

**Aufbau und Betrieb eines  
Ellipsoidspiegel-Analysators (ESA) für bildhafte  
Impulsraum-Messungen der elektronischen  
Struktur von Festkörpern**

**Dissertation**

**zur**

**Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund**

vorgelegt von

Thomas Dütemeyer

Mai 2000

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Analysatoren für Photoelektronenspektroskopie	2
1.2	Analysatoren für Elektronenspektroskopie	3
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Elektronenspektroskopie</b>	<b>7</b>
2.1	Photoelektronenspektroskopie (PES)	9
2.2	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	11
2.3	Elektronenbeugung (LEED)	15
2.4	Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	15
2.5	Elektronenverlustspektroskopie (EELS)	16
<b>3</b>	<b>Aufbau und Funktion des Ellipsoidspiegel-Analysators</b>	<b>17</b>
3.1	Funktionsprinzip	17
3.2	Elektronenoptik	23
3.3	Realisierung des ESA	33
3.4	Vakuumsystem	39
<b>4</b>	<b>Software zur Datenerfassung und Auswertung</b>	<b>43</b>
4.1	Datenerfassung und Verarbeitung für den Ellipsoidspiegel-Analysator unter LabView	43
4.2	Spannungsanzeige	47
4.3	IDL-Programm zur Datenauswertung	48

<b>5</b>	<b><u>Anwendungen des 2D-Spektrometers in verschiedenen Betriebsarten</u></b>	<b>58</b>
5.1	Spannungseinstellungen des Analysators	58
5.2	Energieauflösung $\Delta E$	60
5.3	Winkelauflösung $\Delta\phi$	60
5.4	Winkelintegrierte Messungen	63
5.5	Abschätzung des energieabhängigen Untergrundes	64
5.6	Auger-Elektronenspektroskopie (AES) Messung	65
5.7	Energieverlustspektroskopiemessung (EELS) an HOPG	66
5.8	Zusammenfassung der Leistungsdaten des ESA	67
<b>6</b>	<b><u>Messresultate</u></b>	<b>68</b>
6.1	Messungen an HOPG	68
6.2	Messungen an der Ag(111)-Oberfläche	68
6.3	Messungen an der Cu(111)-Oberfläche	69
6.4	Messungen auf der sauberen und mit Adsorbaten bedampften Si(111)-Oberfläche	75
<b>7</b>	<b><u>Ausblick und Zusammenfassung</u></b>	<b>91</b>
7.1	Ausblick	91
7.2	Zusammenfassung	92
<b>8</b>	<b><u>Anhang</u></b>	<b>94</b>
8.1	Abmessungen der Oberflächen-Brillouin-Zonen	94
8.2	Austrittsarbeiten in eV	94
<b>9</b>	<b><u>Literaturverzeichnis</u></b>	<b>95</b>
<b>10</b>	<b><u>Eigene Veröffentlichungen und Vorträge</u></b>	<b>100</b>

## 1 Einleitung

Seit Ihrer Entwicklung in den frühen siebziger Jahren hat sich die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie zu einem bevorzugten Untersuchungswerkzeug für die elektronische Struktur von Oberflächen und Grenzflächen entwickelt [1]. Durch die Photoelektronenspektroskopie konnten wichtige Informationen über die Bandstruktur vieler kristalliner Materialien gewonnen werden. Diese Erkenntnisse hatten Einfluss auf das Verständnis der heterogenen Katalyse, der Halbleitermaterialien und der chemischen Reaktionen an Oberflächen. Durch den Vergleich mit theoretisch berechneten Bandstrukturen wurden hier große Fortschritte erzielt, wobei die zunehmende Rechnerleistung sehr hilfreich war. Insbesondere die Vielteilcheneffekte in der elektronischen Struktur stellten immer wieder eine Herausforderung dar, die durch Photoemissionsmessungen und neue theoretische Methoden in einem wechselseitigen Prozess gelöst und verstanden wurden.

Die bis heute meist verwendeten hemisphärischen Analysatoren für Photoelektronenspektroskopie erreichen die beste Energie- und Winkelauflösung. Ihre Effizienz ist jedoch sehr gering, da ein großer Teil der von der Probe emittierten Elektronen nicht detektiert wird. Schon in den achtziger Jahren wurden daher Analysatoren entwickelt, die den Nachteil der niedrigen Effizienz überwinden, indem sie gleichzeitig in ein oder zwei Dimensionen die Photoelektronenverteilung messen [2,3]. Die Erfahrungen zeigen allerdings, dass die dabei anfallenden großen Datenmengen hohe Anforderungen an die elektronische Weiterverarbeitung stellt. Die rasante Entwicklung immer leistungsfähigerer elektronischer Komponenten war mit ein Grund dafür, das Konzept eines zweidimensionalen Analysators im Rahmen dieser Arbeit erneut aufzugreifen und mit den mittlerweile zur Verfügung stehenden Möglichkeiten der Datenverarbeitung zu optimieren.

Dafür wurde ein Ellipsoidspiegel-Analysator (ESA) aufgebaut und in Betrieb genommen. Dieser wird in der Literatur auch als EDA (engl.: Elliptical Display Analyser) oder einfach 2D-Spektrometer bezeichnet. Alle Begriffe werden auch hier synonym verwendet. Nach dem ersten erfolgreichen Aufbau und Einsatz eines ESA von 1980 bis 1983 [2] gab es weitere Nachbauten am Berliner Elektronenspeicherring (BESSY) [4], am Center for Advanced Microstructures and Devices (CAMD) [5], und den einzigen zur Zeit immer noch in Betrieb stehenden ESA an der Advanced Light Source in Berkeley (ALS) [6,7]. Keiner besitzt die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Software mit Elektronikchnittstelle zur Analysatorsteuerung, Datenauswertung und Bildverarbeitung.

Mit dem im Rahmen der Arbeit aufgebauten 2D-Spektrometer steht ein bildgebendes Verfahren für oberflächenphysikalische Untersuchungen im Impulsraum des Festkörpers zur Verfügung. Es ergänzt in idealer Weise die Rastersondenmikroskopie [8,9], die sich als bildgebendes Verfahren zur Untersuchung im Realraum in der Oberflächenphysik etabliert hat.

Durch die serielle Aufnahme von Winkelverteilungsmustern von Photoelektronen unterschiedlicher Bindungsenergie ist es möglich, die elektronische Bandstruktur zweidimensionaler Systeme direkt sichtbar zu machen. Die enorme Menge an zur Verfügung stehenden Informationen erlaubt es außerdem, Aussagen über Bandstrukturen

in Bereichen zu machen, die mit herkömmlichen Analysatoren nicht in annehmbarer Zeit untersucht werden können.

Im folgenden werden zunächst verschiedene Konzepte zur Durchführung elektronenspektroskopischer Experimente vorgestellt. Dabei erfolgt eine Einordnung des ESA gegenüber alternativen Analysatoren. Danach werden Grundlagen und Theorie wichtiger elektronenspektroskopischer Verfahren behandelt. Die Auswahl erfolgt im Hinblick auf die mit dem ESA durchführbaren Messmethoden. Besondere Aufmerksamkeit gilt der Photoelektronenspektroskopie, kurz PES genannt.

Im dritten Kapitel werden Aufbau, Funktionsweise und technische Realisierung des ESA detailliert vorgestellt. Optimierungen des Aufbaus gegenüber früheren Realisierungen des ESA durch andere Gruppen werden durch Simulationen der Elektronen trajektorien dokumentiert. Auch bei der Fertigung der Elemente und den verwendeten elektronen-optischen Materialien wurden neue Wege beschritten.

Es folgt ein Kapitel über die speziell für die Erfordernisse des ESA erstellten Programme zur Datenerfassung und Auswertung. Nur mit dieser Software können die Möglichkeiten des ESA in vollem Umfang genutzt werden.

Da keine Erfahrungswerte für den Betrieb des Analysators bestanden, wurden Konzepte zum definierten Betrieb des ESA neu entwickelt. In diesem Zusammenhang werden auch die wichtigsten Leistungsdaten des im Rahmen der Arbeit in Betrieb genommenen Analysators untersucht. Die erfolgreiche Durchführung der mit dem 2D-Spektrometer möglichen elektronenspektroskopischen Methoden wird an ausgewählten Beispielen vorgestellt.

Schließlich werden Ergebnisse an mit dem ESA untersuchten Probensystemen der aktuellen Forschung vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Bestimmung der Bandstruktur zweidimensionaler Festkörper.

Abgeschlossen wird die Arbeit durch einen Ausblick auf den zukünftigen Einsatz des ESA. Die projektierte Nutzung von Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle macht weitere Messmethoden zugänglich. Neben der Durchstimbarkeit der Photonenenergie ist dabei die lineare Polarisierung und der extrem kleine Durchmesser der Anregungsquelle ein wichtiger Faktor. Damit wird die bereits aufgezeigte enorme Vielseitigkeit des mit Abschluss der Arbeit voll funktionsfähigen Analysators noch erweitert.

## 1.1 Analysatoren für Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) gibt Informationen über die besetzten elektronischen Zustände. Im einfachsten Fall wird nach Anregung der Probe mit monochromatischen Photonen die Verteilung  $N(E)$  der kinetischen Energie der emittierten Elektronen gemessen. Die Durchführung dieser Messungen mit einem Analysator liefert EDCs (nach engl.: Energy Distribution Curves) genannte Energieverteilungskurven, die im folgenden auch kurz als Spektren bezeichnet werden.

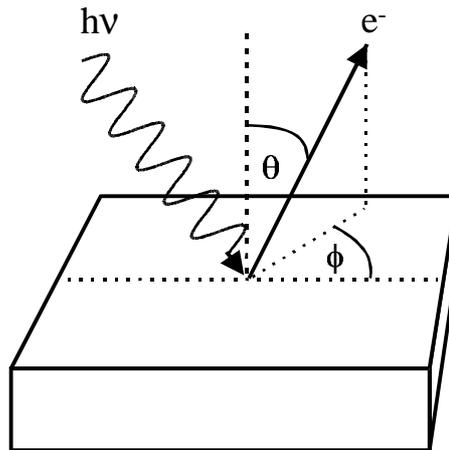


Abb. 1: Schematische Darstellung der Photoelektronenspektroskopie an einem Festkörper. Die Probe wird mit monochromatischen Photonen der Energie  $h\nu$  bestrahlt. Die photoemittierten Elektronen werden nach Richtung ( $\theta$ ,  $\phi$ ) und Energie  $E$  analysiert.

Die Photoelektronenspektroskopie hat sich als sehr wertvoll für die Oberflächen- und Materialforschung erwiesen [1]. Durch die Messung der Austrittswinkel und der kinetischen Energien der durch ultraviolette- oder weiche Röntgenstrahlung emittierten Elektronen kann die Dispersionsrelation  $E(\vec{k})$  der Elektronen bestimmt werden (siehe Abb. 1). Diese Methode wird winkelaufgelöste Photoemission genannt, englisch abgekürzt ARUPS (von Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy). Da die Austrittstiefe der Photoelektronen nur wenige Nanometer beträgt, ist ARUPS dazu geeignet, Informationen über die obersten Atomlagen zu liefern. Dies ist eine erwünschte Eigenschaft für Oberflächenuntersuchungen. Da Oberflächen aber leicht kontaminieren, sind an die Probenpräparation und die Messbedingungen besondere Anforderungen zu stellen. Die Durchführung der Experimente im Ultrahochvakuum (UHV) ist eine Voraussetzung, um die Kontamination durch Restgase zu verlangsamen. Wesentlich ist aber auch die Verwendung möglichst effizienter Analysatoren und Detektoren.

## 1.2 Analysatoren für Elektronenspektroskopie

### 1.2.1 Effizienz konventioneller Spektrometer

Konventionelle winkelaufgelöste, elektronenspektroskopische Experimente verwenden einen Detektor mit einer kleinen Eintrittsblende (siehe Abb. 2), die weit von der Probe entfernt ist. Nur Elektronen einer festgelegten kinetischen Energie, der sogenannten Pass-Energie  $E_P$  gelangen durch die Austrittsblende auf den Detektor. Analysatoren werden im allgemeinen bei konstanter Pass-Energie betrieben, da dann die Transmission konstant ist, d.h. für EDCs werden alle Photoelektronen auf  $E_{\text{Kin}} = E_P$  retardiert. Da das Signal der Elektronen nur für ein Winkelpaar ( $\theta$ ,  $\phi$ ) simultan gemessen wird, spricht man auch von einer nulldimensionalen Messung. Diese Methode führt zu einer guten Winkelauflösung bei geringer Effizienz. Benutzt man typische Werte für die Winkel- und Energieauflösung ( $\Delta\phi = \Delta\theta = 1^\circ$ ,  $\Delta E = 100 \text{ meV}$ ) und

nimmt man für die maximale kinetische Energie  $E_{\max} \approx hv \approx 20 \text{ eV}$  an, so erhält man für die Effizienz:

$$(1) \quad \varepsilon \approx \left( \frac{\Delta\theta \cdot \Delta\phi}{2\pi} \right) \cdot \frac{\Delta E}{E_{\max}} = 2.4 \cdot 10^{-7} .$$

D.h. nur 1 in  $10^7$  der emittierten Elektronen wird im Detektor nachgewiesen.

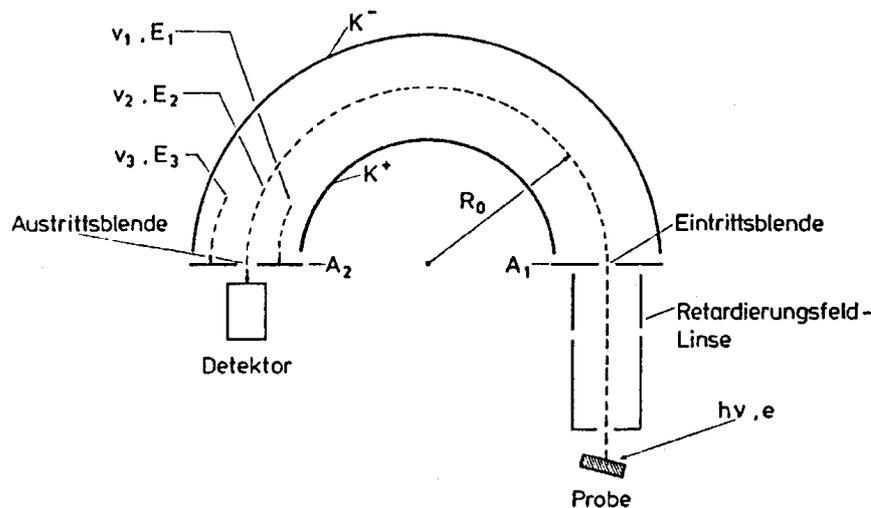


Abb. 2: Schematische Darstellung eines dispersiven hemisphärischen Analysators für winkelaufgelöste Elektronenspektroskopie. Nur Elektronen mit festgelegten Emissionswinkel  $\theta, \phi$  und der Pass-Energie (hier  $E_2 = E_P$ ) werden detektiert. Elektronen mit höherer ( $E_3$ ) und niedrigerer kinetischer Energie ( $E_1$ ) werden nicht detektiert.

### 1.2.2 Vergleich verschiedener winkelabbildender Analysatoren

Dem Wunsch, Analysatoren mit hoher Effizienz zur Verfügung zu haben, wurde durch neuartige Entwicklungen Rechnung getragen. Im folgenden werden verschiedene Konzepte ein- bzw. zwei-dimensional abbildender Spektrometer vorgestellt. Der Aufbau sowie die Funktion wird kurz beschrieben. Für ausführlichere Beschreibungen sei auf die jeweils zitierte Literatur verwiesen.

Eine mögliche Realisierung eines winkelparallel arbeitenden dispersiven Analysators ist der von Leckey vorgestellte toroidale Analysator [3,10] (siehe Abb. 3). Die von der Probe emittierten Elektronen durchlaufen zunächst eine Retardierungslinse zur Einstellung der Pass-Energie. Im elektrischen Feld zwischen zwei toroidalen Flächen werden die Elektronen anschließend energiedispersiv abgelenkt. Sie können dann mittels eines positionsempfindlichen Detektors nachgewiesen werden. Damit können für einen festgelegten Azimutalwinkel  $\phi$  alle mit unterschiedlichen Polarwinkeln  $\theta$  von der Probe emittierten Elektronen für jeweils eine kinetische Energie  $E$  parallel gemessen werden. Für die Vermessung der Elektronenemission in den gesamten Halbraum ist eine azimutale Drehung der Probe notwendig.

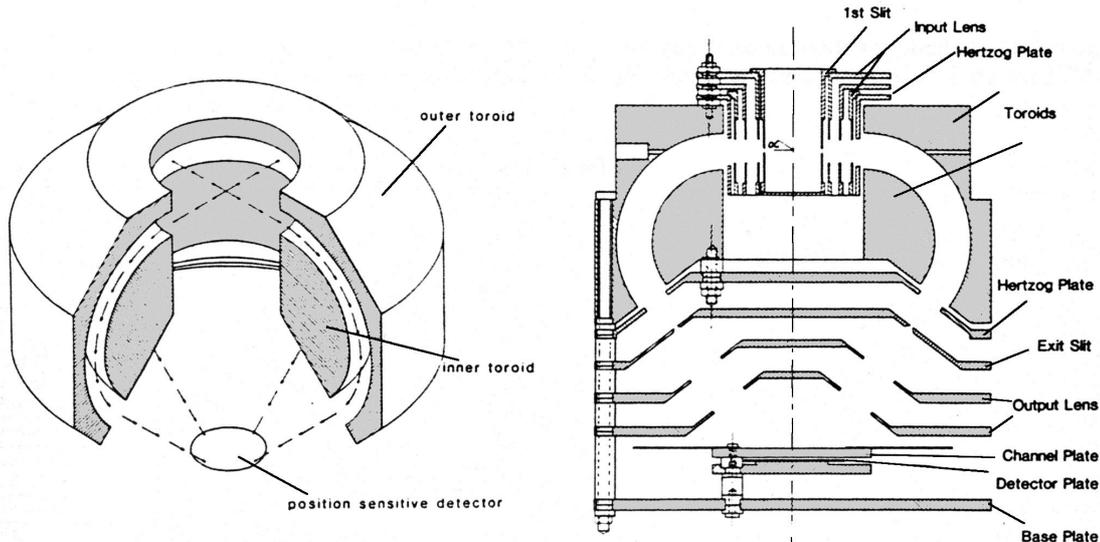


Abb. 3: Abbildung eines toroidalen Analysators zur Aufnahme von Photoelektronenspektren [3,10].

Ein abbildendes Konzept, das auf der Ablenkung der Elektronen im Magnetfeld beruht, wurde von Leveque vorgestellt [11,12]. In einer toroidalen magnetischen Ablenkeinheit werden in einer zur Probe senkrechten Ebene die emittierten Elektronen energiedispersiv abgebildet. Auf einem positionsempfindlichen Detektor kann nun die Intensität der emittierten Elektronen für einen festen Azimutalwinkel in Abhängigkeit der polaren Emissionswinkel  $\theta$  und der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  gemessen werden. Damit lässt sich die Bandstruktur entlang einer durch den Azimutalwinkel  $\phi$  festgelegten Richtung direkt beobachten. Ein wesentlicher Nachteil ist die Schwierigkeit, räumlich begrenzte Magnetfelder präzise zu erzeugen. Weiterhin ist die Symmetrie und Ausrichtung der Probenoberfläche nicht direkt aus den Intensitätsverteilungen zu entnehmen. Abschattungseffekte der Magnetspulen führen zu starken Bildfehlern.

Lee stellte 1973 einen nichtdispersiven Analysator zur Durchführung von Gasphasen-Experimenten vor [13]. Die Funktionsweise beruht auf der Kombination zweier symmetrischer sphärischer elektrostatischer Verzögerungsfelder. Der als elektrostatische Elektronenspiegel ausgelegte Tiefpass reflektiert Elektronen unterhalb einer Schwellenenergie  $E_S = -eU_S$ . Der Transmissionsfilter kann wiederum nur von Elektronen mit einer Energie oberhalb von  $E_H = -eU_H$  passiert werden. Die Kombination von Hoch- und Tiefpass führt zu einem Energiefenster  $\Delta E \approx E_H - E_S$  für die nachgewiesenen Elektronen. Teilchen, die innerhalb des Energiefensters  $\Delta E$  von der Probe kommen, können sowohl Hoch- als auch Tiefpass passieren. Ein Nachteil dieses Konzeptes ist das Zusammenfallen des Proben- und Blendenfokus. Der Analysator zeichnet sich durch eine hohe Effizienz aus, wurde aber nur für winkelintegrierte Spektren verwendet.

In einer Weiterentwicklung erreichten Eastman et. al. [2] durch die Verwendung eines ellipsoidförmigen Tiefpasses die räumliche Trennung von Proben- und Blendenfokus. Dieser als Ellipsoidspiegel-Analysator (ESA) bezeichnete Analysator erlaubt die Messung der winkelabhängigen Intensitätsverteilung  $I(\theta, \phi)|_{E_{\text{kin}}=\text{const.}}$  bei konstanter

kinetischer Energie  $E_{\text{kin}}$ . Durch einfache Variation von Spannungen kann die kinetische Energie variiert werden. Damit kann die dreidimensionale Verteilung  $I(\theta, \phi, E_{\text{kin}})$  direkt und effizient experimentell bestimmt werden. Der ESA hat durch seinen großen Akzeptanzwinkel nach Formel (1) eine rund 500-fach höhere Effizienz als ein konventionelles Spektrometer.

Eine Variante des Analysators wurde von Daimon gebaut [14,15]. Durch geeignete Wahl der Radien des Tiefpasses aus sphärischem Netz und Spiegel erreicht Daimon ebenfalls eine Trennung von Proben- und Blendenfokus. Eine zufriedenstellende Energieauflösung ist aber nur durch einen aufwendigen Aufbau zu erreichen, bei dem der sphärische Spiegel durch eine Vielzahl rotationssymmetrischer Ringe ersetzt wird, die auf unterschiedliche Potentiale gesetzt werden müssen.

## 2 Grundlagen der Elektronenspektroskopie

Zur Einführung wichtiger Begriffe wird im folgenden die Ausbildung von Bandstrukturen am Beispiel der Tight-Binding Methode dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode findet sich in [16].

Der Zustand eines Elektrons in einem isolierten Atom ist durch seine Wellenfunktionen  $\psi_{n,m,l}$  vollständig bestimmt, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit den Energieeigenwerten  $E_{n,m,l}$  sind.

In einem Festkörper mit periodischem Kristallpotential  $U(\vec{r})=U(\vec{r} + \vec{R})$  werden die Wellenfunktionen der Elektronen als Superposition ebener Wellen beschrieben. Die Energieeigenwerte  $E_n(\vec{k})$  werden dann nach Bandindex  $n$  und Wellenvektor  $\vec{k}$  klassifiziert.

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Energieeigenwerte  $E_n(\vec{k})$  ist die Tight-Binding Methode. Dabei wird angenommen, dass die Wellenfunktionen  $\phi_i$  weitgehend am Ort des Atoms lokalisiert sind und deshalb durch die atomaren Wellenfunktionen gut genähert werden können. Die Kopplung der Atome im Festkörper manifestiert sich im Überlapp der Wellenfunktionen benachbarter Atome. Er wird in Störungsrechnung berechnet. Die Energieeigenwerte können dann durch

$$(2) \quad E_n(\vec{k}) = E_0 - \beta - \sum_{n.N.} \gamma(\vec{R}) \cos(\vec{k} \cdot \vec{R})$$

berechnet werden. Dabei ist  $E_0$  der atomare Energieeigenwert,

$$(3) \quad \beta = -\int d\vec{r} \Delta U(\vec{r}) |\phi(\vec{r})|^2$$

ist die Absenkung der Energie durch das Störpotential Potential  $\Delta U(\vec{r})$ , das durch den Einfluss benachbarter Atome am Ort des Elektrons entsteht. Der Überlapp von Wellenfunktionen an benachbarten Atomen  $\phi_i(\vec{r})$  und  $\phi_j(\vec{r} + \vec{R})$  definiert das Überlappintegral

$$(4) \quad \gamma(\vec{R}) = -\int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_j(\vec{r} + \vec{R}).$$

Im einfachsten Fall erstreckt sich die Summation wie in (2) nur über die nächsten Nachbarn [16]. Für kleine Wellenvektoren  $\vec{k} \ll \pi / |\vec{R}|$  d.h. große Wellenlängen kann man (2) nähern:

$$(5) \quad E(\vec{k}) \cong E_0 - \beta - \gamma \left( 1 - \frac{(\vec{k} \cdot \vec{R})^2}{2} \right).$$

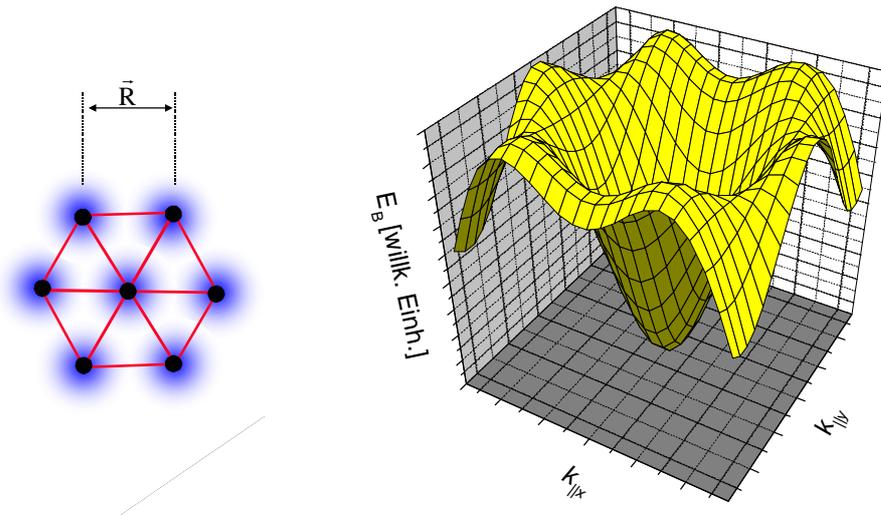


Abb. 4: Auf der linken Seite ist die schematische Anordnung der Atome und die Überlappung ihrer Orbitale in einem zwei-dimensionalen hexagonalen Gitter gezeigt. Rechts ist die Bandstruktur  $E(\vec{k})$  für ein solches Gitter in der Tight-Binding Näherung dargestellt [16].

Für große Wellenlängen verhalten sich die Elektronen dann wie freie Elektronen mit einer effektiven Masse  $m^*$ , die gegeben ist durch:

$$(6) \quad (m^*)^{-1} = \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k^2}.$$

Der periodische Charakter macht sich erst für Wellenvektoren  $\vec{k} \cdot \vec{R} \cong 1$  bemerkbar. Dies kann gut in Abb. 4 anhand der sechszähligen Symmetrie der Bandstruktur für größere Wellenvektoren beobachtet werden.

Bei der Berechnung der Bandstruktur  $E(\vec{k})$  betrachtet man das reziproke Gitter, welches durch die Vektoren  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  aufgespannt wird. Der Zusammenhang zwischen den Vektoren  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  des direkten Gitters und den Vektoren des reziproken Gitters ist durch folgende Formel gegeben (siehe z.B. [17]):

$$(7) \quad \vec{b}_j = \frac{2\pi \vec{a}_k \times \vec{a}_i}{\vec{a}_j \cdot (\vec{a}_k \times \vec{a}_i)}, \quad (i, j, k) \text{ zyklisch.}$$

Es gilt:

$$(8) \quad \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}.$$

Wegen der Translationsinvarianz des Festkörpers sind Wellenvektoren mit  $\vec{k}$  und  $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ , wobei  $\vec{G}$  ein reziproker Gittervektor ist, nicht zu unterscheiden. Deshalb reicht es aus, die durch geeignete Wahl von  $\vec{G}$  reduzierten, d.h. möglichst kleinen  $\vec{k}$  Werte zu wählen. Dies definiert die 1.Brillouin-Zone. Für die Oberfläche ist diese Konstruktion besonders einfach und führt zur Oberflächen-Brillouin-Zone (OBZ). Die

Anordnung der Atome an der Oberfläche kann allerdings durch eine Rekonstruktion gegenüber den Positionen des Volumengitters verändert sein und beeinflusst dadurch die Gestalt der OBZ.

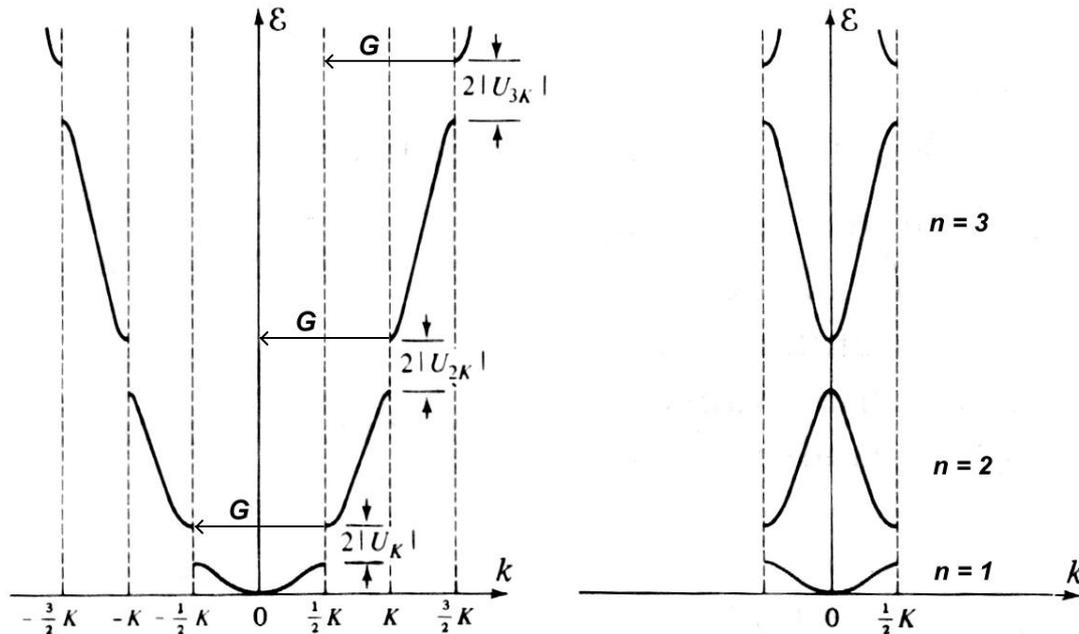


Abb. 5: Die Abbildungen zeigen die schematische Bandstruktur eines Festkörpers im erweiterten und reduzierten Zonenschema. Letzteres erhält man durch Translation um reziproke Gittervektoren  $\vec{G}$  [16].

Diese Zustände  $\psi_n(\vec{k})$  mit den Energien  $E_n(\vec{k})$  werden unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips besetzt. Dabei definiert die Energie des höchsten besetzten Zustands die Fermi-Energie  $E_F$ . Die Menge der Punkte im reziproken Raum mit  $E_n(\vec{k})=E_F$  nennt man Fermi-Fläche. Sie ist eine Fläche im drei-dimensionalen reziproken Raum. Es gibt verschiedene Möglichkeiten  $E_n(\vec{k})$  zu messen [16]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu ARUPS benutzt.

## 2.1 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die Photoelektronenspektroskopie [1] basiert auf dem äußeren Photoeffekt. Dabei wird durch die Energie  $h\nu$  eines einfallenden Photons ein Elektron aus einem besetzten Anfangszustand  $E_i$  in einen unbesetzten Endzustand  $E_f$  eines Festkörpers angeregt. Ist die Energie des Photons ausreichend hoch, kann das angeregte Elektron ins Vakuum emittiert werden. Das emittierte Elektron wird anschließend nach Energie  $E$  und Richtung  $(\theta, \phi)$  analysiert (siehe Abb. 1).

Bei der Photoemission muss die Energie- und Impulserhaltung erfüllt sein. Aus der Energieerhaltung ergibt sich für den Endzustand  $E_f$  direkt:

$$(9) \quad E_f = E_i + h\nu$$

Wenn  $E_i$  relativ zum Fermi-Niveau  $E_F$  angegeben wird und  $\Phi$  die Austrittsarbeit des untersuchten Festkörpers angibt, erhält man die Einstein-Relation:

$$(10) \quad E_i = E_{\text{Kin}} + \Phi - h\nu = -E_B$$

Dabei ist  $E_{\text{Kin}}$  die kinetische Energie des Elektrons.  $E_B$  ist die Bindungsenergie des Elektrons vor der Anregung, relativ zu  $E_F \equiv 0$ . Die Photoelektronenspektroskopie liefert damit Informationen über die besetzten Zustände unterhalb  $E_F$  in Form von Intensitätsverteilungen der emittierten Photoelektronen als Funktion der Bindungsenergie, den sogenannten Spektren oder auch EDCs.

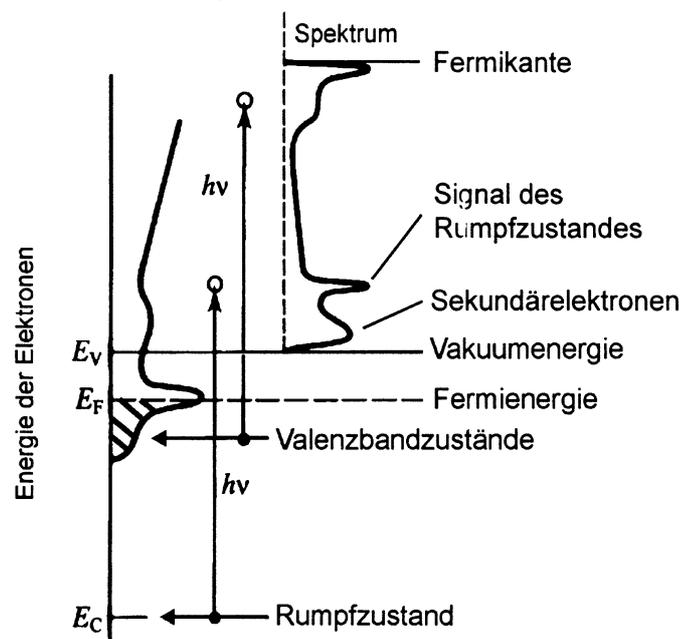


Abb. 6: Zusammenhang zwischen besetzten Zuständen und Photoelektronenspektrum. Im linken Bildteil ist schematisch die Zustandsdichte der Probe gegen die Energie aufgetragen. Die vertikalen Pfeile illustrieren die Emission eines Elektrons aus einem Rumpfniveau sowie eines Elektrons aus dem Valenzband. Das resultierende Spektrum ist im rechten Teil der Abbildung skizziert.

PES wurde lange Zeit in erster Linie in zwei engen Energiebereichen betrieben. Dies hatte seine Ursache in den zur Verfügung stehenden intensiven Photonenquellen in diesen Bereichen. Der erste Bereich wird durch das Licht von Gasentladungslampen definiert. Hier wird insbesondere die intensive Linienemission des Edelgases Helium bei 21,2 (He-I-Linie) und 40,8 eV (He-II-Linie) genutzt. PES-Messungen in diesem Energiebereich werden häufig auch als Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, kurz UPS, bezeichnet. Wesentlich höhere Anregungsenergien werden mit Röntgenröhren erreicht. Hier haben sich die  $K_{\alpha}$ -Röntgenemissionslinien von Al (1486,6 eV) und Mg (1253,6 eV) als besonders geeignet erwiesen. Mit diesen Energien ist auch die Untersuchung von Elektronen aus den Rumpfniveaus eines Festkörpers möglich. Die Energie der anregenden Strahlung führte zur Verwendung des Begriffes XPS (engl.:

X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Daneben findet auch die Bezeichnung ESCA (engl.: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) Verwendung.

Die klare Unterscheidung von UPS und XPS infolge einer großen Lücke in der Anregungsenergie wird mittlerweile durch die Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlungsquellen aufgeweicht. Mit Synchrotronquellen ist es möglich, Photonen mit hoher Intensität in einem sehr breiten Energiebereich von weicher ultravioletter bis harter Röntgenstrahlung zur Verfügung zu stellen.

## 2.2 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Um die Dispersionsrelation  $E(\vec{k})$  bestimmen zu können, muss nicht nur die Energie sondern auch der Impuls der photoemittierten Elektronen in Bezug zu den kristallographischen Richtungen gemessen werden. Daher werden bei ARUPS neben der Energie auch die Komponenten des Elektronenimpulses nach dem Austritt aus dem Kristall gemessen.

Zur Interpretation der mit dieser Methode erhaltenen Spektren hat sich das Drei-Stufen-Modell von Berglund und Spicer [18] als besonders geeignet erwiesen. In diesem Modell werden die Photonenabsorption im Festkörper, der Elektronentransport zur Oberfläche und der Austritt aus dem Festkörper ins Vakuum in getrennte Schritte separiert.

Der erste Schritt ist die Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Grundzustand  $|i\rangle$  in einen unbesetzten Zustand  $|f\rangle$ . Im Prinzip müssen  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$  dabei Viel-Teilchen-Wellenfunktionen des N- bzw. N-1 Elektronensystems sein. Unter der vereinfachenden Annahme unbeeinflusst zurückbleibender N-1 Elektronen in der sogenannten „Sudden Approximation“ kann aber mit Ein-Teilchen-Wellenfunktionen gerechnet werden. Die Wechselwirkung eines monochromatischen elektromagnetischen Feldes mit dem Vektorpotential  $\vec{A}$  auf das Elektron mit dem Impuls  $\hat{p}$  wird dabei durch einen Hamilton-Operator der Form

$$(11) \quad \hat{H}_{\text{ww}} = \frac{e}{2mc} (\hat{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \hat{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} |\vec{A}|^2$$

ausgedrückt. Wenn nur Ein-Photonenprozesse von Bedeutung sind, ist es ausreichend, im Wechselwirkungs-Hamilton-Operator nur lineare Terme des Vektorpotentials  $\vec{A}$  zu berücksichtigen. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{if}$  zwischen den Wellenfunktionen  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$  des gleichen Hamilton-Operators  $\hat{H}_0$  unter dem Einfluss einer kleinen Störung  $\hat{H}_{\text{ww}}$  ist nach Fermis Goldener Regel dem Quadrat des Matrixelementes, welches den Anregungsprozess beschreibt, proportional:

$$(12) \quad W_{if} \propto \left| \langle f | \hat{H}_{\text{ww}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).$$

Die Deltafunktion sorgt für die Energieerhaltung. Das Matrixelement enthält die Impulserhaltung bei der Absorption und es gilt

$$(13) \quad \vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G} + \vec{q},$$

mit  $\vec{q} = 2\pi/\lambda$  als Impuls des Photons. Dabei kann der Impuls eines niederenergetischen Photons gegenüber dem Elektronenimpuls vernachlässigt werden. Das bedeutet, dass die simultane Energie- und Impulserhaltung durch die Aufnahme eines Impulses durch den Festkörper in Höhe eines reziproken Gittervektors erfüllt werden kann (siehe Abb. 7). Der Übergang vom Anfangszustand  $E_i$  in den Endzustand  $E_f$  bei der Photoemission eines Valenzelektrons ist im reduzierten Zonenschema also ein vertikaler Übergang.

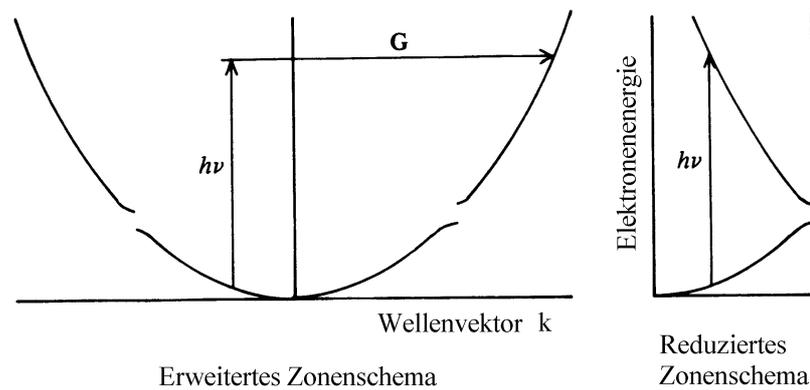


Abb. 7: Skizze der Photoemission in einer Bandstruktur eines fast freien Elektrons, die den Impulsübertrag  $\vec{G}$  im erweiterten Zonenschema zeigt. Dieser Übergang kann im reduzierten Zonenschema als vertikal oder direkt betrachtet werden [19].

In einem zweiten Schritt wird der Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche betrachtet. Die Energie des Elektrons kann dabei durch inelastische Stossprozesse mit Phononen und Elektronen herabgesetzt werden. Der Beitrag solcher Elektronen zur spektralen Intensitätsverteilung der Photoelektronen wird in der Literatur als Sekundärelektronenverteilung bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron ohne inelastische Streuung zur Oberfläche gelangt, ist durch die mittlere freie Weglänge festgelegt. Die dadurch bestimmte Elektronenaustrittstiefe kann für die meisten Materialien durch eine universelle Kurve beschrieben werden [20]. Für niederenergetische Elektronen (ca. 10 bis 40 eV) beträgt die mittlere Austrittstiefe weniger als 10 Å. Dies ist die Ursache für die hohe Oberflächensensitivität bei UPS.

Der letzte Schritt des Drei-Stufen-Modells umfasst den Austritt des Elektrons aus dem Festkörper. Aufgrund der Periodizität des Kristalls entlang der Oberfläche bleibt nur die Parallelkomponente des Wellenvektors  $k_{\parallel}$  erhalten. Die fehlende Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche und die Überwindung der Austrittsarbeit  $\Phi$  führt zu einer Änderung der Impulskomponente ( $k_{\perp}$ ) senkrecht zur Oberfläche des Kristalls [1].

Der Wert der Impulskomponente parallel zur Oberfläche  $k_{\parallel}$  kann mit (10) direkt zu

$$(14) \quad k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_i + h\nu - \Phi)} \cdot \sin \theta$$

bestimmt werden.

Für Zustände in Schichtsystemen und für Oberflächenzustände hängt die Bindungsenergie nur sehr schwach von  $k_{\perp}$  ab, da die Zustände innerhalb der Ebenen bzw. der Oberfläche lokalisiert sind. Daher ist die Interpretation der Spektren von Oberflächen und zweidimensional periodischen Systemen relativ einfach.

Mit (14) kann der mit ARUPS untersuchte Bereich der Oberflächen-Brillouin-Zone direkt angegeben werden. Dieser Bereich vergrößert sich für die Untersuchung von Zuständen mit niedrigerer Bindungsenergie  $E_B$  und höheren Photonenenergien.

Abb. 8 zeigt, basierend auf dem maximal detektierbaren Winkel  $\theta_{\max} = 43^\circ$ , bis zu welchem maximalen Wellenvektor  $k_{\parallel}$  mit dem ESA Spektren aufgenommen werden können. Die Kurven sind für die beiden meistverwendeten Photonenenergien der Gasentladungslampe aufgetragen. Zusätzlich sind die Grenzen der OBZ für eine im Rahmen der Arbeit untersuchte Probe (Si(111):As-1x1) angegeben.

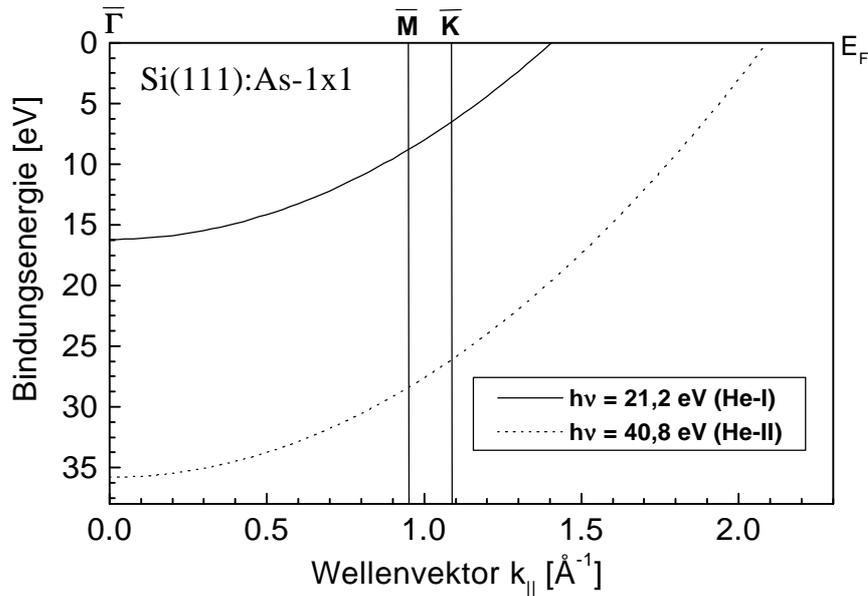


Abb. 8: Abhängigkeit des auf dem Schirm abgebildeten Teils des reziproken Raumes von der Anregungsenergie  $h\nu$  und der Bindungsenergie  $E_B$ . Die senkrechten Linien bei  $k_{\parallel}=0,95 \text{ \AA}^{-1}$  und  $k_{\parallel}=1,09 \text{ \AA}^{-1}$  markieren den Abstand des  $\bar{M}$ - bzw.  $\bar{K}$ -Punktes vom  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der OBZ von Si(111):As-1x1.

Der ESA ist in der Lage, Isoenergie-Flächen der  $E(\vec{k})$  Beziehung zu messen. Anhand der Tight-Binding Rechnung (oder anderer Methoden zur Berechnung von Bandstrukturen) kann dann die für unterschiedliche Bindungsenergien zu erwartende

Struktur der Isoenergie-Schnitte betrachtet werden. Für Schnitte bei Bindungsenergien  $E_B$ , die in der Nähe des Bandminimums aus Abb. 4 liegen, erwartet man kreisförmige Schnitte. Die entsprechenden Wellenvektoren sind klein, die Wellenlänge ist damit groß und wird vom periodischen Kristall kaum beeinflusst. Für kleinere Bindungsenergien  $E_B$  und damit größere Wellenlängen hätten die Schnitte im Falle von Abb. 4 eine sechszählige Symmetrie, die der Symmetrie der Oberfläche entspricht.

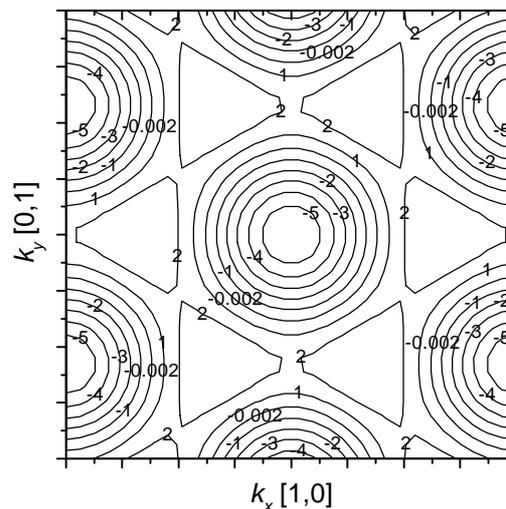


Abb. 9: Iso-Energieschnitte durch die in Abb. 4 gezeigte Bandstruktur in Tight-Binding Näherung für verschiedene Bindungsenergien. Für Bindungsenergien in der Nähe des Bandminimums erhält man kreisförmige Schnitte, für höhere Bindungsenergien findet sich die sechszählige Symmetrie der Oberfläche in den Schnitten wieder.

Ein erfolgreiches Konzept zur Bestimmung der Volumenbandstruktur ist die Annahme, dass die Endzustände denen eines freien Elektrons ähneln. Die Rechtfertigung hierfür ist, dass für zunehmende Energien der Einfluss des periodischen Kristallpotentials abnimmt. Damit sollten bei zunehmender Energie auch die Bänder einen zunehmend freien Elektronenverlauf haben. Nach der Festlegung dieser Bänder kann dann auf die Lage der Bänder der Anfangszustände geschlossen werden.

Eine Methode zur Bestimmung der Volumenbandstruktur, die ohne die Annahme der freien elektronenartigen Endzustände auskommt, ist die Triangulationsmethode [19]. Dabei wird ein Übergang auf zwei unterschiedlichen Oberflächen des gleichen Kristalls identifiziert. Die Winkelverteilung der Photoelektronen wird dafür in derselben dreidimensionalen Ebene auf zwei verschiedenen Oberflächen untersucht. Wenn der Übergang auf beiden Oberflächen identifiziert werden kann, ergibt sich aus den zwei damit zu bestimmenden  $k_{\parallel}$ -Werten relativ zu den beiden Oberflächen eindeutig der  $k_{\perp}$ -Wert des Zustandes.

### 2.3 Elektronenbeugung (LEED)

Die im folgenden beschriebenen Techniken der Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: Low Energy Electron Diffraction, LEED), der Auger-Elektronenspektroskopie (AES) und der Elektronenverlustspektroskopie (EELS) bieten weitere Möglichkeiten, detaillierte Informationen über die Oberfläche zu gewinnen. Da die Techniken im folgenden aber in erster Linie qualitativ im Rahmen der Probenpräparation verwendet werden, wird ihre Funktionsweise nur kurz beschrieben. Eine gute Einführung in die Techniken findet sich z.B. in [20].

Freie Elektronen können aufgrund ihres Wellencharakters an kristallinen Oberflächen gebeugt werden. Für niedrige kinetische Energien beträgt ihre de Broglie-Wellenlänge ( $\lambda = h/\sqrt{2mE}$ ) wenige Angström und ist damit in der Größenordnung der Gitterperiodizität. Aus diesem Grunde werden die Elektronen an der Kristalloberfläche mit relativ großen und damit leicht zu messenden Winkeln gebeugt. Die erste LEED-Messung von Davisson and Germer [21] im Jahre 1927 war gleichzeitig auch der erste experimentelle Nachweis der Wellennatur des Elektrons. Heute ist LEED eine der am häufigsten angewendeten Techniken zur geometrischen Oberflächenorientierung.

In einem typischen LEED-Experiment werden monoenergetische Elektronen im Energiebereich von 20 bis 500 eV senkrecht auf die Probe eingestrahlt. Die von der Probe gestreuten und gebeugten Elektronen werden im allgemeinen mit einem Gegenfeldanalysator (eng.: Retarding Field Analyser, RFA) untersucht. Dieser besteht in der Regel aus einer fluoreszierenden Halbkugel mit drei hemisphärischen konzentrischen Gittern davor. Die Gitter werden dazu verwendet, die inelastisch gestreuten Elektronen zu diskriminieren und die elektrischen Felder des RFA nach außen abzuschirmen. Die elastisch gestreuten Elektronen können die Gitter des Gegenfeldanalysators überwinden und werden auf den hemisphärischen fluoreszierenden Schirm beschleunigt. Auf diesem Schirm kann ein Beugungsmuster beobachtet werden, das für Normaleinfluss der Primärelektronen ein Bild des reziproken Gitters liefert. Damit kann insbesondere die Symmetrie und Ausrichtung der Oberfläche untersucht werden.

Wir verwenden LEED in seiner einfachsten Form als ein Diagnoseverfahren, bei dem die Symmetrie des LEED-Musters, der Reflexdurchmesser und die Intensitäten der Reflexe im Vergleich zum Hintergrund gute Indikatoren für die Symmetrie der Oberflächenstruktur, die Kristallorientierung und die Güte der Präparation sind.

Durch eine genaue Analyse der Reflexintensität in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie (I-V-LEED) und den Vergleich mit einer entsprechenden Berechnung unter Annahme einer Oberflächenstruktur kann LEED auch als Methode zur Strukturbestimmung der Oberfläche genutzt werden [20].

### 2.4 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronenspektroskopie ist ein wichtiges Verfahren der quantitativen Oberflächenanalytik. Durch Einstrahlung hochenergetischer Elektronen werden Löcher in den Rumpfniveaus der Atome erzeugt. Diese werden anschließend durch Elektronen höherer Schalen wieder aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie kann entweder durch Emission eines Photons (Röntgen-Emission) oder in einem strahlungslosen

Übergang durch Anregung eines dritten Elektrons (Auger-Elektron) abgegeben werden. Die auf das Elektron übertragene Energie ist von der Differenz der beteiligten Energieniveaus der Elektronen abhängig. Da diese Niveaus elementspezifisch sind, kann durch Messung der Energie der emittierten Elektronen die chemische Zusammensetzung der Oberfläche untersucht werden. Die Ausbeute an Auger-Elektronen ist bei Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen besonders hoch. Bei Elementen mit höherer Ordnungszahl ( $Z \geq 32$ ) ist die Röntgenemission dominant. Die Energien der Auger-Übergänge sind in Standardwerken [22] tabelliert.

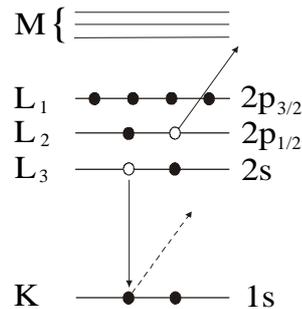


Abb. 10: Schematische Darstellung eines Auger-Prozesses.

Das Auger-Signal ist im allgemeinen gegenüber dem Hintergrundsignal der inelastisch gestreuten Primärelektronen von geringer Intensität. Daher wird zur Identifizierung der Auger-Linien meist die Ableitung des Signals verwendet.

## 2.5 Elektronenverlustspektroskopie (EELS)

Bei der Elektronenverlustspektroskopie (engl.: Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) wird die inelastische Elektronenstreuung genutzt, um Informationen über Anregungen von Oberflächen oder dünnen Schichten zu erhalten. Dazu wird ein monoenergetischer Elektronenstrahl auf eine Probe gerichtet und die inelastisch gestreuten Elektronen energetisch aufgelöst nachgewiesen.

Je nach Größe der auftretenden Energieverluste werden zwei qualitativ unterschiedliche Gebiete untersucht. Für Energieverluste unter 1 eV werden hauptsächlich vibronische, für Energieverluste über 1 eV in erster Linie elektronische Zustände untersucht. Mit dem ESA ist es möglich, Energieverluste oberhalb von 1 eV zu messen.

Die auftretenden Spektren zeigen sowohl Oberflächen- als auch Volumeneffekte. Hervorgerufen wird dies durch die Elektronen-Primärenergien oberhalb 100 eV, wie sie bei der Untersuchung elektronischer Anregungen üblich sind. Bei diesen Energien ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen so groß, dass sie viele Atomlagen tief in die Probe eindringen.

Die typischen Strukturen für Energieverluste zwischen 1 und 100 eV stammen von Elektron-Plasmon-Anregungen (Volumen- und Oberflächenplasmonen) und elektronischen Interbandübergängen. Da das Elektronenplasma an der Oberfläche aufgrund der geringeren Anzahl der Bindungspartner leichter angeregt werden kann, ist die Energie der Oberflächenplasmonen geringer als die der Volumenplasmonen.

### 3 Aufbau und Funktion des Ellipsoidspiegel-Analysators

Das Kernstück der für die Messungen in der vorliegenden Arbeit verwendeten Messanordnung ist der Ellipsoidspiegel-Analysator. Im Rahmen der Arbeit wurde die Elektronenoptik optimiert, der Analysator gebaut und in eine speziell in den Abmessungen darauf abgestimmte Vakuumkammer integriert. Anschließend wurde der Analysator in Betrieb genommen. Zur Messung und Auswertung wurden spezielle Software-Programme entwickelt. Abschließend konnten Messungen an Proben durchgeführt werden, die Gegenstand der aktuellen Forschung sind.

#### 3.1 Funktionsprinzip

Wesentliches Element des Ellipsoidspiegel-Analysators ist, wie die Namensgebung bereits impliziert, ein Bauteil, das die Funktionalität eines optischen ellipsoiden Spiegels für Elektronen haben soll. Der elektrostatische Spiegel hat analog zum optischen Spiegel zwei Brennpunkte. In einem der beiden Brennpunkte ( $f_1$ ) befindet sich die Probe (siehe Abb. 11, links).

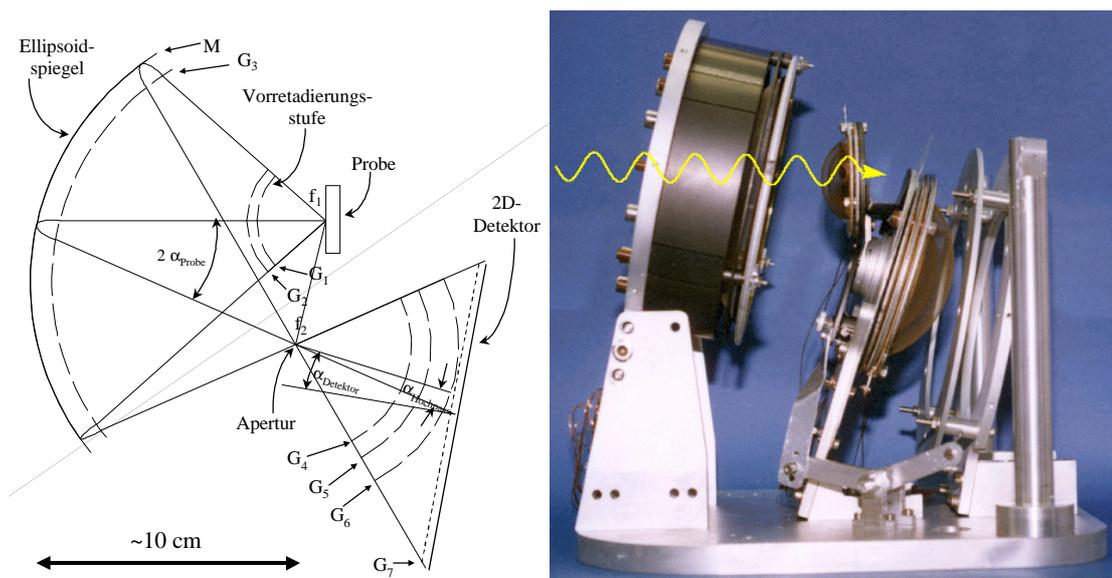


Abb. 11: Die Skizze zeigt das Funktionsprinzip des Ellipsoidspiegel-Analysators. Die wichtigsten Elemente sind die Vorretardierungsstufe, der ellipsoide Tiefpassspiegel, die Apertur, der Hochpassfilter und der Detektor. Das Licht gelangt in der horizontalen Ebene (unter  $56^\circ$  zur Probennormalen) in den Analysator. Auf der rechten Seite ist ein Photographie des Analysators (ohne die äußere Abschirmung) zu sehen.

Elektronen, die in den Halbraum über der Probe emittiert werden, durchlaufen zunächst eine Vorretardierungsstufe ( $G_1$ ,  $G_2$ ) zur Einstellung eines geeigneten Energiefensters. Nach Zurücklegen eines feldfreien Raumes zwischen  $G_2$  und  $G_3$  werden die

Elektronen in einem zwischen dem elliptischen Netz ( $G_3$ ) und dem elliptischen Spiegel (M) anliegenden Verzögerungsfeld abgebremst. Elektronen zu hoher kinetischer Energie überwinden das Gegenfeld und werden vom Spiegel absorbiert. Elektronen niedriger Energie werden am elektrostatischen Spiegel reflektiert und in den zweiten Brennpunkt ( $f_2$ ) abgebildet. Der elliptische Spiegel erfüllt damit die Funktionalität eines Tiefpasses. Der Weg zwischen  $G_3$  und  $f_2$  wird wiederum als feldfreie Driftstrecke zurückgelegt. An diesem Fokus ( $f_2$ ) befindet sich eine Aperturblende. Diese eliminiert Sekundärelektronen und verbessert damit das Signal/Rausch-Verhältnis. Elektronen, die durch die Apertur gelangen, passieren anschließend eine LEED-ähnliche sphärische Hochpassanordnung ( $G_4$ ,  $G_5$ ,  $G_6$ ). Das Gitter  $G_5$  liegt auf einem negativen Potential, während die geerdeten Gitter  $G_4$  und  $G_6$  für einen Feldabschluss sorgen. Das so erzeugte Gegenfeld kann nur von Elektronen mit hoher kinetischer Energie überwunden werden. Durch geeignete Kombination der Potentiale des Spiegels (M) und des Hochpassgitters ( $G_5$ ) kann man einen Bandpass einstellen, der nur Elektronen eines Energieintervalls  $\Delta E$  durchlässt. Elektronen, die den Bandpass passieren, werden nach einer Verstärkung auf einem zweidimensionalen Detektor abgebildet. Die Ortsverteilung der Elektronen auf dem positionsempfindlichen Detektor enthält die Winkelinformation der die Probe verlassenden Elektronen.

Nach diesem Überblick über die Funktionsweise des Analysators wird im folgenden vertiefend auf die einzelnen Elemente des Analysators eingegangen. Dabei kommt dem genauen Verständnis der einzelnen Elemente wesentliche Bedeutung zu. Die einzelnen Elemente werden in der logischen Reihenfolge von der Emission der Elektronen bis zu ihrer Detektion besprochen.

### 3.1.1 Anregungsquellen

Als Laborquelle für Photoelektronenspektroskopie stand eine kommerzielle Gasentladungslampe zur Verfügung [23]. Diese Gasentladungslampe kann mit unterschiedlichen Gasen betrieben werden. Im Rahmen der Arbeit wurden die He I und He-II Linien bei 21,22 eV und 40,81 eV verwendet. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Linien ist vom Heliumdruck in der Entladungskammer abhängig. Bei der Durchführung der Messungen wurde in erster Linie das Licht der He-I-Resonanzlinie verwendet, bei dem die Lampe ihre maximale Intensität erreicht.

Das Licht gelangt durch eine dünne Kapillare vom Entladungsraum in die UHV-Kammer. Da es keine für Photonenenergien oberhalb etwa 10 eV durchlässigen Fenster gibt, wird das Helium zwischen dem Endladungsraum der UV-Anregungsquelle und der Analysechamber differentiell abgepumpt (siehe Kap. 3.4.3 weiter unten).

Der Durchmesser der Kapillare bestimmt die nutzbare Intensität der Lampe und insbesondere den Durchmesser der anregenden Strahlung auf der Probe. Für die verwendeten Kapillare ( $\varnothing=1,7$  mm) und den Abstand zur Probe ( $d \approx 125$  mm) gibt der Hersteller einen Durchmesser des Lichtstrahls von etwa 4 mm an [23]. Der Lichtstrahl fällt in der horizontalen Ebene des Probenfokus  $f_1$  unter einem Winkel von  $56^\circ$  zur Probennormale ein. Der tatsächliche Durchmesser der Quellgröße wurde experimentell (horizontal und vertikal) zu rund 3 mm Durchmesser bestimmt, indem eine Probe in

den Strahl verschoben und der Photostrom in Abhängigkeit von der Probenposition gemessen wurde.

Für Anregung mit Elektronen wurden zwei unterschiedliche Elektronenkanonen verwendet. Die ursprünglich für inverse Photoemissionsmessungen verwendete Elektronenkanone im Erdman-Zipf-Design [24,25] ermöglicht hohe Elektronenströme bei niedrigen Energien. Die maximalen Elektronenenergien liegen bei etwa 470 eV.

Für Anregung mit höheren Elektronenenergien (z.B. für AES-Messungen) wurde eine kommerzielle Elektronenkanone der Fa. Leybold eingebaut. Diese ermöglicht Anregungsenergien bis zu 3 keV.

### 3.1.2 Vorretardierungsstufe

Die Probe im oberen Fokus ( $f_1$ ) des elliptischen Spiegels und die sphärischen Netze  $G_1$  und  $G_2$ , die ihren Mittelpunkt in diesem Fokus haben, bilden gemeinsam die Vorretardierungsstufe. Ihr Zweck besteht darin, für Spektren die Energie der von der Probe emittierten Elektronen in das Energiefenster des folgenden Bandpasses zu verschieben, der nominell nur Elektronen einer festgelegten Energie  $E_{\text{Pass}} \pm \frac{1}{2} \Delta E$  passieren lässt. Dies ermöglicht es, alle Elektronen mit gleicher Transmissionswahrscheinlichkeit zu detektieren. Der Weg von der Probe bis zum Netz  $G_1$  wird dafür feldfrei zurückgelegt. Dafür werden Probe und  $G_1$  bis auf Austrittsarbetsunterschiede auf gleiche Potentiale gelegt. In Abhängigkeit des Potentialunterschiedes zwischen dem Netz  $G_1$ , das auf dem Potential  $U_1$  liegt und dem geerdeten Gitter  $G_2$  werden die aus dem Fokus kommenden Elektronen im radialsymmetrischen Feld ohne Richtungsänderung beschleunigt. Bei endlicher Quellgröße wirkt die Vorretardierungsstufe bei Beschleunigung der Elektronen fokussierend bzw. defokussierend bei einer Verzögerung. Für einen Emissionsbereich mit Radius  $r_s$  ist die scheinbare Quellgröße der Emissionsquelle  $r_v$  nach der Vorretardierungsstufe gegeben durch [26]:

$$(15) \quad r_v = r_s \sqrt{\frac{E}{E_{\text{Pass}}}}, \quad \text{mit } r_v, r_s \ll r_1, r_2.$$

Dabei sind  $r_1$  und  $r_2$  die Radien der beiden sphärischen Netze. In den Laborexperimenten haben die relevanten Photoelektronen kinetische Energien von  $\sim 10$ - $19$  eV (He-I-Linie) bzw.  $\sim 25$ - $40$  eV (He-II-Linie). Der fokussierende Einfluss macht sich in diesem Energiebereich nur schwach bemerkbar ( $r_v/r_s \approx 0,3$  bis  $1,5$ ).

Der Einfluss der Vorretardierung auf die Abbildungseigenschaften des Analysators wurde bereits in [27] ausführlich durch Simulationen untersucht.

### 3.1.3 Elektrostatischer Ellipsoid

Nach dem Durchlaufen der Vorretardierung driften die Elektronen feldfrei zum elektrostatischen Spiegel. Dieser besteht aus dem ellipsoiden Hohlspiegel (M) und dem davor liegenden Ellipsoidnetz  $G_3$ , das geerdet ist und für den Feldabschluss sorgt.

Analog zum optischen Ellipsoid hat auch der elektrostatische Ellipsoid fokussierende Eigenschaften. Den optischen Brennpunkten entsprechend existieren Fokuspunkte für

die Elektronen. Im Gegensatz zur Optik werden die Elektronen nicht instantan an der Grenzfläche, sondern graduell im Bereich zwischen dem Gitter  $G_3$  und dem Spiegel  $M$  abgelenkt. Dieser Bereich hat eine Dicke von  $\Delta \sim 10$  mm. Die Asymptoten des ein- und ausfallenden Astes der Bahn eines Elektrons der Energie  $E$  haben einen Schnittpunkt in einer virtuellen, nahezu ellipsoiden Spiegelfläche  $M_V(E)$  (siehe Abb. 12). Der Fokus für diese Elektronen entspricht in etwa den optischen Brennpunkten dieses Ellipsoids. Bilden  $a$  und  $b$  die kleine und große Halbachse eines Ellipsoids, dann gilt für den Abstand des optischen Brennpunkts vom Ursprung:

$$(16) \quad f_{\text{opt.}} = \pm \sqrt{b^2 - a^2} .$$

Dagegen ergibt sich durch eine Abschätzung für den Elektronenfokus:

$$(17) \quad f_{\text{El.}} = f_{\text{opt.}} (1 + b / \Delta) .$$

Neben den Abbildungseigenschaften ist auch die Reflexionsfunktion des Spiegels von Bedeutung. Sie definiert den Tiefpass des Analysators. Zur Überwindung des Feldes zwischen Gitter  $G_3$  und dem Spiegel  $M$  trägt nur der gegen das elektrische Feld gerichtete Anteil des Impulses des Elektrons bei. Unter Berücksichtigung des Einfallswinkels  $\eta$  der Elektronen relativ zum elektrischen Feld, der über den Spiegel variiert, ergibt sich näherungsweise [2]:

$$(18) \quad E_{\text{Tief}} = \frac{eU_M}{\cos^2 \eta} .$$

Formel (18) drückt für einen gegebenen Einfallswinkel  $\eta$  der Elektronen auf den Spiegel die Energie aus, die ein Elektron maximal haben darf, um noch reflektiert zu werden. Die Einfallswinkel  $\eta$  liegen für die gewählte Geometrie bei maximal  $\eta_{\text{max}} = 14,5^\circ$  und minimal  $\eta_{\text{min}} = 9,7^\circ$ . Die höchste kinetische Energie, für die noch eine Reflexion erfolgt, beträgt nach Formel (18) in den beiden Grenzfällen  $E_{\text{Tief}}(\eta_{\text{max}}) = 1,067 \cdot eU_M$  und  $E_{\text{Tief}}(\eta_{\text{min}}) = 1,030 \cdot eU_M$ . Elektronen mit höherer Energie als  $E_{\text{Tief}}$  prallen gegen den Spiegel und werden absorbiert.

Die relative Energieauflösung, die als Verhältnis der Pass-Energie  $E_P$  und der Energieauflösung  $\Delta E$  definiert ist, wird durch die Variation der Pass-Energie des Tiefpasses  $E_{\text{Tief}}$  nach (18) auf 3,7 % begrenzt. Aus diesem Grund wurde der Spiegel horizontal in fünf Teile segmentiert. Durch unterschiedliche Spannungen an den Segmenten kann die Variation der Abschneideenergie nach Formel (18) auf etwa 1 % begrenzt werden. Die Segmentierung birgt allerdings den Nachteil, dass die stufenförmigen Potentialübergänge in der Nähe der Segmentierungsstellen zu streifenförmigen Fehlern in den gemessenen Winkelverteilungsmustern führen.

Tatsächlich ist die Reflexionsfunktion  $R(E)$  des Spiegels, die den Anteil der bei der Energie  $E$  reflektierten Elektronen beschreibt, einer Stufenfunktion ähnlicher, als dies nach der Näherung (18) zu erwarten wäre. Die Reflexionseigenschaften des Tiefpasses werden zu einem späteren Zeitpunkt anhand einer Simulationsrechnung und im Experiment näher untersucht.

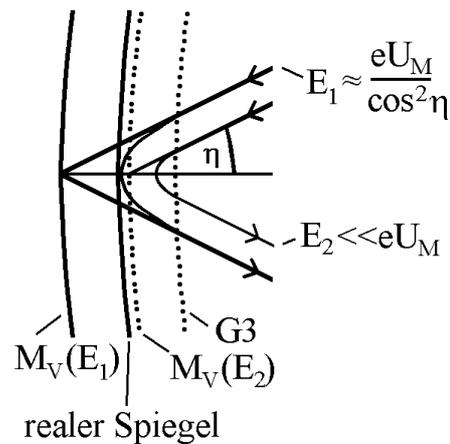


Abb. 12: Schematische Darstellung der Reflexion an der elektrostatischen Ellipse. Elektronenbahnen bei verschiedenen kinetischen Energien ( $E_1 \approx E_{\text{Tief}}$  und  $E_2 \ll E_1$ ); für  $E \ll eU_M$  liegen die Fokuspunkte näher beieinander.

### 3.1.4 Apertur

Die Elektronen, die vom Ellipsoidspiegel abgebildet werden, können den zweiten Fokuspunkt durch eine Apertur passieren. Sie erfüllt den Zweck, nur die Elektronen durchzulassen, die der Abbildungsbedingung genügen, also aus dem oberen Fokus  $f_1$  emittiert wurden.

Für einen endlichen Quelldurchmesser kann durch die Wahl eines kleinen Blendendurchmessers  $r_A$  die Winkelauflösung des Analysators verbessert werden. Betrachtet man nur die Apertur und den folgenden Hochpass unter Vernachlässigung der Vorretardierung, ist die Winkelauflösung gegeben durch

$$(19) \quad \Delta\phi \cong \frac{r_A}{r_5}.$$

Dabei ist  $r_5$  der Radius des mittleren Gitters des Hochpassfilter  $G_5$ . Ein weiterer Zweck der Apertur ist die Unterdrückung der Sekundärelektronen, die durch Elektronen mit  $E_{\text{kin.}} > E_{\text{Tief}}$  weitgehend isotrop vom Spiegel emittiert und so von der Blende ausgefiltert werden.

### 3.1.5 Hochpass-Einheit

Die folgende Hochpass-Einheit setzt sich aus drei sphärischen Gittern ( $G_4$ ,  $G_5$ ,  $G_6$ ) zusammen. Ihr gemeinsamer Mittelpunkt ist der zweite Fokuspunkt  $f_2$ , an dem auch die Aperturöffnung liegt. Die beiden äußeren Netze  $G_4$  und  $G_6$  sind geerdet.  $G_5$  wird auf ein Potential  $U_5$  in der Größenordnung des Spiegelpotentials  $U_M - \Delta E$  gesetzt. Dadurch wird zwischen den Netzen  $G_4$  und  $G_5$  ein radialsymmetrisches Gegenfeld erzeugt. Der Raum außerhalb der Hochpass-Einheit bleibt dabei feldfrei.

Aus dem Fokus  $f_2$  kommende Elektronen höherer kinetischer Energie als  $eU_5$  können das Gegenpotential zwischen  $G_4$  und  $G_5$  überwinden. Die Gitter erfüllen daher eine Hochpassfunktion.

Der Radius der Netze zueinander ist so gewählt, dass die Feldstärke senkrecht zur Oberfläche von  $G_5$  gleich ist. Dadurch sollen Felddurchgriffe an Gitter  $G_5$  und daraus resultierende Verzerrungen vermieden werden:

$$(20) \quad r_5 = \frac{2r_4r_6}{r_4 + r_6}.$$

Da die Blende einen endlichen Durchmesser hat, können Elektronen auch unter anderen Winkeln als parallel zu den Feldlinien des Hochpasses eintreten. Wie beim Tiefpass führt dies dazu, dass nur ein Teil der kinetischen Energie für die Überwindung der Potentialbarriere genutzt wird.

Für ein Elektron, das die Blende mit Radius  $r_A$  am Rand passiert, gilt:

$$(21) \quad E_{\text{Hoch}} = eU_5 \cdot \left(1 - \left(r_A / r_5\right)^2\right)^{-1}.$$

Für die verwendeten Blenden ( $r_A < 1$  mm) liegt der Einfluss auf die Energieauflösung des Bandpasses im Promillebereich und kann daher vernachlässigt werden.

### 3.1.6 Bandpass

Durch Anlegen geeigneter Spannungen an die Kombination aus elektrostatischem Spiegel (Tiefpass) und sphärischem Hochpass wird erreicht, dass nur Elektronen eines kleinen Energieintervalls den dadurch definierten Bandpass passieren können. Für den ESA wird im folgenden die Pass-Energie  $E_P$  als die kinetische Energie definiert, mit der ein Elektron den Bandpass auf jedem beliebigen Weg durchlaufen kann. Mit den Formeln (18) und (21) kann die Energieauflösung und die Pass-Energie des Bandpasses abgeschätzt werden. Die so ermittelte (genäherte) Energieauflösung wird im folgenden auch als nomineller Bandpass des Analysators bezeichnet. In Abb. 13 ist das Verhalten des Bandpasses für zwei unterschiedliche Kombinationen von Spiegel- und Hochpass-Spannungen schematisch dargestellt. Auf der linken Seite der Abb. 13 sind die Spannungen so gewählt, dass Elektronen nur für exakt eine kinetische Energie den Bandpass auf jedem beliebigen Weg passieren können. Für einen kleineren Wert des Bandpasses wird der Akzeptanzbereich des Analysators verringert. Auf der rechten Seite der Abb. 13 ist der für ein Experiment realistische Fall gezeigt, bei dem die Pass-Energie für jeden Verlauf der Elektronenbahn durch ein schmales Energieintervall definiert ist. Die Transmissionsfunktion  $T(E)$  ist in Analogie zur Reflexionsfunktion als der Anteil der vom Hochpass transmittierten Elektronen der Energie  $E$  definiert. Die Energieauflösung des Analysators ist - wie bereits gezeigt - in erster Linie durch die Variation des Einfallswinkels  $\eta$  zum Tiefpassfilter begrenzt.

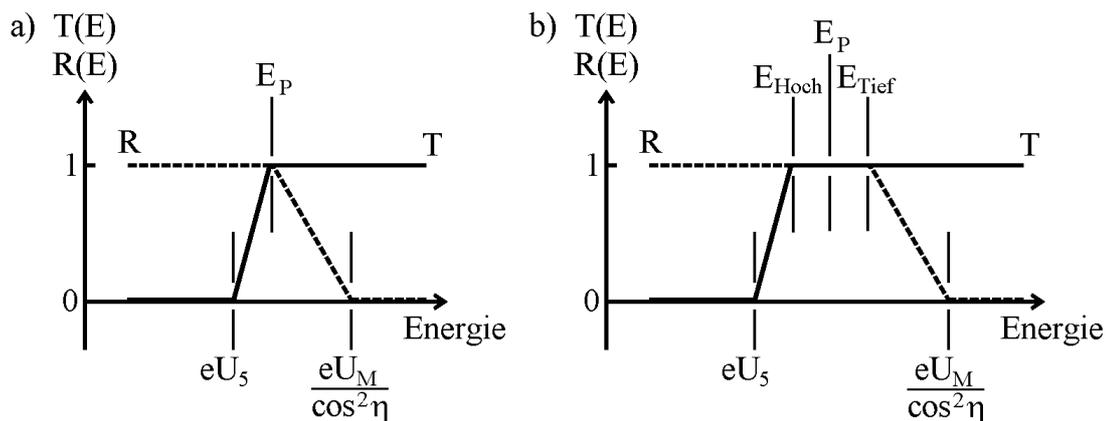


Abb. 13: Schematische Darstellung Bandpass a) Pass-Energie  $E_P$  für minimale Bandpasseinstellung mit vollem Akzeptanzbereich und b) für einen endlichen Pass-Energiebereich;  $R(E)$ : Reflexionsfunktion des Tiefpasses;  $T(E)$ : Transmissionsfunktion des Hochpasses.

### 3.2 Elektronenoptik

Die kombinierte Wirkung der verschiedenen Elemente des Analysators kann nur durch eine Simulation ausreichend untersucht werden. Zielsetzung der Simulation war zunächst die Optimierung der Geometrie des Analysators. Nach der Fertigstellung des Analysators kann die Simulation wertvolle Daten über die Abbildungseigenschaften sowie Anhaltspunkte für die bei festgelegten Betriebsparametern zu erwartende Winkel- und Energieauflösung liefern. Um dafür die Voraussetzungen zu schaffen, wurde im Rahmen einer Diplomarbeit [27] ein Simulationsprogramm für Elektronentrajektorien geschrieben. Obwohl verschiedene kommerzielle Programme für diesen Zweck erhältlich sind (z.B. SIMION, [28]), erfüllen sie nicht die Anforderung, das Feld nahe des Ellipsoidspiegels mit hoher Genauigkeit zu modellieren. Dies ist aber die wichtigste Region des ellipsoiden Tiefpasses. Die detektierten Elektronen passieren den Spiegel in einem Abstand von weniger als  $\Delta_S \cdot \Delta E / E_{\text{Pass}}$  (mit  $\Delta_S \sim 10$  mm als Abstand zwischen Gitter  $G_3$  und Spiegel M), was bei typischen Betriebsparametern 0,1 mm entspricht. Das Programm verwendet zur Simulation der elektrostatischen Felder des Tiefpasses den analytischen Ausdruck für das Feld zwischen zwei konfokalen Ellipsoiden. Für die Felder der Vorretardierung und des Hochpasses können die exakten analytischen Ausdrücke verwendet werden, die vom Feld eines Kugelkondensators bekannt sind.

Die obere Schranke für die Rechengenauigkeit der Simulation war durch die maximalen Fertigungstoleranzen gegeben [27]. Die berechneten Trajektorien können über eine graphische Benutzeroberfläche sowohl dargestellt als auch zur späteren Verarbeitung gespeichert werden.

### 3.2.1 Prinzip der Flugbahnberechnung

Die Simulation ermöglicht die numerische Bestimmung der Trajektorien für Elektronen der Energie  $E$ , die unter den Polar- und Azimutalwinkeln  $(\theta, \phi)$  die Probe verlassen. Für konfokale Ellipsoide existiert für das Feld zwischen Gitter  $G_3$  und Spiegel  $M$  ein analytischer Ausdruck. Dabei nutzt man die Kenntnis, dass die Äquipotentialflächen einer gleichmäßig auf einer Linie verteilten Ladungsmenge Rotationsparaboloide sind [29]. Wenn die lange Halbachse  $b$  des Ellipsoids entlang der  $y$ -Achse orientiert ist und die kurzen Halbachsen  $a = c$  sind, liegen die optischen Fokuspunkte an der Position  $\vec{r} = (0, \pm f, 0)$ . Die Position  $\vec{r} = (x, y, z)$  eines Elektrons kann dann in elliptischen Koordinaten ausgedrückt werden als

$$(22) \quad \rho(x, y, z) = \frac{1}{2} \left( \sqrt{x^2 + (y + f)^2 + z^2} + \sqrt{x^2 + (y - f)^2 + z^2} \right).$$

Für das Potential  $\Phi(x, y, z)$  zwischen dem elliptischen Gitter  $G_3$  und dem Spiegel  $M$  gilt damit:

$$(23) \quad \Phi(\rho) = \frac{-U_M}{\left( \ln \frac{b_M + f}{b_M - f} - \ln \frac{b_G + f}{b_G - f} \right)} \cdot \left( \ln \frac{\rho + f}{\rho - f} - \ln \frac{b_G + f}{b_G - f} \right) = A \left( \ln \frac{\rho + f}{\rho - f} - B \right)$$

Dabei sind  $b_M$  und  $b_G$  die langen Halbachsen des Spiegels  $M$  und des Netzes  $G_3$ . Nun kann das auf das Elektron einwirkende elektrische Feld berechnet werden. Es gilt  $\vec{E} = -\nabla\Phi$ . Die  $x$ -Komponente ist dann gegeben durch:

$$(24) \quad E_x = -\frac{\partial\Phi(\rho)}{\partial\rho} \cdot \frac{\partial\rho}{\partial x},$$

mit

$$(25) \quad \frac{\partial\Phi}{\partial\rho} = A \left( \frac{1}{\rho + f} + \frac{1}{\rho - f} \right) = k = \text{const.}$$

Für die drei Komponenten des elektrischen Feldes ergibt sich damit,

$$(26) \quad E_x = x \frac{k}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{x^2 + (y + f)^2 + z^2}} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + (y - f)^2 + z^2}} \right),$$

$$E_z = z \frac{k}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{x^2 + (y + f)^2 + z^2}} + \frac{1}{\sqrt{x^2 + (y - f)^2 + z^2}} \right),$$

$$E_y = \frac{k}{2} \left( \frac{y+f}{\sqrt{x^2 + (y+f)^2 + z^2}} + \frac{y-f}{\sqrt{x^2 + (y-f)^2 + z^2}} \right).$$

Die Trajektorien können nun für Elektronen mit dem Startpunkt  $(x_{\text{Start}}, y_{\text{Start}})$  und dem Anfangsimpuls  $\vec{p} = \sqrt{2m_e E_{\text{kin}}} (\sin \theta \cdot \cos \phi, \cos \theta, \sin \theta \cdot \sin \phi)$  durch schrittweise Integration der Bewegungsgleichung gelöst werden. Dabei ist  $m_e$  die Ruhemasse des Elektrons. Das Elektron bewegt sich für einen kurzen Zeitintervall  $\Delta t$  unter Annahme eines konstanten Feldes zu seiner neuen Position  $\vec{r}'$ . An der neuen Position wird das elektrische Feld  $\vec{E}$  neu berechnet. Dieses Vorgehen wird wiederholt, bis das Elektron in den feldfreien Bereich zwischen Tief- und Hochpass eintritt. In dieser Region bewegt sich das Elektron kräftefrei auf einer Geraden. Im sphärischen Hochpass kann wie bei der Vorretardierung wiederum der analytische Ausdruck für das Potential eines Kugelkondensators verwendet werden.

Das Programm erlaubt es dem Anwender, die Geometrie, wie z.B. die Radien der Ellipsoide und der sphärischen Gitter, frei zu wählen. Außerdem kann die Position von Probe, Apertur und Detektor angepasst werden. Zur Simulation eines Quellpunktes endlicher Größe ist die Angabe eines Intervalls für die Emissionspunkte  $(x_{\text{Start}}, y_{\text{Start}})$  und Richtungen  $(\theta, \phi)$  vorgesehen. Auch die Potentiale  $(U_{\text{Probe}}, U_1, U_M, U_5)$  sind über die Benutzeroberfläche einstellbar. Die berechneten Trajektorien werden auf dem Bildschirm des Rechners dargestellt und zur weiteren Verarbeitung gespeichert.

### 3.2.2 Näherung für nicht konfokale Ellipsoide

Der analytische Ausdruck für das elektrische Feld im Zwischenraum zweier Ellipsoide kann nur für konfokale Geometrien bestimmt werden. Um auch den nicht konfokalen Fall untersuchen zu können, wurde der folgende Algorithmus verwendet:

Das elektrische Feld nicht-konfokaler Ellipsoide (mit den optischen Fokuspunkten  $f_{\text{Gitter}} \neq f_{\text{Spiegel}}$ ) wird aus der gewichteten Addition der Felder  $\vec{E}_{\text{Gitter}}$  und  $\vec{E}_{\text{Spiegel}}$  von jeweils zwei konfokalen Ellipsoiden mit  $f_{\text{Gitter}}$  bzw.  $f_{\text{Spiegel}}$  genähert. Während sich das Elektron im Raum zwischen ellipsoidem Netz  $G_3$  und Spiegel  $M$  befindet, werden dafür zu jedem Punkt  $\vec{r}$  die nächstgelegenen Punkte auf dem Gitter ( $G_3$ )  $\vec{r}_{\text{Gitter}}$  und auf dem Spiegel ( $M$ )  $\vec{r}_{\text{Spiegel}}$  bestimmt. Der Algorithmus zur Lösung dieses nicht trivialen Problems („Closest-Point-Algorithmus“) wurde bereits im Rahmen einer Diplomarbeit präsentiert [27]. Der zum Gitter  $G_3$  konfokale Spiegel  $M(f_{\text{Gitter}})$  wird so konstruiert, dass der Punkt  $\vec{r}_{\text{Spiegel}}$  auf dem neu konstruierten Spiegel liegt. Dies wird erreicht, indem der Punkt  $\vec{r}_{\text{Spiegel}}$  in elliptischen Koordinaten mit  $f = f_{\text{Gitter}}$  ausgedrückt wird. Anschließend kann das Feld  $\vec{E}_{\text{Gitter}}$  des Gitters  $G_3$  und des neu konstruierten Spiegels mit dem bereits bekannten Ausdruck (26) berechnet werden. Analog dazu konstruiert man anschließend ein zum Spiegel  $M$  konfokales Gitter, das den Punkt  $\vec{r}_{\text{Gitter}}$  enthält. Damit kann dann auch  $\vec{E}_{\text{Spiegel}}$  berechnet werden.

Die relative Gewichtung des Feldes von  $\vec{E}_{\text{Gitter}}$  und  $\vec{E}_{\text{Spiegel}}$  wird durch den momentanen Abstand  $r$  des Elektrons an der Position  $\vec{r}$  zu Gitter  $G_3$  und Spiegel  $M$  festgelegt.

$$(27) \quad \vec{E} = \vec{E}_{\text{Spiegel}} \frac{|\vec{r} - \vec{r}_{\text{Gitter}}|}{|\vec{r}_{\text{Gitter}} + \vec{r}_{\text{Spiegel}}|} + \vec{E}_{\text{Gitter}} \frac{|\vec{r} - \vec{r}_{\text{Spiegel}}|}{|\vec{r}_{\text{Gitter}} + \vec{r}_{\text{Spiegel}}|}.$$

Für die Simulationen sind nur geringe Exzentrizitäten der Ellipsoide ( $(b-a)/(b+a) \ll 1$ ) und kleine Abweichungen von der Konfokalität ( $f_{\text{Gitter}} \sim f_{\text{Spiegel}}$ ) von Interesse. In diesem Fall liefert die Formel (27) gute Resultate und ist in der Lage, die analytischen Resultate für alle relevanten Grenzfälle zu reproduzieren.

### 3.2.3 Erkenntnisse aus den Simulationsrechnungen

Mit dem Simulationsprogramm wurden die Fokuspunkte des ellipsoiden Tiefpasses, der Einfluss der Quellgröße (Aberrationen) und der Apertur sowie die optimale Detektorposition bestimmt [27]. Die Zuverlässigkeit des Programms und die numerische Genauigkeit wurde umfassend überprüft. Dazu gehörten Simulationen unter Bedingungen, für die analytische Lösungen bekannt sind oder Berechnungen mit kleinen Änderungen der Anfangsbedingungen existieren. Während erstere die Gültigkeit des Algorithmus testen, kann mit letzteren die Genauigkeit überprüft werden. Diese ist besser als  $10 \mu\text{m}$  und damit kleiner als die Fertigungstoleranzen. Zu den wichtigsten der zur Überprüfung herangezogenen analytischen Fälle gehört die sphärische Symmetrie des Tiefpasses. Damit lässt sich überprüfen, dass für Radien  $a = b = c$  der optische und elektrostatische Fokus im Ursprung  $f_{\text{opt}} = f_{\text{El.}} = 0$  in einem einzigen Punkt zusammenfallen. Im Grenzfall niedriger kinetischer Energien des Elektrons kann überprüft werden, ob der Elektronenfokus sich dem optischen Fokus annähert ( $\lim_{(E \rightarrow 0)} f_{\text{El.}} = f_{\text{opt.}}$ ). Für die studierten Fälle wurde eine lineare Dispersion des Elektronenfokus  $f_{\text{El.}}(E)$  mit der kinetischen Energie beobachtet. Der optische Brennpunkt kann mit den beschriebenen Simulationen innerhalb eines Fehlers von weniger als  $10 \mu\text{m}$  reproduziert werden.

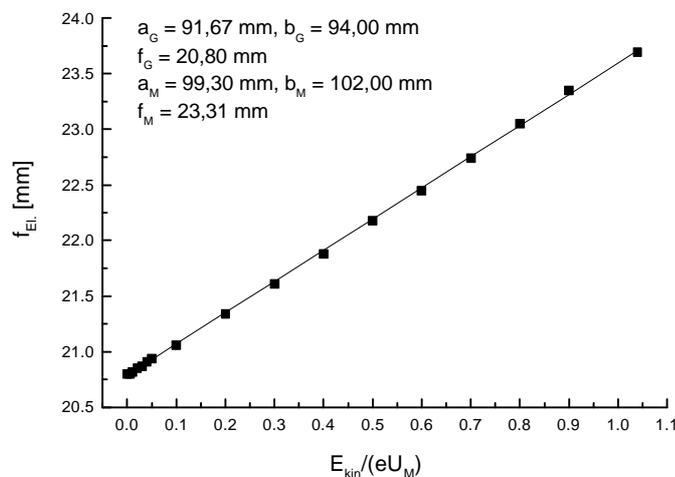


Abb. 14: Die Auftragung  $f_{\text{el.}}$  gegen  $E_{\text{kin}}/(eU_M)$  zeigt, dass im Limes niedriger Elektronenenergien der optische Fall erreicht wird (siehe auch Abb. 12).

## 3.2.4 Fokussierung

Abb. 15 zeigt die Fokussierungseigenschaften dreier unterschiedlicher Tiefpassgeometrien für Elektronen. Für alle drei Fälle wurde der Startpunkt  $y_{\text{Start}}$  der Elektronen variiert, und der Durchmesser der Abbildung an der Position der Apertur ( $-y_{\text{Start}}$ ) bestimmt. Mit diesem Vorgehen kann der Fokuspunkt  $f_{\text{El.}}$  bestimmt werden, da nach der Definition aus dem Fokus kommende Elektronen den Durchmesser der Abbildung an der Apertur minimieren.

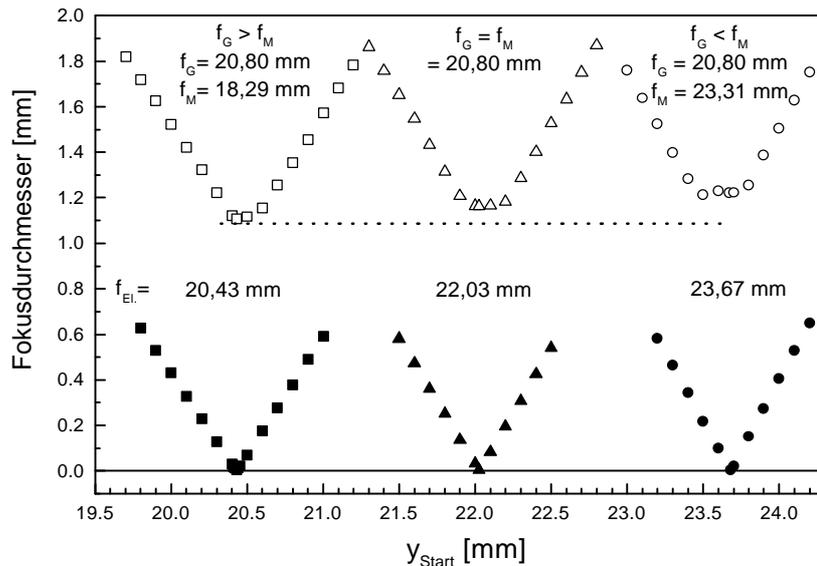


Abb. 15: Fokussierende Eigenschaften für drei ellipsoide Tiefpassfilter mit gleicher Gittergeometrie ( $a_G = 91,67 \text{ mm}$ ,  $b_G = 94,00 \text{ mm}$ ), aber unterschiedlichen Spiegelhalbachsen ( $a_M$ ,  $b_M$ ). Der untere Teil zeigt die Ergebnisse für Punktquellen, der obere für Quellen endlicher Größe ( $\varnothing = 1 \text{ mm}$ ). Die Daten in der Mitte gelten für ein Gitter und einen Spiegel mit gleichen optischen Fokuspunkten (konfokal). Die Daten links und rechts davon zeigen den Fall eines Spiegels M mit kleineren bzw. größeren Fokusabständen als dem des Spiegels.

Die Abmessungen des Gitters  $G_3$  sind in allen Fällen gleich ( $a_G = 91,67 \text{ mm}$ ,  $b_G = 94,00 \text{ mm}$ ,  $f_{\text{opt.}} = 20,80 \text{ mm}$ ), während die Spiegelgeometrien jeweils unterschiedlich sind. Für den Datensatz in der Mitte sind Gitter und Spiegel konfokal ( $f_{\text{opt.}} = \sqrt{b_G^2 - a_G^2} = \sqrt{b_M^2 - a_M^2}$ ). Für den Datensatz links (Abb. 15, Quadrate) ist der optische Fokusabstand des Spiegels kleiner als der des Gitters. Für die Daten auf der rechten Seite (Kreise) ist der optische Fokusabstand des Spiegels größer als der des Gitters. Die Simulation zeigt für alle drei Geometrien einen gut definierten Fokuspunkt  $f_{\text{El.}}$ .

Die drei unteren Kurven (volle Symbole) gelten für eine punktförmige Quelle. Für alle untersuchten Geometrien werden damit Fokusburchmesser unterhalb  $20 \mu\text{m}$  beobachtet, was in der Größenordnung der numerischen Genauigkeit liegt. Die numerischen Werte der Abstände der Elektronenfoki sind ebenfalls in Abb. 15 angegeben. Die drei

oberen Kurven (offene Symbole) wurden für einen Quelldurchmesser von 1 mm berechnet. Der 1 mm große Quellspot führt zu einem Fokusradius von 1,10 mm, 1,17 mm und 1,22 mm für die verschiedenen Geometrien (von links nach rechts). Der Fokusradius für endliche Quelldurchmesser nimmt mit der Entfernung zum Fokuspunkt linear zu.

Eine frühere Untersuchung [26] kam zum Schluss, dass eine nicht konfokale Geometrie von Spiegel und elliptischem Netz die Fokussierung für eine endliche Quellgröße verbessern würde. Die hier mit der Simulation durchgeführten Untersuchungen (siehe auch [27]) stützen diese Behauptung nicht. Abb. 16 zeigt, dass der Fokusradius an der Apertur weitgehend linear vom Quelldurchmesser abhängt.

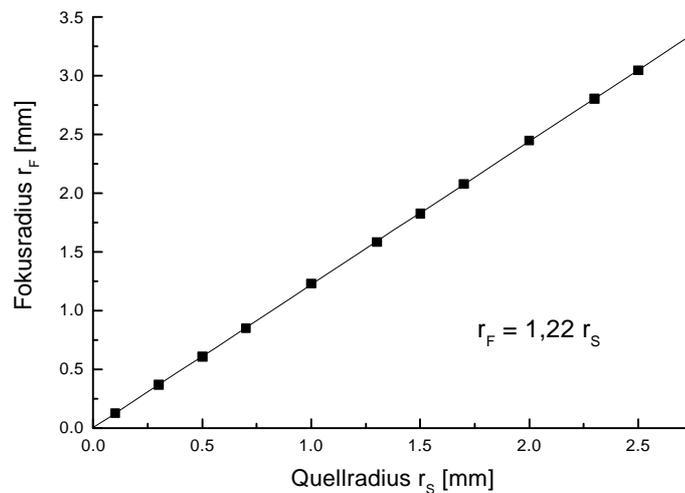


Abb. 16: Fokusradius an der Apertur in Abhängigkeit des Quellradius auf der Probe für die realisierte Analysatorgeometrie des ESA.

Neben der richtigen Positionierung der Probe und der Apertur in den Fokuspunkten ist auch die richtige Ausrichtung der Probennormalen wichtig. Im vorliegenden Fall wurde die Verkippung so gewählt, dass die entlang der Probennormalen emittierten Elektronen mit  $E_p$  den elliptischen Spiegel am Punkt  $\vec{r} = (-a_M, 0, 0)$  passieren. Dazu sind Probennormale und Ellipsoidspiegel um einen Winkel  $\alpha_{\text{Probe}}$  zueinander verkkippt, für den gilt:

$$(28) \quad \alpha_{\text{Probe}} = \arctan\left(\frac{f_{\text{El.}}}{a_M + (a_M - a_G)}\right) = 12,47^\circ.$$

Die Verkippung ist in Abb. 11 zu sehen.

Der sphärische Hochpassfilter wird um einen Winkel  $\alpha_{\text{Hochpass}}$  verkkippt, damit die entlang der Probennormalen emittierten Elektronen die Gitter innerhalb des Akzeptanzbereichs passieren.

Durch entsprechende Positionierung des 2D-Detektors treffen die senkrecht emittierten Elektronen im Mittelpunkt des Detektors auf. Eine Verkippung um  $\alpha_{\text{Detektor}} = 14,6^\circ$  erleichtert die Zuordnung des Auftreffpunktes auf dem Detektor zu den Emissions-

winkeln  $\theta, \phi$  von der Probe. Dies wird in Abb. 17 anhand zweier simulierter Abbildungen der Elektronen von der Probe auf den Detektor gezeigt. In beiden Simulationen wurden Elektronen für jeweils einen festen Polarwinkel  $\theta$  unter Veränderung des Azimutalwinkels vom Probenfokus emittiert und ihr Auftreffpunkt auf dem Detektor berechnet. Dies führt zu weitgehend kreisförmigen Mustern auf dem Schirm. Die Simulationen wurden in  $1^\circ$  Schritten für Polarwinkel  $\theta \leq 43^\circ$  durchgeführt. Der Detektor ist so positioniert, dass die unter  $\theta = \phi = 0^\circ$  emittierten Elektronen auf die Mitte des Detektors abgebildet werden. Die durchgezogene Kreislinie stellt den Umriss des Detektors dar. In der linken Abbildung wurde die Simulation für einen unverkipp-ten Detektor durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Kreise leicht verzerrt sind und außerdem teilweise oberhalb des Detektors abgebildet werden. Bei einer Verkippung des Detektors um  $\alpha_{\text{Detektor}} = 14,6^\circ$  sind die Kreise nahezu unverzerrt.

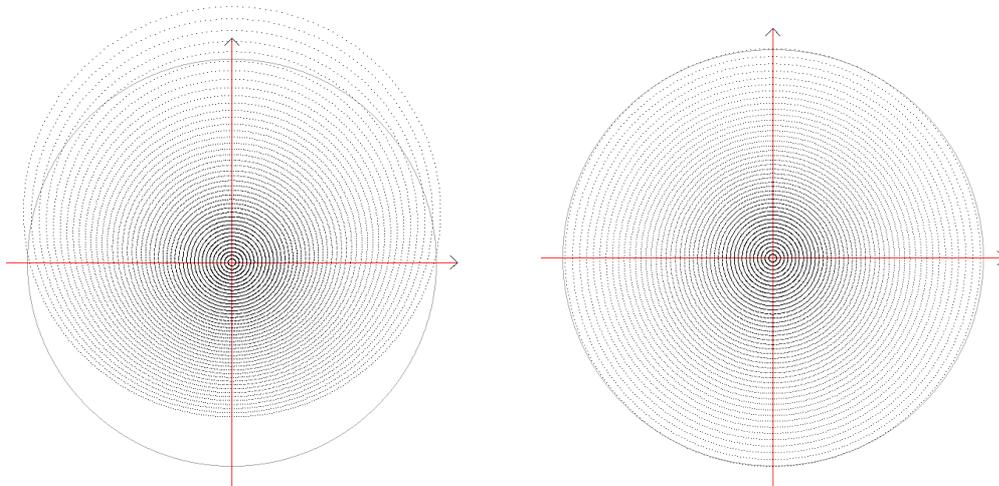


Abb. 17: Form der Winkelverteilungsmuster bei einem nicht gekippten (links) und um  $\alpha_{\text{Detektor}} = 14,6^\circ$  gekippten Detektor (rechts).

### 3.2.5 Entzerrung

In einem weiteren Schritt kann das Simulationsprogramm dazu verwendet werden, die Abbildungsfunktion des Analysators zu bestimmen. Dabei wird die Position auf dem Detektor ( $x_D, y_D$ ) zu den Emissionswinkeln ( $\theta, \phi$ ) in Beziehung gesetzt. Die ellipsoide Form des Tiefpass-Spiegels führt zu einer Verzerrung des Bildes. Die im vorigen Abschnitt beschriebene Verkippung kann diese Verzerrung nur teilweise kompensieren.

Die Abb. 18 (rechts) zeigt die berechneten Positionen der von einer punktförmigen Probe emittierten Photoelektronen auf dem positionsempfindlichen Detektor. Jeder Punkt entspricht wieder einer simulierten Elektronentrajektorie. Die Trajektorien wurden für konstanten polaren Emissionswinkel  $\theta$  beziehungsweise konstanten azimutalen Emissionswinkel  $\phi$  berechnet. Bei Abwesenheit von Verzerrungen sollte dies zu idealen Kreisen bzw. geraden Linien führen. Durch die Verkippung der Detektornormale um  $\alpha_{\text{Detektor}}=14,6^\circ$  relativ zu der Trajektorie für ein unter  $\theta=0^\circ$  und  $\phi=0^\circ$  emittiertes Elektron wird die Verzerrung in erster Ordnung kompensiert. Wie in Abb. 18 (rechts) zu sehen ist, bilden die unter konstantem Winkel  $\theta$  mit unterschied-

lichem Winkel  $\phi$  emittierten Elektronen annähernd perfekte Kreise. Allerdings liegen die Endpunkte der unter fixem Azimutalwinkel  $\phi$  emittierten Elektronen auf dem Detektor auf leicht gekrümmten Linien. Das kann in Abb. 18 besonders gut für  $\phi = 0^\circ$  beobachtet werden. Die Kenntnis der Abbildungsfunktion ermöglicht die vollständige Entzerrung dieser verbleibenden Verzerrungen. Auf die praktische Umsetzung der Entzerrung wird in Abschnitt 4.3.3 eingegangen.

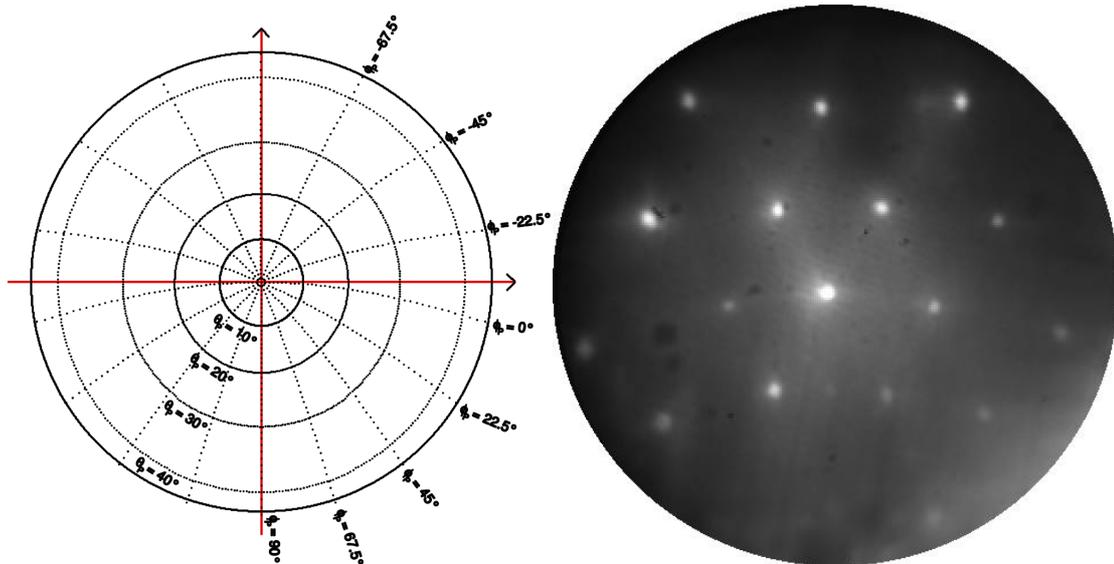


Abb. 18: Die linke Seite zeigt  $I(\theta, \phi)|_{E=\text{konst.}}$  Winkelverteilungsmuster der Photoelektronen. Rechts kann die Verzerrung des Analysators an einem LEED-Muster für eine Primärenergie von 170 eV an einer Si(111):As-1×1 Probe direkt beobachtet werden.

Dass die Verzerrung des Analysators tatsächlich mit der Simulation übereinstimmt, kann im Experiment sehr gut durch die Aufnahme eines LEED-Musters gezeigt werden. Die Punkte des Musters liegen - wie erwartet - auf einer horizontal gekrümmten Linie. In Abb. 53 wird das entzerrte Bild des LEED-Musters gezeigt.

### 3.2.6 Energieauflösung

Der bestimmende Faktor für die Energieauflösung des ESA ist die Pass-Energie des Tiefpasses, die vom Elektroneneinfallswinkel  $\eta$  zum Ellipsoidspiegel abhängt. Die Einfallswinkel  $\eta$  zur Normalen auf das ellipsoide Gitter  $G_3$  sind in Abb. 19 (links) für unterschiedliche polare Emissionswinkel  $\theta$  von der Probe in der Symmetrieebene des Analysators angegeben.

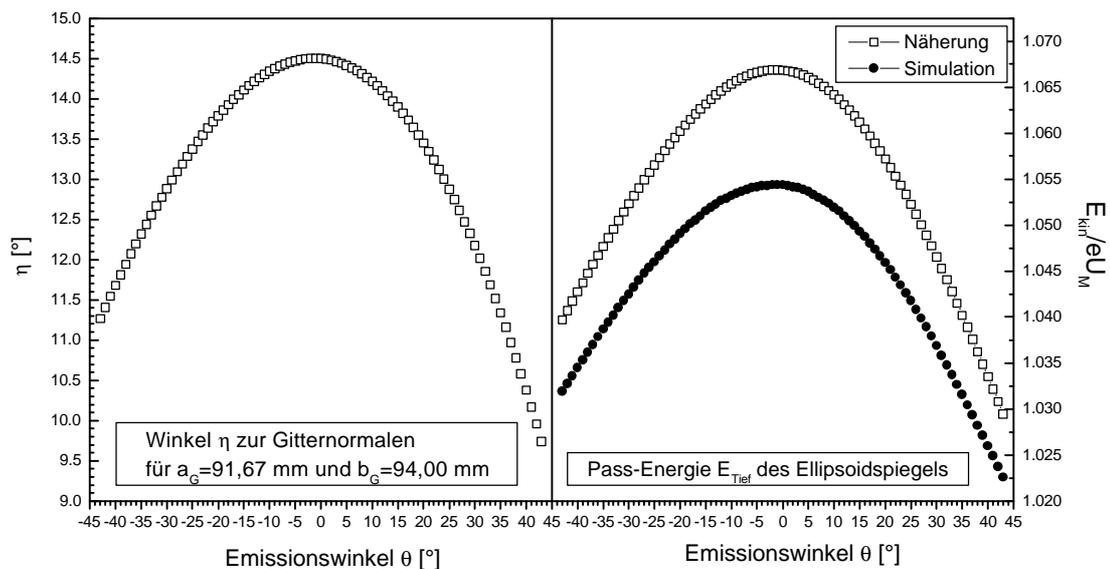


Abb. 19: Auf der linken Seite ist die Abhängigkeit des Einfallswinkel  $\eta$  auf das ellipsoide Netz  $G_3$  vom Emissionswinkel von der Probe dargestellt. Die rechte Seite zeigt die aus der Näherung (18) und einer Simulation berechnete Abschneideenergie des Tiefpasses.

Die rechte Seite der Abb. 19 zeigt die Abhängigkeit der Pass-Energie des Tiefpasses vom Emissionswinkel  $\theta$ , wie sie sich aus der Näherung (18) und aus der Simulation ergibt. Es zeigt sich, dass die Simulation gegenüber der Näherung für alle  $\theta$  etwas geringere Abschneideenergien erwarten lässt. Ein Vergleich zeigt, dass nicht nur die absolute Position der beiden Kurven unterschiedlich ist, sondern auch die Variation der Pass-Energie geringer ist. Damit ist die mögliche Energieauflösung des Analysators geringfügig besser als die Näherung suggeriert. Wegen der geringen Unterschiede zwischen Näherung und Simulation wird im folgenden dennoch der Ausdruck (18) zur Abschätzung der Bandpasseinstellungen verwendet.

### 3.2.7 Winkelauflösung

Mittels Simulation kann der Effekt eines endlichen Quellpunktdurchmessers und des Durchmessers der Apertur auf die Winkelauflösung eingeschätzt werden. Im Idealfall ist der Quelldurchmesser auf der Probe punktförmig. Ein Quelldurchmesser, der diesem Fall sehr nahe kommt ( $\leq 0,1$  mm), kann durch einen am Synchrotron erzeugten Photonenstrahl realisiert werden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Verfügung stehenden Laborquellen hatten allerdings wesentlich größere Quelldurchmesser.

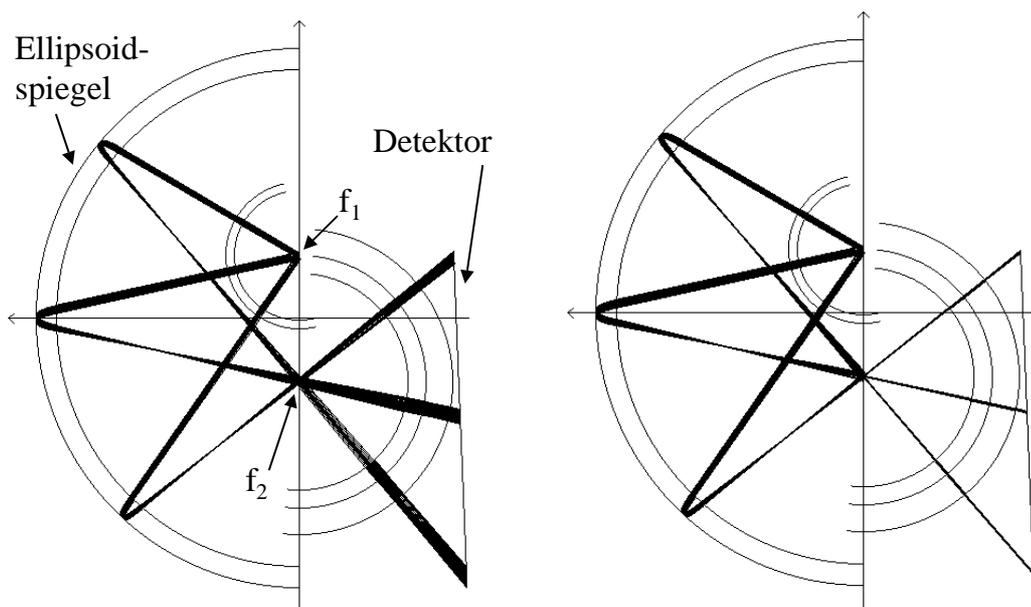


Abb. 20: Simulation der Elektronenbahnen für einen Quellfleck endlicher Größe (3 mm Durchmesser). Auf der linken Seite wird keine Apertur verwendet. In der rechten Abbildung verbessert eine kleine Blende die Winkelauflösung erheblich.

Für die Gasentladungslampe wurde der Durchmesser des Quellpunktes gemessen und auf etwa 3,0 mm bestimmt. Zusätzlich wurde für die Elektronenkanone und die Entladungslampe der Durchmesser des Quellpunktes auf einer mit Phosphor beschichteten Probe (leuchtet ab 10 eV Anregungsenergie) qualitativ optisch abgeschätzt ( $\varnothing_{E-Gun} \geq 5,0$  mm).

Der Einfluß des großen Quellflecks auf die Winkelauflösung kann gut mit der Simulation untersucht werden. Abb. 20 zeigt die aus zwei Simulationen erhaltenen Elektronentrajektorien in der durch die große Halbachse des Ellipsoidspiegels verlaufenden Ebene für drei Emissionswinkel  $\theta$  ( $0^\circ$  und  $\pm 43^\circ$ ) von der Probe. Für beide Simulationen wurde der Quelldurchmesser entsprechend dem der Gasentladungslampe gewählt (3 mm). Die auf der linken Seite der Abb. 20 gezeigte Simulation wurde ohne eine Apertur am Fokuspunkt  $f_2$  gerechnet. Die unter einem festgelegten Winkel  $\theta$  emittierten Elektronen treffen in diesem Fall in einem breiten Bereich des Detektors auf. Eine Trennung des Signals von Elektronen, die mit unterschiedlichen Emissionswinkeln  $\theta_1$  und  $\theta_2$  von der Probe emittiert werden, ist erst dann möglich, wenn sich die Winkel um mehr als  $5^\circ$  unterscheiden.

Die auf der rechten Seite der Abb. 20 gezeigte Simulation wurde mit einer kleinen Apertur ( $\varnothing = 1$  mm) durchgeführt. Es ist direkt erkennbar, dass die Winkelauflösung - unter Vernachlässigung anderer einschränkender Effekte, die durch die Simulation nicht erfasst werden- durch die Apertur erheblich verbessert wird. Allerdings wird das detektierte Signal dabei stark herabgesetzt. Durch die gezeigten Simulationen ist bekannt, dass ein Quellfleck mit Radius  $r_s$  an der Apertur auf einen Bereich mit Radius  $r_F = 1,2r_s$  abgebildet wird. Für die in der gezeigten Simulation verwendete Blende mit  $r_A = 1$  mm bedeutet dies, dass nur etwa 8 % der Elektronen die Apertur passieren

können. Für einen großen Quellfleck kann also durch eine Apertur eine bessere Winkelauflösung mit dem Nachteil längerer Messzeiten erreicht werden.

### 3.3 Realisierung des ESA

#### 3.3.1 Geometrie- und Betriebsparameter

Um das Ziel hoher Energie- und Winkelauflösung zu erreichen, ist es wichtig, elektrische und magnetische Streufelder innerhalb des Analysators zu vermeiden. Die Analysatorkomponenten wurden nach Möglichkeit aus hochreinem Aluminium (AlMg3 und AlMgSi1,5) hergestellt. Aluminium ist unmagnetisch, hat hervorragende Vakuumeigenschaften und ist einfach zu bearbeiten. Ein wesentlicher Nachteil ist der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient von Aluminium, der etwa fünfmal höher als der von Stahl ist. Dies führt aber zu keinen Problemen, sofern das gesamte Instrument aus dem gleichen Material hergestellt wird. Alle wichtigen Komponenten wie der ellipsoide Spiegel, seine Halterung, die Apertur und die Halterungen der Gitter und des Detektors sind deshalb aus Aluminium hergestellt. Sie werden von unmagnetischen Edelstahlbolzen und Schrauben gehalten.

Bauteil	Abmessungen [mm]	Typ. Spannung [V]
Vorretardierung G <sub>1</sub>	r <sub>1</sub> = 24,5	Probenspannung um Austrittsarbeit korrigiert.
Vorretardierung G <sub>2</sub>	r <sub>2</sub> = 28,0	Masse
Ellipsoides Netz G <sub>3</sub>	a <sub>G</sub> = c <sub>G</sub> = 91,67 b <sub>G</sub> = 94,0	Masse / geerdet
Ellipsoidspiegel M	a <sub>M</sub> = c <sub>M</sub> = 99,3 b <sub>M</sub> = 102,0	U <sub>M</sub> = -10 V
Blendendurchmesser (wahlweise)	5,5; 3,5; 1,5 oder 0,5	Masse
Inneres Hochpassgitter G <sub>4</sub>	r <sub>4</sub> = 41,0	Masse
Mittleres Hochpassgitter G <sub>5</sub>	r <sub>5</sub> = 47,97	Gegenspannung U <sub>5</sub> = -(9,5-10,1) V
Äußeres Hochpassgitter G <sub>6</sub>	r <sub>6</sub> = 57,8	Masse
Planes Gitter G <sub>7</sub> vor MCP	∅ = 120,0	Masse
Vorderseite MCP	∅ = 120,0	+200 V
Rückseite MCP	„	+1200 V
Phosphorschirm	„	+4200 V

Tabelle 1: Aufstellung der wichtigsten Abmessungen und Parameter der Analysatorkomponenten.

Zur elektrischen Isolation werden Kapton-Folien und Vespel-Unterlegscheiben verwendet. Alle Materialien, die dem Strahl der Photoelektronen ausgesetzt sind, werden zur Verminderung der Sekundärelektronenemission und zwecks Homogenisierung der Austrittsarbeit mit Graphit beschichtet [30].

### 3.3.2 Netze

Die sphärischen und elipsoiden Netze ( $G_{1-7}$ ) wurden aus kommerziell erhältlichen Molybdännetzen gefertigt, die auch in konventionellen LEED-Instrumenten der Fa. OMICRON Verwendung finden. Sie haben eine Maschenweite von 300  $\mu\text{m}$  und einen Drahtdurchmesser von 30  $\mu\text{m}$ . Damit ergibt sich für ein einzelnes Netz eine Transmission von 81 % und die Kombination der sieben verwendeten Gitter (von denen  $G_3$  zweifach passiert wird) eine Gesamttransmission von  $(0,81)^5 = 18 \%$ . Für die Produktion der sphärischen Netze wurde eine kommerziell bewährte Methode (Fa. OMICRON) angewandt. Die Molybdännetze wurden dabei zunächst durch entsprechend gefertigte Formen in ihre sphärische bzw. ellipsoide Form gebracht. Danach wurden die Ränder der Gitter spannungsfrei zwischen zwei vorgeformten Aluminium-Scheiben in ihrer Form fixiert. Das führt zu einer sehr exakten und stabilen Struktur, die die Handhabung bei der Montage und wiederholtes Ausheizen ohne Probleme verkraftet. Nach der Formung erfolgte eine zusätzliche Beschichtung der Netze mit Gold. Das soll einerseits die Kreuzungspunkte der Maschen fixieren und führt außerdem zu einer Oberfläche mit einheitlicher Austrittsarbeit.

### 3.3.3 Einfluß elektrischer und magnetischer Felder

Neben der Vermeidung von elektrischen und magnetischen Feldern innerhalb des Analysators, ist auch die Abschirmung vor von außen anliegenden Feldern eine wesentliche Voraussetzung für den erfolgreichen Betrieb des Analysators. Die Abschirmung gegen äußere elektrische Felder (etwa durch Spannungszuleitungen) ist durch eine metallische Ummantelung leicht zu realisieren. Unter Berücksichtigung eines ausreichenden Pumpquerschnitts wurde der Analysator daher möglichst vollständig durch Aluminiumbleche gegen Streufelder abgeschirmt.

Zu vermeiden sind auch isolierende Flächen, die sich unter Elektroneneinfall elektrostatisch aufladen können. Daher wurde insbesondere bei den Kapton-Isolierungen darauf geachtet, dass sie nicht in direkter Sichtlinie der Elektronen liegen. Auch oxidierte Stellen führen zu Aufladungseffekten. Die Beschichtung aller Elemente mit Graphit und auch die Vergoldung der Netze soll derartige Effekte minimieren.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Abschirmung der Analysatorkammer gegen das Erdmagnetfeld. Ohne diese Abschirmung ist bei den großen durch die niederenergetischen Elektronen zurückgelegten Strecken ( $\sim 300 \text{ mm}$ ) eine winkelaufgelöste Messung unmöglich. Aus diesem Grund ist die Analysatorkammer vollständig aus  $\mu$ -Metall gefertigt.

Im folgenden wird der Einfluß schwacher elektrostatischer und magnetischer Restfelder auf die Flugbahn der Elektronen abgeschätzt. Unter der Annahme, dass das elektrostatische Restfeld  $E_{\perp}$  für die gesamte Flugstrecke  $s_F$  senkrecht zur Flugbahn des Elektrons der Energie  $E_P$  angreift, kann die Ablenkung  $s_E$  zu

$$(29) \quad s_E = \frac{eE_{\perp}s_F^2}{4E_P}$$

abgeschätzt werden. Damit ist die Ablenkung des Elektrons umgekehrt proportional zur Pass-Energie  $E_P$  des Elektrons.

Für magnetische Restfelder kann der Einfluß wiederum unter der Annahme einer permanent senkrecht zur Flugbahn wirkenden Kraft durch das Feld abgeschätzt werden:

$$(30) \quad s_M = \frac{1}{2} \frac{eBs_F^2}{\sqrt{2E_P m}}$$

Dabei ist  $B$  die magnetische Feldstärke und  $s_M$  der Betrag der abgelenkten Strecke im Magnetfeld. In diesem Fall ist die Ablenkung umgekehrt proportional zur Wurzel der Pass-Energie  $E_P$ . Ist die Anforderung, dass die Elektronen auf der gesamten Flugbahn maximal 2,5 mm von ihrer ursprünglichen Flugbahn abgelenkt werden dürfen, kann das maximal tolerierbare Restmagnetfeld abgeschätzt werden. Die Ablenkung von 2,5 mm entspricht für eine Flugbahn von 300 mm einer noch tolerierbaren Änderung des Detektionswinkels von  $0,5^\circ$ . Für eine typische Pass-Energie von 10 eV sind Feldstärken von  $B = 0,6 \mu\text{T}$  (zum Vergleich: Erdmagnetfeld  $B \approx 40 \mu\text{T}$ ) auf der gesamten Flugbahn unkritisch. Für kleine magnetische Bereiche (Feldabfall mit  $1/r$ ) mit statistischer Ausrichtung sind auch größere Feldstärken noch ohne wesentlichen Einfluß auf die Analysatorauflösung.

Da beim Bau des ESA nicht völlig auf Bauteile mit magnetischen Anteilen (z.B. Schrauben aus Edelstahl) verzichtet werden konnte, wurden diese auf ihr Feld überprüft und erst nach erfolgreicher Entmagnetisierung unter  $0,3 \mu\text{T}$  verwendet. Auch der Durchgriff des Erdmagnetfelds in die Analysatorkammer lag unter  $0,3 \mu\text{T}$ . Die Abschätzungen zeigen, dass der Einfluß von Störfeldern durch den Betrieb des Analysators bei höheren Pass-Energien vermindert werden kann. Dies gilt in besonderem Maße für den Einfluß elektrostatischer Restfelder. Die Tatsache, dass dagegen die Energieauflösung des Tiefpasses für niedrige Pass-Energien  $E_P$  verbessert wird macht klar, dass ein Kompromiss für die optimale Einstellung notwendig ist.

### 3.3.4 Elektronik

Der richtigen Einstellung der Analysatorspannungen kommt besondere Bedeutung zu. Da keinerlei Erfahrungswerte für den Betrieb des Analysators vorlagen, wurde für die Testphase eine große Flexibilität gewünscht. Gleichzeitig sollten die angelegten Spannungen möglichst wenig anfällig gegen Spannungsdrift sein. Zu diesem Zweck wurden die Spannungen von Tief- und Hochpass durch einen Spannungsteiler von einer Basisspannung ausgehend eingestellt (siehe Abb. 21).

Nach dem Aufbau der Schaltung wurden die Spannungen mit einem Oszilloskop auf kurzzeitige sowie mit einem Multimeter auf langfristige Spannungsänderungen überprüft. Die Fehler lagen mit weniger als 5 mV mehr als eine Größenordnung unter der bestmöglichen Energieauflösung. Der Einfluß von Spannungsschwankungen auf die Energieauflösung ist also vernachlässigbar.

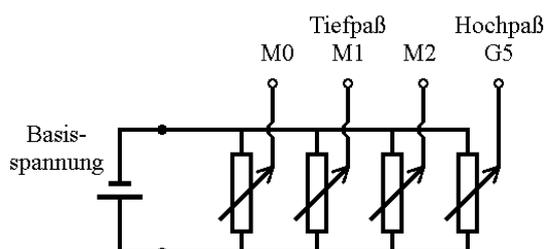


Abb. 21: Schaltung zur Einstellung der Bandpass-Spannungen.

### 3.3.5 Bildgebender Detektor

Die Elektronen, die den Bandpass durchlaufen können, müssen für einen orts-aufgelösten Nachweis noch verstärkt werden. Diese Aufgabe übernimmt im ESA eine planare Mikrokanalplatte (engl.: Micro Channel Plate, MCP). Durch Anlegen einer hohen Spannung zwischen Vorder- und Rückseite des MCP's werden die einfallenden Elektronen in den dünnen Kanälen der Platte beschleunigt und lösen ein Vielzahl von Sekundärelektronen aus. Damit die Elektronen bereits beim Einfall eine optimale Erzeugungsrate für Sekundärelektronen haben, werden sie von der Pass-Energie auf mehrere 100 eV nachbeschleunigt. Dafür wird eine positive Spannung an die Vorderseite des MCP angelegt. Ein geerdetes planares Netz  $G_7$  vor dem MCP stellt sicher, dass das Beschleunigungsfeld homogen ist und das starke Feld nicht in die feldfreie Driftstrecke durchgreift.

Nach der Verstärkung durch das MCP werden die Elektronen durch eine weitere Potentialdifferenz von mehreren Kilovolt auf einen Leuchtschirm (Phosphor) beschleunigt. Die Leuchtintensität des Phosphorschirms ist dem Elektronenstrom proportional. Eine umfassende Darstellung zur Herstellung und Funktion von MCPs enthält [31].

Die Hochspannungen für die MCP-Verstärkung sind direkt strombegrenzt und der Phosphorschirm hat zur Strombegrenzung einen hohen Widerstand in der Anschlussleitung. Dadurch wird die maximal umgesetzte Leistung begrenzt und das MCP vor einer Beschädigung geschützt. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Kenngrößen des Detektors zusammengefasst.

Ø aktiver Bereich	120,0 mm	Verhältnis offene Fläche	50 %
Plattendicke	1,02 mm	Min. Elektronenverst.	$4 \cdot 10^3 @ 1 \text{ KV}$
Kanal-Ø	25 µm	Mittlere Elektronenverst.	$1,7 \cdot 10^4 @ 1 \text{ KV}$
Abstand M-M	32 µm	Biasstrom	350 µA @ 1 KV
Kanalneigungswinkel	8°	Max. Dunkelrauschen	$5 \cdot 10^{-12} \text{ A @ 1 KV}$
Phosphor	P20	Nachleuchtdauer	~5 ms

Tabelle 2: Wichtige Leistungsdaten des im ESA als Detektor verwendeten MCPs mit Phosphorschirm [32] (Modell: 6120-01 PS Galileo Corp.).

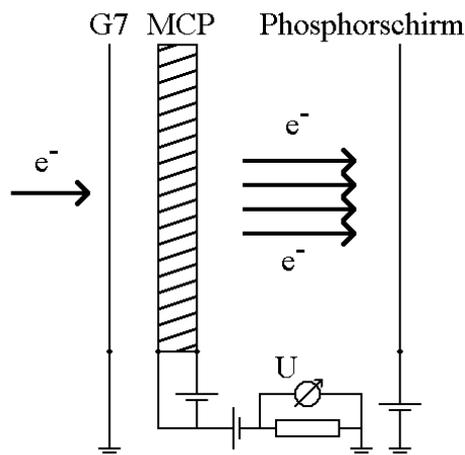


Abb. 22: Schaltung für winkelintegrierte Messungen

Die in Abb. 22 dargestellte Schaltung der Detektorspannungen erlaubt eine direkte Messung des winkelintegrierten Stroms der detektierten Elektronen. Der auf den Phosphorschirm fließende Elektronenstrom ist dem primären Elektronenstrom proportional. Prinzipiell kann der Strom auf den Phosphorschirm als Signal gemessen werden. Es zeigt sich aber, dass der im Experiment gemessene Strom hohen statistischen Schwankungen unterliegt. Als wesentliche Ursache konnten geringe zeitliche Änderungen des Widerstandes des Phosphorschirmes gegen Erde ermittelt werden.

Der vom MCP auf den Phosphorschirm fließende Strom wird in der verwendeten Schaltung durch eine extern geerdete potentialfreie Spannungsquelle nachgeliefert. Da das MCP auf einer wesentlich niedrigeren Spannung als der Phosphorschirm liegt, sind auch die Stromschwankungen durch Widerstandsänderungen gegen Erde geringer. Die Messung dieses Stroms ist daher als Signal besser geeignet. Die Strommessung wird mit einem Spannungsteiler auf eine Spannungsmessung zurückgeführt. Das verwendete empfindliche Messgerät wird mit dieser Schaltung vor einer versehentlichen Zerstörung durch Hochspannungen geschützt.

In der folgenden Tabelle soll abgeschätzt werden, mit welchem Strom an Photoelektronen für typische Analysatoreinstellungen zu rechnen ist. Die Abschätzung zeigt, dass der Photoelektronenstrom für typische Analysator-Einstellungen etwa um den Faktor 2000 höher als der maximale Dunkelstrom des MCPs ist. Die Größenordnung des Stroms auf dem Phosphorschirm konnte auch experimentell bestätigt werden.

Typischer Photostrom der Gasentladungslampe (He-I-Linie)	20 nA
Verhältnis des Akzeptanzbereiches (für $\theta = \pm 43^\circ$ ) zum Emissionshalbraum über der Probe	$\sim 1/4$
Gesamttransmission der Gitter ( $\sim 18\%$ )	$\sim 1/5$
Verlust durch Blende ( $\varnothing=1,5$ mm) bei Quellfleck von 3 mm $\varnothing$	$\sim 1/4$
Anteil der Elektronen mit Pass-Energie $E_p$ bei Energieauflösung $\Delta E=100$ meV und integralem Energiebereich von 20 eV	$\sim 1/200$
Flächenöffnung MCP (50 %)	$\sim 1/2$
Mittlere Verstärkung MCP @ 1 KV	$\sim 1,7 \cdot 10^4$
Abgeschätzter Strom auf Phosphorschirm	$\approx 10$ nA

Tabelle 3: Abschätzung des Stroms auf den Phosphorschirm für einen typischen Photoelektronenstrom von einer Probe für Anregung mit der Gasentladungslampe (He-I-Linie).

### 3.3.6 Bildaufnahme mit der CCD-Kamera

Die im vorherigen Kapitel besprochene Strommessung des winkelintegrierten Signals ist gut dafür geeignet, sich in kurzer Zeit einen Überblick über das Emissionsspektrum einer Probe zu verschaffen. Damit kann beispielsweise der Erfolg einer Probenpräparation eingeschätzt oder der zu verwendende Messbereich festgelegt werden. Eine weitere Anwendung ist die Bestimmung der Fermi-Kante.

Für Messungen mit guter Statistik und insbesondere für winkelaufgelöste Messungen ist jedoch die Aufnahme der Intensität mit einer CCD-Kamera notwendig. Der Phosphorschirm wird dabei durch ein Fenster mit einem Objektiv auf den  $24 \times 24$  mm großen CCD-Chip (CCD, engl.: Charge Coupled Device) einer Kamera [33] außerhalb der Vakuumkammer abgebildet. Der Chip sammelt während der Belichtung Ladungen an, die durch die einfallenden Photonen aus dem Valenzband angeregt werden (innerer Photoeffekt). Die der Lichtintensität proportionale Ladungsmenge wird ausgelesen und für jeden der  $512 \times 512$  Bildpunkte mit 16 bit Dynamik digitalisiert. Ausgehend von dem einer Zählrate  $n$  entsprechenden Intensitätswert kann bei voller Ausleuchtung ( $n = 65000$ ) der relative statistische Fehler etwa auf 0,4 % abgeschätzt werden.

In der Praxis sind auch Aufnahmen mit geringerer Auflösung als  $512 \times 512$  Bildpunkten akzeptabel. In diesem Fall kann die Intensität mehrerer Bildpunkte simultan ausgelesen werden (Binning). Die Herabsetzung der Auflösung auf  $256 \times 256$  Bildpunkte ( $2 \times 2$  Binning) hat keinen begrenzenden Einfluß auf die mit dem ESA mögliche Winkelauflösung. Dadurch beanspruchen die Bilder nur  $1/4$  der Speicherkapazität und sind schneller zu bearbeiten. Das Binning verkürzt zudem die Belichtungs- und Auslesezeit des CCD-Chips. Bei gleicher Belichtungszeit wird das Signal/Rauschverhältnis verbessert.

Der CCD-Chip wird durch ein Peltier-Element auf  $-20\text{ °C}$  gekühlt, um die Dunkelzählrate der Kamera herabzusetzen. Bei der verwendeten Kamera dominiert in diesem Fall für Aufnahmezeiten unter 5 Minuten das Ausleserauschen. Die möglichen Belichtungszeiten können von 1/10 Sekunde bis zu mehreren Minuten gewählt werden.

### 3.4 Vakuumsystem

Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Festkörperoberflächen stellen besondere Anforderungen an die Präparation und die Sauberkeit der Probe. Die erfolgreiche Durchführung von Messungen erfordert im allgemeinen die Durchführung der Experimente im Ultrahochvakuum (UHV;  $p \leq 10^{-9}$  mbar). Einerseits wird damit die Streuung von Elektronen an Restgasmolekülen vermieden. Wesentlich wichtiger ist aber, dass die Kontamination der Probe durch das Restgas verzögert wird.

Der Betrieb des ESA erfolgt aus diesem Grund in einer UHV-Anlage. Es handelt sich um ein speziell angefertigtes 3-Kammer UHV-System, das aus Schleusen-, Präparations- und Analysekommer besteht. Das System ist mit verschiedenen Pumpsystemen ausgestattet (siehe Pumpschema in Abb. 25).

#### 3.4.1 Analysatorkammer

Der ESA befindet sich in einer zur Abschirmung des Erdmagnetfeldes aus  $\mu$ -Metall gefertigten Analysatorkammer (siehe Abb. 23, links). Der Analysator wird auf der großen Basisplatte der Kammer befestigt und kann auf dieser von unten in das UHV-System eingesetzt werden. Als Anregungsquellen sind in der horizontalen Ebene des Probenfokus eine Gasentladungslampe (siehe Abb. 23 und Abb. 24 (A) ) und eine Elektronenkanone (B) montiert. Durch einen der beiden für die Anregungsquellen verwendeten Flansch kann alternativ auch Synchrotronstrahlung eingekoppelt werden. Die Positionierung der Probe am Fokuspunkt erfolgt mit einem Manipulator (C), der an der Präparationskammer befestigt ist und in die Analysekommer gefahren wird. Mehrere Sichtfenster erleichtern die optische Positionierung der Probe. Ein großes Sichtfenster (D) ermöglicht die Beobachtung des Phosphorschirms des Analysators von außen. Intensitätsaufnahmen des Detektorschirms erfolgen im allgemeinen mit der vor dem Sichtfenster montierten CCD-Kamera. Die Analysatorkammer kann durch ein großes Plattenventil von der Präparationskammer getrennt werden.

#### 3.4.2 Präparationskammer

Alle wesentliche Schritte zur Behandlung der Probe im Vakuum werden in der Präparationskammer durchgeführt. Durch die mit dem Plattenventil mögliche Separation der Hauptkammern wird eine Kontamination des Analysators mit den bei der Behandlung der Proben desorbierten Teilchen vermieden.

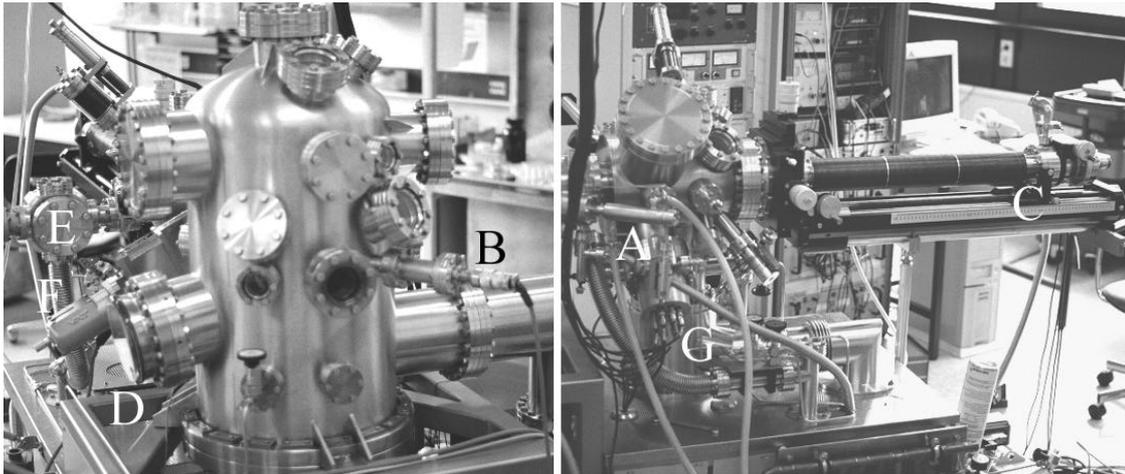


Abb. 23: Analysator- (links) und Präparationskammer (rechts): Gasentladungslampe (A), Elektronenkanone (B), Manipulator für Probenpositionierung (C), Fenster zur Beobachtung Phosphorschirm mit CCD-Kamera (D), Schleuse (E), Handventil zwischen Analysator- und Präparationskammer (F), LEED (G)

Die Proben können in der Präparationskammer durch Direktstromheizung gereinigt werden. Dafür wird ein Strom von einigen Ampere direkt durch die Probe geführt. Mit einem angepassten Probenhalter ist auch ein indirektes Heizen der Proben möglich. Die Probentemperatur kann von außen durch die Beobachtung mit einem Pyrometer bestimmt werden. Dazu ist ein Flansch der Präparationskammer mit einem Quarzglasfenster versehen, das sich durch einen großen spektralen Transmissionsbereich auszeichnet. Eine evakuierbare Gaszuleitung mit Leckventil erlaubt es, definierte Dosen verschiedener Gase in die Kammer zu leiten.

Eine Sputterkanone, bietet neben dem Heizen, eine weitere Möglichkeit Proben zu reinigen. Für ihren Betrieb wird in der Präparationskammer der Partialdruck eines Edelgases (i.a. Argon) auf  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  mbar eingestellt. Durch einen Elektronenstrom innerhalb der Sputterkanone werden die Gasatome ionisiert und durch ein elektrisches Feld mit einer Energie von 500 – 2000 eV auf die Probe beschleunigt. Durch jedes auf die Oberfläche auftreffende Ion wird in etwa ein Atom der Oberfläche abgetragen. Durch diesen Beschuss wird die Oberflächenperiodizität gestört. Daher müssen die Proben nach dem Ionenbeschuss getempert werden. Für ein optimales Ergebnis sind dabei mehrere Präparationszyklen zu durchlaufen, in denen jeweils gesputtert und getempert wird. Die Sputterkanone wurde in der vorliegenden Arbeit zur Präparation der metallischen Proben (Au, Ag, Cu und Ta) verwendet.

Dünne Adsorbatschichten von Natrium und Arsen können mit Verdampfern erzeugt werden. Beim Natriumverdampfer handelt es sich um einen auf einer Stromdurchführung montierten SAES-Getter [34]. Die Verdampfungsrate wird dabei mit einem Strom geregelt, der durch die Verdampferhülle fließt. Die Schichtdicke des Natrium kann mit einer an der Präparationskammer montierten niederenergetischen Elektronenkanone über eine relative Austrittsarbeitmessung bestimmt werden (sogenannte Diodenmethode [25]). Der Arsenverdampfer wurde durch einen geheizten

Indium-Arsenid Kristall realisiert. Der Erfolg der Präparationsschritte kann in der Präparationskammer mit einem konventionellen LEED-System (G) beurteilt werden.

### 3.4.3 Vakuumsystem und Manipulation der Proben

Die Proben werden über eine separat gepumpte Schleusenkammer in das UHV-System transferiert, ohne das Vakuum der beiden Hauptkammern dauerhaft zu verschlechtern.

Die Proben sind dazu auf speziellen Probenplatten (Fa. OMICRON) aus Tantal oder Molybdän befestigt. Diese Befestigung erfolgt alternativ durch Tantalclammern oder mit Silberleitkleber. Für die Möglichkeit des direkten Heizens der Proben findet eine spezielle Probenplatte Verwendung.

Von der Schleusenkammer werden die auf der Probenplatte befestigten Proben mit einem Transferstab auf eine Halterung am Kopf des Manipulators (C) übergeben. Der Platz für die Probe an der Messposition ist begrenzt. Aus diesem Grunde wurde eine an die verwendete Probenplatte angepasste Probenhalterung mit geringem Platzbedarf konstruiert. Diese Halterung ist mit den für direktes und indirektes Heizen notwendigen elektrischen Anschlüssen ausgestattet.

Durch die vakuumkompatible Ausführung aus sauerstofffreiem Kupfer (OFHC) ist die Halterung bereits für die Option einer späteren Kühlung der Proben vorbereitet. Ein an der Vorderseite des Manipulators montiertes und leitend mit der Probe verbundenes polykristallines Tantalblech ermöglicht die Bestimmung der Fermi-Kante mittels UPS.

Um die Apparatur nach einer Belüftung in vertretbarer Zeit wieder in den UHV-Bereich abzupumpen, muss das Vakuumsystem zur beschleunigten Desorption von Restgasen ausgeheizt werden. Dazu wird die Apparatur mit wärmeisolierenden Paneelen eingekapselt und mit Heizlüftern homogen erwärmt. Mit der montierten Heizleistung von etwas 6 KW ist ein Ausheizen bei maximal  $T = 130 \text{ °C}$  möglich. Ein Ausheizen bei höheren Temperaturen darf wegen der verwendeten Plattenventile ( $T < 150 \text{ °C}$ ) und der Verwendung von Kapton nicht durchgeführt werden. Der mit diesem Vorgehen routinemäßig erzielte Basisdruck nach einer Ausheizdauer von zwei Tagen liegt unterhalb  $3 \cdot 10^{-11}$  mbar.

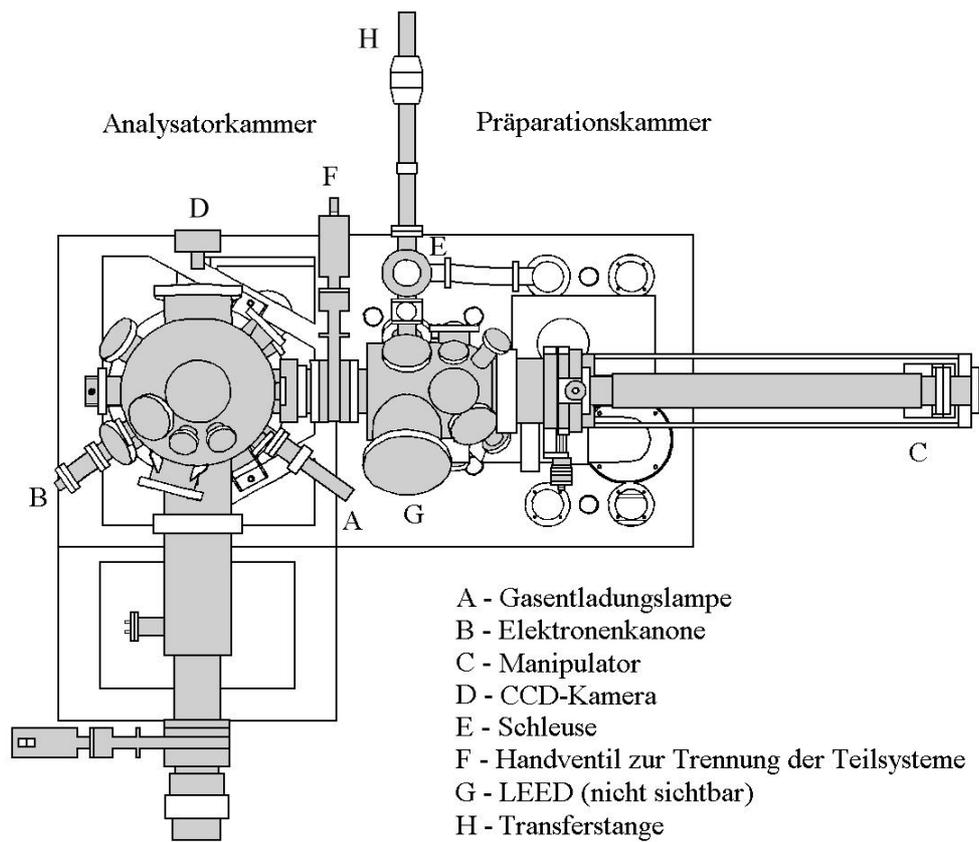


Abb. 24: Skizze der UHV-Anlage in Aufsicht.

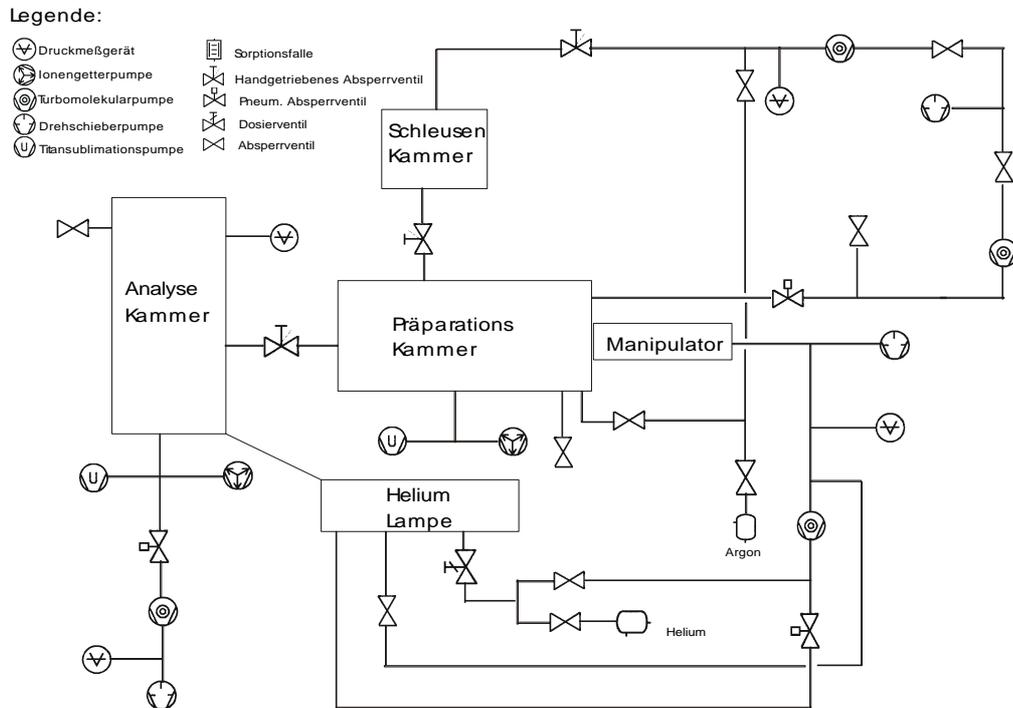


Abb. 25: Vakuum- und Pumpschema des UHV-Systems mit Ventilen.

## 4 Software zur Datenerfassung und Auswertung

### 4.1 Datenerfassung und Verarbeitung für den Ellipsoidspiegel-Analysator unter LabVIEW

Die eigene Realisierung des ESA Konzeptes und die großen Unterschiede zu konventionellen Spektrometern hat zur Konsequenz, dass zum Betrieb des Spektrometers keine kommerzielle Software verwendet oder angepasst werden konnte. Die weitgehend automatische Steuerung der Datenaufnahme des Experimentes ist aber eine wesentliche Grundlage für reproduzierbare und gut dokumentierte Messungen.

Um einen zuverlässigen und effektiven Betrieb des Analysators zu ermöglichen, war es daher erforderlich, eigens eine Software zur automatischen Datenerfassung zu entwickeln. Zur Umsetzung wurde die Software LabVIEW [35,36] ausgewählt. Durch den damit realisierbaren modularen Aufbau ließ sich das Programm leicht dem jeweiligen Stand des Projekts und den Erfahrungen anpassen. Die Steuerung der Geräte (insbesondere der Spannungsversorgungen) wird von der Software über eine GPIB-Schnittstellenkarte (engl.: General Purpose Interface Bus, GPIB) [37] des Rechners vorgenommen. Die Software ermöglicht die Integration bereits vorhandener GPIB kompatibler Geräte, was diese Lösung zusätzlich kostengünstig macht.

LabVIEW ist eine Programmentwicklungsanwendung, die in ihren Möglichkeiten mit C oder Pascal vergleichbar ist. Jedoch unterscheidet sich LabVIEW in einem wichtigen Punkt von diesen Anwendungen. Während bei anderen Systemen textbasierte Sprachen zur Programmierung eingesetzt werden, wird in LabVIEW die graphische Programmiersprache G verwendet, um Programme in Blockdiagrammform zu erstellen.

Mit LabVIEW geschriebene Programme werden als „Virtuelle Instrumente“ (VI) bezeichnet, da das Erscheinungsbild der Benutzeroberflächen denen echter Instrumente nachempfunden wird. Ein VI ist in der Lage, ein anderes VI aufzurufen und Parameter an dieses zu übergeben. Das VI, das die Parameter als Eingabe akzeptiert, wird auch als „Unterinstrument“ (Sub-VI) bezeichnet.

Die Funktion und Anwendung der Datenerfassungssoftware wird im folgenden beschrieben.

Die Software ermöglicht es, alle wesentlichen Parameter zum Betrieb des Analysators über einen Rechner zu konfigurieren. Dies umfasst insbesondere:

- die Einstellung der Niedervolt-Basisspannungen der elektronenoptischen Komponenten,
- das Auslesen und Abspeichern der Intensitätsverteilungsmuster mit einer CCD-Kamera,
- die Protokollierung aller angelegten Spannungen zur Dokumentation und Auswertung.

Bei der Erstellung der VIs wurde großer Wert auf einen modularen Aufbau gelegt. Nur temporär verwendete VIs (z.B. für Eingabedialoge oder Spektrenanzeige) können so nach ihrer Verwendung wieder ausgeblendet werden. Dies hält die Menge der gleich-

zeitig auf dem Bildschirm dargestellten Informationen in Grenzen und erhöht die Übersichtlichkeit.

Beim Start des Datenerfassungsprogramms kann zunächst der Spannungsbereich für die Analysatorspannungen gewählt werden (siehe Abb. 26, links). Diese Auswahl ist notwendig, um die Digital/Analog-Wandler der Spannungsquellen im richtigen Spannungsbereich zu betreiben. In der 100 V-Bereichseinstellung (Kanal A & B) lassen sich Spannungsschritte von minimal 25 mV mit einer Genauigkeit einstellen, die besser als 5 mV ist. Weiterhin wird im gleichen VI der Energiebereich zum Betrieb der Elektronenkanone eingestellt. Nach der Bestätigung der Eingaben wird dieses VI wieder ausgeblendet.

Im anschließend erscheinenden VI (siehe Abb. 26, rechts) lassen sich dann die wichtigsten Parameter zum Betrieb des ESA einstellen.

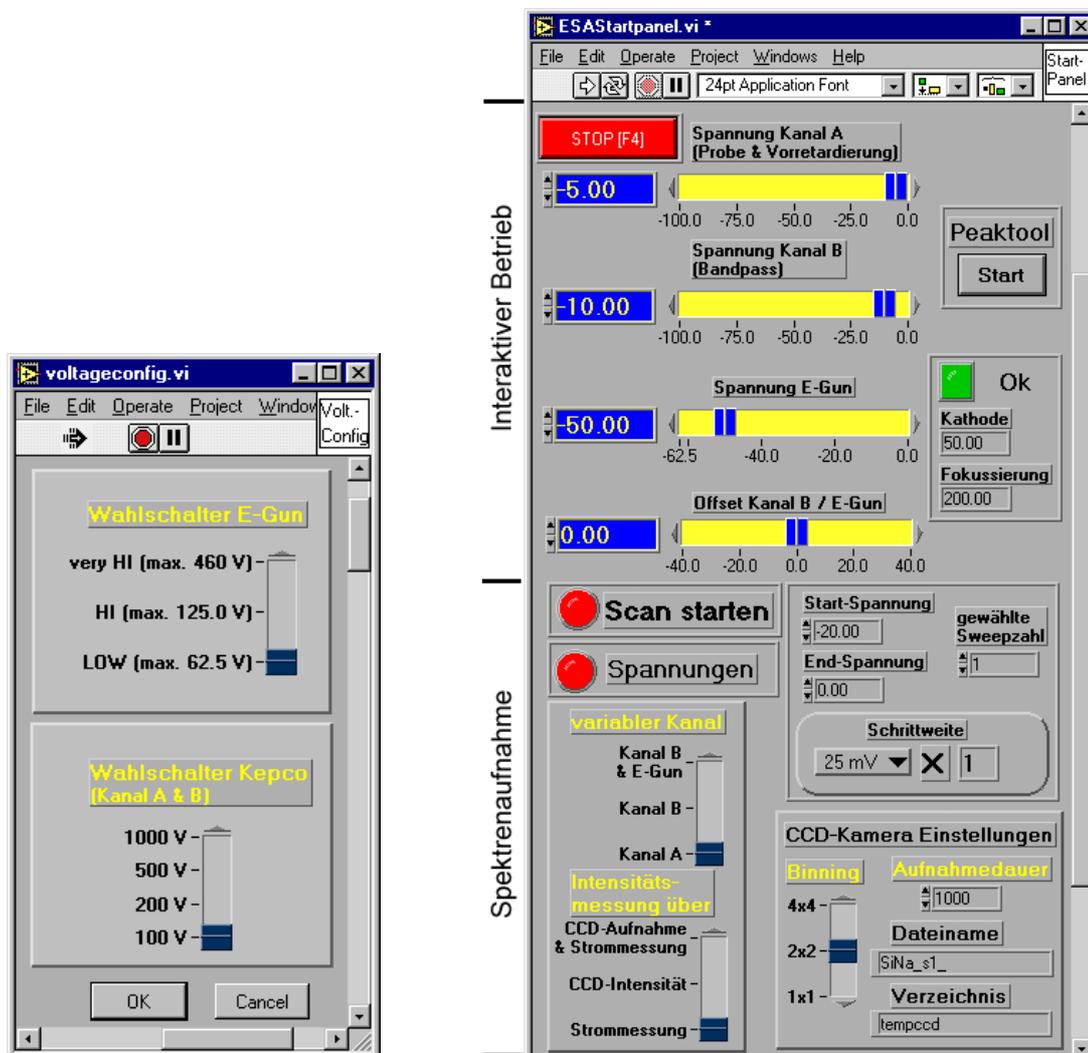


Abb. 26: VIs (Virtuelle Instrumente) zur Wahl der Spannungsbereiche (links) und zur Spannungseinstellung (rechts). Ausführliche Beschreibung im Text.

Die zur Steuerung verwendeten Elemente der Hauptbenutzeroberfläche (Abb. 26, rechts) sind logisch in zwei Gruppen zu unterteilen:

#### 4.1.1 Interaktiver Betrieb

Bei den Elementen der ersten Gruppe handelt es sich um Einstellungsmöglichkeiten zum interaktiven Betrieb des Analysators. Diese werden zum Beispiel für die Optimierung der Probenposition auf einen festen Wert eingestellt. Anschließend kann die Intensitätsverteilung auf dem Phosphorschirm direkt oder über die CCD-Kamera betrachtet werden. Im letzteren Fall geschieht das Auslesen und die Darstellung auf dem Rechnermonitor über eine im Lieferumfang der Kamera enthaltene Software [33].

Die Spannungen des Analysators können mit hoher Genauigkeit reproduzierbar eingestellt und quantitativ erfasst werden. Für einige Geometrieparameter, insbesondere Probenposition, Blendenstellung und Einstrahlrichtung der Anregungsquellen ist dies nicht möglich. Die Probenposition ist manuell mit verhältnismäßig hoher Genauigkeit (ca. 0,05 mm) einstellbar. Die Auftragung der mit der CCD-Kamera detektierten momentanen Intensität des winkelintergrierten Signals gegen die Zeit (Abb. 26; „Peaktool“) ermöglicht die Optimierung dieser Parameter. Dazu werden die Spannungen des ESA auf ein Maximum der detektierten Intensität der verwendeten Probe (z.B. bei Silber das intensivste Signal des d-Bandes) eingestellt. Probenposition, Blendenstellung und Richtung der Anregungsstrahlung werden nun zyklisch so lange variiert, bis die detektierte Intensität maximal ist.

#### 4.1.2 Spektrenaufnahme

Zur zweiten Gruppe gehören die Einstellungen, die den automatischen Betrieb des Analysators ermöglichen. In diesem Modus (sogenannter „Scanmodus“) werden in einem eingestellten Zeitintervall die Steuerungsspannungen des Analysators um festgelegte Beträge geändert und zu jeder Einstellung das Signal des Detektors aufgenommen. Die Elemente für die Aufnahme der Spektren sind im unteren Bereich der Benutzeroberfläche positioniert.

Mit einem Wählschalter („variabler Kanal“) wird entschieden, welche Spannungen variiert werden sollen. Dabei stehen drei Möglichkeiten zur Auswahl:

- Die Standardeinstellung für UPS-Experimente ist die Änderung der Proben- und Vorretardierungsspannung ( $U_1$ ) in der Einstellung „Kanal A“. Die Einstellungen des Bandpasses und damit auch die Transmissionswahrscheinlichkeit für Elektronen sind dabei konstant. Diese Betriebsart ist in der Literatur auch als „ $\Delta E = \text{konst.}$ “ Modus bekannt [20].
- In der Einstellung „Kanal B“ wird über den Kanal B die Pass-Energie des Analysators durchgeföhren. Diese Betriebsart ist auch als „ $\Delta E/E = \text{konst.}$ “ Modus bekannt [20] und wird zum Beispiel zur Aufnahme von Auger-Elektronenspektren verwendet.
- Um Serien von LEED-Mustern bei unterschiedlichen Primärenergien aufnehmen zu können, muss die Energie der Elektronenkanone simultan zur Pass-Energie des Bandpasses verändert werden. Dazu wird die Einstellung „Kanal B & E-Gun“ ge-

wählt. Ein notwendiger Offset zwischen Pass- und Primärelektronenenergie wird wiederum unter „Offset Kanal B / E-Gun“ eingestellt.

Mit dem Regler „Intensitätsmessung über“ kann zwischen verschiedenen Optionen gewählt werden:

- Für die Aufnahme von Übersichtsspektren ist die Aufnahme des winkelintegrierten Signals durch eine Strommessung des Detektorsignals unter dem Punkt „Strommessung“ möglich.
- Für winkelintegrierte Messungen mit besserer Statistik kann unter dem Punkt „CCD-Intensität“ die integrierte Intensität der CCD-Aufnahmen als Signal aufgenommen werden.
- Die dritte Möglichkeit ist die Aufnahme von Intensitätsverteilungsmustern mit gleichzeitig Strommessung („CCD-Aufnahme & Strommessung“). Dabei wird für jede Analysatorsspannung ein Bild des Detektors mit der CCD-Kamera aufgenommen und abgespeichert. Während der Aufnahme einer Bilderserie, die typischerweise zwischen einer ½ bis 2 Stunden dauert, kann das über die Strommessung aufgenommene winkelintegrierte Spektrum betrachtet werden.

Die Werte für die Spannungseinstellungen während der Spektrenaufnahme sind in einem separaten Block der Benutzeroberfläche anzugeben. Ausgehend von der angegebenen Anfangsspannung („Start-Spannung“) wird die Spannung mit dem unter „Schrittweite“ angegebenen Intervall bis zu einer festgelegten Spannung („End-Spannung“) geändert. Für eine bessere Statistik können die Spannungen eines Spektrums auch mehrfach durchlaufen werden („gewählte Sweepzahl“). Die Werte des Spektrums ergeben sich schließlich als Mittelwert aus den Werten der Spektren aller durchlaufenen Messzyklen. Die Anzahl der Messzyklen sollte im allgemeinen zugunsten längerer Belichtungszeiten gering gehalten werden. Erst bei Messzeiten für ein Spektrum, während dessen sich die Probenoberfläche (z.B. durch Restgasadsorption) ändert, empfiehlt es sich, die Aufnahme eines Spektrums in mehrere Einzelspektren aufzuteilen. Dadurch bleiben die relativen Intensitäten der Strukturen innerhalb des Spektrums miteinander vergleichbar.

Ein weiterer Block enthält die Anweisungen für die Bildaufnahme mit der CCD-Kamera. Wichtigster Punkt ist die Angabe der Belichtungsdauer (in Millisekunden). Zur Verkürzung der Belichtungszeit können durch Binning 4 oder 16 Pixel der CCD-Kamera zusammengefasst werden. Weiterhin muss ein Dateiname eingegeben werden. Dieser Name wird beim Abspeichern der Aufnahmen als Präfix verwendet und mit einer durchlaufenden dreistelligen Zahl ergänzt.

Während der Aufnahme eines Spektrums wird das winkelintegrierte Signal fortlaufend aktualisiert in einem separaten Fenster als Graph angezeigt. Die Anzeige der integrierten CCD-Intensität ermöglicht es, frühzeitig hohe Intensitäten zu erkennen, bei denen die Kamera nicht mehr linear arbeitet. Zusätzlich werden die aktuellen Werte der für die Messung wichtigsten Spannungen angezeigt.

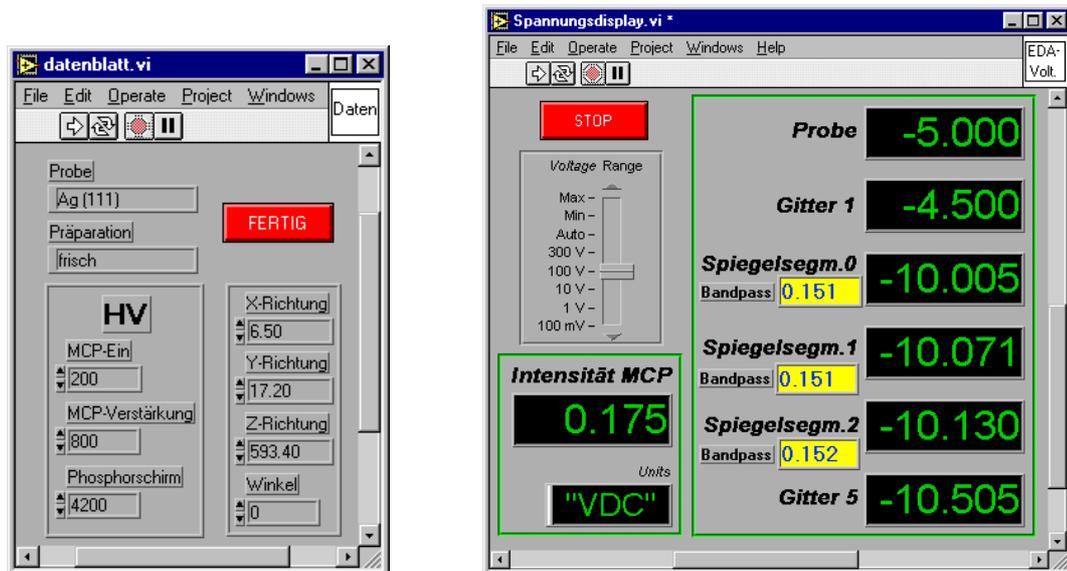


Abb. 27: VI-Benutzeroberflächen zur Dokumentation des Experiments (links) und zur Kontrolle der angelegten Spannungen (rechts).

Nach der Aufnahme eines Spektrums wird der Nutzer zur Eingabe wichtiger Parameter aufgefordert, die nicht automatisch ermittelt werden können. Diese dienen der Dokumentation des Spektrums und werden mit dem gleichen Präfix wie die CCD-Aufnahmen und der Endung „.dat“ abgespeichert. Die Angaben umfassen:

- Probenbezeichnung
- Präparation
- Hochspannungen des Detektors (MCP mit Phosphorschirm)
- Probenposition

Zusätzlich zu diesen Angaben werden zu jedem aufgenommenen CCD-Bild sämtliche Spannungen des Analysators in derselben Datei protokolliert. Mit diesen Spannungen wird später die Energieeichung des Spektrums durchgeführt.

Die im ASCII-Format abgespeicherten Daten können mit gängigen Programmen in Tabellenform eingelesen werden. Zur Erleichterung des Einlesens wurde ein Skript für die Anwendung Origin4.1 geschrieben [38].

## 4.2 Spannungsanzeige

Ausgehend von den über LabVIEW gesteuerten Basisspannungen werden die Spannungen am Tief- und Hochpass vor dem Start eines Spektrums mit den Potentiometern einer Spannungsteilerschaltung (siehe Abb. 21) eingestellt. Für eine komfortable Einstellung der Potentiometer können die am Analysator anliegenden Spannungen über eine Multiplexer-DMM (Digital Multimeter) gemessen werden. Die Spannungen werden dann auf der Benutzeroberfläche des entsprechenden VIs angezeigt (siehe Abb. 27, rechts). Zur Orientierung wird auch die nach Formel (18)

berechnete nominelle Öffnung des Bandpasses des ESA angegeben. Auch der winkelintegrierte Strom auf dem MCP wird fortlaufend angezeigt, um eine Überlastung des MCPs bei weit geöffnetem Bandpass frühzeitig verhindern zu können.

### 4.3 IDL-Programm zur Datenauswertung

In Abschnitt 4.1 wurde ein Programm zur Datenerfassung mit dem ESA vorgestellt. Die Auswertung des Experimentes nach der Datenaufnahme geschieht mit einem anderen Programm, im allgemeinen auch auf einem anderen Rechner. Auf diese Weise lassen sich die Daten auswerten, während parallel neue Messungen durchgeführt werden.

Winkelaufgelöste Messungen mit dem ESA sind nur über die Auswertung der mit der CCD-Kamera aufgenommen Intensitätsverteilungen möglich. Für ein typisches UPS-Experiment werden rund 300 Intensitätsverteilungen aufgenommen. Bei der meist verwendeten Auflösung von  $256 \times 256$  Bildpunkten mit einer Dynamik von 16 Bit erreicht der Umfang einer Messung über 30 Megabyte.

Die Auswertung dieser Daten ist nur in begrenztem Maße sinnvoll mit kommerzieller Software möglich. Aus diesem Grunde wurde ein geeignetes Programm selbst entwickelt (siehe auch [39]). Die verschiedenen Optionen des Programms zur Datenverarbeitung werden im folgenden dargestellt.

Zur Umsetzung des Programms wurde die Programmier-Umgebung IDL (engl.: Interactive Data Language) gewählt [40]. IDL ist speziell für die Verarbeitung graphischer Daten konzipiert. Durch die Möglichkeit, Operationen auf ganze Datenfelder anzuwenden, ist die Bearbeitung großer Datenmengen einfach und effizient möglich. Das Programm erlaubt die komfortable Erstellung graphischer Benutzeroberflächen und erleichtert damit die Bedienung der Anwendung. Alle im folgenden vorgestellten Funktionen sind aber auch über den Einzelbefehlsmodus von IDL ansprechbar.

#### 4.3.1 Visualisierung

Die mit der CCD-Kamera aufgenommenen Bilder können mithilfe des Programms auf dem Bildschirm dargestellt werden. Auf einem Bildschirm sind maximal 256 verschiedene Helligkeitsstufen darstellbar, was auch in der Größenordnung der für das Auge unterscheidbaren Intensitäten liegt. Da die Aufnahmen aber eine Dynamik von 16 Bit haben, muss zur Darstellung eine geeignete Abbildung der Intensitäten auf 256 Graustufen vorgenommen werden. Dazu können folgende Methoden verwendet werden:

- Nach Angabe eines minimalen und maximalen Intensitätswertes für das zu betrachtende Bild werden die Intensitäten dieses Intervalls linear auf 256 Graustufen abgebildet.
- Mit dem sogenannten „Windowing“ wird aus den 16 Bit-Werten der Intensität ein zusammenhängender Bereich von 8 Bit Länge (=256 Stufen) ausgewählt und auf die 256 Graustufen abgebildet. Da dazu nur Bitoperationen notwendig sind, ist die Berechnung sehr schnell möglich.

- Als weitere Möglichkeit wird die Abbildung ausgehend vom Histogramm der ursprünglich 65536 (16 Bit) Helligkeitsstufen so gewählt, dass 256 Graustufen im angezeigten Bild etwa mit gleicher Häufigkeit vorhanden sind.

Zusätzlich erlaubt die Nutzung einer IDL-Routine die Verwendung vorgegebener und frei definierbarer Farbtabeln.

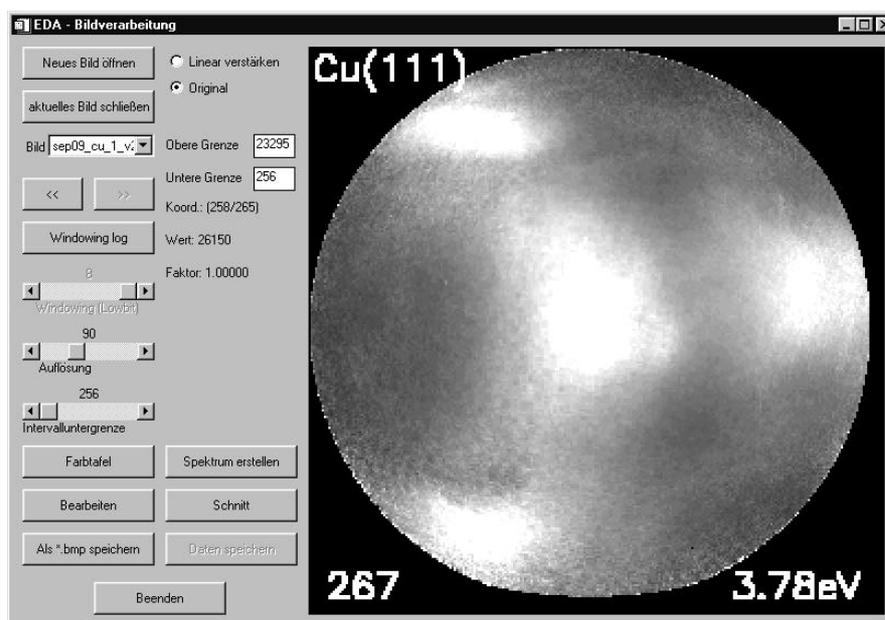


Abb. 28: Hauptbildschirm der Benutzeroberfläche des Auswertungsprogramms.

#### 4.3.2 Arithmetische Verknüpfungen

Eine wichtige Option des Programms ist die Möglichkeit, einfache arithmetische Verknüpfungen zwischen verschiedenen Bildern durchführen zu können. Es ist möglich, Bilder durch Subtraktion, Addition, Multiplikation oder Division miteinander zu verknüpfen. Dabei werden jeweils äquivalente Bildpunkte miteinander verknüpft. Wenn sich etwa Bild C aus der Subtraktion des Bildes B von Bild A ergibt, bedeutet dies  $C(x,y)=A(x,y)-B(x,y)$ .

Die Anwendung der Subtraktion eignet sich besonders, um die Veränderung von Bildern zu beobachten, die bei ähnlichen Parametern aufgenommen wurden. Die Intensität von Bildpunkten in Bereichen, in denen nur geringe Änderungen stattgefunden haben, ist nahe null. Änderungen heben sich davon deutlich ab.

Die Qualität der mit der CCD-Kamera aufgenommenen Bilder wird durch verschiedene Effekte beeinträchtigt. Dafür gibt es drei wesentliche Ursachen. Zum einen sind dies das Ausleserauschen und die Dunkelzählrate bei endlicher Belichtungszeit der CCD-Kamera. Auch das MCP hat bei angelegter Betriebsspannung einen endlichen Dunkelstrom, der zu Intensität auf dem Phosphorschirm führt. Aus diesem Grund wird in einem ersten Bearbeitungsschritt von allen Bildern einer Bilderserie die Intensität eines Dunkelbildes abgezogen. Für UPS-Messungen erhält man dies, wenn man ein

Bild ( $I_{\text{Dunkelb.}}$ ) für eine Energie oberhalb des Fermi-Niveaus aufnimmt (siehe Abb. 29). In diesem Fall können keine Elektronen von der Probe zum Detektor gelangen. Schließlich muss noch berücksichtigt werden, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit des Analysators (z.B. durch unvermeidliche Moire-Effekte der Netze) ortsabhängig ist. Die Transmissionswahrscheinlichkeit kann durch eine Aufnahme der weitgehend isotropen Sekundärelektronenverteilung bestimmt werden. Damit ergibt sich eine Normierungsvorschrift der Form:

$$(31) \quad I(x, y) = \frac{I_{\text{Rohb.}}(x, y) - I_{\text{Dunkelb.}}(x, y)}{I_{\text{Normb.}}(x, y) - I_{\text{Dunkelb.}}(x, y)}$$

$I_{\text{Dunkelb.}}$  ist dabei eine Aufnahme für eine Energie oberhalb des Fermi-Niveaus (Dunkelbild).  $I_{\text{Normb.}}$  ist eine CCD-Aufnahme für eine Energie im Bereich der Sekundärelektronen (Normierungsbild). Die Bilder  $I_{\text{Dunkelb.}}$  und  $I_{\text{Normb.}}$  müssen für eine gegebene Probe und Einstellung des Analysators nur einmal aufgenommen werden. Sie hängen allerdings insbesondere von der Einstellung der Probenposition, der Aperturgröße und des Bandpasses ab.

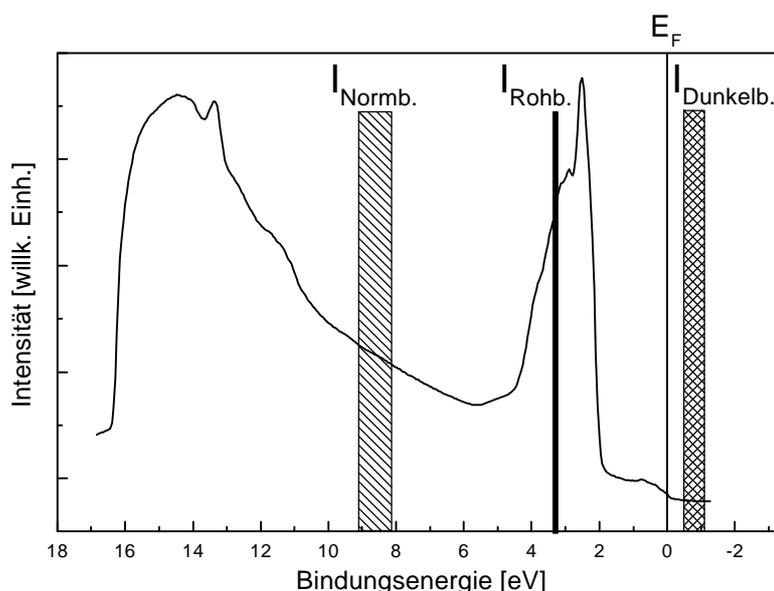


Abb. 29: Darstellung zur Veranschaulichung der Normierung der Rohbilder auf Untergrund und ortsabhängige Empfindlichkeit nach Vorschrift (31).

Zur Durchführung der Normierung können auch die über ein Energieintervall gemittelten Bilder verwendet werden. Dies ist in Abb. 29 durch breite Balken für die Kennzeichnung des Bereichs zur Aufnahme der Normierungs- und Dunkelbilder angedeutet. Damit kann weitgehend vermieden werden, dass bei falscher Wahl des Normierungs- oder Dunkelbildes eine Struktur aus diesem in das Endbild übertragen wird. Zu diesem Zweck ist auch eine Mittelwertbildung aus mehreren Aufnahmen mit dem Programm möglich.

Wenn für identische Analysatorparameter mehrere Aufnahmen aufgenommen wurden, kann durch die Mittelung eine Verbesserung der Statistik erreicht werden.

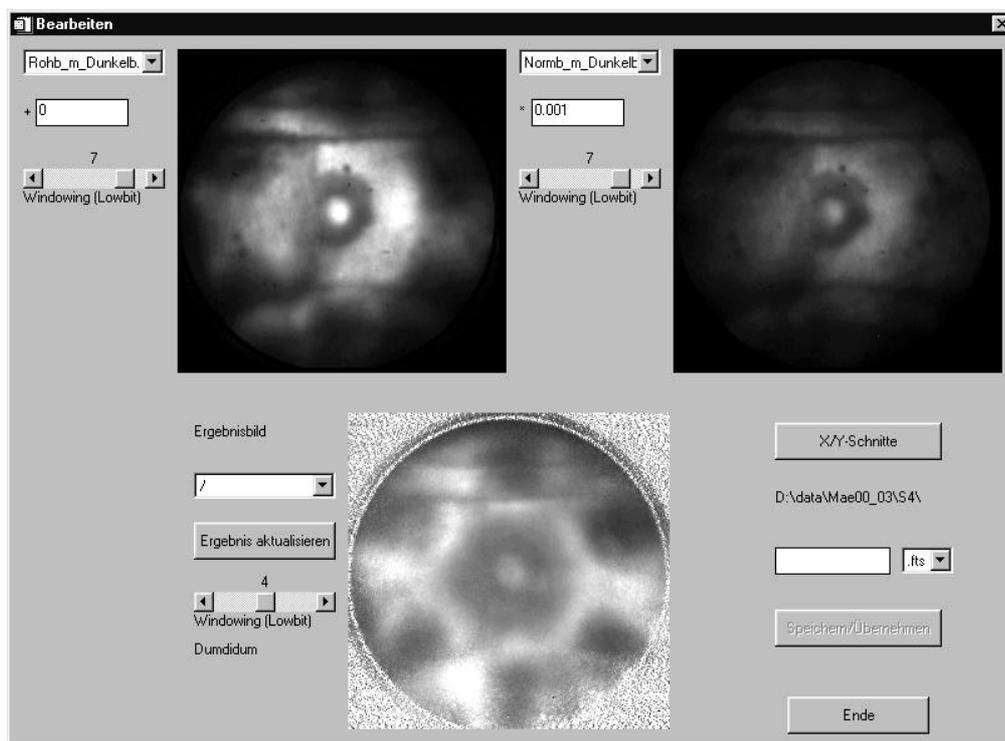


Abb. 30: Beispiel der Verknüpfung zweier Bilder durch eine Division. Das Bild links oben ist das Rohbild, während rechts das Normierungsbild zu sehen ist (für weitere Angaben zur Normierung, siehe Text). Im Ergebnisbild sind die Strukturen wesentlich besser zu erkennen (Beispiel As/Si(111) von Kap. 6.4.2).

Die Anwendung der Normierungsfunktion wird in Abb. 30 an einem Beispiel illustriert. Dazu wird das Rohbild (links) aus dem Valenzbandbereich durch ein Bild in der Sekundärelektronenverteilung (rechts) geteilt. Von beiden Bildern wurde zuvor bereits ein Dunkelbild subtrahiert. Im Ergebnisbild (unten) kann die Struktur und Symmetrie wesentlich besser identifiziert werden als im Rohbild.

#### 4.3.3 Bildentzerrung

Im vorgestellten 2D-Spektrometer hat der elektrostatische Ellipsoidspiegel für die aus dem Probenfokus emittierten Elektronen die Funktion des abbildenden Elementes auf die Apertur. Diese Abbildung führt zu einer Verzerrung des Bildes (siehe Abb. 18). Dieser Abbildungsfehler kann jedoch ermittelt werden. Hierfür gibt es zwei Methoden, die beide für die Geometrie des Analysators angewandt wurden. Durch das Simulationsprogramm für Elektronentrajektorien ist ausgehend vom Austrittswinkel ( $\theta$ ,  $\phi$ ) der Auftreffpunkt ( $x_D$ ,  $y_D$ ) auf dem Detektor ermittelt worden [27]. Alternativ kann mit Hilfe der Prinzipien der virtuellen Spiegelfläche die geometrische Abbildung durchgeführt werden. Es wurde gezeigt [27], dass die Differenzen der beiden Methoden sehr gering sind. Damit konnte die geometrische Abbildung in eine IDL-Routine

zur Entzerrung der Bilder umgesetzt werden. Diese Methode ist gegenüber der Ermittlung der Entzerrungsfunktion durch die Simulation wesentlich flexibler. Mit ihr können sogar geringe Blenden- und Probenfehlstellungen berücksichtigt werden. Im folgenden wird die Systematik der Entzerrung über die geometrische Abbildung skizziert.

Im Laborkoordinatensystem des virtuellen Ellipsoids wird zunächst die Geradengleichung für die von der Probe emittierten Elektronen aufgestellt. Anschließend kann der Schnittpunkt der Gerade mit dem Ellipsoid berechnet werden. Danach lässt sich prinzipiell die Reflexion über das Prinzip Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel ermitteln. Einfacher ist es jedoch die Eigenschaft des Ellipsoids zu nutzen, nach der bekannt ist, dass der reflektierte Strahl durch die Position des unteren Brennpunktes (Apertur) gelangen muss. Mit diesem Wissen kann wiederum eine neue Geradengleichung aufgestellt werden. Durch den Schnittpunkt der Geradengleichung mit der Ebenengleichung des Detektors ermittelt man schließlich den Auftreffpunkt für das unter den Winkeln  $\theta$  und  $\phi$  von der Probe gestartete Elektron in den Koordinaten der Detektorebene ( $x_D, y_D$ ).

Für die Umsetzung im Rahmen des Programms wird nun folgende Methode verwendet. Das Endbild soll so entzerrt werden, dass durch den Abstand des Punktes ( $x_D, y_D$ ) vom Mittelpunkt des Detektors (0, 0) der Emissionswinkel  $\theta$  abgelesen werden kann. Der durch die Horizontale des Detektors und die Verbindungslinie zwischen Punkt ( $x_D, y_D$ ) und Mittelpunkt (0, 0) gebildete Winkel soll den azimuthalen Emissionswinkel von der Probe bestimmen:

$$(32) \quad I(x, y) \rightarrow I(\theta, \phi) .$$

Im einem weiteren Schritt können aus den Emissionswinkeln von der Probe die Wellenvektoren  $k_{||} = (k_{||x}, k_{||y})$  ermittelt werden:

$$(33) \quad \vec{k}_{||} = (k_{||x}, k_{||y}) = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_i + hv - \Phi)} \cdot (\sin(\theta) \cdot \cos(\phi), \sin(\theta) \cdot \sin(\phi)) .$$

Formel (33) berücksichtigt die Abbildung der Photoelektronen von einem Punkt (Apertur) auf eine Ebene. Die Anwendung einer Formel vom Typ (33) ist in der Literatur auch als stereographische Abbildung bekannt.

Auf einem normalen PC (Pentium 200 Mhz) benötigt die Berechnung der Entzerrungsfunktion für eine 256×256 Matrix etwa 20 Sekunden. Da die Entzerrungsfunktion bei gegebenen Abmessungen des Analysators gleich bleibt, wird sie in einem zwei-dimensionalen Feld abgespeichert. Dadurch kann die Entzerrung erheblich beschleunigt werden und benötigt nur noch etwa 1 Sekunde Berechnungszeit.

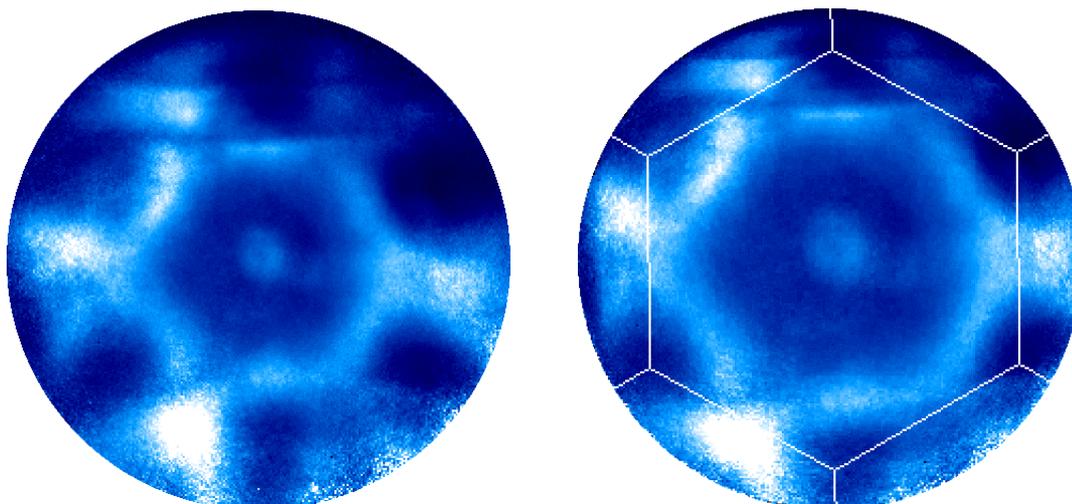


Abb. 31: Auf der linken Seite ist ein Intensitätsverteilungsmuster  $I(x,y)$  der Si(111):As- $1\times 1$  Oberfläche bei UPS mit  $h\nu = 21,2$  eV bei einer Bindungsenergie  $E_B$  von 2,7 eV zu erkennen. Rechts ist die Abbildung entzerrt und nach (33) stereographisch abgebildet dargestellt. Die Abbildung zeigt somit  $I(k_{||x}, k_{||y})$ , und die Grenzen der OBZ können einfach eingezeichnet werden.

#### 4.3.4 Einzeichnen der Oberflächen-Brillouin-Zone

Nach der Durchführung der Entzerrung mit anschließender stereographischer Abbildung ist es möglich, die Grenzen der Oberflächen-Brillouin-Zone maßstabsgerecht in die Aufnahmen einzublenden. Dazu kann neben der Symmetrie die Lage des  $\bar{\Gamma}$ -Punktes der OBZ angegeben werden. Mit diesem Hilfsmittel ist eine genaue Festlegung der Symmetriepunkte und -richtungen der untersuchten Probe möglich. Dies ist für die Festlegung der Parameter zur weiteren Auswertung der winkelaufgelösten UPS-Messungen wichtig, insbesondere für die Berechnung der Dispersionsrelation  $E(\vec{k}_{||})$  entlang der Symmetrierichtungen der OBZ.

#### 4.3.5 Berechnung von EDCs

Für die Aufnahme von EDCs wird die Intensität der in ein bestimmtes Raumwinkel-element emittierten Elektronen gegen ihre kinetische Energie aufgetragen. Wie sich solche EDCs aus den mit dem ESA aufgenommenen Bilderserien extrahieren lassen, wird im folgenden dargestellt:

Der Eintrittsblende eines konventionellen winkelaufgelösten Analysators entsprechend wird die Intensität in einem kleinen Ausschnitt einer Aufnahme integriert. Die Größe des Integrationsgebiets bestimmt den Ausschnitt des untersuchten Raumwinkel-elementes. Man führt die Integration nun für die Bilder einer vollständigen Bilderserie durch und trägt die Intensitäten gegen die Energie auf. Damit erhält man die EDCs, wie sie für herkömmliche UPS-Experimente bekannt sind.

Zur Auswahl der Bereiche für die Intensitätsintegration bietet das Programm verschiedene Möglichkeiten. Durch die Wahl eines beliebigen rechteckigen Bildausschnitts kann z.B. das winkelintegrierte Spektrum mit guter Statistik bestimmt werden.

Darüber hinaus können Linien oder radialsymmetrische Gitter festgelegt werden, auf denen in festgelegten Abständen in quadratischen Ausschnitten wählbarer Größe integriert wird (siehe Abb. 32).

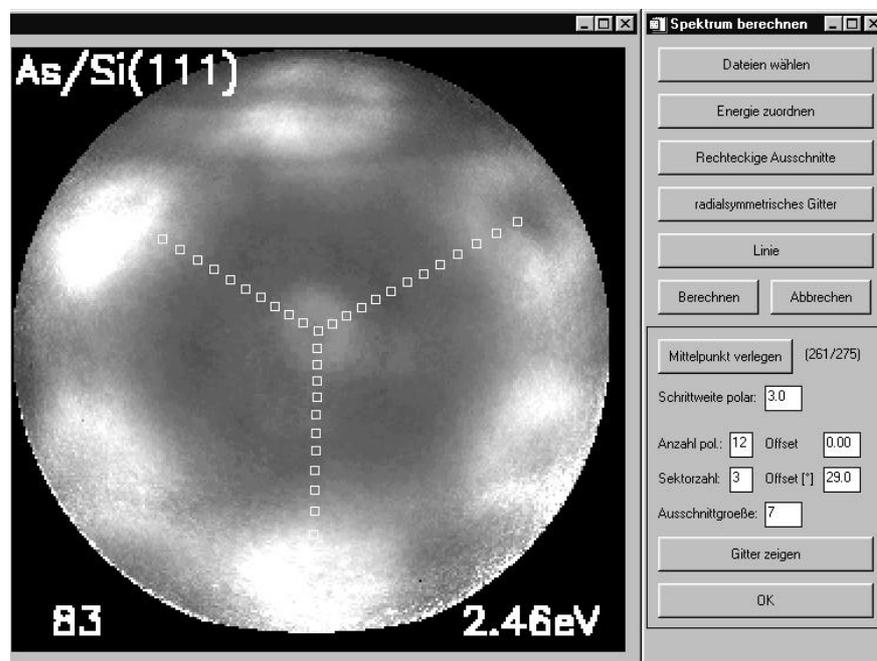


Abb. 32: Ansicht der Benutzeroberfläche für die Berechnung von Spektren.

Wenn die Spektren aus entzerrten Aufnahmen mit  $I(\theta, \phi)$  berechnet werden, ist ein Vergleich der Spektren mit denen konventioneller Analysatoren möglich. Die Berechnung der Spektren kann auch aus entzerrten und zusätzlich stereographisch projizierten Aufnahmen  $I(k_{||x}, k_{||y})$  erfolgen. In diesem Fall kann den Strukturen in den Spektren von Schichtsystemen neben der Bindungsenergie auch direkt ein reziproker Wellenvektor  $\vec{k}_{||}$  zugeordnet werden. Die berechneten Werte werden mit Angabe der Energien und Integrationsbereiche tabellarisch in einer ASCII-Datei abgespeichert. Die so erstellten Dateien können dann von Programmen (wie z.B. Microcal Origin [38]) importiert werden, um sie als Graphen darzustellen. Im allgemeinen werden für die Berechnung der Spektren bereits normierte Intensitätsverteilungen verwendet. Dies hat für die graphische Darstellung der Spektren den Vorteil, dass die Spektren ähnlich skaliert sind.

#### 4.3.6 Berechnung von Schnitten

Das Programm erlaubt als weitere Funktion, die Intensität entlang von Schnitten in willkürlichen Richtungen der Aufnahmen zu ermitteln. Die Darstellung der Intensitätsverteilung entlang einer Geraden als Graph findet insbesondere für die Bestimmung der Winkelauflösung Verwendung. In Abb. 33 ist ein Schnittdiagramm durch das LEED-Muster einer Ag(111)-Probe gezeigt. Diese Möglichkeit kann beispielsweise

dazu verwendet werden, aus der Halbwertsbreite der LEED-Reflexe die Winkelauflösung des Analysators abzuschätzen.

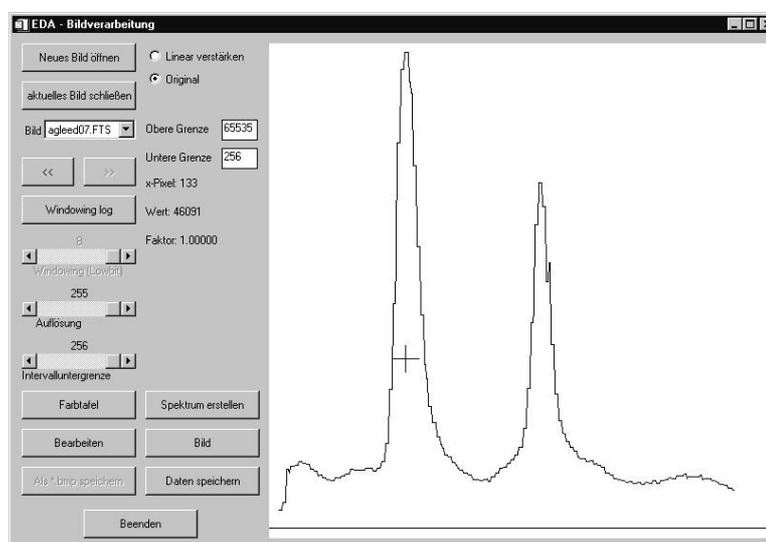


Abb. 33: Anzeige eines Schnittdiagramms entlang zweier LEED-Reflexe.

Als Alternative zur Darstellung als Schnittdiagramm besteht die Möglichkeit, die Intensitätsverteilung entlang eines festgelegten Schnittes aus einer ganzen Serie von UPS-Bildern zu bestimmen. Werden die so erhaltenen Intensitätsverteilungen nun in einem neuen Bild in Abhängigkeit von der Energie untereinander aufgetragen, erhält man eine direkte Abbildung der Bandstruktur gegen den Wellenvektor  $k_{\parallel}$  (siehe z.B. Abb. 57) Die Bänder sind in diesem Fall als Intensitätsmaxima zu beobachten.

#### 4.3.7 Symmetriesierung

Die Darstellung der wesentlichen Informationen in den Winkelverteilungsmustern ist durch die ortsabhängige Transmissionsfunktion des Analysators eingeschränkt. Auch die bereits beschriebene Normierung der Bilder kann diese Unregelmäßigkeiten nicht vollständig beseitigen. Wenn die Symmetrie und der Ursprung ( $\bar{\Gamma}$ -Punkt) der Muster aber aus der Betrachtung der Rohbilder bekannt ist, können die Bilder symmetrisiert werden.

Dazu werden für eine n-zählige Symmetrie jeweils n-Punkte der Aufnahme gemittelt, die den gleichen Abstand vom Mittelpunkt des Musters haben und durch eine Drehung um ein ganzzahliges Vielfaches des Winkels  $360^{\circ}/n$  zur Deckung gebracht werden.

Weitere Möglichkeiten des Auswertungsprogramms unter IDL werden hier nur stichpunktartig aufgeführt:

- Eintragen von Informationen in die Aufnahmen (z.B. Bindungsenergie, Bildnummer, Probenbezeichnung),
- Zusammenfassen mehrerer benachbarter Bildpunkte (Binning) durch die Software,

- Speicherung der Bilder in mehreren 16 und 8 Bit Bildformaten,
- Anwendung von Funktionen auf ganze Datensätze (z.B. Durchführung der Normierung auf eine vollständige Bilderserie).

Mit einem separaten Programm [41] ist es auch möglich, eine Bilderserie als Film zu betrachten. Das Abspielen der Filme kann in beide Richtungen über die Tastatur gesteuert werden. Diese Möglichkeit hat sich als sehr nützlich erwiesen, um einen schnellen Überblick über eine Messung zu erhalten. Auch schwache Veränderungen in den Winkelverteilungsmustern bei Änderung der Energie sind auf diese Weise noch gut erkennbar.

Das Vorgehen für die Aufnahme einer Serie von Winkelverteilungsmustern in einem UPS-Experiment ist in Abb. 34 in einem Flussdiagramm dargestellt.

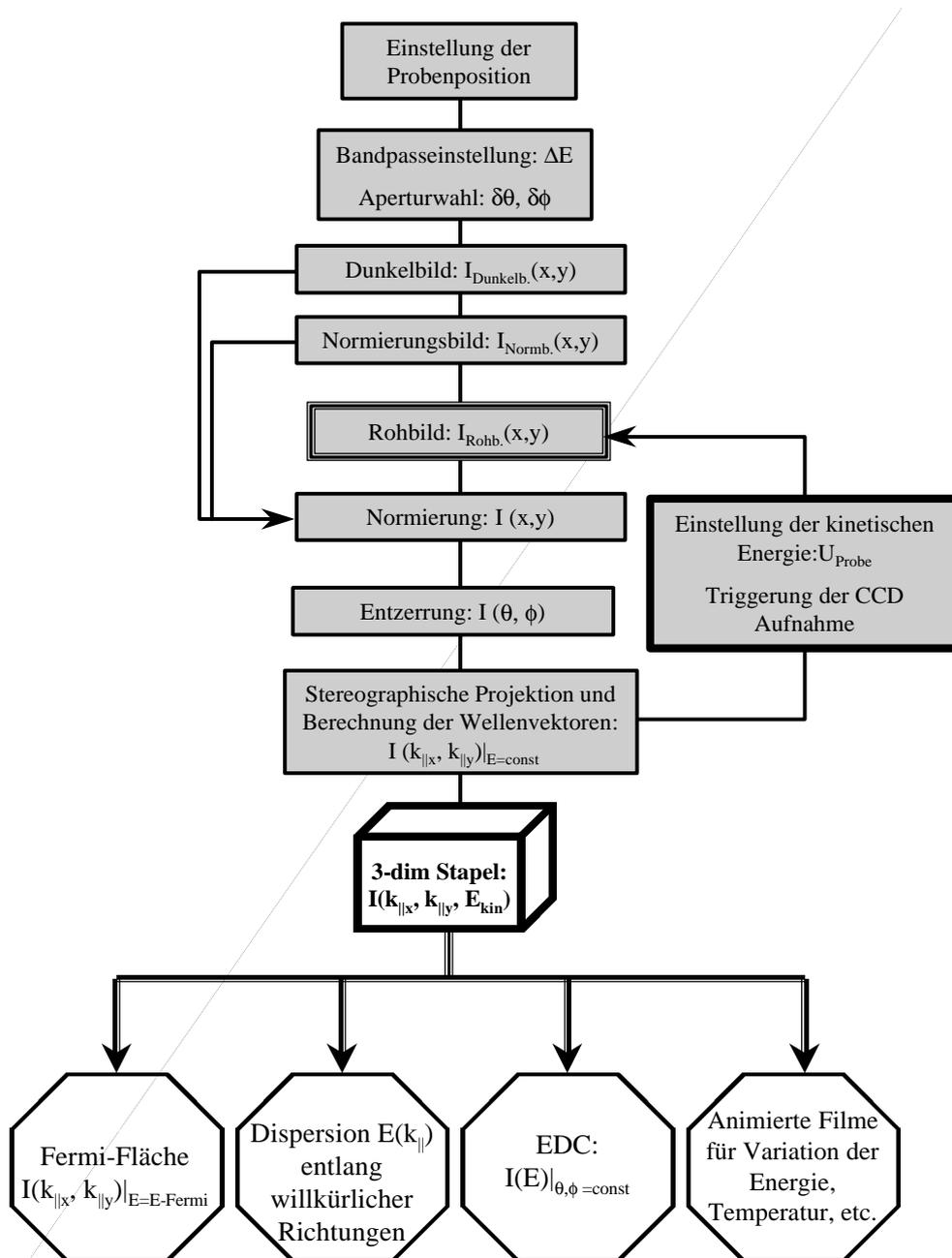


Abb. 34: Das Flussdiagramm stellt die Datenerfassung für den ESA einschließlich der Verarbeitungsschritte dar, die zu einem vollständigen Satz von Bildern  $I(k_{||x}, k_{||y}, E_{kin})$  führen. Dieser Satz kann durch die Software weiterverarbeitet werden. Man erhält dadurch die Dispersionsrelation  $E(k_{||})$ , die Fermi-Fläche, Spektren (EDCs) und Filme, die z.B. die Energie oder Temperatur als Parameter haben.

## 5 Anwendungen des 2D-Spektrometers in verschiedenen Betriebsarten

Das am Lehrstuhl für Experimentelle Physik I aufgebaute 2D-Spektrometer unterscheidet sich in seiner Handhabung wesentlich von anderen kommerziellen Spektrometern. Die Methodik zur effizienten und sinnvollen Bedienung des Analysators musste aufgrund fehlender Erfahrungen weitgehend im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt werden. In diesem Zusammenhang wurde auch die Funktionsfähigkeit des Analysators getestet. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Überprüfung der Energie- und Winkelauflösung, den beiden wichtigsten Leistungsgrößen eines winkelauflösenden Energieanalysators.

Für erfolgreiche Messungen müssen viele Parameter, wie z.B. Analysatorspannungen und Probenposition, eingestellt werden. Im folgenden werden Konzepte vorgestellt, deren Ziele die Entwicklung optimaler Messeinstellungen und die Verringerung von Freiheitsgraden für die Messung sind. Insbesondere bei der Inbetriebnahme mussten viele Parameter in iterativen Schritten optimiert werden. Dabei waren auch viele Detailveränderungen am Analysator notwendig, die ein erneutes Überprüfen wesentlicher Daten erforderlich machten. Wichtige Parameter für den Betrieb des Analysators sind:

- die eingestellten Analysatorspannungen, die insbesondere die Energieauflösung des ESA maßgeblich bestimmen,
- die Probenposition sowie Blendenwahl und –position,
- die Einfallrichtung und Intensität der Anregungsquellen,
- die Hochspannungen am MCP mit Phosphorschirm.

### 5.1 Spannungseinstellungen des Analysators

Im folgenden wird gezeigt, welchen Einfluss die Wahl der Spannungen auf den Betrieb des Analysators hat. Insbesondere wird eine Methode vorgestellt, mit dem die geeigneten Spannungen bequem eingestellt werden können. Abgeschlossen wird dieser Abschnitt mit der Bestimmung der Energieauflösung nach Optimierung aller Parameter.

Der Verlauf der Elektronenflugbahnen wird durch Anlegen von drei Spannungen bestimmt. Die Probe und das Gitter  $G_1$  liegen dabei auf gleichem Potential, um die Elektronen in den Energiebereich des Bandpasses verschieben zu können. Um einen feldfreien Bereich zwischen Probe und Gitter  $G_1$  zu erreichen, muss eine Vorspannung in Höhe der Austrittsarbeitdifferenz angelegt werden. Für optimale Einstellungen kann der Einfluss der Vorretardierung auf die Energieauflösung vernachlässigt werden.

Die Einstellung der Spiegelspannung  $U_S$  und der Hochpassspannung  $U_5$  definiert die Pass-Energie  $E_P$  der Elektronen und gleichzeitig die Energieauflösung  $\Delta E$  des Bandpasses. Von früheren Analysatoren waren Pass-Energien  $E_P$  der Größenordnung 10 eV bekannt. Daher wurde diese Pass-Energie zunächst zu Testzwecken eingestellt. Zur Messung der Energieauflösung ist die Messung der Breite der Fermi-Kante einer metallischen Probe besonders geeignet. Ein großflächiges Tantalblech ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) ist zu

diesem Zweck dauerhaft an der Vorderseite des Probenhalters (Manipulator) befestigt. Das polykristalline Tantal zeichnet sich durch eine hohe Zustandsdichte bis zum Fermi-Niveau aus.

Die Zustandsdichte des Tantal hat über einen Bereich von etwa 1 eV unterhalb des Fermi-Niveaus einen weitgehend konstanten Wert. Daher ist in diesem Bereich für einen nicht zu klein gewählten Bandpass ist eine lineare Abhängigkeit der detektierten Intensität von der Spannungsdifferenz zwischen Tief- und Hochpass zu erwarten. Diese Abhängigkeit kann experimentell bestätigt werden. Dazu wurde für verschiedene Bandpasseinstellungen die spektrale Intensität bei UPS an Tantal knapp unterhalb des Fermi-Niveaus ( $E_B \approx 0,5$  eV) gemessen (siehe Abb. 35, Dreiecke). Für jede der Bandpasseinstellungen wurde außerdem eine Fermi-Kante aufgenommen, aus der die Energieauflösung ermittelt werden konnte. Mit Kenntnis der Graphen aus Abb. 35 können die Bandpass-Spannungen unter Berücksichtigung der erforderlichen Energieauflösung und Intensität bequem eingestellt werden.

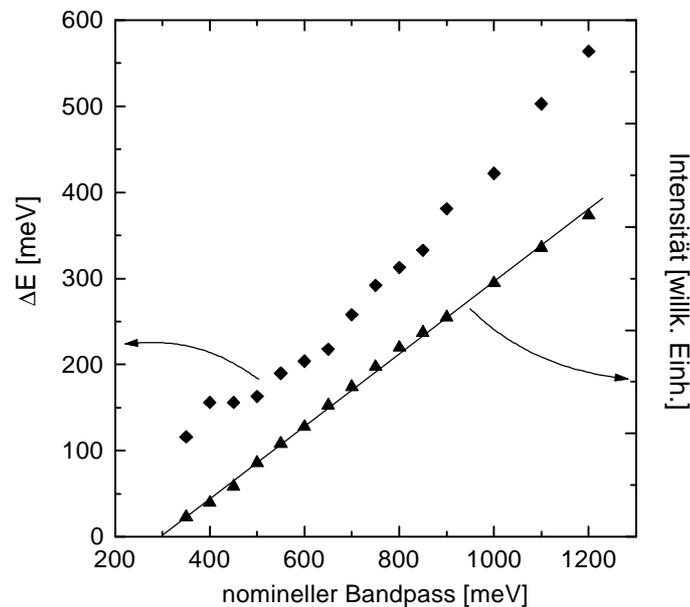


Abb. 35: Transmittierte Intensität und Energieauflösung (winkelintegriert) des ESA in Abhängigkeit des Potentialunterschiedes zwischen dem ellipsoiden Tiefpass-Spiegel ( $U_M$ ) und dem Hochpassgitter ( $G_5$ ). Alle Daten wurden mit einer polykristallinen Tantalprobe bei Raumtemperatur mit 10 eV Pass-Energie aufgenommen.

Die transmittierte Intensität des ESA fällt für die gezeigten Messungen bei 10 eV Pass-Energie bereits für einen nominellen Bandpass von rund 300 meV praktisch auf null. Dafür gibt es zwei Ursachen. Zum einen weicht die Näherung (18), die zur Angabe des nominellen Bandpasses verwendet wird, leicht von den Simulationen ab (siehe Abb. 19). Für die verwendete Pass-Energie ist der Bandpass dadurch etwa 150 meV enger als nominell angegeben. Ein weiterer Grund sind Austrittsenergieunterschiede

zwischen dem mit Graphit beschichteten Ellipsoidspiegel und den mit Gold bedampften Netzen des Hochpassgitters, die in der Größenordnung von 0,1 V liegen.

## 5.2 Energieauflösung $\Delta E$

Für optimiert eingestellte Spannungen wurde die Energieauflösung bestimmt. Wegen der Variation der Pass-Energie des Spiegels  $E_{\text{Tief}}$  in Abhängigkeit von  $\eta$  (siehe Kapitel 3.1.3 und 3.2.6) wird die beste Energieauflösung nicht im winkelintegrierten, sondern im winkelaufgelösten Modus erreicht. Unter der Annahme einer Gaußverteilung für die Energieauflösung des Analysators mit einer Breite von  $2\sigma$  ergibt sich aus der Messung der Intensitätsänderung  $\Delta I$  (16% bis 84% von  $\Delta I$ ) über die Fermi-Kante an polykristallinem Tantal eine Energieauflösung von  $\Delta E=120$  meV (siehe Abb. 36). Diese Energieauflösung ist noch durch die thermische Verbreiterung beeinflusst, da die Probe Raumtemperatur ( $T = 300$  °K) hatte. Entfaltet man diesen Einfluß näherungsweise, so ergibt sich eine beste Energieauflösung von 80-90 meV.

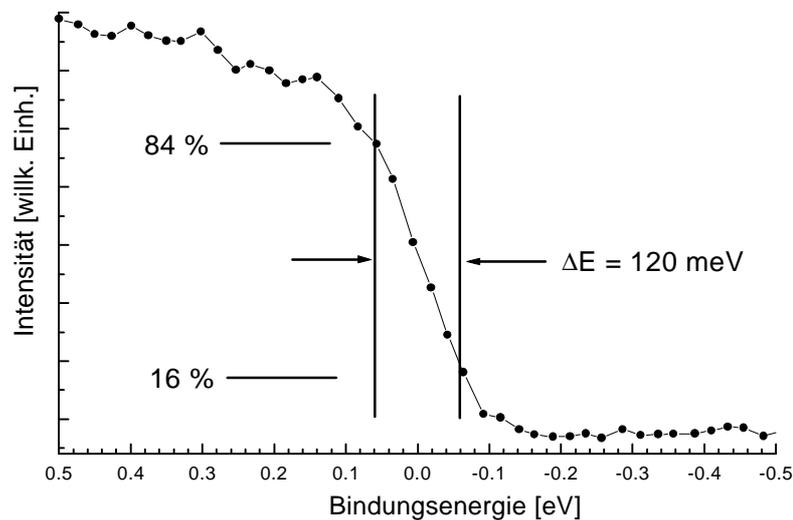


Abb. 36: Mit UPS an Tantal gemessene Energieauflösung des ESA bei einer Pass-Energie von 10 eV.

Für diese Energieauflösung ist vertikal allerdings nur innerhalb eines Akzeptanzwinkels von etwa  $20^\circ$  noch Intensität zu messen. Außerhalb dieses Bereichs ist der Bandpass vollständig geschlossen. Für den gesamten Akzeptanzbereich können noch erfolgreich Messungen mit einer Energieauflösung von etwa 150 meV (in Richtung der Normalemission) aufgenommen werden. Dabei wird die Energieauflösung zu größeren Winkeln  $\theta$  (vertikal) besser.

## 5.3 Winkelauflösung $\Delta\phi$

Neben der Energieauflösung ist die Winkelauflösung eine weitere wesentliche Größe, mit der die Leistungsfähigkeit eines Elektronenanalysators beschrieben werden kann. Typische Winkelauflösungen dispersiver Analysatoren liegen in der Größenordnung

$\pm 1^\circ$ . Die Winkelauflösung bestimmt insbesondere, mit welcher Genauigkeit der Wellenvektor  $k_{\parallel}$  bestimmt werden kann.

Die Winkelauflösung ist zum einen durch die Abbildungseigenschaften des Analysators selbst bestimmt. Für optimale Werte ist hier eine genaue Fertigung des Analysators und ein sorgfältiger Aufbau – entsprechend den Erkenntnissen der Simulationsrechnungen – ausschlaggebend. Nach dem Zusammenbau des Analysators kann die Winkelauflösung im wesentlichen nur noch durch drei Faktoren beeinflusst werden:

- verwendete Pass-Energie  $E_p$ ,
- Quellgröße  $r_s$  am Probenfokus  $f_1$  (unter der Voraussetzung einer weitgehend exakten Probenpositionierung),
- Wahl der Aperturöffnung.

Die Wahl der verwendeten Pass-Energie erfolgt in Abwägung zwischen der erhöhten Empfindlichkeit der Elektronen gegenüber Restfeldern bei niedrigen Pass-Energien und gleichzeitig besserer Energieauflösung. Für UPS-Experimente haben sich Werte von 5 bis 20 eV für die Pass-Energie als sinnvoll erwiesen. Für LEED-Experimente kann keine Vorretardierung verwendet werden, da ansonsten der Primärelektronenstrahl abgelenkt wird. Daher liegt die Pass-Energie in diesem Fall in der Größenordnung der Primärenergie.

Die Quellgröße am Probenfokus ist direkt von der verwendeten Anregungsquelle abhängig. Für die Gasentladungslampe ist die Quellgröße durch die Entfernung des Kapillarrohrendes vom Probenfokus festgelegt ( $\varnothing \approx 3$  mm). Für Anregung mit einer Elektronenkanone ist bei kleinen Energien mit sorgfältiger Fokussierung bestenfalls ein Quelldurchmesser von 5 mm erreichbar. Aus der Simulation ist bekannt, dass für Quellgrößen mit  $r_s \geq 1$  mm nur mit einer Apertur am zweiten Fokuspunkt  $f_2$  eine akzeptable Winkelauflösung (besser  $\pm 2^\circ$ ) möglich ist.

Die Winkelauflösung des Analysators in Abhängigkeit des Blendenradius kann sehr einfach aus der Halbwertsbreite der LEED-Reflexe einer einkristallinen Probe bestimmt werden. Dazu wird die Halbwertsbreite (in Pixeln) aus der entzerrten Aufnahme des LEED-Musters auf dem Detektor bestimmt. Die Halbwertsbreite wird danach ins Verhältnis zum Durchmesser des Detektors – mit dem bekannten Akzeptanzwinkel  $\theta = \pm 43^\circ$  – gesetzt. Die entsprechenden Schnittprofile für vier unterschiedliche Blenden sind in Abb. 37 dargestellt.

Für drei Blenden wurde die Winkelauflösung zusätzlich anhand der Simulation für einen Quelldurchmesser von 3 mm und drei verschiedene Aperturdurchmesser bestimmt. Der Vergleich zwischen den experimentellen und den berechneten Werten für die Winkelauflösung zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Abbildungsfunktion des Analysators scheint also keine wesentlichen Fehler aufzuweisen, die die Winkelauflösung in dieser Größenordnung beeinflussen. Durch die Verwendung kleiner Aperturdurchmesser kann die Winkelauflösung also wesentlich verbessert werden.

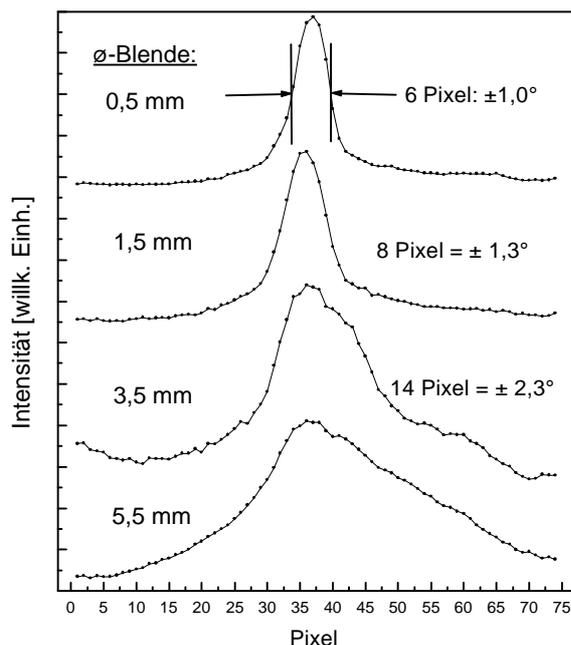


Abb. 37: Schnittprofile eines LEED-Reflexes einer Si(111):As-1×1 Probe für eine Primärenergie von 170 eV für unterschiedliche Aperturdurchmesser.

Ø-Apertur	$\Delta\phi$ -Experiment	$\Delta\phi$ -Simulation
0,5 mm	$\pm 1,0^\circ$	$\pm 0,78^\circ$
1,5 mm	$\pm 1,3^\circ$	$\pm 1,22^\circ$
3,5 mm	$\pm 2,3^\circ$	$\pm 2,5^\circ$

Tabelle 4: Vergleich der gemessenen Winkelauflösung mit den Ergebnissen der Simulation.

Für große Quellradien fällt allerdings das detektierte Signal proportional zur Fläche der Aperturöffnung ab. Dieser Intensitätsverlust kann im LEED-Experiment durch einen höheren Primärelektronenstrom ausgeglichen werden. Bei UPS ist der maximale Strom an Photoelektronen um mehrere Größenordnungen geringer. Um in diesem Fall nicht zu lange Messzeiten zu haben, wurde für UPS nicht die kleinste Blende ( $\varnothing = 0,5$  mm), sondern meist die Blende mit 1,5 mm Durchmesser gewählt.

Eine Möglichkeit, die Winkelauflösung für ein UPS-Experiment - also mit niedriger Pass-Energie - zu überprüfen, ist die Ausmessung des Schnittprofils einer scharf definierten Struktur. Eine solche Struktur existiert zum Beispiel beim Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche (siehe Abb. 48). An diesem kann die Winkelauflösung zu  $\pm 1,5^\circ$  bestimmt werden. Das Profil des Oberflächenzustands hat allerdings für eine endliche Energieauflösung - in diesem Fall  $\sim 150$  meV - bereits eine Halbwertsbreite von etwa  $\pm 1^\circ$ . Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Winkelauflösung auch für niedrige Pass-Energien in der Größenordnung besser als  $\pm 1,5^\circ$  ist. Das mögliche Auflösungsvermögen des Analysators im k-Raum liegt damit bei etwa 0,07 bis 0,1 Å bei  $h\nu = 21,2$  eV.

#### 5.4 Winkelintegrierte Messungen

Der Vergleich winkelaufgelöster Spektren des ESA mit denen anderer Analysatoren war in der ersten Phase der Inbetriebnahme nicht möglich, da die Software für die Berechnung von Spektren aus den Bildern noch nicht zur Verfügung stand.

Um in dieser Phase einen qualitativen Vergleich des ESA mit konventionellen Spektrometern zu ermöglichen, wurde UPS an einer polykristallinen Goldfolie durchgeführt. Diese konnte dann mit dem Spektrum verglichen werden, das an derselben Probe mit einem hemisphärischen Analysator (OMICRON EA 125) aufgenommen wurde. Ausschlaggebend für die Verwendung der polykristallinen Goldfolie waren folgende Aspekte:

- Die bekannte hohe spektrale Intensität für Emission aus den d-Bändern von Edelmetallen.
- Starke Strukturen im Spektrum ermöglichen relative Vergleiche der spektralen Intensitätsmaxima.
- Die Probenpräparation konnte in beiden Fällen einfach und identisch durch Sputtern erfolgen. Für die polykristalline Probe war kein Tempern notwendig.
- Für polykristalline Proben schränkt die unterschiedliche Winkelakzeptanz des ESA ( $\theta = \pm 43^\circ$ ) und des hemisphärischen Analysators (maximal  $\theta = \pm 10^\circ$ ) im winkelintegrierten Betrieb die Vergleichbarkeit der Spektren nicht ein.
- Der Einfallswinkel der Anregungsstrahlung hat für polykristalline Proben keine Auswirkung auf den Verlauf des Spektrums.

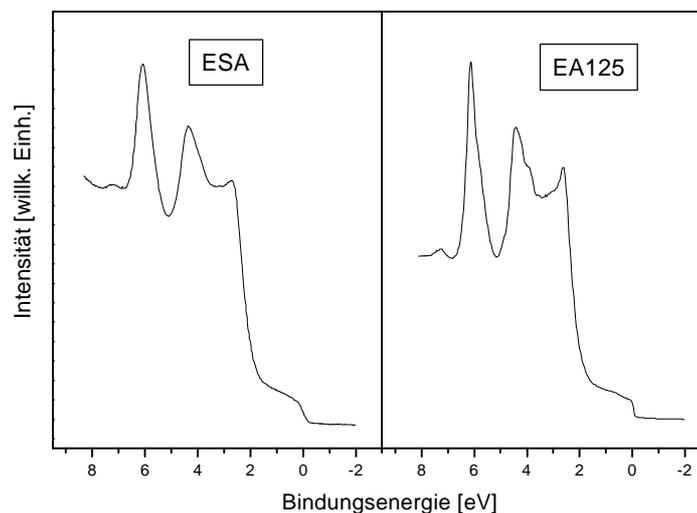


Abb. 38: Vergleich winkelintegrierter Photoelektronenspektren ( $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ ) einer polykristallinen Goldprobe, die mit dem ESA und einem hemisphärischen Analysator aufgenommen wurden.

Die aufgenommenen Spektren (Abb. 38) sind in guter qualitativer Übereinstimmung. Alle wesentlichen Merkmale, wie Fermi-Kante und spektrale Emissionsmaxima aus

den d-Bändern sind in beiden Spektren mit ähnlichen Verhältnissen zueinander zu beobachten. Auch die Verteilung der Maxima auf der Energieskala stimmt überein. Die Struktur im Spektrum des EA 125 ist aufgrund der höheren Energieauflösung etwas ausgeprägter und schärfer definiert. Die Messung an polykristallinem Gold beweist die winkelintegrierte Funktionsfähigkeit des Analysators.

### 5.5 Abschätzung des energieabhängigen Untergrundes

Im folgenden sollen die Auswirkungen auf das gemessene Signal durch Streuelektronen abgeschätzt werden. Dabei sind zwei wesentliche Beiträge an Streuelektronen zu unterscheiden. Zum einen werden von den in den Akzeptanzbereich emittierten Elektronen rund 81,5 % absorbiert oder gestreut. Dieser Wert ergibt sich durch die Transmissionsfunktion jedes einzelnen Gitters (81 %) bei acht Gitterdurchgängen. Dabei wird das ellipsoide Netz  $G_3$  zweifach passiert. Der Einfluss der an den Gittern gestreuten Elektronen ist schwer abzuschätzen. Einen größeren Beitrag liefert vermutlich die Streuung von Elektronen am Ellipsoidspiegel. Elektronen, die genügend Energie zur Überwindung des Gegenfeldes des Tiefpasses haben, prallen auf den Spiegel und werden dort entweder absorbiert oder gestreut. Für niedrige Elektronenenergien erfolgt die Streuung elastisch. Daher haben die gestreuten Elektronen genügend kinetische Energie, um auch den Hochpass zu überwinden. Die Apertur am Fokuspunkt  $f_2$  hat nun die Aufgabe, die gestreuten Elektronen, die nicht die durch den Bandpass definierte Pass-Energie  $E_P$  haben, zu filtern.

Die Wirksamkeit des Filters aus Tiefpass und Apertur wurde von Lee [13] für ein sphärisches Spiegelement abgeschätzt. Die Berechnungen zeigen, dass die Filterfunktion selbst dann wirksam ist, wenn die meisten Elektronen gestreut werden. Für die geringe Exzentrizität des Ellipsoidspiegels ist zu erwarten, dass die Ergebnisse auf den ESA übertragbar sind.

Der Einfluss der gestreuten Elektronen wurde zudem für UPS experimentell überprüft. Dazu wurde das vollständige Spektrum der photoemittierten Elektronen ( $h\nu = 21,2$  eV) einer Probe gemessen (Abb. 39). Dabei kann der Intensitätsunterschied im Spektrum für den Fall bestimmt werden, dass entweder alle emittierten Elektronen das Gegenfeld des Ellipsoidspiegels überwinden (Bereich (A), unterhalb der Einsatzkante) oder aber keine Elektronen auf die Spiegeloberfläche fallen (Bereich (B), oberhalb der Fermi-Kante). Unter der begründeten Annahme, dass der Anteil der detektierten Streuelektronen weitgehend linear von der Anzahl der auf den Spiegel treffenden Elektronen abhängt, kann aus dem Spektrum in Abb. 39 geschlossen werden, dass die spektrale Intensität durch Streuelektronen klar unterhalb der Intensität des eigentlichen Spektrums liegt. Die Filterfunktion wird durch die Kombination von Ellipsoidspiegel und Apertur also gut erfüllt.

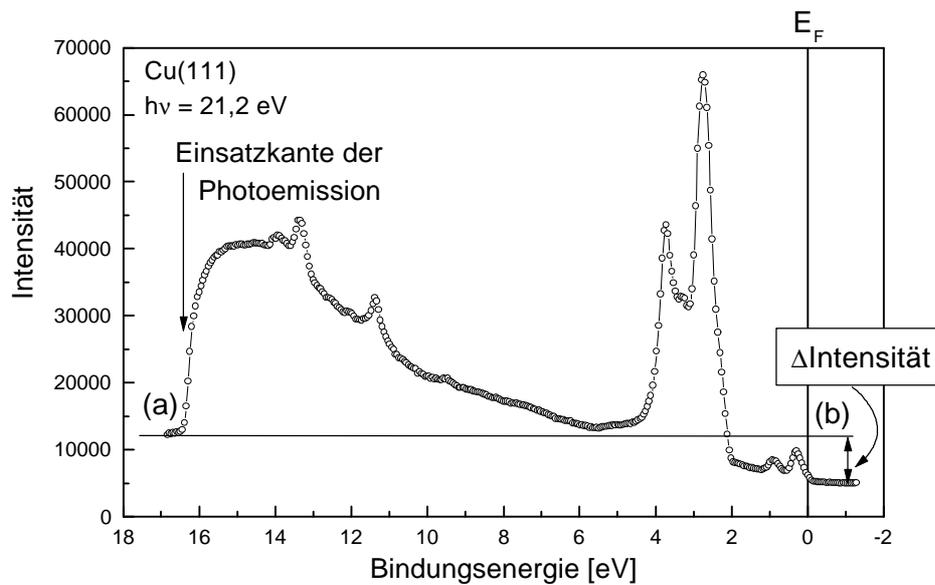


Abb. 39: Vollständiges Spektrum der photoemittierten Elektronen einer Cu(111) Probe, an dem die Größenordnung der detektierten Streuelektronen überprüft werden kann (Aperturdurchmesser = 1,5 mm).

## 5.6 Auger-Elektronenspektroskopie (AES) Messung

Mit Anregung durch eine Elektronenkanone ist es auch möglich, Auger-Elektronenspektroskopie mit dem ESA durchzuführen. Als Beispiel dafür ist in Abb. 40 das Auger-Spektrum einer Cu(111)-Oberfläche für eine verhältnismäßig niedrige Primärelektronenenergie von 470 eV abgebildet. Für die Aufnahme der Auger-Spektren wird die spektrale Intensität unter Variation der Pass-Energie gemessen. Die Intensität der Bilder wird in einem Pixel zusammengefasst, und man erhält die Intensität als Funktion der Pass-Energie  $I(E_p)$ . Wie üblich ist zur leichteren Identifizierung in Abb. 40 die Ableitung der Intensität gegen die Energie,  $dI(E_p)/dE_p$  aufgetragen. Für die saubere Cu(111)-Oberfläche ist ein Übergang (Auger-Linie) bei der Energie 60,1 eV zu beobachten, dessen Position und Form in Übereinstimmung mit der Literatur steht [22].

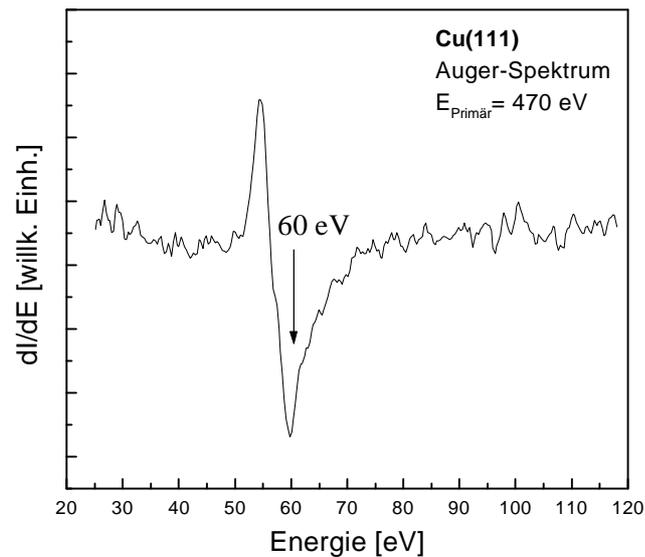


Abb. 40: Auger-Elektronenspektrum einer Cu(111) Probe für eine Primärenergie von 470 eV.

### 5.7 Energieverlustspektroskopiemessung (EELS) an HOPG

Eine weitere mit dem ESA durchführbare Methode der Elektronenspektroskopie ist EELS. Zur Überprüfung wurde mit einer Primärenergie der anregenden Elektronen von 170 eV eine EELS Messung an einer HOPG Probe durchgeführt. Etwa 7 eV unterhalb des elastischen Signals ist deutlich der Beitrag des Plasmons zu erkennen. Die Energie des Plasmons ( $\sim 7$  eV) ist in Übereinstimmung mit der Literatur [42].

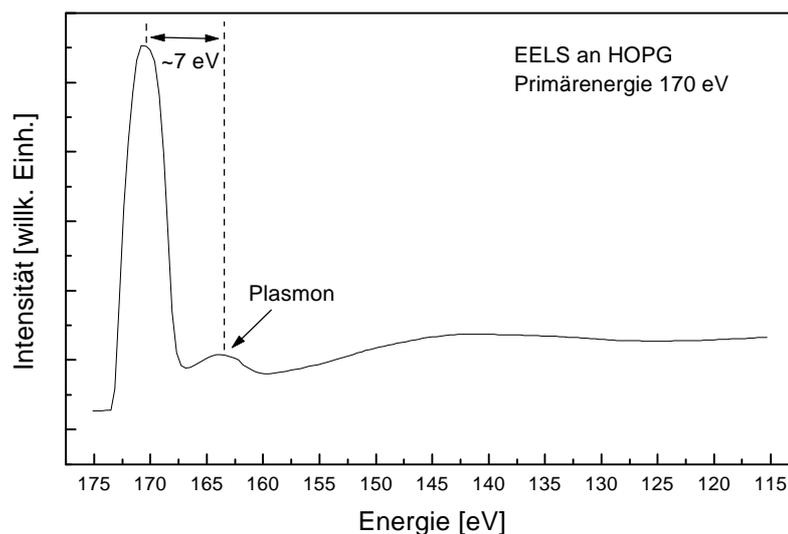


Abb. 41: EELS-Messung an HOPG für eine Anregungsenergie von 170 eV. Neben dem elastischen Signal kann bei einer Verlustenergie von 7 eV ein Plasmon beobachtet werden.

### 5.8 Zusammenfassung der Leistungsdaten des ESA

Parameter	Leistungsdaten
<b>Energieauflösung</b>	120 meV für $\theta < 43^\circ$ 80 meV für $\theta < 20^\circ$
<b>Winkelauflösung</b>	Photoemission: $\Delta\phi = \pm 1,0^\circ$ (durch Quelldurchmesser der Entladungslampe begrenzt) LEED: $\Delta\phi = 1^\circ$ ( $r_A = 0.5$ mm)
<b>Akzeptanzbereich</b>	$\theta = 0 - 43^\circ$ , $\phi = 0 - 360^\circ$
<b>charakteristische Messzeiten</b>	Typisch $\sim 5$ s für ein Intensitätsverteilungsmuster ca. 1 Stunde für vollständige Valenzband: $\sim 300$ Bilder
<b>Zeitauflösung</b>	1 s – 300 s (durch Intensität Entladungslampe und MCP Verstärkung begrenzt)
<b>Techniken</b>	ARUPS, LEED, EELS, AES, EDC, E(k), Fermi-Flächenmessung; XPD, XPS mit Röntgenquelle möglich; CFS, CIS mit Synchrotronstrahlung möglich.

Tabelle 5: Zusammenfassung der wesentlichen Leistungsdaten des Ellipsoidspiegel-Analysators.

## 6 Messresultate

### 6.1 Messungen an HOPG

Nach erfolgreichen Tests des ESA mit winkelintegrierter PES an polykristallinen Tantal- und Goldfolien wurde Hoch Orientierter Pyrolytischer Graphit (HOPG) für erste winkelaufgelöste PES-Experimente verwendet. Ausschlaggebend dafür war die einfache Präparation dieser Proben. Graphit besitzt eine hexagonale Schichtstruktur. HOPG besteht aus Graphitkristalliten, die senkrecht zu den Schichten hoch orientiert sind. Die schwachen Bindungen zwischen den Graphitschichten ermöglichen die einfache Präparation sauberer, atomar glatter Oberflächen. Dies wird durch einfaches Abziehen der obersten Graphitschicht mit handelsüblichem Klarsichtklebeband durchgeführt. Da HOPG weitgehend inert ist, kann der Spaltvorgang an Luft durchgeführt werden. Die Probe wird im direkten Anschluss an die Präparation in das UHV eingeschleust.

Mit HOPG wurde sowohl ARUPS als auch LEED durchgeführt. Die räumliche Mittelung über mehrere Kristallite führt für beide Techniken zu ringförmigen Verteilungen der detektierten Elektronen auf dem Detektor, was auch so beobachtet wurde. Die Abwesenheit starker Verzerrungen in den Ringmustern war ein Indiz für die weitgehend ungestörte Abbildungsfunktion des Analysator und damit für seine winkelaufgelöste Funktionsfähigkeit. Die Messungen wurden bereits im Rahmen einer Diplomarbeit gezeigt und ausgewertet [43].

### 6.2 Messungen an der Ag(111)-Oberfläche

Die ersten winkelaufgelösten Messungen an einem Einkristall wurden an Ag(111) durchgeführt. Die hohe spektrale Intensität aus den d-Bändern des Silber ermöglicht es, die Probe durch eine Maximierung der registrierten Intensität optimal auf den Fokuspunkt zu justieren. Diese Eigenschaft der Edelmetalle wurde bereits für die (winkelintegrierten) Messungen an Gold genutzt. Auch die Messungen an Ag(111) wurden bereits an anderer Stelle präsentiert [43] und werden daher an dieser Stelle nicht weiter besprochen. Die Möglichkeit, UPS und speziell ARUPS an Edelmetallen mit dem ESA durchzuführen, wird stattdessen am Beispiel der Cu(111)-Oberfläche vorgestellt.

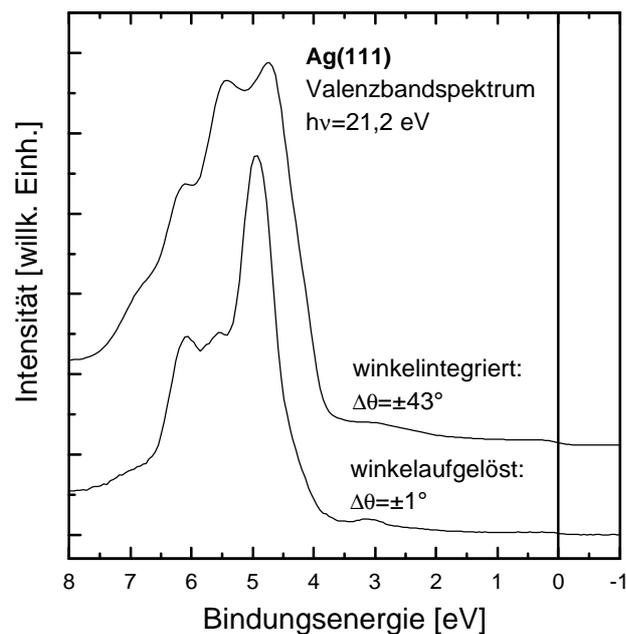


Abb. 42: UPS an der Ag(111)-Oberfläche. Gezeigt wird das über den gesamten Akzeptanzbereich ( $\theta \pm 43^\circ$ ) winkelintegrierte Spektrum (oben) und das winkelaufgelöste Spektrum am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der OBZ.

### 6.3 Messungen an der Cu(111)-Oberfläche

Anhand der im folgenden gezeigten Messungen an der Cu(111)-Oberfläche lassen sich die wesentlichen Möglichkeiten, die sich aus der Nutzung des ESA ergeben, darstellen. Die verwendete Probe wurde durch wiederholtes Ionenätzen (Sputtern) und Tempern präpariert. Dies führte zu einer stabilen und unrekonstruierten Cu(111)-Oberfläche. Die Präparation wurde mit LEED kontrolliert, bis scharfe Reflexe mit geringem Untergrund zu beobachten waren. Ein entgeltiger Test für den Erfolg der Präparation war das Auftreten des Oberflächenzustands auf Cu(111) in UPS mit hoher Intensität.

In Abb. 43 werden sowohl ein winkelintegriertes als auch ein winkelaufgelöstes Spektrum am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der OBZ präsentiert. Die hohe spektrale Intensität zwischen etwa 2 bis 4 eV Bindungsenergie in den beiden Spektren kann als Signal der d-Bänder identifiziert werden [44]. Das im winkelaufgelösten Spektrum knapp unterhalb des Fermi-Niveaus ( $\sim 0,35 \text{ eV}$ ) beobachtete Maximum ist der bekannte Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche [45].

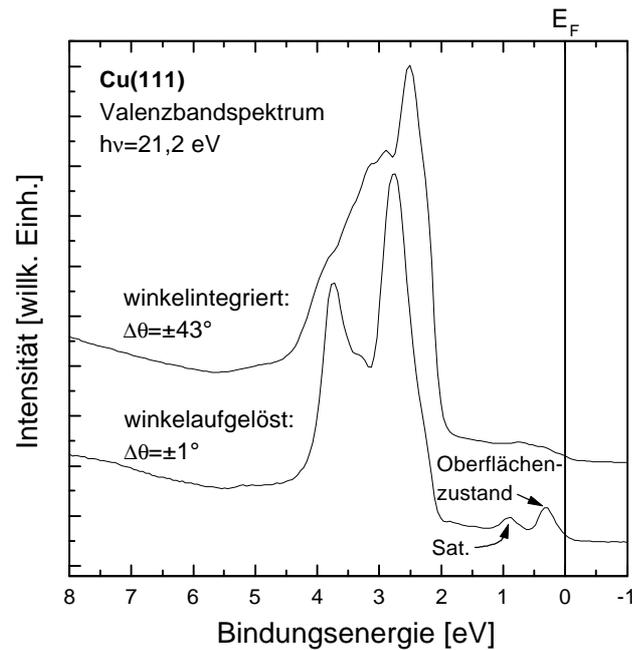


Abb. 43: UPS an der Cu(111)-Oberfläche. Gezeigt wird das über den gesamten Akzeptanzbereich ( $\theta \pm 43^\circ$ ) winkelintegrierte Spektrum (oben) und das winkelaufgelöste Spektrum am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt der OBZ (unten).

Beim Betrieb der Gasentladungslampe mit He wird neben der intensitätsreichsten He-I  $\alpha$  Linie ( $h\nu = 21,2$  eV) zusätzlich ein etwa zweiprozentiger Lichtanteil der He-I  $\beta$  Linie ( $h\nu = 23,09$  eV) emittiert. Dies führt bei etwa 1 eV Bindungsenergie zu einem Satelliten des scharfen Maximums an der Oberkante des d-Bandes. Beide Spektren stehen in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur [44,45] bekannten Messungen.

In Abb. 44 ist eine Auswahl an Intensitätsverteilungsmustern gezeigt, die mit ARUPS bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 21,2$  eV für verschiedene Bindungsenergien aufgenommen wurden. Für eine bessere Darstellung im Druck sind die Negative der Originalaufnahmen abgebildet. Dunkle Bereiche entsprechen damit einem hohen Elektronenstrom auf den Detektor. Die in Abb. 44 gezeigten Bilder sind mit dem in Kapitel 4.3 vorgestellten Programm verarbeitet worden. Zunächst wurde die Aufnahme entzerrt ( $I(x,y) \rightarrow I(\theta, \phi)$ ). Derartige Bilder werden in der Literatur als Winkelverteilungsmuster oder auch kurz ADPs (nach engl.: Angular Distribution Pattern) bezeichnet. Die gezeigten Bilder sind allerdings noch nach Vorschrift (33) verarbeitet worden. Damit erhält man Aufnahmen  $I(k_{||x}, k_{||y})$ , die die projizierte Impulsraumverteilung der Photoelektronen auf die OBZ zeigen. Diese Bilder werden im folgenden auch als Impulsraumverteilungsmuster oder MDPs (nach engl.: Momentum Space Distribution Pattern) bezeichnet. Diese Entzerrung der Bilder, mit der erstmals die Darstellung der korrekten ADPs und MDPs möglich ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und wird von anderen Gruppen, die ebenfalls Ellipsoidspiegel-Analysatoren betreiben, noch nicht verwendet. Nach (33) hängt für festgelegte Photonenenergie und Akzeptanzwinkel ( $\theta = \pm 43^\circ$ ) der untersuchte Bereich des Impulsraums von der Bindungsenergie der untersuchten Zustände ab. Aus diesem Grund wird der Durchmesser der in Abb. 44 gezeigten Bilder von links oben

( $E_B = 4,95$  eV) bis rechts unten ( $E_B = 1,91$  eV) größer. Eine festgelegte Strecke entlang der Aufnahmen entspricht in jedem der Bilder (unabhängig von der Richtung) dem gleichen Betrag im Impulsraum der OBZ. Nach den Betrachtungen in Kap. 2.2 sind die Grenzen der 1.OBZ von Cu(111) (mit  $\overline{\Gamma M} = 1,42$  Å und  $\overline{\Gamma K} = 1,64$  Å) für eine unverkippte Probe mit  $h\nu = 21,2$  eV und  $\Phi = 4,98$  eV, sowie eine Bindungsenergie  $E_B = 1,91$  eV außerhalb des Akzeptanzbereichs des ESA und wurden daher nicht eingezeichnet.

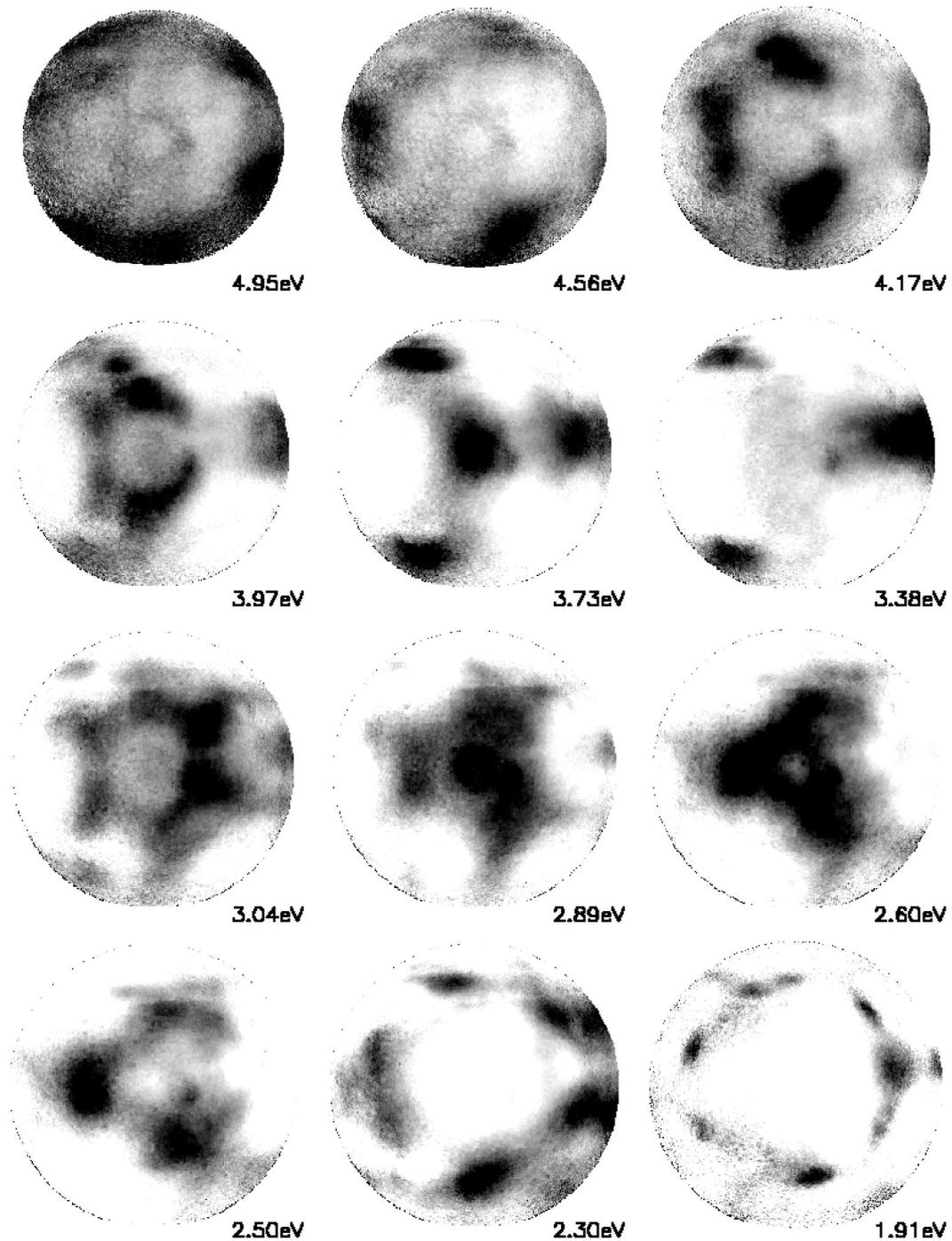


Abb. 44: ADPs der Cu(111)-Oberfläche für eine Anregungsenergie  $h\nu=21,2$  eV.

Aus der dreizähligen Symmetrie der Bilder ist die kristalline Ausrichtung der Probe direkt ersichtlich. In Abb. 45 sind die erste und zweite Atomlage der (111)-Oberfläche und das entsprechende reziproke Gitter der Oberfläche gezeigt. Unter Berücksichtigung der zweiten Atomlage müssen zwei unterschiedliche  $\overline{\Gamma M}$ -Richtungen unterschieden werden, die nicht äquivalent sind. Die dreizählige Symmetrie der Bilder gibt also direkt die Lage der  $\overline{\Gamma M}$ - und  $\overline{\Gamma M'}$ -Richtungen des Kristalls an. Die weitere Unterscheidung dieser Richtungen ist allerdings allein damit nicht möglich.  $\overline{M}$  und  $\overline{M'}$  können aber unterschieden werden, wenn man die gemessene Bandstruktur mit Literaturdaten vergleicht [44].

Aus dem Mittelpunkt der Muster kann allerdings die Lage des  $\overline{\Gamma}$ -Punktes der OBZ sehr genau bestimmt werden. Die damit erhaltene genaue Kenntnis über die Ausrichtung des Kristalls ist ein wesentlicher Vorteil des ESA. Bei Messungen mit konventionellen Analysatoren ist eine, wenn auch geringe Fehlansrichtung der Probe häufig nicht auszuschließen. Dies führt dann zu einer fehlerhaften Bestimmung der Bandstruktur und insbesondere der Bandbreite.

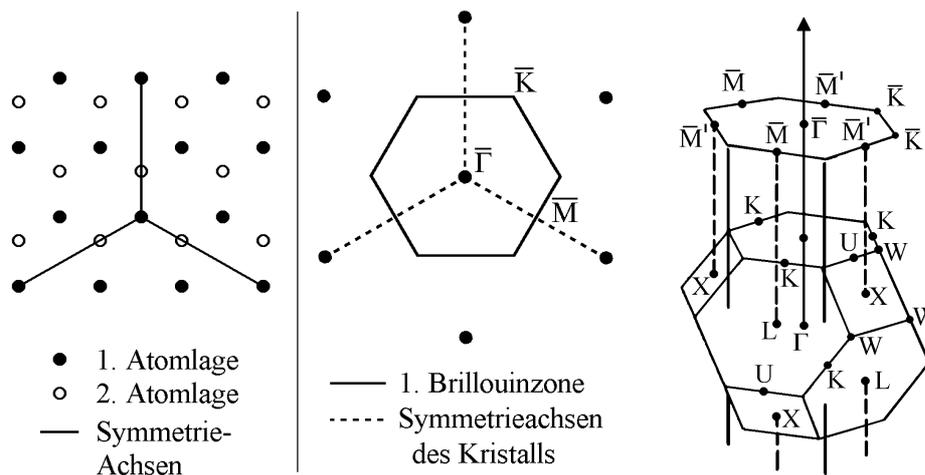


Abb. 45: Direktes und reziprokes Gitter der (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls.

Aus den in Abb. 45 gezeigten MDPs kann nun direkt die Bandstruktur  $E(k_{\parallel})$  bildhaft dargestellt werden. Wie in Kapitel 4.3.6 beschrieben wird dazu die Intensitätsverteilung entlang von Schnitten durch die MDPs bestimmt. Die Intensitäten von Schnitten entlang der Symmetrierichtungen der OBZ sind in Abb. 46 aus den MDPs einer Bildserie an Cu(111) in Abhängigkeit der Bindungsenergien übereinander aufgetragen. In Abb. 46 wurde der obere Teil der Bandstruktur  $E(k_{\parallel})$  (Bindungsenergien  $-1$  bis  $1,8$  eV) zur besseren Darstellung heller skaliert. Der parabelförmig abgegrenzte schwarze Bereich ist wiederum darauf zurückzuführen, dass für die verwendete Probe und Photonenenergie nicht der gesamte Bereich der OBZ untersucht werden konnte.

Eine Möglichkeit, diese Beschränkung zu umgehen und die vollständige 1.OBZ zu untersuchen, war die Anregung mit dem Licht der He-II-Linie ( $h\nu = 40,8$  eV) der

Entladungslampe. Da die Intensität der Lampe für diese Photonenenergie jedoch sehr schwach war, ließen sich auf diesem Wege keine vergleichbar befriedigenden Ergebnisse erzielen. Diese Einschränkung lässt sich durch den Betrieb des Analysators an einem Synchrotron-Zentrum aufheben.

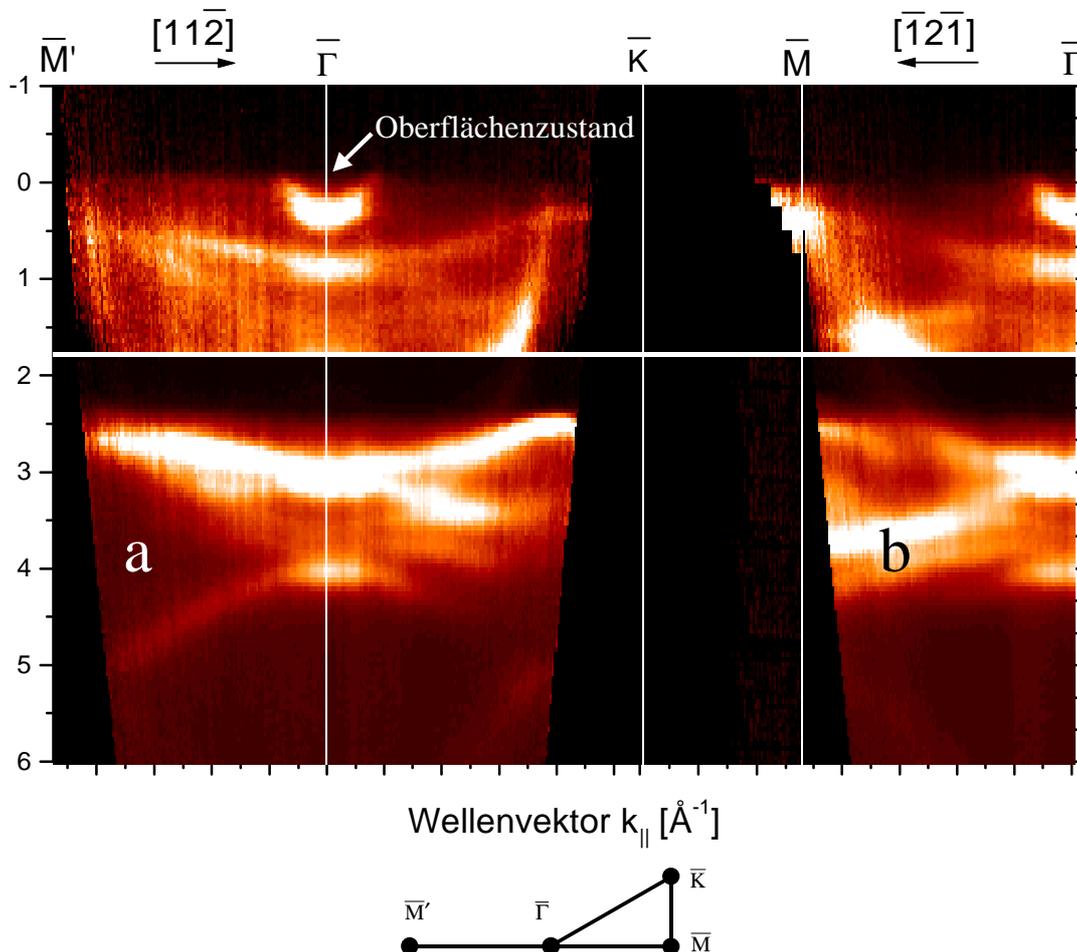


Abb. 46: Dispersionsrelation  $E(k_{||})$  für Cu(111) bei Anregung mit  $h\nu = 21,2$  eV; Richtungen siehe Skizze.

In der Bandstruktur  $E(k_{||})$  ist nahe des Fermi-Niveaus die Emission aus dem Oberflächenzustand der Cu(111) Oberfläche zu beobachten. Die Dispersion des Oberflächenzustands kann durch die gewählte Auftragung gegen  $k_{||}$  direkt aus der Abbildung entnommen werden. Bei Bindungsenergien um 3 eV kann die intensive Emission aus den d-Bändern beobachtet werden. Die entlang der Symmetrierichtungen der OBZ projizierten Volumenbänder unterscheiden sich für die nicht äquivalenten  $\overline{\Gamma M}$ - und  $\overline{\Gamma M'}$ -Richtungen deutlich in ihrer Dispersion (siehe Abb. 46: (a) und (b)).

Die Dispersion  $E(k_{||})$  des Oberflächenzustands um den  $\overline{\Gamma}$ -Punkt kann auch aus den Spektren ermittelt werden (siehe Abb. 47). Dabei werden einmal die aus den Maxima in den EDCs bestimmten Werte verwendet (Abb. 47, links) und zusätzlich ist eine Vergrößerung des Schnitts durch die MDPs in der Abb. 48 abgebildet. Dies führt zur

bildhaften Darstellung der  $E(k_{\parallel})$  Strukturen in Abb. 47 (rechts). Beide Darstellungen sind äquivalent.

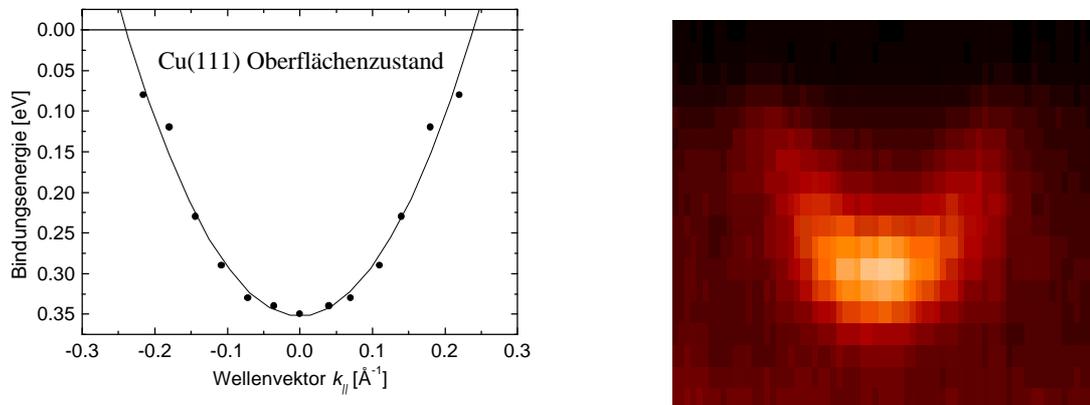


Abb. 47: Dispersion des Oberflächenzustands auf Cu(111). Links in klassischer Darstellung, rechts in bildhafter, aus MPDs abgeleiteter Darstellung (siehe Text).

Die Abhängigkeit des Oberflächenzustands von der Energie ( $E - E_F$ ) kann bildhaft sehr gut anhand der in Abb. 48 gezeigten ADPs verfolgt werden. Neben den ADPs und daraus abgeleiteten MDPs ist es auch möglich, unter Berücksichtigung der theoretischen Ansätze die Lebensdauer  $\Gamma$  der angeregten elektronischen Zustände als zweidimensionales Muster bildhaft darzustellen. Pendry und Robinson [1] geben  $\Gamma \propto (E - E_F)^{-2}$  als eine mögliche Abhängigkeit an, was leicht dargestellt werden könnte. Physikalisch sinnvoll wird dies bei tiefen Temperaturen der Probe, wenn die intrinsische Breite der spektralen Strukturen zum Tragen kommt. Bei hoch korrelierten Elektronensystemen wie Hochtemperatursupraleitern, Kondo-Systemen oder gemischt-valenten Materialien ergeben sich so neue Einsichten. Hier wurden solche Messungen bei wenigen Kelvin nicht durchgeführt.

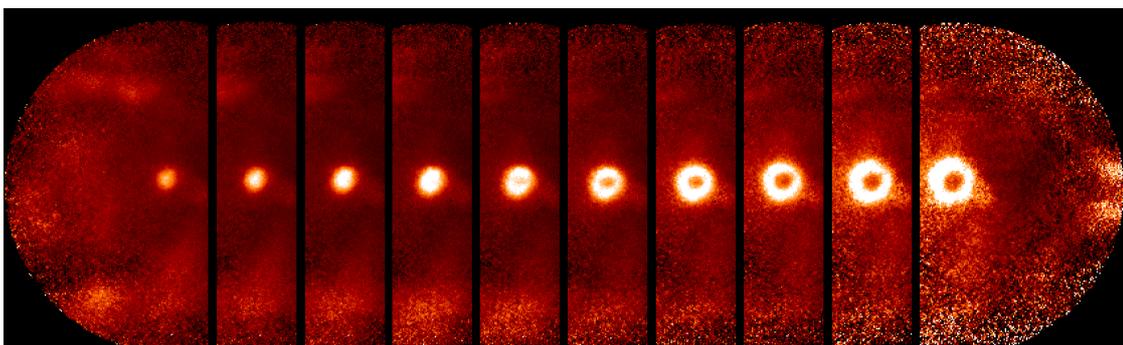


Abb. 48: Entwicklung der Oberflächenzustandes für Bindungsenergien von 0,4 eV (links) bis  $-0,05$  eV (rechts).

Der ESA erlaubt die schnelle Bestimmung der Fermi-Fläche, indem einfach die Isoenergie-Fläche am Fermi-Niveau aufgenommen wird. An den Stellen, an denen ein

Leitungsband das Fermi-Niveau schneidet, erhält man ein lokales Maximum für das detektierte Signal. Eine Aufnahme der Fermi-Fläche an Cu(111) zeigt Abb. 49.

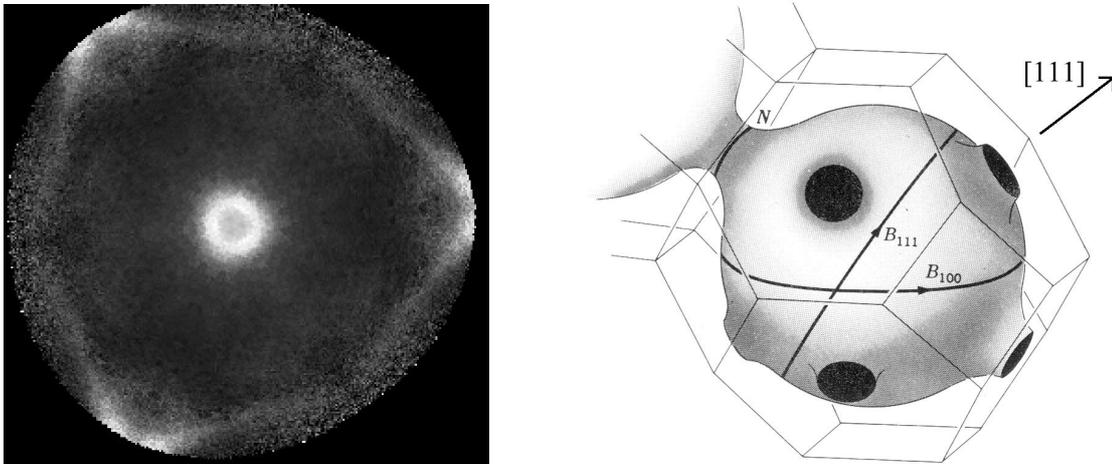


Abb. 49: Gezeigt ist die mit dem ESA aufgenommene Fermi-Fläche der Cu(111)-Fläche (symmetrisiert) bei Anregung mit  $h\nu = 21,2$  eV sowie die mit de Haas van Alphen Effekt bestimmte dreidimensionale Fermi-Fläche für Kupfer [17].

Bei einem konventionellen Spektrometer müsste die Emission vom Fermi-Niveau einer Probe sequentiell über alle Winkel vermessen werden [46] (Dauer  $\geq 1$  Stunde). Die gezeigte Aufnahme wurde mit einer Belichtungszeit von 100 Sekunden aufgenommen. Die benötigte Zeit ist nicht durch mechanische Einschränkungen begrenzt, sondern durch die maximale Verstärkung des MCP. Zum Vergleich ist die über den de Haas-van Alphen (dHvA) Effekt bestimmte Fermi-Fläche des Kupfers abgebildet. Die dreizählige Symmetrie der Hälse der Fermi-Fläche zu den (111)-Flächen ist auch deutlich in dem mit dem ESA aufgenommenen Bild zu erkennen. In der Bildmitte ist die intensive Emission aus dem bereits besprochenen Oberflächenzustand sichtbar.

#### 6.4 Messungen auf der sauberen und mit Adsorbaten bedampften Si(111)-Oberfläche

Seit der Entwicklung der Photoelektronenspektroskopie haben Messungen an kristallinen Halbleitern, insbesondere an Silizium, einen hohen Stellenwert. Bei Halbleitern stehen geometrische und elektronische Struktur in besonders engem Zusammenhang. Die Photoelektronenspektroskopie ist hervorragend dazu geeignet, wesentliche Informationen über die elektronische Struktur der Oberfläche zu gewinnen. Insbesondere kann die Dispersionsrelation  $E(k_{\parallel})$  bestimmt werden. Das 2D-Spektrometer ist sogar in der Lage, diese Dispersionsrelationen für beliebige Richtungen der OBZ zu bestimmen. Durch Vergleich mit theoretischen Bandstrukturrechnungen ist mit der Photoelektronenspektroskopie auch eine Bestimmung der geometrischen Struktur der Oberfläche möglich.

Im folgenden werden mit dem 2D-Spektrometer durchgeführte Messungen an der Siliziumoberfläche vorgestellt. Zunächst wird die Präparation der sauberen  $7 \times 7$  re-

konstruierten Silizium(111) Oberfläche im Vakuum und UPS-Messungen daran präsentiert. In einem weiteren Schritt kann durch Bedampfung mit Arsen eine fast inerte Si(111):As-Oberfläche mit  $1 \times 1$  Periodizität präpariert werden. Das 2D-Spektrometer ist in optimaler Weise zur Beobachtung des um den  $\bar{K}$ -Punkt dispergierenden Oberflächenzustandbandes geeignet. Die Vorteile der abbildenden Eigenschaften des Analysators werden hier besonders deutlich.

Mit der Untersuchung einer Alkalimetallschicht (Natrium) auf der Siliziumoberfläche werden die Messungen um ein hochreaktives System erweitert. Dadurch kann der Vorteil der aufgrund der hohen Effizienz sehr schnellen Datenaufnahme optimal genutzt werden.

#### 6.4.1 Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche

Die verwendeten Proben wurden aus einem polierten 3-Zoll-Siliziumwafer mit  $\langle 111 \rangle$  Orientierung der Fa. Wacker-Chemitronic geschnitten. Um Aufladungseffekte und damit verbundene Energieverschiebungen zu vermeiden, wurde ein hoch n-dotierter Kristall verwendet (Dotierung: n/As, Widerstand  $\leq 3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ , Dicke:  $381 \pm 15 \mu\text{m}$ ).

Zur Präparation der Si(111)-Oberfläche sind verschiedene Verfahren bekannt. So kann durch Spalten eines Siliziumkristalls im Vakuum eine saubere  $2 \times 1$  rekonstruierte Oberfläche präpariert werden. Für die gezeigten Messungen wurde die Probe nach einer Vorbehandlung im Vakuum durch direktes Heizen gereinigt [47]. Diese Methode führte zu der bekannten  $7 \times 7$ -Rekonstruktion der Oberfläche.

Seitdem die Si(111)- $7 \times 7$  Rekonstruktion von Schlier und Farnsworth [48] 1959 entdeckt wurde, ist sie intensiv untersucht worden. Sie gehörte auch zu den ersten Oberflächen, die mit der STM untersucht wurde [49]. Die große  $7 \times 7$  Einheitszelle und die stabile Rekonstruktion lenkte hohe Aufmerksamkeit auf diese Oberfläche. Mittlerweile ist das sogenannte DAS-Modell (Dimer-Atom-Stacking-Fault Model) für die Struktur der Oberfläche weitgehend akzeptiert [50]. In diesem Modell werden die 49 freien Bindungen (dangling bonds) einer  $7 \times 7$ -Masche, die ideal volumenterminiert ist, auf 19 reduziert. Damit wird die Oberflächenenergie wesentlich reduziert, was die Rekonstruktion im Vergleich zur volumenterminierten Oberfläche stabilisiert.

Um die Probe nach dem Einbringen in das Vakuum durch thermische Desorption reinigen zu können, wird die Probe vorher einem nasschemischen Prozess unterzogen. Dieses als Shiraki-Methode bekannte Verfahren [47] basiert im wesentlichen auf der Reinigung der Probe in einer  $\text{HNO}_3$ -Lösung (Abätzen der obersten Atomlagen) und der anschließenden Erzeugung einer passivierenden Oxidschicht. Diese Oxidschicht schützt die Siliziumoberfläche vor Kontamination mit schwer desorbierenden Fremdstoffen (z.B. Kohlenstoff) bei Atmosphärendruck. Nach einem sorgfältigen Ausgasen im UHV kann die Schicht bei einer Endtemperatur von etwa  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  entfernt werden. Dazu wird ein Strom durch die hochohmige Probe geleitet und dabei die Temperatur der Probe im Vakuum durch ein Quarzglasfenster mit einem Pyrometer kontrolliert. Die Präparationsmethode ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden [25].

Die Rekonstruktion zur Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche führt zur Ausbildung von drei Oberflächenzuständen, die in den Spektren der Abb. 50 beobachtet werden können und wohlbekannt sind [51]. Die gezeigten Spektren wurden aus dem ADPs (siehe Abb. 51)

einer Bilderserie mit einer Anregungsenergie von  $h\nu = 21,2$  eV berechnet. Für dieses Beispiel der sauberen Si(111) Oberfläche werden hier die ADPs statt der MDPs verwendet, um einen direkten Vergleich mit ARUPS Literaturdaten zu erleichtern.

Die Oberflächenzustände S1 und S2 zeigen fast keine Dispersion. Für den S1 Oberflächenzustand ist aus STM-Spektroskopie-Messungen [51] bekannt, dass dieser an den Adatomen der Oberfläche lokalisiert ist.

Der Oberflächenzustand S1 erstreckt sich bis zum Fermi-Niveau und bindet das Fermi-Niveau etwa 0,7 eV oberhalb des Valenzbandmaximums an. Der Oberflächenzustand S2 ist auf die sechs Restatome der  $7\times 7$ -Rekonstruktion zurückzuführen [51]. Der Oberflächenzustand S3 hat im Bereich der gezeigten Emissionswinkel  $\theta$  mit etwa 0,3 eV die größte Dispersion der drei Oberflächenzustände. Auch hier konnten die STM-Spektroskopie-Messungen den Ursprung des Zustands S3 lokalisieren und als die rückwärtsgerichteten Bindungen (backbonds) der Adatome identifizieren [51].

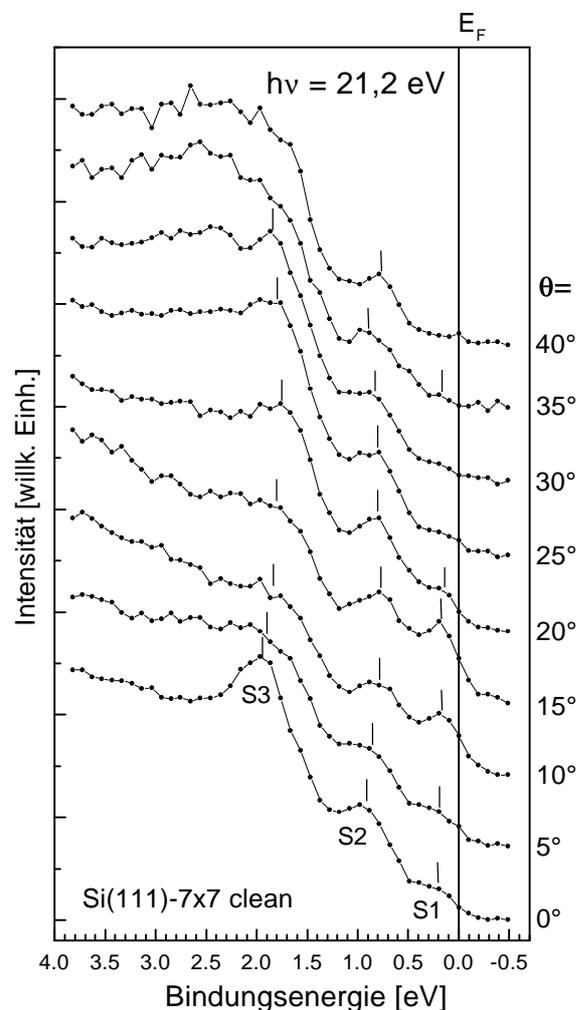


Abb. 50: Photoelektronenspektren der sauberen  $7\times 7$  rekonstruierten Si(111)-Oberfläche für unterschiedliche Polarwinkel  $\theta$  zur Oberflächennormalen ( $h\nu = 21,2$  eV).

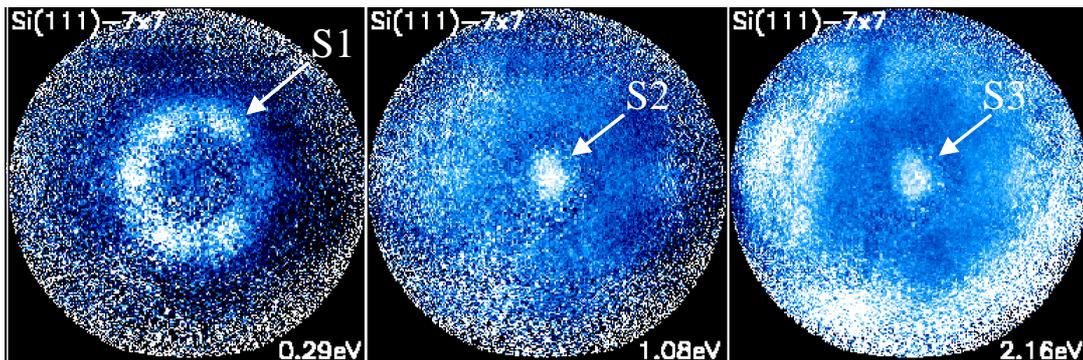


Abb. 51: ADPs der Oberflächenzustände S1, S2 und S3 der Si(111)-7×7 Oberflächen ( $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ ).

#### 6.4.2 Si(111) As 1×1

Ein hervorragend geeignetes Testsystem zur Überprüfung des ESA durch Messung von winkelaufgelösten Spektren stellt die mit Arsen terminierte Si(111)-1×1 Oberfläche dar. Sie wird durch Bedampfung der Si(111)-7×7 Oberfläche mit Arsen erzeugt und ist nahezu inert gegenüber allen Kontaminationen [52,53]. Ihre experimentelle und theoretische Bandstruktur ist in der Literatur wohlbekannt und darum gut für einen Vergleich geeignet.

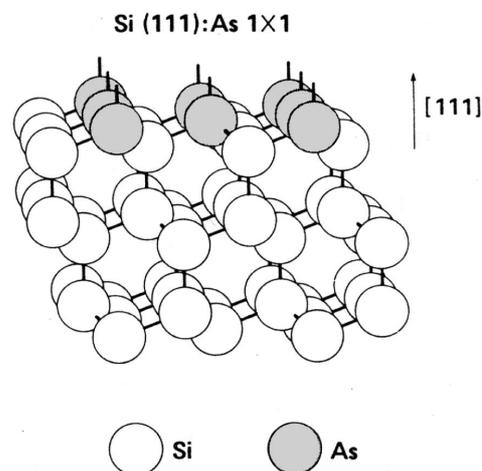


Abb. 52: Modell der mit Arsen terminierten Si(111)-1×1 Oberfläche nach [52].

Ausgangspunkt der Präparation der Si(111):As1×1 Oberfläche war die bereits im vorigen Kapitel besprochene Präparation einer sauberen Si(111)-7×7 Oberfläche durch thermische Reinigung. Für die Bedampfung wird der Kristall mit einer Temperatur von etwa 750 °C geheizt. Aus einem Verdampfer werden As Moleküle auf die Oberfläche aufgebracht. Der Verdampfer besteht aus einem geheizten InAs-Wafer in einer Zelle

mit kleiner Öffnung. Der Verdampfer ist so konstruiert, dass zwischen Verdampferkristall und Probe kein direkter Weg für die abgedampften Moleküle möglich ist. Daher können nur die Arsen-Moleküle, die einen hohen Dampfdruck haben, bis zur Probe gelangen. Der Heizstrom des Verdampfers wird so eingestellt, dass der Dampfdruck des Arsens in der Größenordnung  $2\text{-}3 \cdot 10^{-9}$  mbar liegt. Nach 5 Minuten wird die Temperatur des Siliziumwafers für jeweils weitere 5 Minuten auf 650 und 600 °C gehalten. Anschließend wird der Arsenverdampfer abgeschaltet. Es folgt ein langsames Herunterregeln der Proben temperatur auf 400 °C. Auf diesem Wert wird die Probe für weitere 2 Minuten gehalten. Dieses Ausheilen nach dem Aufwachsen dient der Entfernung von überschüssigem Arsen (und kann auch fortgesetzt werden, bis der Arsen druck in der UHV-Kammer wieder bei  $10^{-10}$  mbar liegt). Durch dieses Verfahren erreicht man eine Monolagenbedeckung der Si(111)-Oberfläche mit Arsen.

Das nach der Präparation mit dem ESA beobachtete LEED-Muster (Abb. 53) zeigt eine  $1 \times 1$ -Periodizität der Oberfläche. Die Schärfe der Reflexe und der geringe Untergrund sind ein starkes Indiz für eine wohlgeordnete Oberfläche. Das LEED-Muster blieb auch nach Heizen über mehrere Minuten auf 600 °C unverändert und führte zu keinem merklichen Druckanstieg. Das unveränderte LEED-Muster bestätigt die erwartete starke Bindung des Arsens an der Oberfläche. Da festes Arsen bereits bei 250 °C einen Dampfdruck von  $10^{-4}$  mbar hat, kann auch die Anwesenheit überschüssigen Arsens auf der Oberfläche ausgeschlossen werden.

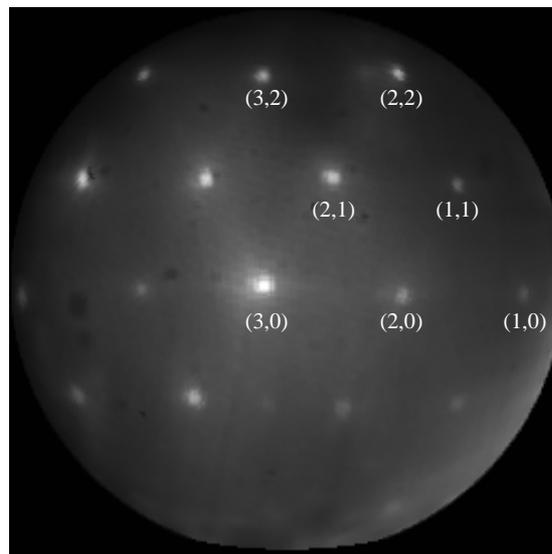


Abb. 53: Aufnahme des LEED-Musters von Si(111):As- $1 \times 1$  bei einer Primärenergie von 175 eV.

In Abb. 54 werden verschiedene Photoelektronenspektren der Si(111):As- $1 \times 1$  Oberfläche gezeigt. Aus den MDPs können hier unmittelbar die Spektren an den Symmetriepunkten der OBZ ermittelt werden. Zusätzlich zu den Spektren am  $\bar{\Gamma}$ -,  $\bar{K}$ - und  $\bar{M}$ -Punkt der OBZ ist auch das winkelintegrierte Spektrum ( $\theta = \pm 43^\circ$ ) aufgetragen (untere Messkurve, AI für englisch „angle-integrated“).

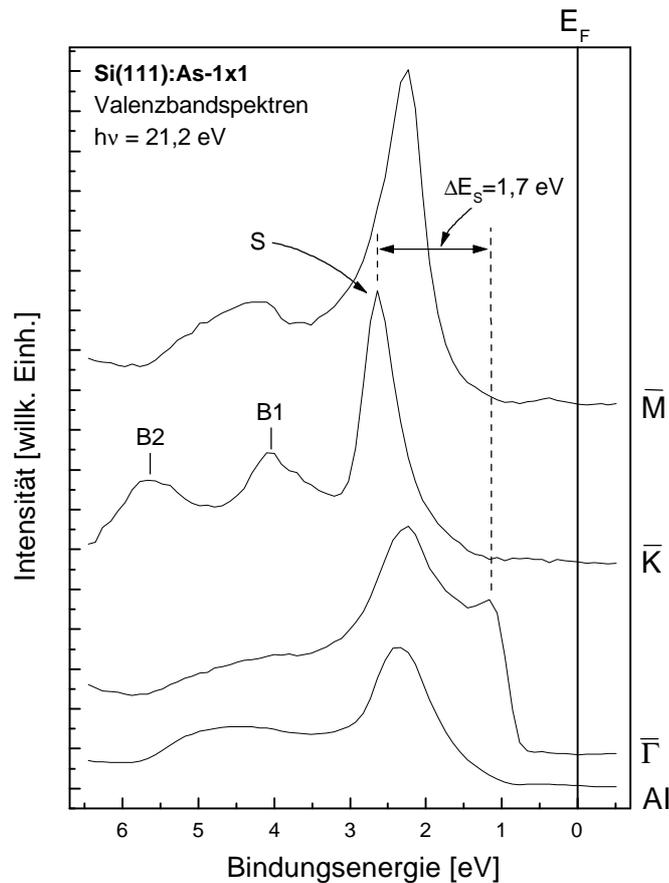


Abb. 54: Verschiedene Photoelektronenspektren an Si(111)-As-1×1. Von unten nach oben werden das winkelintegrierte Spektrum (AI) und die nach dem Wellenvektor aufgelösten Spektren für die  $\bar{\Gamma}$ -,  $\bar{K}$ - und  $\bar{M}$ -Punkte der OBZ dargestellt.

Die Spektren werden von einer intensiven Struktur (S) dominiert, die von  $\bar{\Gamma}$  hinunter zum  $\bar{K}$ -Punkt der OBZ dispergiert. Die beiden anderen Strukturen (B1) und (B2) werden auch für die Si(111)-7×7 Oberfläche beobachtet und entsprechen direkten Volumenübergängen.

In den Spektren der 7×7 Oberfläche (Abb. 50) sind drei Beiträge der Oberflächenzustände S1, S2 und S3 zu beobachten (siehe Kap. 6.4.1). Diese Oberflächenbeiträge werden in der As terminierten Si-Oberfläche durch einen einzelnen starken Beitrag (S) ersetzt (siehe Abb. 54). Dieser wird als ein durch das direktbindende Orbital (lone pair) des Arsens induzierter Oberflächenzustand interpretiert [53]. Die Dispersion des Oberflächenzustandes (S) hängt von der lokalen Bindungsgeometrie an der Oberfläche ab. Daher ist es möglich, durch den Vergleich der experimentell gemessenen Dispersion des Oberflächenzustandes mit theoretisch berechneten Oberflächenbandstrukturen verlässliche Aussagen über die atomare Struktur der Oberfläche zu treffen. Diese Berechnungen wurden für das in Abb. 52 vorgestellte Modell der As auf

Si(111) Oberfläche mit einer Dichte-Funktional Theorie (DF) in der Lokale-Dichte-Näherung (engl.: Local-Density-Approximation, LDA) [52] und mit einer Viel-Teilchen Theorie (Quasiparticle, QP) [54] durchgeführt.

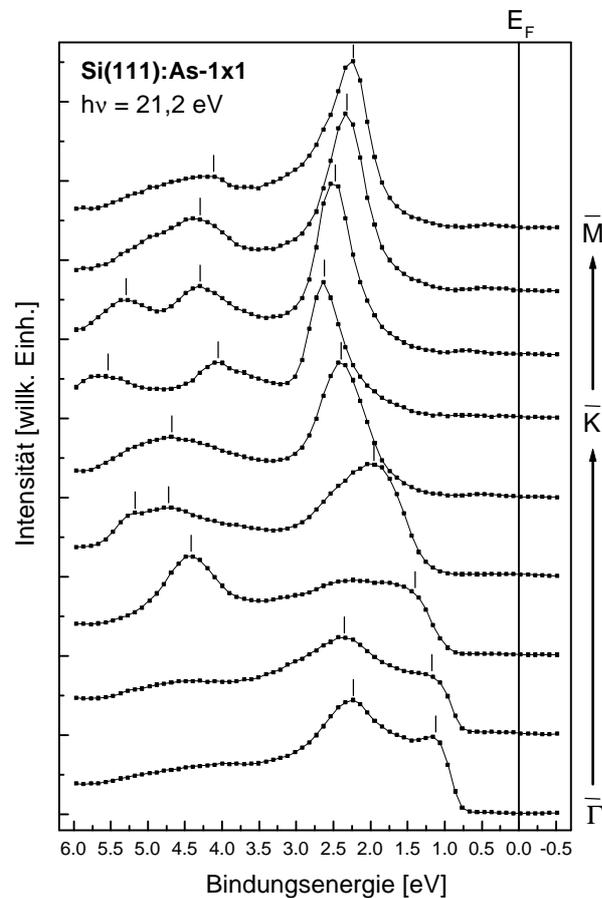


Abb. 55: Aus den MDPs von Si(111):As-1 $\times$ 1 abgeleitete Spektren.

In Abb. 55 sind wie bereits in Abb. 54 die aus MDPs mit  $I(k_{x\parallel}, k_{y\parallel})$  gerechneten Spektren gezeigt. Diese Auftragung hat den Vorteil, dass jedem Spektrum eindeutig ein festgelegter  $k_{\parallel}$ -Wert zugeordnet werden kann. Wird also ein Zustand im Spektrum für eine festgelegte Bindungsenergie identifiziert, so ist der  $k_{\parallel}$ -Wert direkt bekannt. Die Zuordnung des  $k_{\parallel}$ -Wertes nach Formel (14) entfällt.

Die Bestimmung der Bandstruktur im Azimut der  $\overline{KM}$ -Richtung ist mit dieser Methode entlang der Grenze der 1.OBZ möglich. Bisher präsentierte Dispersionsrelationen für die  $\overline{KM}$ -Richtung wurden entlang des  $\overline{\Gamma K}$ -Azimuts für die 2.OBZ aufgenommen. In diesem Fall wird der Oberflächenzustand durch die Umklappstreuung der 1 $\times$ 1 reziproken Gittervektoren spektral abgeschwächt.

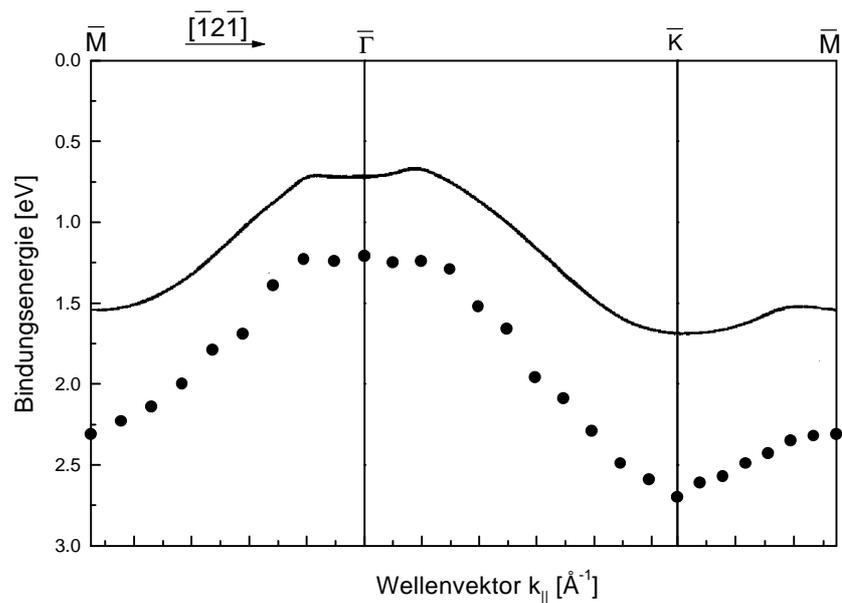


Abb. 56: Dispersion des Oberflächenzustands für Si(111):As-1×1. Die aus den Spektren bestimmte Dispersion ist durch Punkte gekennzeichnet. Die aus einer DF-Rechnung ermittelte Dispersion für eine nach der Energie minimierte Geometrie des Modells aus Abb. 52 ist durch eine Kurve dargestellt [53].

In Abb. 56 ist die aus den Spektren bestimmte Bandstruktur  $E(k_{||})$  des Oberflächenzustandes S zusammen mit den Ergebnissen einer DF-Rechnung [52] aufgetragen. Beide Dispersionen sind in guter Übereinstimmung miteinander. Die Dispersion des Oberflächenzustandes vom Maximum am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt zum Minimum am  $\bar{K}$ -Punkt der OBZ beträgt im Experiment etwa 1,7 eV im Vergleich zu den 1,1 eV der gerechneten Bandstruktur. Die gute Übereinstimmung der Dispersion des Oberflächenzustandes stützt zusammen mit dem 1×1 LEED-Muster und dem passivierten Verhalten der Oberfläche das in Abb. 52 gezeigte Modell der Si(111):As-1×1 Oberfläche, bei dem die As Atome die oberste Si Schicht ersetzen. Die in Abb. 56 sichtbare Verschiebung der berechneten gegenüber der gemessenen Banddispersion ist bei DF-Rechnungen in LDA für alle Halbleiter typisch (siehe z.B. [54]). Ebenso wird die Breite der Bänder in solchen Rechnungen im allgemeinen um einige zehntel Elektronenvolt zu klein bestimmt. Zum Verständnis der grundlegenden Eigenschaften von Halbleitern, der Symmetrie der elektronischen Zustände und möglicher erlaubter optischer Übergänge sind LDA Rechnungen völlig ausreichend, insbesondere auch weil sie viel weniger Rechnerkapazität benötigen als die QP Rechnungen, welche die Lage der Bänder und ihre Breite richtig angeben.

Die Volumenzustände (B1 und B2) werden in Spektren mit der Transformation der Si(111)-7×7 Oberfläche in eine As terminierte Oberfläche wesentlich ausgeprägter sichtbar. Die Bestimmung der Volumenbandstrukturen ist für die saubere, 7×7 rekonstruierte Si(111) Oberfläche durch die schwachen und breiten spektralen Strukturen nur schwierig und unvollständig zu bestimmen. Die Schärfe der Volumenstruktur für

die Si(111):As-1×1 Oberfläche macht es möglich, die Dispersion für den gesamten mit 21,2 eV Photonenenergie zugänglichen  $k_{\parallel}$ -Bereich zu bestimmen. Durch die Auftragung der Intensität von (Isoenergie-) Schnitten in den MDPs entlang der Symmetrierichtungen der OBZ gegen die Energie kann die elektronische Bandstruktur  $E(k_{\parallel})$ , wie bereits erläutert, direkt visualisiert werden. Eine solche Auftragung zeigt Abb. 57 für alle nichtäquivalenten Symmetrierichtungen des Kristalls. In Abb. 57 ist sehr deutlich die bereits aus den Spektren ermittelte Dispersion des Oberflächenzustands S (siehe Abb. 56) zu identifizieren. Das Maximum des Oberflächenzustands liegt am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt etwa bei 1,2 eV Bindungsenergie. Auch das Minimum am  $\bar{K}$ -Punkt ist klar zu erkennen.

Die gerechnete Bandstruktur der zwei höchsten Valenzbänder (durchgezogene Linien) ist in Abb. 58 zusammen mit den aus den MDPs bestimmten Daten (Punkte) eingezeichnet. Die Anfangszustände sind für Übergänge aus den Valenzbändern in ein parabelförmiges Endzustandsband dargestellt. Die Energie der zwei gezeigten Volumenbänder aus der Theorie wurde wie in einer früheren Untersuchung [52] mit einem Faktor 1,05 skaliert, um eine bessere Übereinstimmung mit der experimentellen Bandstruktur zu erreichen. Das Maximum des oberen der beiden Volumenbänder wurde in Abb. 58 auf die Energie des gemessenen Valenzbandmaximums gesetzt. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Dispersionen.

Der Vergleich zwischen Abb. 58 (Bandstruktur  $E(k_{\parallel})$  aus den Spektren bestimmt) und Abb. 57 (mit bildhaft aus den MDPs erhaltener Bandstruktur  $E(k_{\parallel})$ ) zeigt die Vorteile der bildhaften Darstellung. Die Unsicherheit, die durch das Festlegen der zum Teil sehr schwachen Intensitätsmaxima in den Spektren eingeführt wird, ist bei der neuen Darstellung beseitigt. In den üblicherweise gezeigten Abbildungen experimentell gemessener Bandstrukturen (wie in Abb. 58) gehen die Informationen über die spektrale Intensität des Signals verloren, da der Verlauf der Bindungsenergie  $E_B$  gegen den Wellenvektor  $k_{\parallel}$  nur durch Punkte dargestellt wird. Höchstens eine grobe Unterscheidung in schwache und starke Signale (gekennzeichnet durch unterschiedliche Symbole) wird in einem Teil der Veröffentlichungen vorgenommen. In der bildhaften Darstellung bleiben diese Informationen vollständig erhalten.

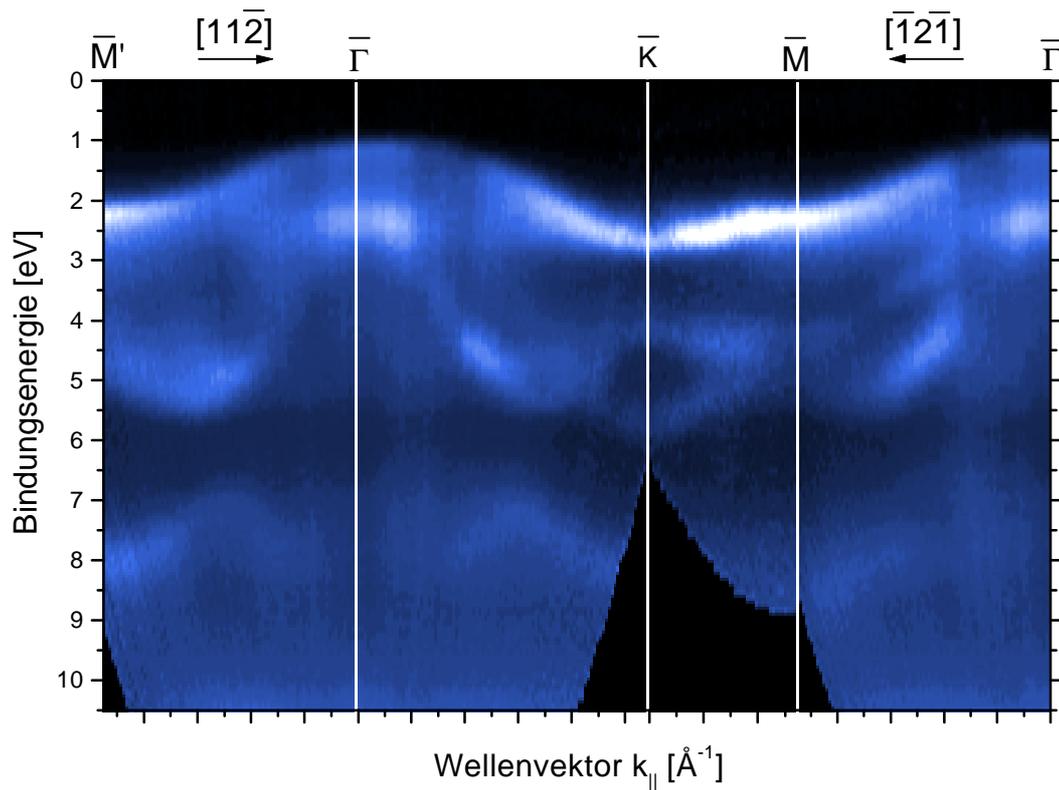


Abb. 57: Aus den gemessenen MDPs abgeleitete Bandstruktur von Si(111):As1×1.

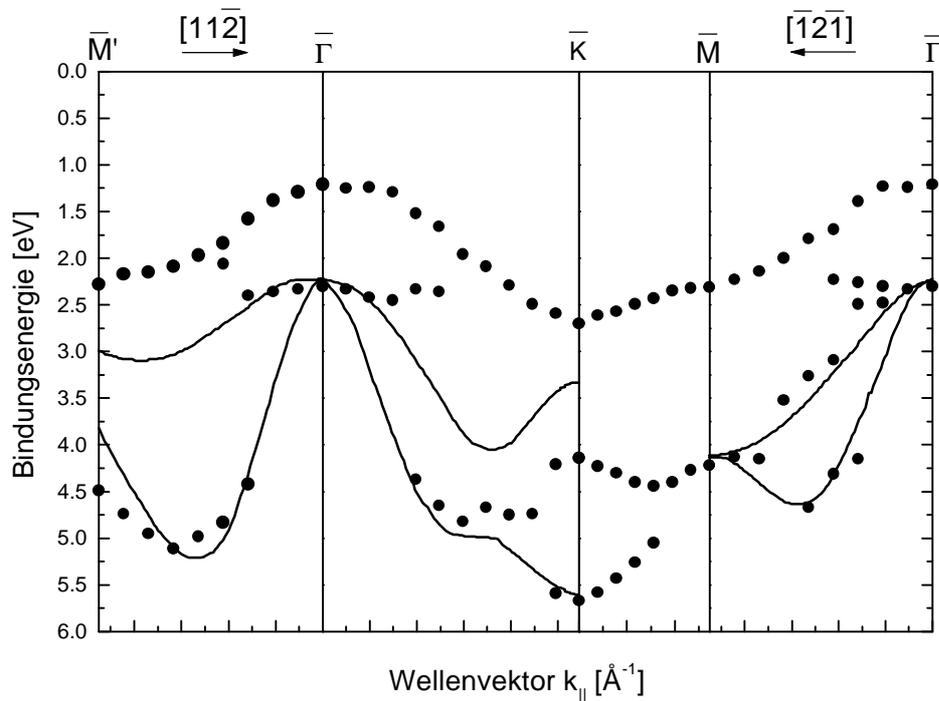


Abb. 58: Theoretische Volumenbandstruktur des Si(111):As-1×1 (durchgezogene Linien). Die Punkte stellen die aus den Spektren ermittelten Werte der Bandstruktur für den Oberflächenzustand sowie die beiden obersten Volumebänder dar.

Die in Abb. 57 gezeigte Bandstruktur wurde zur Darstellung linear auf 256 Farbstufen skaliert. Am Rechner kann durch geeignetes Windowing auch die Dispersion in Bereichen mit geringer spektraler Intensität aus der in 16 Bit Graustufen gespeicherten Bandstruktur noch gut beobachtet werden. Weiterhin ist für Bänder mit starker Dispersion die Position des spektralen Maximums oft nur ungenau aus den EDCs zu bestimmen. Eine EDC entspricht einer Auftragung der Intensität entlang einer vertikalen Linie in Abb. 57. Diese Linie schneidet Bänder mit starker Dispersion unter einem kleinen Winkel. Das entsprechende Spektrum hat in diesem Fall nur eine wenig ausgeprägte Struktur. Durch die Auftragung in Abb. 57 ist man in der Lage, den Bandstrukturverlauf auch in diesen Bereichen mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit den berechneten Dispersionen.

Die Dispersion des oberen Volumenbandes konnte nur sehr unvollständig aus den Spektren abgelesen werden. In der Abb. 57 ist dies für wesentlich größere Bereiche entlang der Symmetrierichtungen der OBZ möglich. In der Nähe des  $\bar{K}$ -Punktes fanden Uhrberg et. al. [52] ein lokales Minimum des oberen Volumenbandes. Durch die bildhafte Darstellung kann ein solches Minimum sicher ausgeschlossen werden. Die Beobachtung in [52] kann durch eine ungenaue Bestimmung der Kristallorientierung im zugrunde liegende Experiment in [52] erklärt werden. Die direkte Beobachtung von ADPs bzw. MDPs erleichtert hier die Interpretation und erlaubt eine sehr exakte Bestimmung der Symmetriepunkte und Richtungen des der OBZ und damit des Kristalls. Im folgenden wird eine Auswahl dieser MDPs für die UPS-Messung an Si(111):As-1×1 mit  $h\nu = 21,2$  eV gezeigt. Die Grenzen der OBZ sind in die Bilder eingezeichnet (siehe auch Tabelle 6 und Tab.: 7 im Anhang).

Für eine Bindungsenergie  $E_B$  von etwa 0,9 eV kann der Oberflächenzustand am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt beobachtet werden. Dieser läuft für höhere Bindungsenergien zu größeren  $k$ -Vektoren und zeigt dann die erwartete sechszählige Symmetrie. Bei  $E_B = 2,0$  eV wird  $\bar{M}$ -Punkt der OBZ erreicht. Bei  $E_B = 2,6$  eV dispergiert der Zustand schließlich um den  $\bar{K}$ -Punkt. Aus diesem Bild kann mit hoher Genauigkeit die Ausrichtung der Kristalloberfläche überprüft werden. Die im MDP sichtbaren Abstände der  $\bar{K}$ -Punkte stimmen hervorragend mit den nach (33) eingezeichneten Grenzen der OBZ überein. Für Bindungsenergien  $E_B \geq 3$  eV dominiert die Emission aus den Volumenzuständen. Sie erscheint am  $\bar{\Gamma}$ -Punkt und dispergiert nach außen. Bis etwa  $E_B = 5,5$  eV haben sie radiale Symmetrie. Dann wird diese dreizählig, wie bei  $E_B = 7,5$  eV zu sehen. Die dreizählige Symmetrie spiegelt die Symmetrie der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung des Volumens wieder. Die Bilder zeigen die gute Justierung der Probe, die mit Hilfe der in Kap. 4 vorgestellten Programme interaktiv durchgeführt wurde.

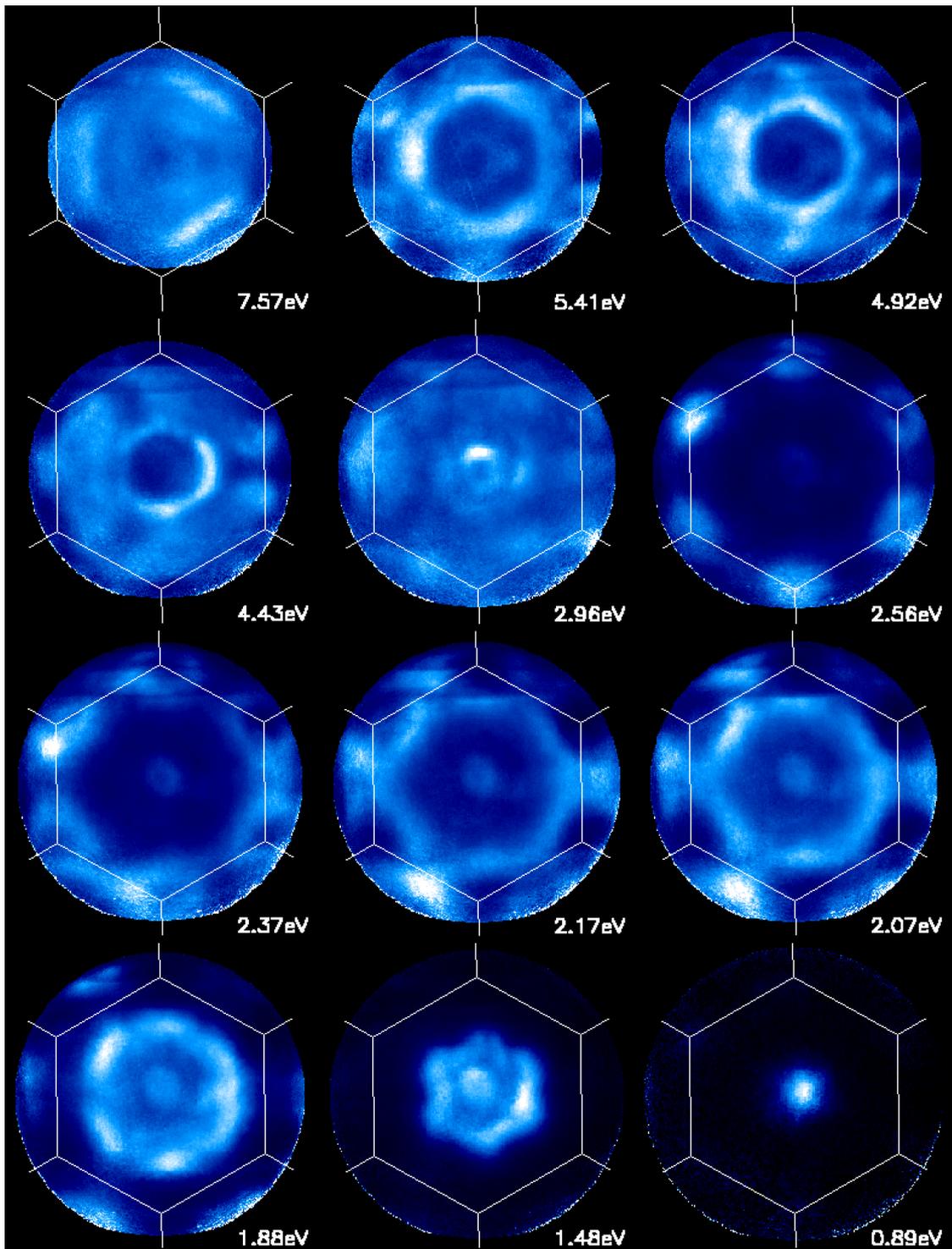


Abb. 59: ADPs der Si(111):As-1 $\times$ 1 Oberfläche für eine Anregungsenergie  $h\nu=21,2$  eV. Die Grenzen der OBZ und die Bindungsenergien  $E_B$  sind in der Abbildung angegeben.

### 6.4.3 Messung an Natrium auf der Si(111)-7×7 Rekonstruktion

Das Bindungsverhalten von Alkali-Metallen auf Halbleitern ist seit Jahren umstritten [55]. Das betrifft sowohl die Größe des Ladungstransfers als auch die Frage, wo eine mögliche Metallisierung der Oberfläche genau stattfindet: innerhalb der Alkali-Schicht oder innerhalb der obersten Schichten des Halbleitersubstrates. Im Falle von Silizium ist die Situation besonders komplex, da sich als Folge der Alkali-Adsorption meist auch die Silizium Oberflächenatome umordnen und die Substratoberfläche rekonstruiert. Theoretische Berechnungen für die Alkali-Adsorption auf Silizium machen Voraussagen über die Stabilität der rekonstruierten Oberfläche als Funktion der Alkali-Bedeckung. Es existieren zwei Extremfälle zur Beschreibung der Situation:

- (i) Im Falle eines vollständigen Ladungstransfers des Alkali s-Elektrons in die Siliziumoberfläche ist die Bindung ionisch und die Metallisierung als Funktion der Alkalibedeckung geschieht durch ein partielles Auffüllen des Silizium Oberflächenzustandsbandes. Das starke Dipolfeld, das durch das positive Alkali-Ion und die negative Bildladung im Substrat erzeugt wird, führt zu einer massiven Absenkung der Austrittsarbeit um mehrere Volt.
- (ii) Im anderen Fall ist der Ladungstransfer nur partiell und relativ klein. Eine schwache kovalente Bindung erklärt die starke Absenkung der Austrittsarbeit durch die Wechselwirkung aufgrund der Polarisierung des Alkali-Atoms. Hier geschieht die Metallisierung der Oberfläche innerhalb der Alkali-Schicht, sobald sich die Alkali-Valenzorbitale als Funktion der Bedeckung zu überlappen beginnen. Es ist also eine kritische Dichte von Alkali-Oberflächenatomen nötig, damit die Metallisierung einsetzt. Dies steht im Gegensatz zur ionischen Bindung, bei der die Metallisierung schon bei kleinen Bedeckungen einsetzt.

In der Literatur wird in den theoretischen Arbeiten oft der lokale Charakter der Bindung betont, womit einerseits alle Alkali-Atome als iso-elektronisch angesetzt werden und damit kein Unterschied zwischen z.B. Natrium oder Cäsium gemacht wird. Andererseits wird die Rekonstruktion des Substrates und ihre mögliche Veränderung durch die Alkali-Adsorption kaum berücksichtigt. Das System Na/Si(111) wurde experimentell bereits für die gespaltene Oberfläche Si(111) 2×1 untersucht [56]. Mit Aufbringen von Natrium wird die 2×1 Rekonstruktion bei ca. ½ Monolage aufgebrochen, und es entsteht eine 1×1 Struktur, bei der jede Silizium Bindung von einem Natriumatom gesättigt wird. Die Oberfläche bleibt bishin zu 1 Monolage halbleitend, zeigt aber ein dispergierendes Oberflächenzustandsband mit großer spektraler Intensität innerhalb der Volumenbandlücke. Hier wird nun untersucht, welche Änderung der elektronischen Struktur sich ergibt, wenn statt der gespaltenen die durch Tempere präparierte Si(111)7×7 Oberfläche als Substrat für die Na Bedeckung dient.

Eine genaue Festlegung der Schichtdicke von Alkalimetallen im Submonolagenbereich ist prinzipiell schwierig. Die häufig angewandte Schichtdickenermittlung über eine Schwingquarzwage ist bei Alkalimetallen aufgrund der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Bedeckung nicht sinnvoll.

Die Bedampfung einer sauberen Siliziumoberfläche mit Alkalimetallen führt zu einer starken Erniedrigung der Austrittsarbeit  $\Phi$ . Diese Abnahme der Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  ist einfach zu messen und kann zur Bestimmung der Natriumschichtdicke verwendet werden. Dazu strahlt man mit einem niederenergetischen Elektronenstrahl senkrecht auf

die negativ vorgespannte Probe ein. Durch eine Messung des Stroms auf die Probe kann das Einsetzen der Absorption beim Durchfahren der Elektronenenergie bestimmt werden (sogenannte Diodenmethode). Die Variation der Energiekante nach der Bedampfung entspricht der Austrittsarbeitänderung  $\Delta\Phi$ .

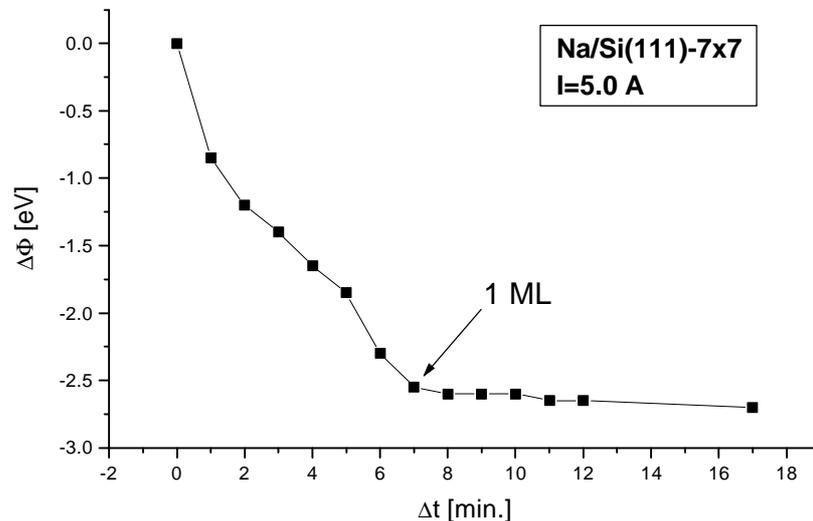


Abb. 60: Eichkurve für die Messung der relativen Austrittsarbeit einer Si(111)-7×7-Oberfläche in Abhängigkeit der Bedampfung mit Natrium für einen Heizstrom des Na Verdampfers von  $I = 5,0$  A.

Die Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\phi$  mit der Aufdampfzeit bestimmt die Bedeckung und wird in Abb. 60 gezeigt. Klar erkennbar ist die eintretende Sättigung mit  $-2,7$  eV nach 7 min Aufdampfen, was eine ganze Monolage (1 ML) definiert. Im Gegensatz zur  $2\times 1$  rekonstruierten Si(111) Oberfläche beobachtet man bei ca.  $\frac{1}{2}$  Monolage (3,5 min) keine Veränderungen im LEED-Bild, sondern die  $7\times 7$  Rekonstruktion bleibt erhalten, wird aber bis zur vollen Bedeckung zunehmend diffuser. Auch hat die  $\Delta\phi$  Kurve an dieser Stelle eine leichte Schulter, was bereits bei der K- und Cs-Adsorption auf GaAs und auf Si(111) $7\times 7$  beobachtet wurde, und mit der seriellen Bedeckungsfolge zweier verschiedener Adsorbatplätze interpretiert wurde [57,58].

Zur Bestimmung der elektronischen Struktur und Beantwortung der Metallisierungsfrage, wurden in Abb. 61 winkelaufgelöste UPS-Messungen längs der  $\bar{\Gamma K}$  und  $\bar{\Gamma M}$  Azimute für 1 ML Na/Si(111) $7\times 7$  ( $\Delta\Phi = -2,7$  eV) aufgetragen. Aus der fehlenden spektralen Intensität bei  $E_F = 0$  - bestimmt durch die Fermi-Kante einer Tantalfolie in Kontakt mit der Si Probe - wird klar, dass die Oberfläche halbleitend bleibt, wie es auch für die  $2\times 1$  rekonstruierte Si Oberfläche mit Natrium der Fall war. Auch für das System K auf Si(111) $7\times 7$  ist eine halbleitende Oberfläche beobachtet worden, während das noch größere Cäsium die Oberfläche metallisch werden ließ, sobald ab einer kritischen Bedeckung die Valenzbandorbitale zu überlappen begannen [58].

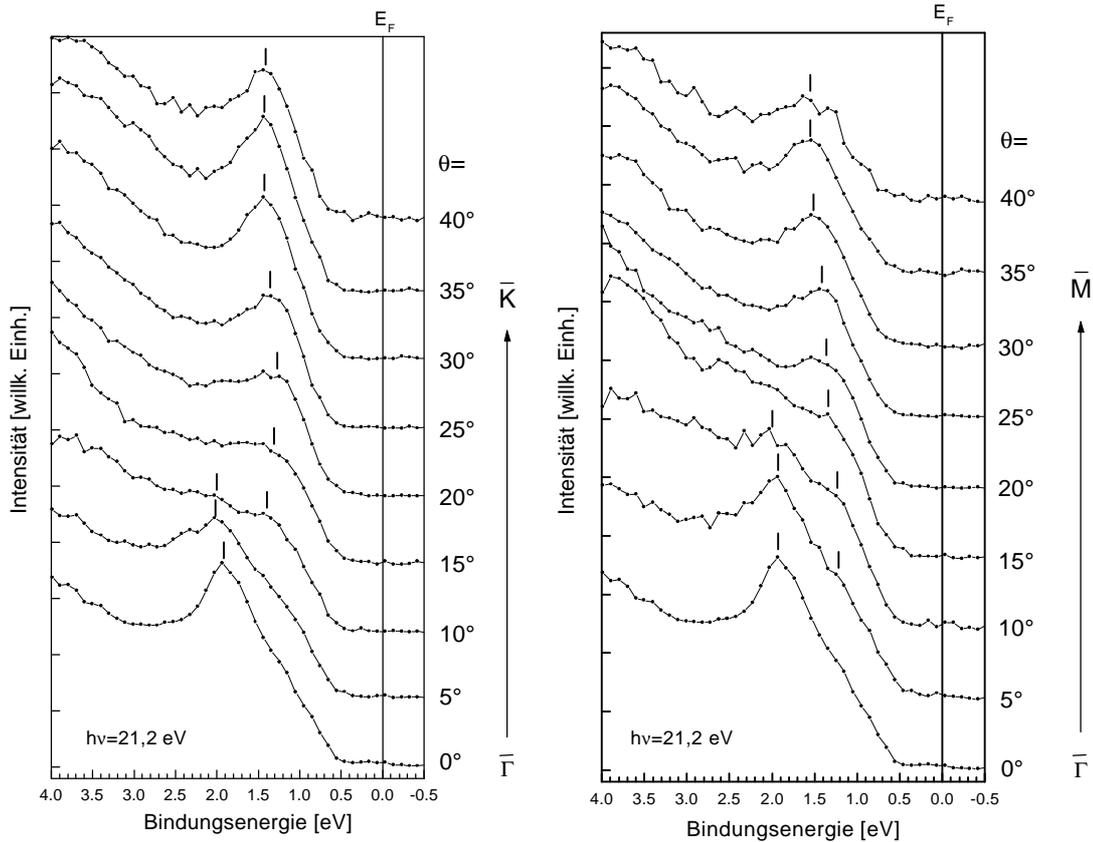


Abb. 61: Spektren entlang des  $\overline{\Gamma K}$  und  $\overline{\Gamma M}$  Azimuts der 1 ML Na/Si(111) Oberfläche ( $\Delta\phi = 2,7$  eV).

Die Spektren in Abb. 61 zeigen bei  $\theta = 0$  ( $\overline{\Gamma}$ -Punkt) die bekannte Si Volumenstruktur des oberen Valenzbandes bei 1,9 eV. Mit zunehmendem Polarwinkel  $\theta$  wächst ab  $10^\circ$  in beiden Azimuten eine schwache Schulter bei 1,1 eV hervor, die dann eine schwache Dispersion weg von  $E_F$  zeigen, wobei ab  $\theta \geq 25^\circ$  die spektralen Intensitäten zunehmen. Durch Vergleich mit dem System Na/Si(111)- $2 \times 1$  [56] wird offensichtlich, dass es sich hier um einen Natrium induzierten Oberflächenzustand handelt, der in der Nähe des  $\overline{\Gamma}$ -Punktes noch mit Volumenzuständen hybridisiert und darum nur schwach ausgeprägt ist. Mit größerem  $k_{\parallel}$  fällt er in die Volumenbandlücke des Silizium, was seine spektrale Intensitätszunahme erklärt. Der Vergleich mit der  $2 \times 1$ -Oberfläche macht aber auch deutlich, dass dort die spektrale Intensität noch viel stärker ausgeprägt ist (Faktor 3), was hier mit der  $7 \times 7$ -Struktur in Zusammenhang gebracht werden muss. Wie bereits von der reinen Si(111)- $7 \times 7$  Oberfläche bekannt ist [59], werden auch dort die Oberflächenzustände durch Umklappstreuung der  $7 \times 7$  reziproken Gittervektoren verschmiert und spektral abgeschwächt. Derselbe Umklappstreuprozess könnte auch hier die Ursache sein und wäre ein weiteres Indiz - neben dem diffusen LEED Bild -, dass die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion unter der Na Schicht zumindest teilweise erhalten bleibt.

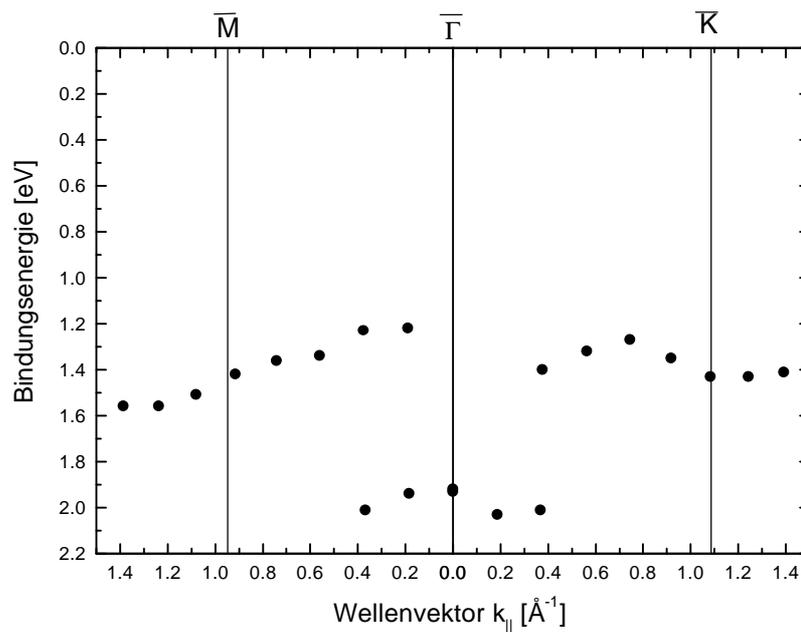


Abb. 62: Oberflächen- und Volumenbandstruktur des Na/Si(111)-7 $\times$ 7 Systems.

In Abb. 62 werden die aus Abb. 61 gewonnen Positionen der Volumen- und Oberflächenstrukturen als Funktion von  $k_{\parallel}$  längs der  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  und  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  Azimute aufgetragen. Die so gewonnene Bandstruktur der Na/Si/(111)7 $\times$ 7 Oberfläche stimmt praktisch genau mit der Bandstruktur von Na/Si(111)2 $\times$ 1 [56] überein, für welche mit Hilfe der Theorie [60] ein ionisches Bindungsmodell ausgeschlossen werden konnte. Die Bandstruktur wird also mehr durch die Wechselwirkung innerhalb der Natrium-Schicht bestimmt und weniger durch die Natrium-Substrat Wechselwirkung, was auch im Einklang mit der Tatsache ist, dass trotz verschieden rekonstruierten Si-Substratoberflächen kein Einfluss auf die Bandstruktur erkennbar wird, sondern lediglich die spektrale Intensität als Folge der Umklappstreuung im Fall des 7 $\times$ 7 Systems unterschiedlich ausfällt.

Die Abschwächung der Intensität durch die Umklappstreuung ist auch der Grund, dass bei diesem Probensystem die Kontraste innerhalb der ADPs zu schwach ausfallen und deshalb der ESA als klassisches Instrument zur Gewinnung von winkelaufgelösten Spektren eingesetzt wird. Die Orientierung des ADPs hilft dabei, die Symmetrierichtungen der Oberfläche korrekt zu bestimmen.

## 7 Ausblick und Zusammenfassung

### 7.1 Ausblick

Im folgenden soll ein Ausblick über die Erweiterung der mit dem ESA anwendbaren Methoden gegeben werden, die durch den Betrieb mit Synchrotronstrahlung möglich sind. Die wesentlichen Vorteile der Anregung mit Synchrotronstrahlung sind:

- kleiner Quellpunkt
- durchstimmbare Photonenenergie
- lineare oder zirkulare Polarisierung möglich
- hohe Intensitäten für großen Wellenlängenbereiche

Diese Eigenschaften werden bereits heute sehr erfolgreich genutzt, um die Möglichkeiten konventioneller Analysatoren zu erweitern.

Die Verwendung von Synchrotronstrahlung für den Betrieb des ESA erweitert die in dieser Arbeit vorgestellte Vielseitigkeit des Gerätes noch erheblich. Eine Auswahl der Möglichkeiten, die sich aus den oben aufgeführten Punkten ergibt, wird im folgenden vorgestellt.

Mit einem kleinen Quellpunkt ist es möglich, ohne wesentliche Intensitätsverluste an der Apertur UPS mit hoher Winkelauflösung zu betreiben. Zusätzlich können mit einem Quellpunkt der Größenordnung  $100\ \mu\text{m}$  auch ortsaufgelöste Messungen durchgeführt werden. Beispielsweise lassen sich so unterschiedliche – aber einkristalline – Domänen von Mikro- oder Polykristallen untersuchen. Viele Proben der aktuellen Forschung (z.B. HTSL) sind auch nur in kleinen Abmessungen verfügbar. Eine weitere interessante Methode, die sich im Zusammenhang mit der Ortsauflösung ergibt, ist die sogenannte „Combinatorial Chemistry“. Dabei werden mehrere Elemente in Keilen unterschiedlicher Dicke auf ein Substrat aufgedampft. Durch eine Verschiebung der Probe im Strahl können damit systematisch Bereiche unterschiedlicher Stöchiometrie untersucht werden. Durch die schnelle Datenerfassung des ESA ist es in diesem Fall möglich, eine Region auf der Probe mit bestimmten elektronischen Eigenschaften zu suchen.

Bei der Verwendung einer Laborlichtquelle mit konstanter Photonenenergie  $h\nu$  ist die Intensität der Photoelektronen bei UPS sowohl von der Zustandsdichte des Anfangs- als auch Endzustands abhängig. Am Synchrotron ist es nun möglich, die Photonenenergie zu variieren. Wird dabei eine konstante kinetische Energie der Photoelektronen detektiert, kann die Energieverteilung der Anfangszustände ermittelt werden. Diese Methode wird als CFS (von engl.: Constant Final State) Spektroskopie bezeichnet [61].

Wird die Photonenenergie synchron mit der Energie der detektierten Elektronen durchgeführt, ist dies als CIS (von engl.: Constant Initial State) Spektroskopie bekannt [61]. Auf diesem Weg kann die Zustandsdichte der Endzustände eines Festkörpers gemessen werden (siehe auch Tabelle 5).

Für variable Photonenenergien mit  $h\nu > 50$  eV kann auch Photoelektronenbeugung mit dem ESA durchgeführt werden. Dabei wird der Photoelektronenstrom aus den Rumpfniveaus eines Atoms als Funktion des Emissionswinkels oder der Photonenenergie gemessen. Für hohe Photoelektronenenergien kann aus der Vorwärtsstreuung dieser Elektronen an Adsorbatatomten die Geometrie der Oberfläche untersucht werden [62].

Wichtige Informationen über Oberflächen- und Volumenzustände können durch die winkelaufgelöste Messung der Symmetrieeigenschaften dieser Zustände gewonnen werden. Dazu wird durch linear polarisiertes Licht die Symmetrie des Dipoloperators  $\vec{A} \cdot \hat{p}$  im ARUPS-Experiment bestimmt (siehe auch Kap. 2.2). Der Wert des Übergangsmatrixelements ist für eine festgelegte Polarisation von der Symmetrie der Anfangs- und Endzustände abhängig. Mit der Aussage zur Symmetrie erhält man somit eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung theoretischer Bandstrukturberechnungen.

Für lokalisierte Anfangszustände können durch die Anregung mit linear polarisiertem Licht aus den ADPs der Elektronen Rückschlüsse auf die atomare Orbitale diese Zustände gezogen werden. Eine Methode hierfür wurde von Daimon vorgestellt [63].

Die hohen Intensitäten am Synchrotron erlauben in Verbindung mit der hohen Effizienz des ESA die vollständige Untersuchung reaktiver Probensysteme mit UPS in sehr kurzer Zeit. Damit lassen sich Untersuchungen ohne wiederholte Präparationen von Proben und den damit verbundenen Unsicherheiten (z.B. unterschiedliche Qualität der Präparation) durchführen.

Auch zeitaufgelöste Messungen in der Größenordnung von Bruchteilen einer Sekunde werden durch die intensive Synchrotronstrahlung möglich. Damit lassen sich Phasenübergänge in der elektronischen Struktur von Festkörpern in Abhängigkeit von Parameter wie der Temperatur untersuchen.

## 7.2 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Version eines Ellipsoidspiegel Analysators entwickelt und gebaut. Durch detaillierte Trajektorienimulationen der Elektronen war es möglich, die relative Position der wichtigsten Elemente zu optimieren. Dies führt zu verbesserter Fokussierung und verminderten Verzerrungen. Mit dem Instrument kann eine Vielzahl oberflächensensitiver Experimente durchgeführt werden. Das ermöglicht Antworten auf Fragen hinsichtlich der elektronischen und geometrischen Struktur von Oberflächen. Auch Informationen zur chemischen Zusammensetzung werden damit verfügbar. Alle Experimente können ohne mechanische Bewegungen der Probe oder des Analysators während der Messung durchgeführt werden. Der große Akzeptanzwinkel beschleunigt die Datenerfassung bis zu einem Faktor 3000 gegenüber konventionellen Einkanal-Detektoren.

Aus diesem Grunde lassen sich auch Experimente als Funktion äußerer Parameter wie der Temperatur und der Zusammensetzung durchführen. Sogar die Erstellung animierter Filme innerhalb des  $k$ -Raums der elektronischen Struktur ist möglich. Das Instrument ist zusammen mit der zum Betrieb und zur Auswertung notwendigen Soft-

ware fertiggestellt. Beispielsweise kann die Dispersionsrelation  $E(k_{\parallel})$  direkt und ohne Fitprozedur aus den Bildern dargestellt werden. Das Instrument wird zur Zeit mit einer Gasentladungslampe und einer Elektronenkanone betrieben. Um die Möglichkeiten des Analysators voll auszunutzen sollte der zukünftige Betrieb am Synchrotron erfolgen. Der kleine Durchmesser der Anregungsquelle und die Verfügbarkeit von Röntgenstrahlung erhöhen die Winkelauflösung und ermöglichen Streuexperimente.

## 8 Anhang

### 8.1 Abmessungen der Oberflächen-Brillouin-Zonen

Sei  $a$  der Betrag der Gitterkonstante der hexagonalen Oberfläche, so ergibt sich der Betrag  $b$  der Gitterkonstante des reziproken Gitters direkt zu:

$$(34) \quad b = \frac{2\pi}{\cos 30^\circ} \cdot \frac{1}{a} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{a}.$$

(Das reziproke Gitter ist ebenfalls hexagonal und zum direkten Gitter um  $30^\circ$  gedreht.)

Damit lassen sich nun die Abstände der Symmetriepunkte der OBZ der untersuchten Probe mit hexagonaler Oberfläche berechnen.

	Ag(111) [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	Cu(111) [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	Si(111) [ $\text{\AA}^{-1}$ ]
$\overline{\Gamma M}$	1,26	1,42	0,95
$\overline{\Gamma K}$	1,45	1,64	1,09

Tabelle 6: Abstände der Symmetriepunkte der OBZ für die  $1 \times 1$  rekonstruierten (111)-Oberflächen von Silber, Kupfer und Silizium.

### 8.2 Austrittsarbeiten in eV

	Ag	Cu	Si	Au	C	Ta
Polykristallin	4,26	4,65	4,85	5,1	5,0	4,25
(111)	4,74	4,98	4,60	-	-	-

Tab.: 7: Werte für die Austrittsarbeit der verwendeten polykristallinen und (111) orientierten Proben [64].

## 9 Eigene Veröffentlichungen und Vorträge

T. Düttemeyer, C. Quitmann, M. Kitz, L.S.O. Johansson und B. Reihl,  
*An Ellipsoidal Mirror Analyzer for Photoemission and Electron Spectroscopy,*  
Review of Scientific Instruments (eingereicht zur Publikation)

T. Düttemeyer, L.S.O. Johansson, C. Quitmann und B. Reihl,  
*Imaging of the Electronic States on the Si(111):As-1x1 Surface using a Display-Type  
Photoelectron Analyzer,*  
Surface Science (eingereicht zur Publikation)

T. Düttemeyer, L.S.O. Johansson, M. Kitz, C. Quitmann und B. Reihl,  
*The Electronic Structure of the Na/Si(111)-7 $\times$ 7 Surface,*  
Physical Review B (eingereicht zur Publikation)

T. Düttemeyer, C. Quitmann, M. Kitz, M. Gari, L.S.O. Johansson und B. Reihl,  
*Untersuchungen zur elektronischen Struktur von As auf Si(111) mit einem Elliptischen  
Spiegel Analysator,*  
Vortrag Frühjahrstagung der DPG in Regensburg (2000)

C. Quitmann, T. Düttemeyer und B. Reihl, PSI-Jahresbericht 1999, Allgemeiner Teil;  
Eine mit dem ESA aufgenommene Intensitätsverteilung der Photoelektronen zielt das  
Titelbild des Jahresberichts 1999 des Paul Scherrer Instituts (PSI), Schweiz  
(abrufbar unter <http://www.psi.ch>).

T. Düttemeyer, K. Dörnemann, M. Gari, M. Kitz, L.S.O. Johansson, C. Quitmann und  
B. Reihl,  
*Erste Messungen mit einem elliptischen 2D-Spektrometer,*  
Vortrag Frühjahrstagung der DPG in Münster (1999)

T. Dütemeyer, L.S.O. Johansson, B. Reihl und C. Quitmann,  
*Electronic and Geometric Structure of the Arsenic Terminated Si(111) Surface  
Measured with an Elliptical Display Analyzer,*  
Scientific Report 1999, Volume VII, Paul Scherrer Institut (1999)

L.S.O. Johansson, T. Dütemeyer, L. Duda und B. Reihl,  
*Electronic Structure of the Rb-absorbed Si(100)2 × 1 Surface Studied by Direct and  
Inverse Angle-Resolved Photoemission,*  
Physical Review B **58**, 5001 (1998)

T. Dütemeyer, L.S.O. Johansson und B. Reihl,  
*Untersuchungen der elektronischen Struktur von Rubidiumsichten auf der  
Silizium(100)-2 × 1-Oberfläche mittels winkelaufgelöster UPS und IPS,*  
Vortrag Frühjahrstagung der DPG in Regensburg (1998)

C. Quitmann, T. Dütemeyer, K. Dörnemann, M. Kitz, M. Gari und B. Reihl,  
*Construction of an Elliptical Display Analyzer for modern Photoelectron  
Spectroscopy,*  
Scientific Report 1998, Volume VII, Paul Scherrer Institut (1998)

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin (1996)
- [2] D.E. Eastman, J.J. Donelon, N.C. Hien, F.J. Himpsel, *Nucl. Instr. Meth.* **172**, 327 (1980)
- [3] R.C.G. Leckey, J.D. Riley, *Appl. Surf. Science* **22/23**, 196 (1985)
- [4] D. Rieger, R.D. Schnell, W. Steinmann, V. Saile, *Nucl. Instr. Meth.* **203**, 777 (1983)
- [5] R.L. Kurtz, S.W. Robey, L.T. Hudson, R.V. Smilgys, R.L. Stockbauer, *Nucl. Instr. Meth. A* **319**, 259 (1992)
- [6] I. Jimenez, L.J. Terminello, D.G.J. Sutherland, J.A. Carlisle, E.L. Shirley, F.J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **56**, 7215 (1997)
- [7] C. Heske, R. Treusch, F.J. Himpsel, S. Kakar, L.J. Terminello, H.J. Weyer, E.L. Shirley, *Phys. Rev. B* **59**, 4680 (1999)
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982)
- [9] R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy*, Bd. 2, Springer, Berlin (1994)
- [10] F. Toffoletto, R.C.G. Leckey, J.D. Riley, *Nucl. Instr. Meth. B* **12**, 282 (1985)
- [11] G. Leveque and J. Robin, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 1456 (1987)
- [12] G. Leveque, Y. Villachon-Renard, J. Bonnet, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1525 (1992)
- [13] J.D. Lee, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 893 (1973)
- [14] H. Daimon, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 545 (1988)
- [15] H. Nishimoto, H. Daimon, S. Suga, Y. Tezuka, S. Ino, I. Kato, F. Zenitani, H. Soezima, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2857 (1993)
- [16] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Hault-Saunders, Tokyo, (1981)

- [17] C. Kittel, *Einführung in der Festkörperphysik*, R. Oldenbourg, München-Wien, (1973)
- [18] C.N. Berglund, W.E. Spicer, *Phys. Rev.* **136**, 1030 (1964)
- [19] D.P. Woodruff, T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge Solid State Science Series (1994)
- [20] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, (1994)
- [21] C.J. Davisson, L.H. Germer; *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927)
- [22] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd Edition, Physical Electronics Industries Inc. (1976)
- [23] OMICRON, *VUV Discharge Lamp HIS 13 – Instruction Manual*, V 1.7, (1996)
- [24] P.W. Erdman, E.C. Zipf, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 225 (1982)
- [25] T. Düttemeyer, *Untersuchungen zur elektronischen Struktur von Alkalimetallschichten auf Siliziumoberflächen: Rubidium auf Si(100)*, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1997)
- [26] D. Rieger, *Orientierung von CO auf Übergangsmetallen, Photoemissionsuntersuchungen mit einem "Display" Elektronenenergieanalysator*, Dissertation, München (1984).
- [27] K. Dörnemann, *Aufbau und Simulation eines elliptischen Energie-Analysators für Elektronenspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1998)
- [28] D.A. Dahl, *SIMION 3 D Version 6.0, Users Manual*, Scientific Instrument Services, Inc., Ringoes, NJ 08551 (1995)
- [29] R. Becker, *Theorie der Elektrizität*, Band 1, Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart
- [30] Graphite spray "Aerodag G"; Acheson Colloids Company, Port Huron, Michigan 48060, USA

- [31] Wiza, J.L., *Microchannel Plate Detectors*, Galileo Elctro-Optics Corp., Sturbridge, Massachusetts, USA
- [32] MCP description, Galileo Corp., Galileo Park, Sturbridge, MA, USA
- [33] Teleris 2, Sensortype KAF0260, Spectra Source Instruments, Westlake Village, CA, USA.
- [34] SAES Getters S.p.A., Milano, Italien
- [35] LabVIEW, National Instruments, Austin, TX, USA.
- [36] R. Jamal, H. Pichlik, *LabVIEW – Programmiersprache der vierten Generation*, Prentice-Hall-Verlag (1997) Lab VIEW, National Instruments, Austin, TX, USA.
- [37] GPIB, *NI-488.2M User Manual for Windows 95 and Windows NT*, National Instruments, Austin, TX, USA
- [38] Microcal Origin 4.1, *Origin User Manual*, Microcal Software Inc., One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060, USA
- [39] M. Kitz, *Elektronenspektroskopie und –beugung mit einem zweidimensional abbildenden Analysator: UPS, LEED und AES*, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1999)
- [40] IDL Research Systems, Inc. (RSI), Boulder, CO, USA
- [41] Scion Image, Scion Corp., Frederick, Maryland, USA
- [42] K. Zeppenfeld, *Physics Letters* **25** A, 335 (1967)
- [43] M. Gari, *Photoelektronenspektroskopie mit einem elliptischen Spiegelanalysator*, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1999)
- [44] P. Heimann, J. Hermanson, H. Miosga, N. Neddermeyer, *Phys. Rev. B* **20**, 3059 (1979)
- [45] S.D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 526 (1983)

- [46] T. Greber, O. Raetzo, T.J. Kreutz, P. Schwaller, E. Wetli, J. Osterwalder, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4549 (1997)
- [47] A. Ishizaka, Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986)
- [48] R.E. Schlier, H.E. Farnsworth; *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959)
- [49] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983)
- [50] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *Surf. Sci.* **164**, 367 (1985)
- [51] R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, *Surf. Sci.* **181**, 346 (1987)
- [52] M.A. Olmstead, R.D. Bringans, R.I.G. Uhrberg, R.Z. Bachrach, *Phys. Rev. B* **34**, 6401 (1986)
- [53] R.I.G. Uhrberg, R.D. Bringans, M.A. Olmstead, R.Z. Bachrach, J.E. Northrup, *Phys. Rev. B* **35**, 3945 (1987)
- [54] M.S. Hybertsen, S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **38**, 4033 (1988)
- [55] H. Hövel, L.S.O. Johansson, B. Reihl, *Fundamentals of Adsorbate-Surface Interactions, Metal Clusters at Surfaces*, ed. K.-H. Meiwes-Broer, Springer Series in Cluster Physics, Berlin, (2000)
- [56] B. Reihl, S.L. Sorensen, R. Dudde und K.O. Magnusson, *Phys. Rev. B* **46**, 1838 (1992)
- [57] K.O. Magnusson und B. Reihl, *Phys. Rev. B* **41**, 12071 (1990)
- [58] K.O. Magnusson, S. Wiklund, R. Dudde, B. Reihl, *Phys. Rev. B* **44**, 5657 (1991)
- [59] G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg, *Surf. Sci. Rep.* **9**, 197 (1988)
- [60] I. Moullet, W. Andreoni, M. Parrinello, *Phys. Rev. B* **46**, 1842 (1992)
- [61] M. Cardona, L. Ley, *Photoemission in Solids*, Topics in Applied Physics Vol. 26, Springer-Verlag, Berlin, (1978)

- 
- [62] J. Osterwalder, P. Aebi, R. Fasel, D. Naumovic, P. Schwaller, T. Kreuz,  
L. Schlappach, T. Abukawa, S. Kono, *Surface Science* **331-333**, 1002 (1995)
- [63] H. Daimon, M. Kotsugi, K. Nakatsuji, T. Okuda, K. Hattori, *Surf. Sci.* **438**, 214  
(1999)
- [64] H.B. Michaelson, *Journ. of Applied Physics* **48**, 4729 (1977)