.5	Photostrom . . . . .	38
4.5.1	Messmethode . . . . .	38
4.5.2	Kennlinie unter Beleuchtung . . . . .	38
4.5.3	Abhängigkeit von der Fokussierung . . . . .	40

4.5.4	Quanteneffizienz . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Multi-Photonen-Photoemission von Au-GaAs-Schottky Kontakten</b>	<b>43</b>
5.1	Multi-Photonen-Photoemissionsspektren . . . . .	43
5.1.1	Ohne Spannung über den Kontakt . . . . .	43
5.1.2	Spannungsabhängigkeit . . . . .	46
5.2	Modell der transienten Oberflächenspannungen . . . . .	47
5.3	Simulation der Flugzeit . . . . .	55
5.4	Messungen zum Modell . . . . .	57
5.5	Ergebnisse . . . . .	61
<b>6</b>	<b>Elektronendynamik eines Schottky-Kontakts</b>	<b>63</b>
6.1	Messmethode . . . . .	63
6.2	Bestimmung der zeitlichen Überlagerung des Pump- und Probe-Pulses . . . . .	66
6.3	Wahl der Spannungen und Leistungen . . . . .	68
6.4	Temperaturauswertung . . . . .	69
6.5	Spannungsabhängigkeit . . . . .	73
6.6	Reproduzierbarkeit der Messungen . . . . .	76
6.7	Ergebnisse . . . . .	79
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>80</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>82</b>

# 1 Einleitung

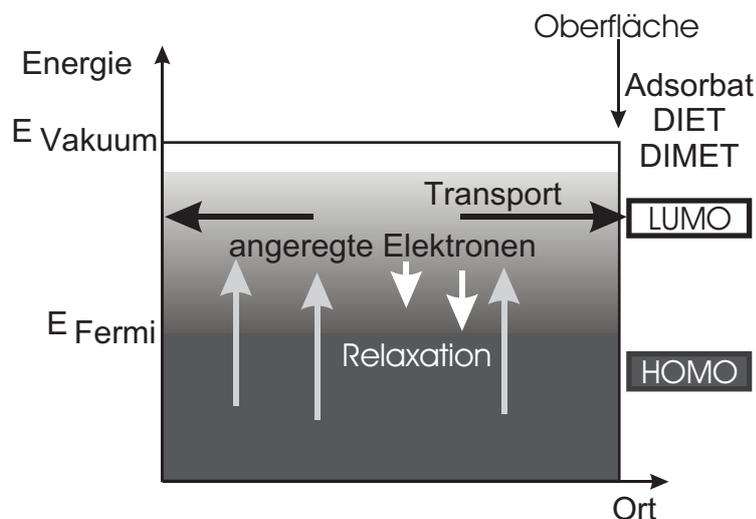
Die Entwicklung immer kürzerer Laserpulse bis in den unteren Femtosekundenbereich erlaubt die Untersuchung der Dynamik eines angeregten Elektronengases. Auf kurzen Zeitskalen existiert an Metallgrenzflächen nach einer Anregung mit ultrakurzen Lichtimpulsen ein Nichtgleichgewicht zwischen elektronischen Anregungen und Anregungen des Gitters. Dieses Nichtgleichgewicht hat einen starken Einfluß auf Grenzflächenreaktionen. So konnte z.B. gezeigt werden, dass auf einer Ruthenium-Oberfläche die Oxidation von Carbon-Monoxid zu Carbon-Dioxid durch angeregte Elektronen und nicht durch die Kopplung des Adsorbats an das Phononenbad des Gitters entsteht [1]. Ein möglicher Mechanismus für eine photoinduzierte Oberflächenreaktion wird durch das **DIET**-Modell beschrieben (Desorption Induced by Electronic Transitions) [2]. Durch Licht angeregte Elektronen im Substrat können durch die Potentialbarriere zwischen Oberfläche und Adsorbat tunneln, wodurch das Adsorbat ein negatives Molekül-Ion bildet. Das angeregte Elektron wird inelastisch in einen unbesetzten elektronischen Zustand des Metallsubstrats zurückgestreut, wodurch das Adsorbat mit Energie angereichert zurückbleibt. Wenn das Elektron genügend lange in der Resonanz bleibt, kann das angeregte Molekül genügend Energie aufnehmen, um zu desorbieren oder die Energiebarriere überwinden, die zur Brechung von chemischen Bindungen nötig ist. Man kann also die Bildung einer negativen Ionen-Formation als den Startpunkt für viele lichtinduzierte dynamische Oberflächenprozesse ansehen.

Stimuliert durch die Ergebnisse von Experimenten, bei denen durch Femtosekunden-Laserpulse induzierte Desorption beobachtet wurde [3, 4], kam es zu mehreren theoretischen Untersuchungen von durch angeregte Elektronen induzierten Reaktionen. Gadzuk und Mitarbeiter untersuchten die durch Angeregte-Elektronen induzierte Desorption (DIET-Modell) von NO auf einer Pt(111) Oberfläche. Dazu führten sie semiklassische Wellenpaket-Rechnungen auf einer Potentialfläche aus [5, 6]. Harris und Holloway berechneten die Desorptionsrate als eine Funktion der Lebenszeit der Resonanz und der Größe der Elektronen-Barriere, die das ionisierte Molekül ( $NO^-$ ) von der Pt-Oberfläche trennt [7].

Eine andere theoretische Behandlungsweise der Adsorbat-Antwort auf optisch induzierte Ober-

flächen-Transienten wurde bei IBM entwickelt. Dies wurde entwickelt, da im Experimente eine starke Nichtlinearität für die Intensitätsabhängigkeit beobachtet wurde. Das Modell beschreibt die induzierte Desorption durch mehrere Elektronenübergänge (DIMET: Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions). Hierbei sammelt das Adsorbat die notwendige Energie durch mehrere Anregungs- und Relaxationsvorgänge auf, bei denen jeweils ein Photon absorbiert wird. [2].

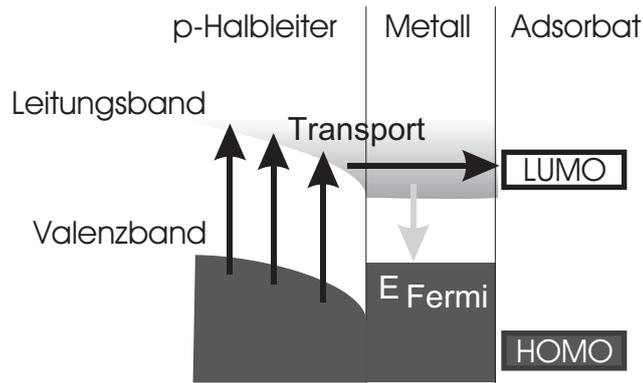
Chemische Reaktionen an Oberflächen können also durch angeregte Elektronen fernab des Gleichgewichts induziert werden (Abb. 1.1).



**Abbildung 1.1:** Elektronendynamik an adsorbatbedeckten Oberflächen. HOMO bezeichnet das energetisch höchste besetzte Molekülorbital (engl.: Highest Occupied Molecule Orbital), LUMO das energetisch niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl.: Lowest Unoccupied Molecule Orbital)

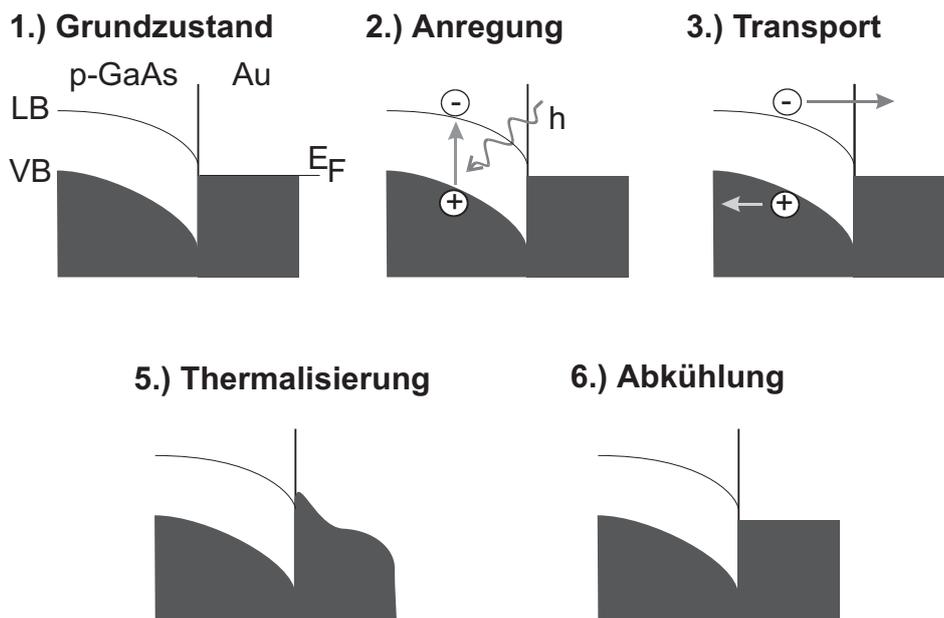
Dies wurde durch Elektroneninjektion an Metall-Isolator-Metall Kontakten untersucht [8–10]. In unserer Arbeitsgruppe werden dynamische Prozesse untersucht, die in Zusammenhang mit der photoinduzierten Elektroneninjektion stehen. Diese Arbeitgebiete sind das photoassistierte Tunneln an Metall-Halbleiter-Metall Kontakten [11] und die Elektroneninjektion durch einen Photostrom in Metall-Halbleiter Kontakten. Hier setzt diese Arbeit an. Die **Dynamik der Elektroneninjektion** in einem Metall-Halbleiter Kontakt soll untersucht werden. Im weiteren folgt eine kurze Darstellung der Grundidee des Experiments und der experimentellen Methode.

An einer Metall-Halbleiter Grenzschicht kommt es zu einer Bandverbiegung, der Schottky-Barriere. Dadurch können Elektronen, die im Potentialgefälle dieser Barriere angeregt werden, einen gerichteten Transport erfahren. In Abb. 1.2 ist die Bandverbiegung bei einem Schottky-Kontakt mit p-dotiertem Halbleiter zu sehen.



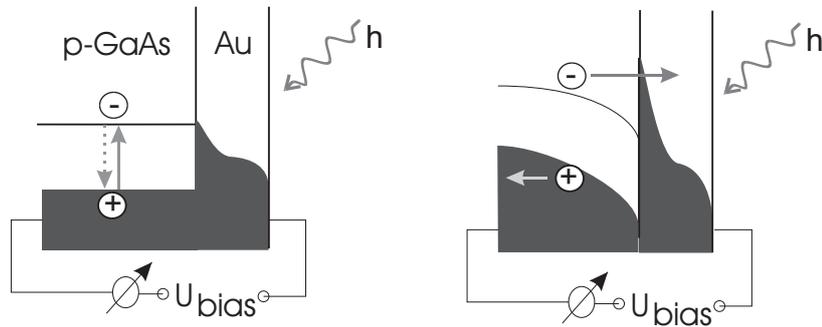
**Abbildung 1.2:** Elektroneninjektion bei einem Metall-Halbleiter Kontakt mit *p*-dotiertem Halbleiter

Im folgenden sind die einzelnen Teilschritte nach Anregung von Elektronen in der Bandverbiegung dargestellt.



**Abbildung 1.3:** Erzeugung angeregter Elektronen im Metall eines Schottky-Kontakts durch Elektroninjektion

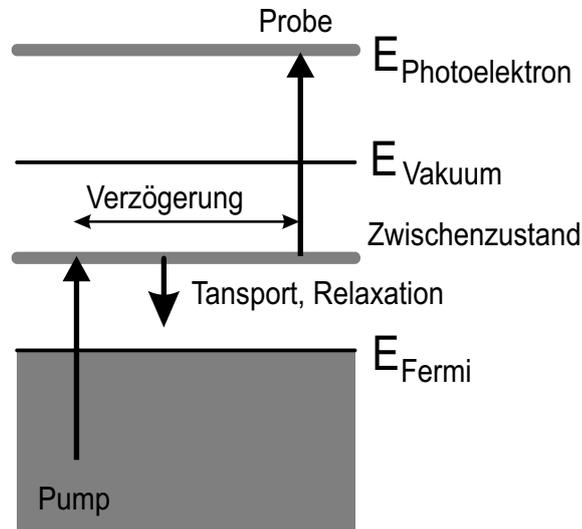
Da die Laseranregung durch den dünnen, semitransparenten Metallfilm geschieht, wird auch die Elektronenverteilung direkt im Metall angeregt. Um diesen Effekt vom Transport aus dem Halbleiter zu trennen, kann man den Transport durch eine über den Kontakt angelegte Spannung steuern. Dies ist in Abb. 1.4 durch die Betrachtung des Grenzfalles keiner Elektroneninjektion, also keiner Bandverbiegung im Halbleiter dargestellt.



**Abbildung 1.4:** Spannungsgesteuertes Heizen durch induzierte Elektronen

Links ist das Potentialgefälle durch eine externe Spannung gerade ausgeglichen, so dass es hier zu keiner Injektion der Elektronen kommt. Die Elektronen im Metall werden nur direkt angeregt. Die Anregung im Metall wird durch die Breite der Elektronen-Verteilung dargestellt. Es findet keine Elektroneninjektion statt. Rechts ist eine externe Spannung angelegt, welche die Potentialbarriere vergrößert. Dadurch kommt es zur Injektion von Elektronen oberhalb der Fermienergie. Es stellt sich eine breitere Verteilung der Elektronen, im Vergleich zu links, ein. Eine breitere Verteilung bedeutet bei einer Beschreibung des Elektronengases durch eine Fermi-Dirac-Verteilung eine höhere Temperatur. Eine weitere Möglichkeit der Steuerung der injizierten Elektronen über eine Spannung würde sich bei ballistischen Transport der Elektronen im Halbleiter ergeben. Ballistischer Transport bedeutet, dass die Elektronen während ihres Transports in das Metall nicht an Phononen oder Gitterstörungen gestreut werden, also keine Energie an das Gitter abgeben. Wird der Potentialgradient im Halbleiter nun erhöht, wird auch die energetische Lage der ballistisch injizierten Elektronen verändert. Bei einem erhöhten Potentialgradienten werden die Elektronen energetisch gesehen weiter oberhalb des Fermi-niveaus injiziert. Man muss jedoch im Auge behalten, dass auch dieses Bild des ballistischen Transports nur einen Grenzfall darstellt, da Streuprozesse im Festkörper rein statistischer Natur sind. Um einen Einfluss der Spannung auf den Transport zu sehen, werden die Messungen zur Elektronendynamik bei unterschiedlichen Spannungen durchgeführt.

Bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Experiment wurde als Halbleiter n-dotiertes GaAs mit einer Zwischenschicht zwischen n-GaAs und Au aus undotiertem GaAs verwendet. Dadurch entsteht eine lineare Bandverbiegung im Bereich des undotiertem GaAs. Schottky-Kontakte mit dem n-dotiertem GaAs als Halbleiter konnten durch relativ einfache Verfahren hergestellt werden. Im Unterschied zu p-dotiertem GaAs werden bei n-GaAs durch die Bandverbiegung Löcher aus dem Valenzband in die Metallschicht injiziert.



**Abbildung 1.5:** *Schema einer zeitaufgelösten Pump-Probe-Messung*

Die Dynamik von Elektronen in einem Schottky-Kontakt wurde mit der zeitaufgelösten Multi-Photonen-Photoemission, auch Pump-Probe-Spektroskopie genannt, untersucht. Mit dieser ist es möglich, die Dynamik einer angeregten Elektronenverteilung im Metall energie- und zeitaufgelöst zu beobachten (Abb. 1.5).

Der erste eingestrahlte Femtosekunden-Laserpuls, Pump-Puls genannt, regt das elektronische System an. Die Anregung findet hier sowohl im Metall als auch im Halbleiter statt. Ein zweiter Femtosekunden-Laserpuls, Probe-Puls genannt, wird mit einer definierten zeitlichen Verzögerung eingestrahlt. Durch den Probe-Puls werden die angeregten Elektronen aus dem Metall emittiert. Man erhält eine Momentaufnahme der Elektronenpopulation im Metall, die durch den Transport aus dem Halbleiter beeinflusst wird. Aus vielen solchen Momentaufnahmen bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten erhält man die Elektronendynamik, falls die Laserpulsdauer kürzer oder zumindest in der Größenordnung der Zeitskala der untersuchten Prozesse ist.

## **Gliederung**

Im Kapitel 2 werden die theoretischen Modelle zum weiteren Verständnis der Arbeit vorgestellt. Die Entstehung einer Potentialbarriere bei einem Schottky-Kontakt aus n-GaAs und Au wird beschrieben. Desweiteren werden Modelle zur theoretischen Betrachtung von Transport- und Relaxationsmechanismen in Festkörpern vorgestellt und ihre Beziehung zu dem hier untersuchten Au-GaAs Schottky-Kontakten hergestellt. Im Methodenteil (Kapitel 3) wird auf das Labor und die verwendeten Messgeräte eingegangen. Die Probenpräparation und -charakterisierung wird in Kapitel 4 erläutert. Durch elektrooptische Messungen wird gezeigt, dass die hergestellten Proben die notwendigen Eigenschaften für die Pump-Probe-Experimente besitzen. Kapitel 5 beschreibt die experimentelle Methode der Multiphotonen-Photoemission mit Femtosekunden-Laserpulsen. Es werden die Grenzen dieser Methode bei der Anwendung auf Metall-Halbleiter Kontakte gezeigt. Grund hierfür ist das Auftreten einer zeit- und ortsabhängigen Oberflächenspannung. Zeitaufgelöste Pump-Probe-Experimente zur Elektronendynamik in Schottky-Kontakten werden in Kapitel 6 vorgestellt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit ist in Kapitel 7 gegeben.

## 2 Theorie der Ladungsträgerdynamik

Die verwendete Probe ist ein Schichtaufbau aus Halbleiter und Metall. Wichtig ist nun der Potentialgradient der sich in einem solchen System an der Grenzschicht ausbildet. Im Fall von p-GaAs und Au werden Elektronen bei Anregung ins Leitungsband in das Metall injiziert. Im Fall von n-GaAs und Au werden dagegen Löcher aus dem Valenzband in das Metall injiziert. Im ersten Abschnitt soll auf die thermodynamischen Mechanismen eingegangen werden, die zu einem Potentialgradienten im Bereich des Halbleiter führen. Dadurch kann man auf die Art der Ladungsträgerinjektion schliessen.

Der zweite Teil soll einen Überblick über die Transportdynamik liefern, die in einer solchen Bandverbiegung unter Laseranregung stattfindet. Dabei soll der Unterschied zwischen ballistischen und diffusiven Transport gezeigt werden. Welche Art von Transport vorliegt, bestimmt den Energieeintrag der induzierten Ladungsträger.

Im dritte Teil wird auf die Relaxationsmechanismen eines angeregten Elektronengas in einem Metall eingegangen. Dies ist für das Verständnis der durchgeführten zeitaufgelösten Pump-Probe Messungen wichtig, da hier die zeitliche Entwicklung eines angeregten Elektronengas in einem Metall beobachtet wird.

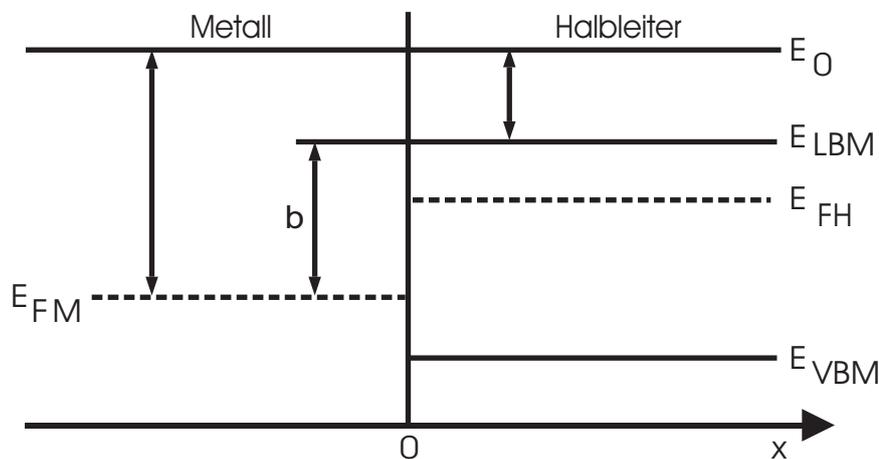
### 2.1 Gleichgewichtsdynamik

Bringt man einen Halbleiter in Kontakt mit einem Metall, ist das System auf Grund der unterschiedlichen Lagen der Ferminiveaus im Halbleiter und Metall zunächst im thermodynamischen Nichtgleichgewicht. Durch Ladungsträgerdiffusion bringt sich das System in den Gleichgewichtszustand. Dies soll hier beschrieben werden. Dabei muss man verschiedene Fälle unterscheiden, erstens zwischen n- und p-Halbleiter und zwischen der energetischen Lage der Ferminiveaus im Halbleiter  $E_{FH}$  und Metall  $E_{FM}$ , wobei es darauf ankommt, welches energetisch höher liegt. Insgesamt ergibt dies vier Fälle. Je nach Kombination stellt sich ein positiver oder

negativer Potentialgradient ein. Eine Darstellung von allen vier Fällen findet man im Buch von Sze [12] oder in der Vorlesung von Schenk [13]. Hier sei nur der Fall eines n-dotiertem Halbleiters mit  $E_{FH} > E_{FM}$  dargestellt. Dies entspricht den in dieser Arbeit verwendeten Proben aus n-GaAs und Au.

### 2.1.1 Energieniveau-Schema vor Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts

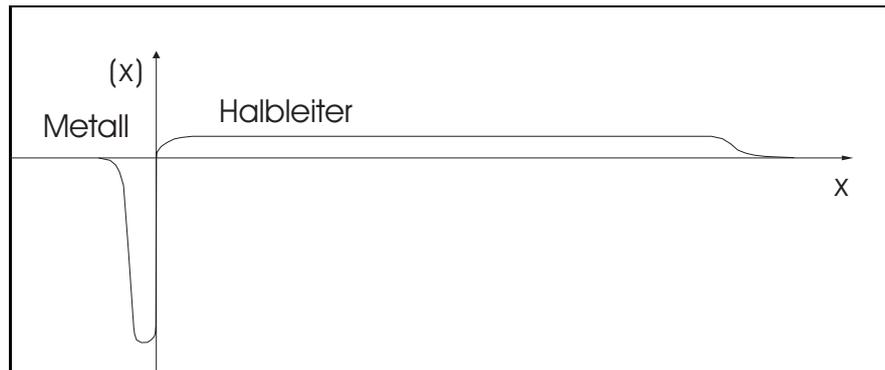
In Abb. 2.1 ist ein Metall-Halbleiter Übergang ohne Wechselwirkung im thermodynamischen Nichtgleichgewicht gezeigt. Das Nichtgleichgewicht ergibt sich aus  $E_{FM} \neq E_{FH}$ . Bei einer Temperatur  $T=0$  sind die Zustände im Metall bis zur Fermienergie  $E_{FM}$  besetzt.  $E_0$  ist das Vakuumniveau,  $\Phi$  bezeichnet die Austrittsarbeit. Im Halbleiter trennt die Bandlücke das Valenz-Band-Maximum  $E_{VBM}$  vom Leitungs-Band-Minimum  $E_{LBM}$ . Die Fermienergie  $E_{FH}$  liegt bei nicht zu hohen Dotierungen in der Bandlücke. Als Elektronenaffinität  $\chi$  wird der Abstand des Leitungsbandminimum vom Vakuumniveau bezeichnet.



**Abbildung 2.1:** Räumlicher Verlauf der Fermi-Niveaus von Metall und Halbleiter sowie der Bandkanten des Halbleiters in einem Metall-Halbleiter-Übergang unmittelbar nach seiner Herstellung, also vor der Einstellung des Gleichgewichts. Hier für den Fall eines n-Halbleiters mit  $E_{FH} > E_{FM}$ .  $\Phi$  ist die Austrittsarbeit des Metalls,  $\chi$  die Elektronenaffinität des Halbleiters.  $\Phi_b = \Phi - \chi$  heisst Schottky-Barriere.

## 2.1.2 Metall-Halbleiter Kontakt im thermodynamischen Gleichgewicht

Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts müssen Elektronen aus dem Halbleiter ins Metall diffundieren, bis die Lage des Fermi-niveaus im Kontakt ausgeglichen ist:  $E_{FH} = E_{FM}$ . An der Grenzfläche entsteht eine Raumladung  $\rho(x)$  (Abb. 2.2).



**Abbildung 2.2:** Raumladung an einem Schottky-Kontakt

Die negative Ladungsdichte im Metall ist durch die eindiffundierten Elektronen aus dem Leitungsband gegeben. Eine Abschätzung der Größe der Raumladungsschicht im Metall liefert die sogenannte Abschirmlänge  $L_S$  [13]:

$$L_S = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{a_{B,\text{eff}}}{k_F}} \approx 0.05 \text{ nm}$$

Hierbei ist  $a_{B,\text{eff}}$  der effektive Bohrradius und  $k_F$  der Fermi-Impuls im Metall. Die Eindringtiefe der Raumladung ins Metall ist also extrem klein, so dass man das Potential  $\varphi(x)$  im Metall als nahezu konstant ansehen kann.

Die positive Ladungsdichte im Halbleiter ist durch die einfach positiv geladenen Atome des Donators gegeben. Bei n-Dotierung befindet sich ein Elektron der Valenzschale des Donatoratoms im Leitungsband, da es keine Bindung eingeht. Bei Diffusion der Elektronen im Leitungsband bleiben also die einfach positiv geladenen Atome des Donators zurück. Für den Fall einer konstanten Ladungsträgerdichte ist diese also durch die Dotierungsdichte  $N_D^+$  vorgegeben. Der Potentialverlauf kann dadurch leicht berechnet werden. Für einen n-Halbleiter lautet die zu lösende Poisson-Gleichung ( $n = p = 0$  in der Verarmungsschicht, d.h. im Intervall  $x = [0, x_B]$  mit  $x_B$  als Rand der Barriere)

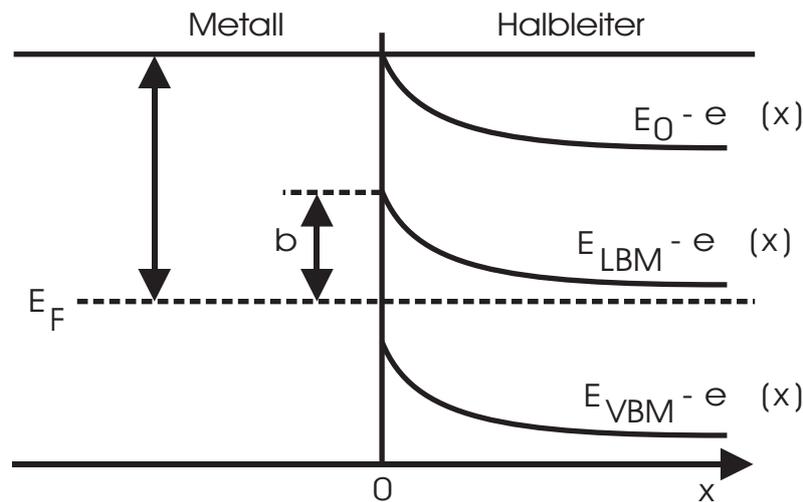
$$\epsilon_0 \epsilon_H \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -e N_D^+$$

Mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$ , der relativen Dielektrizitätskonstanten des Halbleitermaterial  $\epsilon_H$  und der Raumladungsdichte  $N_D^+$ , die gleich der Dotierungsdichte der Donatoratome ist, lautet die Lösung :

$$\varphi(x) = \frac{e}{2\epsilon_0\epsilon_H} N_D^+ x^2 + C_1 x + C_2.$$

Die Randbedingungen im unendlichen lauten  $\varphi(\infty) = 0$  und  $d\varphi(x)/dx|_{x=\infty} = 0$ . Weil  $U_K = \varphi(\infty) - \varphi(0)$  ist, folgt  $\varphi(0) = C_2 = -U_K$ .  $U_K = E_{FH} - E_{FM}/e$  ist die Kontaktspannung. Das Verschwinden der ersten Ableitung von  $\varphi$  am Rand der Barriere ergibt die zweite Integrationskonstante :  $C_1 = eN_D^+ x_B / \epsilon_0\epsilon_H$ . Führt man eine quadratische Ergänzung durch, so folgt für das Potential im Intervall  $x = [0, x_B]$ :

$$\varphi(x) = -U_K + \frac{e}{2\epsilon_0\epsilon_H} N_D^+ x_B^2 - \frac{e}{2\epsilon_0\epsilon_S} N_D^+ (x - x_B)^2$$



**Abbildung 2.3:** Räumlicher Verlauf der Bandkanten des Halbleiters und des Vakuum-Niveaus in einem Metall-Halbleiter Übergang nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Dieser Übergang wird als Schottky-Kontakt bezeichnet.

Das Verschwinden des Potentials am Rand der Barriere ergibt den Zusammenhang zwischen Kontaktpotential und Barrierenweite:

$$U_K = \frac{e}{2\epsilon_0\epsilon_H} N_D^+ x_B^2$$

Zu den in dieser Arbeit verwendeten Proben. Die Dotierung betrug ungefähr ( $N_D = 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$ ) und die Kontaktspannung ungefähr  $U_K = 0,5 \text{ eV}$ . Bei Schottky-Kontakten aus n-GaAs in direkten Kontakt mit Au ergibt eine Abschätzung der Barrierenweite von mehreren nm. Die Länge der Barriere ist wichtig für die Anzahl der erzeugten Ladungsträger in der Barriere. Je länger

diese ist, umso mehr Ladungsträger können in ihr durch Absorption erzeugt werden und werden in das Metall injiziert. Deshalb wurden in dieser Arbeit ein Schottky-Kontakt mit einer Zwischenschicht der Länge 100 nm verwendet. Diese Zwischenschicht besteht aus nichtdotiertem (=intrinsischen) Ga-As. Das Potential fällt nun nicht mehr nur über die Raumladungsschicht, sondern hauptsächlich über diese Zwischenschicht ab. Da hier keine Raumladung vorliegt, fällt das Potential hier nach der Poissongleichung linear ab ([14] und Abb. 4.5).

### 2.1.3 Schottky und Bardeen-Modell des Metall-Halbleiter-Kontakts

Bei der bisherigen Betrachtung ist die Potentialbarriere  $\Phi_b = \Phi - \chi$  alleine durch den Unterschied von Elektronenaffinität  $\chi$  des Halbleiters und Austrittsarbeit  $\Phi$  des Metalls gegeben. Nach diesem **Schottky-Modell** sollte die Barrierenhöhe für Metalle mit verschiedenen Austrittsarbeiten nach

$$\Phi_b = \Phi - \chi$$

von der Austrittsarbeit des Metalls abhängen. Dies ist aber nicht für alle Halbleiter erfüllt. Für das in dieser Arbeit verwendete n-dotierte GaAs liegen die Barrierenhöhen für verschiedene Metall-GaAs Kontakte bei 0,8-0,9 eV [14]. Das Schottky-Modell des Metall-Halbleiter Kontakts ist also so gut wie nicht erfüllt.  $\Phi_b$  ist nahezu unabhängig von  $\Phi$ .

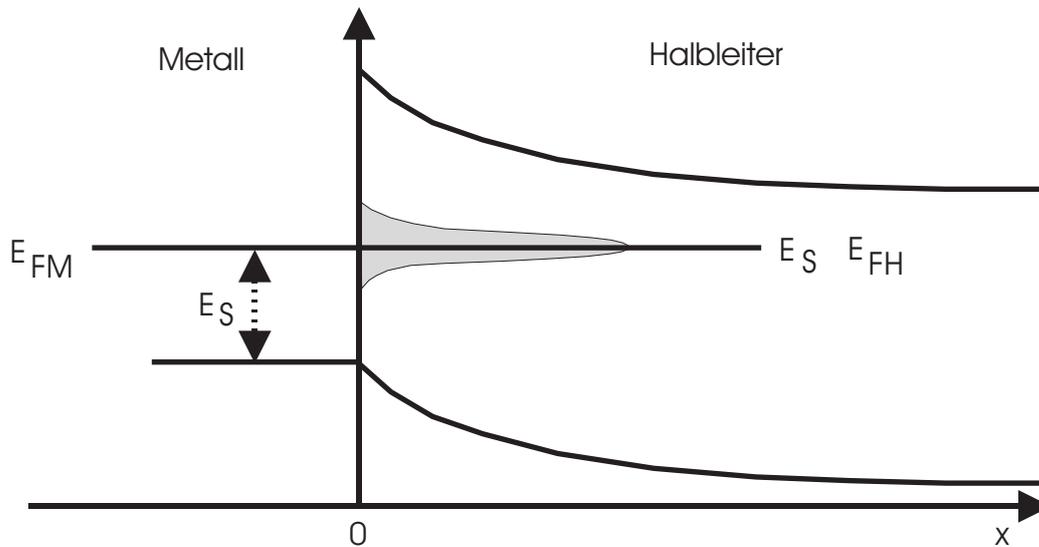
Dieses Verhalten wird im **Bardeen-Modell** beschrieben. Grundlage dieses Modells ist die Berücksichtigung geladener Grenzflächenzustände. Dadurch entsteht eine Dipolschicht. Dies bedeutet, dass an der Grenzfläche ein Potentialsprung entsteht. Die Barrierenhöhe ändert sich um diesen Sprung, d.h.  $\Phi_b = \Phi - \chi - e[\varphi_{(+0)} - \varphi_{(-0)}]$ . Die Zustandsdichte  $D_{GZ}$  dieser Grenzflächenzustände ist so groß, dass praktisch alle Elektronen aufgenommen werden können. Als Modell wird deshalb eine  $\delta$ -Funktion benutzt.

$$D_{GZ}(E) = D_{GZ}^0 \delta(E - E_S)$$

Die Zustände sind also bei der Energie  $E = E_H$  in der Energielücke konzentriert. Für die Elektronendichte in diesen Zuständen folgt dann

$$n_{(+0)} = \int_{-\infty}^{\infty} dE D_{GZ}(E) f(E) = D_{GZ}^0 f(E_S)$$

In Wirklichkeit ist die  $\delta$ -Funktion zu einer Glockenkurve verbreitert. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts im Metall-Halbleiter Kontakt zerlegen wir in Gedanken in zwei Teilschritte, erstens die Einstellung des Gleichgewichts im Halbleiter, nachdem die glockenförmige Grenzflächen-Zustandsdichte „eingeschaltet“ wurde, zweitens die Einstellung des Gleichgewichts über die Grenzfläche hinweg zwischen Metall und Halbleiter, nachdem beide in Kontakt gebracht wurden.



**Abbildung 2.4:** Festlegung der Barrierenhöhe durch Grenzflächenzustände. Durch die große Zustandsdichte der Grenzflächenzustände ist das Ferminiveau praktisch unabhängig von der Dotierung (*pinning* des Ferminiveaus).

Im ersten Teilschritt gehen Elektronen aus dem Halbleiter in die Grenzflächen-Zustände über, wobei diese von unten her bis zu einer gewissen Energiegrenze aufgefüllt werden. Diese Grenze ist per definitionem gleich dem Fermi-Niveau im Halbleiter (bei  $T=0$ ). Nach obiger Voraussetzung (weil praktisch alle Elektronen aufgenommen werden können), fällt diese Grenze letztendlich mit dem Niveau  $E_S$  zusammen. Eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Elektronenkonzentration im Halbleiter durch Änderung der Dotierung erhöht oder verkleinert zwar die Zahl der Elektronen in den Grenzflächen-Zuständen, wegen der großen Zustandsdichte bleibt aber die Lage des Fermi-Niveaus praktisch unverändert (*pinning* des Fermi-Niveaus).

Im zweiten Teilschritt werden Elektronen über die Grenzfläche hinweg, zwischen den Grenzflächen-Zuständen des Halbleiters und einer dünnen Randschicht des Metalls, ausgetauscht. Dadurch entsteht an der Grenzfläche eine Dipolschicht, die einen Potentialsprung  $\Phi_{(+0)} - \Phi_{(-0)}$  zwischen Metall und Halbleiter erzeugt, der im Gleichgewicht gerade so groß ist, dass das Fermi-Niveau des Halbleiters angehoben oder abgesenkt wird. Es gilt also

$$E_{FM} - E_S = -e[\Phi_{(+0)} - \Phi_{(-0)}]$$

Damit wird die Barrierenhöhe

$$\Phi_b = \Phi - \chi + E_{FM} - E_S \quad (2.1)$$

Wir beziehen jetzt alle Energien auf die Valenzbandkante des Halbleiters. Wegen  $E_0 - \chi - E_g = E_{VBM}$ , wobei  $E_g$  die Energielücke des Halbleiters ist, und  $E_S = E_{VBM} + \Delta E_S$  ist (man eliminiere

$E_{\text{VBM}}$ )

$$-\chi - E_{\text{S}} = E_{\text{g}} - E_0 - \Delta E_{\text{S}},$$

was nach Einsetzen in Glg. 2.1 auf den Zusammenhang

$$\Phi_{\text{b}} = \Phi + E_{\text{FM}} + E_{\text{g}} - E_0 - \Delta E_{\text{S}} \stackrel{!}{=} E_{\text{g}} - \Delta E_{\text{S}}$$

führt, weil ja  $\Phi + E_{\text{FM}} = E_0$  ist.  $\Phi_{\text{b}}$  ist im Bardeen'schen Modell unabhängig von der Austrittsarbeit im Metall! Dieses Modell trifft für Gallium-Arsenid besser zu als das Schottky-Modell.

### Verallgemeinertes Modell:

Man kann nun beide Modelle zu einem verallgemeinerten Modell kombinieren. Mit zwei Parametern,  $S$  und  $B$ , schreibt man

$$\Phi_{\text{b}} = S(\Phi - \chi) + B(E_{\text{g}} - \Delta E_{\text{S}}).$$

Der Grenzfall des Schottky-Modells ergibt sich mit  $S=1$  und  $B=0$ , da. Der Grenzfall des Bardeen-Modells ergibt sich mit  $S=0$  und  $B=1$ . Aus Abb. 2.5 kann man entnehmen, dass  $S$  mit steigender Elektronegativitätsdifferenz des Halbleiters wächst. Bei den kovalenten Halbleitern (Gallium-Arsenid) dominieren die Grenzflächen-Eigenschaften ( $S$  sehr klein).

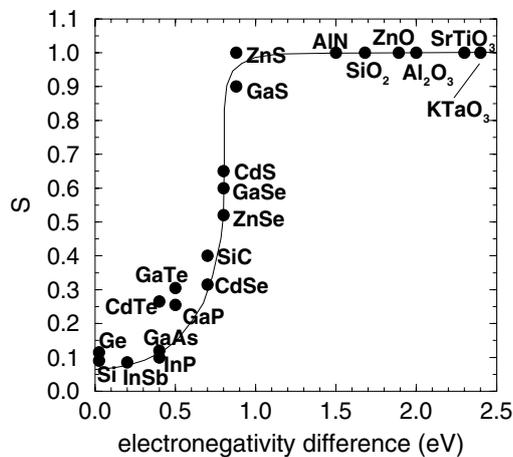


Abbildung 2.5: Parameter  $S$  bei der Kombination von Schottky- und Bardeen-Modell [13]

## 2.2 Transportdynamik

In diesem Abschnitt soll auf die Transportdynamik eines angeregten Elektronengases eingegangen werden. Hierbei muss vor allem zwischen diffusivem und ballistischem Transport unterschieden werden.

den werden. Beim diffusiven Transport werden Relaxations- und Streumechanismen berücksichtigt. Diese Streumechanismen können die Energie des Elektronengas unverändert lassen (Elektron-Elektron-Stöße) oder zu einer Energieabgabe des Elektronengas führen (Elektron-Phonon-Stöße, Störstellen-Streuung). Ballistischer Transport findet auf Längenskalen statt, bei denen Streumechanismen noch keine Rolle spielen. Das Elektron hat eine bestimmte freie Weglänge, während der seine Energie unverändert bleibt. Für die Ladungsträgerinjektion bedeutet dies, dass ein erheblich grösserer Energieeintrag in das Metall bei ballistischem Transport stattfindet. Ist die Potentialbarriere also im Bereich der freien Weglänge, kann der Transport als ballistisch angesehen werden, was auch seine theoretische Beschreibung wesentlich vereinfachen würde. Dazu soll um folgenden zunächst eine Übersicht der theoretischen Beschreibung des diffusiven Transport erfolgen, um seine Komplexität darzustellen. Auf die mathematische Beschreibung stützt sich aber auch die nachfolgende Beschreibung der Relaxationsvorgänge in Metallen.

Angeregte Elektronen sollen durch einen Laserpuls entstehen. Die Anfangsverteilung direkt nach der Anregung sei  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t = 0)$ . Ignoriert man die Möglichkeit von Interband-Rekombination (z.B. Elektron-Loch Rekombination), ist die Entwicklung von  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t = 0)$  mit der Zeit als eine Funktion der räumlichen Position gegeben durch die Lösung der *Boltzmann Transport Gleichung*. Im einfachsten Fall von parabolischer Dispersion  $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$  hat die Boltzmann Gleichung eine physikalisch transparente Form<sup>1</sup>:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \mathbf{a} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{Streu}} \quad (2.2)$$

mit den semiklassischen Bewegungsgleichungen

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m^*} \quad ; \quad m^* \mathbf{a} = q \mathbf{E} \quad (2.3)$$

wobei  $\mathbf{E}$  das elektrische Feld,  $m^*$  die effektive Masse und  $\mathbf{a}$  die Beschleunigung darstellt. Für die in dieser Arbeit untersuchte Form des Transports ist das elektrische Feld durch den Potentialgradienten des Schottky-Kontakts gegeben. Der Streuterm auf der rechten Seite von Glg. 2.2 stellt alle Streuprozesse dar. Beispiele hierfür sind Phonon-Emission und -Absorption, Störstellen-Streuung und die Elektron-Elektron Wechselwirkung. Formal kann der Streuterm definiert werden als das Integral der Streuamplitude  $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  zwischen Zuständen mit den Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  über der ersten Brillouinzone, multipliziert mit der entsprechenden Besetzungswahrscheinlichkeit. Eine große Vereinfachung resultiert in der Relaxationszeit-Näherung, die den gesamten Streuterm durch  $-(f - f_0)/\tau$  ersetzt, wobei  $\tau$  die Zeit charakterisiert, die die Verteilung benötigt, um in ihren Gleichgewichtszustand  $f_0$  zurückzukehren. Die Boltzmann Gleichung ist

<sup>1</sup>Für den Fall einer willkürlichen Dispersion  $E(\mathbf{k})$  sieht die Dispersionsrelation folgendermaßen aus:  $v = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$  und  $\hbar \partial \mathbf{k} / \partial t = q \mathbf{E}$  mit den entsprechenden Änderungen in Glg. 2.2.

dann keine Integralgleichung mehr. Diese Vereinfachung ist jedoch meist nicht möglich, da unterschiedliche Anteile der Verteilungsfunktion mit unterschiedlichen Raten relaxieren. Deswegen definiert man üblicherweise separat die Impuls- und Energie-Relaxationszeit ( $\tau_k$  und  $\tau_E$ ) in Termen von  $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ .

Eine weitere Komplikation ist, dass das Streumatrixelement  $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  für verschiedene Streumechanismen verschieden von der Energie abhängt. Für Zustände mit höherer Energie setzen weitere Streumechanismen ein, z.B die Emission von optischen Phononen oder die Stoßionisation. Schliesslich hängt das Stossintegral von der Zustandsdichte ab, die für die Streuung zur Verfügung steht, also von der expliziten Form von  $E(\mathbf{k})$ . Dies führt zu einer noch größeren Komplexität, falls die Energie zunimmt und immer größere Gebiete der Brillouinzone erreichbar werden. Es kann auch eine Abhängigkeit von der  $\mathbf{k}$ -Orientierung vorhanden sein. Aus diesen Gründen sind die Gleichungen Glg. 2.2 und Glg. 2.3 kaum analytisch lösbar, oft werden numerische Monte-Carlo Techniken [Beispiel für eine analytische Lösung an Halbleiter-Oberflächen: [15], Beispiele für Monte-Carlo Simulationen an einer Metall-Halbleiter Grenzfläche: [16–19]]. Es gibt aber einen Grenzfall, bei dem Streuprozesse nicht berücksichtigt werden müssen: ballistischer Transport. Der kritische Parameter hierfür ist die Ausdehnung des Bauteils. Für den Fall einer konstanten Geschwindigkeit  $v_z$  ist die kritische Länge  $L_k$  über  $L_k = v_z \tau_k$  mit der Impulsrelaxationszeit verknüpft. Ist die Ausdehnung des Bauteils kleiner als  $L_k$ , werden die meisten heissen Elektronen das Bauteil ohne Streuung durchqueren. Im Fall eines Schottky-Kontakts, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, ist die kritische Länge gegeben durch die Länge der intrinsischen GaAs-Schicht, auf der das Gesamtpotential aus angelegter Spannung und internen Potentialgefälle abfällt. Sie beträgt bei den hier verwendeten Proben 100 nm.

Im folgenden soll auf die Zeitskalen des ballistischen und diffusiven Transports eingegangen werden. Die Zeitskalen für ballistischen Transport über eine Länge von 50 nm in Metallen wird in [20] über die Fermigeschwindigkeit zu 40 fs abgeschätzt, der diffusive Transport über eine Länge von 50 nm über die thermische Leitfähigkeit zu 60 fs. Dies ist bei den Pump-Probe-Messungen von Bedeutung. Die Breite der verwendeten Pulse liegt bei  $50 \mu\text{m}$ , so dass Transport im Metall aus der durch den Probe-Puls-Breite bestimmte Abfragezone bei der Relaxation der Ladungsträger, die auf einer Zeitskala von 1-2 ps stattfindet, zunächst vernachlässigt werden kann. Zum Transport im Potentialgradienten des Halbleiters. Die durch Anregung entstandenen Löcher im Valenzband werden durch das elektrische Feld der Potentialbarriere ins Metall injiziert. Bei einem rein ballistischen Transport ergibt sich durch die ballistische Bewegungsgleichung  $s = 0.5 \cdot a \cdot t^2$  über eine Länge von  $s = 50 \text{ nm}$  eine Zeit von 35 fs. Dabei wurde die effektive Masse für leichte Löcher angenommen [12] und ein Potentialgradient von 1 V/100 nm verwendet, was in etwa dem Potentialgradienten bei den durchgeführten Pump-Probe-Experimenten entspricht. Bei höheren Spannungen sollte die ballistische Injektion noch schneller erfolgen.

Die Zeitskala für diffusiven Transport lässt sich über die Beweglichkeit  $\mu_p = 320 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  von Löchern in GaAs abschätzen [12]. Die Geschwindigkeit ergibt sich zu  $v = \mu_p U/d$ , wobei als Spannung  $U$  über die 100 nm dicke Barriere wieder 1 V angenommen wird. Daraus ergibt sich eine Transportzeit von 150 fs über 50 nm.

Beide Zeiten liegen also innerhalb der Zeiten für Relaxationmechanismen eines angeregten Elektronengas in Metall [20], die sich von wenigen Femtosekunden bis zu 1 ps erstrecken. Deshalb wurden die Pump-Probe Messungen im Bereich von einigen Pikosekunden vorgenommen.

## 2.3 Relaxationsdynamik

Die Relaxationsmechanismen eines angeregten Elektronengases in einem Goldfilm sollen hier erläutert werden. Dies ist wichtig für das Verständnis der durchgeführten Pump-Probe-Messung, da ja die angeregte Elektronenverteilung in einem Metall als Sonde für die Ladungsträgerinjektion dient.

Es wird auf ein Modell der Relaxation einer thermischen Verteilung (Zwei-Temperatur-Modell) und die Theorie der Fermiflüssigkeiten als Beschreibung für eine athermische Verteilung eingegangen. Beide Modelle werden kombiniert und in einer Simulation veranschaulicht.

### 2.3.1 Zwei-Temperatur-Modell

Da die elektronische Wärmekapazität ein bis zwei Größenordnungen kleiner ist als die Wärmekapazität des Gitters, ist es möglich, die Temperatur des Elektronengases für kurze Zeit sehr stark zu erhöhen, wohingegen das Gitter nur wenig erhitzt wird. Eine quantitative Analyse, die sich auf dieses Modell stützt, soll hier vorgestellt werden.

Das Metall wird in zwei getrennte Untersysteme aufgeteilt, eines für die Elektronen und eines für die Phononen. Beide sind jeweils im thermischen Gleichgewicht. Sie werden durch zwei Temperaturen charakterisiert, die Elektronentemperatur  $T_e$  und die Gittertemperatur  $T_g$ . Die implizite Annahme, die einem lokalen Gleichgewicht unterliegt, besteht darin, dass die Thermalisierung im Elektronensystem instantan erfolgt. Die Elektronenverteilung kann dadurch zu jeder Zeit durch eine Fermi-Dirac Verteilung mit der Temperatur  $T_e$  beschrieben wird. Die Kopplung der beiden Systeme wird durch die Elektron-Phonon-Kopplung hergestellt. Diese wird durch einen Energieaustausch beschrieben, der proportional zu  $T_e - T_g$  ist. Die zeitliche Entwicklung

der beiden Untersysteme ist durch folgendes gekoppelte Differentialgleichungssystem gegeben:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla_x (\kappa \nabla_x T_e) - G(T_e - T_g) + P(x, t)$$

$$C_l \frac{\partial T_g}{\partial t} = G(T_e - T_g)$$

$C_e$  ist die elektronische Wärmekapazität,  $C_g$  die Wärmekapazität des Gitters,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit,  $G$  die Elektron-Phonon Kopplungskonstante und  $P(x, t)$  die Energiedichte pro Zeit, die im Medium absorbiert wird.

### 2.3.2 Theorie der Fermiflüssigkeiten

Der Name Fermiflüssigkeit rührt daher, dass hier die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt wird, die bei der Beschreibung der Elektronen als Fermigas vernachlässigt wird. Die Lebensdauer eines angeregten Elektrons ist durch elastische und inelastische Stöße gegeben. Sie beträgt:

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{E_F}{\delta E} \right)^2$$

mit  $\delta E = E - E_F$ . Diese Beziehung gilt streng nur bei  $T = 0$ , da der Phasenraum der Anfangs- und Endzustände hier genau durch  $\delta E$  gegeben ist, aber sie ist auch eine gute Näherung für Elektronen mit  $\delta E \gg kT_e$ .  $\tau_0$  kann in der sogenannten Random-Phase-Approximation (RPA) zu

$$\tau_0 = \frac{128}{\pi^2 \sqrt{3}} \frac{1}{\omega_P}$$

berechnet werden [21], wobei  $\omega_P$  die Plasmafrequenz ist. Mit  $\omega_P = 8 \text{ eV}$  [21] für Gold ergibt sich  $\tau_0 \approx 2 \text{ fs}$ .

### 2.3.3 Boltzmann-Transport-Modell der Thermalisierung

Eine vollständige Modellierung der Energieverteilung kann über die Boltzmann Transport Gleichung mit Relaxationszeitnäherung erfolgen. Dazu wird die Elektronenfunktion in einen thermischen und athermischen Anteil aufgespalten:

$$f = f_{\text{athermisch}}(E, t) + f_{\text{thermisch}}(T_e(t)). \quad (2.4)$$

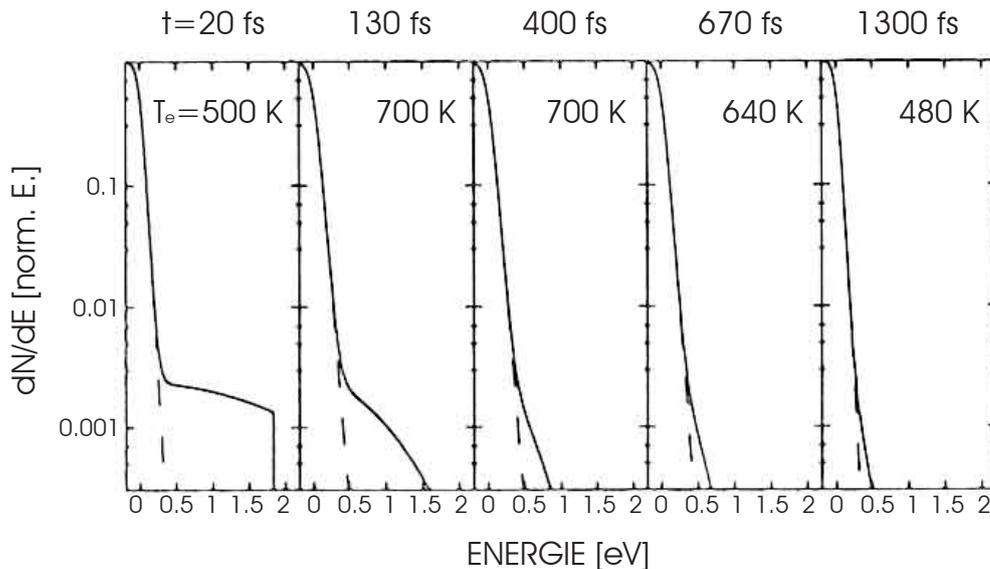
Der thermische Anteil wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben. Der athermische Anteil ist eine Funktion der Elektronenenergie und der Zeit. Die Relaxation der athermischen Verteilung wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\frac{\partial f_{\text{athermisch}}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_0} \left( \frac{\delta E}{E_F} \right)^2 f_{\text{athermisch}}. \quad (2.5)$$

Die Lösung für obige Gleichung ist:

$$f_{\text{athermisch}}(\delta E, t) = f_0 \exp \left[ - \left( \frac{\delta E}{E_F} \right)^2 \frac{t}{\tau_0} \right] \quad (2.6)$$

wobei  $f_0$  die Anfangsverteilung darstellt. Energie wird aus der athermischen in die thermische Verteilung transferiert, während die Elektron-Phonon-Kopplung Energie aus der thermischen Verteilung ins Gitter transferiert.



**Abbildung 2.6:** Berechnung der zeitlichen Entwicklung einer Elektronenverteilung im Rahmen der Boltzmann-Transport-Gleichung in der Relaxationszeitnäherung [21]. Die absorbierte Laserfluenz ist  $80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , die Anregung wurde als instantan angenommen.  $G = 4 \cdot 10^{16} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 5 \text{ fs}$  (experimenteller Wert [21]). Die gestrichelte Linie ist eine Fermi-Dirac-Verteilung für die jeweilige Temperatur (thermische Elektronen). Der Anteil darüber sind athermische Elektronen.

Die Gleichung für die Energieänderung der thermischen Verteilung lautet folgendermaßen:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G(T_e - T_g) + \frac{\partial}{\partial t} (f_{\text{athermisch}})(E^{3/2}) dE. \quad (2.7)$$

Diese Gleichung ignoriert jedoch den Anteil der Energie, die direkt aus der athermischen Verteilung in das Gitter transferiert wird, da dieser Anteil lange Zeit als klein gegenüber den anderen beiden Anteilen in Glg. 2.7 angesehen wurde. Hier sei angemerkt, dass bei Arbeiten in unserer Gruppe jedoch bei Messungen an Silbernanoteilchen und Anpassung eines Modells, das den Energietransfer aus der athermischen Verteilung ins Gitter berücksichtigt, gezeigt wurde, dass dieser Anteil nicht zu vernachlässigen ist [22]. Eine Berechnung der Verteilungsfunktion nach dem Boltzmann Transport Modell der Relaxation ist in Abb. 2.6 gezeigt.

## 3 Laborbeschreibung

Um Experimente an Oberflächen vornehmen zu können, benötigt man saubere und definierte Oberflächen. Für Messungen von dynamischen Prozessen an Elektronen benötigt man außerdem ultrakurze Laserpulse. Deshalb besteht unser Labor aus einem komplexen Aufbau, einem UHV-System und einem Ultrakurzpuls-Lasersystem. Explizit soll hier nur auf das Flugzeitspektrometer eingegangen werden, da eine genauere Betrachtung der Messmethode der kinetischen Energie von Photoelektronen in einem Flugzeitspektrometer nötig ist, um die Photoemissionsspektren eines Schottky-Kontakts verstehen zu können. Die weiteren Komponenten des umfangreichen Laboraufbaus werden hier nur kurz erläutert, da bereits viele Arbeiten dazu geschrieben wurden [23–26].

### 3.1 Laser

Bei dem Lasersystem (Abb. 3.1) handelt es sich um ein Eigenbau-Femtosekunden-Lasersystem. Das aktive Medium des Oszillators besteht aus einem Ti:Saphir-Kristall, der durch einen kommerziellen Argonionenlaser (Modell Coherent Innova 400) gepumpt wird. Im Oszillator werden Pulse mit einer nachkomprimierten Pulsdauer von 45 fs, einer Pulsenergie von ca. 4 nJ und einer Wiederholrate von 80 MHz erzeugt. Die Wellenlänge des Lichts liegt bei rund 800 nm, was einer Photonenenergie von 1,55 eV entspricht. In einem regenerativen Verstärker, der mit einem Teil des Argon-Laserlichtes gepumpt wird, werden diese Pulse dann auf bis zu 2,5  $\mu$ J verstärkt. Dies geht allerdings auf Kosten der Pulslänge und der Wiederholrate, die dann nur noch 65 fs bei maximal 250 kHz beträgt. Daran schließen sich bei Bedarf weitere Stufen an, die zur Frequenzkonvertierung dienen. Mit nichtlinearen Kristallen besteht die Möglichkeit, die zweite und/oder dritte Harmonische der Grundwellenlänge zu erzeugen. Damit stehen zusätzlich die Wellenlängen 400 nm (3,1 eV, 50 fs, 100 nJ) und 267 nm (4,8 eV, 50 fs, 100 nJ) zur Verfügung.

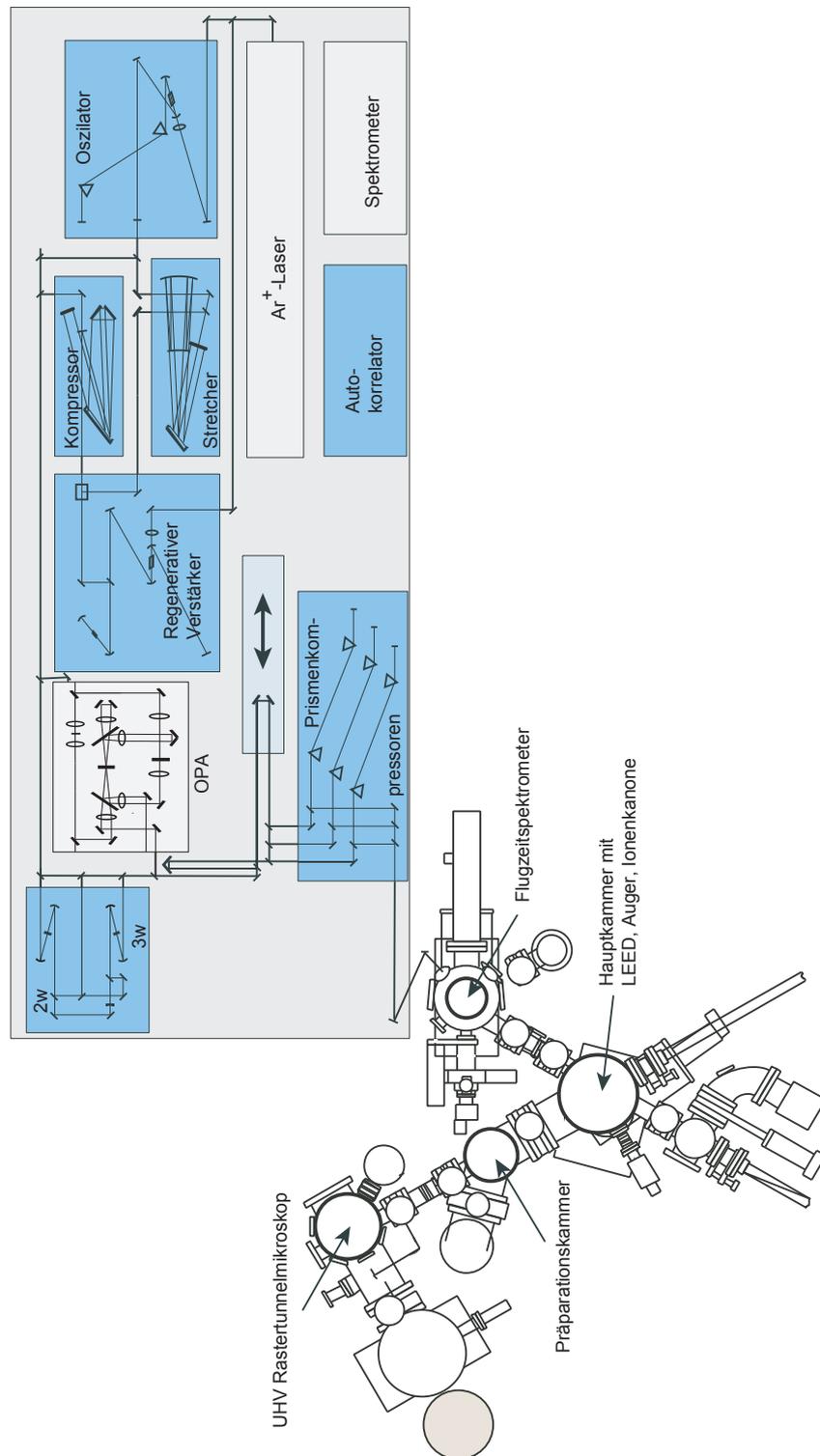


Abbildung 3.1: Übersicht über das Labor

## 3.2 Ultra-Hoch-Vakuum

Das UHV-System erlaubt es, reproduzierbare Experimente an eindeutig charakterisierten Oberflächen durchzuführen. UHV umfasst im Allgemeinen den Druckbereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-11}$  mbar, in unserem System herrscht ein Druck von  $10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  mbar. Das bedeutet, daß die Wiederbedeckungszeit von Probenoberflächen etwa ein bis zwei Tage beträgt.

Das UHV-System (Abb. 3.1) setzt sich aus mehreren Kammern zusammen, die durch Ventile voneinander getrennt werden können. Es ist als Ganzes schwingungsgedämpft gelagert und mit dem Lasertisch fest verbunden. Das ermöglicht zum einen eine einfache Einkopplung des Lasers. Der Probentransfer zwischen den Kammern erfolgt über magnetisch gekoppelte Manipulatoren. Als Pumpen für das UHV-System werden Turbo-Pumpen und Ionen-Getter-Pumpen (schwingungsfrei) eingesetzt.

Die einzelnen Kammern haben folgende Bedeutung:

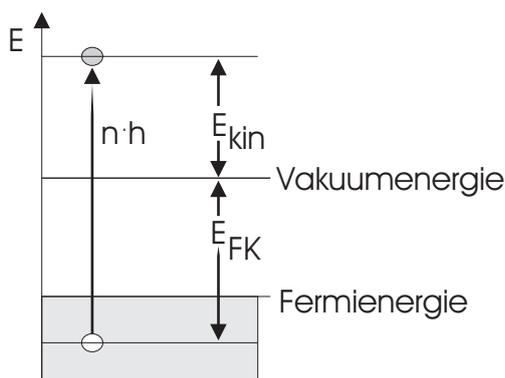
**Hauptkammer** Die Hauptkammer ist die zentrale Kammer im ganzen UHV-System. Hier werden die meisten Proben aufbewahrt und können gegebenenfalls präpariert oder charakterisiert werden. Zur Untersuchung von Kristallstruktur und chemischer Zusammensetzung der Proben steht ein kombiniertes LEED-Auger-System zur Verfügung. Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer kann das Restgas im UHV bestimmt werden. Probenoberflächen können durch Ionenbeschuß mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen gereinigt werden. Im weiteren können die Proben auf über  $800^\circ\text{C}$  erhitzt werden.

**Präparationskammer** In der Präparationskammer können die Proben mit Gold oder Silber aus einer Effusionszelle bedampft werden. Eine Quarzwaage dient zum Messen des Flusses des verdampfenden Materials. Die Proben können während dem Bedampfen geheizt werden.

**STM-Kammer** Mit dem Rastertunnelmikroskop (Scanning-Tunneling-Microscope) ist es möglich, Proben mit atomarer Auflösung zu untersuchen.

## 3.3 Flugzeitspektrometer

Hier soll die Messmethode der kinetischen Energie von Photoelektronen in einem Flugzeitspektrometer (englisch für Flugzeit: Time-Of-Flight (TOF)) dargestellt werden. Ein Photoelektron entsteht durch die Absorption eines oder mehrerer ( $n$ ) Photonen der Energie  $h\nu$  (Abb. 3.2).



**Abbildung 3.2:** Energieschema der Photoemission.

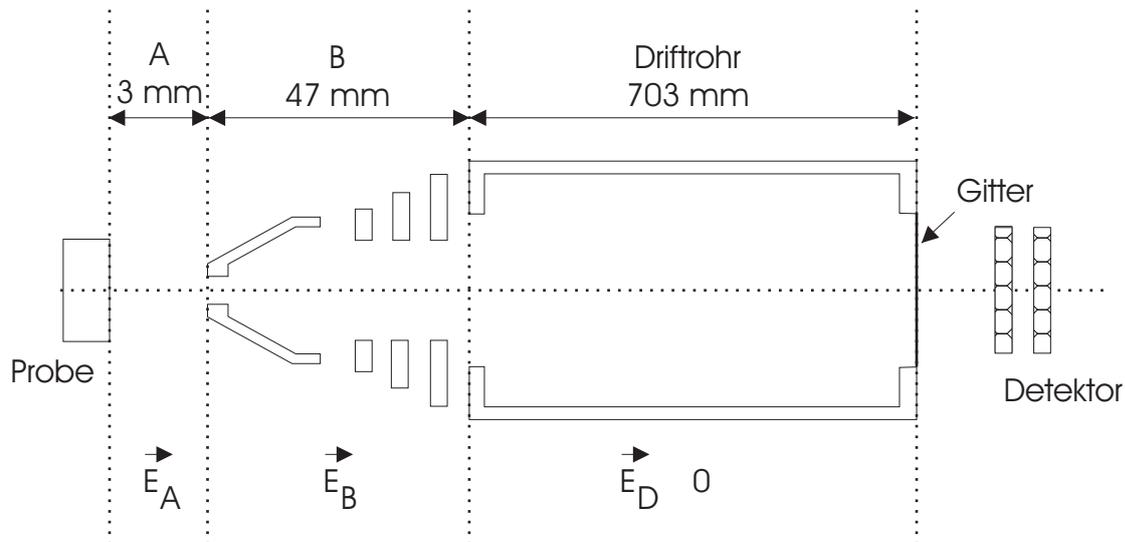
Die Grundgleichung der Photoemission lautet:

$$E_{kin} = n \cdot h\nu - E_{FK}$$

Bei bekannter Photonenenergie  $h\nu$  und bekanntem  $n$  kann durch die Messung der kinetischen Energie der Elektronen auf die Energie  $E_{FK}$  der Elektronen im Festkörper geschlossen werden. Die Bestimmung der kinetischen Energie erfolgt im Flugzeitspektrometer. Der Aufbau ist in Abb. 3.3 zu sehen.

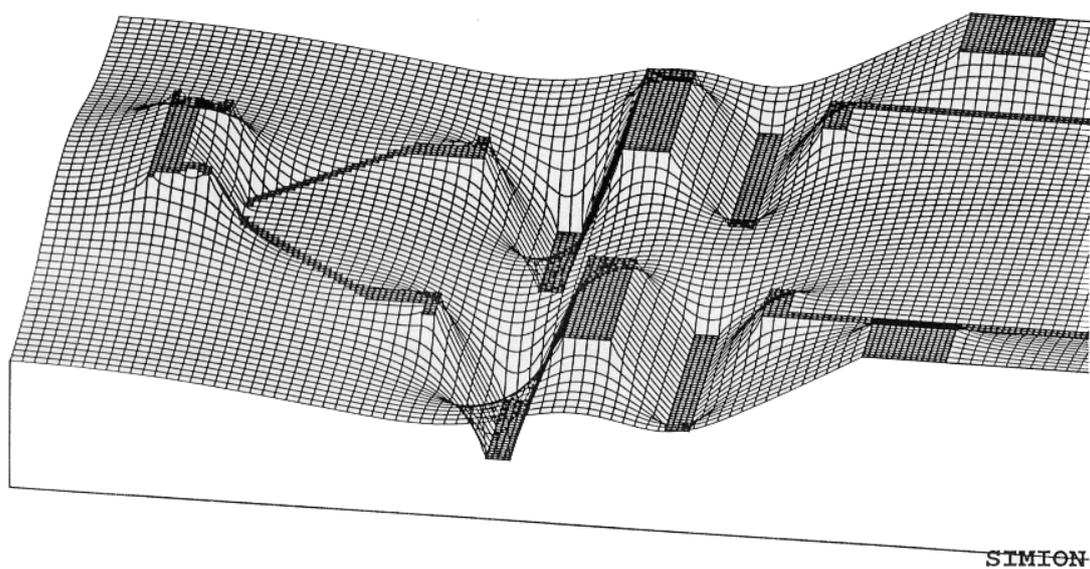
Nach der Erzeugung werden Elektronen in eine Driftstrecke geführt. Hier werden Teilchen unterschiedlicher kinetischer Energie separiert. Durch Messung der Flugzeit kann auf die kinetische Anfangsenergie geschlossen werden. Der Spannungsverlauf im TOF wird durch die einzelnen Spannungen an den Elektroden bestimmt. Die Probe liegt auf negativen Potential, die Spitze-elektrode mit Eintrittsöffnung auf Masse (bei den in dieser Diplomarbeit vorgestellten Messungen, im Gegensatz zu dem in Abb. 3.4 berechneten Potentialverlauf). Dadurch werden die Elektronen in das TOF gezogen. Danach schliesst sich eine Elektronenoptik an, die zur Kollimation der Elektronen dient und die Transmission durch das Flugzeitspektrometer verbessert. Im feldfreien Driftrohr findet die Separation von Elektronen mit unterschiedlicher kinetischer Energie statt. Das Gitter dient zur Abschirmung der am Detektor anliegenden Hochspannung.

Die Berechnung des Spannungsverlaufs zwischen den Elektroden geschieht durch das Programm SIMION (Abb. 3.4). Man erkennt, dass das Potential zwischen Probe und Eintrittsöffnung des TOF stark abfällt. Der Abfall beträgt  $-6,2\text{ V}$ . Dadurch werden die Elektronen, deren kinetische Anfangsenergie an der Probe typischerweise  $0\text{--}4\text{ eV}$  beträgt, zur Eintrittsöffnung des TOF hin beschleunigt. Zur Messung der kinetischen Anfangsenergie werden simulierte Potentialverläufe benutzt, um aus der gemessenen Flugzeit bei gepulster Anregung die kinetische Anfangsenergie



**Abbildung 3.3:** Skizze des Flugzeitspektrometers. A, B und Driftrrohr: Feldsektoren des TOF. Von links: Probe, konusförmige Spitzenelektrode mit Eintrittsöffnung, die drei Ringelectroden der Elektronenoptik, das Driftrrohr und der Detektor.

zu berechnen. Hierzu wird von konstanten Spannungen an den Elektroden und der Probe ausgegangen. Eine transiente Oberflächenspannung, wie sie sich bei der gepulsten Anregung eines Au-GaAs Schottky-Kontakt durch Femtosekunden-Laserpulse einstellt, ergibt einen transienten Potentialverlauf zwischen der Probe und der geerdeten Eintrittsöffnung des TOF. Alle Elektrodenpotentiale danach sind konstant. Die Flugzeit der Elektronen auf dieser Strecke beträgt einige Nanosekunden. Die transiente Oberflächenspannung relaxiert ebenfalls im Nanosekunden-Bereich. Durch diese Zeitabhängigkeit stellt sich ein Fehler bei der Energiemessung im Flugzeitspektrometer ein, der nicht korrigiert werden kann. In Kapitel 5 wird gezeigt, wie es zu einer transienten Oberflächenspannung unter gepulster Anregung kommt.



**Abbildung 3.4:** SIMION-Simulation der Potentiale im vorderen Teil des TOFs [25]. Links ist der für die Aufnahme eines Kupfer(110)-Kristalls adaptierte Probenhalter zu sehen. Die Potentiale sind von links nach rechts: Probe 0V, Spitzenelektrode 6,2V, vordere Elektrode 8V, mittlere Elektrode 1,5 V, hintere Elektrode 4,7V und Driftrohr 1,36V

# 4 Probenpräparation und Charakterisierung

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass eine für die konkreten Voraussetzungen des Experiments geeignete Probe hergestellt wurde. Eine Anregung von Ladungsträgern im Gebiet der Bandverbiegung des Halbleiters durch Femtosekunden-Laserpulse musste möglich sein und nachgewiesen werden. Als zweite Voraussetzung musste ermöglicht werden, eine Spannung über den Kontakt anzulegen. Dies musste auch während den Experimenten im UHV möglich sein.

In diesem Kapitel wird dies für unsere Proben gezeigt. Das Kapitel gliedert sich deshalb wie folgt:

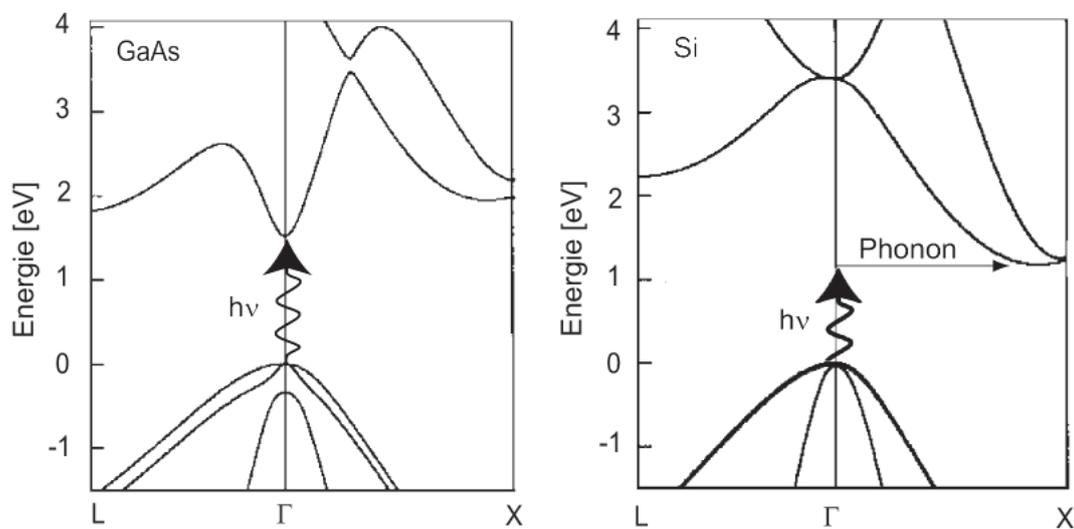
- Probenmaterialien und Probenherstellung
- Anpassung an die vorhandene Vakuumapparatur und elektrische Kontaktierung im UHV durch Konstruktion eines Probenhalters
- Elektroofische Charakterisierung. Durch elektrische Messungen lässt sich auf die Eigenschaften der Bandverbiegung schliessen. Elektrische Messungen bei Beleuchtung durch Femtosekunden-Laserpulse zeigen das Auftreten eines Photostroms. Dies bedeutet, dass Ladungsträgern in der Bandverbiegung angeregt werden und durch die Bandverbiegung ein Transport geschieht. Dies ist der Beweis für eine Ladungsträgerinjektion aus dem Halbleiter in das Metall.

## 4.1 Probenmaterialien

Hier soll erläutert werden, warum GaAs und Au für diese Messungen verwendet wurden. Zuerst zu Gold. Unter den Metallen besitzt es als Edelmetall eine relativ kleine elektronische Wärmekapazität ([21]). Dadurch kann das Elektronengas gegenüber dem Gitter effektiv geheizt werden,

es stellt sich ein großer Temperaturunterschied ein. Die elektronische Wärmekapazität  $C_e = \gamma T$  ist proportional zur Temperatur  $T$ , der Proportionalitätsfaktor  $\gamma$  wird von Groenevald et al. bei Gold zu  $65 \text{ J/m}^3\text{K}^2$  angegeben.

Zu GaAs: Seine Bandlücke von ca.  $1,4 \text{ eV}$  erlaubt die Absorption von Photonen der als Pump-Puls verwendeten Grundwellenlänge einer Ti-Saphir-Lasers (ca.  $1,6 \text{ eV}$ ).

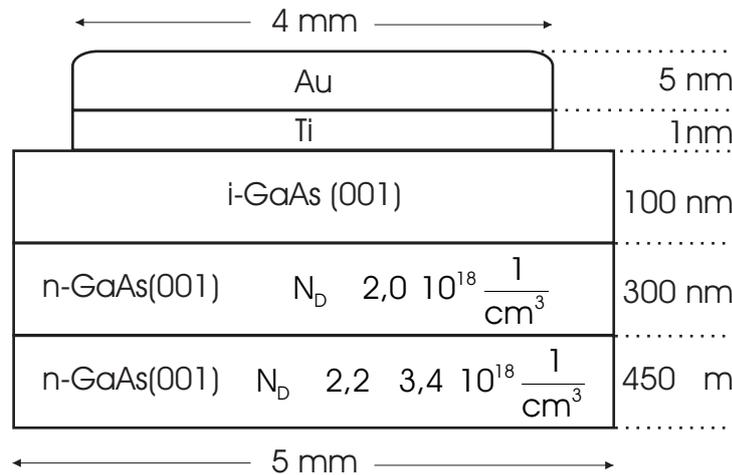


**Abbildung 4.1:** *Photonenabsorption im direkten (GaAs) und indirekten (Si) Halbleiter. Die Bandstruktur ist berechnet [27]*

GaAs als direkter Halbleiter besitzt eine erhöhte Absorptionswahrscheinlichkeit gegenüber indirekten Halbleitern. Bei direkten Halbleitern liegt das Minimum des Leitungsbandes an der gleichen Stelle im Impulsraum wie das Maximum des Valenzbandes, beim indirekten Halbleiter liegen sie an verschiedenen Stellen. Dies führt dazu, dass die Absorptionswahrscheinlichkeit in GaAs für Photonen in der Nähe der Bandlücke größer ist als für indirekte Halbleiter. Bei indirekten Halbleitern ist noch die Absorption oder Emission eines Phonons nötig, um Energie und Impulserhaltung zu gewährleisten. Photonen haben einen sehr geringen Impuls, aber große Energien, bei Phononen ist es genau umgekehrt [28]). Abb. 4.1 soll diese zwei Prozesse veranschaulichen.

## 4.2 Probenherstellung

Die verwendeten Halbleiter-Metall Kontakte werden in Kooperation mit A. Leitenstorfer<sup>1</sup>, F. Tauser<sup>1</sup> und G. Abstreiter<sup>2</sup> hergestellt. Die Probe besitzt einen Schichtaufbau.



**Abbildung 4.2:** Schottky-Kontakt. Schematischer Schichtaufbau der Probe

Die Grundsicht (450  $\mu\text{m}$ ) bildet Gallium-Arsenid(001), das aus einem Wafer geschnitten wurde. Der Wafer ist mit Silizium dotiert. Die Dotierungskonzentration ist  $N_D = 2,2 - 3,4 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ . Obwohl aus der vierten Hauptgruppe, wirkt Silizium bei Gallium-Arsenid als Donator, da es Gallium-Positionen in der Kristallstruktur besetzt[29]. Da Gallium ein Element der dritten Hauptgruppe ist, bleibt somit ein Elektron des Siliziums bindungsfrei.

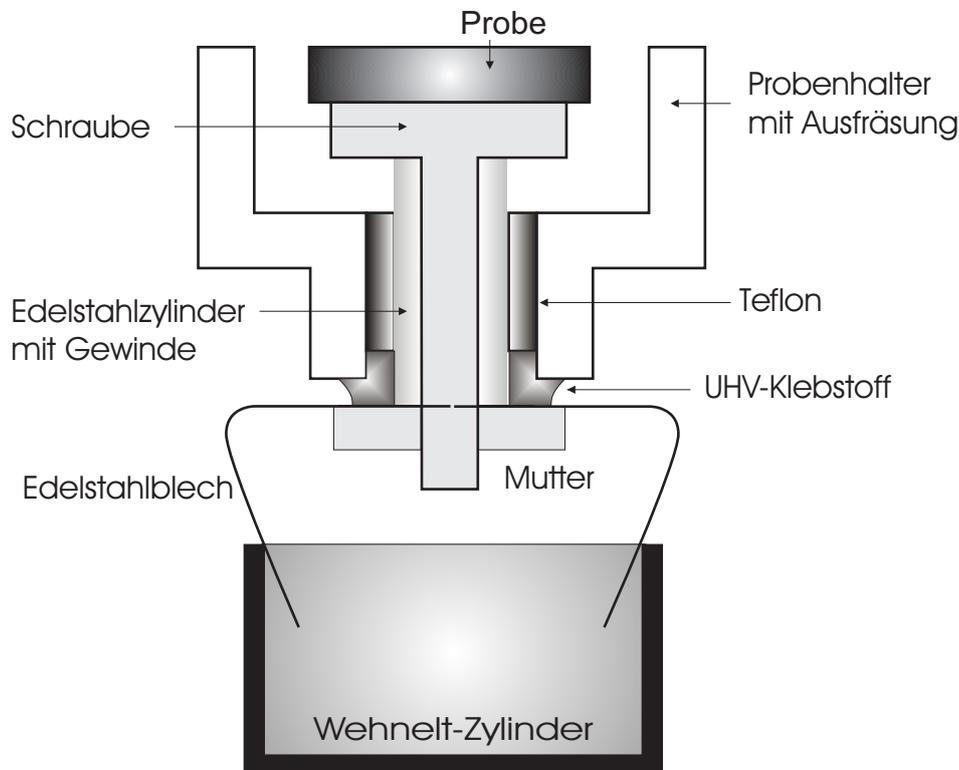
Auf diesen Wafer wird in einer Molekularstrahl-Epitaxie-Anlage eine mit Silizium dotierte 300 nm dicke Schicht GaAs(001) ( $N_D = 2,0 \cdot 10^{18} \text{ 1/cm}^3$ ) aufgebracht. Die zweite Wachstumsschicht besteht aus undotiertem (intrinsischem) GaAs(001) [Dicke 100 nm]. Der Wafer wird nach dem Aufwachsen der zwei GaAs-Schichten an den Bruchkanten des GaAs(001) in  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  große Stücke gebrochen. In einer Aufdampfanlage wird Titan durch eine kreisförmige Öffnung aufgedampft. Anschließend wird ohne Brechung des Vakuums Gold (5 nm) aufgedampft. Durch das Titan (Dicke 1 nm) verbessern sich die Benetzungseigenschaften des Goldes.

Es soll hier noch ein praktischer Aspekt erwähnt werden. Bei der Probe S270 wurde der Wafer durch eine Maske mit einer kreisförmigen Öffnung (Durchmesser 4 mm) bedampft, bevor er im Probenhalter montiert wurde. Bei der Probe S285 wurde das GaAs-Substrat zuerst im Probenhalter montiert. Nun konnte man direkt durch das kreisförmige Loch (Durchmesser 4 mm) in der

<sup>1</sup>Physikdepartment E11, Technische Universität München, 85748 Garching

<sup>2</sup>Walter-Schottky-Institut, Technische Universität München, 85748 Garching

Kaptonfolie (Abb. 4.4) aufdampfen. Dies hat den Vorteil, dass keine Beschädigung der Proben bei der Montage im Probenhalter entstehen kann.

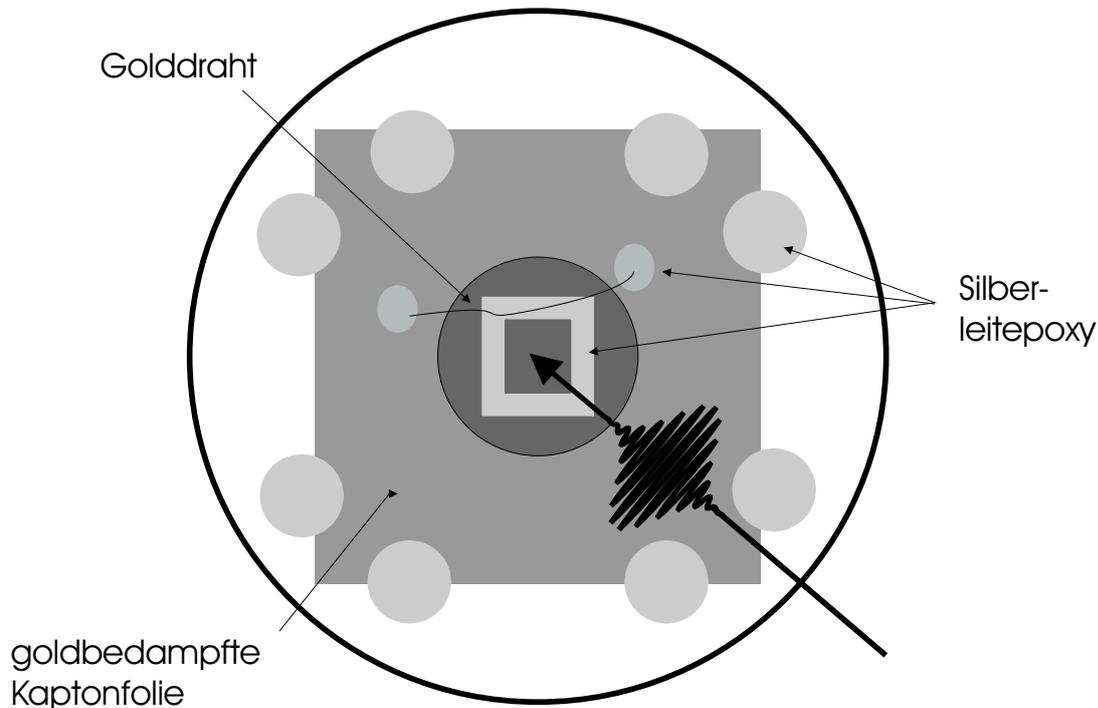


**Abbildung 4.3:** Seitenansicht des Probenhalters im Schnittbild. Zu sehen ist die elektrische Kontaktierung der Rückseite.

Die Proben werden mit Leitgraphit auf der Schraube (Abb. 4.3) befestigt. Leitgraphit besteht aus kolloidalem Graphit, das in Isopropanol aufgeschwemmt ist. Durch Verdampfen des Lösungsmittels entsteht eine leitende Schicht. Dadurch ist die Rückseite (GaAs) der Probe elektrisch kontaktiert. Die Schraube befindet sich in dem Gewinde eines Edelstahlzylinders. Dieser ist im weiteren gegenüber dem Probenhalter durch einen Teflonzylinder elektrisch isoliert. Die Zylinder sind eingepresst und zusätzlich durch einen UHV-tauglichem Klebstoff<sup>1</sup> fixiert. An der Unterseite der Schraube wird ein 0,2 mm dickes, gebogenes Edelstahlblech über eine Mutter an den Edelstahlzylinder fixiert. Die weitere Kontaktierung über das gebogene Edelstahlblech erfolgt durch einen Wehnelt-Zylinder, an dessen Innenseite die Füße des Edelstahlblechs bei Einführung der Probe anliegen. Der Wehnelt-Zylinder ist elektrisch mit einem Heizfilament verbunden, das eine elektrische Durchführung aus dem UHV besitzt. Hier seien noch einige praktische Aspekte erwähnt: Vorgefertigte gebogene Edelstahlbleche lieferten nicht immer eine Kontaktierung an

<sup>1</sup>Hersteller: Varian, Typ: Torr-Seal

dieser Stelle. Eine gute Kontaktierung, die auch bei mehrmaligem Einsetzen des Probenhalters in die Aufnahmevorrichtung noch bestand, ließ sich nur nach Anpassen der Biegung an die ausgebaute Probenaufnahme vornehmen. Dies ist jedoch mit einigem Aufwand verbunden, da hierfür das UHV gebrochen werden musste.



**Abbildung 4.4:** Aufsicht des Probenhalters. Zu sehen ist die elektrische Kontaktierung der Vorderseite und die Stelle der Anregung durch einen Laserpuls innerhalb der Kontaktierungsstelle

Die Vorderseite (Abb. 4.4) wird über den 100  $\mu\text{m}$  dicken Golddraht elektrisch kontaktiert. Dieser wurde mit Silber-Leitepoxy-Klebstoff<sup>2</sup> befestigt. Durch Härten bei 150 °C (15 min) ist die Festigkeit wesentlich besser als bei Leitgraphit. Außerdem ist er durch seine Konsistenz für die Auftragung durch eine Nadelspitze, auf dessen Ende eine kleine Menge gegeben wird, bestens geeignet. Diese Nadelspitze konnte durch einen Hebelarm<sup>3</sup>, der durch Schrauben in alle 3 Raumrichtungen beweglich war, exakt positioniert werden. Die Befestigung des Golddrahts und das Ziehen des quadratischen Leitepoxy-Rings geschahen unter einem Stereo-Mikroskop. Der Leitepoxy-Ring dient zu einer Reduzierung des Kontaktierungswiderstandes, der durch den dünnen Au-Film vorgegeben ist. Ein möglichst kleiner Widerstand bei der Kontaktierung der unter Laserpuls-Beleuchtung stehenden Stelle des Au-Films bei Photo-Emissions-Messungen ist

<sup>2</sup>Zwei-Komponenten-Klebstoff, Hersteller: Polytec, Typ: EpoTek E4110

<sup>3</sup>Hersteller: Karl Suss

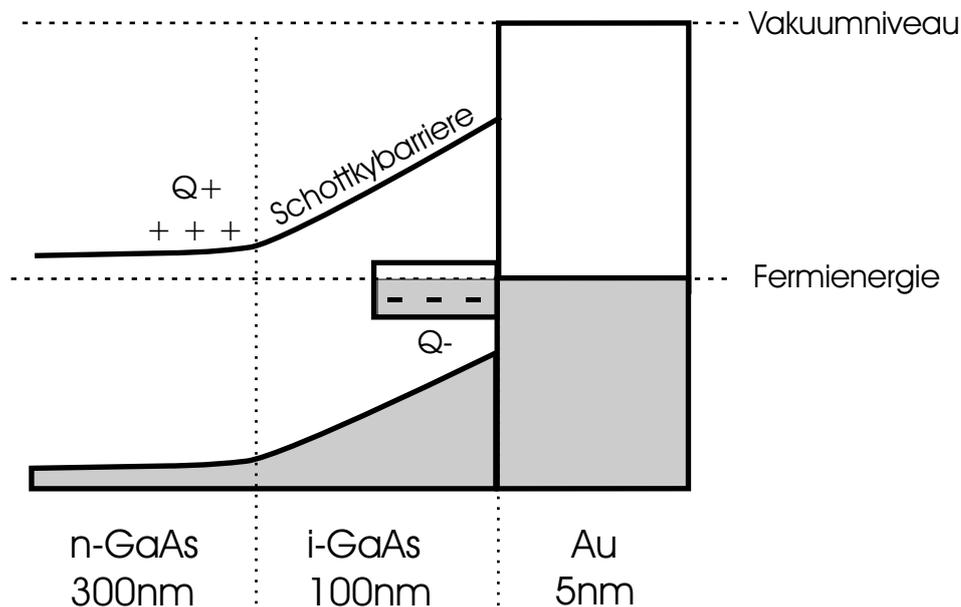
von immenser Bedeutung, da es ansonsten unter gepulster Anregung zu einer transienten Oberflächenspannungen kommt, die eine korrekte Messung der Elektronenverteilung im Festkörper verhindert (Kapitel 5). Die goldbedampfte (200 nm) Kaptonfolie dient zur Verdeckung freiliegender Halbleiteroberflächen, die rückseitig kontaktiert sind. Dadurch ist ein gut definiertes Potential unter statischen Bedingungen auf der Oberseite des Probenhalters sichergestellt. Dies ist für Messungen im TOF wichtig, um hier definierte Potentiale zur Flugzeitmessung (Abschnitt 3.3) herzustellen. Die goldbedampfte Kaptonfolie wurde über Leit-Epoxid-Klebstoff elektrisch mit der Aussenseite des Probenhalters verbunden. Die weitere elektrische Kontaktierung bis hin zu den Durchführungen in das UHV erfolgte durch bereits vorhandene Elemente der UHV-Apparatur, da an den Probenhalter bei Photoemissionsmessungen im TOF eine Spannung angelegt wird.

## 4.3 Elektrische Charakterisierung

### 4.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

In Abb. 4.5 ist das Potentialschema der Probe schematisch dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine sogenannte Mottbarriere [14]. Der Schichtaufbau der Mottbarriere ist folgendermassen: Metall-intrinsischer Halbleiter-dotierter Halbleiter. Im weiteren wird aber auch der Oberbegriff Schottkybarriere verwendet werden, der für Halbleiter-Metall Kontakte allgemein benutzt wird. Die Potentialbarriere wird dabei durch das Potentialgefälle gebildet, das zwischen den 2 Raumladungszonen  $Q^+$  und  $Q^-$  entsteht, und in der intrinsischen Schicht linear ansteigt, da hier keine Raumladung vorhanden ist.  $Q^-$  entsteht durch die Besetzung von Grenzflächenzuständen an der GaAs-Au Grenzfläche,  $Q^+$  ist die zurückbleibende positive Ladung der Donatoratome.

An dieser Struktur werden nun Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Alle weiteren Messungen werden mit dem eingesetzten Probenhalter im TOF vorgenommen. Die Spannung  $U_A$  wird dabei von einer ADC-Karte geliefert, der Strom über einen Messwiderstand  $R_M$  ( $100\ \Omega$ ) gegen Erde als Spannung  $U_{RM}$  eingelesen. Für die tatsächlich an der Probe anliegende Spannung gilt dann:  $U_{\text{GaAs-Au}} = U_A - U_{RM}$ . Der Strom  $I$  ist gegeben durch  $I = U_{RM}/R_M$ .



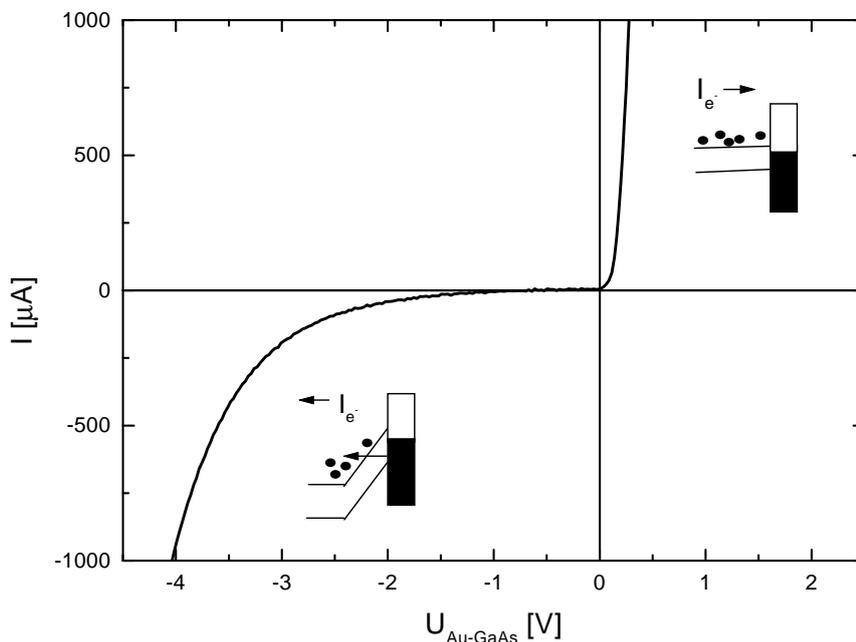
**Abbildung 4.5:** Potentialschema der verwendeten Proben.  $E_{VBM}$  ist das Valenzbandmaximum,  $E_{LBM}$  das Leitungsbandminimum

### $U > 0$ : Bestimmung des ohmschen Widerstand, der Barrierenhöhe und des Idealitätsfaktors

Für  $U > 0$  ist die Diode in Durchlassrichtung geschaltet. Der Strom wird hier hauptsächlich durch die Diffusionstheorie beschrieben [14]. Eine exakte Berechnung benötigt aber die detaillierte Kenntnis der Elektronenverteilung in einem großen Bereich angelegter Spannungen, als auch genaue Informationen über die Stoßmechanismen beim Transport und Dotierungsprofile. Deshalb ist die Analyse realer Schottkybarrieren normalerweise auf semi-empirische Gleichungen gestützt. Der Ausgangspunkt ist folgende Gleichung [12].

$$I = I_s \left[ \exp\left(\frac{U - IR_S}{\eta kT}\right) - 1 \right]$$

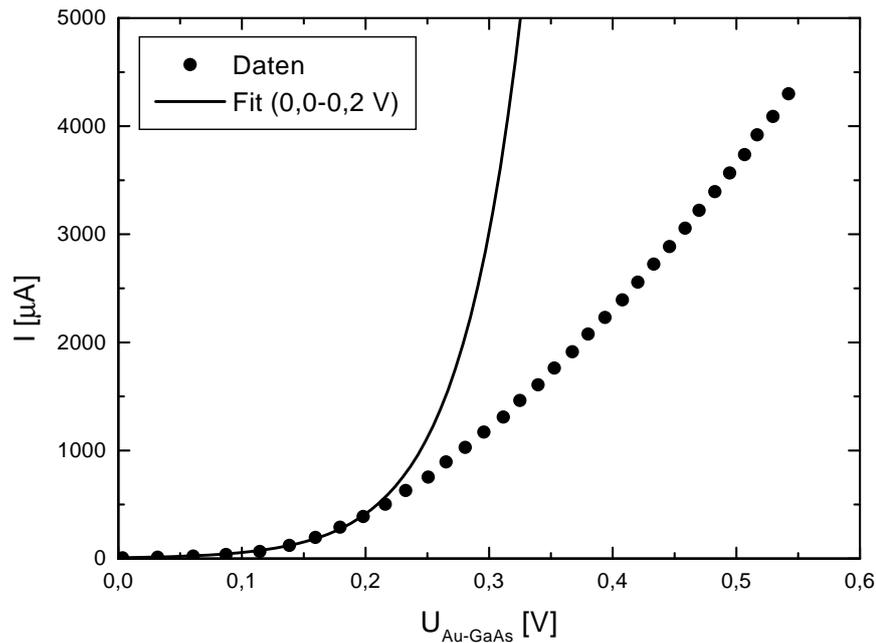
Der Serienwiderstand  $R_S$  ist bei dieser Messung hauptsächlich durch den Messwiderstand gegeben. Der ohmsche Widerstand  $R_P$  der Probe ist dagegen viel kleiner. Mit  $R = \rho \frac{d}{A}$ , wobei  $\rho$  der spezifische Widerstand,  $d$  die Länge und  $A$  die Querschnittsfläche des Widerstands ist, kann man die Widerstände der Au- und GaAs-Schichten berechnen. Für die dünne Goldschicht ergibt sich ein Widerstand von der Mitte der Probe zur Kontaktierungsstelle von  $< 2 \Omega$ . Der Widerstand der intrinsischen GaAs-Schicht beträgt wegen des hohen spezifischen Widerstand von  $10^8 \Omega \text{ cm}$  ca.



**Abbildung 4.6:**  $I(U)$ -Kennlinie der Probe S285. Die Inlets zeigen den Potentialverlauf der Schottkybarriere für den jeweiligen Spannungsbereich, die Stromrichtung und einen von mehreren Mechanismen für Ladungsträgertransport. Für die Durchlassrichtung ist der Elektronentransport über die Barriere der wichtigste Mechanismus bei einer Mottbarriere. Für die Sperrichtung ist der Tunneleffekt durch die Bandlücke des Halbleiters nur einer von mehreren möglichen.

$10 \Omega$ . Der spezifische Widerstand von n-GaAs mit einer Dotierung von  $10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$  ist  $< 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  [14], so dass der Widerstand des Substrats wenige  $\text{m}\Omega$  beträgt. Die Schottkybarriere an der Grenzfläche des hochdotierten n-GaAs-Substrat bildet, da die Kontaktierung hier über Leitgraphit, also einem Halbmetall, vorgenommen wurde, einen ohmschen Kontakt mit geringem Widerstand. Bei hohen Dotierungen des Halbleiters ist die Barrierenlänge so klein, dass hier sogar Elektronen nahe der Fermikante tunneln können. In GaAs wurden spezifische Widerstände bis zu  $10^{-7} \Omega \text{ cm}$  festgestellt [12]. Insgesamt sollte der mit der Diode in Serie geschaltene ohmsche Widerstand  $R_P < 12 \Omega$  sein. Der ohmsche Gesamtwiderstand  $R_S = R_P + R_M$  kann bei großen Durchlassspannungen abgelesen werden, bei denen der Widerstand durch das Diodenverhalten gegenüber dem Serienwiderstand vernachlässigbar wird. In Abb. 4.7 wurde eine exponentielle Funktion an die Daten zwischen 0 und  $0,2 \text{ V}$  angepasst. Die Abweichung vom idealen exponentiellen Diodenverhalten und der Übergang in eine lineare ohmsche Kennlinie für  $U > 0,2 \text{ V}$  ist deutlich zu sehen. Bei  $0,5 \text{ V}$  ergibt sich ein Widerstand der Probe von  $135 \Omega$ , also ein sehr

viel größerer Widerstand  $R_P$  als oben abgeschätzt. Entweder kann man das Diodenverhalten hier noch nicht ganz vernachlässigen oder man hat noch zusätzliche Widerstände im Gesamtsystem. Die Bedeutung dieses Widerstandes für die Messung von Photoemissionsspektren an diesem System wird in Kapitel 5 erläutert. Seine Minimierung könnte Pump-Probe Messungen mit dem TOF und deren Interpretation erheblich erleichtern.



**Abbildung 4.7:** Bestimmung des ohmschen Widerstand der Probe S285. Der Übergang von einem exponentiellen Verlauf zu einem linearen zeigt den Übergang vom Dioden- zum ohmschen Verhalten.

### Idealitätsfaktor

Der sogenannte Idealitätsfaktor  $\eta$  ist ein Maß für das Abweichen der Kennlinie vom idealen Diodencharakter. Idealerweise ist  $\eta = 1$ . In der Praxis ergeben sich aber immer Werte  $> 1$ .

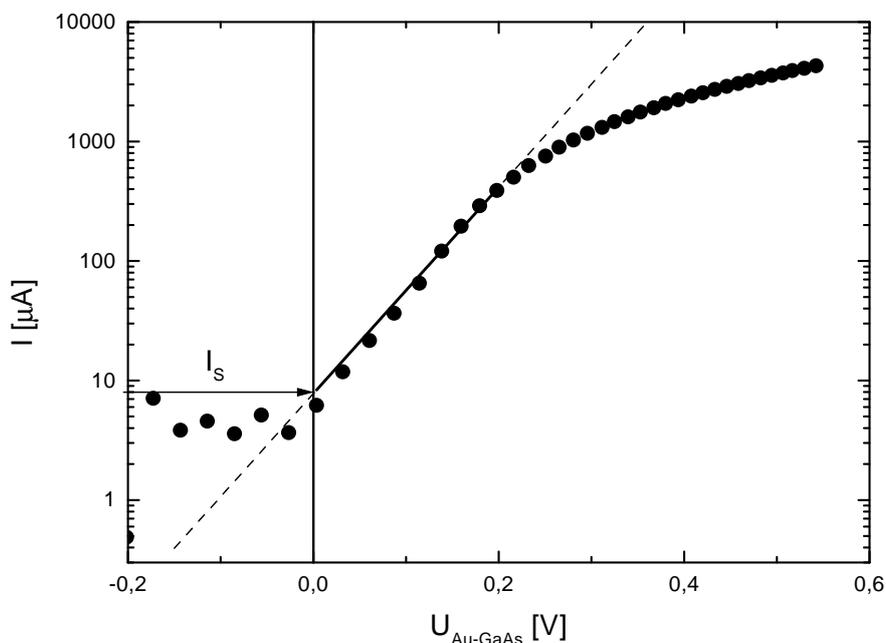
Im folgenden soll der Idealitätsfaktor für die vorliegenden Schottky-Kontakte bestimmt werden. Der Sättigungsstrom  $I_S$  kann folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$I_S = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right) \quad (4.1)$$

$A^*$  ist die Richardson-Konstante ( $A^* \approx 8.2 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$  für n-GaAs [12]),  $q\Phi_b$  ist die effektive Barrierenhöhe. Durch Bestimmung von  $I_S$  kann man also auf die Barrierenhöhe zurückschlies-

sen. Aus der Anpassung von Glg. 4.2 mit den freien Parametern  $I_S$  und  $t$  an die Messkurve im Bereich 0,0-0,2 V erhält man  $I_S$ .

$$I = I_S \exp\left(-\frac{U}{t}\right) \quad (4.2)$$



**Abbildung 4.8:** Anpassung einer Exponentialfunktion an die Kennlinie des Schottky-Kontakts S285. Den Fitbereich stellt die durchgezogene Kurve dar. Der positive Strom bei Spannungen  $< 0\text{ V}$  könnte evtl. einen Photostrom darstellen, der durch Raumlicht entsteht.

Der Radius des kreisförmigen Goldfilms beträgt 2 mm. Somit ergibt sich eine Stromdichte von  $I_S = 16\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Barrierenhöhe somit aus Glg. 4.1 zu 0,61 eV bestimmen. In der Literatur findet man Werte um 0,9 eV [14, 30], allerdings für Dioden ohne intrinsische GaAs-Schicht. Aus dem Fitparameter  $t$  lässt sich der Idealfaktor bestimmen.

$$\eta = \frac{qt}{kT} \cong 50\ \text{mV}/25\ \text{mV} = 2$$

In Abschnitt 4.4 wird auf die physikalische Bedeutung des Idealfaktors eingegangen.

### **U < 0: Mechanismen des Stromtrnsports**

Eine genaue Beschreibung der verschiedenen möglichen Effekte die zu Stromfluss bei Sperrspannung führen ist in „Physics of Semiconductor Devices“ von Sze [14] bzw. „Halbleiterbau-

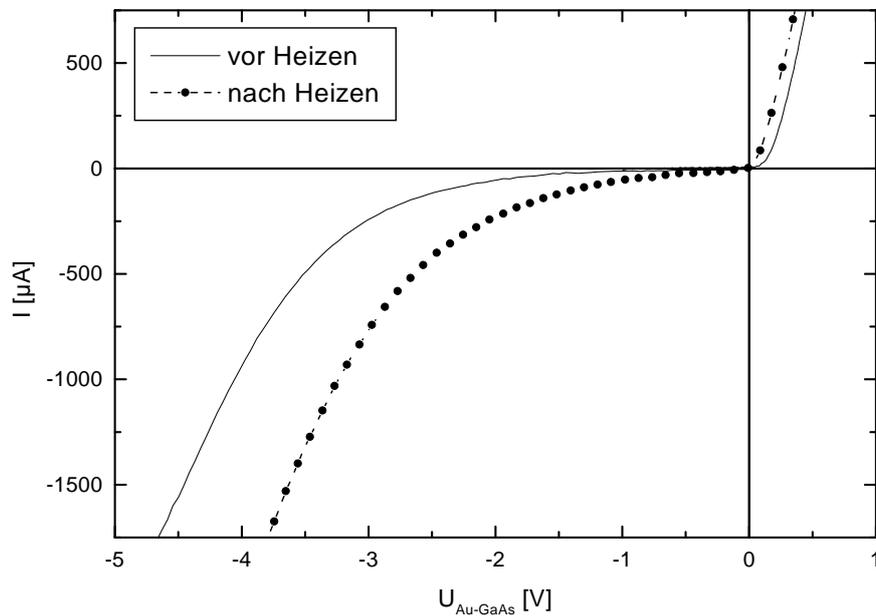
elemente - Physikalische Grundlagen und Simulation“ von Schenk [13] zu finden. Hier sei eine Übersicht gegeben.

- „Edge-leakage current“, d.h. Strom, der durch den Einfluss der scharfen Kante um die Metallelektrode entsteht. Dessen Einfluss kann durch Messungen an Dioden mit unterschiedlichen Durchmesser bestimmt werden. Zur Eliminierung dieses Effekts verwendet man Dioden mit einem „diffused guard-ring“.
- Eine Spannungsabhängigkeit resultiert aus der sogenannten statischen Erniedrigung der Barriere. Wenn die Metall-Halbleiter Grenzschicht frei ist von Zwischenschichten aus Oxiden oder anderen Verschmutzungen, haben die Elektronen im Metall Wellenfunktionen, die in die Bandlücke des Halbleiters hineinreichen. Daraus resultiert eine statische Dipol-Schicht. Durch diese variiert die Barrierenhöhe leicht mit dem Feld.
- Tunneln der Elektronen aus dem Metall in freie Zustände des Leitungsbandes (Inlet in Abb. 4.6). Dieser Effekt kann durch seine Temperaturabhängigkeit isoliert werden. Die Höhe der Tunnelbarriere ändert sich dabei durch den negativen Temperaturkoeffizienten der Bandlücke in GaAs.
- Avalanche-Breakdown. Wenn das elektrische Feld an der Barriere groß genug ist, so dass Elektron-Loch Paare durch Stossionisation entstehen, kommt es zu einem lawinenartigen Ansteigen des Stroms. Die Kennlinie ändert dabei abrupt ihre Steigung.

## 4.4 Temperaturbeständigkeit

Während des Probentransfers wurde die Probe zeitweilig hohen Temperaturen ausgesetzt. Da die Präparation der Proben nicht in-situ geschehen kann, ist die Probe nach dem Einschleusen in die UHV-Apparatur hohen Temperaturen ausgesetzt, da die Einschleuskammer (Load-Lock) für mindestens 6 h bei 120 °C ausgeheizt werden muss, nachdem sie belüftet wurde, um das UHV im System nicht zu brechen. Um den Effekt des Heizens zu bestimmen, wurde die Probe im Vakuum für 60 min auf 130 °C erhitzt. Kennlinien wurden vor und nach dem Heizen, nachdem die Probe wieder abgekühlt war, gemessen (Abb. 4.9).

In Sperrrichtung ist ein deutliches Ansteigen des Stroms nach dem Heizvorgang zu sehen. Auch in Durchgangsrichtung ist ein Abweichen vom Verlauf vor dem Heizen zu erkennen. Es wurde, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, die Barrierenhöhe und der Idealitätsfaktor bestimmt. Die effektive Barrierenhöhe wird kleiner, der Idealitätsfaktor steigt um das Doppelte an. Die effektive



**Abbildung 4.9:** Kennlinien des Schottky-Kontakts S270 vor und nach Heizen ( $130^\circ\text{C}$ , 60 min)

**Tabelle 4.1:** Barrierenhöhe  $\Phi_b$  und Idealitätsfaktor  $\eta$  vor und nach dem Heizen

	$\Phi_b[\text{eV}]$	$\eta$
vor Heizen	0,60	2,0
nach Heizen	0,54	3,6

Barrierenhöhe wird für einen größeren Idealitätsfaktor immer kleiner [31]. Der Idealitätsfaktor ist mit 3,6 nach dem Heizen relativ hoch, in der Literatur sind meist Werte zwischen 1 und 2 angegeben [30–34]. Nienhaus et al. gibt als Grund für einen hohen Idealitätsfaktor von  $\eta = 2$  bei grossflächigen Dioden Leckströme am Rand des Metallfilms und eine lateral nicht gleichförmige Verteilung der Barrierenhöhe an [31, 33]. Atomare Kraft-Mikroskopie an von Nienhaus et al. hergestellten grossflächigen Si-Dioden mit einem Idealitätsfaktor bis 1,5 zeigten zusammenwachsende Metall-Inseln [32].

## 4.5 Photostrom

### 4.5.1 Messmethode

Um die Erzeugung von Photoladungsträger zu zeigen, wurden  $I(U)$ -Kennlinien unter Laserbeschuss aufgenommen. Dazu wurden Pulse der Wellenlänge 780 nm verwendet. Dies sind auch die Pulse, die bei den Pump-Probe-Messungen als Pump-Puls dienen, also Ladungsträger in der i-GaAs Schicht erzeugen sollen. Die Probe (S285) befand sich dabei im TOF. Es wurde eine möglichst gleichmäßige Ausleuchtung des Kontakts vorgenommen, da die Deckelektrode nicht notwendigerweise homogen ist. Der Fokus lag dabei 1 cm oberhalb der Probenoberfläche.

### 4.5.2 Kennlinie unter Beleuchtung

In Abb. 4.10 sind Kennlinien ohne und mit Beleuchtung als Inlet zu sehen. Man erkennt in Sperrichtung einen deutlich höheren Strom bei Beleuchtung. Der Photostrom ist die Differenz dieser beiden Ströme. Abb. 4.10 zeigt den Mechanismus der Photostromentstehung. Durch Photonabsorption werden Elektron-Loch-Paare in der Schottky-Barriere erzeugt. Durch den Potentialgradienten werden diese Ladungsträger getrennt und als Photostrom nachgewiesen. Dies gilt jedoch nur solange  $eU_{\text{Au-GaAs}} < \Phi_b$  ist, die angelegte Spannung also die Potentialbarriere des Schottky-Kontakts ( $\Phi_b$ ) nicht kompensiert. Misst man also einen Photostrom, findet Ladungsträgerinjektion in das Metall statt. Die Grösse des Photostrom nimmt mit zunehmender Sperrspannung leicht zu, d.h. es werden mehr Ladungsträger bei zunehmender Sperrspannung induziert. Wichtiger ist jedoch hier, dass bei ballistischen Transport der Löcher in die Deckschicht die injizierte energetische Lage der Löcher durch die Sperrspannung steuerbar ist. Für  $eU \cong \Phi_b$  ist kein Photostrom messbar. Das Potential der Schottky-Barriere wird hier durch die angelegte Spannung kompensiert (flat-band). Die angeregten Ladungsträger im Halbleiter werden nicht in das Metall injiziert, sondern rekombinieren im Halbleiter.

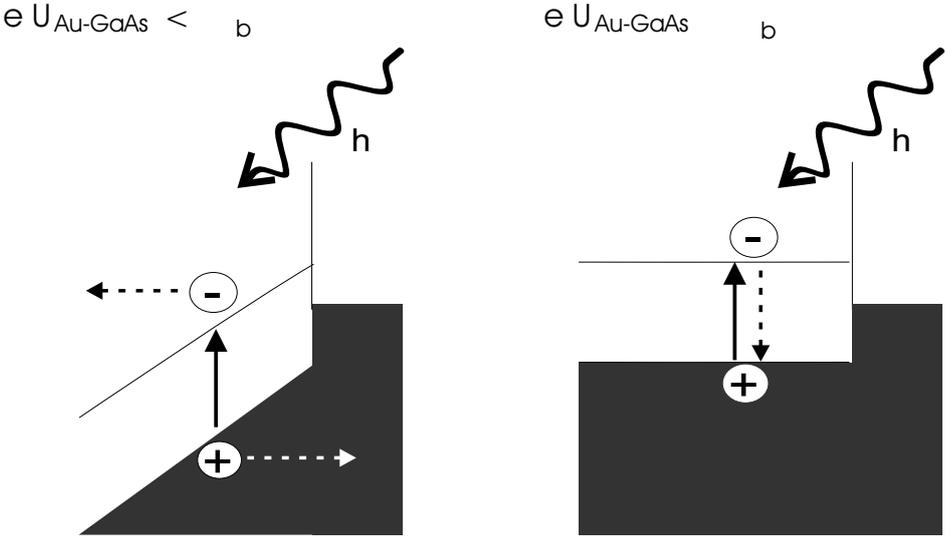
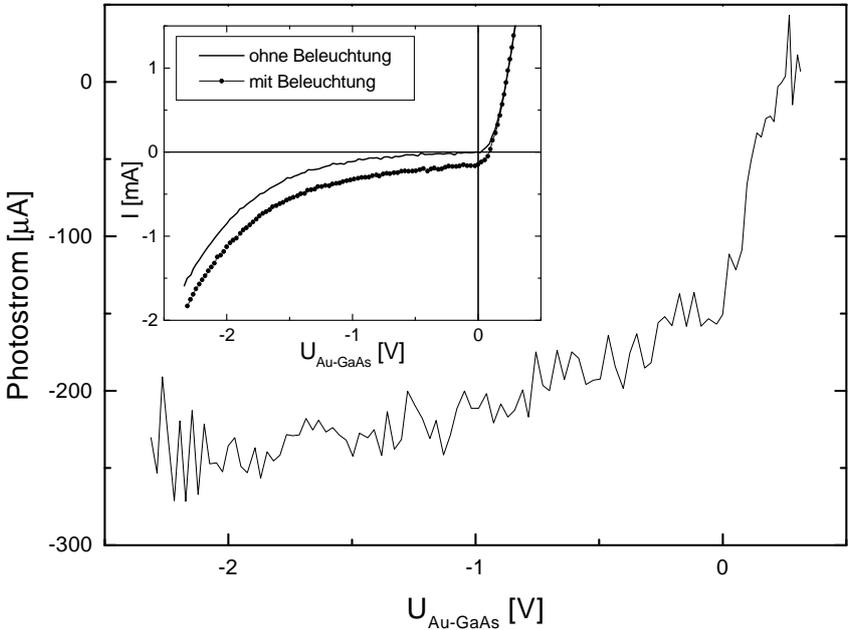
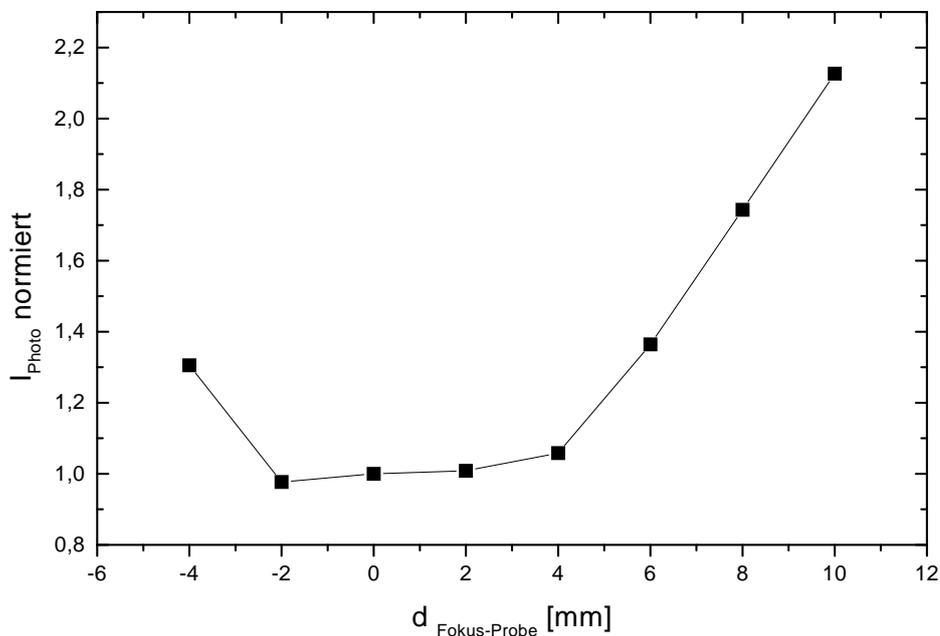


Abbildung 4.10: Photostrom und Ladungsträgerinjektion.

### 4.5.3 Abhängigkeit von der Fokussierung

Bei dieser Messung wurde die Fläche des Laserspots auf der Probe variiert. Dazu wurde die Linse, die den Laserpuls auf die Probe fokussiert, in Richtung des Laserstrahls bewegt. Der Punkt maximaler Fokussierung wurde dabei durch die Zählrate der Photoemission eingestellt. Im Fokus ist die Zählrate für Photoemission bei nichtlinearen Mehr-Photonenprozessen am höchsten. Der gemessene Photostrom bei unterschiedlichen Linsenstellungen ist auf den Photostrom bei Fokussierung auf die Probe normiert worden.



**Abbildung 4.11:** Sättigungsverhalten des Photostroms. Normierter Photostrom in Abhängigkeit des Fokusabstandes von der Probe. Normiert wurde auf  $I_{\text{Photo}}(0 \text{ mm})$ . Spannung: 0 V, Laserleistung: 6 mW

Es ist zu sehen, dass der Photostrom bei größerer Spotfläche, also größerem Abstand des Fokus von der Probe, anwächst. Dies ist ein Sättigungsverhalten des Photostroms bei höheren Intensitäten. Die Sättigung kann durch das Auftreten einer transienten Oberflächenphotospannung verstanden werden. Bei gepulster Anregung stellt sich auf der Probe eine Spannung ein, die entgegengesetzt ist zum Gradienten der Potentialbarriere (Kapitel 5). Dadurch wird das Potentialgefälle im Halbleiter verringert. Bei einer stärkeren Fokussierung, also einer lokal höheren Intensität, werden die Ladungsträger in einem kleineren Querschnittsbereich des Metalls injiziert. Es werden also mehr Ladungsträger pro Fläche injiziert. Daraus resultiert in der Querschnittsfläche

der Laseranregung eine lokal höhere Oberflächenphotospannung. Die angeregten Ladungsträger im Halbleiter werden weniger effektiv voneinander getrennt, d.h. die Rekombination im Halbleiter selbst nimmt zu.

#### 4.5.4 Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz des Photostroms gibt an, welcher Anteil der eingestrahnten Photonen ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, das zum Photostrom beiträgt. Die Anzahl  $N_\gamma$  der pro Sekunde eingestrahnten Photonen ergibt sich aus der Leistung  $P$  und der Photonenergie  $h\nu$  zu

$$N_\gamma = \frac{P}{h\nu}$$

Die Anzahl der zum Photostrom beitragenden Elektron-Loch-Paare  $N_q$  pro Sekunde ergibt sich aus dem Photostrom  $I_{Photo}$  und der Elementarladung  $q$  zu

$$N_q = \frac{I_{Photo}}{q}$$

Berücksichtigt man noch die Reflektivität<sup>4</sup> der Probe  $R$ , so beträgt die Quanteneffizienz  $QE$

$$QE = \frac{N_q}{N_\gamma(1 - R)}$$

In Abb. 4.12 ist die Quanteneffizienz bei verschiedenen Spannungen über der eingestrahnten Laserleistung aufgetragen. Es sind hier 2 Effekte zu beobachten:

- Bei höheren Sperrspannungen ist eine höhere Quanteneffizienz zu sehen. Dieser Effekt ist für die Pump-Probe-Messungen zur Ladungsträgerinjektion günstig, bei denen man ja die Heizleistung der erzeugten Photoladungsträger sehen will. Die Energie, die pro ballistischem Ladungsträger in die Deckelektrode transferiert wird, sollte mit größeren Sperrspannungen zunehmen. Zusätzlich ist auch die Anzahl der induzierten Ladungsträger durch die erhöhte Quanteneffizienz größer.
- Die Quanteneffizienz wird für höhere Leistungen kleiner. Es tritt also wieder ein Sättigungsverhalten ein, das durch eine induzierte Oberflächenphotospannung verstanden werden kann. Bei einer Erhöhung der Laserleistung wird wiederum die lokale Intensität erhöht (vgl. Abschnitt 4.5.3). Dies bedeutet, dass die Anzahl der injizierten Ladungsträger nicht notwendigerweise proportional zur eingestrahnten Laserintensität sein muss, da durch Oberflächenphotospannungen der Potentialgradient im Halbleiter verringert wird und die Ladungsträger-Rekombination im Halbleiter anwächst.

<sup>4</sup>Die Reflektivität der Probe wurde im TOF unter den gleichen Bedingungen (Winkel zur Normalen der Probe  $55^\circ$  und s-Polarisation) wie der Photostrom gemessen. Sie beträgt 20%

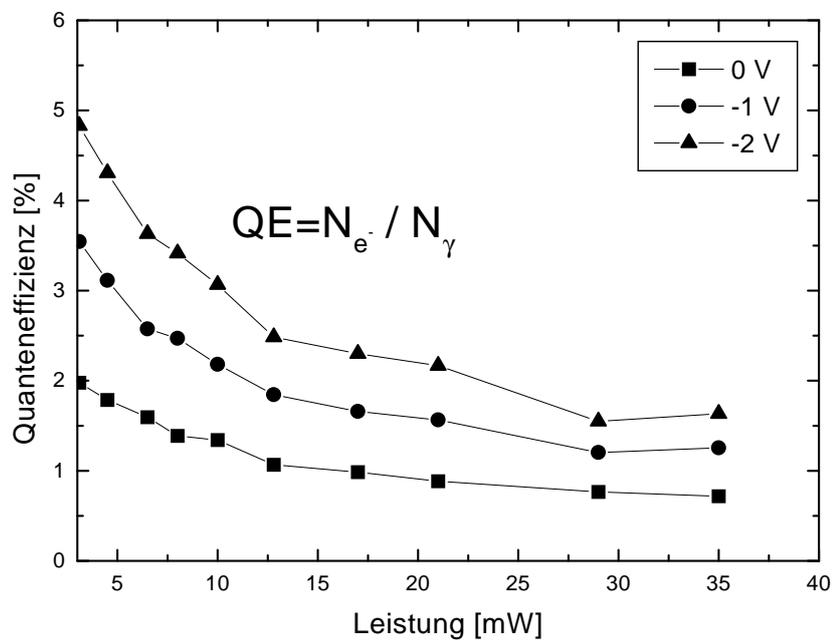


Abbildung 4.12: Quanteneffizienz

# 5 Multi-Photonen-Photoemission von Au-GaAs-Schottky Kontakten

Bei der Photoemissionsspektroskopie an Au-GaAs-Schottky-Kontakten mit Femtosekunden-Laserpulsen tritt durch die gepulste Anregung eine **transiente Oberflächenspannung** auf (transient=veränderlich). Sie ist sowohl räumlich als auch zeitlich **nicht konstant**. Die zeitliche Relaxationszeit liegt im Bereich von Nanosekunden. Die **Messung der kinetischen Energie** der Photoelektronen in einem Flugzeitspektrometer **erfordert** jedoch einen **konstanten Potentialverlauf** innerhalb der Flugstrecke der Elektronen.

Das Kapitel gliedert sich wie folgt, um die Auswirkungen der transienten Oberflächenspannung bei Photoemissionsmessungen an Schottky-Kontakten darzustellen:

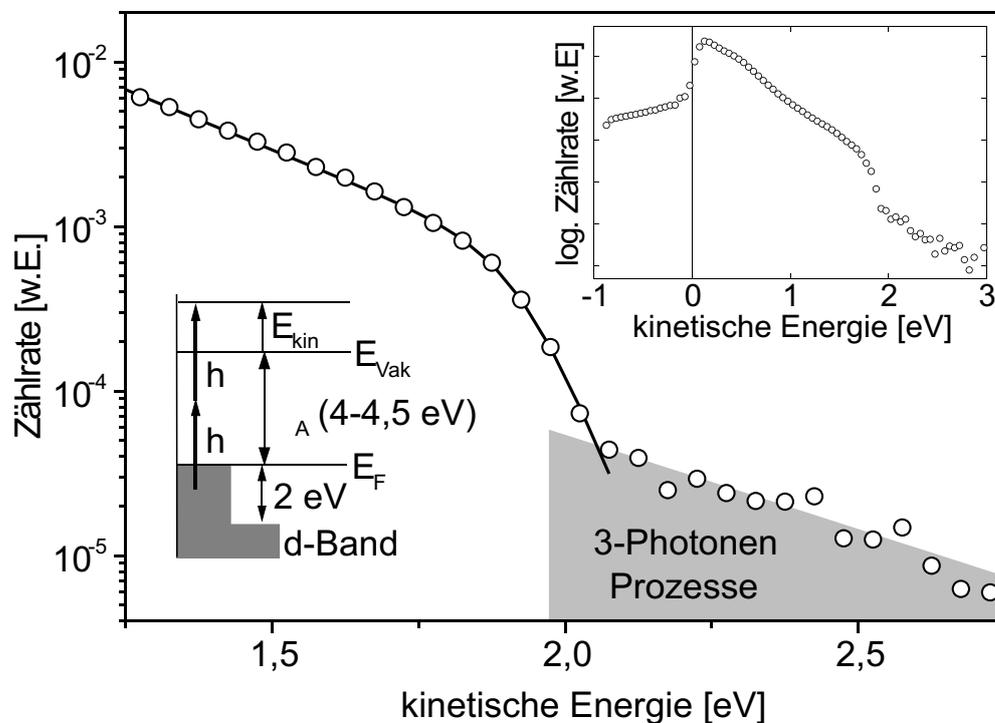
- Multiphoton-Photoemissionsspektren von Au-GaAs-Schottky Kontakten
- Modell zur transienten Oberflächenspannung
- Simulation der Flugzeit von Photoelektronen in einem Flugzeitspektrometer unter transienten Oberflächenspannungen
- Zeitaufgelöste Messungen zum Modell der transienten Oberflächenspannungen

## 5.1 Multi-Photonen-Photoemissionsspektren

### 5.1.1 Ohne Spannung über den Kontakt

In diesem Abschnitt sollen die Photoemissionsspektren einer Au-Schicht (5 nm) auf GaAs mit Photoemissionsspektren von polykristallinem Au verglichen und diskutiert werden. In Abb. 5.1

ist das Photoemissionsspektrum der Probe S270 unter Beleuchtung mit Licht der Energie 3,2 eV zu sehen. Die Austrittsarbeit des Au-Films ist grösser als die Photonenenergie, so dass hier Photoemission mit der Beteiligung von zwei oder mehr Photonen auftritt. Die Emissionswahrscheinlichkeit für einen Mehrphotonenprozess, bei dem  $n$  Photonen beteiligt sind, ist im störungstheoretischen Limit proportional zu  $I^n$ , wobei  $I$  die Intensität darstellt. Dadurch ist der im Spektrum zu sehende 3-Photonenanteil (graue Fläche) in seiner Intensität deutlich vom 2-Photonenanteil abgesetzt. An den 3-Photonenanteil wurde eine Exponentialfunktion angepasst (graue Linie). Man beachte die logarithmische Darstellung.



**Abbildung 5.1:** Photoemissionsspektrum eines Schottky-Kontakts ( $h\nu = 3,2\text{eV}$ ). An der Vorder- und Rückseite des Kontakts liegt die gleiche Spannung ( $-5,15\text{ V}$ ) an, die als Abzugsspannung für das TOF dient. Das untere Inlet zeigt das Spektrum über einen größeren Energiebereich. Die niederenergetische Abbruchkante ist erkennbar. Das rechte Inlet zeigt das Schema der 2-Photonen-Photo-Emission (2PPE) bei Au (grau: schematische Zustandsdichte).

Das untere Inlet in Abb. 5.1 zeigt das Spektrum über einen größeren Energiebereich. Bei einer Energie von 0 eV ist die niederenergetische Abbruchkante zu sehen. Sie wird bestimmt durch die Photonenenergie und die Austrittsarbeit des Goldfilms. Energetisch tieferliegende Elektronen im

Festkörper können nicht mehr ausgelöst werden. Also besitzen Photoelektronen an dieser Kante eine kinetische Energie von 0 eV, weshalb sie weiterhin als 0eV-Abbruchkante bezeichnet werden soll. Hier sei noch erwähnt, dass die energetische Breite dieser Kante von  $\pm 0,1$  eV eine Abschätzung für das Auflösungsvermögen des TOFs liefert. Der Untergrund, der sich zu kleineren Energien ab der 0eV-Abbruchkante erkennen lässt, wird durch Sekundärelektronen gebildet, die im TOF-Spektrometer entstehen. Zur quantitativen Ermittlung der Lage der 0eV-Kante wurde Glg. 5.14 verwendet ( $ZR=Zählrate$ ).

$$ZR(0eV) = \frac{ZR(\text{Streuuntergrund}) + ZR(\text{Maximum})}{2} \quad (5.1)$$

Die Energie bei  $ZR(0eV)$  ist also im weiteren angegeben als die energetische Lage der 0eV-Kante.

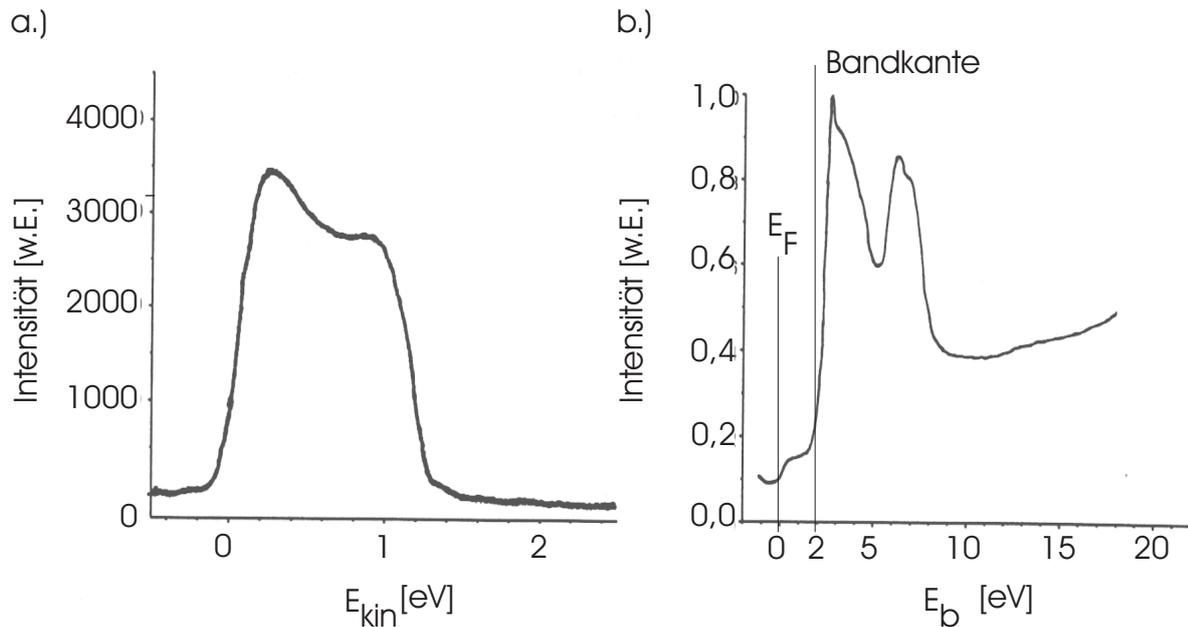
Der Abfall bei einer Energie von 2 eV stellt ein Abbild der Fermikante im Au-Film dar. Der exponentielle Verlauf oberhalb und unterhalb dieses Abfalls ergibt sich u.a. durch die Transmissionsfunktionen des TOF-Spektrometers [20].

Die Spektren können im Bereich  $< 2$  eV durch eine Fermifunktion angepasst werden, die mit einer Exponentialfunktion multipliziert wird:

$$A \cdot e^{-B \cdot E_{kin}} \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{E_{kin} - E_F}{kT}}} \quad (5.2)$$

Diese Funktion wird durch die vier Fitparameter  $A, B, E_F$  und  $kT$  an das Spektrum angepasst. Die durchgezogene Kurve im Bereich  $< 2$  eV stellt einen solchen Fit dar.

Die Zustandsdichte von Gold kann in dem Energiebereich dieses Spektrums als konstant angesehen werden. Dies liegt daran, dass das d-Band-Metall Gold an der Fermikante nur eine niedrige, plateauartige Zustandsdichte hat. Die vollbesetzten d-Bänder liegen erst zwischen 2 und 8 eV unterhalb des Ferminiveaus. Dies führt dort zu einem abrupten Anstieg der Zustandsdichte, was in dem UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) Spektrum (Abb. 5.2b) zu sehen ist. Das Zwei-Photonen-Photo-Emissions (2PPE) Spektrum von Aeschliemann et al. (Abb. 5.2a), welches bei einer Photonenenergie von 3,2 eV gemessen wurde, zeigt nur einen leichten Anstieg zu niedrigeren kinetischen Energien hin. Dies bedeutet, dass die Zustandsdichte des Zwischenzustandes in diesem Energiebereich wenig Einfluß auf die Spektrenform hat. Der Anstieg zu niedrigeren Energien bei unseren Spektren lässt sich auf die Transmissionsfunktion des TOF zurückführen. Eine berechnete Transmissionsfunktion zeigte eine biexponentielle Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen [20].

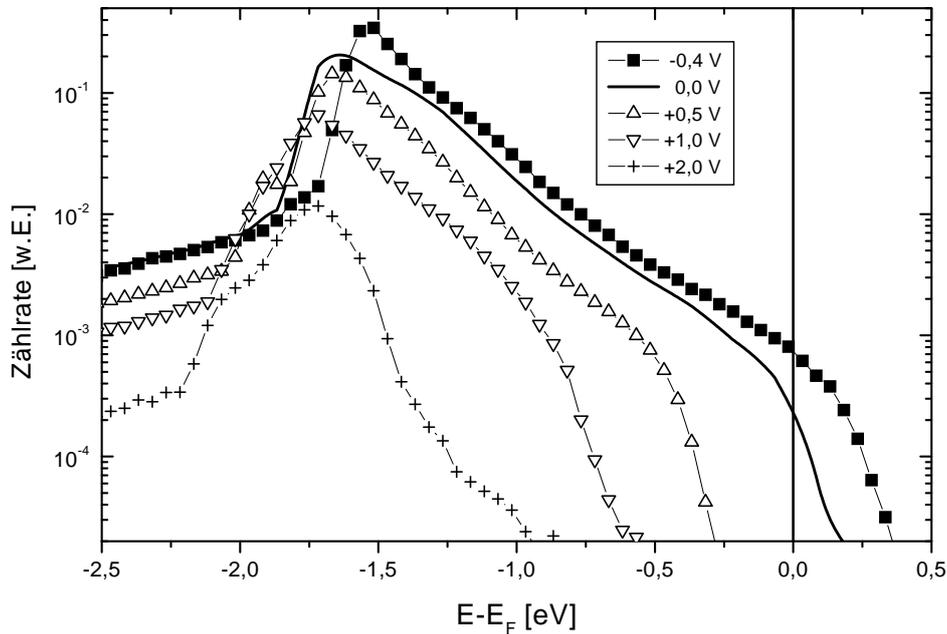


**Abbildung 5.2:** a) 2PPE-Energiespektrum einer polykristallinen Goldprobe bei einer Photonenenergie  $h\nu = 3,2 \text{ eV}$  [2]. b) UPS-Spektrum ( $h\nu = 40,82 \text{ eV}$  (He II-Linie)) einer polykristallinen Goldprobe [35].  $E_b = E_F - E_i$  ist der Abstand des besetzten Ausgangsniveaus vom Fermi-niveau

### 5.1.2 Spannungsabhängigkeit

Bei diesen Messungen wurden Spektren bei unterschiedlicher Spannung  $U_{\text{GaAs-Au}}$  über den Kontakt aufgenommen. Die Spannung an der Probenoberseite (Au), wurde dabei konstant auf  $-5,15 \text{ V}$  gehalten. Dies ist wichtig, um das Potentialgefälle im Flugzeitspektrometer nicht zu verändern. Bei  $0 \text{ V}$  Spannung über den Kontakt wurde also an die Rückseite der Probe (GaAs) ebenfalls eine Spannung von  $-5,15 \text{ V}$  angelegt.

Spektren bei negativen Spannungen sind zu höheren Energien gegenüber dem Spektrum bei  $0 \text{ V}$  verschoben, Spektren bei positiven Spannungen zu niedrigeren Energien. Die Spektren wirken gestaucht, d.h. die Fermikante verschiebt um einen grösseren Betrag als die  $0\text{eV}$ -Kante. Betrachtet man z.B. das Spektrum bei  $2,0 \text{ V}$ , so sieht man, dass sich kein exponentieller abfallendes Plateau mehr ergibt, wie bei  $0 \text{ V}$ . Das Abbild der Fermikante scheint sich direkt an die niederenergetische Abbruchkante anzuschliessen. Das Spektrum wirkt insgesamt sehr deformiert, d.h. die Kanten sind *nicht* mehr eindeutig zu identifizieren. Um qualitative Aussagen über die Verschiebung geben zu können, wurde die Lage der  $0\text{eV}$ -Kante (Glg. 5.14) und der Fermikante



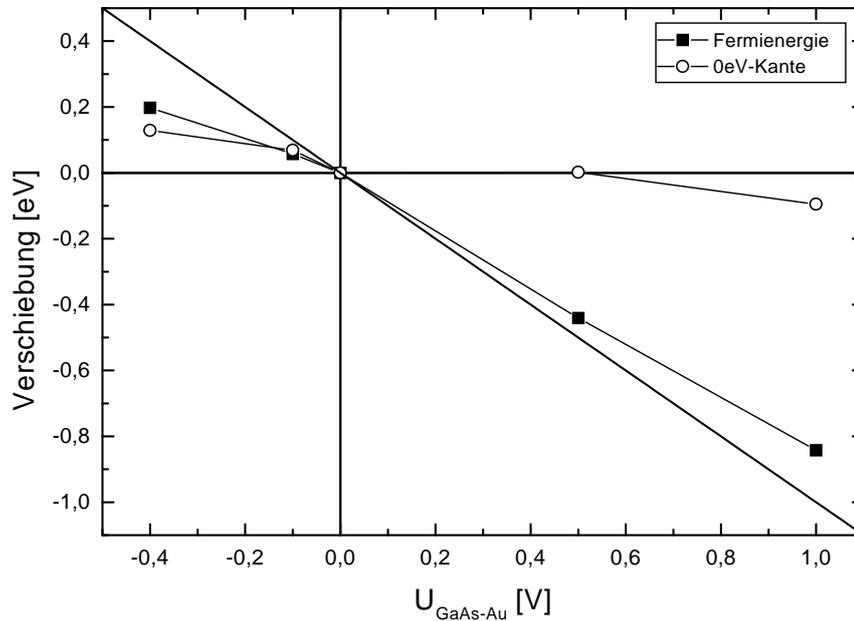
**Abbildung 5.3:** Spannungsabhängige Spektren ( $h\nu = 3,2 \text{ eV}$ , Leistung:  $0,5 \text{ mW}$ , Pulsenergie:  $4 \text{ nJ}$ )

bestimmt. Für die Ermittlung der Fermienergie wurde die Funktion Glg. 5.2 in einem Bereich von  $-0,5 \text{ eV}$  bis  $+0,2 \text{ eV}$  um die Fermikante angepasst. An das Spektrum bei  $2 \text{ V}$  war ein Anpassen dieser Funktion nicht möglich. Die Lage der Fermienergie und der  $0 \text{ eV}$ -Kante ist in Abb. 5.4 dargestellt.

Im nächsten Abschnitt soll ein Modell vorgestellt werden, dass diese Abhängigkeit der Spektren von der angelegten Spannung durch das Auftreten einer transienten Oberflächenspannung unter gepulster Anregung qualitativ erklärt.

## 5.2 Modell der transienten Oberflächenspannungen

Bis jetzt wurde beim Bild der Photoemission nur die Anregung von Elektronen in der Au-Schicht ( $5 \text{ nm}$ ) berücksichtigt. Um das Entstehen einer transienten Oberflächenspannung zu verstehen, muss man die Anregung im Halbleiter GaAs mitberücksichtigen. Licht mit den bei unseren Experimenten verwendeten Zentralwellenlängen der Pulse wird nicht vollständig in der Au-Schicht



**Abbildung 5.4:** Fermienergie und 0eV-Kante in Abhängigkeit von der Spannung über den Schottky. Als Nullpunkt für die Verschiebung wurde dabei die Lage der Kanten bei dem Spektrum für 0 V verwendet. Die Fermikante (in eV) verschiebt für positive Spannungen nahezu proportional zur angelegten Spannung (in V). Die 0eV-Kante zeigt eine viel kleinere Spannungsabhängigkeit.

absorbiert. Die Absorptionslänge  $l_a$  ist gegeben durch

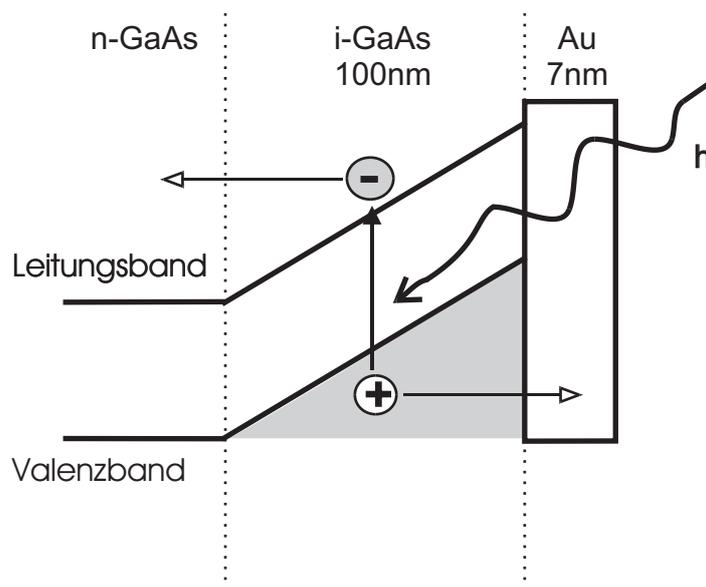
$$I(x) = I(0)e^{-\frac{x}{l_a}}$$

Dabei ist  $I(0)$  die Strahlungsleistung einer ebenen homogenen Welle im Metall am Anfang  $I(x)$  die Strahlungsleistung am Ende der durchlaufenen Schicht der Dicke  $x$ . Die folgende Tabelle gibt die Absorptionslängen und die relative Intensität  $I(5 \text{ nm})/I(0 \text{ nm})$  für die in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen an [36].

$\lambda$ [nm]	$l_a$ [nm]	$I(5 \text{ nm})/I(0 \text{ nm})$ [%]
790	11,4	64
390	19,9	78
260	17,1	75

Ein erheblicher Teil der Intensität des Lichts wird also nicht in der Au-Schicht absorbiert. Vernachlässigt man die Reflexion an der Metall-Halbleiter Grenzschicht, dringt dieses Licht also

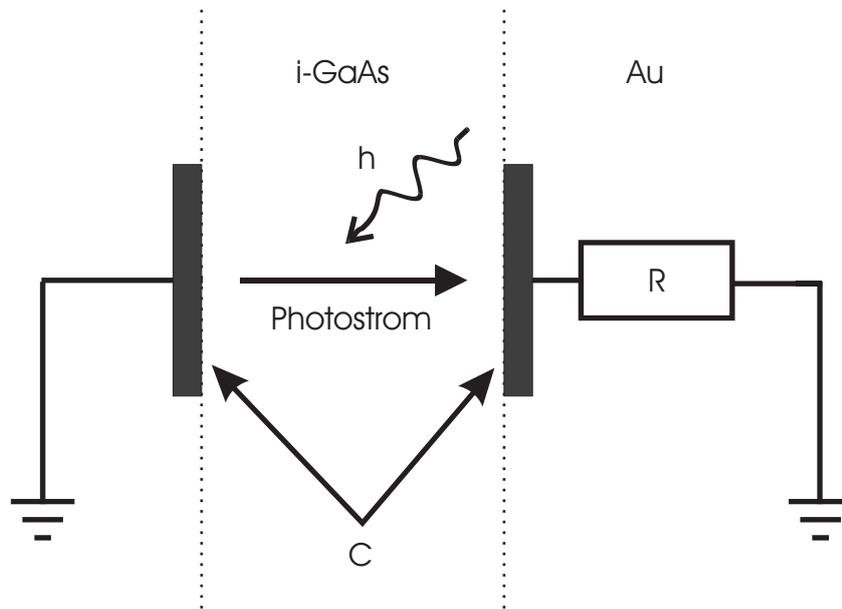
in den Halbleiter ein und kann hier absorbiert werden. Ein Mechanismus der Absorption ist die Anregung von Elektronen vom Leitungsband in das Valenzband. Dies ist für alle drei angesprochenen Wellenlängen möglich, da die Energielücke in GaAs mit 1,4 eV kleiner ist als das Energiequant der Wellenlängen (790 nm: 1,6 eV, 390 nm: 3,2 eV, 260 nm: 4,8 eV). Elektronen, die im Bereich der Bandverbiegung in das Leitungsband angeregt wurden, werden durch das Potentialgefälle beschleunigt. Ebenso gilt dies für die durch Anregung eines Elektron entstandenen Löcher im Valenzband. Auf Grund ihrer entgegengesetzten Ladung folgen sie dem Potentialgradienten in entgegengesetzte Richtungen.



**Abbildung 5.5:** Erzeugung beweglicher Ladungsträger in der Potentialbarriere des Schottky-Kontakts durch einen Laserpuls

In der Potentialbarriere fließt also ein Strom bei Lichteinfall. Der gleiche Mechanismus führt bei Solarzellen zur Stromerzeugung. Die Elektronen im Leitungsband können über die Kontaktierung der n-GaAs Schicht abfließen, die Löcher im Valenzband über die Kontaktierung der Au-Schicht. Beide Kontaktierungen sind über Masse verbunden, es existiert also eine geschlossener Stromkreis. Für die nachfolgende Betrachtung soll dieser Stromkreis näher analysiert werden. Wir gehen hier nur auf die Schottky-Diode ein, der weitere Stromkreis soll hier nicht näher betrachtet werden, da er für die Entwicklung des Modells unerheblich ist. Die Schottky-Diode kann durch ein Ersatzschaltbild beschrieben werden.

Die Kapazität kann man sich als Plattenkondensator vorstellen. Die linke Platte wird durch die n-GaAs-Schicht gebildet, die rechte Platte durch die Au-Schicht. Die Fläche der Kondensatorplatten



**Abbildung 5.6:** Ersatzschaltbild für eine Schottky-Diode bei Induzierung eines Photostroms.

wird durch die Fläche  $A$  der kreisförmigen Au-Schicht bestimmt. Die i-GaAs-Schicht bildet das Dielektrikum mit der relativen Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_{\text{GaAs}}=13,1$  [14]. Der Plattenabstand  $d$  ist durch die Dicke dieser Schicht (100 nm) gegeben. Daher gilt für die Kapazität  $C$ :

$$C = \frac{A\varepsilon\varepsilon_0}{d}. \quad (5.3)$$

Dabei ist  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Nimmt man eine quadratische Fläche  $A$  der Kondensatorplatten von  $2 \cdot 2 \text{ mm}^2$  an (Fläche innerhalb der Kontaktierung, siehe Abschnitt 4.2), so ergibt sich eine Kapazität  $C \simeq 5 \text{ nF}$ .

Bei Erzeugung eines Photostroms wird die linke Platte durch die Elektronen im Leitungsband negativ aufgeladen, die rechte Platte durch die Löcher im Valenzband positiv. Auf Grund der Potentialbarriere können die Photoladungsträger nicht im Schottky-Kontakt selbst rekombinieren, sondern werden über die Zuleitungen, also den äusseren Stromkreis abgeführt. Geht man von einer instantanen Aufladung des Kondensators durch den Photostrom, der durch einen Femtosekunden-Laserpuls erzeugt wird aus, so stellt sich zunächst eine Spannung  $U_0$  über den Kondensator ein. Der zeitabhängige Verlauf der Kondensatorspannung  $U(t)$  ist gegeben durch

$$U = U_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$\tau$  berechnet sich aus der Kapazität  $C$  und dem Widerstand  $R$ , über den sich der Kondensator, entlädt zu

$$\tau = CR$$

Der Widerstand  $R = R_{Au}$  ist im wesentlichen durch die dünne Au-Schicht vorgegeben. Der Strom muss zuerst über eine bestimmte Länge der extrem dünnen Schicht (5 nm) bis zur Kontaktierung der Au-Schicht abfließen (vergleiche Abschnitt 4.2). Der Widerstand dieser Schicht kann durch

$$R_{Au} = \rho \frac{l_R}{A_R} \quad (5.4)$$

berechnet werden, wobei  $\rho_{Au}$  der spezifische Widerstand von Au bei Raumtemperatur ( $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  [28]),  $A_R$  die Querschnittsfläche und  $l_R$  die Länge des Widerstands ist. Als Abschätzung soll der Widerstand eines 5 nm dicken, 1 mm breiten und 1 mm langen Quader in Längsrichtung dienen. Danach ergibt sich ein Widerstand von  $R_{Au} = 4 \Omega$ <sup>1</sup>. Die exponentielle Relaxationszeit  $\tau$  der Spannung ergibt sich mit der oben abgeschätzten Kapazität  $C = 5 \text{ nF}$  und dem Widerstand  $R_{Au} = 4 \Omega$  zu

$$\tau = 20 \text{ ns.}$$

Eine ähnliche Abschätzung wurde auch für Monte-Carlo Simulationen verwendet, bei denen der zeitliche Verlauf der Spannung an einem Schottky-Kontakt unter gepulster Anregung simuliert wird [37].

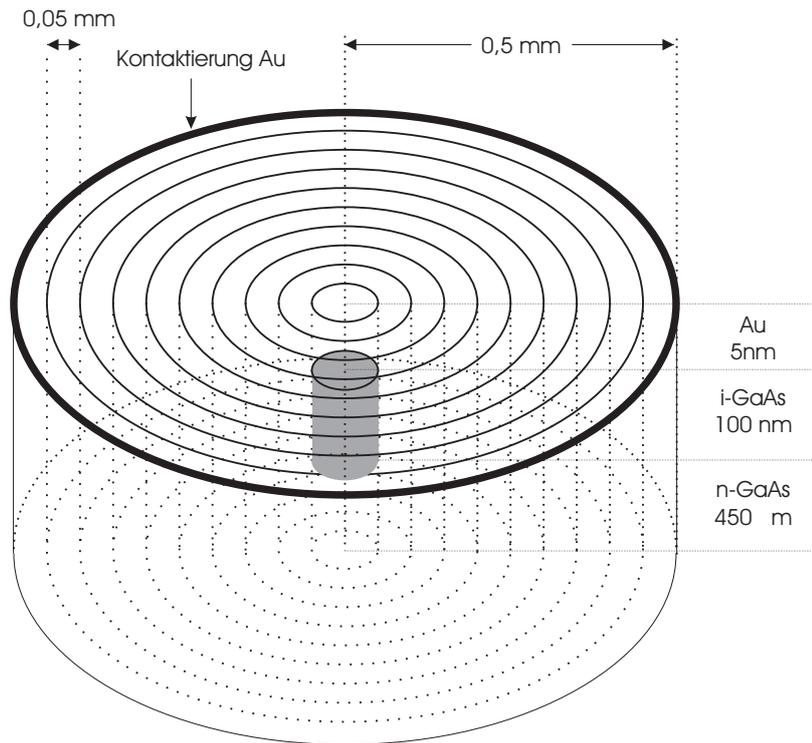
Die Grundidee des Modells soll hier zusammengefasst werden.

- Durch einen Photostrom wird die Kapazität des Schottky-Kontakts aufgeladen.
- Die Entladung findet über den äußeren Stromkreis statt. Die Entladezeit  $\tau$  ist durch die Kapazität des Schottky-Kontakts und dem Widerstand der Zuleitungen gegeben.
- Der Zuleitungswiderstand ist im wesentlichen durch die dünne Au-Schicht gegeben.

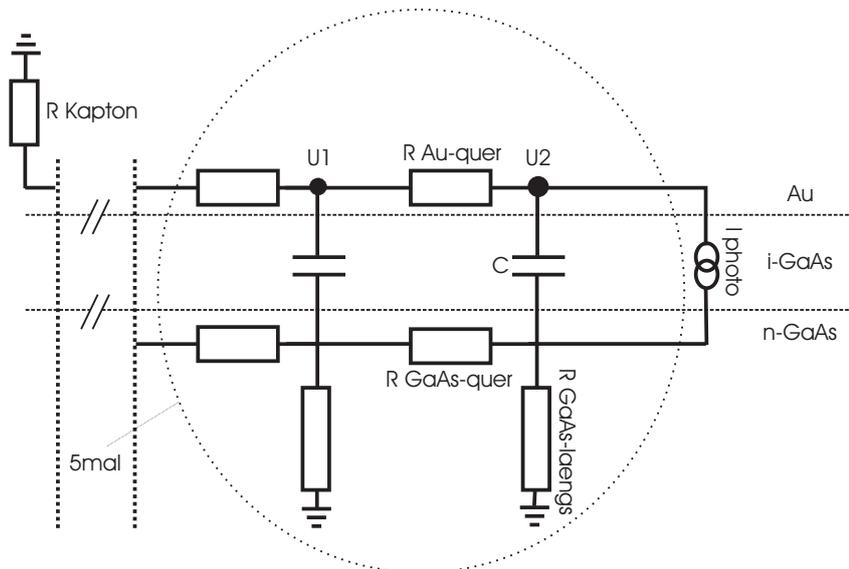
Um zu erfassen, ob das entwickelte Modell für einen Schottky-Kontakt die Verhältnisse richtig wiedergibt, wurde eine Simulation mit dem Programm Microcaps durchgeführt. Dies ist ein kommerzielles Simulationsprogramm für elektrische Schaltkreise. Der Schaltkreis wird dabei mit seinen Elementen (Kapazitäten, Widerstände, Spulen, Dioden, Stromquellen, usw.) graphisch eingegeben. Das Programm löst numerisch das zugrunde liegende Differentialgleichungssystem und man erhält an allen Stellen des Schaltkreises die Werte von Spannung und Strom.

---

<sup>1</sup>Der spezifische Widerstand von n-GaAs mit einer Dotierung von  $10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$  ist  $< 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  [14], so dass der Widerstand der n-GaAs Schicht wenige  $\text{m}\Omega$  beträgt. Er kann also gegenüber dem Widerstand der Au-Schicht vernachlässigt werden.



**Abbildung 5.7:** Aufteilung des Kontakts für die Simulation der transienten Oberflächenspannung.



**Abbildung 5.8:** Schaltbild für die Simulation eines ausgedehnten Schottky-Kontakt.

Der Schottky-Kontakt wurde als kreisförmig betrachtet und in 10 Einheiten unterteilt, die jeweils aus den gleichen Bauelementen (3 Widerstände und einem Kondensator) bestehen. Diese Einheiten bilden konzentrische Kreise, die sich nach unten als Zylinder fortsetzen (Abb. 5.8). Die Rückseite ist gleichmässig kontaktiert, die Vorderseite wird nur am äussersten Kreisring kontaktiert. Die ganze Anordnung ist rotationssymmetrisch. Die einzelnen Einheiten werden durch eine Kapazität und Widerstände simuliert, der Photostrom durch eine gepulste Stromquelle (Abb. 5.7). Der Goldfilm ist über den Widerstand  $R_{\text{Kapton}}$  mit Masse verbunden, der den Widerstand der Goldschicht auf der Kaptonfolie darstellt (als rotationssymmetrisch angenommen). Die Rückseite ist flächig kontaktiert (Masseanschluss an jedem Längswiderstand  $R_{\text{GaAs-längs}}$ ). Die einzelnen Längsabschnitte (Zylinder in Abb. 5.7) sind durch die Querwiderstände elektrisch verbunden. Mit  $U_1, U_2$  usw. sind die Punkte gekennzeichnet, deren Potential in Abb. 5.9 gezeigt wird.

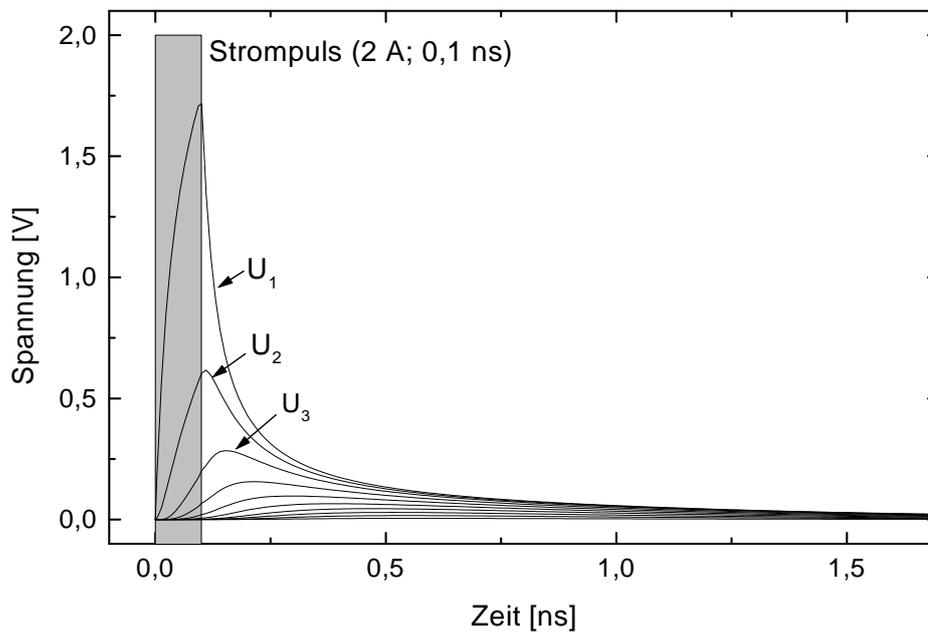
Mit dieser Modellierung werden die realen Verhältnisse bei der Probe S285 berücksichtigt, da die Kontaktierung hier über einen quadratischen Silberleitepoxy-Ring erfolgt, der eine Seitenlänge von 1 mm hat. Die Kontaktierung der GaAs-Schicht erfolgt über die gesamte Fläche. Dies wurde hier durch die Quer- und Längswiderstände für die Simulation berücksichtigt, wodurch auch eine Unterteilung der GaAs-Schicht in Querrichtung in 1. Näherung erreicht wird.

Ein Fehler ergibt sich durch die Annahme nur eines Quer- und Längswiderstand für die 450 nm dicke n-GaAs-Schicht gegenüber der nur 5 nm dicken Au-Schicht. Da die Widerstände der GaAs-Schicht ( $\mu\Omega$ ) aber um drei Grössenordnungen kleiner sind als die Widerstände der Au-Schicht ( $\text{m}\Omega$ ) ist dieser Fehler nicht wichtig. Die Kapazitäten werden durch Glg. 5.3 berechnet, wobei  $A$  die jeweilige Fläche des Kreiselementes darstellt. Die Widerstände werden über Glg. 5.4 berechnet.  $\rho$  ist der spezifische Widerstand von Au beziehungsweise GaAs. Bei den Querwiderständen (kein rechtecksförmiger Querschnitt) wurde über  $l_R$  integriert. Der Widerstand  $R_{\text{Kapton}}$  wird durch den Widerstand des 200 nm dicken Goldfilm auf der Kaptonfolie gebildet.

Als Simulationselement für den Photostrom wurde eine Stromquelle verwendet, die einen gepulsten Strom konstanter Stärke liefert. Die Dauer und Stromstärke des Strompuls kann aus dem gemessenen Photostrom wie folgt abgeschätzt werden: Die Ladung pro Laserpuls ergibt sich aus einem Photostrom von  $25 \mu\text{A}$  und der Laserrepetitionsrate von 125 kHz zu  $0,2 \text{ nC}$ . Die Dauer ergibt sich nun durch die Annahme, dass die Spannung an der innersten Kapazität nicht größer werden kann als der Potentialabfall über die i-GaAs-Schicht im nicht angeregten Zustand. Ansonsten würde der Photostrom die Kapazität wieder entladen, wodurch eine Art Rückkopplung eintritt, die die Spannung an der Kapazität begrenzt [37]. Eine „Überladung“ der Kapazität durch einen sogenannten „velocity overshoot“ [17] soll hier nicht berücksichtigt werden. Die Länge des Strompulses bei konstanter Ladungsmenge wurde so angepasst, dass die maximale Spannung an der innersten Kapazität  $1,7 \text{ V}$  nicht überschreitet. Berücksichtigt man noch die Schottky-Barriere

von ca.  $0,6 \text{ eV}$ , wäre dies eine Simulation für ca.  $1,1 \text{ V}$  externe Spannung. Die Dauer des Puls ergibt sich zu  $0,1 \text{ ns}$ , die Stromstärke während des Puls zu  $2 \text{ A}$ .

Der Spannungsverlauf an den einzelnen Kapazitäten ist in Abb. 5.9. Das graue Rechteck symbolisiert den Strompuls.



**Abbildung 5.9:** Simulation einer photoinduzierten Oberflächenspannung. Die einzelnen Linien geben die Spannungen an den Punkten  $U_1, U_2$ , usw. an. Für Punkte von innen nach außen auf der Oberfläche des Schottky-Kontakts nimmt das Maximum der einzelnen Kurven ab, und es verschiebt zu größeren Zeiten.

Man sieht, wie das System auf einer Zeitskala von ca.  $1 \text{ ns}$  relaxiert. Die Maxima der einzelnen Spannungen nehmen zu äußeren Kapazitäten hin ab und verschieben zu größeren Zeiten für weiter außen liegende Kapazitäten.

Insgesamt bedeutet dies, dass sich auf der Oberseite des Schottky-Kontakts (Au) unter Lichteinwirkung eine Oberflächenspannung auf einer ns-Zeitskala einstellt. Sie ist sowohl räumlich als auch zeitlich nicht konstant. Die Auswirkungen einer photoinduzierten Oberflächenspannung auf die Energieeichung des Flugzeitspektrometers sollen im nächsten Abschnitt dargestellt werden.

## 5.3 Simulation der Flugzeit

Um die Auswirkungen des transienten Oberflächenpotentials unter Femtosekunden-Laserpulsanregung auf die Energieeichung näher zu verstehen, wurde die Flugzeit der Elektronen für axialen Durchflug im TOF unter einem transienten Potential simuliert. Hiervon hängt die Energieeichung ab. Das Modell und obige Ergebnisse der Simulation legen als erste Näherung für das photoinduzierte Oberflächenpotential auf der Probe eine exponentiell abklingende Form nahe:

$$U_{trans} = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.5)$$

Dabei wird die räumliche Abhängigkeit des Potentials auf der Oberfläche vernachlässigt und eine instantane Aufladung der Kapazität durch den Photostrom angenommen. Das Potential im TOF wird durch SIMION-Rechnungen (Abschnitt 3.3) aus den konstanten Potentialen der Elektroden sowie dem zeitabhängigen Potential der Probenoberfläche berechnet.

Zum Algorithmus: Es wird ein axialer Flug angenommen. Die Strecke wird in äquidistante Abschnitte  $\Delta x$  eingeteilt. Auf diesen Abschnitten wird die kinetische Energie der Elektronen als konstant angenommen. Die Flugzeit bis zum Ort  $x_{i+1}$  ergibt sich dann zu:

$$t(x_{i+1}) = \frac{\Delta x}{v(x_i)} + t(x_i) \quad (5.6)$$

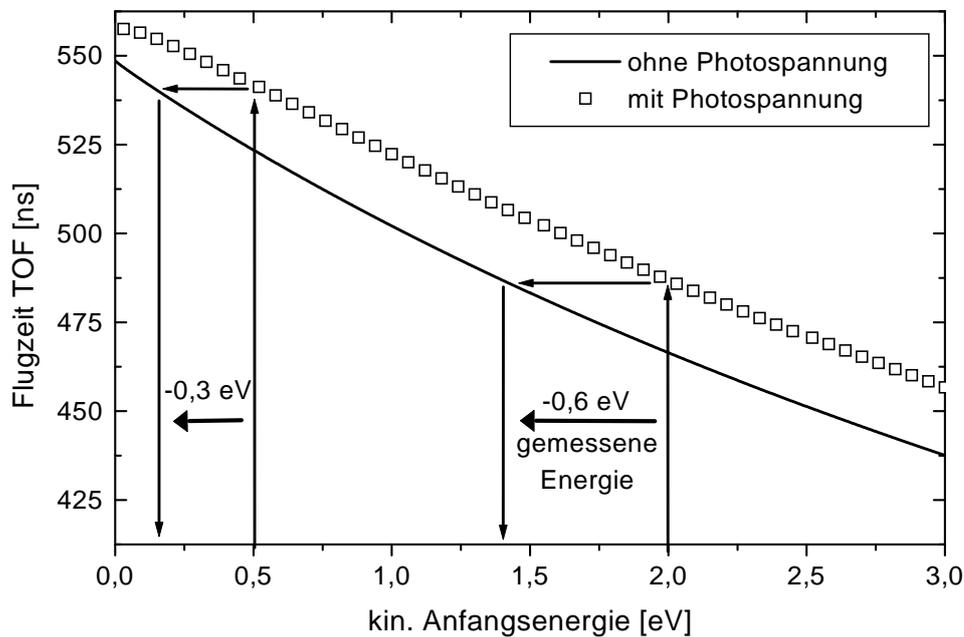
wobei die Geschwindigkeit gegeben ist durch

$$v(x_i) = \sqrt{\frac{2E_{kin}(x_i)}{m_e}} \quad (5.7)$$

Die kinetische Energie  $E_{kin}$  am Ort  $x_{i+1}$  ergibt sich durch eine Energiebetrachtung:

$$E_{kin}(x_i + 1) = E_{kin}(x_i) + eU[x_i, t(x_i)] - eU[x_{i+1}, t(x_i + 1)] \quad (5.8)$$

Dabei ist  $U$  das zeit- und ortsabhängige Potential im TOF und  $e$  die Ladung des Elektrons. Als Schrittweite wurde ein  $\Delta x$  von 0,5 mm angenommen. Bei Elektronen kleiner kinetischer Energie ergibt sich dadurch aber ein Fehler, da bei ihnen die Zeitauflösung für das Oberflächenpotential zu schlecht ist. Durch ihre kleine kinetische Anfangsenergie benötigen sie für die ersten Teilschritte  $\Delta x$  eine längere Zeit  $\Delta t = t(x_{i+1}) - t(x_i)$ . Im Bereich des zeitabhängigen Potentials (Probe bis zur geerdeten Spitzenelektrode des TOF (Abb. 3.4)) wurde deshalb eine feinere Unterteilung (0,5  $\mu\text{m}$ ) vorgenommen.



**Abbildung 5.10:** Einfluss des transienten Oberflächenpotential auf die Energieeichung. Die Pfeile geben die Abweichung der Energieeichung für Elektronen von 2 eV kinetischer Anfangsenergie an (Elektronen nahe der Fermikante) sowie von Elektronen mit 0,5 eV kinetischer Anfangsenergie. Elektronen mit 2 eV werden also nach der Energieeichung als Elektronen mit 1,4 eV gemessen, was der Verlauf der Pfeile zeigt. Bei 0,5 eV ist der Fehler nur noch 0,3 eV.

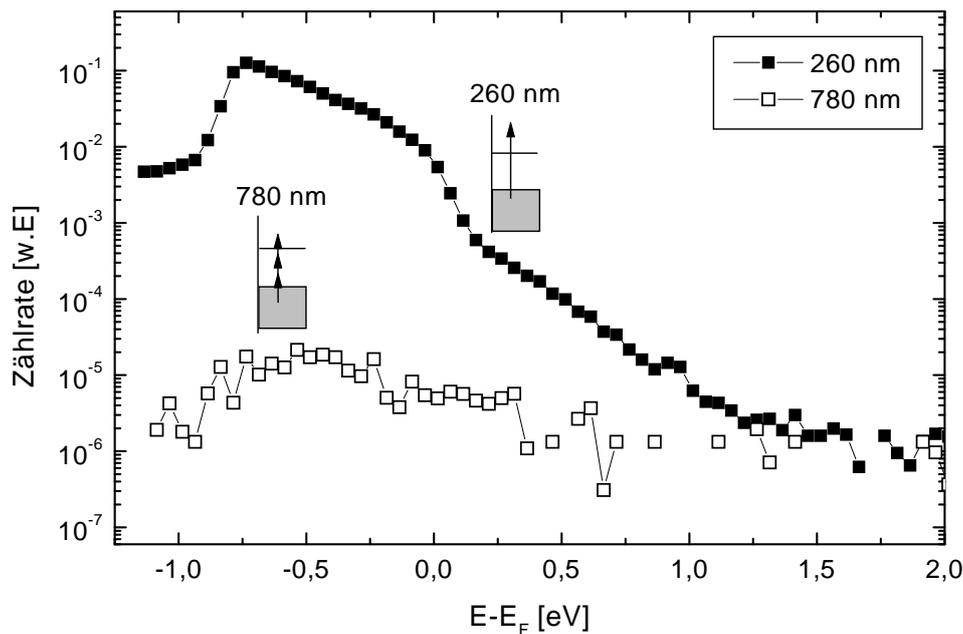
Die Flugzeit im TOF in Abhängigkeit der kinetischen Anfangsenergie der Photoelektronen unter Einfluss dieses Potentials sowie ohne Photopotential ist in Abb. 5.10 dargestellt.

Die Flugzeitberechnung ohne Photopotential dient bei den in dieser Arbeit vorgestellten Spektren zur Energieeichung. Die Werte von  $A$  (2 V) und  $\tau$  (1 ns) wurden aus (Abb. 5.9) entnommen ( $U_1$ ).

Bei transienten Oberflächenspannungen ist die Energieeichung des Flugzeitspektrometers, die sich aus Berechnungen mit konstanten Elektrodenpotentialen und einer konstante Probenspannung ergibt, nicht mehr korrekt. Bei Messungen mit Metall-Halbleiter Proben können erhebliche Fehler auftreten, da sich die Verschiebungen nach diesen Simulationen im Bereich von mehreren 100 meV bewegen können. Außerdem treten für unterschiedliche Energien unterschiedliche Verschiebungen auf, bei diesen Simulationen wächst der Fehler für Elektronen größerer kinetischer Energie.

## 5.4 Messungen zum Modell

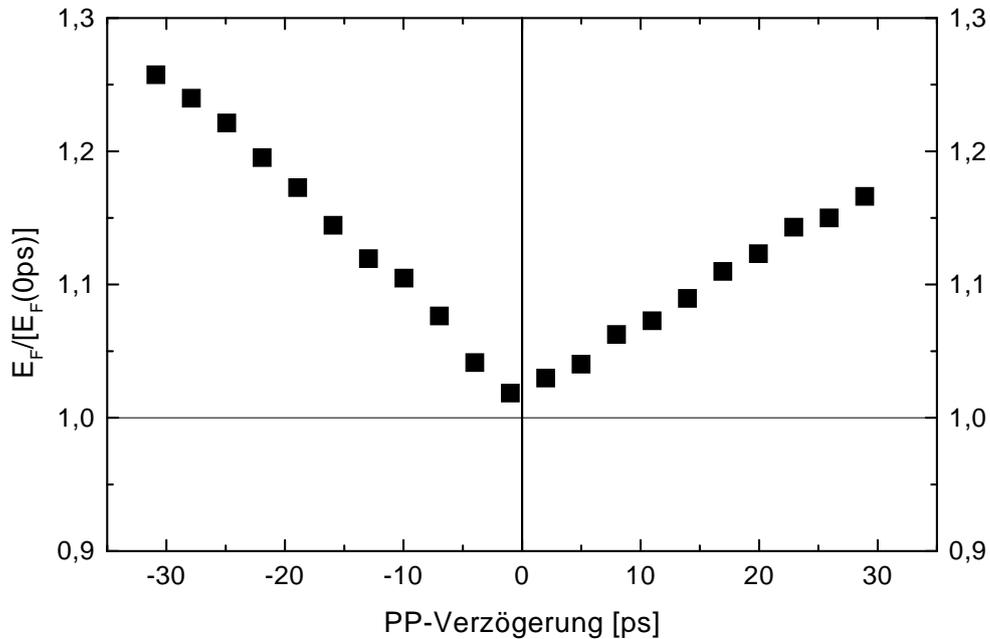
In diesem Kapitel werden zeitabhängige Messungen vorgestellt, die den zeitlichen Verlauf der Oberflächenspannung, wie er simuliert wurde, belegen sollen. Hierzu wurden Pump-Probe Messungen vorgenommen. Das System wurde mit einem Pump-Puls (780 nm) angeregt, also ein Photostrom erzeugt. Mit einem Puls von (260 nm) wurde das System abgefragt. Der Pump-Puls wird durch eine Verzögerungsstrecke gegenüber dem Probe-Puls zeitlich verschoben. Beide Pulse erzeugen Photoelektronen, allerdings ist die Zählrate bei Einzelpuls-Spektren mit 780 nm wesentlich geringer als bei 260 nm (Abb. 5.11). Demgegenüber ist die Leistung des Probe-Puls (im  $\mu\text{W}$ -Bereich) wesentlich geringer als die des Pump-Puls (im  $\text{mW}$ -Bereich), so dass der erzeugte Photostrom durch den Pump-Puls wesentlich höher ist.



**Abbildung 5.11:** Einzelspektren zur Pump-Probe Messung. Pump: 3-Photonenemission, Probe: 1-Photonenemission. Spektren bei 260 nm haben eine wesentlich höhere Zählrate im Bereich der Fermikante und niederenergetischen Abbruchkante (mind. 2 Größenordnungen).

Die Messung wurde für 2 unterschiedliche Pump-Puls-Energien vorgenommen. Es wurde keine Spannung über den Kontakt angelegt. Aus den Spektren wurde die Lage der 0eV-Kante und Fermienergie durch Anpassung von Glg. 5.14 bzw. Glg. 5.2 bestimmt. Diese wurde über den

zeitlichen Abstand der beiden Pulse aufgetragen (Pump-Probe-Verzögerungszeit). In Abb. 5.12 ist die Verschiebung der Fermikante im ps-Bereich zu sehen.

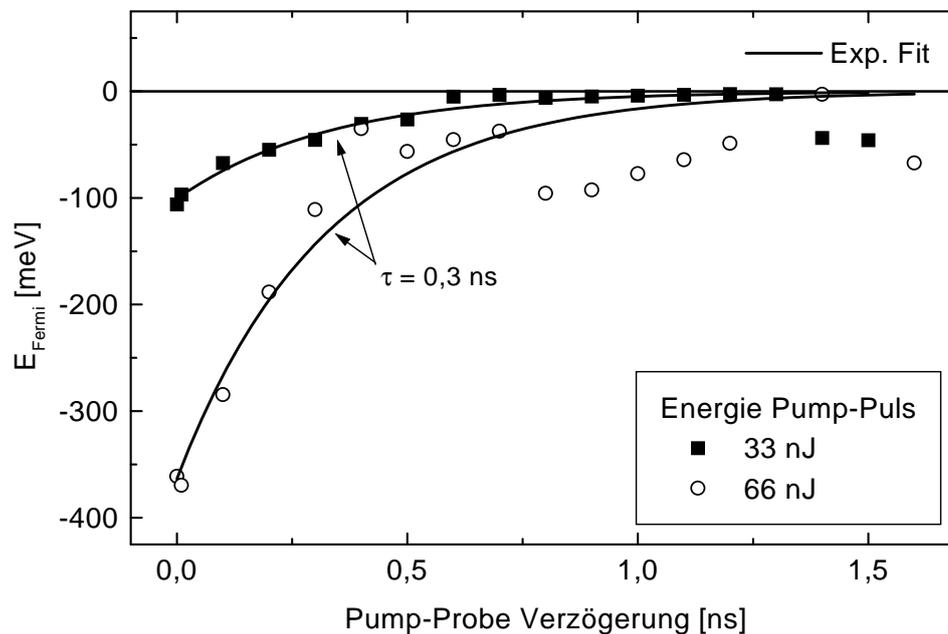


**Abbildung 5.12:** Verschiebung der Fermikante im ps-Bereich. Es wurde auf das Minimum der Kurve bei 0 ps normiert. Energie des Pump-Puls: 2 nJ. Spannung: 0 V

Die Verschiebung bei negativen Verzögerungszeiten zeigt, dass bereits ausgelöste Photoelektronen durch den Pump-Puls beeinflusst werden. Dies ist nur durch eine Veränderung des Potentials während der Flugzeit im TOF möglich, die durch den Pump-Puls induziert wird (transienten Oberflächenspannung). Würde man die Verschiebung nur bei positiven Verzögerungszeiten sehen, könnte auch die Anregung der Elektronen im Festkörper für die Verschiebung verantwortlich sein.

In Abb. 5.13 ist die Verschiebung der Fermikante im ns-Bereich zu sehen. Hier soll nun diskutiert werden, inwieweit dieses zeitliche Verhalten quantitativ mit den Simulationen übereinstimmt.

Beide gemessenen Kurven zeigen einen Abfall im ns-Bereich. Da für den Abfall der Oberflächenspannung im RC-System Schottky-Kontakt in erster Näherung ein exponentieller Abfall angenommen werden kann, wurden die Kurven exponentiell gefittet. Dies ergibt für beide Kurven eine Relaxationszeit  $\tau$  von 0,3 ns. Um diesen Wert mit den Simulationen vergleichen zu können, wurde der Spannungsverlauf an dem Punkt  $U_2$  (Abb. 5.8) ebenfalls exponentiell gefittet. Dabei wird natürlich nicht berücksichtigt, dass das Potential auf der Probenoberfläche räumlich va-



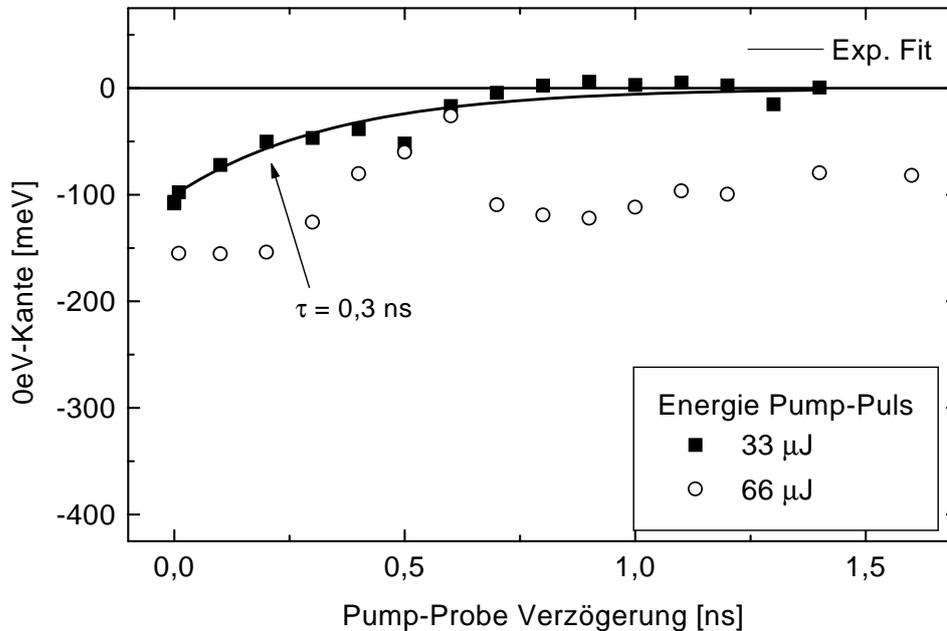
**Abbildung 5.13:** Verschiebung der Fermikante im ns-Bereich. Der Nullpunkt der Energie wird durch die Lage der Fermienergie bei einem Spektrum ohne Pump-Puls festgelegt. Die durchgezogenen Kurven stellen einen exponentiellen Fit ( $A \cdot \exp(t/\tau)$ ) dar.

riert. Da sich aber zu größeren Zeiten eine homogenes Potential auf der Oberfläche einstellt, liefert dieser Fit eine Abschätzung der effektiven RC-Zeit des Gesamtsystems. Auch diese liegt bei 0,3 ns. Der Abfall bei den Messungen ist also mit der Relaxation der Oberflächenspannung verknüpft.

Es gibt zwei weitere qualitative Punkte, die dafür sprechen, dass die Verschiebung durch photo-strominduzierte Oberflächenspannungen zustande kommen.

- Die Verschiebung ist bei der größeren Pump-Energie größer. Der Photostrom ist in diesem Leistungsbereich ungefähr proportional zur Pump-Leistung (Abb. 4.12). Dadurch stellt sich eine größere Oberflächenspannung ein.
- Die maximale Verschiebung der Fermienergie (-0,4 eV) ist vom Betrag her nicht größer als die Schottky-Barriere (0,6 eV). Dies kann man so verstehen: Die Photoladungsträger werden durch das E-Feld, das durch die Schottky-Barriere gebildet wird, getrennt. Durch den RC-Effekt entsteht eine Raumladung, die ein Gegenfeld aufbaut. Ist dieses so groß wie das intrinsische Feld der Schottky-Barriere, findet keine Ladungsträgertrennung mehr

statt. Durch diesen Effekt kann die Oberflächenspannung nicht weiter ansteigen.



**Abbildung 5.14:** Verschiebung der 0eV-Kante im ns-Bereich. Der Nullpunkt der Energie wird durch die Lage der 0eV-Kante bei einem Spektrum ohne Pump-Puls festgelegt. Die durchgezogene Kurven stellt einen exponentiellen Fit  $[A \cdot \exp(t/\tau)]$  dar.

Zur weiteren Diskussion soll Abb. 5.14 herangezogen werden.

- Vergleich mit der Simulation der Oberflächenspannung:  
Die Kurve bei 66 nJ zeigt große Abweichungen von einem exponentiellen Verhalten. Die absolute Größe der Abweichung vom exponentiellen Verlauf ist aber bei der Fermienergie in der gleichen Größenordnung, so dass dieses Verhalten auf Unsicherheiten in der Messung zurückzuführen ist. Die Kurve bei 33 nJ zeigt ein exponentielles Verhalten der 0eV-Kante mit der gleichen Relaxationszeit wie die Fermienergie. Dadurch lässt sich auch hier die Einwirkung einer in 1. Näherung exponentiell abklingenden, räumlich homogenen Oberflächenspannung feststellen.
- Qualitativer Vergleich mit der Simulation der Flugzeit im TOF (Energieeichung):  
Hierzu muss man die Verschiebung von Fermienergie und 0eV-Kante vergleichen. Die kinetische Anfangsenergie der Elektronen um die Fermikante liegt bei 0,6 eV, die kinetische Anfangsenergie der Elektronen bei der 0eV-Kante bei 0 eV. Dadurch erwartet man, wie

bei der Simulation gezeigt, eine größere Verschiebung der Fermiekante gegenüber der 0eV-Kante. Bei einer Pump-Energie von 33 nJ tritt dies nicht auf, die maximale Verschiebung und der zeitliche Verlauf sind nahezu identisch. Für eine so geringe Verschiebung von 0,1 meV ist jedoch auch keine nennenswerte Energieabhängigkeit zu erwarten.

Bei einer grösseren Pump-Energie von 66 nJ ist die Fermienergie für Pump-Probe Verzögerungen  $< 0,3$  ns stärker verschoben als die 0eV-Kante. Dies entspricht bei der Flugzeitsimulation den kleineren Verschiebungen bei kleineren Energien.

- Qualitativer Vergleich mit der

Spannungsabhängigkeit von Photoemissionsspektren (Abschnitt 5.1.2):

Die Verschiebung bei den Spektren in Abb. 5.3 wird ebenso auf Photostromerzeugung zurückgeführt. Das verwendete Licht (390 nm; 0,5 mW) induziert einen Photostrom. Dadurch bildet sich, wie in der finite-Elemente Simulation dargestellt, eine transiente Oberflächenspannung aus. Durch die angelegte Spannung wird deren transientser Verlauf beeinflusst, wodurch sich die spannungsabhängige Verschiebung erklärt. Die unterschiedliche Größe der Verschiebung für Fermi- und 0eV-Kante lassen sich durch die Flugzeitsimulationen erklären, wonach kleinere Energien weniger verschoben.

## 5.5 Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde ausgehend von der Beobachtung einer Spannungsabhängigkeit der Spektren (Abb. 5.3) ein Modell aufgestellt, das diese erklären sollte. Die wesentlichen Punkte des Modells und die Ergebnisse sollen hier aufgelistet werden.

- Der Schottky-Kontakt wird als RC-Glied betrachtet, dessen Kapazität durch einen Photostrom aufgeladen wird
- Es stellt sich eine räumlich und zeitlich veränderliche Oberflächenspannung ein
- Zeitabhängigkeit und Grösse der Oberflächenspannung liegen quantitativ in einem Bereich, der die Energieeichung des Flugzeitspektrometers wesentlich verfälscht.
- Das Modell liefert eine qualitative Erklärung für die beobachtete Spannungsabhängigkeit der Photoemissionsspektren, die durch Pump-Probe-Messungen belegt wurde.

Es wurde gezeigt, dass sich bei gepulster Anregung eine transiente Oberflächenspannung einstellt. Diese ist räumlich und zeitlich gesehen nicht konstant. Die zeitliche Relaxation findet im

Bereich von 1 ns statt. Durch diese Oberflächenspannung ist eine korrekte Messung der Energien von Photoelektronen in einem Flugzeitspektrometer nicht möglich, was in den Pump-Probe Messungen und der Simulation der Flugzeit unter einem zeitlich nicht konstantem Potential gezeigt wurde.

Im weiteren soll auf die Bedeutung der Ergebnisse für die Methodik der Pump-Probe Experimente zur Untersuchung der Dynamik in einem Metall-Halbleiter-System unter Laseranregung eingegangen werden.

- Probe-Puls:

Es wurden Pump-Probe-Experimente mit zwei verschiedenen Wellenlängen als Probe-Puls durchgeführt: 390 nm und 260 nm. Dies ist die 2. bzw. 3. Harmonische der Wellenlänge des Titan-Saphir-Lasers. Bei der 2. Harmonischen tritt Photoemission durch Zwei-Photonen-Prozessen auf, bei der 3. Harmonischen durch Ein-Photonen-Prozesse. Die Wahrscheinlichkeit  $W$  für Photoemission ist im störungstheroretischen Limit proportional zu  $I^n$  ist, wobei  $I$  die Lichtintensität und  $n$  die Anzahl der beteiligten Photonen angibt. Deshalb kann für Ein-Photonen-Emission eine wesentliche geringere Leistung verwendet werden als bei Zwei-Photonen-Emission, ohne die Emissionswahrscheinlichkeit zu verkleinern. Die geringere Leistung (bei unseren Experimenten typischerweise  $\mu\text{W}$ ) führt zu einem wesentlich geringeren Photostrom, wodurch auch die transienten Oberflächenspannungen wesentlich kleiner sind als bei vergleichbaren Messungen mit Zwei-Photonen-Emission (typische Laserleistungen: mW). Dies wurde auch bei Messungen mit Ein-Photonen-Emission festgestellt. Es zeigten sich keine Verschiebungen bis zu einer Spannung von 3 V bei einer Wellenlänge von 260 nm und Leistungen bis  $20 \mu\text{W}$ .

- Pump-Puls:

Die Stärke des Photostroms, der vom Pump-Puls induziert wird, ist ungefähr proportional zur eingestrahlten Laserleistung. Deshalb darf die Leistung des Pump-Puls nicht zu hoch gewählt werden, um die Energieeichung nicht zu sehr zu verfälschen.

- Spannung:

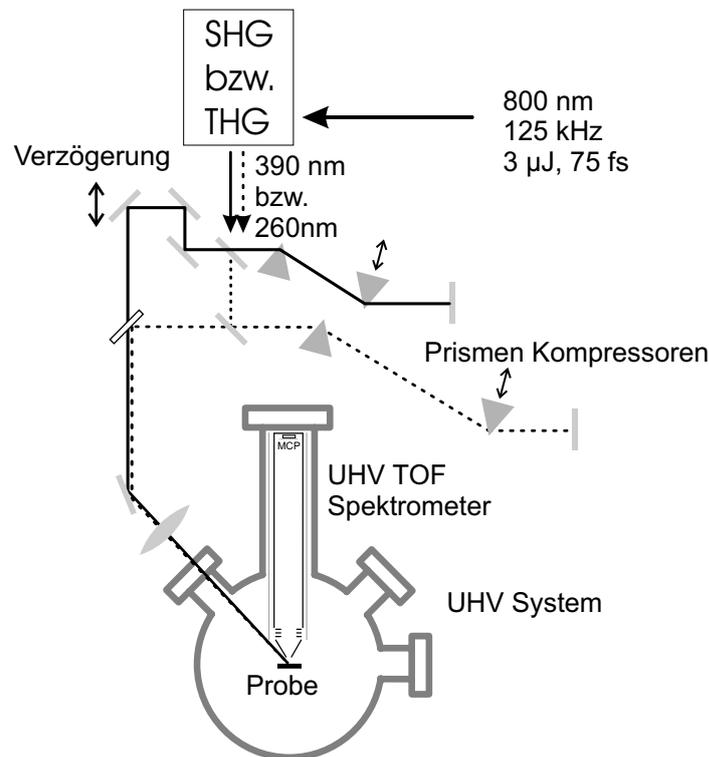
Es wurde auch eine Abhängigkeit der Verschiebung von der Spannung gesehen. Die Verschiebung der Fermienergie ist dabei ungefähr proportional zur Spannung (Abb. 5.4). Deshalb kann auch eine Spannungsabhängigkeit der Verschiebung durch das transiente Oberflächenpotential, das durch den Pump-Puls induziert wird, erwartet werden.

# 6 Elektronendynamik eines Schottky-Kontakts

## 6.1 Messmethode

In diesem Kapitel soll es um die Pump-Probe-Messungen zum Transport vom GaAs-Substrat eines Schottky-Kontakts in die Au-Deckelektrode gehen. Hierzu wird die transiente Entwicklung der Elektronenverteilung in der Deckelektrode gemessen. Die experimentelle Methode, die hier zum Einsatz kommt, ist die zeitaufgelöste Mehr-Photonen-Emission. Hier sollen die wesentlichen Abläufe der Pump-Probe-Messung kurz dargestellt werden. Durch die Einwirkung eines Pump-Puls ( $780\text{ nm}$ ) wird das Elektronengas angeregt. Es befindet sich nach der Anregung nicht im thermischen Gleichgewicht, es stellt sich zunächst eine athermische Verteilung ein. Diese thermalisiert durch Elektron-Elektron-Stöße. Durch Elektron-Phonon-Stöße findet gleichzeitig ein Energietransfer aus dem Elektronengas in das Gitter statt. Der Einfluss des Transport von heißen Elektronen soll durch die Anregung einer heißen Elektronenverteilung im Halbleiter beobachtet werden. Im Halbleiter werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt. Geschieht diese Anregung innerhalb des elektrischen Feldes der Bandverbiegung, kommt es zu einem gerichteten Transport der erzeugten Elektronen-Verteilung im Halbleiter. Effektiv folgen die Elektronen dem Potentialgefälle, sowohl im Leitungs- als auch Valenzband. Im Valenzband beschreibt man dies durch das Bild der Löcher. Die effektive positive Ladung führt zu einem Transport der Löcher durch das Potentialgefälle in die Deckelektrode. Die zeitliche Entwicklung in der Deckelektrode wird durch einen Probe-Puls bestimmt, der relativ zum Pump-Puls zeitlich versetzt eingestrahlt wird. Über Photoemission kann man den zeitlichen Verlauf der Verteilungsfunktion beobachten. Ein Hauptaugenmerk dieses Kapitels soll der Transport sein. Durch Verändern des Potentialgefälles kann man auf den Transport Einfluss nehmen. Im weiteren soll nun der verwendete Aufbau (Abb. 6.1) dargestellt werden. Nachverstärkte Pulse

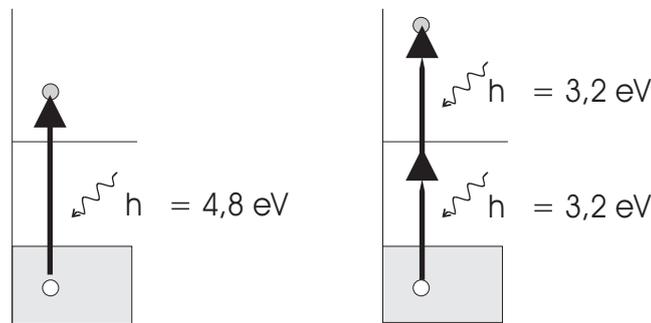
eines Titan-Saphir-Lasers werden frequenzverdoppelt (Second Harmonic Generation) bzw. frequenzverdreifacht (Third Harmonic Generation). Durch einen Beam-Splitter werden der Pump-Puls und der Probe-Puls voneinander getrennt und der Pump-Puls durch eine computergesteuerte Verzögerungsstrecke geleitet. Vor Eintritt in das TOF-Spektrometer werden die Pulse durch einen Prismenkompressor auf minimale zeitliche Breite im TOF optimiert.



**Abbildung 6.1:** Aufbau zur Pump-Probe-Messung.

Als Pump-Puls wurde die Grundwellenlänge des Titan-Saphir Lasers bei 780 nm verwendet. Diese Wellenlänge entspricht einer Energie von 1,6 eV und liegt somit deutlich über der Bandlücke von GaAs bei Zimmertemperatur mit 1,4 eV [14]. Als Probe-Pulse wurden die Frequenzvervielfachten dieser Wellenlänge verwendet. Die verschiedenen Prozesse der Photoemission mit der 2. Harmonischen bzw. der 3. Harmonischen sind in Abb. 6.2 dargestellt. Bei der 3. Harmonischen (260 nm; 4,8 eV) können die Elektronen vom Fermi-niveau in einem 1-Photonen-Prozess photoemittiert werden. Bei der 2. Harmonischen (390 nm; 3,2 eV) wird das Elektron über einen 2-Photonenprozess emittiert, da die Austrittsarbeit des verwendeten Goldfilms (4 eV) grösser ist als die Photonenenergie.

Warum wurden nun Messungen mit verschiedenen Wellenlängen des Probe-Puls durchgeführt? Beide Arten haben gewisse Vorteile. Bei der 3. Harmonischen (4,8 eV) wird die Elektronenverteilung bis 0,8 eV unterhalb des Fermi-niveaus durch Ein-Photonen-Prozesse abgebildet, wo-



**Abbildung 6.2:** Photoemission über 1-Photonen- bzw. 2-Photonen-Prozesse.

durch Einflüsse von Zwischenzuständen auf die Spektren (z.B. eine nicht konstante, also energieabhängige Zustandsdichte der Zwischenzustände) ausgeschlossen werden. Bei der 2. Harmonischen (3,2 eV) ist der niedrigste Prozess der Photoemission ein Zwei-Photonen-Prozess. Mit diesem kann die Besetzungsfunktion bis 2,4 eV unterhalb des Fermi-niveaus abgebildet werden, also über einen größeren Energiebereich als bei Ein-Photonen-Prozessen mit der 3. Harmonischen (4,8 eV). Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Photostrom, der durch die Probe-Pulse induziert wird. Wie in Kapitel 5 dargestellt, wird bei den typischen Leistungen der 2. Harmonischen (bis zu 1 mW) ein Photostrom erzeugt, durch den sich eine transiente Oberflächenspannung durch die gepulste Anregung einstellt. Dadurch ist keine korrekte Energieeichung des Flugzeitspektrometers mehr möglich, da diese auf statischen Potentialen innerhalb des Flugzeitspektrometers beruht, die durch die transiente Oberflächenspannung nennenswert beeinflusst werden. Bei den verwendeten Leistungen der 3. Harmonischen (bis zu 10  $\mu$ W) ist dieser Effekt wesentlich geringer. Zum Ablauf der Pump-Probe-Messung: Um bei unseren Pump-Probe Messungen eine vernünftige Statistik zu erhalten, benötigt man mindestens eine Messzeit von 12 h. Hierbei wird die Verzögerungstrecke mehrere hundertmal nacheinander durchgeföhren, um über zeitliche Schwankungen, z.B. in der Laserintensität, für alle Verzögerungszeiten zu mitteln. Dieses Prinzip wurde für die spannungsabhängigen Messungen übernommen, d.h. die Spannung wechselte nach jedem Durchlauf des computergesteuerten Verzögerungstisches.

Das Kapitel gliedert sich wie folgt:

- Methodische Aspekte:
  - Bestimmung der zeitlichen Überlagerung der Pulse. Bei der Verwendung der 3.Har-

Durchlauf 1: Spannung A	Durchlauf 2: Spannung B	Durchlauf 3: Spannung C
...	...	...
Durchlauf n-2: Spannung A	Durchlauf n-1: Spannung B	Durchlauf n: Spannung C
Summation Spannung A	Summation Spannung B	Summation Spannung C

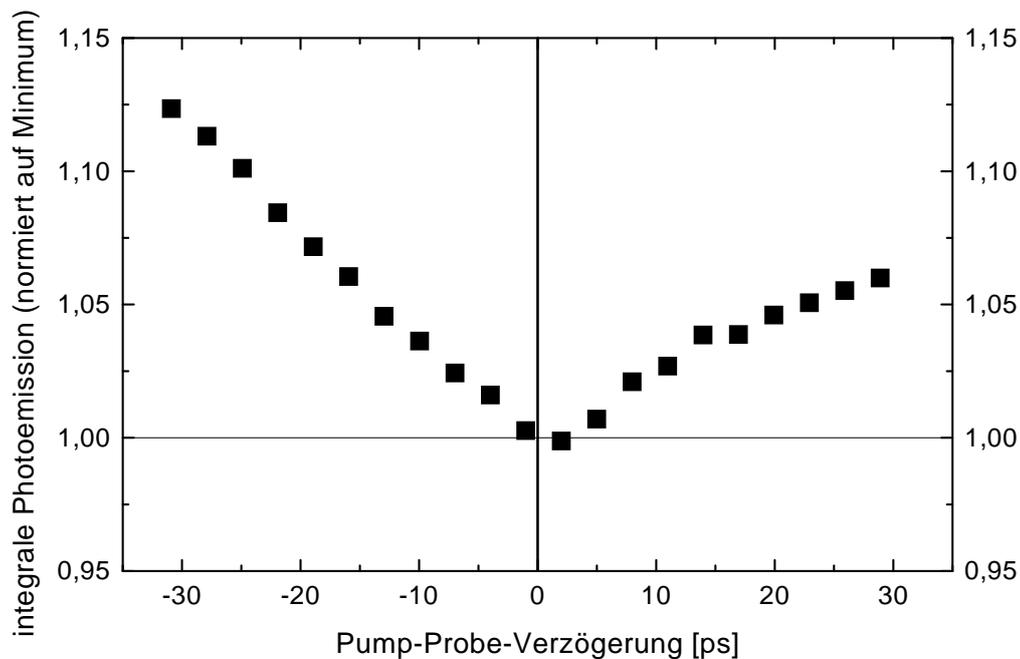
monischen als Probe-Puls führte die übliche Methode zur Bestimmung der zeitlichen Überlagerung (Kreuzkorellation) zu keinem Ergebnis. Hier soll ein Effekt der transienten Oberflächenspannung gezeigt werden, der die Ermittlung der zeitlichen Überlagerung ermöglichte.

- Enge Begrenzung des Parameterraums der Messung (Spannung über Kontakt und Energie des Pump-Puls) durch die transienten Oberflächenspannungen.
- Auswertung der transienten Temperatur des Elektronengas
- Ergebnisse zur Transportdynamik: Vergleich der Messungen bei zwei verschiedenen Spannungen über den Kontakt.
- Reproduzierbarkeit der Messungen

## 6.2 Bestimmung der zeitlichen Überlagerung des Pump- und Probe-Pulses

Als ein Problem bei den Messungen mit 1-Photonen-Photo-Emission stellte sich die Bestimmung der zeitlichen Überlagerung der beiden Pulse heraus. Als erste Einschränkung kann man durch Längenmessung der verschiedenen Wege für Pump- und Probe-Puls die Position des Verschiebetisches auf 2 cm genau bestimmen. Dies entspricht einer Verzögerungszeit von 130 ps. Die letztendliche Bestimmung der zeitlichen Überlagerung erfolgt durch die Kreuzkorellation. Bei zeitlicher Koinzidenz der beiden Pulse ergibt sich durch die erhöhte Leistung eine erhöhte Zählrate durch nichtlineare Prozesse. Hier nutzt man die Nichtlinearität der Zählrate  $Z$  des Photoemissionssignal in Abhängigkeit der Intensität  $I$  für Mehrphotonenprozesse aus ( $Z \sim I^n$ ). Bei der Verwendung der 2. Harmonischen als Probe-Puls ist dies gut möglich, da der Probe-Puls alleine Photoelektronen durch nichtlineare Prozesse (Mehr-Photonen-Photoemission) erzeugt. Dadurch ist der ständige Untergrund von der gleichen Größenordnung wie die nichtlinearen Prozesse der Kreuzkorellation der beiden Pulse. Bei der Verwendung der 3. Harmonischen als Probe-Puls überwiegt stark der in der lineare Anteil (Ein-Photonen-Emission) des Probe-Pulses, was eine

Suche der Kreuzkorrelation ohne weitere Einschränkung des möglichen Bereichs der zeitlichen Überlappung erheblich erschwert. Als hilfreich erwies sich hierbei die Beeinflussung der Zählrate durch das transiente Oberflächenpotential. Dies ist in Abb. 6.3 dargestellt.



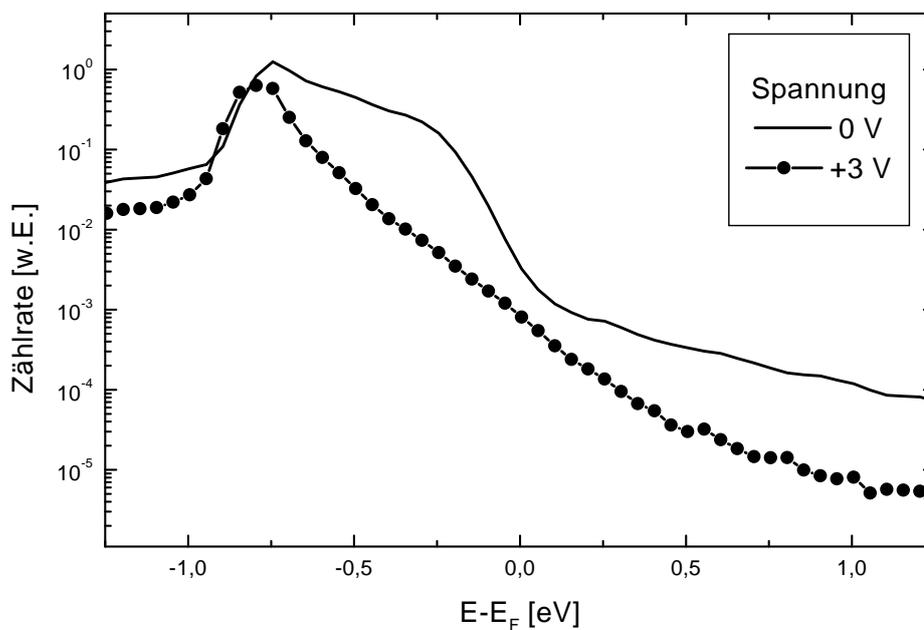
**Abbildung 6.3:** Integral der Photoemission bei Verzögerungszeiten von  $\pm 30$  ps. Leistung des Pump-Puls: 0,2 mW.

Durch den Pump-Puls wird ein transientes Oberflächenpotential induziert. Anhand des Extremums der Zählrate kann man das Maximum der Oberflächenspannung bestimmen. Eine Kreuzkorrelation, die durch diese weitere Einschränkung des zeitlichen Bereichs des Überlapp der beiden Pulse möglich wurde, bestätigte dies. Der nicht konstante Verlauf der Zählrate lässt sich auf eine Veränderung der Transmissionsfunktion des Flugzeitspektrometers durch dieses transiente Oberflächenpotential zurückführen. Dass die integrale Zählrate nicht durch Vorgänge im Festkörper, sondern durch eine Veränderung des Potentialverlaufs im TOF zustande kommt, erkennt man an dem Verlauf bei negativen Pump-Probe-Zeiten, bei denen der Probe-Puls vor dem Pump-Puls liegt, also bereits ausgelöste Photoelektronen eine Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand zum Pump-Puls zeigen. Das dies möglich ist, soll folgendes Bild erklären: Bei negativen Pump-Probe-Zeiten werden die Photoelektronen bereits emittiert, bevor sich eine transiente Oberflächenspannung einstellt. Sie werden dann von der Abzugsspannung, die an der Probe anliegt, in die Eintrittsöffnung des TOF abgesogen, die auf Masse liegt. Ihre Flugzeit bis zur Eintrittsöffnung liegt im ns-Bereich. Die transiente Oberflächenspannung tritt auf einer Zeitskala bis 1 ns

auf. Bis zum Eintritt in das TOF können sie also durch transiente Oberflächenspannungen der Probe in ihrer Geschwindigkeit beeinflusst werden.

### 6.3 Wahl der Spannungen und Leistungen

Die Leistung des Laserpulses bestimmt die Anzahl der im Halbleiter erzeugten freien Ladungsträger. Die Spannung regelt die Höhe der Potentialbarriere im Halbleiter. Beide Parameter dürfen nicht zu hoch gewählt werden, da ansonsten die Spektren *nicht* für die weitergehende Temperaturentwertung verwendbar sind (Abb. 6.4) !



**Abbildung 6.4:** Spektren bei zwei Spannungen ( $0\text{ V}$  und  $+3\text{ V}$ ) und einer Verzögerungszeit von  $5\text{ ps}$  zwischen Pump- und Probe-Puls. Pump-Puls:  $2\text{ mW}$ , Probe-Puls:  $h\nu = 4,8\text{ eV}$ .

Ohne Pump-Puls ist die Fermikante sehr gut erkennbar, jedoch nicht mit Pump-Puls. Grund hierfür könnte wiederum die transiente Oberflächenspannung sein, die durch den Pump-Puls induziert wird. Sie verhindert eine korrekte Energieeichung. Es lässt sich also keine Temperaturentwertung über die Anpassung einer Fermifunktion vornehmen, falls man diese beiden Parameter (Spannung über den Kontakt und Leistung des Pump-Pulses) zu groß wählt. Die beiden

Parameter Spannung und Leistung sind dabei gekoppelt, d.h. erhöht man die Spannung, muss man die Leistung geringer wählen, um noch auswertbare Spektren zu erhalten, d.h. Spektren, bei denen die Anpassung einer Fermi-Dirac-Verteilung möglich ist. Im nächsten Abschnitt soll auf die Bestimmung einer Temperatur aus den Photoemissionsspektren eingegangen werden.

## 6.4 Temperatúrauswertung

Durch die Temperaturbestimmung kann der zeitliche Verlauf der thermischen Elektronenverteilung bestimmt werden [20]. Unmittelbar nach der Anregung durch den Pump-Puls stellt sich eine athermische Verteilung der angeregten Elektronen ein. Durch Elektron-Elektron-Stöße thermalisieren die Elektronen auf einer Zeitskala von 100 fs. Die Temperatur der Elektronen, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden, erhöht sich also. Durch die Wechselwirkung mit dem Gitter (Elektron-Phonon-Stöße) relaxiert die Temperatur des Elektronengas im ps-Bereich.

Für die Temperatúrauswertung wurde eine Fermifunktion, die mit einer Exponentialfunktion multipliziert ist, an die Spektren angepasst (Abschnitt 5.1 und [20]).

$$A \cdot e^{-B \cdot E_{kin}} \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{E_{kin} - E_F}{kT}}} \quad (6.1)$$

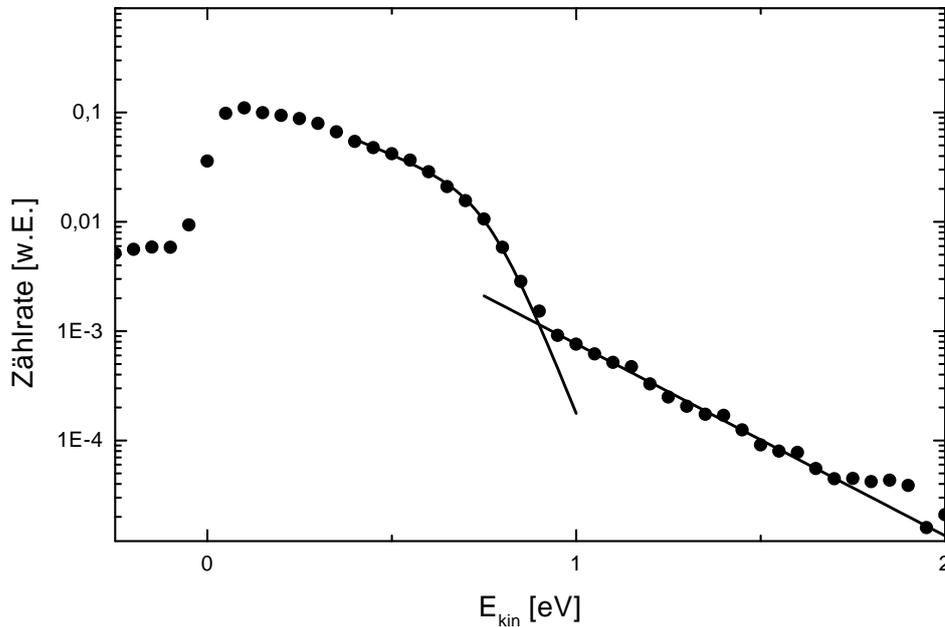
mit den Fitparametern  $A, B, E_F$  und  $T$ .  $E_F$  ist die Fermienergie,  $k$  die Boltzmannkonstante. In Abb. 6.5 ist ein Einzelpuls-Spektrum, an das diese Funktion angepasst wurde, zu sehen.

Die Temperatur  $T$  wird jedoch systematisch überschätzt, d.h. die Fermikante ist verbreitert. Hierbei spielen verschiedene Einflüsse eine Rolle, die bereits aus Messungen an Silbernanoteilchen [20] bekannt sind :

- Die spektrale Breite des gaussförmigen Pulses
- die zeitliche Auflösung des TOF-Spektrometers

Bei einem Schottky-Kontakt wird die Temperatur noch zusätzlich durch die transiente Oberflächenspannungen (Abb. 6.6. Dies erkennt man, wenn man Glg. 6.1 an die Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten ( $\pm 30$  ps) anpasst. Der Fitparameter  $T$ , der die Breite der Fermiverteilung angibt, ist über der Verzögerungszeit in Abb. 6.6 aufgetragen.

Das Maximum von  $T$  liegt bei einer Pump-Probe-Verzögerung von 0 ps. Es liegt deutlich über Raumtemperatur (300 K). Die Temperatur wird also überschätzt. Der nahezu symmetrische Abfall für negative und positive Zeiten zeigt wiederum, dass der nicht konstante Verlauf durch

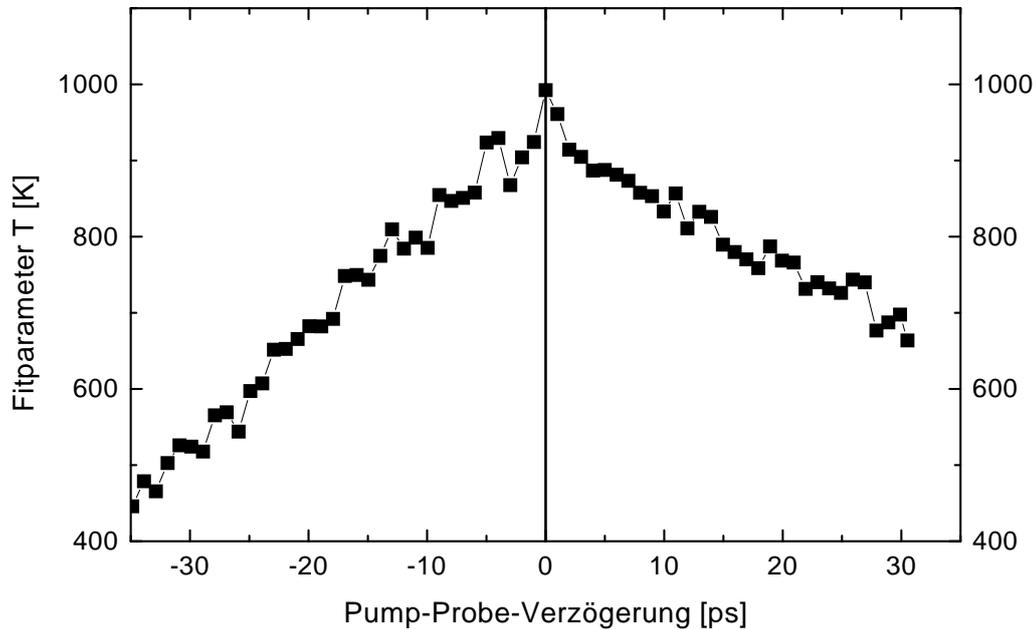


**Abbildung 6.5:** Photoemissionsspektrum (260 nm, 0 V). Die exponentielle Kurve ( $> 1$  eV) wurde an den Zwei-Photonen-Anteil angepasst. Die durchgezogene Linie ( $< 1$  eV) ist die angepasste Gleichung Glg. 6.1.

die transiente Oberflächenspannung induziert wird. Die durch den Pump-Puls induzierte Oberflächenspannung verbreitert also die Spektren im Bereich der Fermikante, da das Maximum der Temperatur mit dem Maximum der Oberflächenspannung bei 0 ps zusammenfällt. Wie ein auf Raumtemperatur geeichter Wert für den Parameter  $T$  aus den Spektren gewonnen wird, ist im weiteren dargestellt. Dazu wird eine Faltung aus Glg. 6.1 und einer Gaußfunktion an ein Spektrum bei Raumtemperatur angepasst. Die Breite der Gaußfunktion wird so gewählt, dass der Fitparameter  $T$  300 K erreicht. Bei Messungen an Silbernanoteilchen wurde gezeigt, dass diese Eichung auch bei höheren Temperaturen gilt [38].

Es wurde im Folgenden die hier dargestellte Prozedur angewandt, um diese Faltung an die Spektren anzupassen :

1. An den Zwei-Photonenanteil im gemittelten kalten Bereich wurde eine exponentiell abklingende Funktion angepasst.
2. Diese Funktion wurde von allen Pump-Probe-Spektren abgezogen, um den Einfluss des Zwei-Photonenanteils auf die Spektren zu minimieren.



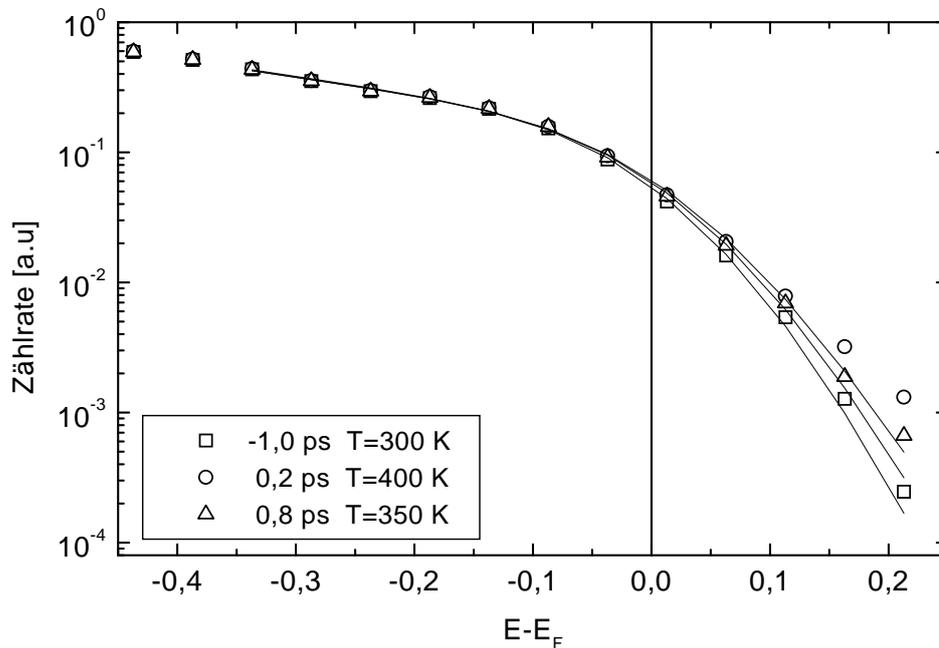
**Abbildung 6.6:** Fitparameter  $T$  bei einer Pump-Probe-Messung im Bereich von  $\pm 30$  ps. Spannung:  $0$  V, Leistung Pump-Puls:  $0,2$  mW

3. Im gemittelten kalten Bereich (negative Pump-Probe-Zeiten) wurde die Faltung aus Glg. 6.1 und einer Gaußfunktion an die Daten angepasst. Dadurch wird die Breite  $F$  der Gaussfunktion bestimmt.
4. Die so erhaltenen Parameter für den exponentiellen Abfall  $B$  und die Breite der Gaußfunktion  $F$  werden festgesetzt.
5. Der Vorfaktor  $A$ , die Fermienergie  $E_F$  und die Temperatur  $T$  werden für alle Verzögerungszeiten an die Spektren angefitet. Fitbereich:  $E_F - 0,3$  eV bis  $E_F + 0,2$  eV

In Abb. 6.7 sind Spektren für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten und die angepasste Glg. 6.1 zu sehen.

Bei dem Spektrum für  $-1$  ps kommt der Pump-Puls nach dem Probe-Puls, das Elektronengas ist nicht angeregt. Nach der Anregung wird Steigung der Fitkurve in logarithmischer Darstellung kleiner, was einer erhöhten Temperatur entspricht. Mit größeren Verzögerungszeiten nähert sich die Steigung wieder dem Grundzustand an, die Temperatur des Elektronengases nimmt ab.

Trägt man die ermittelte Temperatur über der Pump-Probe-Verzögerungszeit auf, erhält man den transienten Temperaturverlauf im Elektronengas (Abb. 6.8).

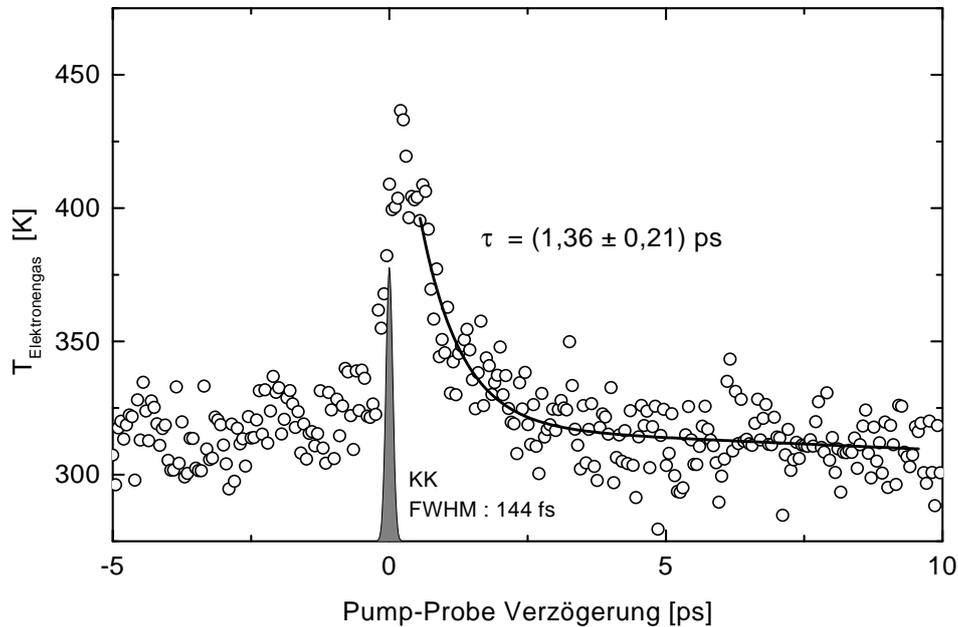


**Abbildung 6.7:** Pump-Probe-Spektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten (Punkte) und Fitkurven (Linien). Spannung: 0 V. Der Zwei-Photonenanteil wurde abgezogen.

Die grau eingezeichnete Fläche ist die Kreuzkorrelation der beiden Pulse. Nach dem Anstieg der Temperatur, der praktisch innerhalb der Breite der Kreuzkorrelation, liegt stellt sich eine Maximaltemperatur von 450 K ein. Danach ist ein Abfall der Temperatur zu sehen, bis sich wieder ein Gleichgewicht im System einstellt. An den Abfall der Temperatur wurde folgende Funktion mit den Fitparametern  $T_0, O$  und  $T_1$  angepasst

$$T_0 + O \cdot t + T_1 e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Der lineare Anteil berücksichtigt hier den Einfluss der transienten Oberflächenspannung (Abb. 6.6). Deren Einfluss auf den Temperaturverlauf im ps-Bereich spielt aber nur eine untergeordnete Rolle ( $O = -1K/ps$ ).



**Abbildung 6.8:** Zeitlicher Temperaturverlauf eines Elektronengas bei Anregung mit einem Pump-Puls. Spannung: 0 V

## 6.5 Spannungsabhängigkeit

Um den Einfluss der angelegten Spannung über den Kontakt auf die gemessene Elektronenverteilung festzustellen, wurde eine Pump-Probe Messung bei zwei verschiedenen Spannungen am Kontakt S270 durchgeführt. Sie wurde bei geringen Pump-Probe-Verzögerungen ( $< 2 \text{ ps}$ ) durchgeführt, um eine bessere Statistik in diesem Bereich zu bekommen. Durch das Messen mit mehreren angelegten Spannungen verschlechtert sich die Statistik um den entsprechenden Faktor gegenüber Messungen mit einer Spannung, was nur durch eine längere Messzeit oder eine kürzere Verzögerungszeit (wie bei dieser Messung) ausgeglichen werden kann. Die Spannungen ( $-0 \text{ V}$  und  $+0,5 \text{ V}$ ) und die Leistung des Pump-Pulses ( $8,7 \text{ mW}$ ) sind dabei so niedrig gehalten worden, dass eine Temperatúrauswertung bei beiden Spannungen möglich ist.

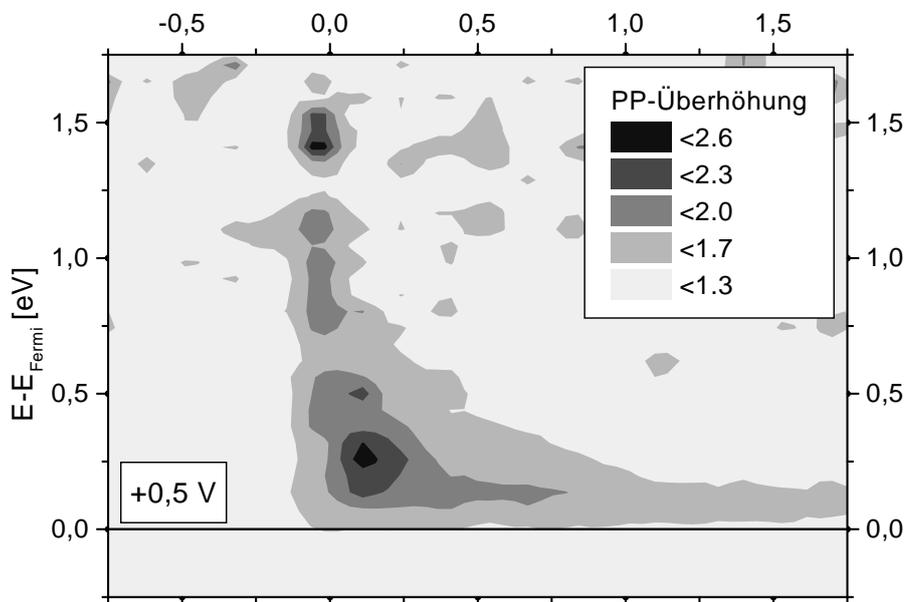
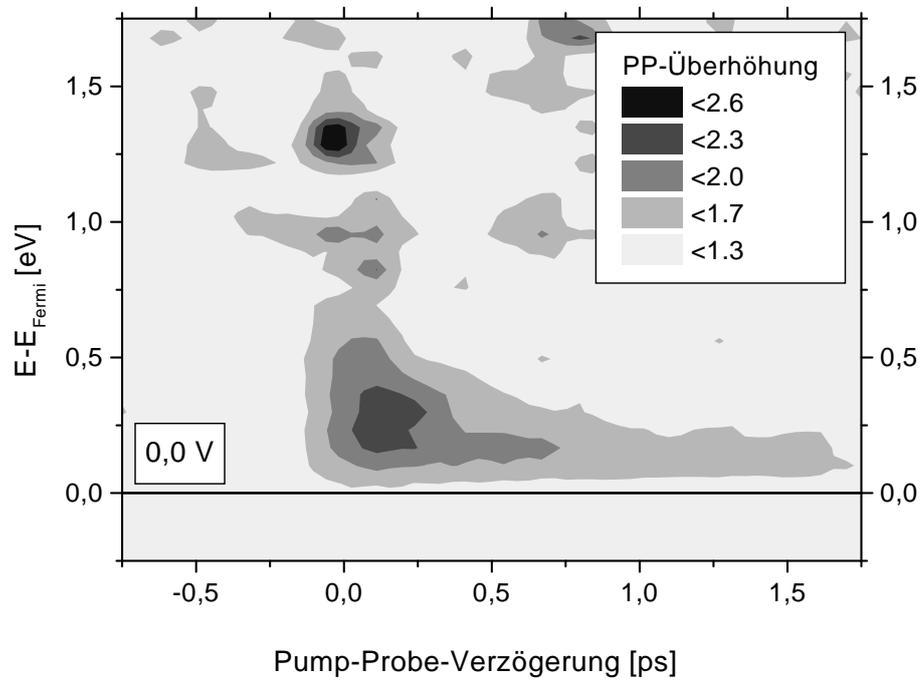


Abbildung 6.9: Relaxation angeregter Elektronen

## Gesamte Verteilungsfunktion

In Abbildung Abb. 6.9 ist die relative Pump-Probe-Überhöhung zu sehen. Die Zählrate wurde dazu auf die Zählrate bei negativen Pump-Probe-Verzögerungszeiten normiert. Elektronen mit einer Anregungsenergie bis 1,6 eV über der Fermikante sind bei 0 ps zu sehen. Dies entspricht dem Energiequant des Pump-Pulses. Die Lebensdauer der angeregten Elektronen nimmt mit der Anregungsenergie über dem Fermi-niveau ab, was in qualitativer Übereinstimmung mit der Fermi-Liquid-Theorie ist. Es sind aber keine signifikanten Unterschiede bei den zwei verschiedenen Spannungen zu sehen. Dadurch ist der Transport, der durch die Erzeugung angeregter Ladungsträger im Potentialgefälle des Halbleiters entsteht, durch zeitaufgelöste Messungen der Elektronenverteilung, wie sie hier vorgenommen wurden, nicht bestimmbar.

## Thermische Verteilung

Im weiteren soll anhand der Temperatúrauswertung gezeigt werden, dass auch bei Betrachtung des thermalisierten Anteils keine signifikanten Unterschiede bei den beiden Spannungen zu sehen sind Abb. 6.10.

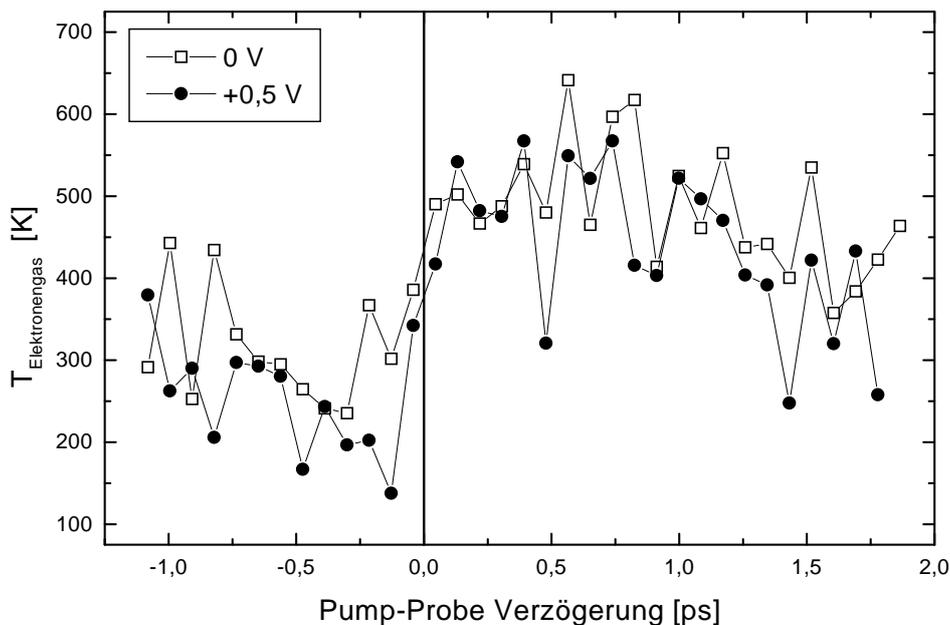


Abbildung 6.10: Temperaturverläufe bei 2 Spannungen

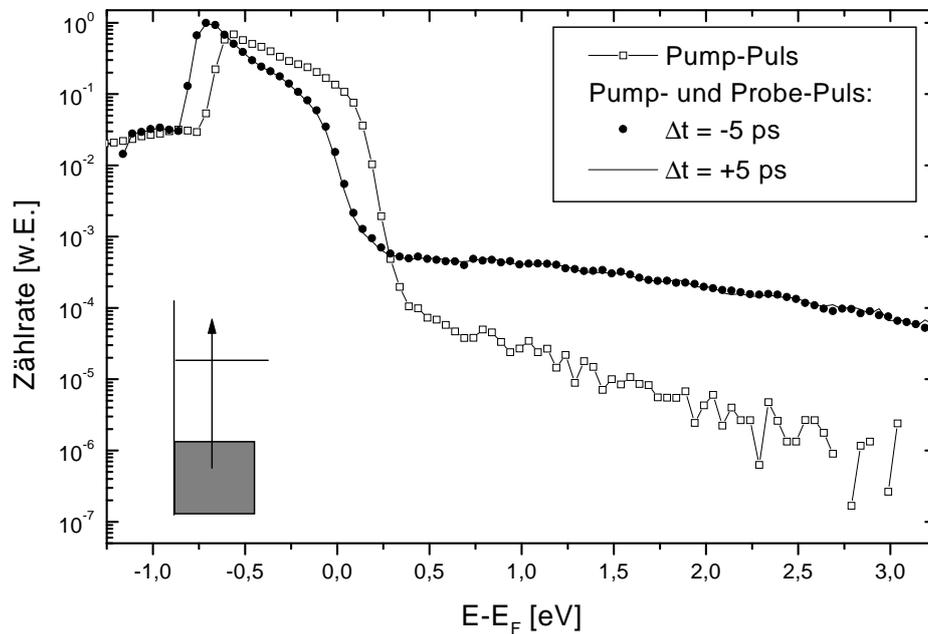
Die Auswertung des Temperaturverlaufs des Elektronengases wurde analog zu den Messungen mit 260 nm als Probe-Puls durchgeführt. Der erhaltene Temperaturverlauf ist in dargestellt. Der große Rauschanteil lässt sich auf eine schlechte Statistik zurückführen, da diese Messung wegen Computerproblemen vorzeitig abgebrochen wurde. In diesen Messungen ist eine plateauförmige Struktur bis zu ca. 1 ps zu sehen. Bei Messungen an Silbernanoteilchen wurde gezeigt, dass die Maximaltemperatur sich erst nach ca. 100 fs einstellt. Grund hierfür ist der Energieübertrag aus dem athermischen Elektronenanteil in den thermischen [22]. Ein Energieeintrag von injizierten Ladungsträgern müsste sich in einer höheren Temperatur bemerkbar machen. Sollte dies der Fall, müsste man bei einer Erhöhung der Potentialbarriere (+0,5 V) eine Veränderung des Temperaturverlaufs bemerken. Dies ist jedoch nicht der Fall, die Kurven für zwei unterschiedliche Spannungen stimmen überein.

## 6.6 Reproduzierbarkeit der Messungen

Es wurde eine weitere Messung an der Probe S285 mit 260 nm Wellenlänge des Probe-Puls durchgeführt. Die Leistung des Pump-Puls betrug 5 mW. Die Spannungen (0 V und +2 V) wurden so niedrig gewählt, dass eine Fermikante bei den Pump-Probe-Spektren noch deutlich zu erkennen war (Abb. 6.11).

Man erkennt hier wiederum den Einfluss der transienten Oberflächenspannung, die die Pump-Probe-Spektrum bei negativen und positiven Zeiten gegenüber dem Spektrum ohne Pump-Puls um eine Energie von ca. -0,25 eV verschieben. Deutlich zu erkennen ist der erhöhte Zwei-Photonenanteil oberhalb der Fermienergie. Ein Konturplot soll den zeitlichen Verlauf dieses Zwei-Photonenanteils verdeutlichen (Abb. 6.12). Zu sehen ist die absolute Zählrate nach Subtraktion eines Referenzspektrums, das über negative Pump-Probe-Zeiten (-0,3 ps bis -4,5 ps) gemittelt wurde. Die Zählrate ist als unterschiedliche Graustufentönung über der Energie als Abszisse und der Pump-Probe-Zeit als Ordinate dargestellt. Als Nullpunkt der Energieachse wurde die Fermienergie des gemittelten kalten Bereichs verwendet. Als zeitlicher Nullpunkt wurde für beide Spannungen das Maximum bei einer Energie von 0,5 eV bei 0 V herangezogen. Zunächst zur Diskussion der Pump-Probe-Überhöhung bei 0 V: Normalerweise wird eine Überhöhung oberhalb der Fermikante als angeregte Elektronenverteilung interpretiert, d.h. als Elektronen, die durch den Pump-Puls aus der Fermiverteilung über die Fermikante angeregt wurden. Bei dieser Messung gilt diese Interpretation jedoch nicht:

1. Nach der Fermi-Liquid-Theorie [28] besitzen angeregte Elektronen eine Lebenszeit  $\tau$ , die



**Abbildung 6.11:** Pump-Probe- und Einzelpuls-Spektren bei +2 V.  $E_F$  ist die Fermienergie bei den Spektren mit Pump- und Probe-Puls

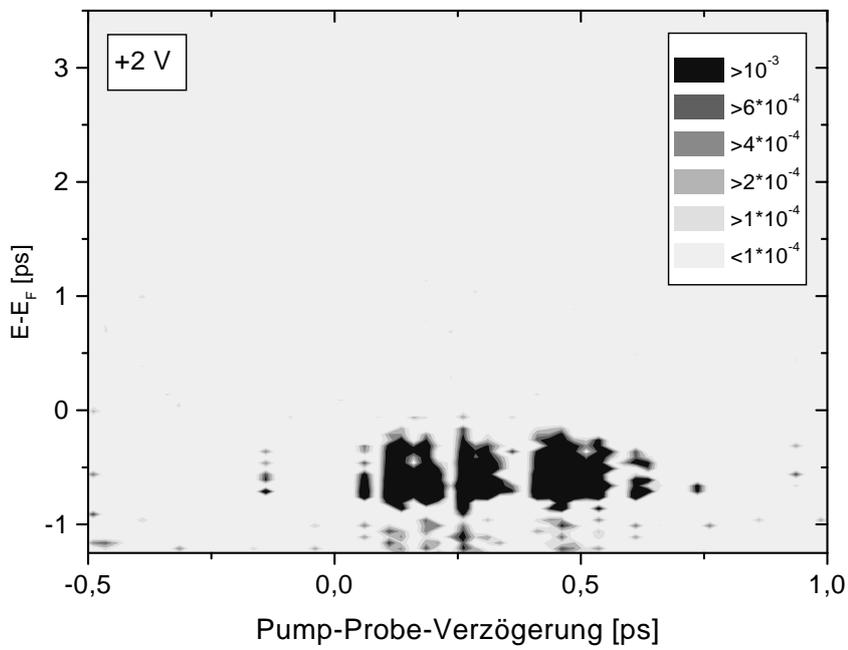
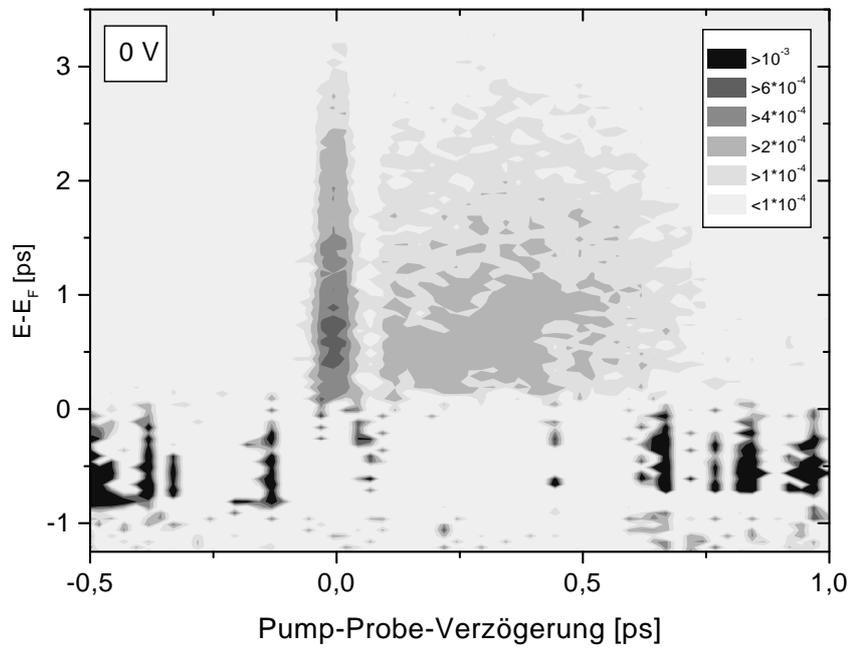
von ihrer Energie abhängig ist:

$$\tau \propto \frac{1}{(E - E_F)^2}$$

Dies ist in den Konturplots nicht zu erkennen, das zeitliche Verhalten ist für alle Energien nahezu gleich.

2. Die Überhöhung erstreckt sich bis zu einer Energie von 3 eV oberhalb der Fermienergie. Ist die Überhöhung durch angeregte Elektronen entstanden, die durch den Pump-Puls im Gold direkt angeregt worden sind, sollte diese nur bis zu einer Energie von 1,6 eV, also dem Lichtquant des Pump-Puls, zu sehen sein.
3. Es dürfte für jede Energie nur ein zeitliches Maximum geben.

Zum Vergleich der beiden Spannungen: Oberhalb der Fermikante ist bei 0 V eine Überhöhung erkennbar, bei +2 V jedoch nicht. Genau umgekehrt verhält es sich unterhalb der Fermikante. Dieses Messung ist also in keinsten Weise mit der Messung an dem Kontakt S270 (Abb. 6.9) zu vergleichen.



**Abbildung 6.12:** Pump-Probe-Überhöhung

## 6.7 Ergebnisse

Es wurde gezeigt, dass bei Pump-Probe Messungen an einem Au-Film auf GaAs die zeitaufgelöste Messung der Elektronenverteilung möglich ist. Die Messung wird jedoch durch transiente Oberflächenspannungen erheblich erschwert. Die Ladungsträgerinjektion aus dem Halbleiter konnte nicht beobachtet werden. Um eine quantitative Spektreninterpretation noch zu ermöglichen, durfte die Sperrspannung nicht zu hoch gewählt werden. Zusätzlich war dieses Maximum noch an die Leistung des eingestrahnten Laserlichts gekoppelt. Die Messmethode der zeitaufgelösten Mehr-Photonen-Photoemission lässt sich also auf das System Metall-Halbleiter zur Untersuchung der Ladungsträgerinjektion nur eingeschränkt anwenden.

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die zeitaufgelöste Messung der Elektronenverteilung in einem semitransparenten Au-Film auf GaAs/n-GaAs unter Anregung mit Femtosekundenlaserpulsen. Motivation hierfür war die Bestimmung einer Ladungsträgerinjektion aus dem Halbleiter in das Metall. Durch diese Ladungsträgerinjektion könnte man Einfluss gewinnen auf chemische Prozesse an Oberflächen. Nach dem DIET/DIMET Modell wird die Desorption von Adsorbaten auf Metalloberflächen durch angeregte Elektronen im Festkörper bestimmt.

Zunächst wurde anhand der Gleichgewichtsdynamik gezeigt, wie sich eine Bandverbiegung bei den in dieser Arbeit verwendeten Metall-Halbleiter Kontakten einstellt. Durch diese Bandverbiegung ist der gerichtete Transport im Halbleiter unter Anlegen einer Spannung möglich. Bei den hier verwendeten Schottky-Kontakten stellt sich eine Bandverbiegung ein, die unter Femtosekunden-Laseranregung die Injektion von Löchern aus dem Valenzband des Halbleiters in das Metall ermöglicht. Anhand der Theorie der Transport- und Relaxationsdynamik eines Elektronengases wurde gezeigt, auf welchen Zeitskalen sich die Prozesse bei der Anregung eines Metall-Halbleiter Kontakts bewegen

Zur Durchführung der Experimente wurde ein Probenhalter entwickelt, der das Anlegen einer variablen Spannung über den Kontakt im UHV erlaubt. Durch die Variation der Spannung sollte es ermöglicht werden, bei Pump-Probe-Experimenten die Ladungsträgerinjektion aus dem Halbleiter von der direkten Anregung im Metall zu trennen. Durch die Messung des Photostroms wurde gezeigt, dass in den Proben unter Femtosekunden-Laserpuls-Anregung eine Injektion von Löchern aus dem Halbleiter in das Metall stattfindet.

Bei der Multi-Photonen-Photoemission an Schottky-Kontakten wurde gezeigt, dass eine quantitative Abbildung der Elektronenverteilung in einem Schottky-Kontakt durch Photoemission möglich ist. Durch das Auftreten einer photoinduzierten Oberflächenspannung bei gepulster Anregung wird die Auswertung der Photoemissionsspektren jedoch erheblich erschwert. Die Zeitskala der Relaxation der transienten Oberflächenspannung bei der gegebenen Proben-Geometrie wurde durch Simulationen und Pump-Probe Messungen auf einen Bereich um 0,5 ns eingegrenzt. Durch

die Simulation wurde auch die orts aufgelöste Dynamik der Oberflächenspannung gezeigt. Die Auswirkungen der Oberflächenspannung auf die Photoemission bei gepulster Anregung wurden gezeigt. Qualitativ wurde dies durch die Simulation der Flugzeit des Photoelektrons im Flugzeitspektrometer unter transienten Potentialen belegt, quantitativ durch die Pump-Probe Messungen zum Modell der transienten Oberflächenspannung. Eine korrekte Messung der Elektronenverteilung im Metall einer Schottky-Diode ist bei Auftreten einer solchen Oberflächenspannung nicht möglich.

Dadurch wurde die Durchführung der Pump-Probe-Messungen zur Ladungsträgerdynamik in einem Schottky-Kontakt erheblich erschwert. Es konnte jedoch qualitativ gezeigt werden, dass die zeitaufgelöste Messung der angeregten Elektronenverteilung in einem semitransparenten Metall-Film eines Schottky-Kontakts möglich ist. Das Auftreten einer athermischen und thermischen Verteilung konnte beobachtet werden. Das Relaxationsverhalten der thermischen Verteilung kann qualitativ durch eine Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden, wobei eine genaue Temperatureichung auf Grund der transienten Oberflächenspannung nicht möglich ist. Durch das Anlegen einer Spannung sollte eine Beobachtung der Transporteffekte ermöglicht werden. Dies wurde jedoch in der dazu durchgeführten Pump-Probe-Messung mit Spannungen über den Kontakt von 0,0 V und 0,5 V nicht festgestellt.

Für weitere Photoemissions-Messungen an einem Metall-Halbleiter-Kontakt müsste zunächst das Problem der transienten Oberflächenspannungen behoben werden. Der wichtigste Schritt hierzu ist die Verringerung des Kontaktwiderstandes. Dieser ist vor allen Dingen durch die dünne Au-Schicht gegeben. Um diesen Widerstand zu verringern, wurde bereits ein Schottky-Kontakt mit einer zusätzlichen Schicht aus Au bedampft. Allerdings wird dadurch vermehrt Licht im Metall absorbiert und das Verhältnis von angeregten Elektronen im Metall zu angeregten Elektronen im Halbleiter wird kleiner. Dadurch wird der Anteil der Anregung im Metall durch Ladungsträgerinjektion reduziert. Eine weitere Möglichkeit, den Kontaktwiderstand zu verringern, wäre eine direkte Kontaktierung der durch den Laserpuls angeregten Stelle des Metalls.

Eine weitere Vereinfachung der Beobachtung von Ladungsträgerinjektion könnte durch die Verwendung von p-GaAs anstatt n-GaAs als Halbleiter erfolgen. Bei einem Schottky-Kontakt aus p-GaAs und Au werden unter Laseranregung Elektronen aus dem Leitungsband in das Metall injiziert. Diese Injektion findet oberhalb der Fermienergie des Metalls statt, wodurch der Nachweis der injizierten Ladungsträger nicht indirekt über Relaxationsmechanismen im Metall erfolgen müsste.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf und G. Ertl.  
*Phonon- versus electron-mediated desorption and oxidation of CO on Ru(0001).*  
Science **285**, 1042 (1999).
- [2] M. Aeschlimann, M. Bauer und S. Pawlik.  
*Competing nonradiative channels for hot electron induced surface photochemistry.*  
Chem. Phys. **205**, 127 (1996).
- [3] R. R. Cavanagh, E. J. Heilweil und J. C. Stephenson.  
*Time-resolved measurements of energy-transfer at surfaces.*  
Surf. Sci. **300**, 643 (1994).
- [4] R. R. Cavanagh, D. S. King, J. C. Stephenson und T. F. Heinz.  
*Dynamics of nonthermal reactions - femtosecond surface- chemistry.*  
J. Phys. Chem. **97**, 786 (1993).
- [5] J. W. Gadzuk.  
*Inelastic resonance scattering, tunneling, and desorption.*  
Phys. Rev. B **44**, 13466 (1991).
- [6] J. W. Gadzuk.  
*Resonance-assisted, hot-electron-induced desorption.*  
Surf. Sci. **342**, 345 (1995).
- [7] S. M. Harris, S. Holloway und G. R. Darling.  
*Hot-electron mediated photodesorption - a time-dependent approach applied to no/pt(111).*  
J. Chem. Phys. **102**, 8235 (1995).
- [8] D. Diesing, H. Janssen und A. Otto.  
*Surface reactions with hot electrons and hot holes in metals.*  
Surf. Sci. **331-333**, 289 (1995).

- [9] D. Diesing, H. Winkes und A. Otto.  
*Time Resolved Investigation of the Hydrogen Evolution Reaction on Ag(111), Ag(100), Smooth Polycrystalline, and Activated Polycrystalline Silver Surfaces.*  
phys. stat. sol (a) **159**, 243 (1997).
- [10] A. Otto und D. Diesing.  
*Role of atomic scale roughness in hot electron chemistry.*  
J. Phys. Chem. B **103**, 2696 (1999).
- [11] A. Thon.  
*Tunneln unter Femtosekundenlaserbeleuchtung.*  
Dissertation, Universität Würzburg (2001).
- [12] S. M. Sze.  
*Modern Semiconductor Device Physics, Kapitel Compound Semiconductor Field-Effect Transistors, 81.*  
John Wiley And Sons., New York (1998).
- [13] A. Schenk.  
*Halbleiterbauelemente - Physikalische Grundlagen und Simulation.*  
Vorlesung Integrated Systems Laboratory, ETH Zürich (2000).
- [14] S. M. Sze.  
*Physics of Semiconductor Devices.*  
John Wiley, New York (1981).
- [15] V. L. Malevich.  
*Dynamics of photoinduced field screening; THz-pulse and second harmonic generation from semiconductor surface.*  
Surf. Sci. **454**, 1074 (2000).
- [16] G. M. Dunn, A. B. Walker, A. J. Vickers und V. R. Wicks.  
*Transient response of photodetectors.*  
Journal of Applied Physics **79**, 7329 (1996).
- [17] G. M. Dunn, A. B. Walker, J. J.H. und D. C. Herbert.  
*Monte Carlo simulation of GaAs optically activated switches.*  
Semicond. Sci. Technol. **9**, 2116 (1994).
- [18] G. M. Dunn, R. Ghin, G. J. Rees, J. P. R. David, S. Plimmer und D. C. Herbert.  
*Monte Carlo simulation of high-field transport and impact ionization in AlGaAs p(+)/n(+)  
diodes.*  
Semiconductor Science and Technology **14**, 994 (1999).

- [19] D. M. Gvozdic und J. B. Radunovic.  
*Transit time of electrons and holes in micron and submicron MSM photodetectors.*  
Semiconductor Science and Technology **12**, 589 (1997).
- [20] S. Voll.  
*Ultrakurzzeitspektroskopie an Nanoteilchen auf Oberflächen.*  
PhD (2000).  
Doktorarbeit; Universität Würzburg.
- [21] H. L. Dai und W. Ho (Herausgeber).  
*Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces, Part I*, Kapitel Ultrafast Hot  
Electron Relaxation in Metals, 327.  
Advanced Series in Physical Chemistry - Vol.5. World Scientific Publishing, Singapore  
(1995).
- [22] K. Willig.  
*Dynamik angeregter Elektronen in Silbernanoteilchen auf Graphit.*  
Diplomarbeit Universität Würzburg (2001).
- [23] M. Merschdorf.  
*Aufbau eines hochrepetierenden Ti:Saphir-Nachverstärkers für Femtosekunden-  
Laserpulse.*  
Diploma (1997).  
Universität Würzburg.
- [24] K. Ertel.  
*Erzeugung von Femtosekunden-Laserpulsen für die zeitaufgelöste Zweiphotonen-  
Photoemission an Oberflächen.*  
Diploma (1998).  
Universität Würzburg.
- [25] A. Mettler.  
*Aufbau und Kalibrierung eines Flugzeitspektrometers zur zeitaufgelösten Zweiphotonen-  
Photoemission.*  
Diploma (1998).  
Universität Würzburg.
- [26] A. Thon.  
*Tunnelspektroskopie auf GaAs(110)-Oberflächen unter Femtosekunden-Laser-  
Beleuchtung.*  
Diploma (1996).

Universität Würzburg.

- [27] N. Cavassilas, F. Aniel, K. Boujdaria und G. Fishman.  
*Energy-band structure of GaAs and Si: A  $s^*k$  center dot  $p$  method - art. no. 115207.*  
Physical Review B **6411**, 5207 (2001).
- [28] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin.  
*Solid State Physics.*  
Saunders College, Philadelphia (1976).
- [29] M. Bichler (2001).  
Persönliche Mitteilung.
- [30] G. Myburg, F. D. Auret, W. E. Meyer, C. W. Louw und M. J. van Staden.  
*Summary of Schottky barrier height data on epitaxially grown  $n$ - and  $p$ -GaAs.*  
Thin Solid Films **325**, 181 (1998).
- [31] R. F. Schmitsdorf, T. U. Kampen und W. Mönch.  
*Explanation of the linear correlation between barrier heights and ideality factors of real metal-semiconductor contacts by laterally nonuniform Schottky barriers.*  
J. Vac. Sci. Technol. **B 15**, 1221 (1997).
- [32] H. Nienhaus, H. S. Bergh, B. Gergen, A. Majumdar, W. H. Weinberg und E. W. McFarland.  
*Electron-hole pair creation at Ag and Cu surfaces by adsorption of atomic hydrogen and deuterium.*  
Phys. Rev. Lett. **82**, 446 (1999).
- [33] H. Nienhaus, H. S. Bergh, B. Gergen, A. Majumdar, W. H. Weinberg und E. W. McFarland.  
*Direct detection of electron-hole pairs generated by chemical reactions on metal surfaces.*  
Surf. Sci. **445**, 335 (2000).
- [34] C. A. S. Jean, W. L. Bishop, B. K. Sarpong, S. M. Marazita und T. W. Crowe.  
*Novel Fabrication of Ti-Pt-Au/GaAs Schottky Diodes.*  
IEEE Transaction on Electron Devices **47**, 1465 (2000).
- [35] P. R. Norton, R. L. Tapping und J. W. Goodale.  
*High Resolution Photoemission Study of the Physisorption and Chemisorption of CO on Copper and Gold.*  
Surf. Sci. **72**, 33 (1978).
- [36] J. Bartels.  
*Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen: Optische Konstanten.*  
Berlin. Springer (1962).

- [37] P. C. M. Christianen, P. J. vanHall, H. J. A. Bluysen, M. R. Leys, L. Drost und J. H. Wolter.  
*Ultrafast carrier dynamics at a metal-semiconductor interface.*  
Journal of Applied Physics **80**, 6831 (1996).
- [38] M. Mershdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll und G. Gerber.  
*Photoemission from multiply excited surface plasmons in Ag nanoparticles.*  
Applied Physics A-Materials Science And Processing **71**, 547 (2000).

# Danksagung

Dank sagen möchte ich an dieser Stelle all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

- **Herrn Prof. Dr. G. Gerber** für die freundliche Aufnahme in den Lehrstuhl.
- **PD Dr. Walter Pfeiffer** für die intensive Betreuung und vielfältigen Anregungen zu dieser Arbeit.
- **Matthias Merschorf** für die geduldige Einführung in das komplexe Lasersystem, die nie versagende Hilfe bei allen möglichen und unmöglichen Problemen eines Diplomanden und die zahlreichen Diskussionen, die erheblich zu meiner Motivation beitrugen.
- **Andreas Thon** für die Hilfe bei allen Fragen zum Vakuumsystem und die zahlreichen gemütlichen Wasserkocher-Espresso-Runden
- **Katrin Willig**, für ein Jahr gemeinsamer Bewältigung aller auftauchenden Probleme, die eine Diplomarbeit mit sich bringen kann.
- **Markus Kerpes**, dafür, dass ich nicht mehr alleine im Labor den Pumpen lauschen musste.
- **Claudia Kennerknecht** und **Sven Schramm** für die Unterstützung bei den kleinen und grossen Problemen des Laboralltags.
- Allen anderen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die regelmässigen Teerunden.
- Allen Doktoranden, Diplomanden und Mitarbeitern des Lehrstuhls Experimentelle Physik I für die Hilfsbereitschaft und die schönen Weihnachtsfeiern.
- **Meinen Eltern** für die andauernde Unterstützung während meines Studiums

# Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Würzburg, den 21. Dezember 2001

Michael Hofmann