

Betrachtung von chemischen Reaktionen
und mesoskopischen Strukturen auf
Oberflächen mittels spektroskopischer
Photoelektronenmikroskopie

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich für Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Oliver Schmidt
aus Wiesbaden

Mainz, August 2000

Tag der Disputation: 8. Nov. 2000

Veröffentlichungen in Zusammenhang mit dieser Arbeit:

Microanalysis by Selected-area ESCA using an Electron Energy Filter in a Photoemission Microscope,

O. Schmidt, Ch. Ziethen, G. H. Fecher, M. Merkel, M. Escher, D. Menke, U. Kleineberg, U. Heinzmann, G. Schönhense, J. Elec. Spec. Rel. Phenom. **88-91** (1998) 1009.

Recent progress in photoemission microscopy with emphasis on chemical and magnetic sensitivity;

W. Swiech, G.H. Fecher, Ch. Ziethen, O. Schmidt, G. Schönhense, K. Grzelakowski, C. M. Schneider, R. Frömter, H. P. Oepen, J. Kirschner, J. Elec. Spec. Rel. Phenom. **84** (1997) 171-188.

Microscopy with Microspot-XPS by Use of Undulator Radiation and a High-Throughput Multilayer Monochromator, U. Kleineberg, D. Menke, F. Hamelmann, U. Heinzmann, O. Schmidt, G. H. Fecher, G. Schönhense, J. Elec. Spec. Rel. Phenom. **101-103** (1999) 931.

Visualisation of the order of nonlinear phenomena in photoemission,

O. Schmidt, Y. Hwu, Y.-Y. Lee, G. Schönhense, G. H. Fecher, Appl. Phys. (eingereicht).

The spatial distribution of non-linear effects in sub-threshold photoemission from adsorbates on Si(111) ,

O. Schmidt, G. H. Fecher, Y. Hwu, G. Schönhense, Surf. Sci. (eingereicht).

Formation of titanium-silicides observed with photoemission-microscopy,

O. Schmidt, G. H. Fecher, Surf. Sci. (eingereicht).

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	5
2	Methoden der Mikrospektroskopie mit PEEM	9
2.1	Das Photoemissionsmikroskop mit μ -ESCA Filter	9
2.2	Der μ -ESCA Analysator	11
2.3	Die Multilayer-Optik	14
2.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie	22
2.5	Der Gegenfeldanalysator	26
3	Nichtlineare Effekte in der Wechselwirkung von Licht mit Festkörperoberflächen	37
3.1	Frequenzverdopplung an Oberflächen	38
3.2	Zwei-Photonen Photoemission	39
3.3	Bildladungszustände	42
3.4	Polarisationsabhängigkeit nichtlinearer Prozesse an Festkörperoberflächen	42
3.5	Wechselwirkungen an rauen Oberflächen	43
3.6	Mie-Streuung und Lokalisierung	46
4	Chemische und strukturelle Reaktionen auf Festkörperoberflächen	51
4.1	Gold-Cesium Legierung	51
4.2	Reaktion von Titan mit reinem und oxidiertem Silizium	55
4.3	Blei und Indium auf Silizium	62
5	Beobachtung nichtlinearer Effekte in der Photoemission mit PEEM	75
5.1	Details zum Experiment	75
5.2	Abbildung des Exponenten nichtlinearer Effekte, 'Power-Mapping' . .	78
5.3	Abbildung von 'Hot Spots'	85

5.4	Nichtlineare Effekte an Pb/SiO ₂ /Si(100)	85
5.5	Beobachtungen an Pentazenfilmen	93
5.6	Rubidium-dotierte Pentazenschicht	103
5.7	Beobachtung von Oberflächenwellen	106
6	Zusammenfassung und Ausblick	111
	Literaturverzeichnis	115
	Anhang:	
A	Phasendiagramme	125
A.1	Ti/Si Phasendiagramm	125
A.2	Au/Cs Phasendiagramm	126
B	Optische Konstanten	127
B.1	Komplexer Brechungsindex von Silizium	127
B.2	Komplexer Brechungsindex von Silber	128
C	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	129

Kapitel 1

Einführung

Mit der Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen und der Entwicklung von nanokristallinen und nanostrukturierten Materialien ist auch das Interesse an mikrospektroskopischen Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung solcher Proben gewachsen.

Diese Arbeit widmet sich verschiedenen spektroskopischen Methoden in Verbindung mit Photoemissions-Elektronenmikroskopie, abgekürzt PEEM. Das PEEM in seiner Grundform wurde bereits in den 30er Jahren von Brüche und Mitarbeitern [1] entwickelt. In Abb. 1.1 ist eine der ersten Abbildungen von Photoelektronen gezeigt (aus [1]). Das Bild zeigt eine Zinkplatte in etwa 6-facher Vergrößerung. Innerhalb von 5 Jahren nach der ersten Entwicklung eines Elektronenmikroskops von Knoll und Ruska [2] übertraf die laterale Auflösung von Elektronenmikroskopen die von Lichtmikroskopen. Das Elektronenmikroskop wurde daraufhin als 'Übermikroskop' bezeichnet. Von Engel [3] wurde in den 60er Jahren das erste kommerziell erhältliche PEEM konstruiert und getestet, welches danach von Balzers als 'Metioskop KE3' vertrieben wurde.

In Bezug auf laterale Auflösung ist das PEEM einigen anderen Methoden, insbesondere anderen Typen von Elektronenmikroskopen unterlegen. Der Nutzen einer ortsauflösenden Methode kann jedoch nicht alleine an diesem Kriterium gemessen werden. Eine mikrospektroskopische Methode kann nicht nur nach der lateralen Auflösung ausgesucht werden, sondern muß sich an der physikalischen Fragestellung, der Probenbeschaffenheit, sowie der Größenskala der zu untersuchenden Strukturen orientieren. So macht es zum Beispiel wenig Sinn, Strukturen auf der Mikrometerskala mit einem Rastertunnelmikroskop zu untersuchen, weil das Gesichtsfeld des Tunnelmikroskops dafür viel zu klein ist.

Eine der Stärken des PEEM ist die Vielzahl der möglichen Anregungsquellen für Elektronen. So läßt sich die Probe mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersuchen, ohne sie in ein anderes Gerät transferieren zu müssen, oder sie auch nur zu verschieben. Es lassen sich damit zum Beispiel Augerelektronenspektroskopie, Elektronen-Energieverlustspektroskopie und Photoemissionsspektroskopie im UV- und Röntgenbereich mit dem PEEM an einer bestimmten Probenstelle durchführen.

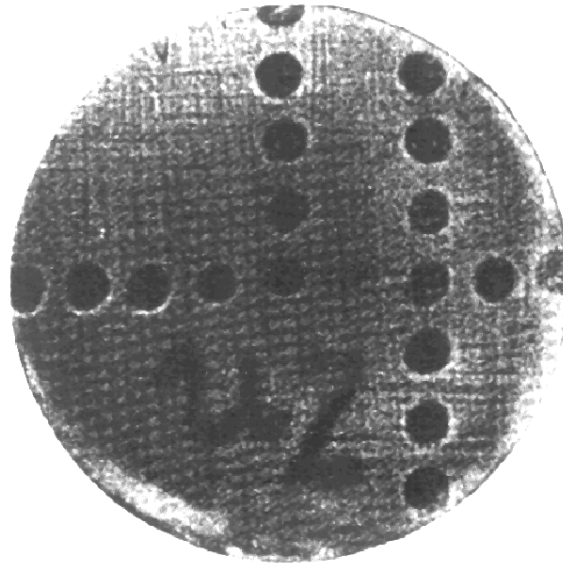


Abbildung 1.1: Erste PEEM Aufnahme von Brüche (aus [1])

Zur Analyse der auf der Oberfläche variierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften ist eine Kombination abbildender und spektroskopischer Methoden notwendig. Die Photoemissions-Mikrospektroskopie bietet hierfür eine geeignete Methode. An dieser Stelle sei auf einige kürzlich erschienene Übersichtsartikel verwiesen, die einen Überblick über die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten der Photoemissions-Mikrospektroskopie geben [4–7]. In einigen Fällen, wie z. B. der heterogenen Katalyse kann bereits der durch Änderungen der Austrittsarbeit verursachte Kontrast bei der Anregung mit UV-Licht zum Studium chemischer Reaktionen auf Oberflächen benutzt werden [8, 9].

Um dieses Potential voll ausschöpfen zu können, reicht allerdings ein Standard-PEEM nicht aus. Viele Methoden verlangen eine Energieanalyse der emittierten Elektronen. Daher wurden verschiedene Energiefilter für das PEEM entwickelt und eingesetzt. Hinzu kommt, daß sich bestimmte mikrospektroskopische Methoden nur mit einem PEEM realisieren lassen. So lassen sich mit dem PEEM mittels magnetischem Ziklardichroismus im Röntgenbereich (XMCD) magnetische Momente orts- und elementaufgelöst sichtbar machen [10, 11]. Alle anderen Methoden zur Abbildung magnetischer Domänen wie zum Beispiel Kerr-Mikroskopie sind nicht elementspezifisch.

Hervorzuheben ist auch die chemische Empfindlichkeit der Methode. So bietet Scanning Auger Mikroskopie (SAM) zwar eine vergleichsweise bessere Ortsauflösung bei der elementspezifischen Abbildung als PEEM in Verbindung mit durchstimmbarer Synchrotronstrahlung, jedoch läßt sich mit dem PEEM die chemische Bindung mikroskopisch charakterisieren [4, 5, 10–19]. Hier bietet sich mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) in Kombination mit Energieverlustspektroskopie eine aus spektroskopischer Sicht ganz ähnliche Methode mit hervorragender lateraler Auflösung an. Dem steht jedoch die aufwendige Probenpräparation gegenüber, welche durch die erforderlichen kleinen Probendicken (typischerweise 250-500nm) notwendig ist. Außerdem ist das TEM im Gegensatz zum PEEM nicht oberflächen-sensitiv.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, die in der Arbeitsgruppe vorhandene Technik des PEEMs um verschiedene mikrospektroskopische Methoden zu erweitern um damit chemische Reaktionen auf Oberflächen orts aufgelöst zu untersuchen. Die Arbeit gliedert sich grob in zwei Teile. Im ersten Teil werden chemische Reaktionen wie die Bildung intermetallischer Verbindungen von Gold mit Cesium und technologisch interessante Metall-Halbleiterreaktionen mit mehreren spektromikroskopischen Methoden untersucht. Dabei kamen die Röntgenabsorptions-Spektromikroskopie und ein dispersives Elektronenspektrometer für Punktanalysen zum Einsatz. Ein abbildendes Gegenfeldspektrometer wurde auf seine Verwendbarkeit für weiterführende spektromikroskopische Studien getestet. Im zweiten Teil der Arbeit werden Beobachtungen nichtlinearer Effekte durch Mehr-Photonen Photoemission gezeigt. Die beobachteten nichtlinearen Effekte, wie zum Beispiel Zwei-Photonen Photoemission treten bevorzugt unter streifendem Lichteinfall auf. Daher können diese Effekte nur schlecht mit einem rasternden Lasermikroskop abgebildet werden, da diese einen senkrechten Lichteinfall benötigen. Die neuartige Methode der nichtlinearen Spektromikroskopie erweist sich als sehr leistungsfähig aufgrund des extrem großen Kontrastes bei der Abbildung heterogener Probenoberflächen. Zudem ergeben sich neue Möglichkeiten für die Analyse mesoskopischer Partikel mit Größenskalen im Bereich der Lichtwellenlänge.

Kapitel 2

Methoden der Mikrospektroskopie mit PEEM

2.1 Das Photoemissionsmikroskop mit μ -ESCA Filter

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Standard-PEEM (IS-PEEM, FOCUS GmbH) um einen ESCA-Analysator zur Mikrospot-Analyse erweitert. Abb. 2.1 zeigt ein Schema des Mikroskops mit integriertem Energiefilter. Die Mikroskopsäule (ohne Energiefilter) ist in der Dissertation von Ch. Ziethen [20] ausführlich beschrieben und sei deshalb hier nur kurz umrissen. Alle Linsen des Gerätes sind elektrostatisch. Die Objektivlinse ist als Tetrode ausgeführt. Zwei Projektivlinsen dienen zur weiteren Vergrößerung des von der Objektivlinse erzeugten Zwischenbildes. In der Brennebene des Objektivs befindet sich ein beweglicher Blendenmechanismus, mit dem verschiedene Aperturen zwischen 2mm und $30\mu\text{m}$ eingestellt werden können. Die Apertur dient zur Begrenzung der sphärischen und chromatischen Fehler der Objektivlinse.

In der Bildebene des Objektivs befindet sich eine weitere Blende. Diese als Irisapertur mit variablem Durchmesser gefertigte Blende gestattet das Auswählen bestimmter Probenbereiche. Damit läßt sich der von dem selektierten Bereich emittierte Photostrom unter Verwendung nicht orts aufgelöster Analyseverfahren, wie zum Beispiel mit dem hier beschriebenen μ -ESCA Filter auswerten. Bei ausgeschaltetem Analysator wird der Elektronenstrahl in der gewohnten Weise mit der Multichannelplate (MCP) verstärkt und auf dem Schirm sichtbar gemacht.

Wie in jedem Elektronenmikroskop wird die laterale Auflösung durch die Objektivlinse bestimmt. Die Auflösung hängt von den elektronenoptischen Qualitäten, wie z.B. der Größe der sphärischen und chromatischen Aberrationen ab. Die Photoelektronen werden mit einer Winkelverteilung ähnlich einer \cos^2 -Verteilung emittiert. Aus dieser Winkelverteilung ergeben sich Geschwindigkeitskomponenten senkrecht und parallel zur optischen Achse des Mikroskops. Je höher die Beschleunigungsspannung an der Objektivlinse ist, desto geringer wird der relative Einfluß dieser

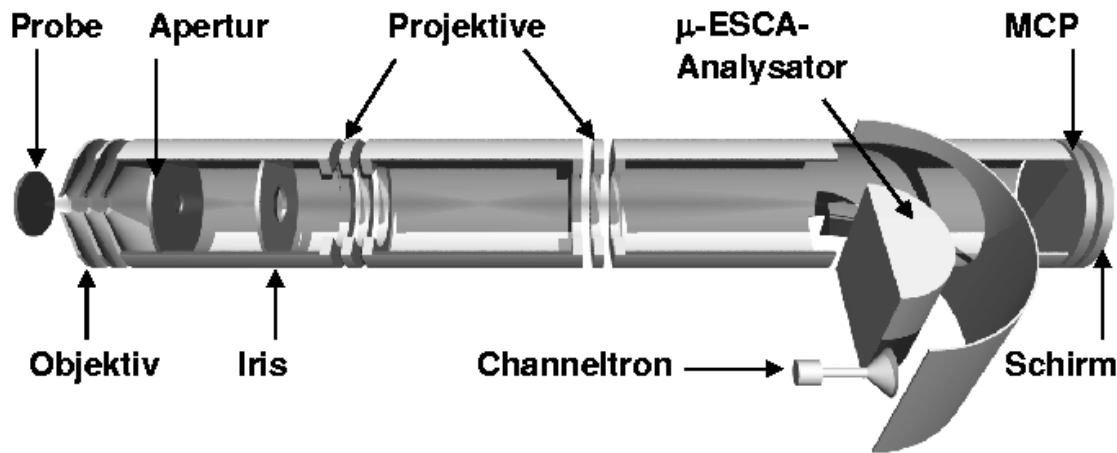


Abbildung 2.1: Schematische Ansicht des PEEM mit μ -ESCA Analysator

senkrechten Geschwindigkeitskomponenten. Im wesentlichen ist daher die Auflösung umgekehrt proportional zur angelegten Feldstärke. Die Auflösung δ ist in erster Näherung gegeben durch

$$\delta \approx l\Delta E/eU,$$

wobei l der Abstand der Probe zur Objektivlinse darstellt. ΔE ist die Breite der Energieverteilung der Elektronen und U die Beschleunigungsspannung [21, 22, 3]. Diese Beziehung wird manchmal als 'Recknagel-Formel' bezeichnet. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Mikroskoptyp wurden Auflösungen von 18nm mit UV-Anregung und 120nm im X-PEEM Modus (Anregung von Photoelektronen mit weicher Röntgenstrahlung) erzielt [23]. Detaillierte Informationen über das verwendete PEEM und dessen elektronenoptische Eigenschaften finden sich in [11, 20, 23].

Das Mikroskop wurde im Verlauf dieser Arbeit an verschiedenen Apparaturen an den Elektronenspeicherringen BESSY I (Berlin) und SRRC (Hsinchu, Taiwan) eingesetzt. Bei BESSY wurde das Gerät mit integrealem Probenmanipulator an einem speziellen Strahlrohr mit Multilayer-Monochromator für den weichen Röntgenbereich betrieben. Die Röntgenabsorptionsmessungen, sowie die Experimente mit gepulstem Laserlicht (in Kap.5) wurden am SRRC in einer Kammer mit separatem Probenmanipulator (VG) durchgeführt. Für diese Messungen wurde daher ein PEEM ohne die standardmäßig integrierte Probenaufnahme verwendet. Die Benutzung einer vom PEEM getrennten Probenmanipulation führt zu einer Verschlechterung der lateralen Auflösung durch Vibrationen der Probe relativ zum Mikroskop. So mußten für die

besten erreichbaren Auflösungen alle mechanischen Vakuumpumpen ausgeschaltet werden. Andererseits gestattete die Verwendung des Manipulators die Aufnahme sehr großer Proben, weite Verschiebungswege ($\pm 2\text{cm}$) und ein exaktes Ausmessen des Gesichtsfeldes.

2.2 Der μ -ESCA Analysator

Als Analysator im μ -ESCA Energiefilter wurde ein SHA (SHA=*simulierter hemisphärischer Analysator*) nach der Bauart von Jost [24] verwendet. Der Analysator wurde nicht als abbildender Filter verwendet, sondern diente dazu, lokale Photoemissionsspektren von Probenorten aufzuzeichnen, die mittels der Irisblende ausgewählt wurden. Der SHA zeichnet sich durch eine gegenüber einem echten Halbkugelanalysator sehr kompakte Bauform aus. Ein Sektor des kugelsymmetrischen Potentials wird beim SHA durch vier nicht kugelsymmetrische Elektroden nachgebildet. Der Rezipient des SHA wurde aus μ -Metall gefertigt, um äußere Magnetfelder abzuschirmen. Abb. 2.2 zeigt ein Photo des PEEM mit angebautem μ -ESCA Filter.

In Abb. 2.3 ist schematisch der Aufbau des Energieanalysators gezeigt. Das Netz der Außenkugel wurde im Bereich um die optische Achse des Mikroskops unterbrochen, um zu vermeiden, daß das Netz im PEEM-Bild zu sehen ist. Dadurch entsteht in diesem Bereich eine Abweichung vom kugelsymmetrischen Potential des idealen Halbkugelanalysators. Im Betrieb konnte jedoch kein nachteiliger Einfluß dieser Unterbrechung des Netzes beobachtet werden. Die Innenkugelelektrode ist ein abgeflachter Halbzylinder. Die Außenkugelelektrode ist als Netz geformt, um das Auslösen von Sekundärelektronen zu verhindern. Mittels einer Lineardurchführung (links im Bild) läßt sich die Eintrittsblende vor die Öffnung in der Grundplatte positionieren. Sowohl für die Eintrittsblende als auch für die Austrittsblende vor dem Channeltron wurden Durchmesser von 1mm gewählt. Dies erwies sich als guter Kompromiß zwischen Auflösung und Intensität.

Das Spektrometer besitzt eine Wurfweite (Abstand zwischen Eintritts- und Austrittsblende, bzw. Durchmesser der Sollbahn) von 100mm. Für die Energieauflösung ΔE eines Halbkugelanalysators gilt bei Vernachlässigung der Winkeldivergenz des einfallenden Strahls [25]

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{d}{W}, \quad (2.1)$$

wobei d der Blendendurchmesser und W die Wurfweite darstellt. E_0 ist die Sollbahnenergie der Elektronen und kann durch Wahl der Spannungsdifferenz zwischen Innen- und Außenkugel variiert werden. Im Betrieb wurden relativ hohe Soll-

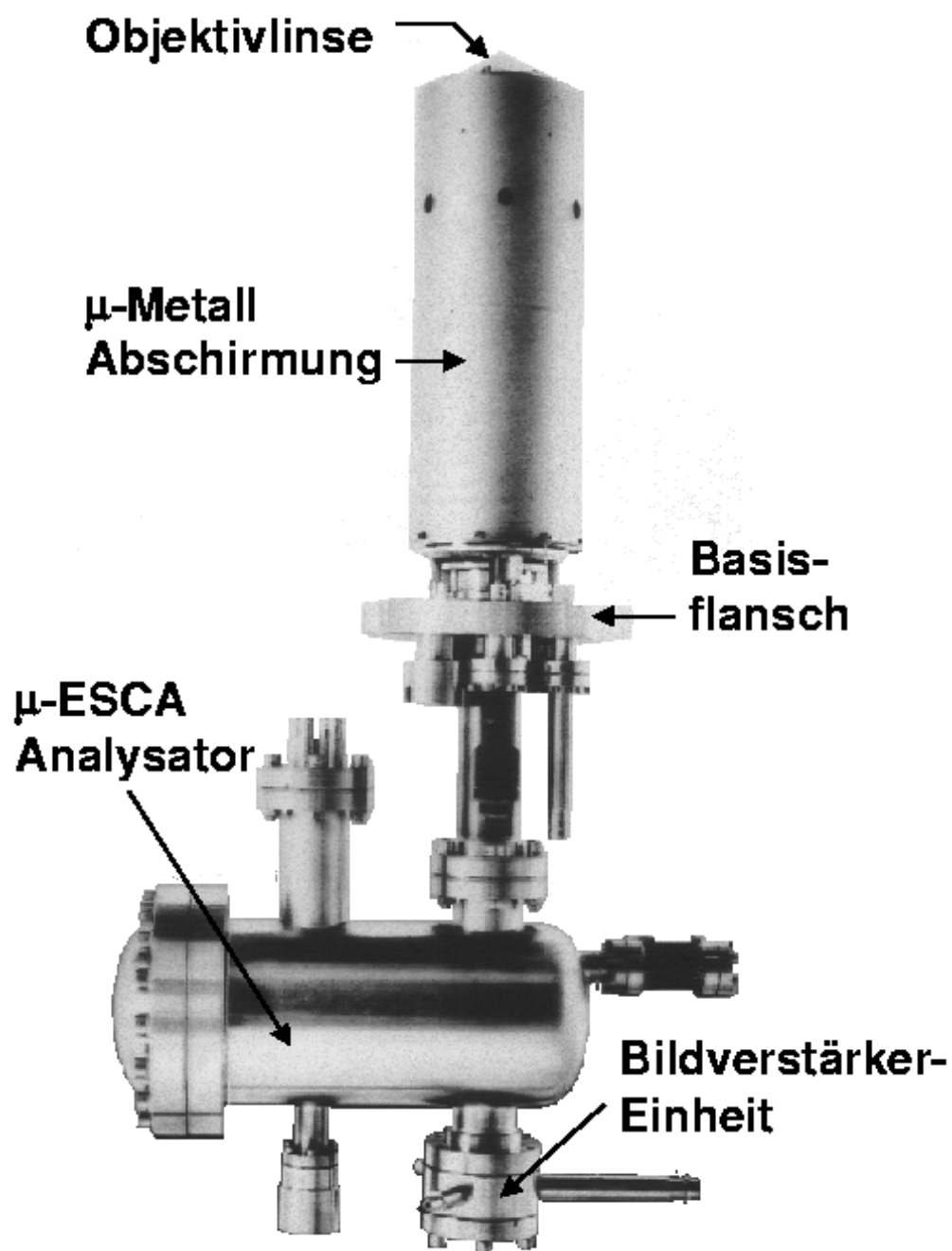


Abbildung 2.2: Fotografische Ansicht des PEEM mit angebautem μ -ESCA Analysator

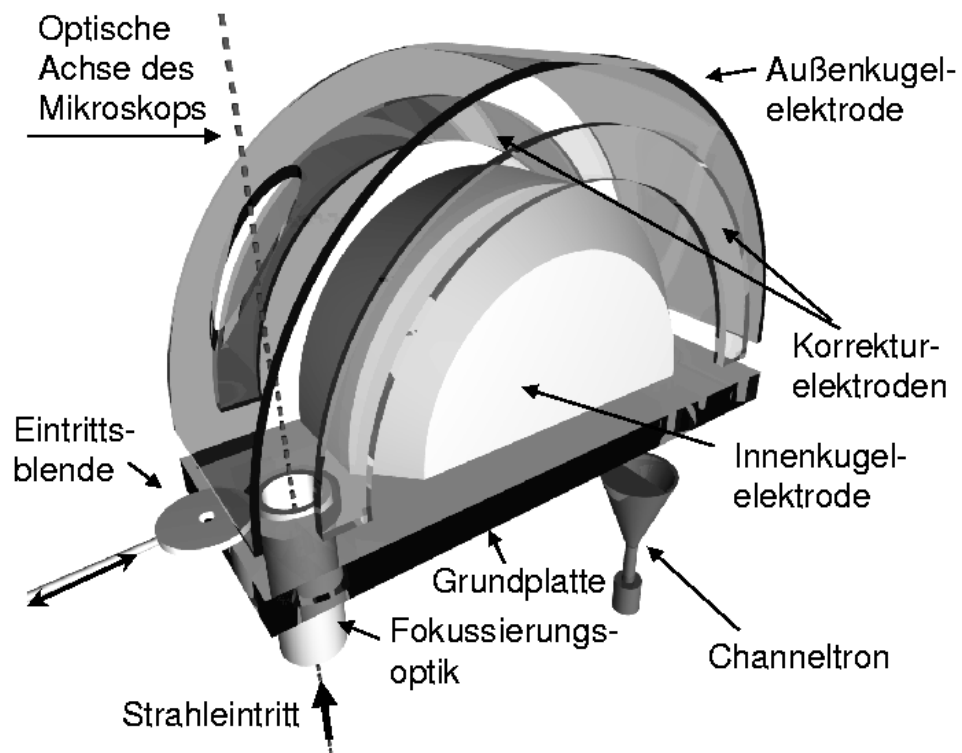


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau des Energieanalysators.

bahnenergien von typischerweise 40eV gewählt. Damit ergibt sich bei dem benutzten Blendendurchmesser von 1mm eine Energieauflösung von $\Delta E = 0.4eV$. Diese Auflösung erwies sich bei der durch den Multilayer-Monochromator vorgegebenen energetischen Breite des anregenden Lichts als hinreichend.

Die Zählimpulse des Channeltrons (Verstärkung $10^6 - 10^8$) wurden über den Spannungsabfall an einem $1M\Omega$ Widerstand kapazitiv durch einen 20pF Kondensator ausgekoppelt. Die Signalauskopplung aus dem im Vakuum befindlichen Channeltron des Analysators wurde zunächst extern bewerkstelligt. Es zeigte sich aber, daß diese Methode anfällig gegen äußere Störeinflüsse ist. Der Auskoppelkondensator wurde daraufhin in den Rezipienten verlegt. Damit wurden Störeinflüsse, etwa durch HF-Einstreuungen vollständig eliminiert. In Abb. 2.4 ist demonstriert, daß sich auch an einem Speicherring mit vielen Störquellen vollkommen störungsfreie Messungen durch Signalauskopplung im Vakuum durchführen lassen. Die Streuung der Meßwerte ist dann minimiert, wenn sie nur noch statistisches Rauschen enthalten. Dies bedeutet eine mittlere Abweichung des Meßwerts n um höchstens \sqrt{n} vom Mittelwert. Sind der Messung Störeinflüsse überlagert, so wird die Abweichung vom Mittelwert größer. Die mittlere quadratische Abweichung der Meßwerte sollte bei rein statistischer Streuung das Spektrum reproduzieren (wegen $(\sqrt{n})^2 = n$). Die beiden Teile in Abb. 2.4 zeigen EEL-Spektren mit Auskopplung außerhalb (oben) und innerhalb (unten) des Rezipienten. Die durchgezogenen Kurven sind die quadratischen Streuungen der Meßwerte. Sie wurden erzeugt durch Quadrieren der Differenz aus einem stark geglätteten mit dem ursprünglichen Spektrum. Das Resultat muß zum Vergleich erneut geglättet werden. Im mit externer Auskopplung aufgenommenen Spektrum verläuft die quadrierte Fehlerstreuung deutlich oberhalb des Spektrums. Sie ist sogar um ein mehrfaches größer. Dies zeigt, daß hier die Streuung der Meßwerte von äußeren Störungen dominiert wird. Im Gegensatz hierzu zeigt das im unteren Teil von Abb. 2.4 dargestellte Spektrum minimale Streuung der Meßwerte. Die quadrierte Streuung fällt mit dem ursprünglichen Spektrum zusammen und folgt dem Kurvenverlauf. Die störungsfreie Meßwertaufnahme ist für mikrospektroskopische Experimente von besonderer Bedeutung, da in der Regel sehr geringe Zählraten von den kleinen betrachteten Ausschnitten der Probenoberfläche erhalten werden.

2.3 Die Multilayer-Optik

Die mit dem μ -ESCA Analysator durchgeführten Messungen wurden am Undulator U2 des Elektronenspeicherrings BESSY I (Berlin) durchgeführt. Der schema-

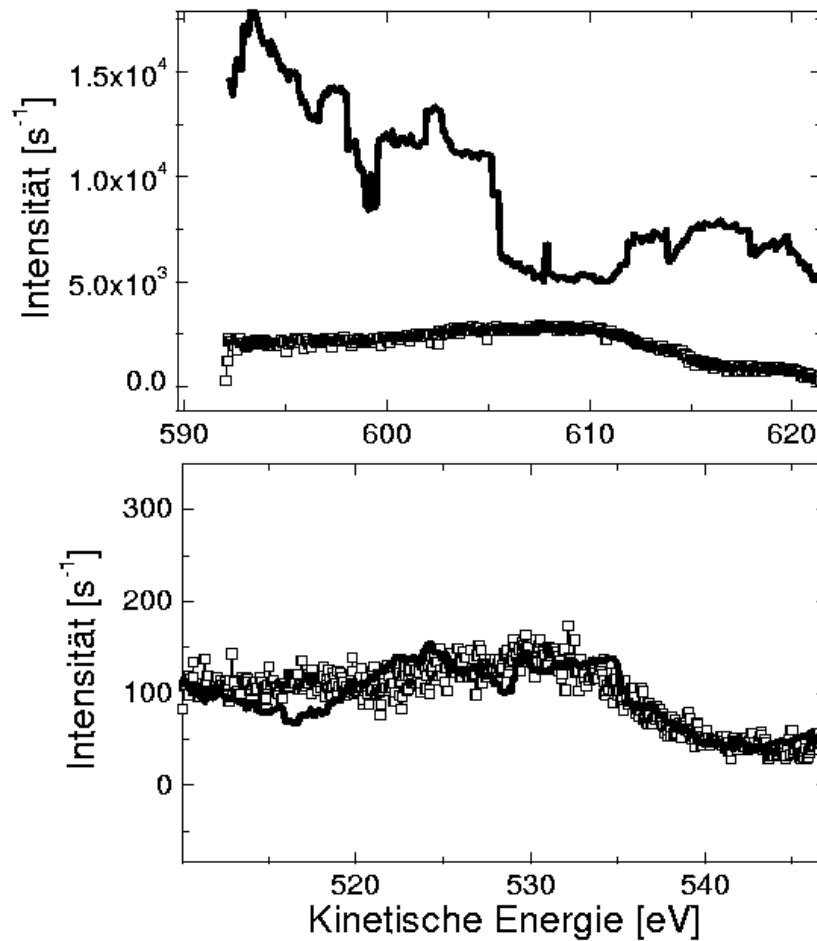


Abbildung 2.4: Streuung von Meßwerten bei externer (oben) und interner (unten) Signalauskopplung am Channeltron.

Die Quadrate geben das ursprüngliche Spektrum an. Die durchgezogenen Kurven zeigen die quadrierten Abweichungen vom Mittelwert. Im oberen Teil liegt die quadratische Abweichung deutlich oberhalb des Spektrums. Im unteren Teil sind die Kurven praktisch deckungsgleich, d.h. die Streuung folgt dem statistischen \sqrt{n} -Gesetz.

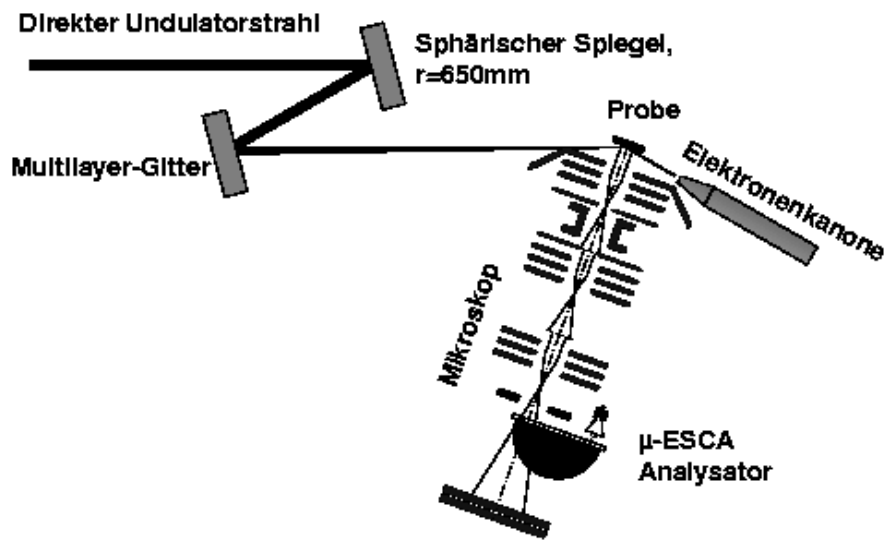


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des Experiments am Undulator U2 bei BESSY I.

tische Aufbau ist in Abb. 2.5 gezeigt. Für die Messungen wurde jeweils nur ein Teil des gekreuzten Undulators benutzt, um linear polarisiertes Licht zu erzeugen. Als Monochromator wurde eine von der AG Heinzmann (Universität Bielefeld) entwickelte Multilayer-Optik verwendet. Mit steigender lateraler Auflösung in der Mikrospektroskopie wächst auch der erforderliche Photonenfluß pro Fläche, um eine hinreichende Zählstatistik zu gewährleisten. Multilayer-Optiken bieten eine Reihe von vielversprechenden Vorteilen gegenüber den sonst üblichen Spiegeloptiken und einen möglichen Ausweg aus dieser Problematik. Die Eigenschaften von Multilayer-Optiken im weichen Röntgenbereich wurden erstmals von E. Spiller charakterisiert [26]. Im XUV-Bereich werden hohe Reflektivitäten von bis zu 60% und mehr auch bei senkrechtem Lichteinfall erreicht. Die gegenüber einer einfachen Grenzfläche höhere Reflektivität resultiert aus der konstruktiven Interferenz der an den einzelnen Schichten reflektierten Teilwellen bei Erfüllung der Bragg-Bedingung. Durch die hohe Reflektivität bei senkrechtem Lichteinfall lassen sich Optiken mit sehr kurzen Brennweiten realisieren. Damit erzielt man kleine Spotgrößen mit entsprechend hohen Leuchtdichten auf der Probe. Detaillierte Informationen zu den röntgenoptischen Eigenschaften von Multilayern sind z.B. in [27–29] zu finden.

Im Experiment wurden verschiedene Sätze von Multilayer-Spiegeln getestet. Al-

le Spiegelsätze bestanden aus Mo/Si-Multilayer-Beschichtungen. Ein Problem stellt hierbei die hohe Reaktivität von Silizium mit Übergangsmetallen dar. Die intensive Undulatorstrahlung führt zur Erwärmung der Spiegel. Diese Erwärmung würde bei einer reinen Mo/Si Multischicht zur Silizidbildung führen. Um dies zu vermeiden, wurde bei den jeweils ersten Spiegeln, auf die das Synchrotronlicht fiel, eine MoSi/Si Vielfachschicht, d.h. eine Silizidschicht als Reaktionssperre benutzt. Dies führt zu einer erhöhten thermischen Langzeitstabilität, reduzierte jedoch die Reflektivität des Spiegels dadurch, daß die optischen Konstanten der Schichten von Absorber (MoSi) und Spacer (Si) sich einander annähern [27]. Das Licht fällt in der Spiegelkammer zunächst auf einen sphärischen Spiegel mit einem Krümmungsradius von 650mm (siehe Abb. 2.5). Der Einfallswinkel kann durch Drehung des Spiegels zwischen 15° und 45° variiert werden. Der Antrieb erfolgt mittels UHV-Schrittmotoren. Das reflektierte Licht fällt danach auf einen Planspiegel, bzw. ein Multilayer-Gitter und wird von dort auf die Probe gelenkt. Beide Spiegel sind auf 5-Achsen Goniometerköpfen montiert, die mit UHV-Schrittmotoren verstellt werden können.

Das Auflösungsvermögen $\Delta\lambda/\lambda$ eines Multilayer-Spiegels ist gegeben durch [26]

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{N}, \quad (2.2)$$

wobei N die Anzahl der beitragenden Perioden, also die Anzahl Doppelschichten aus Absorber und Spacer darstellt. Diese Beziehung gilt jedoch nur unter der idealisierten Annahme, daß alle Perioden in gleichem Maße beitragen. Die Dämpfung des auftreffenden Lichts in der Schicht wurde also nicht berücksichtigt. Für die verwendeten Spiegel mit 30 Perioden folgt daraus ein Auflösungsvermögen von 5%. Bei 90eV Photonenenergie ergibt sich damit eine Breite des Bragg-Peaks von $\Delta\lambda = 0.7nm$ FWHM oder entsprechend $\Delta E = 4.5eV$. In Abb. 2.6 ist die gemessene Reflektivität des sphärischen, für 90eV optimierten Spiegels in Abhängigkeit der Photonenenergie gezeigt. Die energetische Breite des Bragg-Peaks beträgt 4eV, in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Wert. Durch die Reflexion des Lichts mit zwei Multilayer-Spiegeln, wie in der Versuchsanordnung (siehe Abb. 2.5) reduziert sich die energetische Breite dann auf 2eV, da effektiv die doppelte Zahl von Perioden wirksam ist.

Um die Energieauflösung weiter zu verbessern, wurde der Planspiegel durch ein mit einem Mo/Si-Multilayer beschichtetes Blaze-Gitter ersetzt. Blaze-Gitter weisen ein sägezahnförmiges Profil auf. Dies führt dazu, daß im Idealfall die gesamte reflektierte Intensität in nur einer Beugungsordnung gesammelt wird. Der Beugungswinkel wird dabei durch den Anstellwinkel des Sägezahnprofils bestimmt. Das verwendete Gitter besaß eine Gitterkonstante von 1221 Linien/mm und einen Anstellwinkel

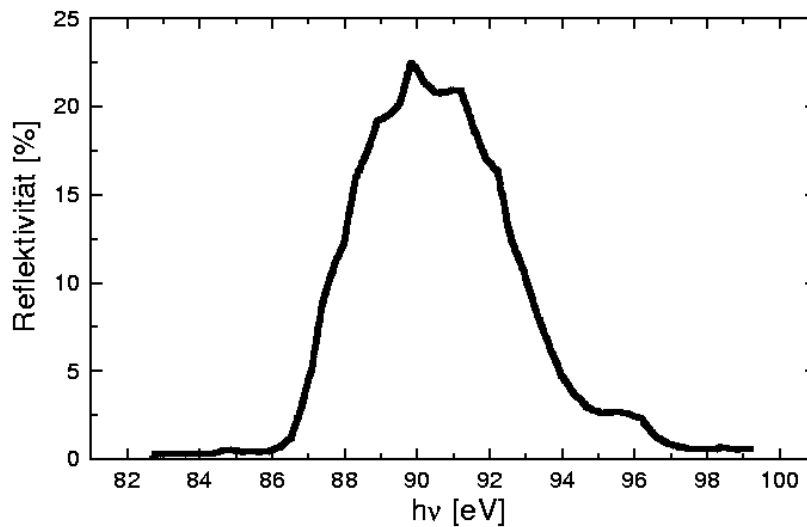


Abbildung 2.6: Gemessene Reflektivität des sphärischen, für 90eV optimierten Multilayer-Spiegels in Abhängigkeit von der Photonenenergie. (Aus [29])

von 0.8° . Das Gitter war damit für die erste Ordnung optimiert. Abb. 2.7 zeigt die Beugungseffizienz für Licht mit 13.8nm Wellenlänge aufgetragen gegen den Einfallswinkel. Die maximale Reflektivität wird mit 32% für die erste Beugungsordnung erreicht.

Der virtuelle Austrittsspalt des Multilayer-Monochromators war der Lichtfleck auf der Probe. Durch die kurze Brennweite der Optik ist es daher notwendig, daß der Brennpunkt exakt auf der Probenoberfläche liegt. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so wird die Dispersion des Lichts durch das Gitter auf der Probe verschmiert und die Energieauflösung verschlechtert. Dieser Effekt wurde auch beobachtet. Befriedigende Energieauflösungen (siehe Untersuchungen an Blei auf Silizium, Kap. 4.3) ließen sich erst in der 2. Ordnung erzielen, wobei bedingt durch den Blaze-Winkel die Intensität stark herabgesetzt war.

In Abb. 2.8 ist ein Vergleich von Photoemissionsspektren gezeigt, die mit der ersten und zweiten Ordnung des Multilayer-Gitters an einer Titanschicht auf Silizium aufgenommen wurden. Deutlich zu erkennen ist der Sauerstoff-2p und Ti-3p Zustand. Das 3p Spin-Bahn-Dublett erscheint im Spektrum nur als ein Peak, was allerdings nicht mit der Energieauflösung sondern mit der geringen Aufspaltung, sowie einer chemischen Verschiebung durch die Oxidbildung zu erklären ist.

Der Ti-3p Peak erscheint im mit der zweiten Beugungsordnung aufgenomme-

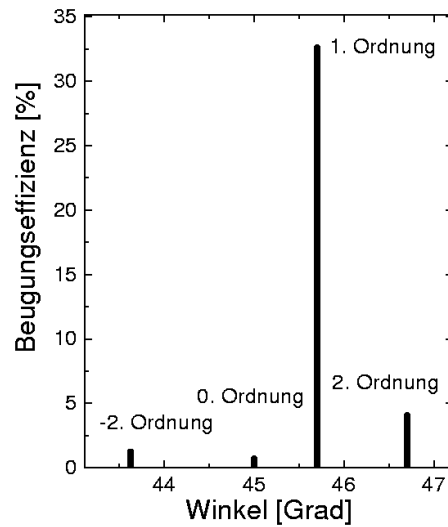


Abbildung 2.7: Gemessene Reflektivität des Blaze-Gitters mit Multilayer-Beschichtung in Abhängigkeit vom Lichteinfallswinkel.

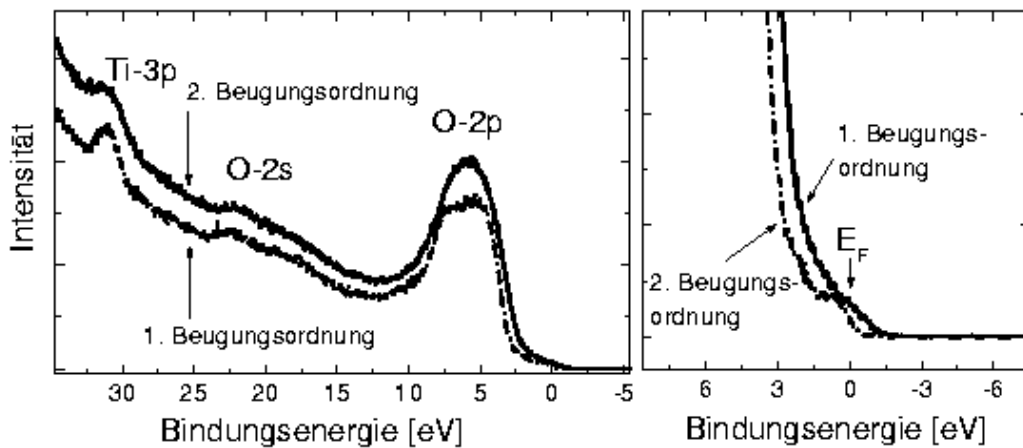


Abbildung 2.8: Photoemissionsspektren einer Titanschicht auf Silizium, aufgenommen mit der ersten und zweiten Beugungsordnung des Multilayer-Gitters. Die Intensitäten der Spektren wurden im Bild einander angenähert, waren aufgrund der verschiedenen Beugungseffizienzen jedoch verschieden.

nen Spektrum deutlich schmaler. In diesem Spektrum erscheint zusätzlich die durch teilweise Oxidation sichtbare O-2p Struktur andeutungsweise in zwei Peaks bei 5eV und 7eV aufgespalten. Diese beiden Peaks sind im mit der ersten Ordnung aufgenommenen Spektrum nicht zu trennen, was auf eine Energieauflösung für die erste Ordnung von $\geq 2\text{eV}$ schließen läßt. Besonders deutlich wird die Zunahme der Energieauflösung in der zweiten Ordnung an der Fermikante (rechtes Teilbild in Abb. 2.8). In der zweiten Ordnung hat die Fermikante eine Breite von 0.6eV, was in etwa die spektroskopische Auflösung wiedergibt, da die natürliche Breite der Fermikante bei Zimmertemperatur viel kleiner ist ($\simeq 80\text{meV}$). Eine weitere mit den Eigenschaften des Blaze-Gitters inkonsistente Beobachtung sind die gemessenen Intensitätsverhältnisse zwischen erster und zweiter Ordnung. In Abb. 2.8 sind zum besseren Vergleich die Spektren aufeinander normiert worden. Die gemessene Zählrate in der 2. Ordnung war um einen Faktor zwei niedriger. Nach Abb. 2.7 wäre jedoch die zu erwartende Intensität der zweiten Ordnung um einen Faktor acht niedriger. Dies läßt sich durch eine Abweichung des Reflexionswinkels der ersten Ordnung vom Blazewinkel erklären. Die für die erste Beugungsordnung zu schlechte Energieauflösung resultiert aus einer außerhalb der Brennweite des sphärischen Multilayer-Spiegels positionierten Probe.

Abb. 2.9 zeigt eine Abbildung des von der Multilayer-Optik auf die Probe reflektierten Lichtflecks (ohne Multilayer-Gitter). Eine homogene Siliziumoberfläche als Probe gewährleistet, daß alle beobachteten Strukturen durch das Profil des Lichtstrahls erzeugt werden. Die Aufnahme ist aus mehreren PEEM-Bildern mosaikartig zusammengesetzt, um einen größeren Teil des Lichtflecks zu erfassen. Durch den Lichteinfallswinkel von 65° entsteht eine Kaustik. Diese ist an dem langgezogenen Zentrum des Spots sowie dem aufgefächerten Bereich im oberen Teil der Aufnahme zu erkennen. Die Taille dieser Kaustik mit der hellsten Stelle hat eine Breite von $\leq 30\mu\text{m}$. Diese Aufnahme des Spots wurde mit einem für 95eV Photonenenergie optimierten Spiegelsatz gemacht. Die Lichtintensität ist so hoch, daß sich nach einer Bestrahlung der Probe von ca. 1/2 Stunde deutliche Kohlenstoffkontaminationen durch photoinduzierte Reaktionen (Crack-Prozesse) an der Probenoberfläche zeigten. Die rechte Seite von Abb. 2.9 zeigt eine Montage aus mehreren PEEM-Bildern, die nach der Bestrahlung mit dem weichen Röntgenlicht gemacht wurden. Deutlich läßt sich die Kohlenstoff-Kontamination in der Form des Lichtflecks erkennen. Das Vakuum der PEEM-Kammer war allerdings zu diesem Zeitpunkt lediglich im Bereich von 10^{-8}mbar . Trotzdem zeigt dieses Resultat eine der bei Experimenten mit sehr hoher Leuchtdichte zu erwartenden Problematiken infolge von photochemischen Reaktionen auf. Abb. 2.9 ist ein erstes Beispiel für ein hochattraktives zukünftiges Anwendungsfeld des PEEMs für die Analytik von Strahlprofilen von Röntgenstrah-

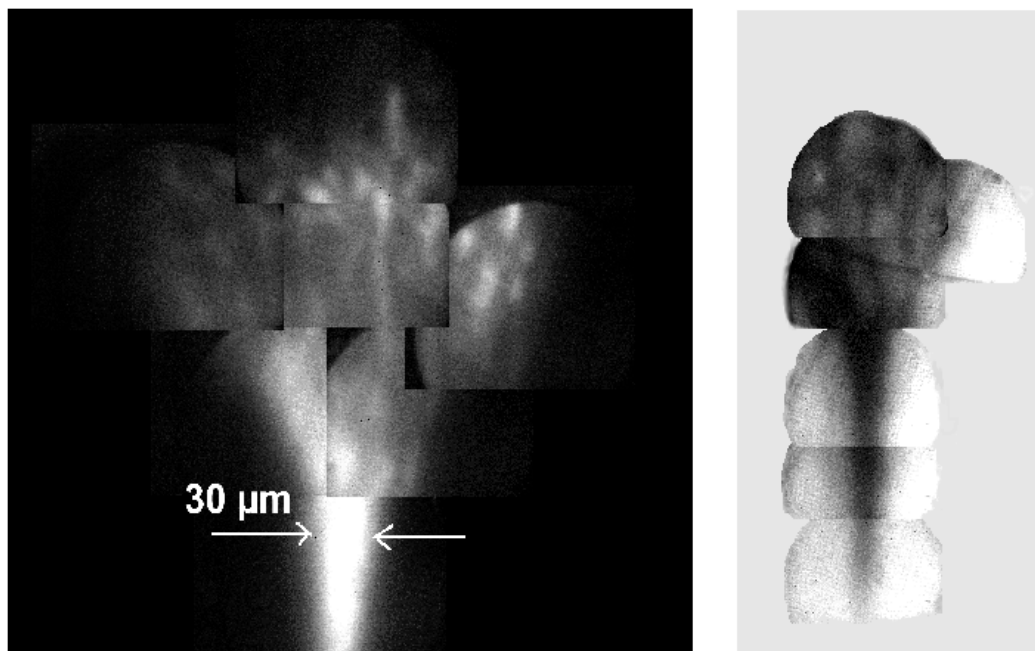


Abbildung 2.9: Abbildung des von der Multilayer-Optik fokussierten Lichtflecks auf der Probe. Die linke Seite zeigt den von der Multilayer-Optik auf die Probe projizierten Spot. Die rechte Seite zeigt eine Montage von Aufnahmen, die mit einer UV-Lampe nach Bestrahlung mit dem XUV-Licht des Undulators gemacht wurden. Die bestrahlten Bereiche (vgl. linke Seite) erscheinen dunkel aufgrund von röntgen-induzierter Kohlenstoff-Kontamination.

lung. Die hohe Basisauflösung des Gerätes ermöglicht eine quantitative Analyse von sehr kleinen Röntgenspots im sub- μm -Bereich, wo andere optische Methoden nicht mehr anwendbar sind.

2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Unter Verwendung durchstimmbarer Synchrotronstrahlung lassen sich elementspezifische Abbildungen mit dem PEEM ohne Einsatz zusätzlicher energiselektiver Komponenten realisieren, wie zuerst von Tonner et al. [12] gezeigt wurde. Die vielfach verwendete Technik der Röntgenabsorptionsspektroskopie besteht in einer Messung des totalen Röntgenabsorptionsquerschnittes in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die für Elemente charakteristischen Absorptionskanten, bzw. deren Feinstruktur geben Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Probe. Die chemische Umgebung eines Emitteratoms wird durch XANES- oder auch gleichbedeutend NEXAFS-Spektroskopie charakterisiert (XANES='X-ray Absorption Near Edge Structure', NEXAFS='Near Edge X-ray Absorption Fine Structure'). Bei der XANES-Spektroskopie wird der Nahkantenbereich innerhalb der ersten 50eV oberhalb der Absorptionskante analysiert.

Röntgenabsorptionsspektroskopie wird auf verschiedene Weise durchgeführt (siehe z.B. [30]). Im harten Röntgenbereich im Bereich der K-Kanten und an dünnen Proben wird vielfach in Transmission gemessen. Ebenso kann die totale Röntgenfluoreszenz oder im Falle metallischer Proben der gesamte Photostrom zur Bestimmung des (relativen) Absorptionswirkungsquerschnitts benutzt werden, da beide Größen dem Absorptionsquerschnitt proportional sind. Die Helligkeit eines PEEM-Bildes ist seinerseits proportional zum lokalen Photostrom.

Abb. 2.10 zeigt schematisch die Ursache der Proportionalität von Photostrom und Absorptionswirkungsquerschnitt. Zunächst wird mit einer durch den Absorptionswirkungsquerschnitt bestimmten Wahrscheinlichkeit ein Loch in einem Rumpfniveau erzeugt. Der Absorptionswirkungsquerschnitt wird bestimmt durch die Übergangswahrscheinlichkeit vom Rumpfniveau in die unbesetzten Zustände der betreffenden Energie und ist daher etwas oberhalb der Fermienergie aufgrund der hohen unbesetzten Zustandsdichte besonders groß. Das entstehende Rumpfloch rekombiniert unter Emission von Augerelektronen oder Röntgenfluoreszenz. Für Löcher von Zuständen mit Bindungsenergien kleiner als 1keV ist allerdings der Zerfallskanal in Augerelektronen sehr viel wahrscheinlicher als die Fluoreszenz. Die Änderung des Photostroms an einer Absorptionskante ist weitaus größer als der durch die Augerelektronen erzeugte Strom. Mittels inelastischer Prozesse werden von den hochenergetischen Augerelektronen viele niederenergetische Sekundärelektronen erzeugt, so

daß der Intensitätseffekt deutlich verstärkt wird. Durch die Erzeugung niederenergetischer Sekundärelektronen ändert sich auch die Tiefeninformation. Die Ausdringtiefe für langsame Sekundärelektronen ist höher als für die primären Augerelektronen. Die Messung der direkten Augerelektronen-Ausbeute wird in der SEXAFS-Technik (Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ausgenutzt, um größere Oberflächensensitivität zu erhalten. Abb. 2.10 zeigt, daß das Profil des Absorptionswirkungsquerschnitts direkt oberhalb der Kante von der genauen Struktur der unbesetzten Zustandsdichte abhängt. Bei Übergangsmetallen beobachtet man häufig die sogenannten 'white-lines', d.h. die Kante erscheint in Form eines relativ scharfen Intensitätsmaximums.

Um die laterale Verteilung eines bestimmten chemischen Zustands mittels PEEM zu visualisieren, wird ein Bild auf dem Maximum des zugehörigen Absorptionsspektrums aufgenommen, indem die Photonenenergie auf dieses Maximum eingestellt wird. Zur Eliminierung der Beiträge der anderen Elemente, bzw. Zustände innerhalb der Nahkantenstruktur wird anschließend ein zweites Bild bei einer Photonenenergie direkt unterhalb der Absorptionskante des gewählten Elementes, bzw. Zustandes aufgenommen. Zur Auswertung eignen sich **Asymmetriebilder**. Die Asymmetriewerte werden pixelweise gemäß

$$A(I_1, I_2) = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (2.3)$$

berechnet. Hierbei stellen I_1 und I_2 die Intensitätswerte der entsprechenden Pixel der Einzelbilder dar. $A(I_1, I_2)$ ist der Intensitätswert des Asymmetriebildes. Die Einzelbilder werden bei verschiedenen Photonenenergien aufgenommen. Der Vorteil der Asymmetrie als normierte Differenz gegenüber einfachen Differenzen ist, daß die Asymmetriebilder eines chemischen Signal unabhängig von der Topographie der Probenoberfläche sind. Auch Helligkeitsdifferenzen, die durch eine inhomogene Ausleuchtung des Gesichtsfelds entstehen, fallen bei der Asymmetriebildung fort. Der Unterschied zwischen einer Asymmetrie und einer Differenz zweier bei unterschiedlicher Energie aufgenommener Bilder ist in Abb. 2.11 gezeigt. Die Bilder zeigen die Oberfläche eines natürlichen Magnetit-Einkristalls. Mit Hilfe der Asymmetriebildung lassen sich Spuren von Kohlenstoff nachweisen, obwohl das Signal sehr klein ist. Bedingt durch die Kohlenstoffkontamination der Monochromatorspiegel zeigt sich im Bereich der Kohlenstoff K-Kante ein deutliches Minimum in der Transmission. Eine Differenz zwischen einem Bild auf der K-Kante bei 302eV (Position (1) im Absorptionsspektrum) und dem Untergrund bei 290eV (Position (2) im Absorptionsspektrum) gibt im wesentlichen das Negativ der Einzelbilder. Durch die Asymmetriebildung läßt sich hingegen die Kohlenstoffverteilung darstellen (rech-

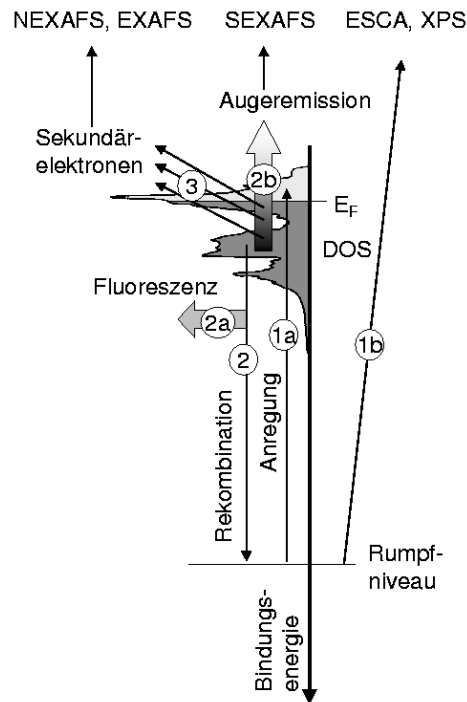


Abbildung 2.10: Schema des Prozesses der elementspezifischen Abbildung im PEEM unter Ausnutzung der Röntgenabsorption. Der Vorgang kann als Dreistufen-Prozeß aufgefaßt werden.

(1a): Erzeugung eines Rumpfniveaulochs durch Absorption eines Röntgenquants und Anregung des Rumpfniveau-Elektrons in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermikante. Abgebildet ist hier als Beispiel die Zustandsdichte von Eisen (nach [31]).

(1b): Erzeugung eines Rumpfniveaulochs und Erzeugung eines freien Photoelektrons bei größeren Photonenenergien. Diese freien Photoelektronen werden für ESCA, bzw. XPS-Spektroskopie benutzt.

(2): Rekombination des Rumpfniveau-Lochs. Die Rekombination erfolgt entweder unter Emission eines Röntgenquants (2a), oder komplementär durch Emission von Augerelektronen (2b).

(3): Durch inelastische Prozesse werden von den hochenergetischen Augerelektronen viele niederenergetische Sekundärelektronen erzeugt.

Man beachte, daß im Gegensatz zur ESCA-Methode hier kein Energiefilter für die Elektronen erforderlich ist, da die Elementselektivität durch den Anregungsschritt (1a) gewährleistet ist. Hier wird jedoch durchstimmbare Röntgenstrahlung benötigt, während ESCA auch bei festen Photonenenergien funktioniert.

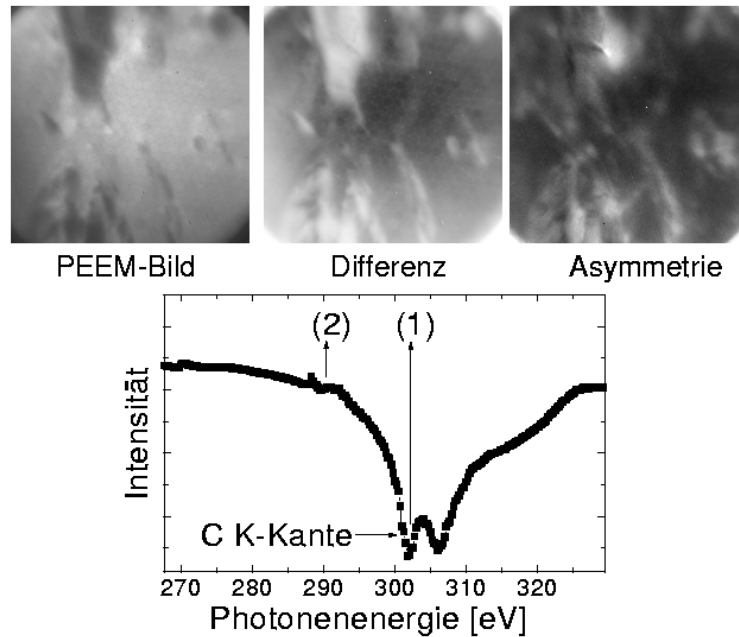


Abbildung 2.11: Unterschied zwischen Differenz und Asymmetriebildern zur Darstellung lateraler Elementverteilungen.

Linkes Bild: PEEM-Bild eines natürlichen Magnetitkristalls bei $h\nu = 290\text{eV}$.

Mittleres Bild: Differenzbild zwischen zwei Energien (1) – (2) entsprechend den Bezeichnungen im Absorptionsspektrum

Rechtes Bild: Asymmetriebild, $[(1) - (2)] / [(1) + (2)]$

Unten: Zugehöriges Absorptionsspektrum im Bereich der C K-Kante. Durch den geringen Kohlenstoffanteil der Probe zeigt das Spektrum im Wesentlichen die energieabhängige Transmission des Monochromators.

tes Teilbild in Abb. 2.11). Wie an den Bildern zu sehen ist, zeigen Differenz und Asymmetrie deutliche Unterschiede. Analog werden häufig auch die Einzelbilder vor der Bildsubtraktion auf gleiche Lichtintensität normiert, wozu allerdings eine unabhängige Messung der Photonenenergieabhängigkeit der Lichtintensität (Monochromatortransmission) notwendig ist.

2.5 Der Gegenfeldanalysator

Die Auflösung eines PEEM wird speziell bei Anwendungen mit Synchrotronstrahlung durch chromatische Fehler des Linsensystems begrenzt. Die chromatischen Fehler werden durch die Breite der Energieverteilung des Photoelektronenspektrums hervorgerufen, wobei hier wesentlich die Breite der Sekundärelektronenverteilung entscheidend ist. Außerdem ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie im weichen Röntgenbereich nicht auf alle Elemente empfindlich. Der Wirkungsquerschnitt für Photoabsorption an der Photoemissionsschwelle sinkt im Allgemeinen bei steigender Hauptquantenzahl, so daß Röntgenabsorptionsspektroskopie nur für Zustände bis einschließlich der M-Schale durchführbar ist. Das bedeutet, daß Röntgenabsorptionsspektroskopie im weichen Röntgenbereich für viele schwerere Elemente nicht sensitiv ist. Um Abbildungen von Verteilungen schwerer Elemente, wie z. B. Gold zu realisieren, müssen daher Photoelektronen aus Rumpfniveaus anstelle der niederenergetischen Sekundärelektronen abgebildet werden.

Die Anforderungen an einen abbildenden Energiefilter sind im Vergleich zu einem nichtabbildendem System wie dem in Kap. 2.2 vorgestellten $\mu - ESCA$ Analysator deutlich höher. Jeder Filter stellt ein nichtideales optisches Element dar. Magnetische oder elektrostatische Energiefilter sowie Wien-Filter besitzen die Eigenschaft, daß die dispersive Richtung senkrecht zur Trajektorie der Elektronen steht. Im Idealfall liegt die Eintrittsblende in einer Brennebene der vorangeschalteten Elektronenoptik, so daß es nicht zu zusätzlichen Bildfehlern kommt. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, wird ein Punkt des Bildes bei endlicher Energieauflösung zu einem Strich entlang der dispersiven Richtung verzerrt. Im Gegensatz dazu liegt die dispersive Richtung sowohl bei einem Gegenfeldanalysator als auch bei einem Flugzeitfilter in Flugrichtung der Elektronen.

Der im Rahmen dieser Arbeit getestete Gegenfeldanalysator (kurz RFA für Retarding Field Analyzer) besteht aus einer Anordnung von zwei hintereinander angeordneten Netzen vor der Bildverstärkereinheit. Die Richtungen der Drähte der Netze sind um einen Winkel von 22.5° gegeneinander verdreht, um Moiré-Muster im Bild zu vermeiden. Abb. 2.12 zeigt eine schematische Ansicht des Gegenfeldanalysators. Zur besseren Darstellung ist in der schematischen Ansicht nur der hintere Teil

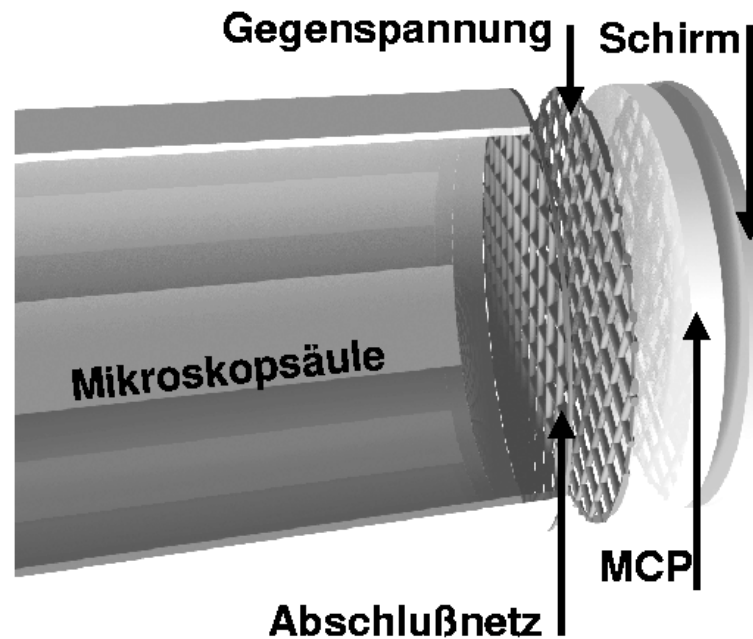


Abbildung 2.12: Schematische Ansicht des abbildenden Gegenfeldanalysators. Zur Verdeutlichung ist in der Ansicht nur das Ende der Mikroskopsäule gezeigt.

der Mikroskopsäule gezeigt. Die Driftstrecke ist mit einem Netz abgeschlossen. Die Gegenspannung wird an ein weiteres Netz zwischen der Driftstrecke und der Vielkanalplatte (MCP) angelegt. Die Front der Vielkanalplatte befindet sich gegenüber dem Retardiergitter auf einem positiveren Potential, um die durch das Gitter hindurchtretenden Elektronen zu beschleunigen und dadurch die Quanteneffizienz zu erhöhen.

Da der RFA einen elektronenoptischen Hochpaß darstellt, lassen sich energieaufgelöste Bilder nicht direkt aufnehmen. Um energieaufgelöste Bilder zu erhalten, muß vielmehr eine Differenz bzw. Asymmetrie zwischen zwei mit unterschiedlicher Gegenspannung aufgenommenen Bildern errechnet werden.

Abb. 2.13 zeigt den Effekt der Differenzbildung zwischen Bildern, die mit unterschiedlichen Retardierungsspannungen aufgenommen wurden auf die chromatische Aberration des Mikroskops. Die Bilder wurden mit Synchrotronstrahlung ($h\nu = 700\text{eV}$) aufgenommen. Die linke Seite zeigt ein Rohbild. Die hellen Flecken am unteren und oberen Bildrand sind keine Strukturen auf der Probe, sondern Defekte auf dem Leuchtschirm. Im Rohbild ist wenig Kontrast auf der Probe zu erkennen.

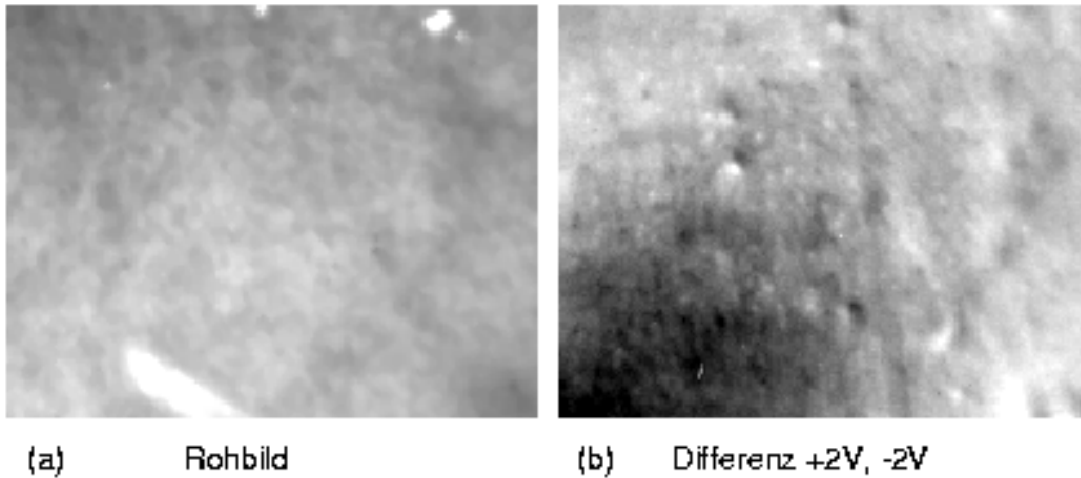


Abbildung 2.13: Verbesserung der lateralen Auflösung und des Kontrastes von PEEM-Bildern durch energieselektive Abbildung mit dem RFA im Bereich der niederenergetischen Sekundärelektronen. Bei der Probe handelt es sich um eine goldbedampfte Stahlplatte.

(a): Rohbild bei +2eV Retardierungsspannung und 700eV Photonenenergie.

(b): Differenzbild zwischen zwei mit +2V bzw. -2V Retardierungsspannung aufgenommenen Bildern. Die Retardierungsspannung ist relativ zum Probenpotential (0V) gemessen.

Das Differenzbild (rechte Seite) hingegen zeigt deutlich hervortretende Strukturen auf der Oberfläche. Dies zeigt, daß sich der bei Anregung mit Synchrotronstrahlung limitierende chromatische Fehler mit einem RFA reduzieren läßt. Neben der Auflösungsverbesserung tritt als zusätzlicher Effekt bei energieaufgelöster Abbildung in der Nähe der niederenergetischen Abschneidekante des Spektrums der Austrittsarbeitskontrast in Erscheinung.

Um die laterale Auflösung zu optimieren, muß die Maschenweite der verwendeten Netze an die Pixelauflösung der Kamera angepaßt sein. Bedingt durch die Feldinhomogenitäten im Nahbereich des Retardierungsnetzes ist der erreichbaren Auflösung auf dem Leuchtschirm durch die Maschenweite eine untere Grenze gesetzt. Um die Energieauflösung des RFA berechnen zu können, muß die Transmissionsfunktion bekannt sein. Der Potentialverlauf $V(u, v)$ im RFA ist dem einer Triodenröhre ähnlich

und läßt sich analytisch als Funktion der Ortskoordinaten u und v angeben [32]:

$$V(u, v) = -\frac{q_g}{4\pi\epsilon_0} \ln\left(e^{\frac{4\pi u}{a}} + 1 - 2e^{\frac{2\pi u}{a}} \cos\frac{2\pi v}{a}\right) - \frac{q_c}{4\pi\epsilon_0} \ln\left(e^{\frac{4\pi u}{a}}\right) \quad (2.4)$$

Für die Ladungen q_c und q_g auf dem ersten und zweiten Gitter gilt:

$$q_c = -\frac{\epsilon_0 a (V_p + \mu V_g)}{d_{gp} + d_{cg} + \mu d_{cg}}, \quad q_g = \frac{\epsilon_0 a \mu ((d_{gp} + d_{cg})V_g - d_{cg}V_p)}{d_{gp}(d_{gp} + d_{cg} + \mu d_{cg})} \quad (2.5)$$

V_p und V_g bezeichnen die Potentiale des Abschlußgitters der Säule sowie das Potential des Retardierungsnetzes. Die Abstände zwischen Abschlußnetz und Retardierungsnetz sowie Retardierungsnetz und MCP sind mit d_{cg} bzw. d_{gp} bezeichnet. Die Maschenweite des Retardierungsnetzes ist mit a bezeichnet. Für den Verstärkungsfaktor μ einer Triode gilt:

$$\mu = \frac{-2\pi d_{gp}}{a \ln\left(2 \sin\frac{\pi r_g}{a}\right)}, \quad (2.6)$$

wobei r_g der Durchmesser der Maschendrahte ist. Dieser Verstärkungsfaktor ist mit der Auflösung des RFA verknüpft. Ein feinmaschiges Netz erniedrigt den Felddurchgriff, was die Kennlinie der Triode steiler macht. Abb. 2.14 zeigt den Potentialverlauf am Retardierungsnetz. Die Spitzen entlang der v -Richtung werden durch Drähte des Retardierungsnetzes verursacht.

Die Transmission bei gegebener kinetischer Energie der Elektronen läßt sich näherungsweise durch Integration über eine Heaviside-Funktion entlang des Gitters berechnen:

$$T(E_{kin}) = \left[\frac{1}{a} \int_0^a \Theta(E_{kin} - V(0, v)) dv \right]^2 \quad (2.7)$$

a stellt hierbei die Maschenweite dar. In dieser Beziehung wird die Transmissionsfunktion für eine Schar von Elektronen berechnet, die entlang der u -Koordinate fliegen und deren Flugbahnen alle in der in Abb. 2.14 in der Skizze gezeigten Ebene liegen. Da das statistische Gewicht der weiter am Rand einer Netzmasche auftretenden Elektronen quadratisch zunimmt, muß die linke Seite in Gl. 2.7 ebenfalls quadriert werden. In der Gleichung werden keine Elektronen berücksichtigt, die auf das Netz treffen. Sie gilt daher in guter Näherung daher für weitmaschige Netze mit dünnen Drähten.

Abb. 2.15 (a) zeigt die berechnete Transmission des verwendeten RFA mit einer Maschenweite von $75\mu\text{m}$ und einer Drahtdicke von $9\mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Retardierungsspannung. Die Retardierungsspannung ist relativ zur Spannung $V_0 = E_{kin}/e$ aufgetragen. Die in Abb. 2.15 (b) gezeigten Kurven geben das theoretisch

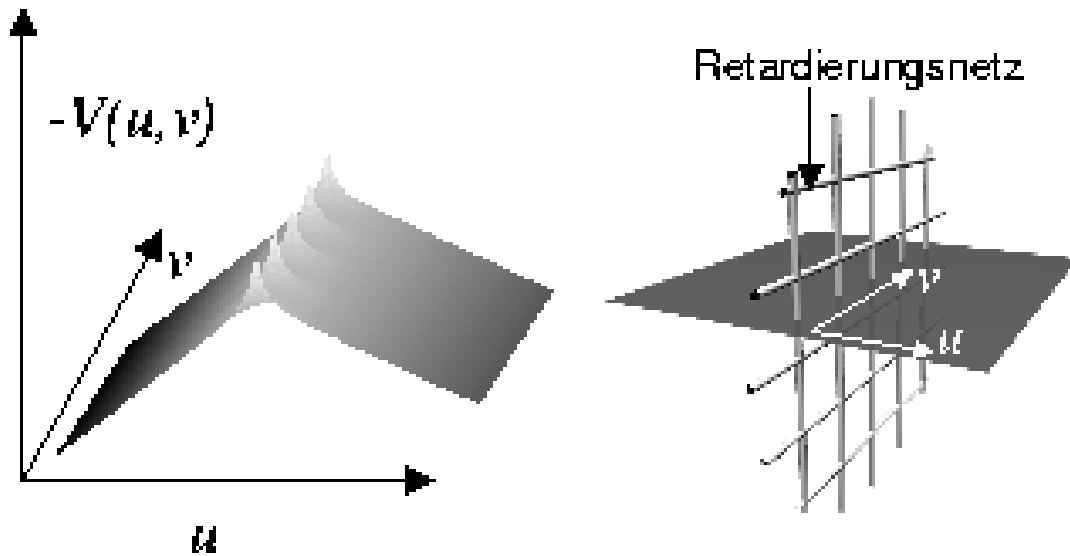


Abbildung 2.14: Potentialverlauf am Retardierungsnetz des RFA. Die Ebene, für die der Potentialverlauf (linke Seite) berechnet wurde, ist auf der rechten Seite skizziert.

zu erwartende Signal eines schmalen Peaks in einem Photoelektronenspektrum wieder (Übertragungsfunktion). Photoelektronenspektren werden normalerweise in der Form $N(E_{kin})$ dargestellt. Um die Übertragungsfunktion für $N(E_{kin})$ zu erhalten, müssen die Kurven differenziert werden. Mit $N(E)$ ist die tatsächliche Verteilung (schmaler Photoelektronenpeak) bezeichnet. Die anderen Kurven in Abb. 2.15 (b) zeigen die Berechnung, wie ein solcher Peak nach der Messung und Differenzierung im gemessenen Spektrum erscheint. Deutlich ist zu erkennen, daß sich das gemessene Signal bei höheren kinetischen Energien (d.h. bei größeren Gesamtretardierungsspannungen) verbreitert. Außerdem ergibt sich eine deutlich asymmetrische Form mit einer langsam zu niedrigeren kinetischen Energien hin abfallenden Flanke. Das Maximum des Peaks im gemessenen Spektrum schiebt für höhere kinetische Energien der Elektronen ebenfalls zu niedrigeren relativen Retardierungsspannungen. Die berechneten Kurven zeigen, daß der RFA für gute Energieauflösungen bei kleinen Retardierungsspannungen, d. h. kleinen kinetischen Energien betrieben werden sollte. Um die Energieauflösung zu verbessern, sollte also die Mikroskopsäule auf möglichst niedrigen Spannungen gehalten oder die Elektronen mittels einer ab-

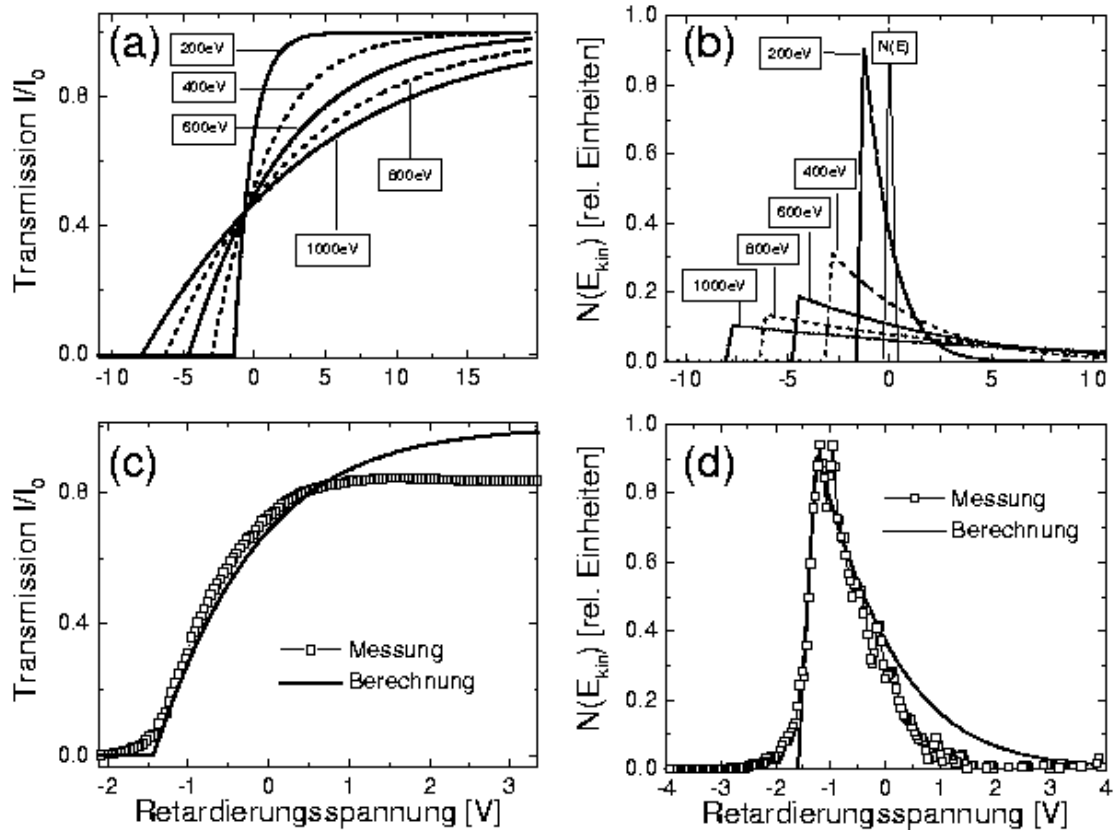


Abbildung 2.15: Berechnete Transmissionsfunktion des RFA mit einer Maschenweite von $75\mu\text{m}$ und einem Drahtdurchmesser von $9\mu\text{m}$. (a): Transmissionsfunktion des RFA für verschiedene kinetische Energien zwischen 200V und 1000V. (b): Übertragungsfunktion des RFA für einen gedachten schmalen Photoelektronenpeak ($N(E)$). (c): Vergleich von gemessener und berechneter Transmission des RFA. (d): Vergleich der gemessenen und berechneten Übertragungsfunktionen (Ableitungen der in (c) gezeigten Kurven). Die Skala der Retardierungsspannung ist relativ und hat für jede Kurve einen Offset in der Größe der negativen kinetischen Energie.

bremsenden Linse vorretardiert werden. Allgemein wird die Auflösung von der Wahl der Photonenenergie und damit der Startenergie der Photoelektronen beeinflusst.

In Abb. 2.15 (c) und (d) sind Messungen der Transmissionsfunktion, bzw. deren Ableitung gezeigt. Die nach Gl. 2.7 berechneten Funktionen sind zum Vergleich mit eingezeichnet. Die Photoelektronen wurden an einem Wolfram (110)-Einkristall mit einer UV-Lampe angeregt. Aufgrund der Schwellen-Photoemission besitzen die Photoelektronen geringe kinetische Energien unter 500meV. Die Messungen wurden mit einer Säulenspannung von 200V aufgenommen, so daß die kinetische Energie der Photoelektronen beim Eintritt in den RFA etwa 200eV beträgt. Wie besonders in Abb. 2.15 (d) zu erkennen ist, ist die Energiebreite des gemessenen Spektrums sogar etwas schmaler als die der berechneten Kurve. In die Berechnung der Transmissionsfunktion gehen keine Elektronen ein, die auf das Retardierungsgitter treffen und dort absorbiert werden. Für große kinetische Energien der Elektronen geht daher die berechnete Transmissionsfunktion gegen den Wert eins, während sie am realen Gitter gegen den Wert für die geometrische Transmission (0.75 für das verwendete Gitter) läuft. Dieser Effekt ist in Abb. 2.15 (c) im Vergleich mit der berechneten Transmission gut zu erkennen und führt in der Ableitung (Teilbild (d)) dazu, daß die reale Übertragungsfunktion verglichen mit der Berechnung schmaler wird, bzw. für positivere Retardierungsspannungen schneller gegen Null geht.

Der Effekt unterschiedlicher Photonenenergien auf die Energieauflösung des RFA demonstriert Abb. 2.16. Auf der linken Seite sind Spektren des Gold-4f Zustands gezeigt, die bei 600eV, bzw. 845eV kinetischer Energie aufgenommen wurden. Bei der Aufnahme der Spektren wurde die Photonenenergie bei festgehaltener Retardierungsspannung variiert. Die Au 4f Zustände lassen sich im mit 600eV kinetischer Energie aufgenommenen Spektrum gut als einzelne Stufen unterscheiden. Bei dem mit 845eV kinetischer Energie aufgenommenen Spektrum hingegen sind die beiden einzelnen Stufen kaum zu trennen. In diesem Spektrum mit schlechterer Energieauflösung ist die Transmissionsfunktion des RFA (vgl. Abb. 2.15 (a)) gut wiedererkennbar. Die Ableitungen beider Spektren sind auf der rechten Seite in Abb. 2.16 gezeigt. Die Ableitungen geben die durch die Übertragungsfunktion des RFA modifizierte Energieverteilung der Photoelektronen, $N(E)$, wieder. Die durch die Transmissionscharakteristik des RFA verursachte asymmetrische Peakform (vgl. Abb. 2.15 (b)) läßt sich auch in der Ableitung des mit 845eV kinetischer Energie aufgenommenen Spektrums erkennen. Die zu niedrigeren kinetischen Energien, bzw. höheren Bindungsenergien langsam abfallende Flanke der Peaks führt dazu, daß der Au $4f_{5/2}$ Peak auf der Flanke des Au $4f_{7/2}$ Peaks liegt und dadurch entgegen dem statistischen Verzweigungsverhältnis höher als der Au $4f_{7/2}$ Peak erscheint. Die in Abb. 2.15 gezeigte energetische Verschiebung der Maxima bei wachsender kinetischer

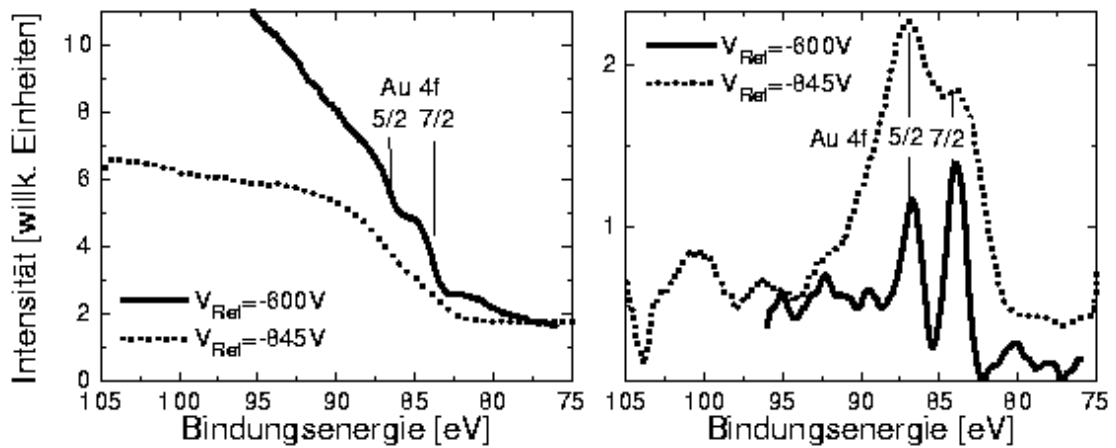


Abbildung 2.16: Mit dem RFA aufgenommene Spektren des Gold 4f-Dubletts. Die Spektren wurden bei festgehaltener Retardierungsspannung durch Variation der Photonenenergie aufgenommen.

Linke Seite: Bei verschiedenen Retardierungsspannungen aufgenommene Retardierungsspektren.

Rechte Seite: Ableitungen der auf der linken Seite gezeigten Spektren. Die Ableitungen geben die Energieverteilungen $N(E)$ der Photoelektronen wieder.

Die Bindungsenergie ist auf die Fermienergie bezogen, die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt 3.7eV

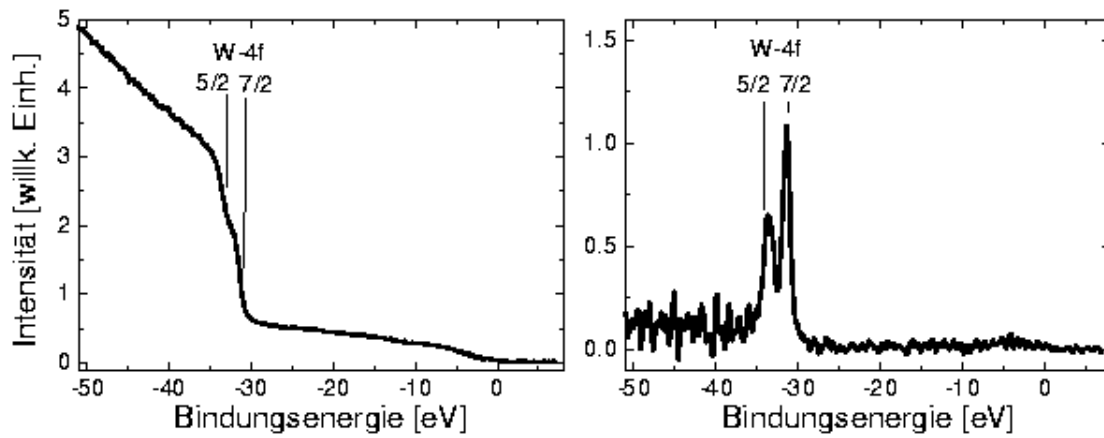


Abbildung 2.17: Mit dem RFA aufgenommenes Spektrum des Wolfram 4f-Dubletts. Das Spektrum wurden bei fester Photonenenergie durch Variation der Retardierungsspannung aufgenommen.

Linke Seite: Retardierungsspektrum.

Rechte Seite: Energieverteilungskurve $N(E)$, bestimmt als Ableitung des auf der linken Seite gezeigten Spektrums.

Energie wurde in den in Abb. 2.16 gezeigten Spektren durch einen Offset auf der Energieskala so ausgeglichen, daß die beiden Spektren energetisch übereinstimmen.

Die Energieauflösung läßt sich entscheidend verbessern, wenn die kinetische Energie der Photoelektronen vor Eintritt in den RFA erniedrigt wird. Dies läßt sich beispielsweise durch eine Vorretardierung bewerkstelligen. Abb. 2.17 zeigt ein RFA-Spektrum (linke Seite) und dessen Ableitung (rechte Seite), die an einem Wolfram (110)-Kristall aufgenommen wurden. Bei der Aufnahme des Spektrums wurde der Teil der Mikroskopsäule zwischen RFA und der zweiten Projektivlinse auf +50V gelegt (entsprechende Spannung bei den Au-4f Spektren: +500V). Bei der Aufnahme dieses Spektrums wurde außerdem die Photonenenergie festgehalten ($h\nu = 100\text{eV}$) und die Retardierungsspannung variiert. Damit haben die Photoelektronen aus den W-4f Zuständen beim Eintritt in den RFA nur noch kinetische Energien um 140eV. Die niedrigere kinetische Energie äußert sich in einer gegenüber den Messungen an der Goldschicht verbesserten Energieauflösung, so daß sich die beiden um 2.2eV aufgespaltenen 4f-Zustände gut trennen lassen. Anhand der Breite des $4f_{7/2}$ -Peaks läßt sich eine Energieauflösung von 0.9eV bestimmen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß sich der RFA als abbildender Energiefilter zur Verbesserung der lateralen Auflösung gut eignet. Auch eine Abbildung auf einem Photoelektronenpeak ist möglich, jedoch mit der Einschränkung einer nur moderaten Energieauflösung. Bei der Verwendung als abbildender Filter kommt außerdem hinzu, daß die spektrale Empfindlichkeit zu höheren Bindungsenergien hin aufgrund des stetig ansteigenden Untergrundes schnell abnimmt. Daher lassen sich nur die am niedrigsten gebundenen Rumpfniveaus gut beobachten. So ließen sich die nach den Au 4f Zuständen in der Bindungsenergie nächst höher liegenden 4d-Niveaus (336eV Bindungsenergie für den Au $4d_{5/2}$, bzw. 354eV Bindungsenergie für den Au $4d_{5/2}$ -Zustand) bei $h\nu = 500\text{eV}$ bereits nicht mehr im Retardierungsspektrum nachweisen.

Kapitel 3

Nichtlineare Effekte in der Wechselwirkung von Licht mit Festkörperoberflächen

Die Wechselwirkung der Festkörperoberfläche mit intensiver Laserstrahlung führt zu nichtlinearen Effekten. Von besonderer Bedeutung für die Photoemissionsmikroskopie ist hierbei die Zwei-Photonen Photoemission. Sie läßt sich vom normalen lichtelektrischen Effekt trennen, wenn eine Photonenenergie verwendet wird, die unterhalb der Austrittsarbeit liegt, so daß die Ein-Photonen Photoemission energetisch verboten ist. D.h. in der Einstein'schen Beziehung für die Photoemission,

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (3.1)$$

würde die kinetische Energie E_{kin} der Photoelektronen auch für die am niedrigsten gebundenen Elektronen an der Fermikante ($E_B = 0$) negativ. Als weiterer Effekt tritt Frequenzverdopplung an der Festkörperoberfläche (**SSHG**=*Surface Second Harmonic Generation*) auf. SSHG ist ein allgemeines Phänomen, welches durch die Symmetriebrechung an der Grenzfläche induziert wird. Frequenzverdopplung ist normalerweise nur in Medien mit einem Kristallgitter ohne Inversionszentrum möglich. Im Gegensatz dazu kann durch die Symmetriebrechung an der Oberfläche SSHG auch an Proben mit zentrosymmetrischer Kristallsymmetrie beobachtet werden. Der Effekt wurde von Jha vorhergesagt [33] und von Brown et al. erstmals beobachtet [34, 35].

Aufgrund der besonders großen Grenzflächensensitivität der SSHG, die es auch erlaubt, vergrabene Grenzflächen zu testen, ist dieses Phänomen auch für mikroskopische Anwendungen interessant. Es wurden verschiedene Wege zur Realisierung von SHG-Mikroskopen besprochen. In Durchstrahlung und Reflexion bieten sich Rastermikroskope an [36–40]. Diese setzen jedoch einen senkrechten Lichteinfall voraus. Unter anderem bietet SHG-Mikroskopie die Möglichkeit zur kontrastreichen Abbildung antiferromagnetischer Domänen [41, 42]. Mikroskopie mit Ausnutzung von Zwei-Photonen Anregungen wird auch bereits in der Medizin für Gewebeuntersuchungen eingesetzt [43, 44]. Hohe laterale Auflösungen in SHG und Zwei-Photonen

Fluoreszenz werden dabei mit optischen Nahfeldmikroskopen erreicht [45–49]. Auch parallel abbildende Methoden wurden verwendet. Bei streifendem Lichteinfall in Reflexion ähnelt ein solcher Aufbau einem Kerr-Mikroskop. Hierbei sind die erreichbaren lateralen Auflösungen allerdings schlechter als mit einem rasterndem Mikroskop [50–57]. Der streifende Lichteinfall ist wichtig, um spezielle Komponenten des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors zu detektieren. Die SSHG-Effizienz ist bei streifendem Einfall deutlich größer, weshalb spektroskopische Untersuchungen fast ausschließlich in dieser Geometrie gemacht werden. Zu diesem Zweck wird in der SSHG-Mikroskopie auch eine Geometrie mit streifendem Einfall des Lichts und senkrechtem Nachweis der erzeugten 2. Harmonischen benutzt um auf der anderen Seite die Abbe'sche Auflösung für die gesamte abgebildete Objektebene zu erhalten [54]. Diese Geometrie ist der in den PEEM-Experimenten benutzten sehr ähnlich. Auch beim PEEM kann man sich die erhöhte Effizienz nichtlinearer Prozesse durch streifenden Einfall zunutze machen, wobei die optische Achse des Mikroskops in Normalenrichtung liegt (siehe Kap. 5).

3.1 Frequenzverdopplung an Oberflächen

Frequenzverdopplung an Oberflächen ist wie bereits oben erwähnt ein generelles Phänomen, welches durch die Symmetriebrechung an der Festkörperoberfläche oder Grenzfläche hervorgerufen wird. Durch diese besondere Oberflächen- bzw. Grenzflächensensitivität hat sich SSHG unter anderem als Methode sowohl zur Untersuchung vergrabener Grenzflächen als auch von adsorbatinduzierten Effekten auf Oberflächen etabliert [58–64]. Für die nichtlineare Polarisierung gilt:

$$P_i^{2\omega}(t) = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{2\omega} E_j(t) E_k(t) \quad (3.2)$$

$\chi_{ijk}^{2\omega}$ stellt hierbei die Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung dar und ist ein Tensor dritter Stufe. Weil für die Felder $E_j(t)E_k(t) = E_k(t)E_j(t)$ gilt, folgt für Hyperpolarisierbarkeit: $\chi_{ijk}^{2\omega} = \chi_{ikj}^{2\omega}$. Damit reduziert sich die Anzahl der Komponenten von 27 auf 18. Die Polarisierung hat dann die Form:

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yxz} & \chi_{yyx} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxx} & \chi_{zxy} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Im Falle der SHG an Oberflächen vereinfacht sich dieser Ausdruck weiter, wenn ein optisch isotropes Medium, wie z. B. ein kubischer Kristall angenommen wird [65, 66]. Es gilt:

$$\chi_{xxz} = \chi_{yyz} \equiv \chi_{\parallel\parallel\perp}, \chi_{zyy} = \chi_{zxx} \equiv \chi_{\perp\parallel\parallel} \text{ und } \chi_{zzz} \equiv \chi_{\perp\perp\perp}.$$

Alle anderen Koeffizienten verschwinden. Daraus ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{\parallel\parallel\perp} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{\parallel\parallel\perp} & 0 & 0 \\ \chi_{\perp\parallel\parallel} & \chi_{\perp\parallel\parallel} & \chi_{\perp\perp\perp} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Der Koeffizient $\chi_{\perp\perp\perp}$ ist hierbei relevant für p-polarisiertes einfallendes Licht und p-polarisierte 2. Harmonische.

Für die Koeffizienten des Suszeptibilitätstensors gilt in Dipolnäherung [67]:

$$\chi_{ijk} \sim \sum_{f,n \neq i} \frac{\langle i|X_i|f\rangle}{2\omega - \omega_{fi} + i\Gamma_{fi}} * \frac{\langle f|x_j|n\rangle\langle n|x_k|i\rangle + \langle f|x_k|n\rangle\langle n|x_j|i\rangle}{\omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \quad (3.5)$$

Die $\langle f|x_i|i\rangle$ sind Übergangsmatrixelemente für Dipolübergänge zwischen den Zuständen $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ entlang der Koordinate x_i . Wie anhand Gl. 3.5 zu sehen ist, erhält man eine Resonanz in der SHG-Effizienz, wenn entweder die Grundfrequenz oder die zweite Harmonische einen elektronischen Übergang mit Übergangsfrequenz ω_{ng} anregen können [68]. Der Mechanismus der resonanten und nichtresonanten SHG im Photonenbild ist in Abb. 3.1 skizziert. Das mittlere und rechte Schema zeigt Möglichkeiten für resonante SHG mit reellen Zwischenzuständen (durchgezogene Linien) $|n\rangle$, bzw. $|f\rangle$. Auch in einer Resonanz, d.h. bei Anregung über einen dipolerlaubten Zwischenzustand ändert sich die Ordnung der SHG nicht, d.h. SHG bleibt immer ein Prozeß 2. Ordnung.

3.2 Zwei-Photonen Photoemission

Die Zwei-Photonen Photoemission, abgekürzt 2PPE, wurde einige Jahre später als die SSHG beobachtet [69–74]. Die Beobachtung wird erst durch hinreichend kurze intensive Laserpulse möglich, da die Lebensdauern von Zuständen im Festkörper gegenüber freien Atomen um Größenordnungen kleiner sind. Die typischen Lebensdauern von angeregten Zuständen liegen deutlich unter 100fs. Bei der 2PPE wird

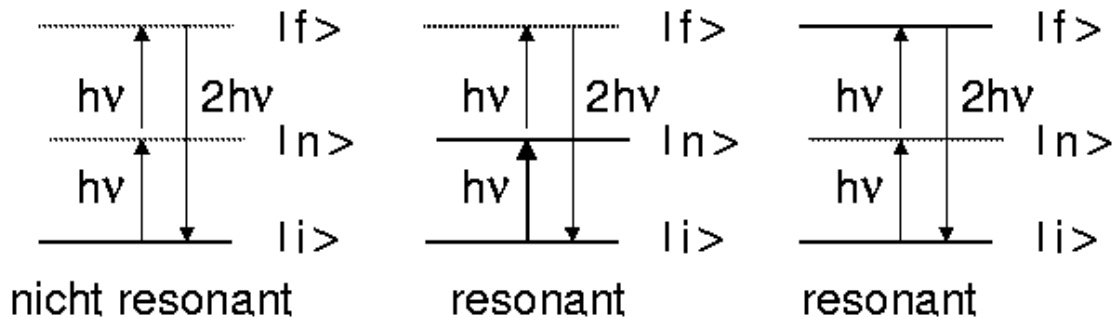


Abbildung 3.1: Mechanismus der SHG im Photonenbild. Die Zustände $|i\rangle$, $|n\rangle$ und $|f\rangle$ sind gemäß Gl. 3.5 bezeichnet. Durchgezogene Linien für die beiden Fälle der resonanten SHG (mittleres und rechtes Schema) symbolisieren reelle Zustände.

zwischen *kohärenter und inkohärenter Absorption* unterschieden. Kohärente 2PPE läuft über einen virtuellen Zwischenzustand ab, ist also auch möglich, wenn kein unbesetzter, reeller elektronischer Zustand als Zwischenzustand vorhanden ist. Bei der inkohärenten 2PPE wird mit dem ersten Photon ein Zwischenzustand besetzt. Durch Absorption eines weiteren Photons wird die Ionisationsschwelle überschritten und ein Photoelektron freigesetzt. Abb. 3.2 zeigt schematisch diese konkurrierenden Prozesse. Die Erzeugung einer sogenannten 'heißen' Elektronenverteilung als Zwischenstufe zur inkohärenten 2PPE geschieht durch Interbandübergänge (Kanal (i)), sowie durch Drude-Absorption (Kanal (iii)). Die Drude-Absorption ist ein Intra-bandübergang mit Absorption eines zusätzlichen Phonons oder Streuung an Gitterdefekten. Die kohärente Absorption entspricht Kanal (ii).

Als zusätzlicher Effekt tritt die sogenannte *AC Stark-Verschiebung* auf. Hierbei wird ein elektronischer Zustand durch die Stark-shift im intensiven Laserfeld energetisch verschoben, so daß sich unter Einfluß der Laserleistung die Zustandsdichte ändert. Dies äußert sich in einer Abweichung der Leistungsabhängigkeit der Photoemissionsintensität von einem einfachen Zusammenhang mit ganzzahligem Exponenten, z. B. $I(P) \sim P^3$. Mit $I(P)$ ist hierbei der Photostrom und mit P die Laserleistung gemeint. Unter Einfluß der AC-Stark-Verschiebung können Maxima oder Minima in der Leistungsabhängigkeit auftreten, so daß der Photostrom bei steigender Laserleistung sogar wieder sinken kann (Die Stark-Verschiebung schiebt den Zwischenzustand aus der Resonanz). Im Festkörper ist dieser Effekt bei Volumenzuständen unterdrückt, da die kontinuierliche Bandstruktur das Auftreten energetisch scharf begrenzter Zustände verhindert. Dies gilt jedoch nicht für Oberflächen-

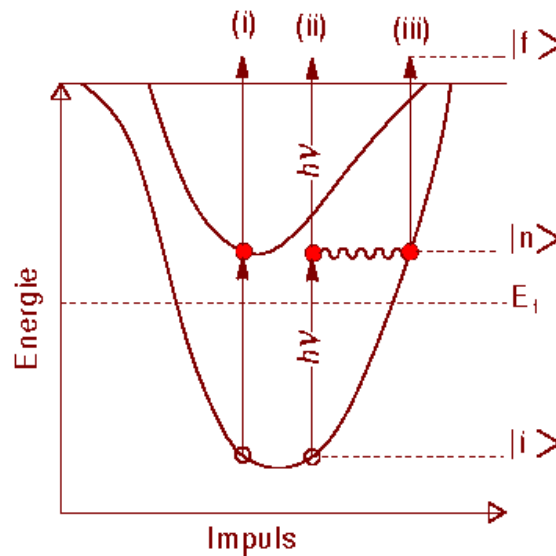


Abbildung 3.2: Energieniveauschema mit eingezeichneten möglichen Zwei-Photonen Anregungen.

- (i): Zwei-Photonen Anregung mit Interbandübergang als Zwischenzustand (inkohärent)
- (ii): Zwei-Photonen Anregung mit virtuellem Zwischenzustand (kohärent)
- (iii): Zwei-Photonen Anregung mit Intrabandübergang unter Beteiligung eines Phonons; Drude-Absorption (inkohärent)

oder Bildladungszustände, so daß hier eine AC Stark-shift in eine Resonanz auftreten kann [75].

Für den Photostrom gilt bei Mehr-Photonen Photoemission eine Abhängigkeit der Form

$$I(P) \sim \alpha_2 * P^2 + \alpha_3 * P^3 + \alpha_4 * P^4 \dots \quad (3.6)$$

von der Laserleistung P und mit materialspezifischen Konstanten α_i (siehe auch Kap. 5.2). Ein linearer Term fehlt, wenn die verwendete Photonenenergie unterhalb der Austrittsarbeitsschwelle liegt.

3.3 Bildladungszustände

Von besonderer Bedeutung für die Mehr-Photonen Photoemission von Metalloberflächen sind Bildladungszustände. Sie entstehen durch die im Metall von angeregten Elektronen direkt vor der Oberfläche induzierte Spiegelladung. Die angeregten Elektronen spüren daher ein durch die induzierte Ladung erzeugtes Potential

$$V = -e^2/4z, \quad (3.7)$$

wobei e die Elementarladung und z der Abstand des angeregten Elektrons zur Festkörperoberfläche darstellt. Die Lösung der Schrödingergleichung für ein Elektron in diesem Potential führt zu einer Rydbergserie mit Quantenzahlen n und Energieeigenzuständen

$$E_b = -0.85/(n + a)^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.8)$$

(mit E_b in Elektronenvolt). Die Bindungsenergie E_b bezieht sich auf das Vakuumniveau. Außerdem ist die Bindungsenergie der Bildladungszustände von der Position relativ zur Bandlücke abhängig. Diese Korrektur wird durch den Quantendefekt a in Gl. 3.8 beschrieben. Bei Ferromagneten führt dies zu einer spinabhängigen Aufspaltung der Zustände [76, 77]. Der Rydberg-Charakter dieser Zustände äußert sich in einer vergleichsweise langen Lebensdauer und damit verbunden einer schmalen Linienbreite in der Größenordnung einiger 10meV. Die Lebensdauer der Bildladungszustände kann mehr als eine Picosekunde betragen. Sie steigt mit wachsender Quantenzahl n . Dies liegt in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in solchen Zuständen, deren Maximum sich mit steigender Quantenzahl n von der Festkörperoberfläche entfernt. Damit sinkt der Überlapp mit anderen Zuständen [78].

3.4 Polarisationsabhängigkeit nichtlinearer Prozesse an Festkörperoberflächen

Es läßt sich eine allgemeine Aussage über die Polarisationsabhängigkeit nichtlinearer Prozesse machen. Unter der Annahme eines ausschließlichen Beitrags von Dipolwechselwirkungen folgt eine zweizählige Symmetrie des Signals in Bezug auf den Winkel des Polarisationsvektors des einfallenden Lichts. Das bedeutet, daß aufeinanderfolgende Maxima einen Abstand von 180° aufweisen. Die Intensität der Wechselwirkung wird vom Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldvektors und der Ordnung des nichtlinearen Prozesses bestimmt. Daraus folgt eine allgemeine Form

für die Polarisationsabhängigkeit eines Signals Y (z.B. dem Photostrom) vom Winkel des Polarisationsvektors α relativ zur Lichteinfallsebene [79]:

$$Y(\alpha) = Y_u + \cos^{2n}(\alpha) \quad (3.9)$$

Die Zahl n bezeichnet hierbei die Ordnung des nichtlinearen (bzw. linearen) Prozesses, also beispielsweise $n = 2$ (bzw. $n = 1$) für Zwei-Photonen Photoemission (bzw. lineare Ein-Photonen Photoemission). Für einfache Photoemission folgt daraus zum Beispiel die bekannte $\cos^2(\alpha)$ -Abhängigkeit des Photostroms vom Winkel des Polarisationsvektors. Der Winkel θ ist der Winkel des elektrischen Feldvektors relativ zur Richtung der Dipolwechselwirkung. Im Falle von Lichtabsorption an einer glatten Metalloberfläche ist dies beispielsweise der Winkel relativ zur Oberflächennormale. Der Beitrag Y_u kennzeichnet Anteile, welche nicht von der Polarisation abhängen. Eine Überlagerung mehrerer Beiträge ist natürlich möglich, so daß Abweichungen von dieser Regel auftreten. Diese Effekte treten insbesondere in Erscheinung, wenn die kristallographische Orientierung oder zusätzliche, durch ferromagnetische oder antiferromagnetische Ordnung induzierte Symmetrieelemente in Betracht gezogen werden [80].

3.5 Wechselwirkungen an rauen Oberflächen

Die Effizienz der Frequenzverdopplung ist neben der elektronischen Struktur der Probe auch noch sehr stark abhängig von der Morphologie der Oberfläche. An rauen Metalloberflächen wird generell ein Anwachsen der Intensität der zweiten Harmonischen beobachtet. Silberelektroden, die durch Reduktions- Oxidationszyklen aufgeraut wurden, zeigten beispielsweise im Vergleich zu glatten Oberflächen ein um einen Faktor 10^4 erhöhtes SSHG Signal [81]. Bei p-polarisiertem Licht hat die Schwingungsrichtung der Elektronen eine Komponente senkrecht zur Oberfläche, also in Richtung der Symmetriebrechung (fehlende nächste Nachbarn), welche die Frequenzverdopplung verursacht.

An ebensolchen rauen Schichten wird auch die oberflächenverstärkte Raman-Streuung (**SERS**=*Surface Enhanced Raman Scattering*) beobachtet [82–84]. Beide Effekte, SSHG und SERS werden mit dem gleichen Modell beschrieben.

Der Effekt der allgemeinen Verstärkung nichtlinearer Effekte an Korrugationen der Oberfläche basiert auf einer Verstärkung des lokalen elektrischen Felds. Diese Verstärkung wird durch Anregung von Oberflächenplasmonen verursacht. Die Oberflächenplasmonen lassen sich an einer idealen glatten Metalloberfläche nicht an Photonen ankoppeln. Der Grund hierfür liegt im Unterschied der Dispersionsrelationen für Photonen und Plasmonen.

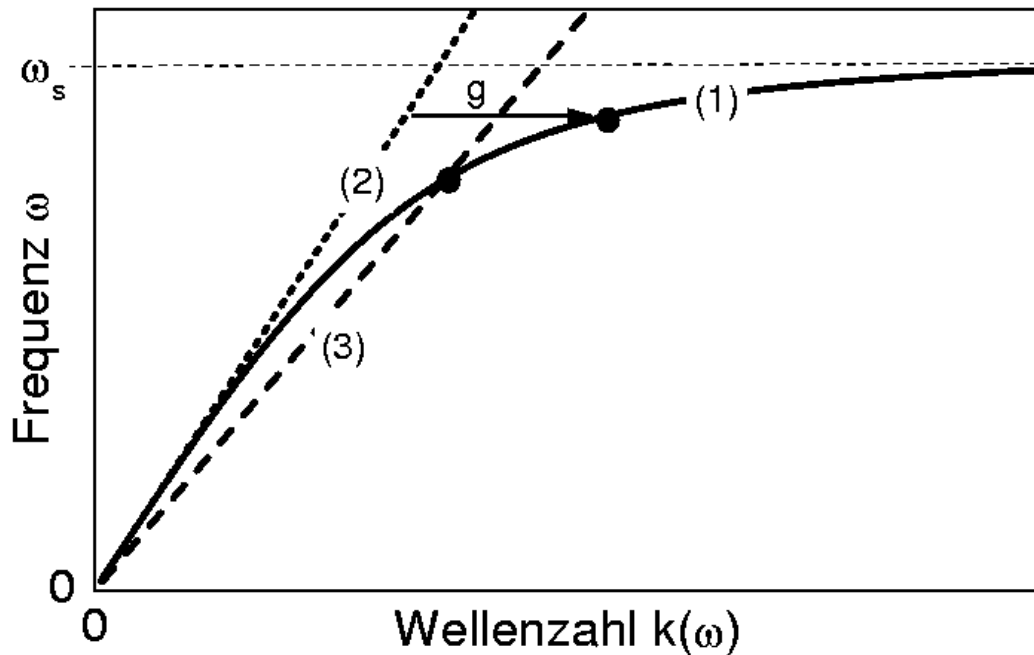


Abbildung 3.3: Vergleich der Dispersionsrelationen für Oberflächenplasmonen und Licht (schematisch).

Die mit (1) bezeichnete Kurve ist die Dispersionsrelation für das Oberflächenplasmon in einem einfachen Metall.

Die Dispersion des Lichts im Vakuum ist mit (2) und in einem Dielektrikum mit (3) bezeichnet.

Für die Dispersion der Grenzflächenplasmonen gilt [85]:

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\omega)\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)}} \quad (3.10)$$

$k(\omega)$ ist hierbei der frequenzabhängige Wellenvektor des Plasmons. $\epsilon_1(\omega)$ und $\epsilon_2(\omega)$ sind die komplexen dielektrischen Funktionen

$$\epsilon_i(\omega) = \epsilon_i(\omega)' + i\epsilon_i(\omega)'' \quad (3.11)$$

der an die Grenzfläche angrenzenden Medien. Für die Grenzfläche zum Vakuum gilt

$\epsilon_2(\omega) = 1$. Für die Dispersion des Oberflächenplasmons folgt daher aus Gl. 3.10

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\omega)}{1 + \epsilon_1(\omega)}} \quad (3.12)$$

Abb. 3.3 zeigt die Dispersion des Oberflächenplasmons an einer Metalloberfläche (Kurve (1)). Für die dielektrische Funktion wurde hierbei die für einfache Metalle typische Drude-Funktion [86]

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.13)$$

eingesetzt, woraus aus Gl. 3.12 folgt:

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2}} \quad (3.14)$$

Mit ω_p ist die Plasmafrequenz des Metalls bezeichnet. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion im sichtbaren Spektralbereich wurde wie für einfache Metalle (z.B. Ag, Al, In, Alkalimetalle) als klein angenommen und vernachlässigt. Für große Wellenzahlen k geht $\omega(k)$ gegen die Oberflächenplasmonfrequenz $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$ (gestrichelte waagerechte Linie in Abb. 3.3). Zusätzlich eingezeichnet ist die Dispersion des Lichts (Gerade (2)). Die beiden Kurven schneiden sich nicht. Eine Anregung dieser Moden ist also an einer perfekten Oberfläche durch Licht nicht, bzw. nur im langwelligeren Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ möglich. Dies ändert sich, wenn die Oberfläche Korruptionen aufweist.

Der einfachste Fall ist ein periodisches Gitter. Bei der Beugung an einem in die Metalloberfläche eingeritzten Gitter findet ein zusätzlicher Impulsübertrag statt. Zum Impulsvektor \vec{k} des Photons wird bei der Beugung in die m -te Ordnung ein Vektor \vec{g} des reziproken Gitter hinzuaddiert:

$$\vec{k}' = \vec{k} + m\vec{g}. \quad (3.15)$$

Ein solcher Impulsübertrag ist in Abb. 3.3 eingetragen (mit g bezeichneter Pfeil). Unter einem gewissen Einfallswinkel des Lichts auf das Gitter läßt sich dann ein Oberflächenplasmon anregen. Dies führt zu einer stark erhöhten Absorption und Polarisierbarkeit an der Oberfläche und damit auch zu einer Verstärkung nichtlinearer Effekte [87–89]. Eine Verstärkung der SSHG um einen Faktor 7000 wurde dabei beobachtet [89]. Der Effekt dieser durch Oberflächenplasmonen induzierten Wechselwirkung wird als *lokale Feldverstärkung* bezeichnet.

Eine andere Methode der Kopplung von Plasmonen an Photonen ist die frustrierte Totalreflexion. Hierbei wird die Dispersionsrelation der Photonen verändert, so

daß sie einen Schnittpunkt mit der Dispersionskurve des Plasmons aufweist. Dies wird erreicht durch ein an die Metalloberfläche angrenzendes Dielektrikum, wodurch sich die Dispersionsrelation auf

$$k = \sqrt{\epsilon}\omega/c \quad (3.16)$$

ändert (gestrichelte Gerade (3) in Abb. 3.3). Bei Silberfilmen auf einem Glasprisma wurden Verstärkungsfaktoren von 10^4 für die Erzeugung der Summenfrequenz aus infrarotem und sichtbarem Licht beobachtet [90]. Die Anregung von Oberflächenplasmonen auf Gittern, rauhen Oberflächen und durch Kopplung mittels eines Prismas ist aufgrund des Feldes des Plasmons in Normalenrichtung nur mit p-polarisiertem Licht möglich [81, 85, 89, 90].

3.6 Mie-Streuung und Lokalisierung

Für die beobachteten Effekte in der Photoemission ist ein weiterer Effekt von besonderer Bedeutung. Als Mie-Streuung wird die Streuung von Licht an mesoskopischen Partikeln in der Größenordnung der Wellenlänge bezeichnet. Die Mie-Streuung von Licht an dielektrischen Kugeln ist bereits sehr lange bekannt [91]. Für die Extinktionseffizienz Q_{ext} , bzw. die Streueffizienz Q_{sca} einer Kugel findet man:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{l=1}^N (2l+1) \operatorname{Re}(a_l + b_l) \quad (3.17)$$

und

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{l=1}^N (l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (3.18)$$

Die Mie-Streuung wird in Abhängigkeit des dimensionslosen Größenparameters $x = 2\pi a/\lambda$ ausgedrückt, wobei a der Radius des Teilchens und λ die Wellenlänge des gestreuten Lichts darstellt. Die Koeffizienten a_l und b_l werden als Mie-Streukoeffizienten bezeichnet und sind gegeben durch:

$$a_l(z) = \frac{\left[\frac{D_l(z)}{m} + \frac{l}{z}\right] \psi_l(z) - \psi_{l-1}(z)}{\left[\frac{D_l(z)}{m} + \frac{l}{z}\right] \xi_l(z) - \xi_{l-1}(z)} \quad (3.19)$$

und

$$b_l(z) = \frac{\left[mD_l(z) + \frac{l}{z}\right] \psi_l(z) - \psi_{l-1}(z)}{\left[mD_l(z) + \frac{l}{z}\right] \xi_l(z) - \xi_{l-1}(z)}. \quad (3.20)$$

Mit m ist der komplexe Brechungsindex bezeichnet. Für die Funktionen $D_l(z), \psi_l(z)$ und $\xi_l(z)$ als Funktion des komplexen Arguments z gilt:

$$D_l(z) = -\frac{l}{z} + \frac{j_{l-1/2}(z)}{j_{l+1/2}(z)}, \quad (3.21)$$

$$\psi_l(z) = z j_l(z), \quad (3.22)$$

$$\xi_l(z) = z h_l^{(1)}(z) \quad (3.23)$$

Die $j_l(z)$ bezeichnen sphärische Bessel-Funktionen l -ter Ordnung. Mit $h_l^{(1)}(z)$ sind Hankel-Funktionen bezeichnet (Bessel-Funktionen 3. Gattung).

Resonanzen in der Steueffizienz entstehen, wenn die Nenner der Mie-Koeffizienten verschwinden [92]. Dabei ist die maximale lokale Feldstärke auf dem Umkreis der Kugel zu finden. Außerhalb einer Resonanz finden sich die maximalen Feldstärken auf der der Lichteinfallrichtung zugewandten Seite im Falle absorbierender Medien und auf der Schattenseite im Falle transparenter Dielektrika. Der Nenner in $a_l(z)$ verschwindet, wenn für den Brechungsindex gilt [93]:

$$m^2 = -\frac{l+1}{l} \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (3.24)$$

Resonanzen, welche diese Bedingung erfüllen, werden in der Literatur vielfach als *lokalisierte Plasmonen* bezeichnet [94, 95, 85]. Im Gegensatz zu Plasmonen auf ebenen Festkörperoberflächen zeigen die lokalisierten Moden keine Abhängigkeit vom Wellenvektor (vgl. Gl. 3.10). Diese sind daher auch direkt ohne weiteren Impulsübertrag mit Licht anregbar. Für die dielektrische Funktion gilt dann für die niedrigste Mode ($l = 1$):

$$\epsilon(\omega_f) = -2 + 0i. \quad (3.25)$$

Die Frequenz ω_f , für die die Bedingung 3.25 erfüllt ist, wird auch als *Fröhlich-Frequenz* bezeichnet. In einem realen Festkörper ist die Forderung eines verschwindenden Imaginärteils der dielektrischen Funktion nur näherungsweise zu erfüllen. Gl. 3.25 ist im sichtbaren optischen Bereich am ehesten durch die optischen Eigenschaften von Silber (siehe Anhang B.2) erfüllt.

Plasmonen sind typische kollektive Anregungen in Metallen. Die Gleichungen 3.24 bzw. 3.25 lassen sich jedoch grundsätzlich auch in der Nähe anderer elektronischer Anregungen, wie z. B. Exzitonen erfüllen. Gl. 3.25 entspricht einem Pol im Imaginärteil der Polarisierbarkeit. Ein Beispiel für Resonanzen in der Mie-Streuung an Nichtmetallen ist z.B. die Fröhlich-Frequenz in Quarz im Infraroten bei $8.67 \mu\text{m}$ [95]. Rechnungen zu den nichtlinearen optischen Eigenschaften kleiner Metallkugeln

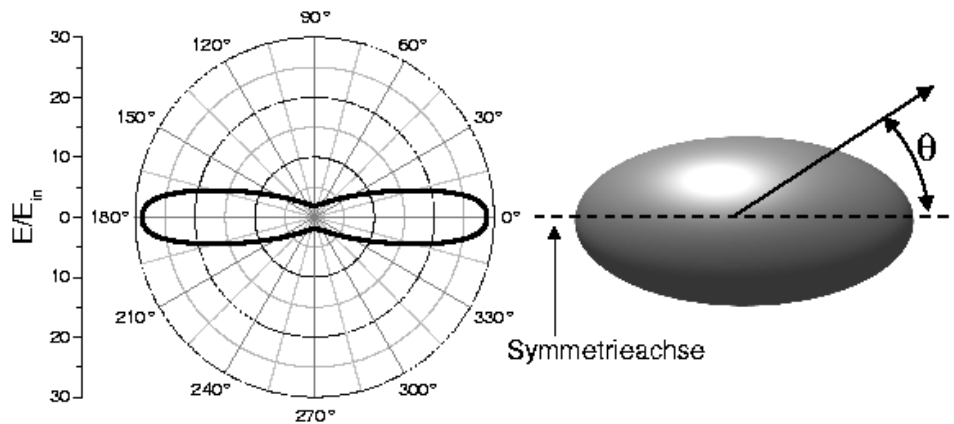


Abbildung 3.4: Verhältnis der Feldstärke E auf der Oberfläche eines Sphäroids zur Feldstärke E_{in} des einfallenden Lichtes, aufgetragen gegen den Polarwinkel θ .

zeigen Verstärkungsfaktoren von $5 \cdot 10^3$ für SHG und $2 \cdot 10^5$ für THG (THG = 'Third Harmonic Generation') im Vergleich zu ebenen Metallschichten [96]. Diese großen Verstärkungen treten in einem weiten Frequenzbereich auf, falls der Durchmesser der Kugeln größer als die Plasmawellenlänge $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ wird.

Die Mie-Streuung ist auch analytisch für sphäroide oder oblate Körper berechnet worden. In diesem Fall wird die Polarisation des einfallenden Lichts für die winkelintegrierte Streueffizienz wichtig. Die Geometrie läßt sich mit dem für den Körper charakteristischen Depolarisationsfaktor A beschreiben. Man findet eine zu Gl. 3.25 analoge Beziehung:

$$1 + (\epsilon - 1)A = 0 \quad . \quad (3.26)$$

Gl. 3.26 geht im Falle einer Kugel ($A = 1/3$) in Gl. 3.25 über. Die lokale Feldstärke an der Oberfläche des sphäroiden oder oblaten Körpers ist dabei gegeben durch [97, 83]:

$$E_{tip} = \frac{(1 - A)(\epsilon - 1)}{1 + (\epsilon - 1)A} E_{in} + E_{in} \quad , \quad (3.27)$$

wobei E_{in} die Feldamplitude des einfallenden Lichtes repräsentiert und der erste Term die lokale Feldverstärkung angibt. Das lokale Feld ist hierbei vorzugsweise in der Richtung der großen Halbachse des Körpers ausgerichtet. Die lokale Feldverstärkung an den Kappen sphäroider Körper wird auch als 'lightning-rod'-Effekt bezeichnet [83]. Abb. 3.4 zeigt das Verhältnis der Feldstärke E auf der Oberfläche

eines Späroids zur Feldstärke E_{in} , aufgetragen über den Polarwinkel θ . Der Depolarisationsfaktor variiert dabei zwischen 0.2 und 0.6. Zur Berechnung wurden die optischen Konstanten von Ag bei 400nm Lichtwellenlänge verwendet.

Durch die lokale Feldverstärkung auf der Oberfläche gekrümmter Körper bzw. rauher Oberflächen erhöht sich insbesondere die Ausbeute aller nichtlinearen Prozesse wie SSHG und 2PPE, sowie die Wirkungsquerschnitte für Multipol-Übergänge [98–100]. Auch lineare Ein-Photonen Prozesse werden verstärkt, aufgrund der niedrigeren Potenz in der Abhängigkeit von der Lichtintensität allerdings weitaus schwächer.

Kapitel 4

Chemische und strukturelle Reaktionen auf Festkörperoberflächen

Die PEEM-Methode ist ein ideales Werkzeug zur Untersuchung von Festkörperreaktionen auf Oberflächen. Mit Hilfe strukturierter Proben ist es zum Beispiel möglich, Grenzgebiete aufeinandertreffender chemischer Phasen zu studieren. Die Übergangsbereiche zwischen solchen Bereichen stellen laterale Abbildungen von Phasendiagrammen dar.

Zur Charakterisierung der elektronischen Struktur und chemischen Zusammensetzung wurden verschiedene experimentelle Techniken wie μ -XAS, μ -ESCA oder AES eingesetzt.

4.1 Gold-Cesium Legierung

Die Alkalimetall-Gold Systeme (Alkaliauride, Phasendiagramm siehe Anhang A.2) zeichnen sich durch einige Besonderheiten der chemisch-physikalischen Eigenschaften aus. Obwohl die Edukte metallisch sind, bildet sich im Falle von Gold-Cesium bei einer 1:1 Stöchiometrie jedoch ein Isolator mit einer Bandlücke von 2.9eV aus [101]. Die Goldatome agieren hierbei als Anionen. Neben der AuCs-Phase wurde eine weitere Verbindung, Au₅Cs aus Analogie zu den bekannten Verbindungen Au₅Rb und Au₅K postuliert [102, 103]. Um die elektronischen Eigenschaften des Systems Gold-Cesium zu untersuchen, wurde eine Probe mit kontinuierlich variierender Stöchiometrie (Au_xCs_{1-x}) hergestellt.

Die Proben wurden mittels μ -ESCA am Multilayer-Monochromator (Aufbau siehe Abb. 2.5) untersucht und mit AES charakterisiert. Die Cs-Au Schicht wurde auf einem polykristallinen Molybdän-Substrat präpariert. Eine Skizze der Präparationsgeometrie ist in Abb.4.1 gezeigt. Cesium und Gold wurden gleichzeitig aufgedampft. Der Gold-Verdampfer befand sich in einem Abstand von ca. 2cm schräg gegenüber der Probe. Der Cs-Verdampfer war senkrecht zur Probe angebracht. Der kleine Ab-

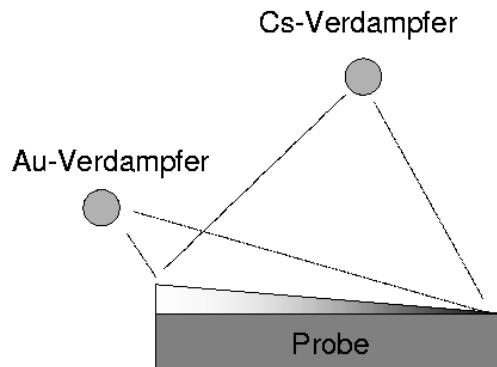


Abbildung 4.1: Skizze der Präparation der Gold-Cesium Legierung mit kontinuierlich variierender Stöchiometrie (Konzentrationskeil).

stand des Gold-Verdampfers sorgt für einen Gradienten in der Aufdampftrate über die Probe. Die Cs-Aufdampftrate hingegen sollte durch die Geometrie bedingt keine größeren Variationen zeigen. Weiterhin sollte die hohe Mobilität von Alkaliionen bei Zimmertemperatur eine gleichmäßige Cs-Verteilung gewährleisten. Die Schicht war als deutlicher mit dem Auge sichtbarer violetter Belag auf der Probe zu erkennen.

In Abb. 4.2 sind die Photoemissionsspektren in Abhängigkeit vom Probenort, bzw. gleichbedeutend von der lokalen Stöchiometrie gezeigt. Die Photoemissionsintensität der Cs 5p Zustände zeigt erwartungsgemäß nahezu keine Variation mit dem Probenort.

Der Gradient des Goldanteils ist dagegen deutlich sichtbar anhand der Intensität der Photoemission aus den 5d-Zuständen zu erkennen. Alle Zustände mit Ausnahme einer schwachen Struktur bei etwa 4.5eV Bindungsenergie zeigen eine chemische Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bei steigendem Goldanteil der Schicht. Besonders der mit 'A' bezeichnete Peak verschiebt sich im Verlauf des Konzentrationsgefälles um 1.6eV. Der zu dieser Struktur gehörige Zustand wurde als Au-5d_{3/2} Subniveau identifiziert [104]. Die Energieverschiebung wurde in der Literatur durch eine Hybridisierung mit dem Cs 6s Zustand erklärt [105].

Den Verlauf der Intensität und Bindungsenergie in Abhängigkeit von der Probenposition zeigt Abb. 4.3. Die im oberen Teilbild gegen den Probenort aufgetragene Intensität wurde für den Teil der Au-5d Photoemission, der bei einer Bindungsenergie von ca. 3eV liegt (Peak 'B', Au-5d_{5/2}), bestimmt. Die Intensität dieses Zustands kann als Maß für die Goldkonzentration dienen. Die Bindungsenergie des mit 'A' gekennzeichneten Zustands verringert sich in demselben Maße wie die Goldkonzentration.

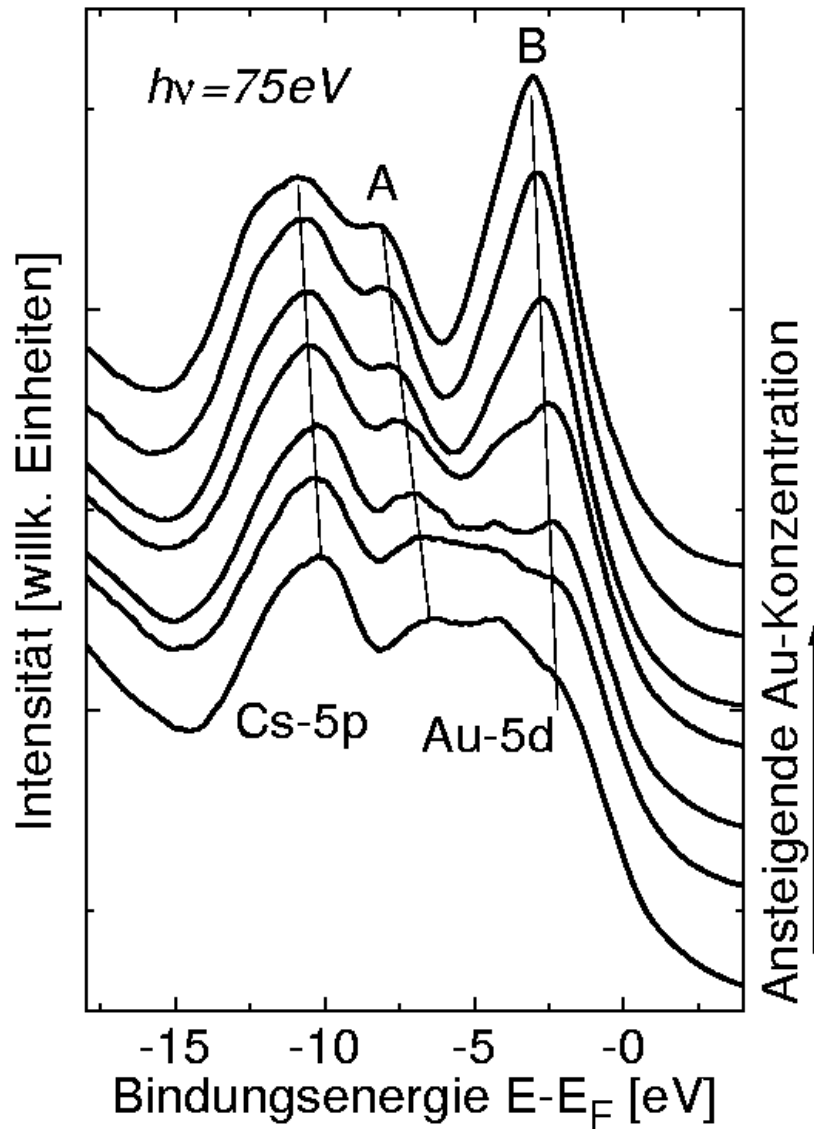


Abbildung 4.2: Photoemissionsspektren einer Gold-Cesium Legierung, aufgenommen mit dem μ -ESCA Analysator am Multilayer-Monochromator bei BESSY I bei $h\nu = 75\text{ eV}$.

Die Photoemissionsspektren wurden an verschiedenen Probenorten mit variierender Goldkonzentration x der $\text{Au}_x\text{Cs}_{1-x}$ -Schicht aufgenommen.

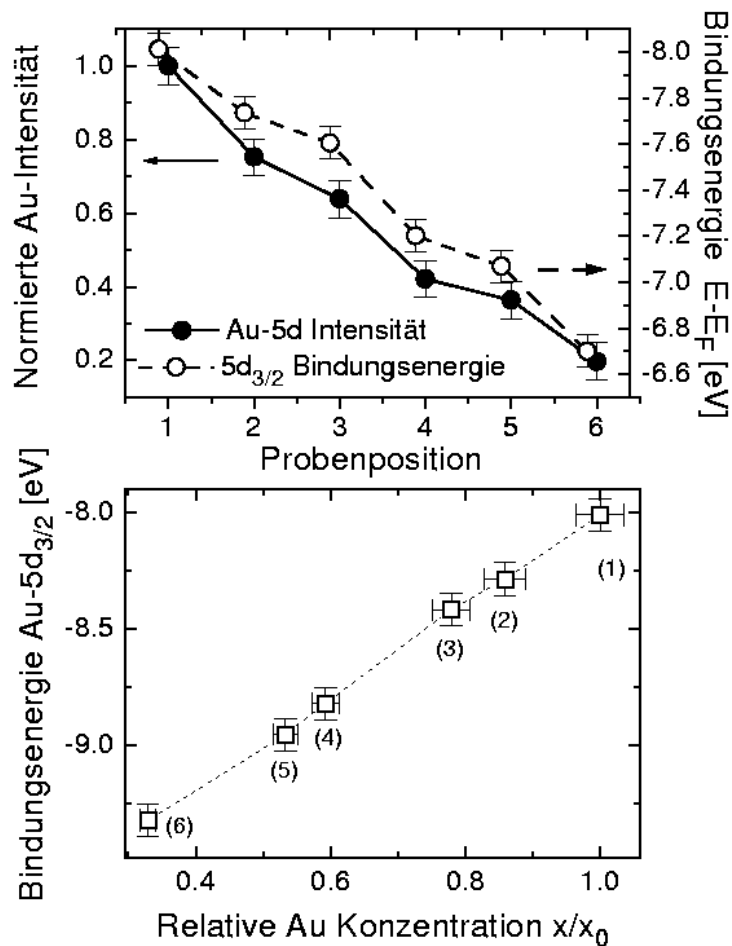


Abbildung 4.3: Au-5d Intensität und chemische Verschiebung in einer Au_xCs_{1-x} Schicht mit variierender Stöchiometrie.

Oberer Teil: Photoemissionsintensität und Bindungsenergie des Au-5d Zustands in Abhängigkeit von der Probenposition.

Unterer Teil: Bindungsenergie des Au-5d_{3/2} Zustands in Abhängigkeit der Goldkonzentration x/x_0 der Au_xCs_{1-x} Verbindung. Die Konzentration ist normiert auf die bei Probenposition (1) vorhandene Goldkonzentration x_0 .

tration, wenn die Probenposition variiert wird. Im unteren Teil von Abb. 4.3 ist die Bindungsenergie des mit 'A' bezeichneten Peaks ($\text{Au-5d}_{3/2}$) gegen die Goldkonzentration aufgetragen. Diese Werte sind im Vergleich zur Auftragung gegen den Probenort besser korreliert. Dies ist leicht zu verstehen, weil die Abstände zwischen den Probenorten nicht genau äquidistant sind und somit die Änderung der Stöchiometrie ungleichmäßig ausfällt. Eine Verschiebung der Au-5d und Cs-5p Zustände zu höheren Bindungsenergien in AuCs gegenüber den Bindungsenergien reiner Schichten wurde in Einklang mit den hier gezeigten Ergebnissen bereits beobachtet [106, 107]. Die bei der Bildung von AuCs entstehende Energielücke bis zur Fermienergie betrug bei dieser Messung 2.2eV. Etwa genauso groß war die beobachtete Verschiebung des Au-5d_{5/2}. Die hier beobachtete Energieverschiebung sowohl des Au-5d_{5/2} (Peak 'B' in Abb. 4.2), als auch des Cs 5p Dubletts ist mit jeweils 0.9eV weniger als halb so groß. Dies zeigt, daß die für die Ausbildung der AuCs-Phase erforderliche 1:1 Stöchiometrie in keinem der Spektren vorliegt. Ein Vergleich der Peakintensitäten mit dem an der AuCs Phase gemessenen Spektrum [107] deutet darauf hin, daß die hier gezeigten Spektren im Bereich des Phasendiagramms (siehe Anhang A.2) mit kleinerer Goldkonzentration aufgenommen wurden. Die beobachtete lineare energetische Verschiebung der Zustände mit steigender Goldkonzentration, wie am Beispiel des Au-5d_{3/2} in Abb. 4.3 exemplarisch gezeigt, deutet aber dennoch darauf hin, daß der Übergang von der metallisch leitenden Cs-reichen zur isolierenden AuCs-Phase kontinuierlich erfolgt.

4.2 Reaktion von Titan mit reinem und oxidiertem Silizium

Das Ti/Si Phasendiagramm (siehe Anhang A.1) ist deutlich komplizierter als das von Au/Cs. Es existiert eine Vielzahl stabiler Phasen. Die Bildung von Titansiliziden ist von großer praktischer Relevanz für die Halbleitertechnologie. Die hervorragende Eigenschaft einiger Silizide ist ihre metallische Leitfähigkeit mit geringem spezifischem Widerstand bei hoher chemischer Inertheit und Temperaturstabilität.

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) erzielt. Die Messungen wurden am HSGM-Monochromator des SRRC, Hsinchu (Taiwan) durchgeführt.

Die Proben wurden in-situ präpariert. Durch Abdecken des Substrats mit Keil- oder Netzmasken wurden strukturierten Ti-Filme auf dem Siliziumsubstrat erzeugt. Die Keilmasken wurden durch zwei in spitzem Winkel gekreuzte Rasierklingen realisiert.

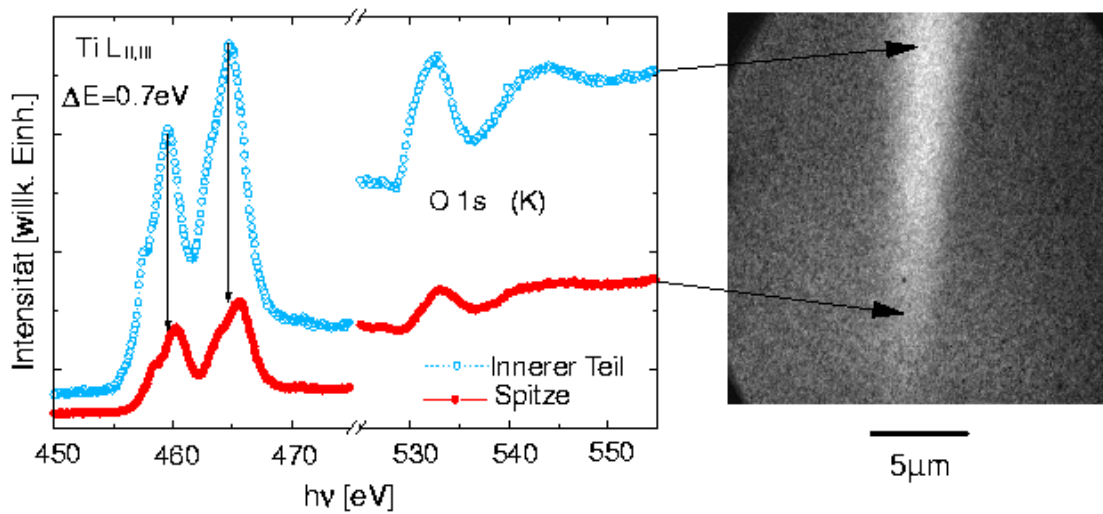


Abbildung 4.4: Oxidierter Titan-Keil auf Silizium.

Rechts: Bild der Ti-Verteilung, aufgenommen bei der Photonenenergie der Ti L_{III}-Kante.

Links: Lokale XAS-Spektren von verschiedenen Bereichen des Ti-Keils.

Abb. 4.4 zeigt ein PEEM-Bild der Spitze eines Ti-Keils (rechte Seite) und μ -XAS Spektren aufgenommen an verschiedenen Stellen des Keils (linke Seite). Oberflächliches Oxid auf dem Si-Substrat wurde mittels ex-situ HF-Ätzens vor dem Einbringen in die Präparationskammer entfernt. Dieses Vorgehen ist in der Halbleiterindustrie üblich. Die Präparationskammer wurde nach dem Aufdampfen der Ti-Schicht belüftet. Die Probe wurde ohne Luftabschluß zur Mikroskopkammer transferiert und war somit kurzzeitig der Oxidation durch den Luftsauerstoff ausgesetzt. Demgemäß zeigen die μ -XAS Spektren auf dem Ti-Keil eine gewisse Sauerstoffkontamination, während auf dem Substrat kein Sauerstoff nachgewiesen werden konnte.

Die μ -XAS Spektren der Ti L_{II,III}-Kanten zeigen eine kleine Aufspaltung der beiden Linien (white lines). Die Aufspaltung zeigt sich als Schulter auf der niederenergetischen Seite der Absorptionskante. Die Absorptionsmaxima des auf der Spitze aufgenommenen Spektrums sind bezüglich der weiter in der Mitte des Ti-Keils aufgenommenen Spektren um 0.7eV zu höheren Energien verschoben. Die Absorptionsmaxima auf dem Keil in Abstand vom Rand liegen bei Energien von 460.3eV bzw. 465.5eV. Sowohl auf der Spitze, als auch innerhalb der Keilstruktur wurde ein Wert von 2.1eV für die oben erwähnte zusätzliche Aufspaltung gemessen. Die Auf-

spaltung kann auf unterschiedliche 2p-Bindungsenergien in reinem und oxidiertem Ti zurückgeführt werden (chemische Verschiebung). Die zusätzliche Energieverschiebung des gesamten Spektrums, welches auf der Spitze aufgenommen wurde, ist ein Hinweis auf eine Titansilizidbildung.

Nach Heizen der Probe auf etwa 1300K war die Aufspaltung der Linien weniger ausgeprägt und insbesondere die Energieverschiebung der Ti L_{II,III}-Kante zwischen Spitze und innerem Teil des Keils verschwand. Die Sauerstoff K-Kante zeigte gegenüber der nicht geheizten Probe keine Veränderung.

Abb. 4.5 zeigt Bilder eines weiteren Ti-Keils, die bei verschiedenen Photonenenergien aufgenommen wurden. Dieser Keil wurde in-situ präpariert und vor dem Einschleusen in die PEEM-Kammer nicht dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Abb. 4.5(a) wurde mit einer UV-Lampe ($h\nu \leq 4.9\text{eV}$) aufgenommen. Die Photoemissionsintensität zeigt eine deutliche Oszillation am Rand des Keils. In Abb. 4.5(b) ist dieselbe Probenstelle gezeigt, diesmal angeregt mit XUV-Licht mit einer Photonenenergie von 75eV. Die Intensitätsvariation in Richtung vom Rand zum inneren Teil des Keils ist hier monoton. Die Bereiche zeigen einen Kontrastwechsel im Vergleich zu der mit der UV-Lampe gemachten Aufnahme.

Die Helligkeitsabnahme des bei 75eV Photonenenergie aufgenommenen Bildes kann zumindest bei niedrigen Bedeckungen auf die Zunahme der Ti-Schichtdicke zurückgeführt werden. Der Absorptionswirkungsquerschnitt von Si ist bei $h\nu = 75\text{eV}$ wesentlich größer als der von Ti. Andererseits ist die Helligkeit im mit der UV-Lampe aufgenommenen Bild verbunden mit der Austrittsarbeit der Probe oder der Zustandsdichte an der Fermikante. Diese letzteren beiden Einflüsse können nicht zweifelsfrei voneinander unterschieden werden.

Um die Abhängigkeit der Bildhelligkeit von der Schichtdicke genauer zu untersuchen, wurden Linienprofile senkrecht zur Kante des Ti-Keils ausgewertet (siehe helle Linien in Abb. 4.5 (a) und (b)). Abb. 4.5(c) zeigt zwei auf ihre maximale Helligkeit normierte Linienprofile des UV- bzw. XUV-Bildes.

In Abb. 4.5(d) ist die invertierte Bildhelligkeit des UV-Bildes gegen die ebenfalls invertierte Bildhelligkeit des XUV-Bildes aufgetragen. Für den Grauwert des UV-Bildes wurde die sehr stark vereinfachende Annahme einer umgekehrten Proportionalität zur Austrittsarbeit angenommen und damit die Bildhelligkeit mit der Austrittsarbeit in Verbindung gebracht. Die Austrittsarbeit wurde anhand der Grauwerte gemäß

$$\Phi = \Phi_{Si} - \frac{I - I_{min}}{I_{max} - I_{min}}(\Phi_{Si} - \Phi_{Ti}) \quad (4.1)$$

berechnet. I_{max} und I_{min} sind hierbei die Maximal- und Minimalwerte der Bildhelligkeit. Die Literaturwerte für die Austrittsarbeiten von Ti und Si wurden als

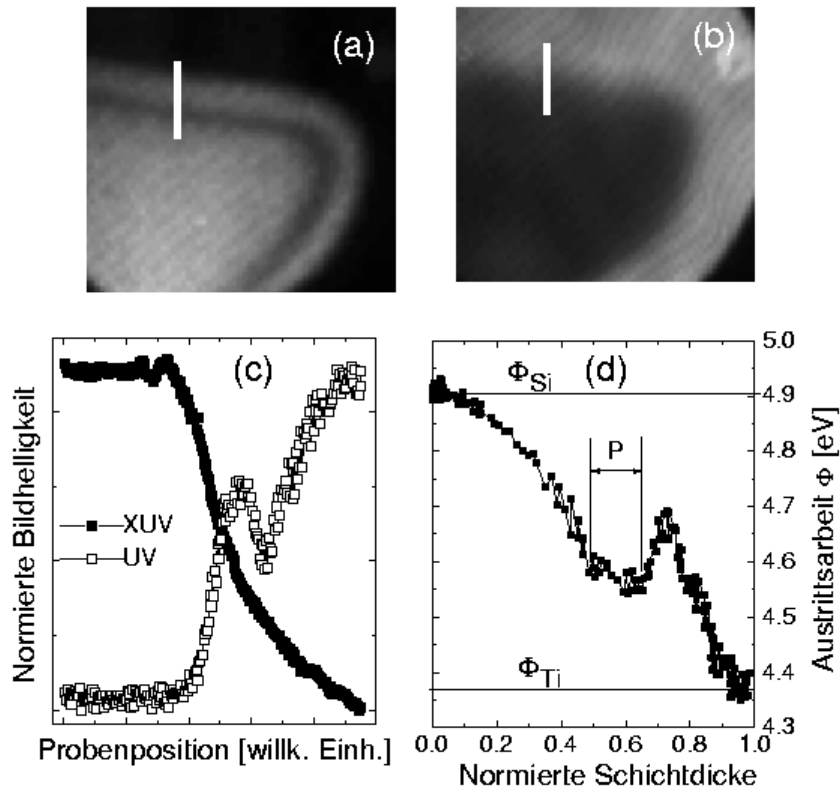


Abbildung 4.5: In-situ präparierter Ti-Keil auf Si

(a): PEEM-Bild der Spitze des Ti-Keils, aufgenommen mit einer UV-Lampe ($h\nu \leq 4.9\text{eV}$).

(b): Derselbe Bereich, aufgenommen mit XUV-Licht ($h\nu = 75\text{eV}$).

(c): Linienprofile senkrecht zur Kante des Keils für beide Bilder. Der Bereich des Linienprofils ist in den Bildern durch Balken gekennzeichnet.

(d): Austrittsarbeit in Abhängigkeit der normierten Schichtdicke des Keils.

Die in den Bildern sichtbaren diagonal verlaufenden Streifen sind keine Strukturen auf der Probe, sondern entstehen durch den Schattenwurf des Netzes des μ -ESCA Spektrometers im Strahlengang des Mikroskops. Das Gesichtsfeld der Bilder beträgt etwa $100 \times 100 \mu\text{m}$.

Grenzen der Extremalwerte Φ_{Si} bzw. Φ_{Ti} auf der Abszisse eingesetzt. Damit läßt sich die Schichtdicke mit der Austrittsarbeit korrelieren. In gleicher Weise wurde die Bildhelligkeit des XUV-Bildes mit der Schichtdicke in Verbindung gesetzt. Die relative Schichtdicke wurde mittels folgender Beziehung berechnet:

$$\frac{d}{d_{max}} = \frac{I - I_{min}}{I_{max} - I_{min}} \quad (4.2)$$

Deutlich ist zu erkennen, daß die Austrittsarbeit bei $d/d_{max} = 0.6 - 0.5$ ein lokales Minimum und bei $d/d_{max} = 0.7$ ein lokales Maximum aufweist.

Abb. 4.5(d) offenbart ein weiteres Detail, welches auch schon in Abb. 4.5(c) angedeutet ist. Im Bereich des hellen Saumes um den Ti-Keil zeigt sich ein Plateau in der Austrittsarbeit, welches in Abb. 4.5(d) als Bereich 'P' gekennzeichnet ist. Das Plateau markiert offensichtlich eine bestimmte Silizidphase.

Als nächster Schritt wurde die Reaktion von Ti mit Siliziumoxid untersucht. Die Reaktion von Ti mit SiO_2 besteht in einer Reduktion des Oxids unter Bildung von Titanoxid, TiO_2 und Titansiliziden [108]. Die Reduktion führt zur Bildung der metallreichen Ti_5Si_3 -Phase [109–111]. Zur Untersuchung dieser Reaktion wurde die Oxidschicht auf dem Si-Substrat vor der Präparation des Films nicht mittels HF-Ätzens beseitigt. Das Ti-Muster wurde in-situ präpariert, diesmal mit einer Netzmaske anstelle von gekreuzten Rasierklingen. Die Periode des Netzes beträgt $25\mu m$ mit $20 \times 20\mu m$ großen Quadraten.

Die rechte Seite in Abb. 4.6 zeigt Röntgenabsorptionsspektren der Ti $L_{II,III}$ -Kante. Die Spektren wurden auf gleiche Höhe des Untergrundes vor der Kante normiert. Die $L_{II,III}$ -Kanten sind in zwei Peaks aufgespalten, die mit 'A' und 'B' bezeichnet sind. Der mit 'B' bezeichnete Peak zeigt das Vorhandensein von Titanoxid an. Diese Nahkantenstruktur ist besonders ausgeprägt in dem Spektrum, welches in den Zwischenräumen zwischen den Ti-Quadraten aufgenommen wurde. Mit sinkender Ti-Bedeckung, also abnehmendem Ti-Signal zeigt sich eine Energieverschiebung beider Peaks zu höheren Energien hin. Zu Peak 'A' trägt sowohl oxidiertes, als auch nicht oxidiertes Ti bei.

Die linke Seite in Abb. 4.6 zeigt Asymmetriebilder zwischen Bildern, die bei verschiedenen Energien aufgenommen wurden. Das mit (a) bezeichnete Bild zeigt die Ti-Verteilung. Das Bild ist die Asymmetrie zwischen der L_{II} -Kante bei 460eV (Peak 'D') und dem Untergrund bei 447eV. Bild (b) ist die Asymmetrie zwischen einem Bild aufgenommen bei 456eV (Peak 'B') und 454eV (Peak 'A') und zeigt die TiO_2 -Verteilung. Titanoxid kann aufgrund der Diffusion von Ti auf dem Substrat noch sehr weit entfernt von der Quadratstruktur nachgewiesen werden. Die dunkel erscheinenden Quadrate zeigen, daß die TiO_2 -Konzentration in diesen Bereichen mit

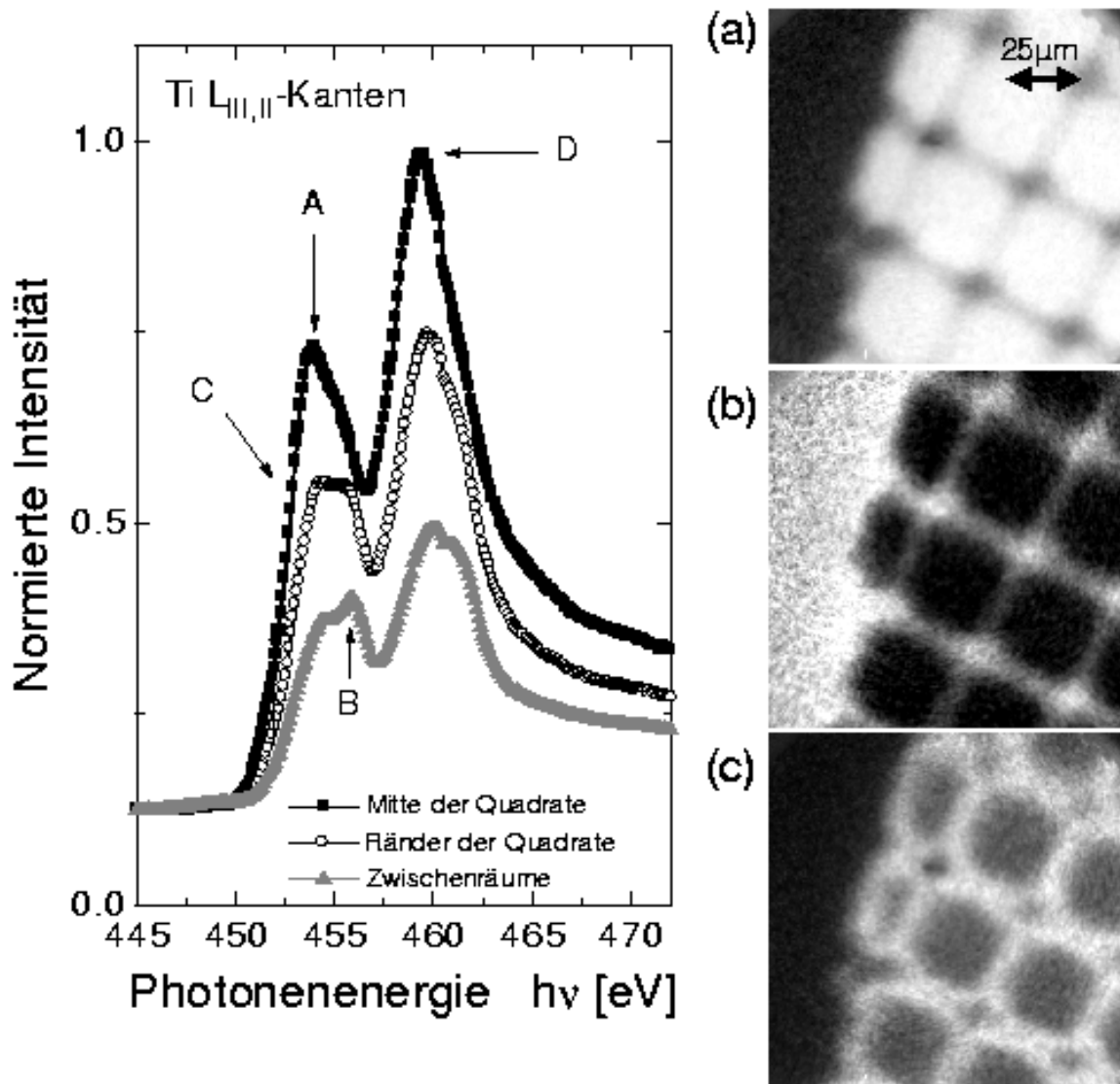


Abbildung 4.6: Ti auf SiO_2 .

Links: Röntgenabsorptionsspektren der $\text{Ti L}_{\text{II,III}}$ -Kanten, aufgenommen an verschiedenen Bereichen der mikrostrukturierten Ti/SiO_2 Probe.

Rechts: Asymmetriebilder der Ti-Mikrostruktur ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$).

(a): Ti-Verteilung aufgenommen an der L_{III} -Kante, $A(460\text{eV}, 447\text{eV})$

(b): TiO_2 -Verteilung, $A(456\text{eV}, 454\text{eV}) * A(454\text{eV}, 450\text{eV})$

(c): Titansilizid-Verteilung, $A(454.8\text{eV}, 453\text{eV})$

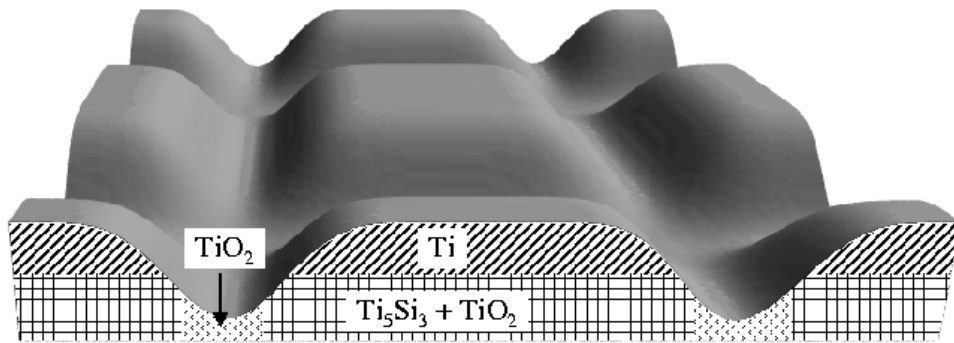


Abbildung 4.7: Idealisierte Darstellung der in der Reaktion von Ti mit SiO_2/Si schichtdickenabhängig auftretenden Phasen.

größerer Schichtdicke geringer als in den Zwischenräumen zwischen den Quadraten ist. Bild (c) zeigt die Asymmetrie zwischen einem Bild welches 0.5eV oberhalb von Peak 'A' aufgenommen wurde und einem auf einer Schulter (mit 'C' gekennzeichnet) auf der niederenergetischen Flanke der L_{III} Kante aufgenommenen Bild. Da die Ti-Kante im Bereich des Randes der Ti-Quadrate zu höheren Bindungsenergien schiebt, wurde das Bild 0.5eV oberhalb von Peak 'A' genommen. Das resultierende Asymmetriebild (c) zeigt nur die Ränder der Ti-Quadrate. Da dieses Bild weder mit der TiO_2 Verteilung, noch mit der Ti-Verteilung koinzidiert, kann auf die Bildung von Siliziden geschlossen werden. In dünnen Schichten im Bereich einiger Monolagen tritt keine Silizidbildung auf, sondern es kommt nur zur Oxidation des Titans. Diese von der Ti-Schichtdicke abhängige Reaktion ist in Abb. 4.7 nochmals verdeutlicht und zeigt idealisiert die Abfolge der in den Bildern (a)-(c) in Abb. 4.6 visualisierten Phasen.

Die Ergebnisse an allen strukturierten Ti/Si Proben zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur spontanen Bildung von Siliziden an den Rändern solcher Mikrostrukturen. Ein abweichendes Verhalten der Silizidbildung an Kanten von Mikrostrukturen oder Schichtdickenabhängigkeiten wurde bereits früher beobachtet [112, 113]. So gibt es in der TiSi_2 -Phase zwei mit C49 und C54 bezeichnete Phasen. Die C54 Phase ist wegen ihrer hohen Leitfähigkeit von besonderem technologischen Interesse. Die C54 Phase wird aus C49-Schichten mittels einer schnellen Erwärmung ('rapid thermal annealing') hergestellt. An den Rändern von Keilstrukturen ähnlich den hier untersuchten wurde beobachtet, daß keine Phasenumwandlung stattfindet [113]. Ebenso wurden auf Mikrostrukturen mit Schichtdicken kleiner als 16nm auch nach 'rapid thermal annealing' reine C49 Phasen gefunden [112].

4.3 Blei und Indium auf Silizium

Das Blei/Silizium System wird normalerweise als nicht reaktiv bezeichnet. Die gegenseitige Löslichkeit der beiden Edukte ist in der festen Phase sehr klein [114, 115]. Das Schmelzen von dünnen Pb-Schichten auf oxidbedecktem Si wurde mit lokalem ESCA untersucht. Der Pb-Film wurde in-situ auf das mit nativem Oxid bedeckte Substrat aufgedampft. Die Probe wurde dann mittels eines Filaments auf der Rückseite geheizt. Während des Heizens wurde die Intensität der aus dem Pb-5d Zustand emittierten Photoelektronen beobachtet. Mit Einsetzen des Schmelzvorgangs wurde eine schlagartige Abnahme der Photoemissionsintensität beobachtet. Danach wurde der Heizvorgang abgebrochen.

Abb. 4.8(a) zeigt PEEM-Aufnahmen des Pb-Films an verschiedenen Probenpositionen. Das mit (i) bezeichnete Bild zeigt eine Aufnahme des Films vor dem Heizen. Die weiteren Bilder zeigen Aufnahmen, welche nach dem Heizen in Abständen vom Probenrand zur Mitte der Probe aufgenommen wurden. Bild (ii) stammt von einer Position nahe des Randes, Bild (vi) liegt in der Mitte der Probe. Die zugehörigen μ -ESCA Spektren, welche in Abb. 4.8 (b) gezeigt sind, wurden über das gesamte in den jeweiligen Bildern gezeigte Gesichtsfeld gemittelt. Das Bild wird durch die Irisblende begrenzt.

Die Messungen wurden an dem in Kap. 2.3 vorgestellten Multilayer-Monochromator am Undulator U2 bei BESSY I, Berlin durchgeführt. Die Spektren und Bilder wurden unter Verwendung der 2. Ordnung des Multilayer-Gitters aufgenommen, um eine hinreichende Energieauflösung zu bekommen. Die Energieauflösung betrug etwa 0.5eV für diese Messungen. Um hinreichende Intensität für die μ -ESCA Messungen zu bekommen, wurde der gesamte in den Bildern sichtbare Bereich als Meßfenster ausgewählt.

Der frisch aufgedampfte Film zeigt eine glatte Oberfläche mit einigen Defektstrukturen, während sich nach dem Heizen Bleiinseln formieren. Die unterschiedlichen Topographien der Oberfläche in Abhängigkeit von der Probenposition lassen sich durch einen lateralen Temperaturgradienten während des Heizvorgangs erklären. Das Filament befand sich dicht unterhalb des dünnen Siliziumwafers ($500\mu\text{m}$ Dicke). Der Rand des Substrats steht in gutem thermischen Kontakt zum Probenhalter, einer 1mm dicken Mo-Platte. Der Probenrand wird folglich während des Heizens durch den thermischen Kontakt mit dem sich langsamer erwärmenden Halter gekühlt (siehe Skizze, Abb. 4.9).

Die Regionen nahe des Probenrandes (Bild (ii) in Abb. 4.8) zeigen demgemäß nach dem Aufschmelzen der Schicht immer noch einen nahezu geschlossenen Film, der jedoch an einigen Positionen begonnen hat, aufzureißen (siehe dunkle Flecken,

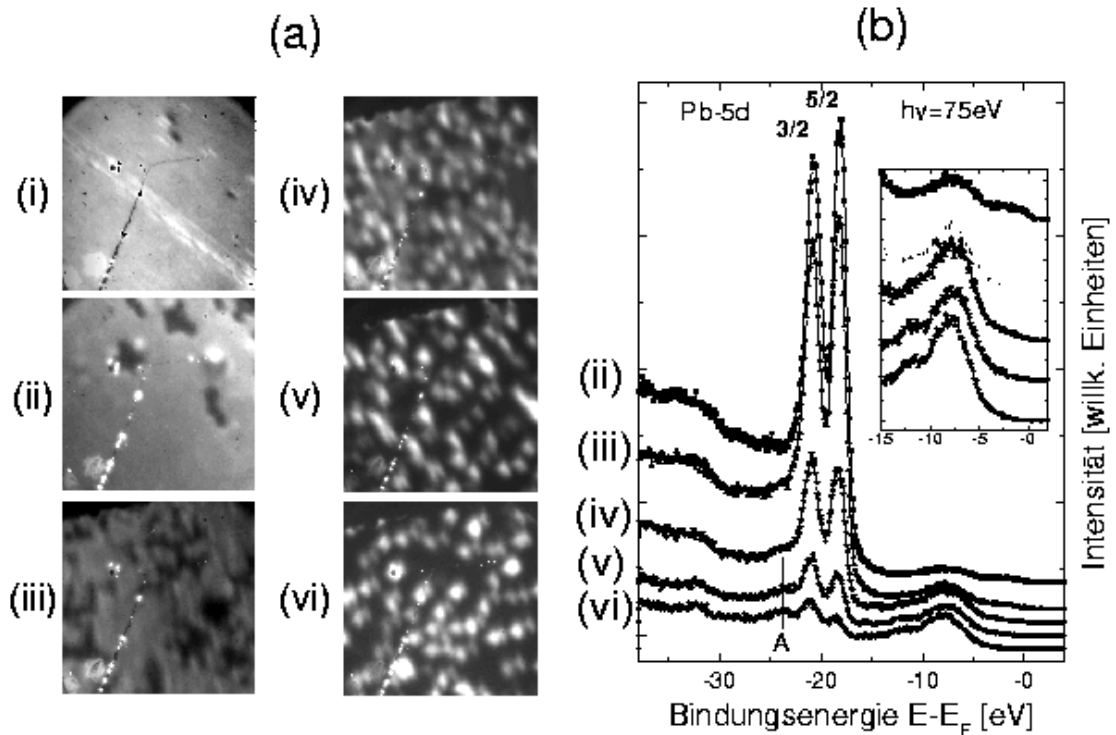


Abbildung 4.8: Schmelzen von Blei auf Si mit nativer Oxidbedeckung.

(a): Bilder des Pb-Films aufgenommen an verschiedenen Probenpositionen. Die Anregungsenergie betrug $h\nu = 75\text{eV}$. Bild (i) zeigt den Film vor dem Schmelzen. Die weiteren Bilder wurden nach dem Schmelzen aufgenommen. Die Probenposition läuft dabei sukzessive von einer Region nahe des Probenrandes (Bild (ii)) zu Positionen in der Mitte der Probe (Bild (vi)). Das Gesichtsfeld der Bilder beträgt ca. $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$. Aufgrund eines Temperaturgradienten während des Heizens entsprechen die verschiedenen Probenpositionen unterschiedlich hohen Substrattemperaturen. Die in allen Bildern sichtbare dunkle Linie mit hellen Flecken ist keine Struktur auf der Probe, sondern ein Riß in der Vielkanalplatte.

(b): μ -XPS Spektren von den in (a) gezeigten Probenbereichen. Das kleine Fenster zeigt eine Vergrößerung des Valenzbandbereiches bis 15eV Bindungsenergie.

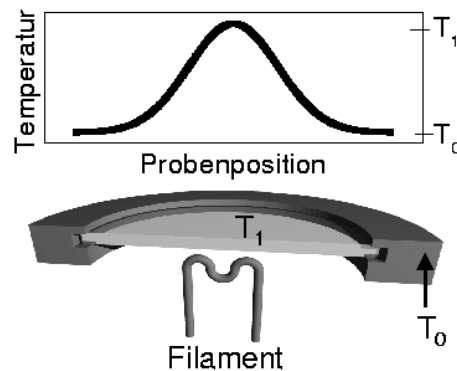


Abbildung 4.9: Skizze des Aufbaus des Probenhalters. Die Skizze illustriert das Entstehen des Temperaturgradienten während des Heizens. Die Temperatur am Probenrand wird bei T_0 festgehalten durch den als Wärmesenke fungierenden Probenhalter.

Entnetzung). Mit wachsender Temperatur nimmt die Entnetzung weiter zu (Bild (ii) \rightarrow (iv)) und es bilden sich in der Folge tröpfchenartige Bleiaggregate (Bild (iv) \rightarrow (vi)). Fortschreitend in Richtung auf die Probenmitte werden die sich bildenden Pb-Inseln kleiner. Vor dem Heizen sind die Photoemissionsspektren dominiert von der kräftigen Emission aus den Pb-5d Zuständen. Mit zunehmender Inselbildung sinkt die Photoemissionsintensität deutlich. Wie im kleinen Fenster in Abb. 4.8(b) zu erkennen ist, verschwindet auch die Photoemission an der Fermikante bei 0eV Bindungsenergie. In der in Bild (iv) gezeigten Region beträgt das integrale Photoemissionssignal aus den Pb-5d Zuständen gerade 5% der Intensität vom geschlossenen Film. Dies ist zum einen durch eine Abnahme des mit Pb bedeckten Oberflächenanteils verursacht. Eine Analyse des Bildes (iv) zeigt jedoch, daß der Pb bedeckte Oberflächenanteil immer noch mindestens 20% beträgt. Dies zeigt, daß es zusätzlich zu einer Reaktion kommt. Der Bleianteil der Oberfläche wird dann entsprechend der Stöchiometrie der Verbindung weiter herabgesetzt.

Außerdem zeigen sich in den Spektren neue Strukturen, die auf eine chemische Reaktion schließen lassen. In den Spektren wird nach dem Schmelzen ein zusätzlicher Peak im Bereich der Pb-5d Zustände sichtbar. Dieser Peak ist in den Spektren mit 'A' gekennzeichnet und relativ zum Pb-5d Spin-Bahn-Dublett zu größeren Bindungsenergien verschoben. Zusätzlich scheint sich das Verzweungsverhältnis, d.h. das Verhältnis der Photoemissionsintensitäten vom Pb-5d_{5/2} zum Pb-5d_{3/2} zu verändern, so daß sich in dem bei Position (vi) aufgenommenen Spektrum die In-

tensitätsverhältnisse sich sogar umkehren. Diese scheinbare Veränderung ist aber lediglich auf eine Überlagerung der chemisch verschobenen Komponente mit der ursprünglichen Pb-5d Komponente zurückzuführen. Das Verzweigungsverhältnis des 5d-Dubletts der nicht aufgeschmolzenen Schicht wurde zu 1.35 bestimmt. Dies ist kleiner als der durch die Multiplizität der Linien gegebene Wert von $l + 1/l = 3/2$. Kleinere Verzweigungsverhältnisse werden bei Energien oberhalb des maximalen Wirkungsquerschnittes für die Anregung erwartet [116]. Die chemische Verschiebung der nach dem Aufschmelzen neu hinzugekommenen Komponente ist im Betrag ähnlich groß wie die Spin-Bahn Aufspaltung des 5d-Dubletts. Der mit 'A' gekennzeichnete Peak läßt sich damit als $5d_{3/2}$ Zustand der chemisch verschobenen Komponente identifizieren. Sowohl die Spin-Bahn Aufspaltung als auch die chemische Verschiebung betragen 2.5eV. Die Photoemission aus dem ursprünglichen $5d_{3/2}$ Zustand wird von der Photoemission aus dem $5d_{5/2}$ Zustand der verschobenen Komponente überlagert. Der obere Teil von Abb. 4.10 zeigt das Verhältnis der Photoemissionsintensitäten des Pb $5d_{5/2}$ -Zustands und $5d_{3/2}$ -Zustands, aufgetragen gegen die Probenposition. Die Änderung dieses Intensitätsverhältnisses wird durch die Überlagerung des $5d_{5/2}$ -Zustands der chemisch verschobenen Komponente mit dem $5d_{3/2}$ -Zustand der unverschobenen Komponente bestimmt. Mit zunehmendem Oberflächenanteil des Reaktionsprodukts sinkt dadurch dieses Verhältnis. Die mit (vi) bezeichnete Probenposition befindet sich in etwa in der Mitte der Probe, erkennbar am Minimum des Verhältnisses der Photoemissionsintensitäten der beiden Peaks. Bei der mit (vii) bezeichneten Probenposition läßt sich wieder ein Ansteigen des Verhältnisses der beiden Photoemissionsintensitäten feststellen, was zeigt, daß diese Probenstelle bereits näher zum gegenüberliegenden Rand liegt. Zusätzlich eingezeichnet ist das statistische Verhältnis $I(5d_{5/2})/I(5d_{3/2}) = 3/2$.

Unter der Annahme, daß das Verzweigungsverhältnis sich in der chemisch verschobenen Komponente nicht ändert, was vom energetischen Standpunkt vernünftig ist, läßt sich der Anteil dieser Komponente auf der Probe bestimmen. Die Anteile wurden aus einer Anpassung an das Spektrum der nicht geheizten Schicht bestimmt. Dabei wurde das Photoemissionsspektrum der nicht geheizten Schicht mit demselben, aber um den Betrag der chemischen Verschiebung energetisch versetzten Spektrum überlagert. Die Addition der Teilspektren zum simulierten Photoemissionsspektrum der aufgeschmolzenen Schicht wurde mit verschiedenen Anteilen durchgeführt. Diese so entstandenen Spektren wurden normiert und an die ebenfalls normierten Spektren der geheizten Schicht angepaßt. Der untere Teil von Abb. 4.10 zeigt den auf diese Weise bestimmten Anteil der chemisch verschobenen Komponente, $PbSi/Pb$, die hier der Einfachheit halber als $PbSi$ bezeichnet wurde. Wie aus der Abbildung abzulesen ist, liegen in der Probenmitte (Position (vi)) etwa 80% der Gesamtmenge Pb als Reaktionsprodukt vor.

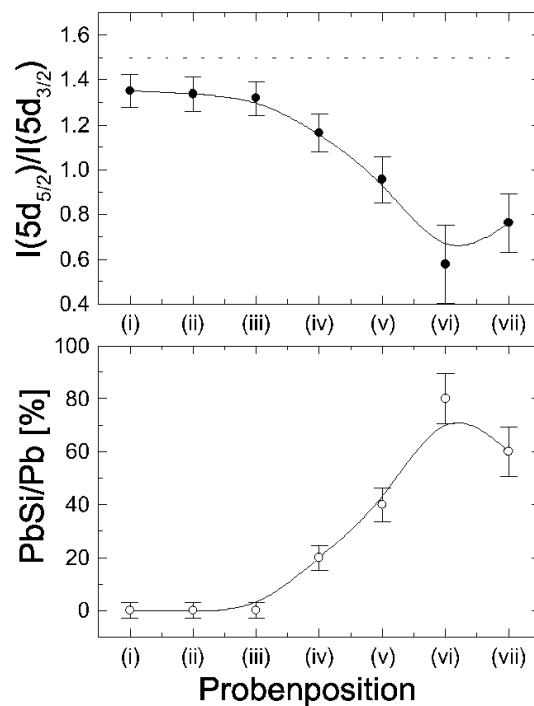


Abbildung 4.10: Reaktion von Pb mit SiO₂/Si

Oben: Scheinbares Verzweigungsverhältnis in Abhängigkeit von der Probenposition. Die gestrichelte Linie zeigt das statistische Verhältnis von $I(5d_{5/2})/(5d_{3/2})=3/2$. Die Probenposition (vii) ist in Abb. 4.8 nicht gezeigt.

Unten: Aus einer Anpassung bestimmter Anteil der chemisch verschobenen Komponente, Details siehe Text.

Es kommen im wesentlichen zwei mögliche Reaktionen in Frage. Obwohl im ausgedehnten Festkörper keine Legierungen existieren, wurde an der Oberfläche von Pb-Schichten auf Si die Bildung von Bleisiliziden beobachtet [117–120]. Da die Photoelektronen bei der verwendeten Photonenenergie eine sehr geringe Ausdringtiefe besitzen, ist die Methode sehr oberflächensensitiv und daher empfindlich auf die Bildung solcher zweidimensionaler Phasen. Als zweite mögliche Reaktion kommt wie auch schon an den Ti-Schichten beobachtet eine Reduktion des Siliziumoxids in Frage. Dies würde bedeuten, daß eine Segregation des durch die Reduktion gebildeten Bleioxids an der Oberfläche stattfindet. Blei besitzt mit 1.8 eine gleich hohe Elektronegativität wie Silizium. Daher ist die Reaktion prinzipiell bei geringer Reaktivität möglich.

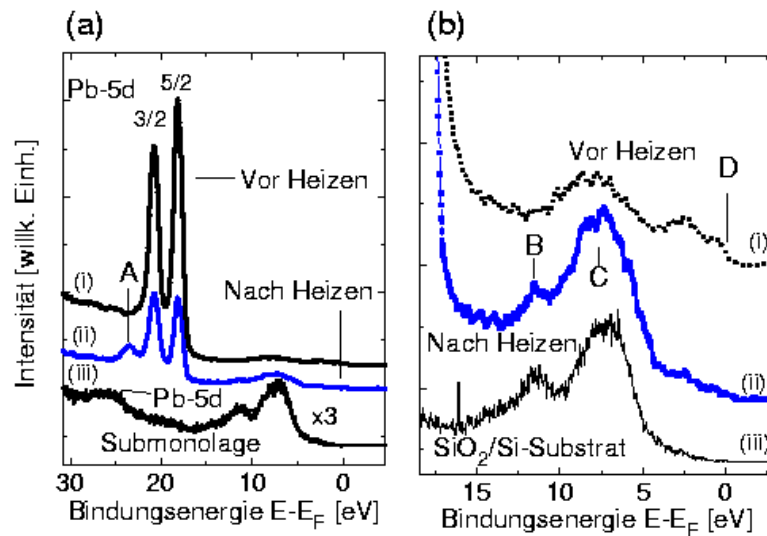


Abbildung 4.11: Submonolage und höhere Bedeckung von Blei auf SiO_2/Si (a) und Valenzbandbereich der Pb-Schichten (b).

(a): Vergleich der Photoemissionsspektren der dicken Pb-Schicht mit einer Submonolagen-Bedeckung.

(b): Vergrößerte Darstellung des Valenzbandbereichs.

Die Nullpunkte der Intensitätsskalen sind der Übersichtlichkeit halber verschoben.

Bei sehr kleinen Pb-Bedeckungen unterhalb einer Monolage zeigt sich eine noch größere chemische Verschiebung. Diese tritt bereits ohne nachträgliches Heizen an der frisch präparierten Schicht auf. In Abb. 4.11 ist ein Vergleich der verschiedenen Schichten gezeigt. Nochmals dargestellt sind zwei Spektren, welche an der vorher behandelten Schicht vor und nach dem Heizen (Spektren '(i)', bzw. '(ii)') aufgenommen wurden. Die Spektren sind über ein größeres Gesichtsfeld gemittelt. Gut zu erkennen ist hier im an der aufgeschmolzenen Schicht aufgenommenen Spektrum '(ii)' die chemisch verschobene Komponente, deren $5d_{3/2}$ Niveau wieder mit 'A' gekennzeichnet ist (linke Seite). Das an der Submonolage aufgenommene Spektrum '(iii)' zeigt nur schwache Emission aus den 5d-Zuständen. Die Bedeckung ist demnach sehr klein. Aus der Intensität der 5d Emission kann auf eine Bedeckung von lediglich 0.04 Monolagen zurückgerechnet werden. Es zeigt sich eine sehr große chemische Verschiebung von 6.5eV. Diese große Verschiebung zu höheren Bindungsenergien läßt auf die Bildung einer sehr stabilen chemischen Phase schließen. Es kann daher da-

von ausgegangen werden, daß es sich hierbei um Bleioxid handelt. Die im Vergleich zur Submonolage geringere chemische Verschiebung in der dicken Schicht nach dem Schmelzen (Peak 'A' in Abb. 4.11(a)) läßt auf eine andere Phase schließen. Entweder handelt es sich hierbei ebenfalls um ein Oxid mit niedrigerer Oxidationszahl des Bleis verglichen mit der Submonolage oder um das bereits erwähnte Silizid.

Abb. 4.11(b) zeigt den Valenzbandbereich der in (a) gezeigten Spektren. Spektrum (iii) wurde als Referenzspektrum für das Substrat angenommen, da die Bleibedeckung mit 0.04 Monolagen sehr klein ist und den Valenzbandbereich des Spektrums nicht beeinflußt. Der mit 'B' bezeichnete Peak um 12eV Bindungsenergie (rechte Seite) ist kennzeichnend für Siliziumoxid. Dieser Zustand fehlt bei der nicht geheizten, dicken Schicht. Dennoch ist auch hier eine Sauerstoffkontamination der Oberfläche anhand der um die 7.5eV Bindungsenergie auftretenden breiten Struktur im Spektrum zu erkennen. Diese Sauerstoffstruktur ist mit 'C' gekennzeichnet. Nach dem Schmelzen wird das Substrat wieder zwischen den Pb-Inseln sichtbar, wie am Auftreten des mit 'B' gekennzeichneten Peaks im oberen Spektrum zu erkennen ist. Gleichzeitig sinkt die Zustandsdichte an der Fermikante (mit 'D' gekennzeichnet), was aber ebenfalls auf den sinkenden Oberflächenanteil des Bleis zurückgeführt werden kann. Das Auftreten des mit 'B' bezeichneten Peaks weist darauf hin, daß die Zwischenräume zwischen den Pb-Inseln anders als bei reinem Si als Substrat nicht mit einer Monolage Pb bedeckt sind. Nach dem Aufschmelzen von Pb-Schichten auf reinem Si zeigte sich eine Pb-Bedeckung um die sich bildenden Inseln, die signifikante Unterschiede in der Feinstruktur der Pb-Augerspektren aufwies [117]. Diese zurückbleibende Pb-Bedeckung wurde mit der Bildung eines Bleisilizids in Verbindung gebracht. Auf dem oxidbedecktem Substrat hingegen scheint diese Bedeckung zu fehlen. Die hier beobachtete chemische Verschiebung nach dem Schmelzen ist daher vermutlich auf eine Reaktion auf der Oberfläche der Pb-Inseln zurückzuführen. Von anderen Autoren wurde die Bildung von 2D-Siliziden auf Pb-Inseln ausgeschlossen [121]. Es ist daher anzunehmen, daß die beobachtete chemische Verschiebung auf den Pb-Inseln eher auf Oxidation von Pb als auf Bildung von 2D-Siliziden auf deren Oberfläche zurückzuführen ist.

Das Indium/Silizium Phasendiagramm ist dem von Blei/Silizium sehr ähnlich. Die gegenseitige Löslichkeit ist etwas höher als bei Pb/Si, ist jedoch kleiner als 0.3at% Indium in Silizium [114, 122]. Der Indiumfilm zeigte im Gegensatz zum Blei spontane Inselbildung bereits bei Raumtemperatur. Die Inselbildung ist jedoch stark schichtdickenabhängig. Wiederum zeigen die Regionen, in denen Inselbildung vorliegt, eine von der geschlossenen Schicht abweichende chemische Phase.

Abb. 4.12 zeigt Bilder des Randes einer Indiumschicht auf Silizium, welche mit UV-Licht (a) und XUV-Anregung (b) aufgenommen wurden. Die Probe wurde in-

situ durch Aufdampfen von Indium auf das mit einer Maske bedeckte Substrat hergestellt. Die Maske wurde nach der Präparation entfernt. Auf den Bildern ist ein Netz zu erkennen. Das Netz ist keine Struktur auf der Probe, sondern ein Teil des μ -ESCA Spektrometers (Netz der Außenkugel-Elektrode), welches bei späteren Untersuchungen (z.B. Blei auf Silizium) entfernt wurde. Am Rand der Indiumschicht ist deutlich die Inselbildung zu erkennen. Die Inselbildung erfolgt im Gegensatz zum Blei spontan ohne zusätzliches Heizen, was möglicherweise auf die höhere Oberflächenspannung von Indium im Vergleich zu Blei zurückzuführen ist [123]. Außerdem ist die Morphologie stark abhängig vom Substrat. So wurde auf einem reinen Si-Substrat epitaktisches Wachstum von Indium beobachtet, während auf einer durch Wasserstoffbedeckung passivierten Substratoberfläche inselartiges Wachstum vorlag [124]. In dem mit 75eV Photonenenergie aufgenommenen Bild ist zusätzlich zu erkennen, daß die Inselregion hell erscheint, bzw. größere Inseln einen hellen Rand zeigen. In dieser Region kommt es also offensichtlich zu einer Reaktion der Indiumschicht mit dem Substrat. Auch in diesem Fall war das Substrat mit einer Oxidschicht bedeckt. Indium ist mit einem Wert von 1.7 elektropositiver als Blei und Silizium, die beide eine Elektronegativität von 1.8 haben. Damit ist eine Reduktion der Oxidschicht des Substrats noch wahrscheinlicher als bei den Bleischichten.

Eine Kontrastinversion zwischen Anregung mit UV-Licht und Anregung mit XUV-Licht, wie sie in der Inselregion in Abb. 4.12 zu erkennen ist (siehe Detailbilder), ist ein recht häufig zu beobachtendes Phänomen. Dies ist in vielen Fällen wie auch in dem hier gezeigten auf die vergleichsweise hohen Sekundärelektronenausbeuten an Oxiden zurückzuführen. Bei der XUV-Anregung entstehen Primärelektronen mit kinetischen Energien bis zu ca. 70eV, die ihrerseits Sekundärelektronen auslsen. Da sich viele Oxide andererseits durch eine hohe Photoemissionsschwelle bedingt durch isolierenden oder halbleitenden Charakter auszeichnen, erscheinen sie bei Anregung mit UV-Licht dunkel. Abb. 4.13 zeigt dazu einige zusammengestellte Daten für Sekundärelektronenausbeuten an Oxiden (MgO , Al_2O_3 , SiO_2), sowie von Indium und Silizium in logarithmischer Skala. Auch wenn Daten für die Sekundärelektronenausbeute an Indiumoxid fehlen, lassen die in der Literatur zu findenden Werte den Trend höherer Sekundärelektronenausbeuten an Metalloxiden im Vergleich mit den reinen Metallen erkennen. Dies unterstützt die Vermutung, daß die hellen Bereiche im XUV-Bild in Abb. 4.12 auf Bildung von Indiumoxid zurückzuführen sind.

Am Beispiel von Indiumfilmen lassen sich außerdem besonders gut weitere spektroskopische Methoden demonstrieren, die mit dem μ -ESCA Analysator zusätzlich zur Photoemissionsspektroskopie durchgeführt werden können. Indium zeichnet sich zusammen mit einigen anderen Metallen wie Silber, Aluminium und Magnesium durch hohe Wirkungsquerschnitte für Plasmonenanregungen aus. Um Elektronen-

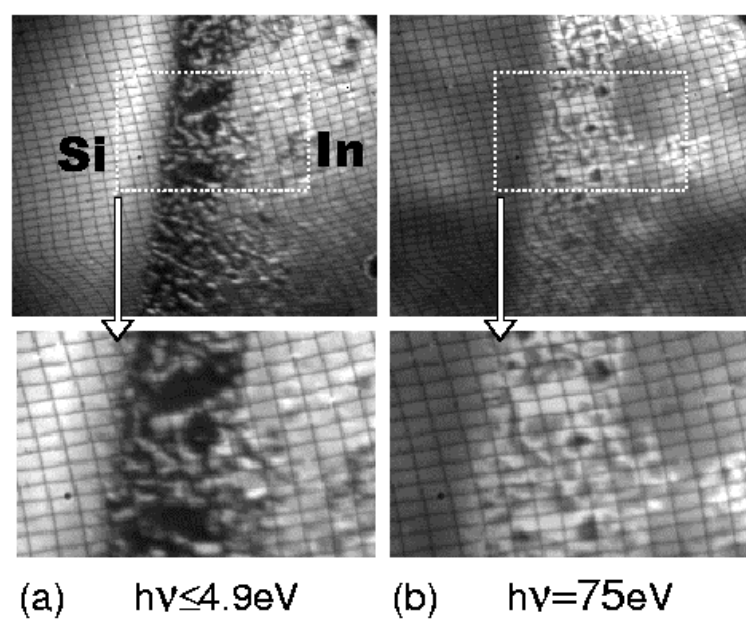


Abbildung 4.12: Rand einer Indiumsicht auf Silizium, aufgenommen mit verschiedenen Anregungsenergien.

(a): UV-Bilder, (b): XUV-Bilder. Die untere Reihe zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Inselregion am Rand der Indiumsicht. Der Ausschnitt ist in den Bildern der oberen Reihe durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Das Gesichtsfeld des Ausschnitts beträgt ca. $25\mu\text{m} \times 35\mu\text{m}$.

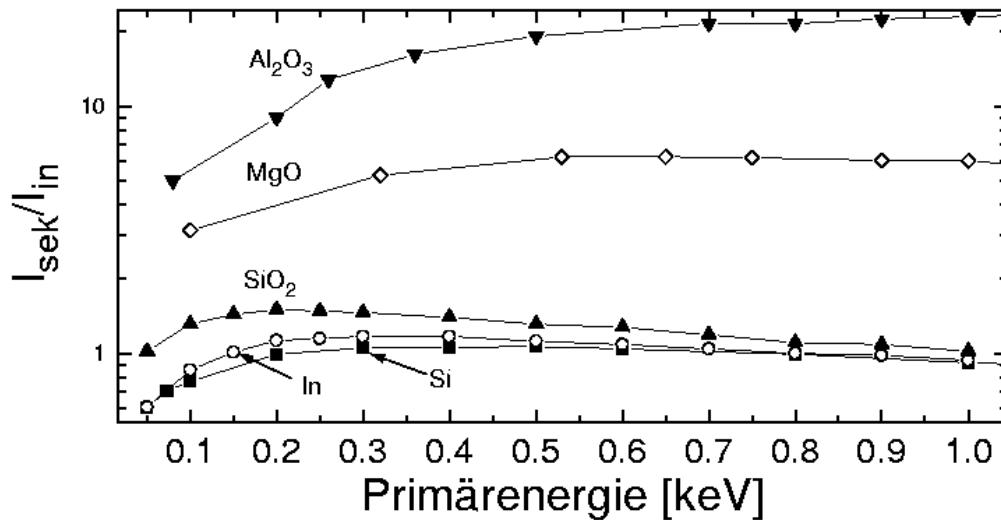


Abbildung 4.13: Ausgewählte Daten für Sekundärelektronenausbeuten an Indium [125], Silizium [126], Siliziumoxid [126], sowie der Metalloxide Al₂O₃ [127] und MgO [128]. Die Sekundärelektronen wurden mittels Elektronen mit der auf der Abszisse verzeichneten Primärenergie angeregt. Auf der Ordinate ist das Verhältnis von Sekundärelektronenstrom zu einfallendem Strom aufgetragen. Die Spektren wurden unter senkrechtem Einfall des Primärelektronenstrahls aufgenommen.

Energieverlustspektroskopie (EELS) oder Augerelektronenspektroskopie (AES) durchzuführen, wird das PEEM im 'Survey-Mode' bei niedriger Extraktorspannung betrieben. Der normale Betriebsmodus bei hoher Extraktorspannung führt zu einer starken Ablenkung des in Richtung des einfallenden Lichts eingeführten Primärelektronenstrahls, so daß dieser die Probe nicht erreicht, sondern vorher auf die Extraktorelektrode trifft. Die Ablenkung wird stärker bei sinkender kinetischer Energie der Primärelektronen, was sich insbesondere bei den EEL-Spektren aufgrund der vergleichsweise niedrigen kinetischen Energie der Primärelektronen bemerkbar macht. Durch die Ablenkung des Elektronenstrahls wird der Primärenergie eine untere Grenze bei etwa 250eV gesetzt.

Abb. 4.14 zeigt lokale Energieverlustspektren (linke Seite) sowie Augerelektronenspektren (rechte Seite) der Indiumschicht. Das auf der geschlossenen Indiumschicht aufgenommene EEL-Spektrum zeigt zwei ausgeprägte Energieverlustpeaks bei Verlustenergien von 8.6eV bzw. 11.6eV. Diese lassen sich als das Volumenplasmon (11.6eV) und Oberflächenplasmon (8.6eV) von Indium identifizieren. Die Verlu-

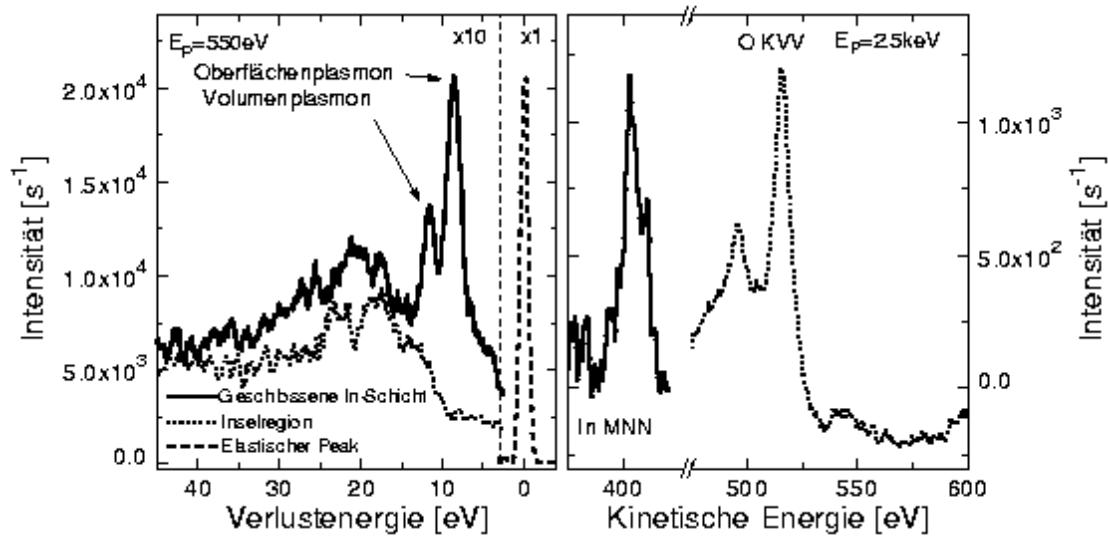


Abbildung 4.14: Lokale Elektronen-Energieverlustspektren (links) und Augerelektronenspektren (rechts) des in Abb. 4.12 gezeigten Indiumfilms. Die Intensitätsskala der Augerspektren ist relativ. Der Untergrund der Augerspektren wurde abgezogen. Die Spektren wurden bei Primärenergien von 550eV (EEL-Spektren), bzw. 2.5keV (AES-Spektren) aufgenommen.

stenergie des Oberflächenplasmons ist für den Grenzfall eines freien Elektronengases um einen Faktor $\sqrt{2}$ niedriger als die Verlustenergie des Volumenplasmons. Diese Beziehung für die Oberflächenplasmonenergie ist mit einer Abweichung kleiner als 5% vom gemessenen Wert sehr gut erfüllt. Das zum Oberflächenplasmon gehörende Signal ist kräftiger verglichen mit dem des Volumenplasmons. Dieser Effekt entsteht durch den streifenden Einfall der Primärelektronen und die damit verbundene geringe Eindringtiefe. In dem auf der Inselregion aufgenommenen Spektrum fehlen diese Plasmonenverluste, was auf die Oxidation der Indiumschicht und den damit verbundenen Verlust metallischer Eigenschaften zurückzuführen ist. Beiden Spektren ist eine breite Struktur um 20eV Verlustenergie gemeinsam, die auch in ähnlicher Form in EEL-Spektren von anderen Materialien wiederzufinden ist und auf Anregungen im Valenzbandbereich zurückgeht. Die auf der rechten Seite in Abb. 4.14 gezeigten Auger-Spektren wurden an der in-situ präparierten Probe direkt nach der Präparation aufgenommen. Der kräftige Sauerstoff-Augerpeak demonstriert die durch den streifenden Einfall der Primärelektronen bedingte Oberflächenempfindlichkeit der

Augermessungen mit dem μ -ESCA Analysator. Die Dicke der Oxidschicht muß niedriger als die Eindringtiefe der Primärelektronen bei der EELS-Messung (2-3 Monolagen bei senkrechtem Einfall) sein, damit die Plasmonenverluste nachzuweisen sind. Außerdem ändert sich die Energie des Oberflächenplasmons empfindlich durch eine Oxidbedeckung [85], was zu einer Abweichung des energetischen Abstands von Oberflächen- und Volumenplasmon vom Faktor $\sqrt{2}$ führen würde.

Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels

In diesem Kapitel wurden mikrospektroskopische Untersuchungen von verschiedenen Festkörperreaktionen vorgestellt. Mit Hilfe strukturierter Proben wurden variierende Stöchiometrien erzeugt und die Reaktivität im Bereich der Grenzflächen der aufeinandertreffenden Edukte zum Teil in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

- Das Gold-Cesium System wurde an einer Keilprobe mit kontinuierlich variierender Stöchiometrie untersucht. Dabei wurde die chemische Verschiebung des Au-5d_{5/2}-Zustands in Abhängigkeit von der Stöchiometrie vermessen und ein linearer Zusammenhang der Verschiebung zum Au/Cs-Verhältnis der Schicht beobachtet. Die stetige energetische Verschiebung der Cs-5p und Au-5d Zustände zu höheren Bindungsenergien mit steigender Au-Konzentration deutet darauf hin, daß der Übergang von der metallisch leitenden Cs-reichen zur isolierenden AuCs-Phase kontinuierlich erfolgt.
- Die Reaktion von Ti mit oxidbedecktem und reinem Si wurde mit μ -XAS untersucht. Eine teilweise Reduktion von SiO₂ unter Bildung von Ti₅Si₃ und TiO₂ wurde dabei orts aufgelöst beobachtet. Die Bildung der Ti₅Si₃-Phase ist auf die Ränder der Mikrostrukturen beschränkt. Dünne, durch Diffusion während der Präparation entstandene Ti-Schichten neben den Mikrostrukturen weisen nur TiO₂ als Reaktionsprodukt auf.
- Sowohl bei oxidbedeckten, als auch bei reinen Si-Unterlagen wurde spontane Bildung von Titansiliziden ohne Heizen der Proben beobachtet.
- XPS-Spektren an aufgeschmolzenen Pb-Schichten zeigten eine Abnahme des Pb-5d Signals, die größer als die Abnahme des Pb-Oberflächenanteils durch Inselbildung ist. Dies läßt auf eine veränderte Stöchiometrie an der Oberfläche und damit auf eine Reaktion mit dem oxidbedeckten Substrat schließen.
- In Bereichen der Pb-Inseln, sowie bei Submonolagen-Bedeckung zeigen sich chemisch verschobene Pb-5d Komponenten, wobei die chemische Verschiebung

in der Submonolage 6.5eV und die Verschiebung in der Inselnschicht 2.5eV beträgt.

- Sowohl bei Pb als auch bei In auf Si zeigen sich bei der Formation von Inseln Reaktionen mit dem Substrat, die auf Silizidbildung und/oder Reduktion von SiO_2 zurückzuführen sind. Im Falle von In auf SiO_2/Si ist aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen In und Si eine Reduktion unter Bildung von Indiumoxid wahrscheinlicher.
- Eine Kontrastinversion zwischen Anregung mit UV- und Röntgenlicht konnte auf Basis der bei Oxiden stark erhöhten Sekundärelektronenausbeute erklärt werden.
- Die Plasmonenverluste an Indium ließen sich mit dem μ -ESCA Analysator und lokaler Elektronen-energieverlustspektroskopie nachweisen.

Kapitel 5

Beobachtung nichtlinearer Effekte in der Photoemission mit PEEM

Die Wellenlänge von 400nm, welche für die PEEM-Aufnahmen mit sichtbarem Laserlicht benutzt wurde, entspricht einer Photonenenergie von 3.1eV. Diese Photonenenergie liegt bei den untersuchten Systemen in der Regel deutlich unterhalb der Photoemissionsschwelle. Es sind daher keine linearen Effekte zu erwarten, die Ein-Photonen Photoemission wird vollständig unterdrückt.

Die Nichtlinearität in der Photoemission äußert sich in den PEEM-Aufnahmen darin, daß der lokale Photostrom, bzw. die Bildhelligkeit nicht mehr proportional zur einfallenden Lichtleistung sind. Abb. 5.1 zeigt hierzu ein Beispiel der Messung der Bildhelligkeit, welche dem Photostrom proportional ist, in Abhängigkeit der Laserleistung. In Abb. 5.1 sind die Intensitätsverläufe zweier unterschiedlicher Bereiche auf einer Probe (Tantal-Probenhalter, siehe auch Abb. 5.5) dargestellt. Durch die nichtlineare Abhängigkeit der Bildintensität vom Photonenfluß ergeben sich große Intensitätsdifferenzen schon bei sehr geringen Unterschieden in der Beschaffenheit der Probenoberfläche und der chemischen Zusammensetzung.

5.1 Details zum Experiment

Die Messungen mit Mehrphotonenanregungen wurden an einem Lasersystem des SRRC (Hsinchu, Taiwan) durchgeführt. Der Laser wird normalerweise für Zwei-Photonen Ionisationsspektroskopie an gasförmigen Targets in Verbindung mit Synchrotronstrahlung (Hi-Flux Beamline) eingesetzt. Abb. 5.2 zeigt ein Schema des verwendeten Lasersystems. Die gepulste Laserstrahlung wurde mit einem Ti:Saphir Laser erzeugt. Der Ti:Saphir Laser wird mittels eines Ar^+ -Ionenlasers gepumpt. Das Laserlicht des Ti:Saphir Lasers hat eine Wellenlänge von etwa 800nm, wobei sich die Wellenlänge um diesen Wert in engen Grenzen (780-830nm) über die Resonatorlänge regeln läßt. Die Wellenlänge wurde mit einem Spektralanalysator kontrolliert, welcher sich hinter einem halbdurchlässigen Umlenkspiegel befand.

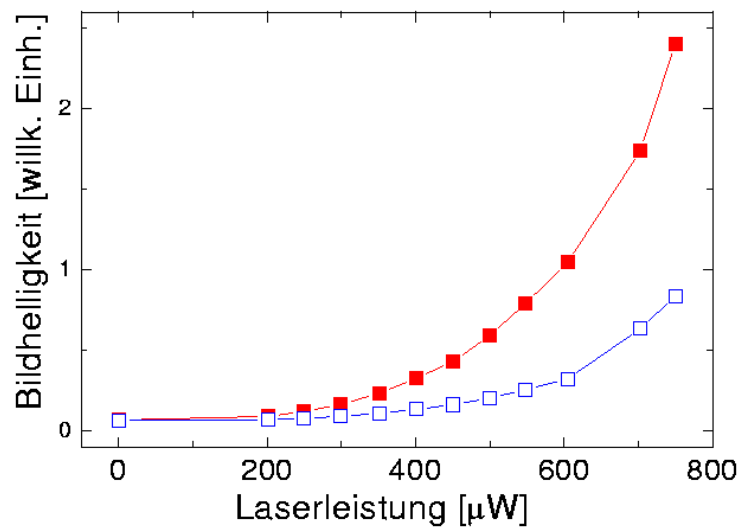


Abbildung 5.1: Beispiel der Abhängigkeit des Photostroms bzw. der Bildhelligkeit von der Laserleistung bei nichtlinearen Effekten in der Photoemission

Durch passives Mode-Locking im Ti:Saphir-Laser werden standardmäßig Puls-längen kleiner 100fs erreicht. Aufgrund der Heisenberg'schen Unschärferelation ent-spricht diese Pulslänge einer Energieunschärfe von ca. 40meV. Der zugehörige Wel-lenzug hat eine Länge von $30\mu\text{m}$. Die Pulswiederholrate des Lasers betrug 80MHz, was einem zeitlichen Pulsabstand von 12ns entspricht. Das Licht wird dann mittels einer Frequenzverdopplereinheit in Licht von 400nm (2ω), bzw. 266nm (3ω) umge-wandelt. Als Frequenzverdoppler dient ein BBO-Kristall (Bariumborat, $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$). Aufgrund der Doppelbrechung und der Dispersion des BBO-Kristalls werden die zweite und dritte Harmonische unter leicht verschiedenen Winkeln emittiert. Damit lassen sich das blaue 400nm Licht und das 266nm UV-Licht vollständig räumlich voneinander separieren und eine Frequenzmischung an der Probe ist ausgeschlossen. BBO wird für die Frequenzverdopplung ultrakurzer Laserpulse verwendet, weil dieser Kristall eine sehr hohe Zerstörschwelle von $5\text{GW}/\text{cm}^2$ besitzt (vgl. KDP (KH_2PO_4): $0.2\text{GW}/\text{cm}^2$).

Die Erzeugung noch kürzerer Pulse bis unterhalb von 10fs ist zwar technisch bereits seit Mitte der 80er Jahre möglich [129], aber in der Praxis kaum einsetzbar, da optische Komponenten im Strahlengang unerwünschte Effekte auf die Pulslänge und Pulsform haben. Außerdem ist dann die Energiebreite der Laserstrahlung im Bereich eines halben Elektronenvolts. Abb. 5.3 zeigt den Effekt einer 1cm dicken

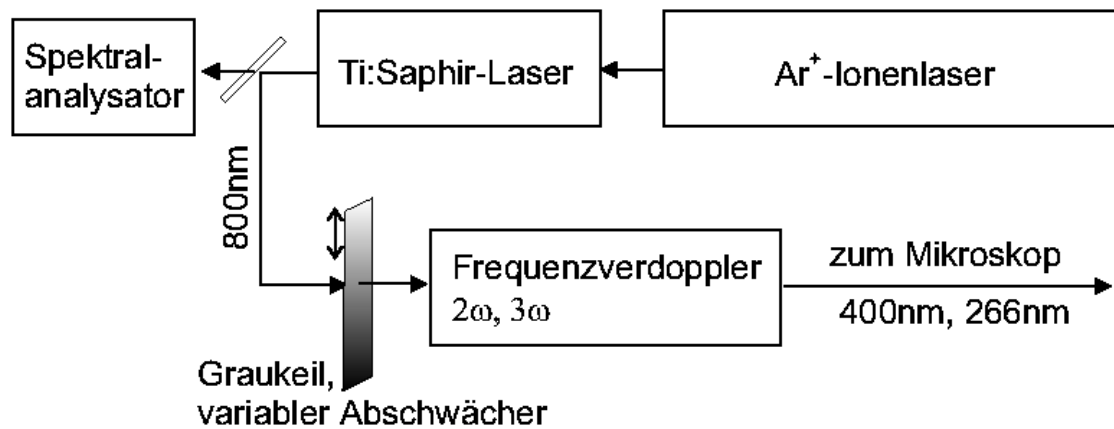


Abbildung 5.2: Schema des Lasersystems

Quarzglasscheibe auf die Pulslänge des Lasers als Beispiel für den Einfluß von optischen Komponenten auf die Pulsform. Aufgrund der genannten Energieunschärfe ergibt sich eine Bandbreite der Wellenlänge von etwa 60nm bei 10fs Pulslänge. Durch die Dispersion des optischen Materials und die damit verbundene frequenzabhängige Lichtgeschwindigkeit führt die Frequenzbandbreite zu einer zeitlichen Aufweitung des Pulses. Das rechte Teilbild zeigt die Dispersion von Quarzglas nach [130].

Der optische Weg vom BBO-Kristall zur Probe im Mikroskop betrug ca. 5m. Trotz dieses langen Weges waren auf der Probe keine Schwankungen in der Position des Laserstrahls festzustellen. Diese Strahlstabilität wird durch einen pneumatisch gefederten Tisch gewährleistet, auf dem das Lasersystem aufgebaut ist. Für die dritte Harmonische ist eine Phasen Anpassung der Grundfrequenz mit der zweiten Harmonischen erforderlich, was durch zusätzliche optische Komponenten in der Frequenzverdopplereinheit erreicht wird.

Vor dem BBO-Kristall ist ein Graukeil im Strahlengang angebracht. Mit diesem läßt sich die auf den BBO-Kristall auftreffende Leistung regulieren. Die volle Leistung des Ti:Saphir-Lasers würde zu einer Zerstörung des BBO-Kristalls führen. Außerdem läßt sich über den Graukeil die Leistung des frequenzvervielfachten Lichts einstellen, was für Messungen der Leistungsabhängigkeit der Photoemission benutzt wurde.

Der Polarisationsvektor wurde mit Hilfe eines Retarders (Fresnel-Rhombus) in der Lichteinfallsebene rotiert. Dieser war etwa 30cm vor dem Vakuumfenster der PEEM-Kammer angebracht. Der Retarder (Fa. Gebr. Halle, Berlin) ist für einen

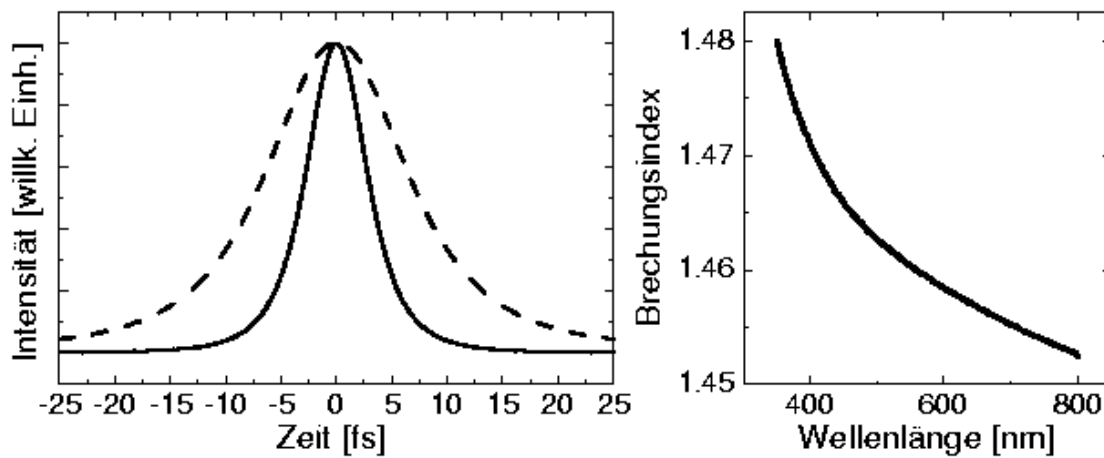


Abbildung 5.3: Linke Seite: Effekt einer 1cm dicken Quarzglasscheibe auf die Pulslänge des Lasers.

Die durchgezogene Kurve zeigt die Intensität eines 10fs langen Pulses mit 400nm Wellenlänge in Abhängigkeit von der Zeit. Die gestrichelte Kurve zeigt den Puls nach Durchgang durch die Quarzscheibe. Auf der rechten Seite ist die Dispersion von Quarzglas nach [130] gezeigt.

Wellenlängenbereich von 380-250nm spezifiziert. Damit war die Benutzung des Retarders sowohl für die zweite (400nm) als auch die dritte Harmonische (266nm) möglich. Ein Polarisator wurde benutzt, um die Abhängigkeit der Intensität der Photoemission von der Laserleistung zu messen. Hierzu wurde der Polarisator zwischen Retarder und Mikroskopkammer aufgestellt. Der Polarisator legt die Polarisationsrichtung des auf die Probe auftreffenden Lichts fest. Der Polarisationsvektor des Lasers wurde dann mit dem Retarder verdreht, um die Transmission durch den Polarisator einzustellen.

5.2 Abbildung des Exponenten nichtlinearer Effekte, 'Power-Mapping'

Die Ordnung des nichtlinearen Effektes, also der Exponent in der Abhängigkeit des lokalen Photostroms läßt sich mit dem im Folgenden beschriebenen Verfahren sichtbar machen.

Sowohl im Falle von linearer Ein-Photonen Photoemission als auch bei einem

festen, z.B. quadratischen Zusammenhang des Photostroms von der Laserleistung nimmt die Asymmetrie (vgl. Gl. 2.3) zwischen Bildern, die bei verschiedenen Lichtintensitäten aufgenommen wurden, einen konstanten Wert an. Dieser spiegelt das Verhältnis der Lichtintensitäten wider. Der Effekt kommt dadurch zustande, daß sich der relative Helligkeitsunterschied $\Delta I/I$ bei verschiedenen Lichtintensitäten nicht ändert. Das bedeutet, daß ein Asymmetriebild oder ein Verhältnis zweier solcher Bilder keinen Kontrast mehr zeigt, sondern einen gleichförmigen Helligkeitswert annimmt.

Der Photostrom $J(P)$ als Funktion der Laserleistung P läßt sich allgemein durch eine Reihe der Form

$$J(P) = \sum_n \alpha_n(x, y) P^n. \quad (5.1)$$

ausdrücken. Der Exponent n in den Gliedern dieser Reihe kennzeichnet dabei die Ordnung des Photoemissionsprozesses. Im Störungslimit gibt n die Anzahl der im Photoemissionsprozeß absorbierten Photonen an. Die Koeffizienten $\alpha_n(x, y)$ sind materialspezifische und damit im Falle heterogener Probenoberflächen lateral variierende Konstanten. Der niedrigste in Gl. 5.1 vorkommende Index n wird dabei durch die lokale Photoemissionsschwelle bestimmt. Dieser minimale Index, bzw. die niedrigste vorliegende Ordnung in der Photoemission wird im Störungslimit durch die minimale Anzahl absorbiertes Photonen bestimmt, die notwendig ist, um die Photoemissionsschwelle zu überschreiten. Im Allgemeinen wird der Photoemissionsprozeß von dieser niedrigsten Ordnung bestimmt, während weitere Beiträge mit steigender Ordnung schwächer werden.

Nimmt man vereinfachend an, daß der Photoemissionsprozeß nur von einer Ordnung bestimmt wird, daß also in Gl. 5.1 nur ein Term auftritt, so gilt für die lokale Bildhelligkeit I

$$I(P, x, y) = \alpha(x, y) P^n \quad (5.2)$$

und für das Verhältnis der Intensitäten in einem bestimmten Pixel zweier Bilder, die mit unterschiedlichen Laserleistungen aufgenommen wurden

$$I_1/I_2 = P_1^n/P_2^n. \quad (5.3)$$

Die Größe des Verhältnisses solcher Bilder ist also von materialspezifischen Eigenschaften, welche in der Konstante α zusammengefaßt sind, unabhängig.

Abb. 5.4(a) zeigt die simulierte Bildhelligkeit als Funktion der Laserleistung für Photoemissionsprozesse verschiedener Ordnung zwischen $n = 1$ und $n = 3$. In spektroskopischen Untersuchungen wird zur Analyse der zugrundeliegenden Photoemissionsprozesse meist eine doppellogarithmische Darstellung des Photostroms

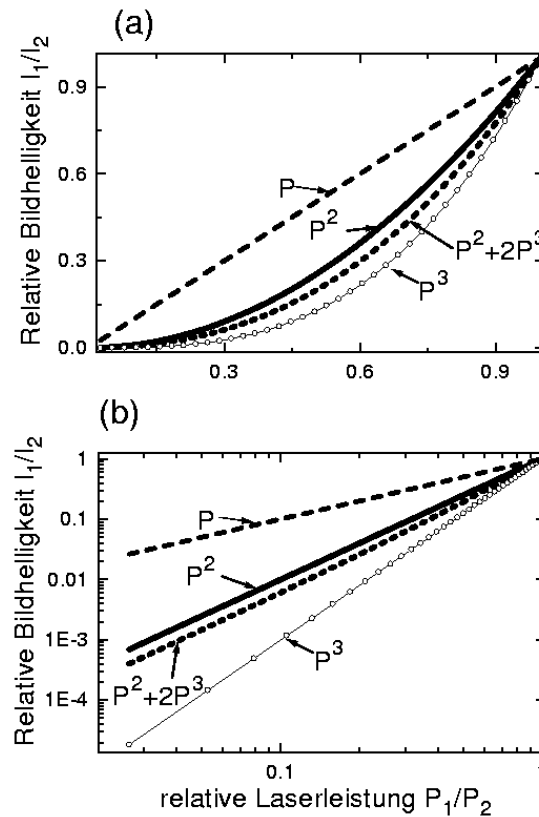


Abbildung 5.4: Bildhelligkeit in einem Verhältnisbild für verschiedene (lineare, quadratische und kubische) Abhängigkeiten des Photostroms von der Laserleistung. (a): Mit linearer Achseneinteilung. (b): Als doppellogarithmischer Plot.

als Funktion der Laserleistung bevorzugt [131, 79, 132]. Eine solche doppellogarithmische Darstellung von Abb. 5.4(a) ist im Teilbild (b) gezeigt.

Für die nachfolgenden Bilder wurden nicht einfache Verhältnisse, sondern logarithmierte Verhältnisse berechnet. D. h. für die Intensitätswerte eines solchen Bildes wurde pixelweise

$$V(P_1, P_2) = \ln \frac{I(P_1)}{I(P_2)} = n * \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \quad (5.4)$$

errechnet. Variationen im Helligkeitswert dieses logarithmierten Verhältnisses sind also bis auf den konstanten Vorfaktor $\log(P_1/P_2)$ nur noch durch eine Änderung des Exponenten in der Intensitätsabhängigkeit des Photostroms bestimmt. Deshalb

bezeichnen wir solche Bilder als 'Power-Map'. Der Grauwert in einer Power-Map ist proportional der Steigung in einem doppellogarithmischen Plot, wie er in Abb. 5.4(b) gezeigt ist. Zur Umrechnung in ein Bildformat sind jedoch die aus Gl. 5.4 entstehenden Werte nicht geeignet, da sie in der Regel zu klein sind, um sie in hinreichend abgestufte Grauwerte in der Power-Map umzusetzen. Die Werte müssen daher skaliert werden. Für die Umrechnung in ein darstellbares Bildformat (16-Bit TIFF) wurde daher anstelle von Gl. 5.4 die Beziehung

$$V(P_1, P_2) = \text{int} \left[10000 * \left(2 + \ln \left(\frac{I(P_1)}{I(P_2)} \right) \right) \right] \quad (5.5)$$

verwendet. Zu Gl. 5.4 wurde also der konstante Wert 2 addiert und das Ergebnis mit einem Faktor 10000 skaliert. Mit dem *int*-Operator werden dann die Werte in darstellbare ganze Zahlen konvertiert. Mit der Addition der Konstanten wird sichergestellt, daß auch negative Ergebnisse aus Gl. 5.4 darstellbar bleiben. Negative Werte können auftreten, wenn die benutzten Laserleistungen fast gleich groß sind und die Streuung der Grauwerte größer als die Helligkeitsdifferenz der Einzelbilder ist.

Abb. 5.5 zeigt einen Vergleich zwischen Bildern, die in den Bereichen linearer und nichtlinearer Photoemission aufgenommen wurden. Die untere Reihe zeigt Bilder, die vom Probenhalter (Tantal-Blech) mit 400nm Laserlicht aufgenommen wurden. Die obere Reihe zeigt eine strukturierte Gold-Cesium Schicht, beleuchtet mit weicher Röntgenstrahlung mit einer Photonenenergie von 100eV. Die jeweils rechten Bilder zeigen das logarithmierte Verhältnis zweier mit unterschiedlicher Lichtintensität aufgenommenen Bilder. Bei der Photoemission mit Röntgenstrahlung handelt es sich um reine Ein-Photonen Photoemission. Die vergleichsweise niedrigen Photonenflüsse und die hohe Photonenenergie schließen Prozesse höherer Ordnung aus. Wie zu erwarten verschwindet in der 'Power-Map' der im Einzelbild recht kräftige Kontrast und es resultiert der zu $n = 1$ korrespondierende Grauwert. Anders im mit dem Laser aufgenommen Bild (untere Reihe). Hier zeigt die 'Power-Map' deutliche Intensitätsvariationen, in denen auch die Topographie des Einzelbildes wiedererkannt werden kann. Insbesondere die Korrugationen treten in der 'Power-Map' hell hervor. Der Exponent variiert lokal von 0 bis 3. Da die Photonenenergie von $h\nu = 3.1\text{eV}$ unterhalb der Austrittsarbeitsschwelle von $\Phi \approx 4.5\text{eV}$ liegt, tritt in Bereichen verschwindender Photoemission der Wert $n = 0$ auf.

Abb. 5.6 zeigt PEEM-Aufnahmen und einen doppellogarithmischen Plot der Bildhelligkeit als Funktion der Laserleistung. Die Bilder wurden an Permalloy-Strukturen auf einem Si-Substrat aufgenommen. Die Strukturen wurden photolithographisch aus einer homogenen Permalloy-Schicht herausgeätzt. Die Quadrate haben

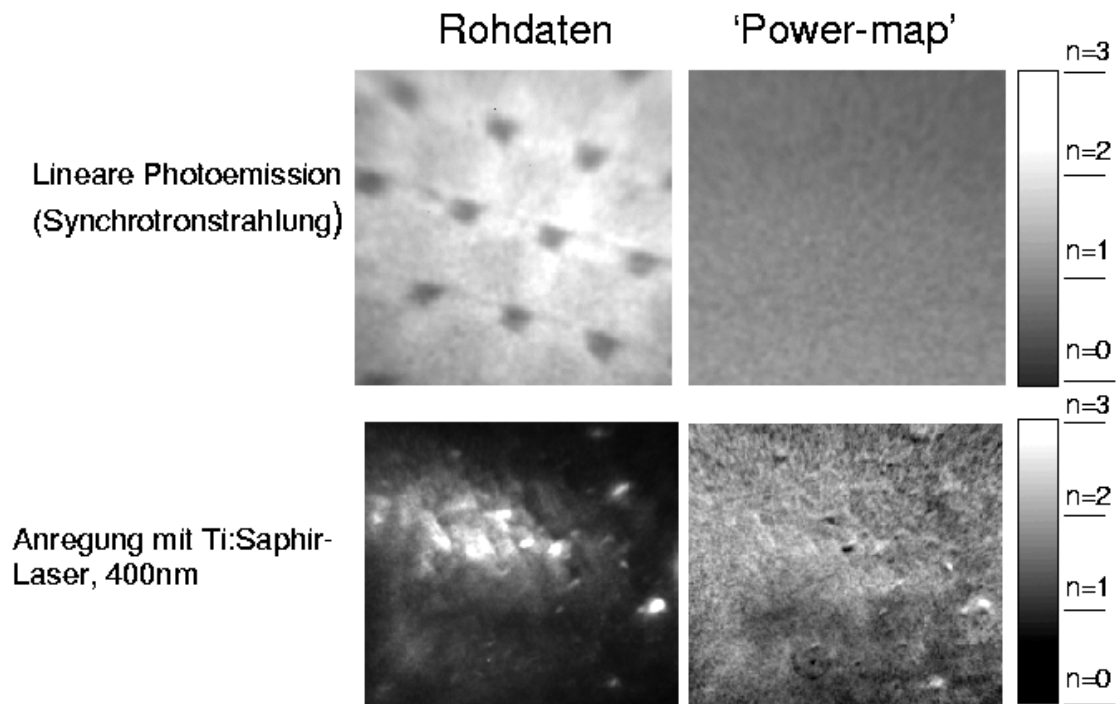


Abbildung 5.5: Beispiele für die Abbildung des Exponenten der Intensitätsabhängigkeit der Photoemission.

Obere Reihe: Rohbild und Abbildung des Exponenten für normale Ein-Photonen Photoemission ($h\nu \approx 100\text{eV}$).

Untere Reihe: Rohbild und Abbildung des Exponenten eines Tantal-Probenhalters, aufgenommen mit gepulstem 400nm Laserlicht ($h\nu = 3.1\text{eV}$).

eine Kantenlänge von $20\mu\text{m}$. Die Periode beträgt $25\mu\text{m}$. Die gesamte Probe ist mit einer etwa 4nm dicken Goldschicht abgedeckt. In der Power-Map (Teilbild (b)) erscheinen die Permalloy-Strukturen im Gegensatz zum mit Laserlicht aufgenommenen Einzelbild (Teilbild (a)) heller als das Substrat. Dies deutet darauf hin, daß auf den Permalloy-Strukturen ein höherer Anteil von Mehrphotonenprozessen stattfindet. Dies ist auch in dem doppellogarithmischen Plot (Teilbild (d)) zu erkennen. Die Ausgleichsgerade der auf den Permalloy-Strukturen gemessenen Werte weist verglichen mit den auf dem Substrat gemessenen Werten eine etwas höhere Steigung auf. Die Unterschiede sind jedoch gering. Der Unterschied der Steigungen beträgt $\Delta n = 0.2 \pm 0.02$, wobei die Steigung selbst bei $n \approx 2$ liegt. Hierbei muß jedoch

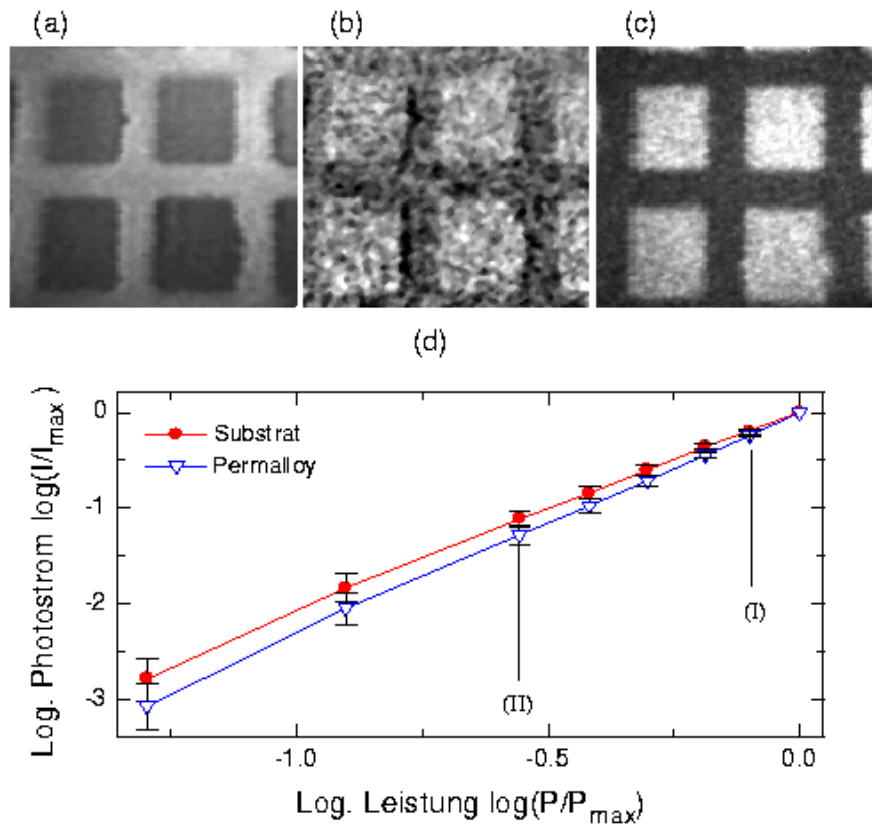


Abbildung 5.6: Power-Map einer Permalloy-Struktur (Rechtecke) auf einem Si-Substrat. Die Probe ist mit einer 2nm dicken Goldschicht bedeckt. Gesichtsfeld $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$.

(a): PEEM-Aufnahme mit gepulstem Laserlicht (400nm Wellenlänge).

(b): Power-Map dieses Bereichs.

(c): Derselbe Bereich, aufgenommen mit UV-Lampe (253nm Wellenlänge).

(d): Doppellogarithmischer Plot der Bildhelligkeit als Funktion der Laserleistung. Die Bildhelligkeiten sind auf den Maximalwert normiert. Die maximale Laserleistung betrug ca. $1\text{MW}/\text{cm}^{-2}$. Die Power-Map wurde aus zwei Bildern erzeugt, die bei den mit (I) bzw. (II) gekennzeichneten Leistungen aufgenommen wurden.

betont werden, daß eine absolute Bestimmung des Exponenten n mit einem großen Fehler behaftet ist. Es zeigte sich, daß bei der Bestimmung der Laserleistung mit einer Photodiode systematische Fehler auftreten. Die Messung mit der Photodiode ergibt zu große Anstiege des Photostroms mit der Laserleistung, was wahrscheinlich auf Sättigungseffekte in der Diode zurückzuführen ist. Die Sättigung führt zu einem zu kleinen Meßwert für die Laserleistung bei hohe Lichtintensitäten und somit zu einem zu großen Anstieg. Dies wurde offensichtlich durch einen Vergleich zu Messungen mit kombiniertem Polarisator und Retarder (Meßverfahren: siehe Kap. 5.1). Jedoch kann die systematische Abweichung der Meßwerte nicht eindeutig bestimmt werden und die absoluten Meßwerte für den Exponenten n sind sehr ungenau. Dies gilt jedoch nicht für die Differenzen Δn .

Die Überlagerung von Prozessen verschiedener Ordnung führt wie in diesem Beispiel zum Auftreten von scheinbar nicht ganzzahligen Exponenten. Daher ist bei Koexistenz von Prozessen unterschiedlich hoher Ordnung das Ergebnis abhängig von der Laserleistung, da in diesem Falle die Prozesse unterschiedlich stark zum Photoemissionsprozeß beitragen. Genauer gesagt erhält man bedingt durch die Nichtlinearität der Photoemission einen wachsenden Beitrag von Prozessen höherer Ordnung bei steigender Laserleistung. Solch eine Überlagerung führt dementsprechend zu einer von der Laserleistung abhängigen Steigung in der doppellogarithmischen Darstellung des Photostroms als Funktion der Laserleistung. Dies führt dazu, daß die Meßwerte in der doppellogarithmischen Darstellung nicht mehr linear korreliert sind, wie es zum Beispiel bei reiner Zwei-Photonen Photoemission der Fall ist. Eine Abweichung von einer linearen Steigung in der doppellogarithmischen Darstellung wird unter anderem auch durch Raumladungseffekte verursacht. Durch das Feld der sich vor der Probe aufbauende Raumladung bei sehr intensiven Laserpulsen wird die Elektronenemission teilweise unterdrückt, was sich in einem Abflachen der Steigung der Kurve bei wachsender Laserleistung äußert. Dabei kann es sogar zur Abnahme der Photoelektronen-Ausbeute bei wachsender Laserleistung kommen [133, 134]. Diese Effekte werden allerdings erst bei Ausbeuten in der Größenordnung von 10^8 Photoelektronen/Puls wirksam und spielen daher bei den hier gezeigten Beobachtungen keine Rolle. Weitere Phänomene, welche einen einfachen Zusammenhang zwischen Laserleistung und Photoelektronen-Yield komplizieren, sind Sättigungseffekte und die bereits in Kap. 3.2 angesprochene AC-Stark-Verschiebung.

5.3 Abbildung von 'Hot Spots'

Alle untersuchten Proben zeigten im 400nm Laserlicht eine auffällige Gemeinsamkeit. Während glatte Probenflächen ein Maximum der Photoemissionsintensität unter p-Polarisation zeigen, sind einzelne kleine Flecken auszumachen, die eine stark erhöhte Intensität bei s-Polarisation aufweisen. Die unter s-Polarisation emittierte Intensität erreicht dabei ein Mehrfaches der Intensität von ebenen Flächen unter Beleuchtung mit p-polarisiertem Licht. Aufgrund dieser extrem hohen Photoemissionsintensität und in Anlehnung an die Bezeichnung in der angelsächsischen Literatur werden diese Probenstellen im folgenden als '*Hot Spots*' bezeichnet.

Abb. 5.7 zeigt ein Beispiel für die Polarisationsabhängigkeit solcher Probenstellen. Die hier gezeigten Bilder wurden an der bereits in Kap. 5.2 diskutierten Permalloy-Probe aufgenommen. Bei Beleuchtung mit Laserlicht zeigen sich auf einigen Probenbereichen helle Punkte auf den Quadraten und an deren Kanten.

Der untere Teil in Abb. 5.7 zeigt die Polarisationsabhängigkeit sowohl von diesen 'Hot Spots', als auch von benachbarten ebenen Probenstellen. Die Photoemissionsintensität wurde gegen die Orientierung des Polarisationsvektors des einfallenden Laserlichts aufgetragen. Die Ordinate gibt dabei den Winkel des Polarisationsvektors relativ zur Lichteinfallsebene an. 0° und 180° bezeichnen also Orientierungen mit p-Polarisation. Die auf den Permalloy-Strukturen beobachteten Spots zeichneten sich im Vergleich zu anderen Proben durch die intensivste Photoemission aus.

Es kann angenommen werden, daß diese Punkte keine gut definierte Oberflächennormale und keine wohldefinierte kristalline Ordnung aufweisen. Trotzdem zeigt sich eine starke Polarisationsabhängigkeit. Die Ursache für das Auftreten von 'Hot Spots' und die an diesen Stellen beobachtete Polarisationsabhängigkeit der Photoemission ist die in Kapitel 3.5 und 3.6 diskutierte lokale Feldverstärkung. Auf den Zusammenhang des Auftretens von 'Hot Spots' mit den optischen Konstanten der Probenoberfläche wird weiter in Kap. 5.5 eingegangen.

5.4 Nichtlineare Effekte an Pb/SiO₂/Si(100)

Abb. 5.8 zeigt PEEM-Bilder eines Bleifilms auf einem Silizium-Substrat. Die Bilder entstanden mit unterschiedlicher Polarisation, wie in den Beschriftungen vermerkt ist. In den Bildern ist ein Kratzer zu erkennen, welcher kurz vor dem Präparieren in das Silizium-Substrat geritzt wurde. Der Film wurde durch Aufdampfen durch eine Maske hergestellt, das Substrat war auf Raumtemperatur.

Die obere Reihe in Abb. 5.8 zeigt Bilder des frisch aufgedampften Films. Die

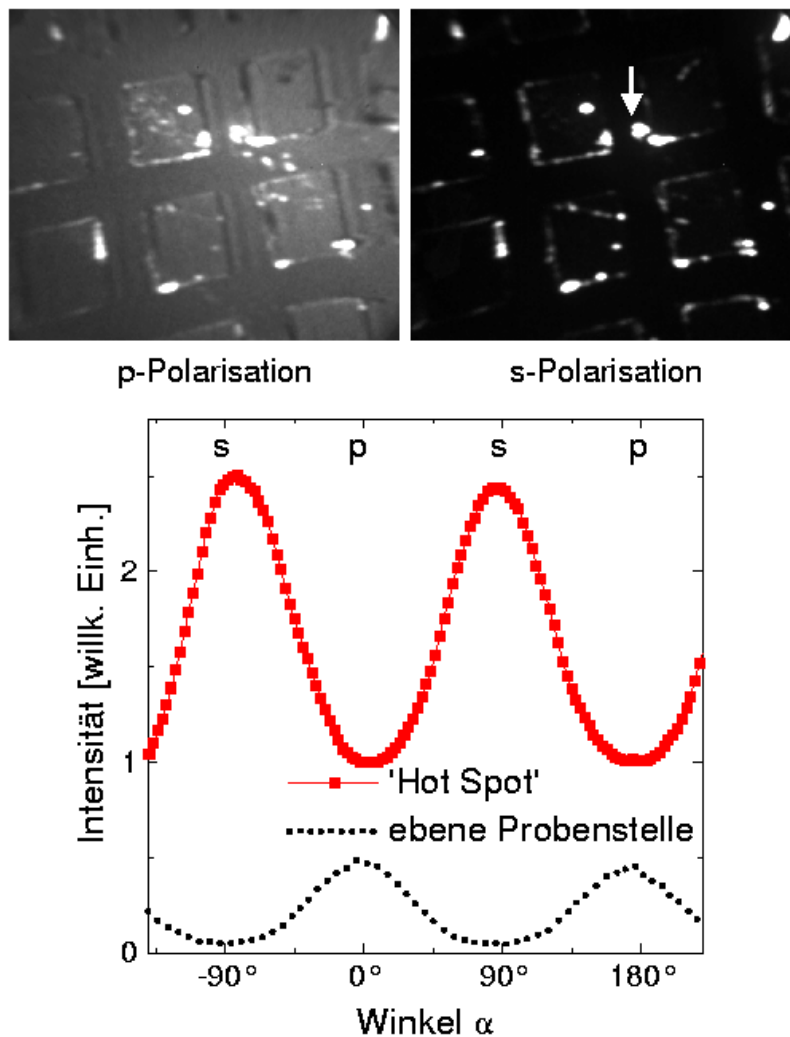


Abbildung 5.7: Polarisationsabhängigkeit von sogenannten 'Hot Spots'.

Oberer Teil: Bilder einer Struktur von Permalloy-Quadraten auf Silizium (darauf 2nm Gold-Deckschicht), aufgenommen mit s- und p-polarisiertem Licht.

Unterer Teil: Abhängigkeit der Photoemissionsintensität von der Orientierung des Polarisationsvektors des einfallenden Lichts. Der Winkel α ist auf die Lichteinfallsebene bezogen.

Die obere Kurve zeigt die Bildhelligkeit eines 'Hot Spots'. Die zugehörige Photoemissionsintensität von 'Hot Spots' (helle Flecken in beiden Bildern) zeigt ein umgekehrtes Polarisationsverhalten verglichen mit angrenzenden homogenen Bereichen (z.B. den Quadraten, siehe untere Kurve).

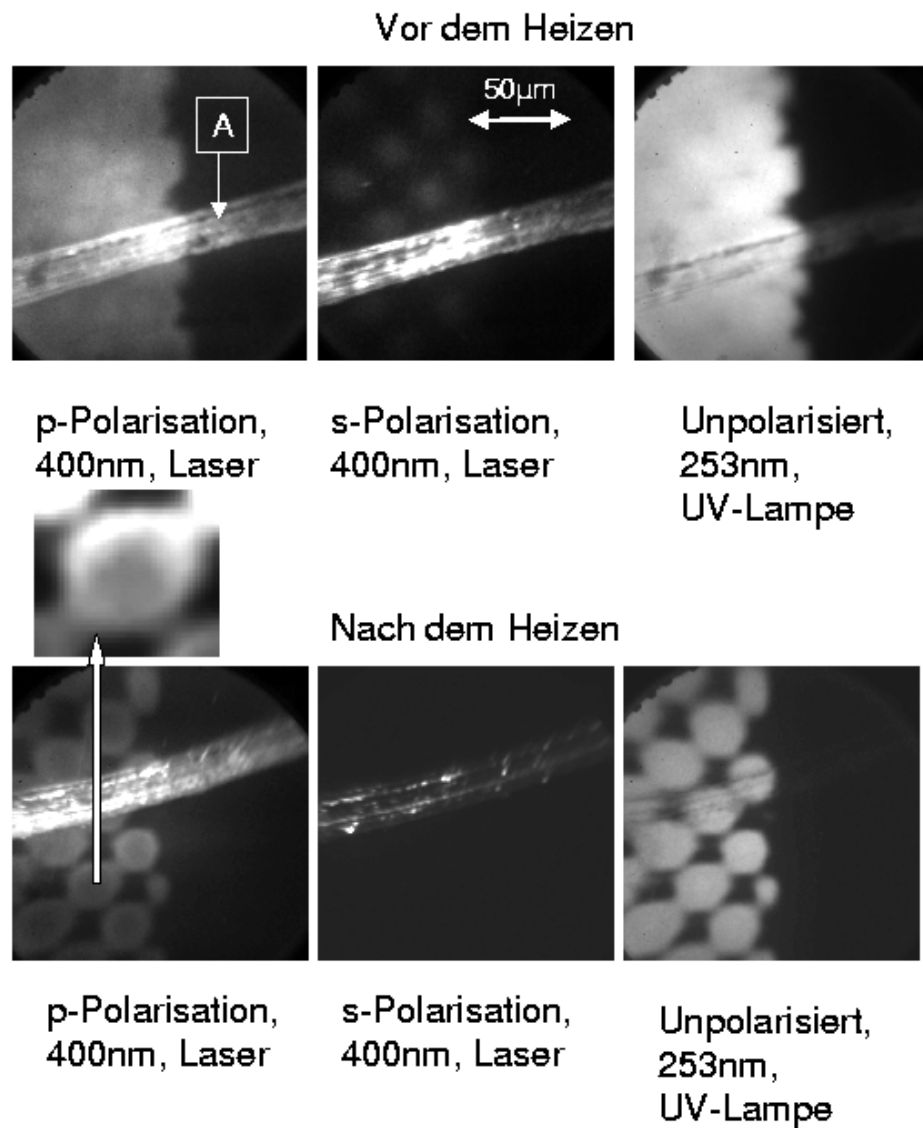


Abbildung 5.8: Untersuchung eines strukturierten Bleifilms auf Silizium.

Obere Reihe: Bilder des Pb-Films vor dem Heizen.

Untere Reihe: Dieselbe Probenstelle nach dem Heizen. Das kleine Teilbild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des mit p-Polarisation aufgenommenen Bildes.

Die linken und mittleren Bilder wurden mit p- und s-polarisierter Laserstrahlung vom 400nm Wellenlänge aufgenommen. Die rechten Bilder wurden mit dem Licht einer UV-Lampe aufgenommen (253nm Wellenlänge). Der Photonenfluß ist dabei so klein, daß nichtlineare Effekte ausgeschlossen werden können.

Strukturierung des Films durch die Maske ist nur undeutlich zu erkennen. Die quadratischen Strukturen sind ineinander verlaufen. Dies ist durch einen Abstand der Maske zum Substrat von etwa 0.25mm verursacht. Durch die Divergenz des Strahls aus dem Pb-Verdampfer bildet sich an den Rändern der Strukturen ein Halbschatten. Außerdem läßt sich schon bei Raumtemperatur Diffusion von Pb entlang des Kratzers feststellen. Die auf dem Kratzer im Bereich 'A' sichtbare Photoemissionsintensität entsteht durch eine Pb-Bedeckung. In größerer Entfernung vom Pb-Film außerhalb des in den Bildern in Abb. 5.8 gezeigten Bereiches erscheint das Si-Substrat auch im Bereich des Kratzers vollkommen dunkel.

Im Vergleich zu den UV-Bildern (rechts) treten die aufgerauhten Stellen in den mit 400nm Wellenlänge aufgenommenen Bildern sehr viel deutlicher hervor. In den mit der UV-Lampe gemachten Aufnahmen ist der Kratzer nur schwach zu erkennen. Ähnliche Beobachtungen wurden in einem Experiment ohne Ortsauflösung auch an Ag-Nanopartikeln von Ertel et. al. gemacht [135]. Während sich bei Beleuchtung mit 400nm-Licht die Photoemission an den Partikeln im Vergleich zum Substrat um einen Faktor 2000 verstärkt, wurde bei Beleuchtung mit der 3. Harmonischen ($h\nu = 266nm$) des Ti:Saphir Lasers keine Verstärkung mehr festgestellt und kein Anteil von 2PPE mehr beobachtet [135].

Die nahezu kreisförmig abgerundeten, ursprünglich quadratischen Strukturen im Bild, welches mit p-Polarisation nach dem Heizen aufgenommen wurde (unten links), zeigen einen hellen Rand (siehe kleines Teilbild). Dieser Rand weist eine etwas stärkere Polarisationsabhängigkeit als der innere Teil der Quadrate auf. Die Polarisationsabhängigkeit dieser Probenbereiche ist in Abb. 5.9 gezeigt. Der obere Teil zeigt die Photoemissionsintensität vom Rand und vom Zentrum der Pb-Strukturen aufgetragen gegen den Winkel des elektrischen Feldvektors zur Lichteinfallsebene. Bei *linearer Photoemission* an der Oberfläche eines isotropen Mediums hat die Polarisationsabhängigkeit die Form

$$I(\alpha) = I_u + I_0 \cos^2(\alpha), \quad (5.6)$$

die sich aus dem Reflexions- bzw. Absorptionskoeffizient ergibt. α stellt hierbei den Winkel des elektrischen Feldvektors zur Lichteinfallsebene dar. Liegt eine *quadratische Abhängigkeit des Photostroms von der Lichtintensität* vor, wie im Falle der 2PPE, so ändert sich diese Beziehung zu (vgl. Kap. 3.4)

$$I(\alpha) = I_u + I_0 \cos^4(\alpha). \quad (5.7)$$

Der untere Teil in Abb. 5.9 zeigt Anpassungen dieser beiden Funktionen an die Meßwerte, wobei die auf dem Rand der Pb-Strukturen gemessenen Werte zugrundegelegt wurden. Wie in Abb. 5.9 zu erkennen ist, paßt sich die $\cos^4\alpha$ -Abhängigkeit

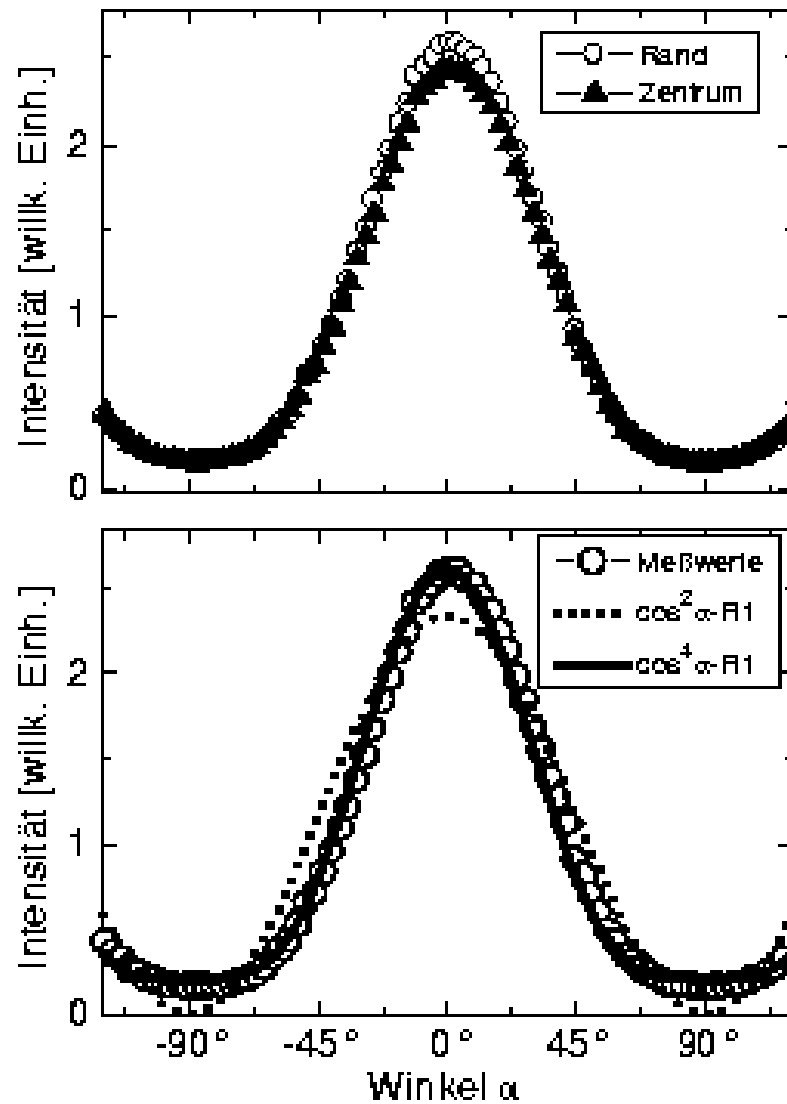


Abbildung 5.9: Polarisationsabhängigkeit der lokalen Photoemissionsintensität an Blei auf Silizium.

Oberer Teil: Vergleich der Polarisationsabhängigkeit des Randes und Zentrums der Pb-Strukturen (vgl. Abb. 5.8, untere Reihe).

Unterer Teil: Anpassung einer $\cos^2 \alpha$ und einer $\cos^4 \alpha$ -Funktion an die gemessene Polarisationsabhängigkeit des Photostroms. Die Meßwerte wurden auf dem Rand der Pb-Quadrate aufgenommen.

deutlich besser an die Meßwerte an. Dies zeigt, daß die Photoemission nichtlinear ist und überwiegend Zwei-Photonen Prozesse an der Photoemission beteiligt sind. Auffallend ist auch der große Intensitätsunterschied zwischen s- und p-Polarisation. Diese große Intensitätsdifferenz wurde an allen glatten Probenoberflächen beobachtet. Unter der Annahme, daß der Photostrom proportional dem Quadrat der nicht reflektierten Lichtintensität ist, ergibt sich als Ansatz für das Verhältnis der nicht-linearen Photoströme:

$$\frac{I_p}{I_s} = \left(\frac{1 - R_p(\alpha)}{1 - R_s(\alpha)} \right)^2 \quad (5.8)$$

Die Funktionen $R_p(\alpha)$ und $R_s(\alpha)$ sind die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten (Reflektivitäten):

$$R_p(\alpha) = \left| \frac{m^2 \cos(\alpha) - \sqrt{m^2 - \sin^2(\alpha)}}{m^2 \cos(\alpha) + \sqrt{m^2 - \sin^2(\alpha)}} \right|^2 \quad (5.9)$$

$$R_s(\alpha) = \left| \frac{\sqrt{m^2 - \sin^2(\alpha)} - \cos^2(\alpha)}{m^2 - 1} \right|^2 \quad (5.10)$$

Mit m ist der komplexe Brechungsindex bezeichnet.

Die gemessenen und mit Hilfe von Gl. 5.8 berechneten Werte für das Verhältnis I_p/I_s sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Probe	I_{max}/I_{min} , berechnet	I_{max}/I_{min} , gemessen
Pb	13.7	39 ± 10 (Rand); 27 ± 10 (Mitte)
Si	9.9	18 ± 5

Mit einem Brechungsindex von Blei von $m = 1.63 + 3.72i$ bei 404nm Lichtwellenlänge [136] ergibt sich aus Gl. 5.8 bei einem Einfallswinkel von 65° ein Verhältnis von $I_p/I_s = 13.7$. Die gemessenen Werte liegen jedoch mit $I_p/I_s = 39 \pm 10$ auf dem Rand, bzw. $I_p/I_s = 27 \pm 10$ in der Mitte der Quadrate deutlich darüber. Auch das Intensitätsverhältnis auf dem Si-Substrat von 18 ± 5 ist mehr als doppelt so groß wie der theoretische Wert von 9.9. Die Abweichung zwischen den Meßwerten und dem einfachen Modell ist zum Teil dadurch zu erklären, daß bei einer Dipolanregung bei s-Polarisation Elektronen vorzugsweise entlang des \vec{E} -Vektors, d.h. in die Richtung parallel zur Oberfläche emittiert werden [137] und so den Festkörper nicht verlassen können (Brechung an der Potentialbarriere der Oberfläche). Zum anderen könnte eine Beteiligung von Bildladungszuständen verantwortlich sein, die sich aufgrund der Symmetrie nicht mit s-polarisiertem Licht ionisieren lassen.

Nach dem Heizen der Probe wurde auch auf dem glatten Si-Bereich, der vorher nicht von Pb bedeckt war, die Bildung von Pb-Inseln beobachtet. Im Bereich der

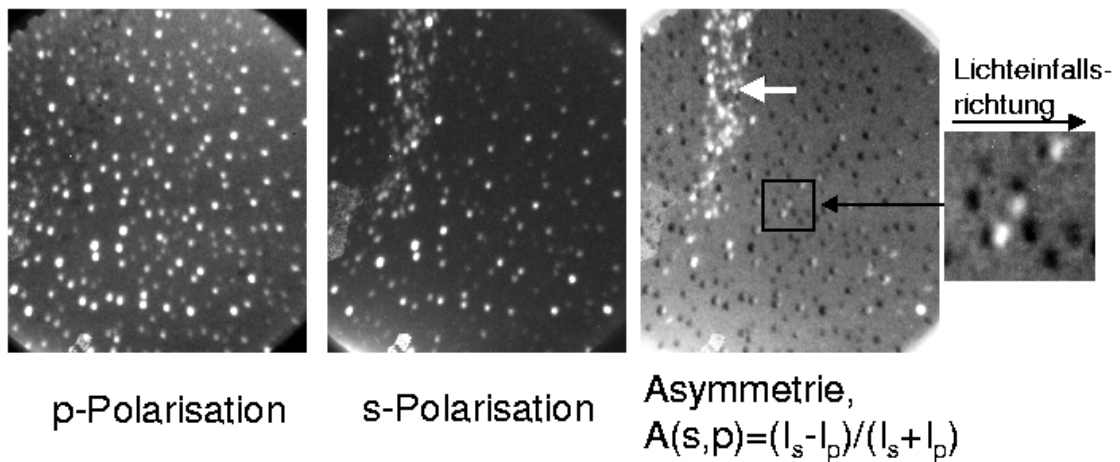


Abbildung 5.10: Pb-Inseln auf Si, aufgenommen mit verschiedenen Polarisationen des Lasers. Das Gesichtsfeld ist $50\mu m \times 50\mu m$. Das rechte Bild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus der Asymmetrie zwischen den beiden mit s- und p-Polarisation aufgenommenen Bildern.

Inseln erscheint das glatte Si-Substrat etwas aufgehellt. Dies entsteht offensichtlich durch eine zusätzliche dünne Pb-Bedeckung, möglicherweise eine Monolage im Sinne des Stranski-Krastanov Wachstums.

Abb. 5.10 zeigt Bilder einer solchen Region, die mit s- und p-Polarisation aufgenommen wurden. Das rechte Bild zeigt die Asymmetrie zwischen den beiden Polarisationen. Die Asymmetrie wurde so berechnet, daß Stellen, die bei s-Polarisation stärker emittieren, im Asymmetriebild hell erscheinen ($A(s,p) = [I_s - I_p] / [I_s + I_p]$). Anhand des Bildes ist zu erkennen, daß Pb-Inseln, die bei s-Polarisation heller erscheinen, hauptsächlich auf einem Kratzer in der linken oberen Bildhälfte zu finden sind (siehe Pfeil im Asymmetriebild). Dies läßt sich mit einer unterschiedlichen Form der Bleinseln erklären. Wie in Kap. 3.6 ausgeführt wurde, hängt die lokale Feldverstärkung an solchen Inseln stark von der Form und Größe der Inseln ab. Eine Verstärkung bei s-Polarisation erhält man für abgeflachte, prolate Inseln. Offensichtlich sind also die Inseln auf dem Kratzer abgeflachter, während man auf dem glatten Si-Substrat rundere Formen findet. Dies kann mit der unterschiedlichen Oberflächenspannung auf dem freigelegten Si-Substrat im Kratzer und der Oxidschicht auf den glatten Probenstellen zusammenhängen. Außerdem ergeben sich flachere Formen der Pb-Inseln, wenn Vertiefungen im Kratzer aufgefüllt werden. In Abb. 5.11 ist

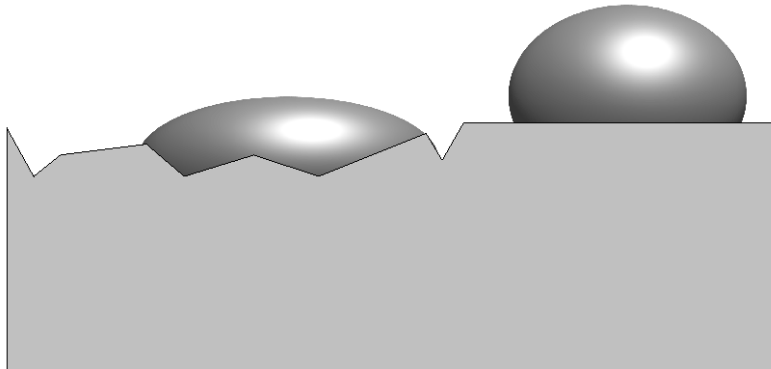


Abbildung 5.11: Schematische Ansicht (idealisiert) der Formen der Pb-Inseln auf dem Kratzer (links) und auf dem glatten Substrat (rechts).

schematisch dargestellt, wie die Pb-Inseln auf dem Kratzer (links) und auf dem glatten Substrat aussehen. Eine Analyse der Partikelgröße zeigt für die 'Hot Spots' eine ziemlich einheitliche Größenverteilung um $400\text{nm} \pm 50\text{nm}$. Bei diesem Wert muß jedoch beachtet werden, daß die wahre Partikelgröße bedingt durch die Feldverzerrung an solchen Stellen mit dem PEEM nicht richtig gemessen werden kann. Je nach Fokussierung ergeben sich zu kleine oder zu große Objektdurchmesser im Bild [138].

Auf der rechten Seite in Abb. 5.10 ist ein vergrößerter Ausschnitt des Asymmetriebildes gezeigt. Es fällt auf, daß die Maxima der Photoemission in Lichteinfallrichtung für s- und p-polarisiertes Licht bei einigen Inseln gegeneinander verschoben sind. Durch die Asymmetriebildung entsteht dadurch ein Effekt, der einem scheinbaren Schattenwurf ähnelt. Die Verschiebung der Maxima beträgt bis zu ca. 200nm, wobei das Maximum der Photoemission für p-polarisiertes Licht im Vergleich zu s-polarisiertem Licht entgegen der Lichteinfallrichtung versetzt ist. Dieser Effekt entsteht durch die Größen- Material- und Formabhängigkeit der lokalen Feldstärke auf den Partikeln [139]. So ist die lokale Feldstärke bei Anregung der Plasmonresonanz mit $l = 1$ in einem idealen Metall gleichmäßig über die Oberfläche eines kugelförmigen Partikels verteilt, während sich die maximale Feldstärke speziell bei absorbierenden Medien wie Pb bei 400nm außerhalb der Plasmonresonanz auf der Lichtseite des Partikels befindet. Die räumliche Verschiebung der Emissionsmaxima tritt insbesondere bei den Partikeln auf, die starke Emission bei s-Polarisation zeigen. Durch die resonanzartige Anregung bei s-Polarisation entlang des Apex der abgeflachten Inseln ist die maximale Feldstärke räumlich mehr in der Mitte des Partikels konzentriert, während sie bei p-Polarisation auf der Lichtseite (im Bild links) liegt.

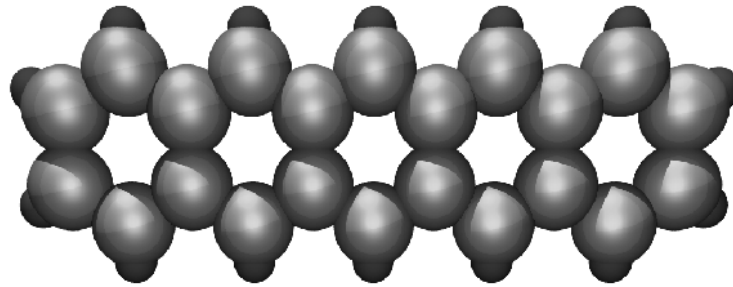


Abbildung 5.12: Kugelmodell des Pentazen-Moleküls

5.5 Beobachtungen an Pentazenfilmen

Auch an organischen Filmen, wie den hier untersuchten Pentazenschichten können nichtlineare Effekte in der Photoemission beobachtet werden. Pentazen ($C_{22}H_{14}$) ist ein polyzyklischer Kohlenwasserstoff mit einer linearen Konjugation der Benzolringe. Abb. 5.12 zeigt ein Kugelmodell des Pentazen-Moleküls. Lineare Azene wie das Pentazen stellen organische Halbleiter dar. Die Bandlücke dieser Halbleiter ist abhängig von der Anzahl konjugierter Benzolringe. Polyazen als Grenzfall mit sehr vielen Ringen sollte ein Metall sein. Trotz intensiver Bemühungen konnte Polyazen allerdings noch nicht synthetisiert werden. Geeignetes Dotieren solcher Schichten mit Iod oder Alkalimetallen führt zu p- bzw. n-halbleitenden Filmen [140]. Aktuell wird der Einsatz von Pentazenfilmen in organischen Dünnschichttransistoren sowie in Flachbildschirmen aus organischen lichtemittierenden Materialien erprobt [141–143]. Abb. 5.13 zeigt das lineare Absorptionsspektrum von Pentazen [140, 144, 145], sowie das Absorptionsspektrum von Rb dotiertem Pentazen [140]. Wie man sieht, fällt die verwendete Wellenlänge von 400nm auf ein Minimum der Absorption im reinen Pentazen. Die Pentazenschichten sind also für das 400nm-Licht transparent, wohingegen die zweite Harmonische des 400nm-Lichts stark absorbiert wird.

Die Schichten wurden ähnlich wie die Pb-Filme präpariert. Das Pentazen wurde durch eine Maske auf das Si-Substrat aufgedampft. Die Maske wurde danach entfernt. An den Pentazenschichten fällt zunächst der große Unterschied zwischen Bildern, die bei verschiedener Wellenlänge aufgenommen wurden, ins Auge. Eine Eichung der Schichtdicke wurde nicht vorgenommen, jedoch wurden bekannte Parameter zum Aufdampfen benutzt, so daß der Film eine Dicke von ca. 10 Monolagen Pentazen aufweisen sollte.

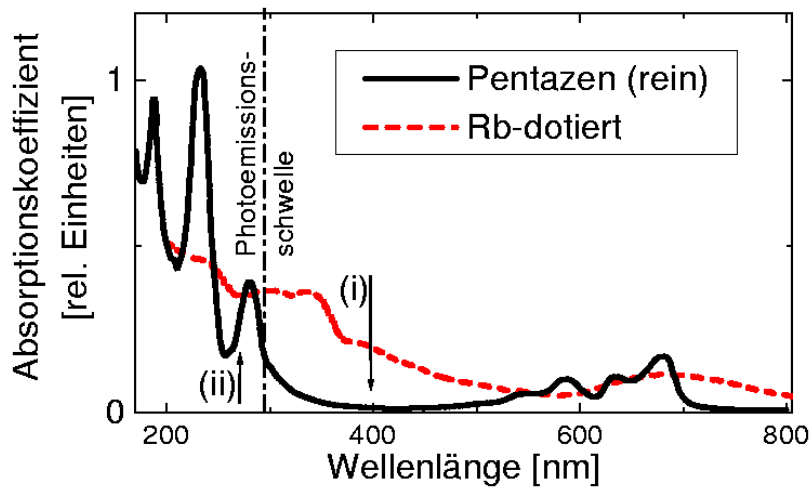


Abbildung 5.13: Absorptionsspektrum von Pentazen nach [144, 140, 145] und von Rb dotiertem Pentazen nach [140]. Die Photoemissionsschwelle für reines Pentazen ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die mit (i) bzw. (ii) bezeichneten Pfeile markieren die Wellenlängen der 2. bzw. 3. Harmonischen des Ti:Saphir-Lasers.

In Abb. 5.14 sind Mikroskopaufnahmen vom Rand einer nicht strukturierten Pentazenschicht gezeigt, die mit der zweiten und dritten Harmonischen des Ti:Saphir-Lasers aufgenommen wurden. Die Intensität der dritten Harmonischen ist gegenüber der zweiten Harmonischen des Lasers um mehr als drei Größenordnungen kleiner. Dadurch wurden lange Belichtungszeiten für die mit UV-Licht ($266\text{nm}=4.6\text{eV}$) aufgenommenen Bilder notwendig. Die mit sichtbarem Licht bei 400nm Wellenlänge aufgenommenen Bilder zeigen verglichen mit den UV-Bildern sehr viel deutlichere Kontraste. Auch hier zeigt sich wieder ein Hervortreten kleiner Strukturen bei s-Polarisation des 400nm -Lichts. Dabei handelt es sich wiederum um 'Hot Spots'. Es zeigt sich anhand dieser Bilder, daß es sich bei dem Polarisationsverhalten der 'Hot Spots' wirklich um einen nichtlinearen Effekt handelt, da diese mit 266nm Licht auch bei s-Polarisation nicht oder nur sehr schwach zu beobachten sind. Bei den mit der 3. Harmonischen des Laser aufgenommenen Bildern kann davon ausgegangen werden, daß es sich überwiegend um lineare Photoemission handelt, da die Photonenenergie oberhalb der Photoionisationsschwelle von Pentazenfilmen liegt (siehe Abb. 5.13) und die Intensität des 266nm -Lichts etwa drei Größenordnungen niedriger ist.

Die obere Reihe in Abb. 5.15 (Bilder (a) und (b)) zeigt Mikroskopaufnahmen einer strukturierten Pentazenschicht, welche mit unterschiedlicher Polarisierung bei

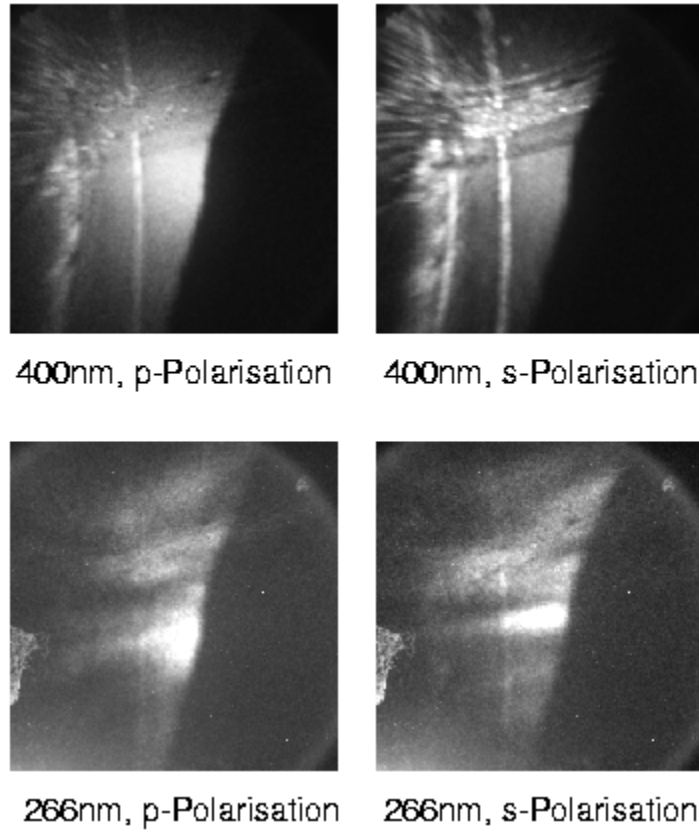


Abbildung 5.14: Bilder einer Pentazen Schicht (Schichtdicke ca. 10 Monolagen) auf Si, die mit der 2. Harmonischen (400nm) und der 3. Harmonischen (266nm) des Ti:Saphir-Lasers mit unterschiedlichen Polarisationen aufgenommen wurden. Das Gesichtsfeld beträgt etwa $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$

400nm Wellenlänge aufgenommen wurden. Zu jeder Polarisation wurden zwei Aufnahmen mit unterschiedlicher Ausgangsleistung des Lasers gemacht. Zwei Kratzer, welche in das Substrat eingeritzt wurden, überkreuzen sich im unteren linken Teil der Aufnahmen. Es ist auffallend, daß diese absichtlich angebrachten Rauigkeiten im mit p-Polarisation aufgenommenen Bild (a) kaum zu sehen sind. Hingegen zeigen diese Stellen bei s-Polarisation (Bild (b)) ein starkes Photoemissionssignal. Der Photostrom von ebenen Probenstellen ist dagegen um mehr als eine Größenordnung kleiner. Außerdem ist gut zu erkennen, daß nur die mit Pentazen bedeckten Probenstellen ein merkliches Photoemissionssignal zeigen. Die Zwischenräume zwischen den Pentazen-Quadraten erscheinen auch bei s-Polarisation und auf den aufgerauhten Stellen dunkel. Die untere Reihe in Abb. 5.15 zeigt die logarithmierten Verhältnisse ('Power-Maps') aus den bei verschiedener Lichtintensität aufgenommenen Bildern.

Gegenüber den Einzelbildern (a) und (b) sind die 'Power-Maps' (c) und (d) sehr viel gleichmäßiger. Während besonders das bei s-Polarisation aufgenommene Bild (b) auf dem Kratzer eine sehr inhomogene Helligkeitsverteilung zeigt, haben alle Rauigkeiten in der 'Power-Map' (Abb. 5.15 (d)) näherungsweise denselben Grauwert. Benachbarte ebene Probenstellen erscheinen in diesem Bild deutlich dunkler. Die gemittelten Grauwerte der rauhen und ebenen Stellen in dieser 'Power-Map' stehen in einem Verhältnis von nahezu $3/2$. Nimmt man reguläre 2PPE für den Photostrom von ebenen Stellen an, so folgt daraus, daß der Photoemissionsprozeß auf dem Kratzer überwiegend ein Effekt dritter Ordnung ist. Dies läßt sich auch an dem Histogramm (Abb. 5.15, rechte Seite) ablesen. Im Histogramm ist die Verteilung der Grauwerte gegen den effektiven nichtlinearen Exponenten aufgetragen. Es zeigen sich zwei deutlich voneinander getrennte Peaks bei $n = 2$ und $n = 3$. Die Ordnung der nichtlinearen Photoemission bei s-polarisiertem Licht von glatten Probenstellen ist niedriger als auf dem Kratzer, was an dem Peak bei $n = 2$ abzulesen ist. Der kleinere Peak bei $n = 3$ stammt dabei von den Flächen auf dem Kratzer. Die aufgerauhten Stellen zeigen hierbei dieselbe Ordnung wie die gesamte Probenoberfläche bei p-Polarisation. Die Unterschiede in der Ordnung der Photoemission von der Pentazenschicht sind auf die Morphologie von Pentazenfilmen zurückzuführen. Pentazen wächst auf verschiedenen Substraten in Form von nanokristallinen Inseln auf, deren Form stark von den Temperaturbedingungen und der Substratoberfläche abhängig ist [146, 147, 145]. Bei Zimmertemperatur bilden sich auf glatten Substraten kleine Inseln, die eher runde Formen haben, während auf aufgerauhten Stellen größere abgeflachte Kristallite entstehen.

Abb. 5.16 zeigt AFM-Aufnahmen solcher Filme nach [147], hier auf Palladium aufgewachsen. Das Substrat auf der linken Seite von Abb. 5.16 wurde mit Ionenstrahl-Lithographie hergestellt, während das Substrat auf der rechten Seite

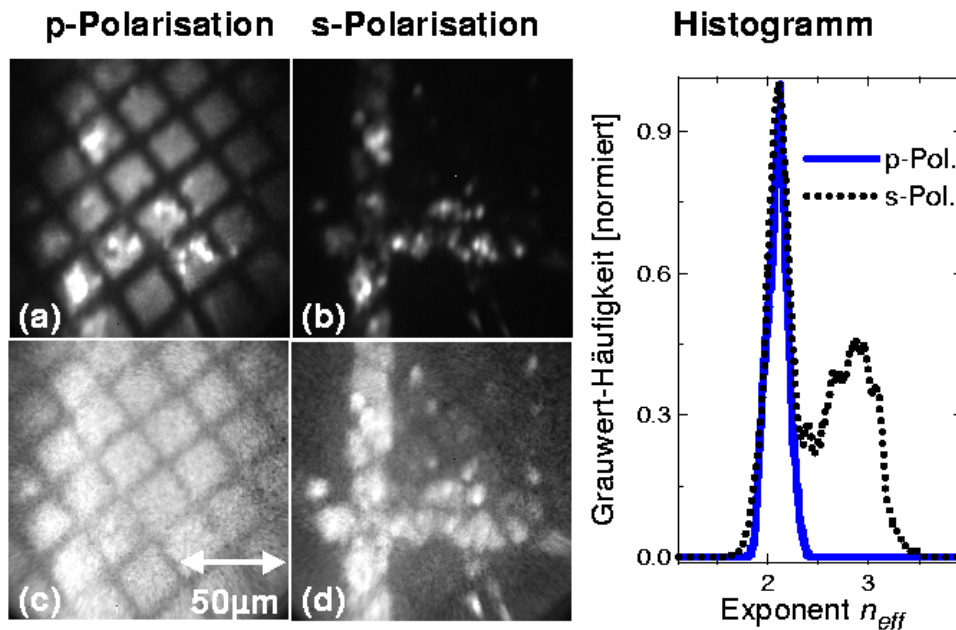


Abbildung 5.15: Einzelbilder und 'Power-Maps' eines strukturierten Pentazenfilms auf Si, aufgenommen mit 400nm Laserlicht.

Linke Seite: PEEM-Aufnahme (a) und 'Power-Map' (c) (=logarithmiertes Verhältnis) des Pentazen/Si Films aufgenommen mit p-Polarisation.

PEEM-Aufnahme (b) und 'Power-Map' (d) derselben Stelle für s-Polarisation.

rechte Seite: Histogramm der beiden 'Power-Maps' aufgetragen gegen den Exponenten der Intensitätsabhängigkeit.

thermisch aufgedampft wurde. Das Inselwachstum der Filme führt dazu, daß auch auf dem glatten Si-Substrat das Pentazen als rauhe Schicht aufwächst. Eine solche Schicht dicht zusammenliegender Inseln geht in den Grenzfall einer statistisch rauhen Oberfläche über, in der die lokale Feldverstärkung wieder mit p-polarisiertem Licht erzeugt wird (siehe Kap. 3.5).

Durch leichtes Tempern der Probe auf etwa 80°C bilden sich auf dem glatten Si-Substrat vermehrt größere Pentazen-Kristallite. Diese zeigen wieder eine für 'Hot Spots' typische umgekehrte Polarisationsabhängigkeit und eine Verstärkung des Photoemissionssignals. So ist das mit p-polarisiertem Licht aufgenommene Bild sehr kontrastarm, während die Kristallite bei s-Polarisation als stark emittierende 'Hot Spots' hervortreten. 'Hot Spots' sind jedoch auch bereits vor dem Tempern zu beob-

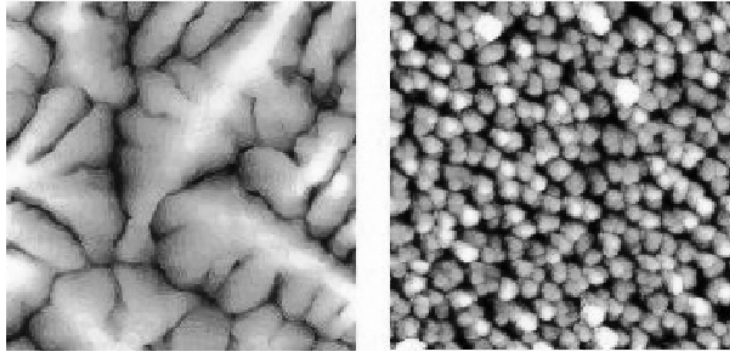


Abbildung 5.16: AFM-Aufnahmen von Pentazenfilmen auf einem aufgesputterten Pd-Substrat (linke Seite) und einem thermisch aufgedampften Pd-Substrat (rechte Seite) nach [147]. Das Gesichtsfeld der Bilder beträgt $4\mu m \times 4\mu m$.

achten (siehe z. B. Abb. 5.14). Abb. 5.17 zeigt PEEM-Bilder eines solchen Bereichs und die Polarisationsabhängigkeit des Photostroms verschiedener Probenbereiche.

Auf den 'Hot Spots' zeigt sich ein stärkerer Anstieg des Photostroms mit der Laserleistung verglichen mit benachbarten Probenstellen. Abb. 5.18 zeigt die lokale Abhängigkeit des Photostroms von der Laserleistung. Alle Kurven zeigen einen nichtlinearen Anstieg mit der Laserleistung und liegen bis auf die bei s-Polarisation an einem 'Hot Spot' gemessene übereinander. Auf dem 'Hot Spot' zeigt sich dagegen ein stärkerer Anstieg, was den Beitrag eines Prozesses höherer Ordnung belegt.

Die Existenz von 'Hot Spots' auf Pentazenfilmen ist auf den ersten Blick überraschend, da es sich nicht um ein metallisches Adsorbat handelt. Um die Mie-Streueffizienz und damit verbundene lokalisierte Moden auf der Oberfläche von Pentazen Inseln berechnen zu können, müssen die optischen Konstanten bekannt sein. Die Konstanten wurden aus dem Absorptionsspektrum bestimmt, wobei jedoch eine absolute Angabe der Werte nur eingeschränkt möglich ist, da der Absorptionskoeffizient nur in relativen Einheiten veröffentlicht wurde. Zwischen dem Absorptionskoeffizient κ einer Schichtdicke d und dem Imaginärteil des Brechungsindex k besteht die Beziehung [148]

$$\kappa = \frac{4\pi k}{d}. \quad (5.11)$$

Das Absorptionsspektrum ist daher proportional zum Imaginärteil des Brechungsindex. Der Realteil n des Brechungsindex ist mit dem Imaginärteil k durch eine

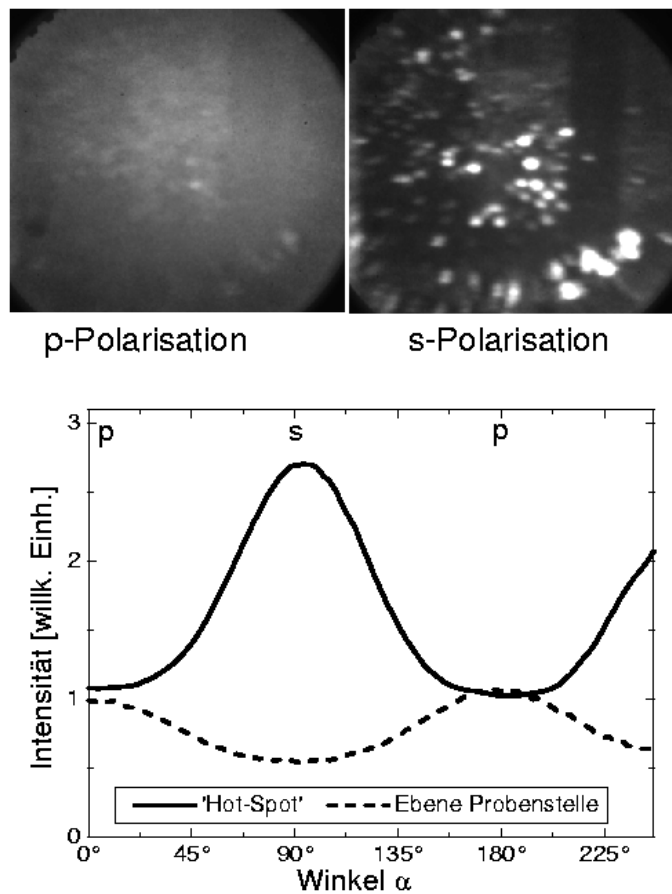


Abbildung 5.17: PEEM-Bilder (oben) und Polarisationsabhängigkeit (unten) eines mit 80° Celsius getemperten Pentazen Films. Das Tempern führt zur Bildung größerer abgeflachter Kristallite und damit zum Auftreten von 'Hot Spots' mit umgekehrter Polarisationsabhängigkeit, d.h. stark erhöhter Intensität bei s-Polarisation. Gesichtsfeld: $90\mu\text{m} \times 90\mu\text{m}$

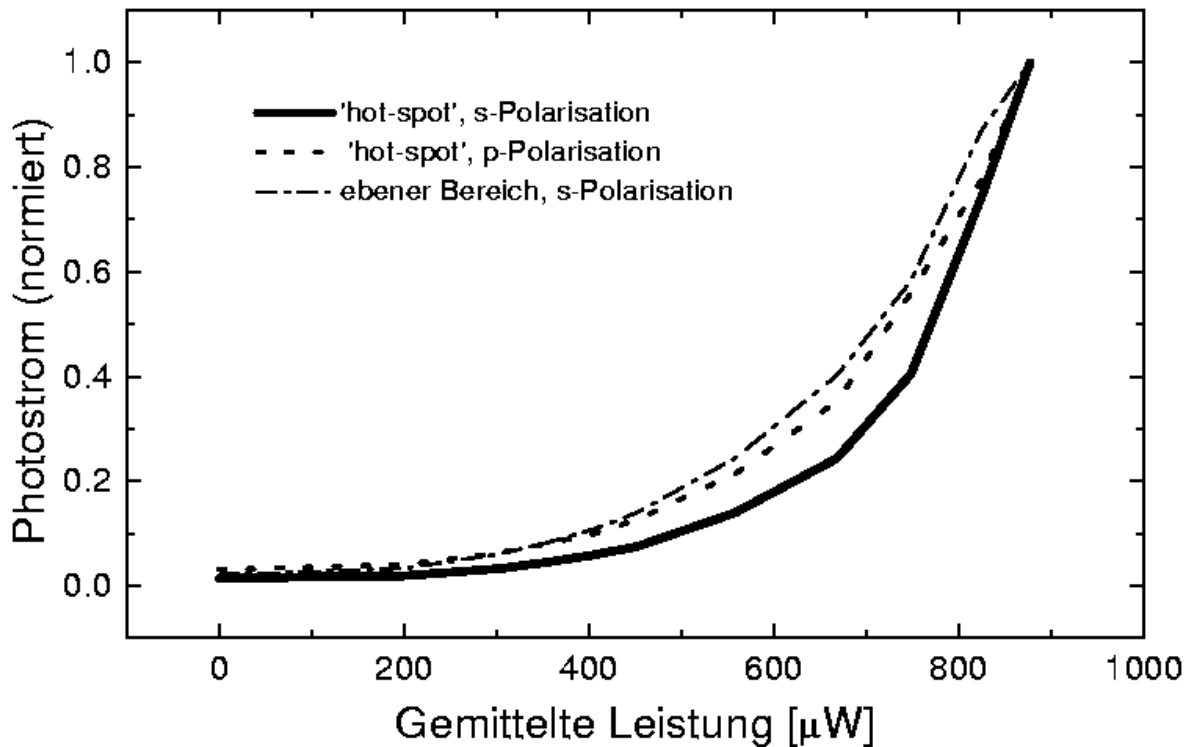


Abbildung 5.18: Photostrom (Bildintensität) verschiedener Probenbereiche in Abhängigkeit von der Ausgangsleistung des frequenzverdoppelten Ti:Saphir-Lasers. Die Kurven wurden bei $880\mu W$ normiert

Kramers-Kronig Dispersionsrelation verknüpft [149]:

$$n - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (5.12)$$

Mit \mathcal{P} ist hierbei der Hauptwert des Integrals bezeichnet. Die numerische Integration erfolgt unter Verwendung von Stützpunkten in symmetrischer Lage um den Pol bei $\omega' = \omega$. Außerhalb des bekannten Bereichs wurde ein exponentieller Abfall von k angenommen, um die Integration von 0 bis ∞ ausführen zu können. Aus dem komplexen Brechungsindex lassen sich Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion dann mittels

$$\epsilon'(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2 \quad , \quad \epsilon''(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) \quad (5.13)$$

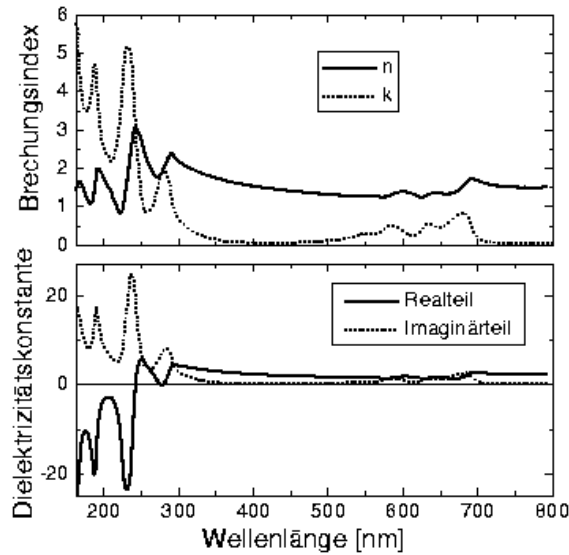


Abbildung 5.19: Spektraler Verlauf der optischen Konstanten von Pentazen, berechnet aus dem Absorptionsspektrum in Abb. 5.13 unter Verwendung von Gl. 5.12 und 5.13.

bestimmen. In Abb. 5.19 ist der Verlauf der mit Hilfe von Gl. 5.12 und 5.13 berechneten optischen Konstanten abgebildet. Bei 400nm Lichtwellenlänge im Transparenzfenster von Pentazen ist die dielektrische Konstante positiv. Die verwendete Lichtwellenlänge liegt also nicht bei einer Fröhlich-Frequenz gemäß Gl. 3.25. Die Rechnung für Mie-Streuung an Kugeln zeigt jedoch, daß bei Pentazen trotzdem Resonanzen auftreten, die außerdem verglichen mit Silizium größer sind. Prinzipiell tritt auch SSHG (vgl. Kap. 3.1) an beiden Grenzflächen der Pentazenschicht zum Vakuum bzw. zum Substrat auf. An der Pentazen/Silizium Grenzfläche erzeugte SSHG-Photonen werden sehr stark absorbiert, da die Absorptionskonstante von Pentazen bei 200nm Wellenlänge verglichen mit der von 400nm um einen Faktor 35 größer ist.

Außerdem ist der Realteil der dielektrischen Funktion bei 200nm negativ, was zu einer Totalreflexion an der Grenzfläche führt. Dieser Mechanismus, welcher bereits an Goldfilmen in einer ATR-Versuchsanordnung beobachtet wurde [131], kommt jedoch nicht für den Effekt einer höheren Ordnung in der Photoemission von 'Hot Spots' in Frage, da er wie Zwei-Photonen Photoemission ein Prozeß zweiter Ordnung ist.

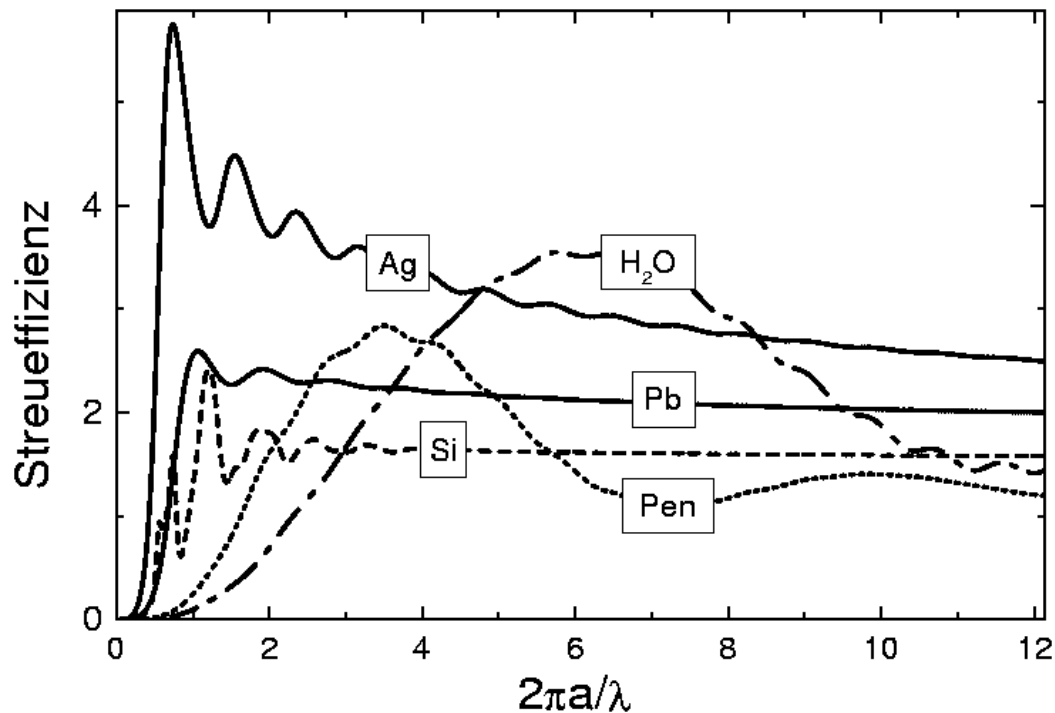


Abbildung 5.20: Effizienz für Mie-Streuung an Kugeln verschiedener Materialien aufgetragen gegen den Größenparameter $2\pi a/\lambda$, berechnet nach dem Bohren-Huffman Algorithmus [93].

Wie in Kap. 3.6 ausgeführt wurde, ist die Mie-Streueffizienz eines kleinen Partikels ein Maß für die lokale Feldverstärkung an der Oberfläche des Teilchens. In Abb. 5.20 sind die Streueffizienzen für Kugeln verschiedener Materialien gegen den dimensionslosen Größenparameter $2\pi a/\lambda$ aufgetragen. Mit a ist hierbei der Radius der Kugel und mit λ die Lichtwellenlänge bezeichnet. Zum Vergleich sind neben der Streueffizienz für Pentazen und Silizium die Werte für Silber, Blei und Wasser aufgetragen. Zur Berechnung wurde der Bohren-Huffman Algorithmus verwendet [93].

Für die Rechnung für Pentazen wurde der komplexe Brechungsindex bei 400nm aus obiger Rechnung mit $m = 1.5 + 0.07i$ zugrundegelegt. Dieser Wert ist jedoch mit einer großen Unsicherheit von $\pm 25\%$ behaftet, da der Absorptionskoeffizient nicht über ein hinreichend großes Intervall bekannt ist und nur in relativen Einheiten vorliegt. Die Transparenz von Pentazen bei 400nm läßt jedoch immer noch

eine qualitative Aussage zu. Entscheidend für die Streueffizienz ist bei Dielektrika ein kleiner Imaginärteil des Brechungsindex. Die Größe des Realteils beeinflusst im wesentlichen nur die Position des Maximums der Streueffizienz, die sich bei wachsendem Realteil zu kleineren Kugelradien verschiebt.

Die mit Abstand größte Streueffizienz und somit die größten lokalen Feldstärken werden wie erwartet für Silber erreicht. Die Oszillationen entsprechen den lokalisierten Moden gemäß Gl. 3.24. Die Streueffizienz von Silizium ist unter den betrachteten Materialien am niedrigsten. Bei Silizium sind bei 400nm Wellenlänge sowohl Real- als auch Imaginärteil des Brechungsindex vergleichsweise hoch ($m = 5.57 + 0.38i$, siehe Anhang B.1). Die maximale Streueffizienz von Pentazen (PEN) übertrifft sogar die von Blei.

Die Resonanzen in den nichtlinearen Effekten sind sehr viel ausgeprägter verglichen mit der linearen Mie-Streuung, wie Rechnungen für SHG und THG an metallischen Kugeln zeigen [96, 139]. Insbesondere zeigt die Rechnung eine höhere Verstärkung von THG im Vergleich zu SHG. Der Effekt der größeren Verstärkung höherer Ordnungen hat seine Ursache darin, daß für die induzierte Oberflächenladung in n -ter Ordnung $\sigma^{(n)}$ gilt:

$$\sigma^{(n)} \simeq (\sigma^{(1)})^n, \quad (5.14)$$

wobei $\sigma^{(1)}$ die bei linearer Mie-Streuung induzierte Oberflächenladung darstellt.

5.6 Rubidium-dotierte Pentazenschicht

Eine Dotierung der Schicht mit Rubidium führte zu einer auffälligen Veränderung der nichtlinearen Eigenschaften der Probe. Die in Abb. 5.15 gezeigte Schicht wurde mit Rubidium aus einem Dispenser (SAES Getters) bedampft. In Abb. 5.21 sind Aufnahmen bei s- und p-Polarisation, sowie die 'Power-Map' vom Rand des strukturierten Filmes gezeigt. Es zeigen sich zwei wesentliche Unterschiede zum reinen Pentazen Film:

- Im mit p-Polarisation aufgenommenen Bild erscheint der ins Substrat geritzte und mit Pentazen bedeckte Kratzer dunkler im Vergleich zu glatten Probenstellen. Auf dem nicht dotierten Film war der Kratzer dagegen gleich hell mit einigen hell hervortretenden 'Hot Spots'.
- In der 'Power Map' ist die dotierte Pentazenschicht und der Kratzer dunkler als das Substrat.

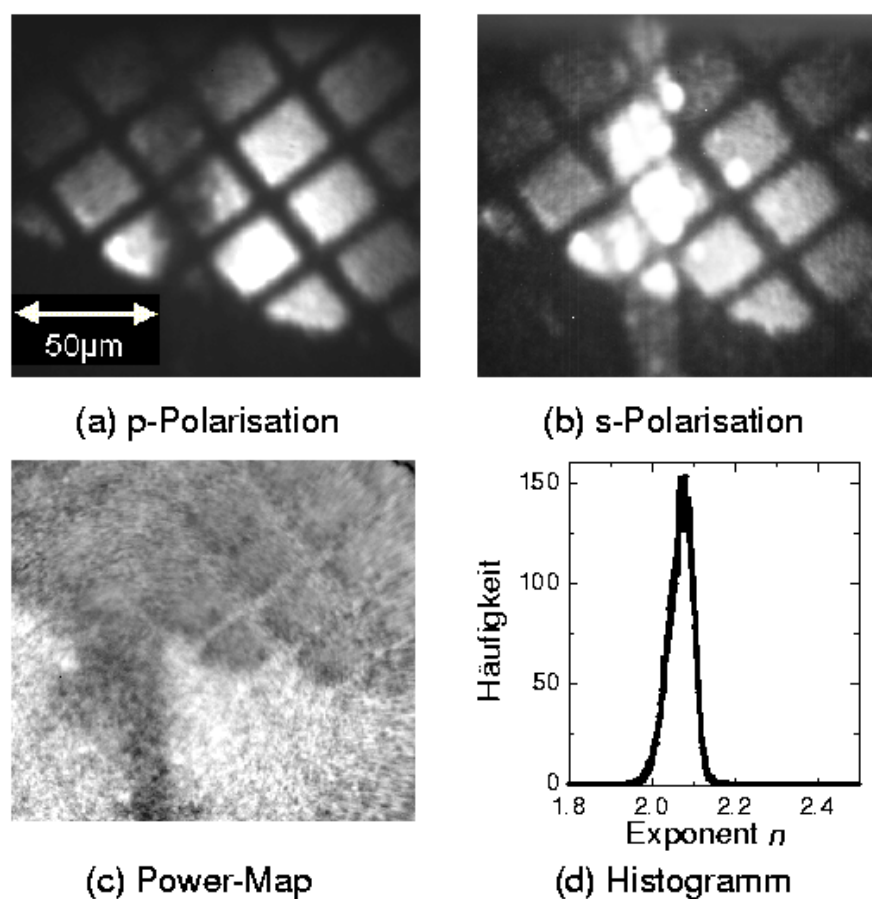


Abbildung 5.21: PEEM-Aufnahmen mit s- und p-polarisiertem Laserlicht und Power-Map einer Rb-dotierten Pentazenschicht. Das Histogramm der Power-Map (d) wurde mit p-polarisiertem Licht aufgenommen. Die Graustufenskala wurde auf den effektiven nichtlinearen Exponenten n gemäß Gl. 5.4 umgerechnet.

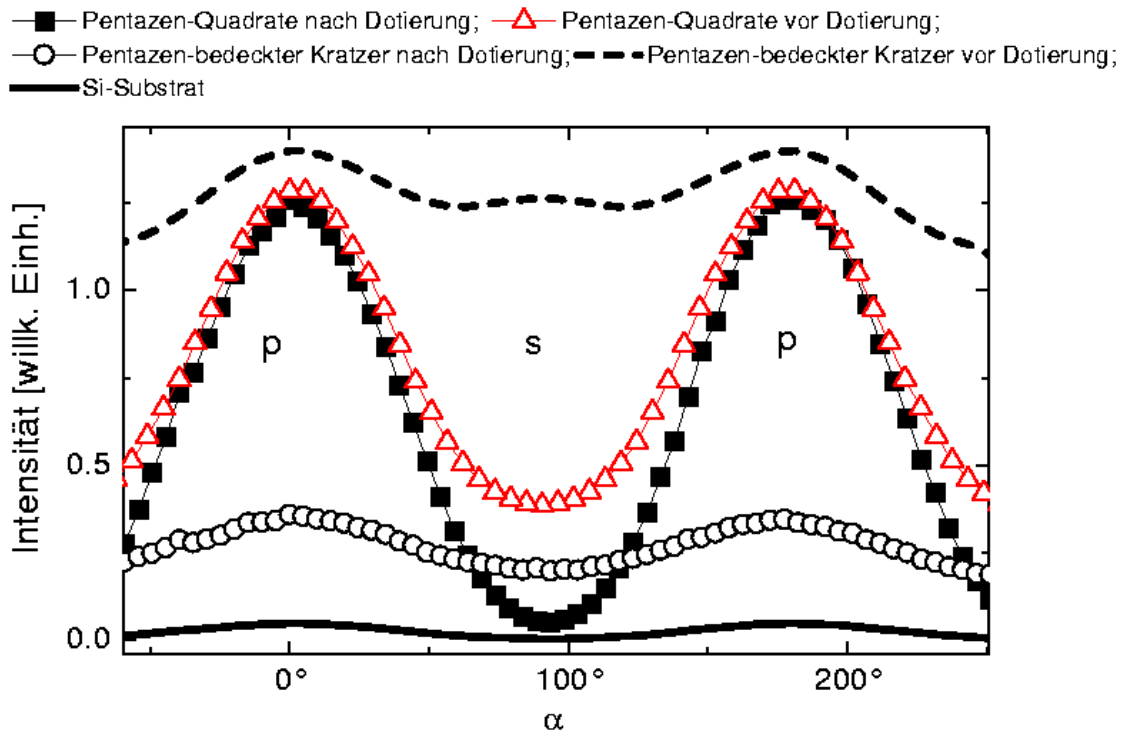


Abbildung 5.22: Polarisationsabhängigkeit verschiedener Regionen des Pentazen Films vor und nach der Rb-Dotierung.

In Teilbild (d) ist das Histogramm der Power-Map abgebildet. Die Verteilung der Grauwerte ist verglichen mit der Power-Map des reinen Pentazenfilms deutlich schmaler geworden. Obwohl die Pentazenschicht in der Power-Map des Rb-dotierten Films dunkler erscheint, ist der Unterschied im effektiven Exponenten n zum Substrat sehr gering. Die Abweichung, welche als Kontrast in der Power-Map sichtbar ist, beträgt gerade $\Delta n = 0.15 \pm 0.1$. Dies bedeutet, daß sich die Ordnung in der Photoemission von Rb-dotiertem Pentazen, sowie Rb-bedecktem Substrat nur unwesentlich unterscheidet und im wesentlichen von Zwei-Photonen Photoemission bestimmt wird.

Eine weitere auffällige Veränderung nach der Dotierung zeigt sich in der Polarisationsabhängigkeit der verschiedenen Probenstellen. In Abb. 5.22 ist die Polarisationsabhängigkeit der Photoemissionsintensität verschiedener Probenstellen abgebildet. Die Intensitätsdifferenz der Photoemission zwischen Anregung mit p- und s-polarisiertem Licht wird auf den Pentazen-Quadraten nach der Rb-Dotierung größer. Außerdem nimmt die Photoemissionsintensität bei p-Polarisation gegenüber der

nicht dotierten Schicht auf dem Kratzer um etwa einen Faktor 4 ab, was den Kontrastwechsel zwischen Kratzer und ebenen Probenstellen beim Schalten des Polarisationsvektors erklärt. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, kann jedoch durch die Änderung der elektronischen Struktur erklärt werden. Durch Alkali-Dotierung wurde eine dramatische Zunahme der Leitfähigkeit (acht Größenordnungen) beobachtet [140, 150]. Die Dotierung geht einher mit einer deutlichen Veränderung des Absorptionsspektrums, wie in Abb. 5.13 gezeigt ist. Insbesondere geht die Transparenz des Pentazens bei 400nm verloren. Der damit verbundene Anstieg des Imaginärteils des Brechungsindex führt zu einer Dämpfung der Oberflächenresonanzen. Dies erklärt, warum keine 'Hot Spots', bzw. Verstärkung der Photoemission von rauhen Probenstellen mehr zu beobachten ist.

Die Rb-Bedeckung kann als sehr gering ($< 0.1ML$) angenommen werden, da z.B. eine Monolage Rb auf Si die Austrittsarbeit unter die Photonenenergie absenken würde. Dies hätte ein dramatisches Anwachsen der linearen Photoemission und damit der Photoemissionsintensität zur Folge. Es wurde jedoch keine nennenswerte Aufhellung des Bildes nach der Dotierung beobachtet. Es ist bekannt, daß Rb in die Pentazenschicht hineindiffundiert und nicht auf der Oberfläche des Films bleibt. Daher ändert sich die Austrittsarbeit der Pentazenschicht durch Rb-dotieren kaum [151]. Für das Si-Substrat hingegen ist eine Austrittsarbetsabsenkung durch die Rb-Bedeckung zu erwarten. Dennoch ist der Photoelektronen-Yield vom Substrat auch nach der Dotierung sehr klein verglichen mit der Pentazenschicht. Dies zeigt, daß auch nach der Rb-Dotierung die Photoemissionsschwelle für alle in Abb. 5.21(a-c) sichtbaren Probenteile oberhalb der Photonenenergie liegt.

5.7 Beobachtung von Oberflächenwellen

Bei einigen Proben zeigten sich deutlich sichtbare Interferenzerscheinungen. Insbesondere an einem Halbleiterbauelement ließen sich kräftige Interferenzmuster beobachten, die zudem eine Polarisationsabhängigkeit zeigten.

Abb. 5.23 zeigt PEEM Aufnahmen einer Kante eines Bauelementes bei unterschiedlicher Polarisation des Laserlichts. Parallel zu der dem einfallenden Laserlicht zugewandten Kante zeigen sich auf der Halbleiterschicht aufeinanderfolgende helle und dunkle Streifen. Das Muster ist nur auf der dem einfallenden Licht zugewandten Kante sichtbar. Auffällig ist, daß das Interferenzmuster bei s-Polarisation wesentlich schwächer ausgeprägt ist. Der Abstand der Beugungsmaxima beträgt $3.55\mu m \pm 0.05\mu m$. Dieser Abstand ist also um nahezu einen Faktor 10 größer als die Lichtwellenlänge.

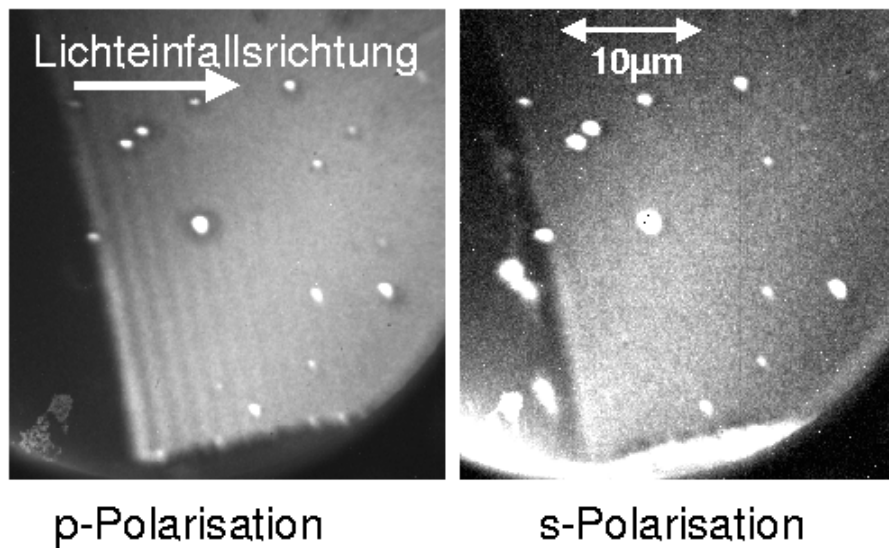


Abbildung 5.23: Interferenzerscheinungen an der Kante eines Silizium-Halbleiterbauelements aufgenommen mit 400nm Laserlicht

Abb. 5.24 zeigt Linienprofile der Bildhelligkeit in senkrechter Richtung zur Kante. Die Oszillation ist bei s-Polarisation zwar noch sichtbar, jedoch mit kleinerer Amplitude. Bei Beugung an der Kante der Halbleiterstruktur sollte sich ein $1/r$ -Zusammenhang der Amplitude des Beugungsmusters zum Abstand r zur Kante einstellen. Tatsächlich läßt sich eine $1/r$ Funktion gut an die Amplitude des Interferenzmusters anpassen. An den Ecken der Struktur (links unten im Bild) sollte jedoch ein Abfall mit $1/r^2$ auftreten. Das Abklingverhalten ist jedoch auf der gesamten Probe gleich.

Sowohl das Abklingverhalten der Amplitude als auch die Polarisationsabhängigkeit des Interferenzphänomens lassen sich durch die Anregung einer Oberflächenwelle erklären. Aufgrund des Lichteinfallswinkels von 63° haben Oberflächenwelle und einfallendes Licht einen Winkel von $\theta = 90^\circ - 63^\circ = 27^\circ$ zueinander (der Einfallswinkel war um etwa 2° kleiner als der nominelle Einfallswinkel von 65°). Dies verursacht ein Interferenzmuster mit einer Periode von $\Lambda = \lambda_0 / (1 - \sin \theta)$. Mit $\lambda_0 = 400\text{nm}$ folgt daraus ein Abstand der Streifen von $3.67\mu\text{m}$, was in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert ist. Die Anregung von Oberflächenwellen wird auch zur Erklärung des Auftretens laserinduzierter periodischer Strukturen auf Oberflächen benutzt. Bei Einstrahlung von Laserlicht mit einer Intensität nahe der Schmelz-

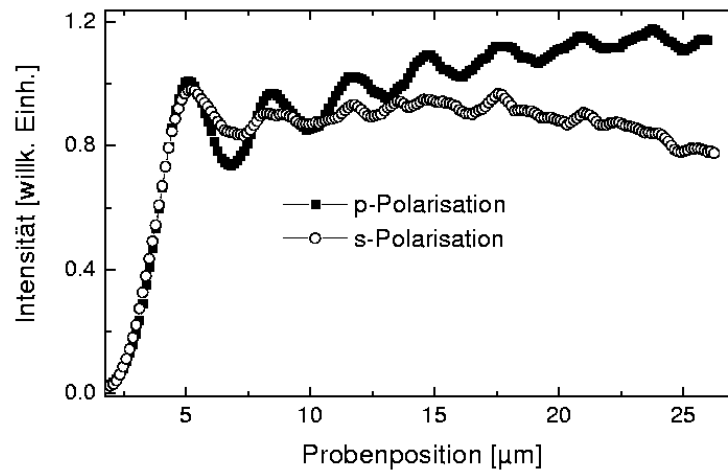


Abbildung 5.24: Linienprofile der Bildhelligkeit der in Abb. 5.23 gezeigten Aufnahmen in senkrechter Richtung zur Kante der Halbleiterstruktur. Die Drift der Basislinie der Oszillation ist auf ein leichtes Wandern des Spots bei Drehung des Fresnel-Rhombus zurückzuführen.

grenze der Probe lassen sich permanente periodische Strukturen auf Oberflächen erzeugen. Das Phänomen läßt sich auf einer Vielzahl unterschiedlicher Proben, wie Suprasil oder Silizium beobachten [152, 153] und durch Kratzer in der Oberfläche initiieren. Die Anregung von Oberflächenwellen ist wie bei den Oberflächenplasmonen nur mit p-polarisiertem Licht möglich, was die Polarisationsabhängigkeit der Interferenzerscheinungen erklärt. Bei Lichteinfall unter einem Winkel Θ entstehen zwei Wellen mit Periodizitäten

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{1 \pm \sin\theta} \quad , \quad (5.15)$$

wobei λ_0 die Wellenlänge des einfallenden Lichts bezeichnet [154]. Die Welle mit der kleineren Periode läuft in die entgegengesetzte Richtung auf das einfallende Licht zu. In dem hier vorliegenden Fall ergibt sich eine Periode dieser Welle von 210nm, diese ist also etwa siebzehnmal kürzer. Bedingt durch die Pixelauflösung der Bilder ließ sich diese Welle, die auf der gegenüberliegenden Kante der Halbleiterstruktur auftreten sollte allerdings nicht beobachten.

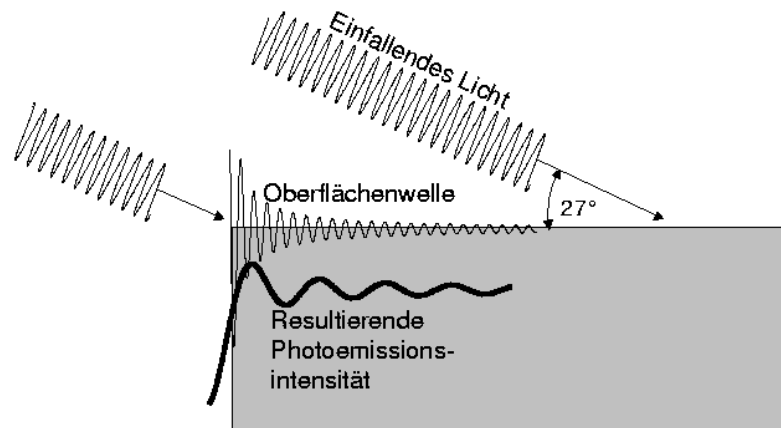


Abbildung 5.25: Schema zur Erklärung des in Abb. 5.23 gezeigten Interferenzmusters

Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels

- Die Polarisationsabhängigkeit des Photostroms von glatten Probenstellen läßt sich mit einer $\cos^4 \alpha$ -Funktion anpassen, was ein klarer Hinweis auf Zwei-Photonen Photoemission ist. (α : Winkel des \vec{E} -Vektors zur Lichteinfallsebene).
- Es wurde ein Verfahren gezeigt, mit dem sich lokale Variationen der an der nichtlinearen Photoemission beteiligten Prozesse visualisieren lassen. Durch Logarithmieren von Verhältnissen aus PEEM-Aufnahmen bei unterschiedlicher Laserleistung läßt sich der Exponent, der den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Photostrom und Laserleistung bestimmt, ortsaufgelöst sichtbar machen. In einer solchen 'Power-Map' ist die Graustufenskala direkt proportional zu dem Exponenten. Im perturbativen Grenzfall gibt dieser Exponent die Anzahl der am Photoemissionsprozeß beteiligten Photonen (=Ordnung des Photoemissionsprozesses) an, so daß mit Hilfe der Power-Map ortsaufgelöst zwischen Ein-, Zwei- und Mehr-Photonen Photoemission unterschieden werden kann.
- Alle Proben, welche mit gepulster Laserstrahlung untersucht wurden, wiesen lokale Variationen in der Ordnung der nichtlinearen Photoemission auf.
- Auf allen Proben lassen sich 'Hot Spots' mit erhöhter Photoemissionsintensität feststellen. Diese sind in vielen Fällen bevorzugt mit s-polarisiertem Licht anregbar.

- Das Phänomen der erhöhten Photoemissionsintensität von 'Hot Spots' erklärt sich durch eine Feldverstärkung auf der Oberfläche solcher Partikel durch Anregung lokalisierter Moden, die im Falle von metallischen Inseln als lokalisierte Plasmonen bezeichnet werden.
- Die Anregung solcher lokalisierter Moden wird begleitet von Maxima in der Lichtstreuoeffizienz. Durch Berechnung der Lichtstreuoeffizienz sphärischer Teilchen lassen sich Aussagen über die Photoemissionsintensität gewinnen. Es zeigt sich, daß auch Nichtmetalle wie Pentazen hohe Streueffizienzen und verbunden damit eine hohe Photoemissionsintensität von 'Hot Spots' aufweisen.
- Die Berechnung der Mie-Streueffizienz zeigt, daß eine große Aktivität von 'Hot Spots' bei Nichtmetallen zu erwarten ist, wenn der Imaginärteil des Brechungsindex klein ist. Dies erklärt die geringe Photoemissionsintensität von Silizium im Vergleich mit Pentazen.
- An 'Hot Spots' und rauhen Probenoberflächen läßt sich ein Anstieg der gemittelten Ordnung nichtlinearer Photoemission nachweisen. Bei Pentazen-Filmen liegt die effektive Ordnung bei $n \simeq 3$.
- Das Histogramm der Power-Map an diesen Filmen zeigt zwei deutlich voneinander getrennte Peaks, die bei $n = 2$ und $n = 3$ zentriert sind. Der um $n = 3$ zentrierte Peak entsteht durch den Flächenanteil rauher Probenstellen mit Beitrag von lokaler Feldverstärkung.
- Dotieren von Pentazen mit Rubidium führt zu einer deutlichen Abnahme der Photoemissionsintensität von 'Hot-Spots'. Dies läßt sich mit einem durch die Dotierung induzierten Anstieg des Imaginärteils des Brechungsindex von Pentazen und einem damit einhergehenden Verschwinden lokaler Feldverstärkung erklären. Das Histogramm der Power-Map zeigt eine wesentlich schmalere Verteilung der Grauwerte, bzw. der effektiven Exponenten verglichen mit nicht dotiertem Pentazen.
- Die Differenz der Photoströme für p- und s-polarisiertes Licht sind größer, als die Unterschiede in den Reflektivitäten erwarten lassen. Dies ist ein möglicher Hinweis auf die Beteiligung von Bildladungszuständen als reelle Zwischenzustände bei der Zwei-Photonen Photoemission
- An einer Kante einer Halbleiterstruktur zeigten sich ausgeprägte Interferenzstreifen, die sich auf die Anregung einer Oberflächenwelle zurückführen lassen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit verschiedenen Methoden der Mikrospektroskopie unter Verwendung eines Photoemissionsmikroskops durchgeführt. Zur Elektronenemission wurden Photonen in einem sehr weiten Energiebereich verwendet, der sich vom weichen Röntgenbereich (Synchrotronstrahlung, Absorptionsspektroskopie an den L-Kanten der Übergangsmetalle, Ti L-Kante bei $h\nu=460\text{eV}$) bis unterhalb der Photoemissionsschwelle der betrachteten Proben (Mehr-Photonen Photoemission mit $h\nu=3.1\text{eV}$) erstreckt. Die Synchrotronexperimente wurden zum Teil bei BESSY I, Berlin und zum Teil am SRRC, Hsinchu (Taiwan) durchgeführt, die Laserexperimente ausschließlich am SRRC.

Es wurde ein nicht abbildender μ -ESCA Energiefilter für den Einsatz mit dem Photoemissionsmikroskop aufgebaut und getestet. Dieses Instrument wurde zusammen mit einem parallel von der AG Heinzmann (Universität Bielefeld) entwickelten Multilayer-Monochromator für hohe Photonenflüsse am Undulator U2 bei BESSY I, Berlin getestet und eingesetzt. Der μ -ESCA Filter wurde unter anderem für Untersuchungen an $\text{Au}_x\text{Cs}_{1-x}$ und Pb/Si-Schichten, sowie zur Charakterisierung der Spiegel und Gitter des Multilayer-Monochromators eingesetzt.

Anhand einer $\text{Au}_x\text{Cs}_{1-x}$ Schicht mit kontinuierlich variierender Stöchiometrie wurde gezeigt, wie das PEEM mit μ -ESCA Analysator zur Untersuchung der elektronischen Struktur von intermetallischen Verbindungen verwendet werden kann. Es zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung des Au 5d Zustands und der Goldkonzentration, wobei der 5d-Zustand bei wachsender Goldkonzentration zu größeren Bindungsenergien schiebt. Ein Metall-Isolator Übergang, der bei einer 1:1 Stöchiometrie auftritt, ließ sich anhand der Spektren jedoch nicht eindeutig identifizieren, da die erzeugten Konzentrationskeil-Proben offensichtlich einen zu hohen Cs-Anteil aufwiesen.

Die chemische Verschiebung der Pb-5d Zustände während des Schmelzens einer Pb-Schicht auf SiO_2/Si wurde mit orts aufgelöstem XPS unter Verwendung des μ -ESCA Analysators untersucht. Es zeigten sich abhängig von der Schichtdicke unterschiedlich stark verschobene Pb 5d-Zustände, wobei in der Submonolage eine Verschiebung von 6.5eV und auf dreidimensionalen Pb-Inseln eine Verschiebung von

2.5eV zu größeren Bindungsenergien beobachtet wurde. Die Möglichkeit einer Bildung von 2D-Siliziden auf der Oberfläche von Bleischichten ist in der Literatur umstritten. Auch aus den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen läßt sich diese Frage nicht eindeutig beantworten, wobei jedoch die Bildung von Bleioxiden durch Reduktion des oxidbedeckten Substrats wahrscheinlicher ist. Die Reduktion von SiO_2 wurde ebenfalls an einer inselartigen Indiumschicht auf SiO_2/Si beobachtet.

Die Silizidbildung an technisch interessanten (CMOS-Technologie) mikrostrukturierten Ti-Schichten auf Si wurde mit μ -XAS untersucht. Es zeigten sich abhängig von der Schichtdicke unterschiedliche Reaktionsabläufe. Auf einer oxidbedeckten Schicht wurde spontane Silizidbildung in Verbindung mit einer teilweisen Reduktion des Siliziumoxids beobachtet. Diese Reaktion trat nur in einem gewissen Schichtdickenbereich am Rand der Ti-Mikrostrukturen auf, während in dünnen, durch Diffusion entstandenen Schichten nur Oxidation des Ti ohne begleitende Silizidbildung nachgewiesen wurde.

Ein abbildender Gegenfeldanalysator für das PEEM wurde im Rahmen dieser Arbeit getestet und charakterisiert. Die Transmissionsfunktion des aus einer Anordnung von parallelen feinmaschigen Netzen bestehenden Gegenfeldanalysators wurde berechnet und mit Messungen von Photoemissionsspektren verglichen. Die Verbesserung der Ortsauflösung durch energieselektive Abbildung mit dem Gegenfeldanalysator und die damit verbundene Verringerung der chromatischen Linsenfehler des PEEM konnte gezeigt werden.

Mit dem PEEM wurde erstmals Mehrphotonen-Photoemission zur mikroskopischen Abbildung von Probenoberflächen ausgenutzt. Die Photoelektronen wurden dabei mit Sub-Picosekunden Laserpulsen mit einer Photonenenergie unterhalb der Austrittsarbeit der Proben angeregt, um lineare Ein-Photonen Photoemission auszuschießen. Dabei wurde der lokale Photoemissionsstrom sowohl bezüglich der Polarisationsabhängigkeit als auch als Funktion der Lichtintensität mikrospektroskopisch untersucht.

Es wurde ein Verfahren gezeigt, mit dem sich die Ordnung der nichtlinearen Photoemission aus dem logarithmierten Verhältnis zweier mit unterschiedlicher Lichtintensität aufgenommener Bilder lateral abbilden läßt. Die Ordnung entspricht im Störungslimit der Zahl der am Elementarprozeß beteiligten Photonen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Ordnung abhängig von Material und Oberflächenbeschaffenheit dabei deutliche laterale Variationen aufweist. Der lokal beobachtete Grauwert stellt dabei einen in der Regel nicht ganzzahligen Mittelwert über die Beiträge der Zwei- und Drei-Photonenprozesse dar

Die Polarisationsabhängigkeit der Photoemission von glatten Probenstellen läßt sich gut mit einer $\cos^4(\alpha)$ -Funktion anpassen (α : Winkel zwischen Polarisationsvek-

tor und Lichteinfallsebene), wie es für Zwei-Photonen Photoemission als dominierender Beitrag zum Photostrom zu erwarten ist. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der Größe von möglichen Beiträgen der Frequenzverdopplung an der Oberfläche (SSHG). Prinzipiell ist auch Photoemission mit SSHG-Photonen beteiligt, die sich in einem nicht energieaufgelösten Experiment jedoch nicht von Zwei-Photonen Photoemission unterscheiden läßt, da beide Prozesse von zweiter Ordnung sind. Es ist jedoch davon auszugehen, daß der mögliche Zweistufenprozeß 'Frequenzverdopplung und anschließende Photoemission durch das 2ω -Photon' eine zu geringe Wahrscheinlichkeit hat.

Alle Proben wiesen bei 400nm Lichtwellenlänge (3.1eV) Zentren erhöhter Photoemissionsintensität auf, welche durch lokale Feldverstärkung auf der Oberfläche an Unebenheiten und kleinen Partikeln entstehen. Hierbei handelt es sich um den erstmaligen orts aufgelösten Nachweis der theoretisch postulierten 'Hot Spots'. Allen untersuchten Systemen war gemeinsam, daß die gemittelte Ordnung der nicht-linearen Photoemission an solchen 'Hot Spots' wächst, daß also der Anteil von Drei-Photonen und Mehr-Photonenprozessen gegenüber der energetisch minimal erlaubten Zwei-Photonen Photoemission ansteigt. An 'Hot Spots' zeigt sich eine charakteristische Abhängigkeit der Photoemission vom Polarisationsvektor der anregenden Laserstrahlung mit bevorzugter Anregung von Photoelektronen bei s-polarisiertem Licht. Die verstärkte Photoemission von 'Hot Spots' wird durch Resonanzen der Oberflächenwellen auf der gekrümmten Oberfläche der Partikel (lokalisierte Plasmonen-Moden) verursacht. Die Polarisationsabhängigkeit der Photoemission von 'Hot Spots' läßt sich auf die Form der Inseln bzw. Rauigkeiten zurückführen. Bei abgeflachter Form der Partikel ergibt sich die größte Feldstärke in Richtung der großen Halbachse, also entlang der Oberfläche. Die lokale Feldverstärkung ist von den optischen Konstanten, der Form und Größe der Partikel abhängig und mit der Mie-Streueffizienz der Partikel verknüpft. So führt die Dotierung von Pentazen (einem Material mit bekannten nichtlinearen Eigenschaften) mit Rb zu einer Zunahme des Absorptionskoeffizienten und damit zu einer Dämpfung der lokalisierten Moden. Dies äußert sich in einer deutlichen Abnahme der Photoemission von 'Hot Spots' in einer Rb-dotierten Pentazen-Schicht.

Die Intensitätsdifferenzen in der Photoemission mit s- und p-polarisiertem Licht sind deutlich größer, als der Unterschied der Reflektivitäten für s- und p-Licht erwarten läßt, was auf eine Beteiligung von Bildladungszuständen als Zwischenzustand im Zwei-Photonen Photoemissionsprozeß schließen läßt.

Für die Weiterführung der Experimente mit Zwei-Photonen Photoemission ist besonders der Einsatz einer optischen Delayline interessant. Damit lassen sich durch zeitliche Verschiebung von Pump- und Probepuls dynamische Prozesse der Elektro-

nenanregung und Relaxationszeiten der elektronischen Zustände studieren. Außerdem bietet das Lasersystem am Synchrotron die Möglichkeit, vergleichende Messungen nichtlinearer Photoemission und Röntgenabsorption durchzuführen. Da sich die spektrale Verteilung der Photoelektronen mit dem PEEM alleine nicht aufnehmen läßt, ist die zusätzliche Verwendung des μ -ESCA Analysators in Verbindung mit einem Femtosekunden-Laser ebenfalls interessant. Die erforderliche Energieauflösung liegt allerdings im Bereich von 10meV, also um einen Faktor 40-50 höher als bei den vorgestellten Ergebnissen. Der verwendete Analysatortyp läßt eine solche Auflösung jedoch prinzipiell zu.

Literaturverzeichnis

- [1] E.Brüche, Z. Phys. **86** (1933) 448.
- [2] M. Knoll and E. Ruska, Ann. Phys. **12** (1932) 607.
- [3] W. Engel, Dissertation, FU Berlin (1968).
- [4] H. Ade (Editor), *Spectromicroscopy*, volume 84 of *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom (Special Issue)* (1997).
- [5] J. Thieme, G. Schmahl, D. Rudolph, and E. Umbach (Editors), *X-Ray Microscopy and Spectromicroscopy* (Springer Verlag, Berlin, 1999).
- [6] E. Bauer (Editor), Special issue of: *Surf. Rev. Lett.*, volume **5** (6) (1998).
- [7] M. Kiskinova, M. Marsi, E. D. Fabrizio, and M. Gentili, *Surf. Rev. Lett.* **6** (1999) 265.
- [8] E. B. M. Mundschau and W. Swiech, *Surf. Sci.* **203** (1988) 412.
- [9] R. Imbihl and G. Ertl, *Chem. Rev.* (1995) 697.
- [10] J. Stöhr, Y. Wu, B. D. Hermsmeier, M. G. Samant, G. R. Harp, S. Koranda, D. Dunham, and B. P. Tonner, *Science* **259** (1993) 658.
- [11] W. Swiech, G. H. Fecher, C. Ziethen, O. Schmidt, G. Schönhense, K. Grzelakowski, C. M. Schneider, R. Frömter, H. P. Oepen, and J. Kirschner, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **84** (1997) 171.
- [12] B. P. Tonner and G. R. Harp, *Rev. Sci. Instrum.* **59** (1988) 853.
- [13] F. U. Hillebrecht, T. Kinoshita, D. Spanke, J. Dresselhaus, C. Roth, H. B. Rose, and E. Kisker, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 2224.

- [14] Y. Hwu, C. Y. Tung, J. Y. Pieh, S. D. Lee, P. Almeras, F. Gozzo, H. Berger, G. Margaritondo, G. D. Stasio, D. Mercanti, and M. T. Ciotti, Nucl. Instr. and Meth. A **361** (1995) 349.
- [15] G. Margaritondo, Scanning Spectromicroscopy **9** (1995) 949.
- [16] B. P. Tonner, D. Dunham, T. Froubay, J. Kikuma, J. Denlinger, E. Rotenberg, and A. Warwick, Appl. Surf. Sci. **92** (1996) 273.
- [17] G. H. Fecher, Y. Hwu, and W. Swiech, Surf. Sci. **377-379** (1997) 1106.
- [18] Y. Hwu, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **84** (1997) 763.
- [19] W. Swiech, G. H. Fecher, M. Huth, O. Schmidt, N.-F. Cheng, C. K. Lin, C. Y. Tung, and Y. Hwu, Appl. Phys. A **67** (1998) 447.
- [20] C. Ziethen, Dissertation, Universität Mainz (1999).
- [21] A. Recknagel, Z. Phys. **117** (1941) 689.
- [22] A. Recknagel, Z. Phys. **120** (1943) 331.
- [23] C. Ziethen, O. Schmidt, G. H. Fecher, C. M. Schneider, G. Schönhense, R. Frömter, M. Seider, K. Grzelakowski, M. Merkel, D. Funnemann, W. Swiech, H. Gundlach, and J. Kirschner, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **88-91** (1998) 983.
- [24] K. Jost, J. Phys. E: Sci. Instrum. **12** (1979) 1006.
- [25] C. E. Kuyatt and J. A. Simpson, Rev. Sci. Instr. **38** (1967) 103.
- [26] E. Spiller, Appl. Phys. Lett. **20** (1972) 365.
- [27] U. Kleineberg, *Röntgenoptische Charakterisierung von Multilayer-Röntgen-spiegeln und Multilayer-Röntgenreflexionsgittern*. Dissertation, Universität Bielefeld (1994).
- [28] F. Scholze, B. Schmiedeskamp, D. Fuchs, P. Müller, U. Kleineberg, G. Ulm, H.-J. Stock, B. Nelles, A. Kloidt, K. F. Heidemann, K. Osterried, D. Menke, and U. Heinzmann, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **101-103** (1996) 389.
- [29] U. Kleineberg, D. Menke, F. Hamelmann, U. Heinzmann, O. Schmidt, G. H. Fecher, and G. Schönhense, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **101-103** (1999) 931.

- [30] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, volume 25 of *Springer Series in Surface Science* (Springer, 1996).
- [31] J. F. Cornwell, *Phys. Lett. A* **26** (1968) 365.
- [32] K. R. Spangenberg, *Vacuum Tubes* (McGraw-Hill, 1948).
- [33] S. J. Jha, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 2020.
- [34] F. Brown, R. E. Parks, and A. M. Sleeper, *Phys. Rev. Lett* **14** (1965) 1029.
- [35] F. Brown and R. E. Parks, *Phys. Rev. Lett* **16** (1966) 507.
- [36] G. T. Boyd, Y. R. Shen, and T. W. Hänsch, *Opt. Lett.* **11** (1986) 97.
- [37] W. J. Denk, J. H. Strickler, and W. W. Webb, *Science* **248** (1990) 73.
- [38] H. Tanaka, H. Kurokawa, E. Kobayashi, H. Sano, G. Mizutani, and S. Ushioda, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **33** (1996) 129.
- [39] Z. Chen, A. Lewis, H. Takei, and I. Nebenzahl, *Appl. Opt.* **30** (1991) 5188.
- [40] M. Flörsheimer, R. Paschotta, U. Kubitscheck, C. Brillert, D. Hofmann, L. Heuer, G. Schreiber, C. Verbeek, W. Sohler, and H. Fuchs, *Appl. Phys. B* **67** (1998) 593.
- [41] M. Fiebig, D. Fröhlich, G. S. v. L., and R. V. Pisarev, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2906.
- [42] M. Fiebig, D. Fröhlich, S. Leute, and R. V. Pisarev, *Appl. Phys. B* **66** (1998) 265.
- [43] D. W. Piston, B. R. Masters, and W. W. Webb, *J. Microsc.* **178** (1995) 20.
- [44] B. R. Masters, P. T. C. So, and E. Gratton, *Lasers Med Sci* **13** (1998) 196.
- [45] R. C. Reddick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrel, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 767.
- [46] D. Courjoin, K. Sarayedine, and M. Spajer, *Opt. Commun.* **71** (1989) 23.
- [47] J. P. Goudonnet, E. Bourrilot, P. M. Adam, F. Defornel, L. Salomon, P. Vincent, M. Nevriere, and T. L. Ferrel, *J. Opt. Soc. Am. A* **12** (1995) 1749.
- [48] P. Zhang, T. L. Haslett, C. Douketis, and M. Moskowitz, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 15513.

-
- [49] Y. Shen, D. Jakubczyk, F. Xu, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, and B. A. Reinhard, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1.
- [50] K. A. Schultz and E. G. Seebauer, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 6958.
- [51] K. A. Schultz and I. I. S. and E. G. Seebauer, *J. Opt. Soc. Am. B* **10** (1993) 546.
- [52] C. E. Allen, R. Ditchfield, and E. G. Seebauer, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 13304.
- [53] M. Flörsheimer, H. Looser, M. Kupfer, and P. Gunter, *Thin Solid Films* **244** (1994) 1001.
- [54] M. Flörsheimer, M. Bosch, C. Brillert, M. Wierschem, and H. Fuchs, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** (1997) 1564.
- [55] L. Smilowitz, Q. X. Jia, X. Yang, D. Q. Li, D. McBranch, S. J. Buelow, and J. M. Robinson, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2051.
- [56] Y. Yamamoto, T. Ashida, S. Kurimura, and Y. Uesu, *Appl. Opt.* **36** (1997) 602.
- [57] Y. Yamamoto, T. Ashida, S. Kurimura, and Y. Uesu, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 5014.
- [58] M. G. Weber and A. Liebsch, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 6411.
- [59] Y. R. Shen, *Nature* **337** (1989) 519.
- [60] B. N. J. Persson and L. H. Dubois, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 8220.
- [61] F. Ito and H. Hirayama, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 11208.
- [62] J. Boness, G. Marovsky, J. Braun, G. Witte, and H. G. Rubahn, *Surf. Sci.* **402-404** (1998) 513.
- [63] N. Kato, K. Saito, and Y. Uesu, *Thin Solid Films* **338** (1999) 5.
- [64] Z. Xu and Y. Dong, *Surf. Sci.* **445** (2000) L65.
- [65] J. E. Sipe, V. Mizrahi, and G. I. Stegemann, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 9091.
- [66] D. Wilk, D. Johannsmann, C. Stanners, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **51** (1994) 10057.

- [67] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley and Sons, 1984).
- [68] J. F. McGilp, Surf. Rev. Lett. **6** (1999) 529.
- [69] L. D. Laude and M. Wautelet, Nuovo Cimento B **39** (1977) 734.
- [70] H. W. Rudolf and W. Steinmann, Phys. Lett **61 A** (1977) 4711.
- [71] H. W. Rudolf, D. Rieger, and W. Steinmann, Solid State Commun. **34** (1980) 427.
- [72] R. T. Williams, T. R. Royt, J. C. Rife, J. P. Long, and M. N. Kabler, J. Vac. Sci. Technol. **21** (1982) 509.
- [73] R. Haight, Phys. Rev. Lett **54** (1985) 1302.
- [74] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 300.
- [75] W. S. Fann, R. Storz, and J. Bokor, Phys. Rev. B **44** (1987) 10980.
- [76] W. Wallauer and T. Fauster, Phys. Rev. B **54** (1996) 5086.
- [77] U. Thomann, I. L. Shumay, M. Weinelt, and T. Fauster, Appl. Phys. B **68** (1999) 531.
- [78] D. F. Padowitz, M. W. R, R. E. Jordan, and C. B. Harris, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 3583.
- [79] M. Aeschlimann, C. A. Schmuttenmaer, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller, J. Cao, Y. Gao, and D. A. Mantell, J. Chem. Phys. **102** (1995) 8606.
- [80] A. Dähn, W. Hübner, and K. H. Bennemann, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3929.
- [81] C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett **46** (1981) 145.
- [82] J. E. Rowe, C. V. Shank, D. A. Zwemer, and C. A. Murray, Phys. Rev. Lett. **44** (1980) 1770.
- [83] P. F. Liao and A. Wokaun, J. Chem. Phys. **76** (1982) 751.
- [84] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, and W. Akemann, J. Phys.: Condensed Matter **4** (1992) 1143.

-
- [85] H. Raether (Editor), *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer tracts in modern physics (Springer Verlag, Berlin, 1988).
- [86] C. Kittel (Editor), *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, 1993), 10. Auflage.
- [87] G. S. Agarwal and S. S. Jha, Phys. Rev. B **26** (1982) 482.
- [88] R. Reinisch, G. Chartier, M. Nevriere, M. C. Hutley, G. Clauss, J. G. Galaup, and J. F. Eloy, J. Phys. (Paris) Lett. **44** (1983) L1007.
- [89] J. C. Quail and H. J. Simon, J. Opt. Soc. Am. B **5** (1988) 325.
- [90] E. R. Eliel, E. W. M. van der Hamm, and Q. H. F. Vreken, Appl. Phys. B **68** (1999) 349.
- [91] G. Mie, Ann. Phys. **25** (1908) 377.
- [92] C. E. Dungey and C. F. Bohren, J. Opt. Soc. Am. A **8** (1991) 81.
- [93] C. F. Bohren and D. R. Huffman (Editors), *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley-Interscience, New York, 1983).
- [94] F. Fujimoto and K. Komaki, J. Phys. Soc. Jap. **25** (1968) 1679.
- [95] L. Genzel, T. P. Martin, and U. Kreibitz, Z. Phys. **21** (1975) 339.
- [96] J. P. Dewitz, W. Hübner, and K. H. Bennemann, Z. Phys. D **37** (1996) 75.
- [97] J. Gersten and A. Nitzan, J. Chem. Phys. **73** (1980) 3023.
- [98] X. M. Hua and J. I. Gersten, Phys. Rev. B **33** (1986) 3756.
- [99] V. V. Klimov and V. S. Letokhov, Phys. Rev. A **54** (1996) 4408.
- [100] K. Hayata and M. Koshiba, Phys. Rev. a **46** (1992) 6104.
- [101] W. E. Spicer, A. H. Sommer, and J. G. White, Phys.Rev.B **115** (1959) 57.
- [102] D. Eschenweck, Dissertation, Universität Stuttgart (1979).
- [103] A. Kempf, Dissertation, Universität Marburg (1981).
- [104] H. Overhoff, J. Knecht, R. Fischer, and F. Hensel, J. Phys. F **8** (1978) 55.

-
- [105] C. Koenig, N. E. Christensen, and J. Kollar, *Phys. Rev. B* **28** (1984) 6481.
- [106] S. Chaturvedi and J. A. Rodriguez, *Surf. Sci.* **401** (1998) 282.
- [107] J. A. Rodriguez, J. Hrbek, Y. W. Yang, M. Kuhn, and T. K. Sham, *Surf. Sci.* **293** (1993) 260.
- [108] V. Kaplan, S. L. Zhang, H. Norstroem, M. Oestling, and A. Lindberg, *Appl. Surf. Sci.* **53** (1991) 338.
- [109] G. J. P. Krooshof, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, L. van den Hove, K. Maex, and R. F. D. Keersmaker, *J. Appl. Phys.* **63** (1988) 5110.
- [110] S. Q. Wang and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 2932.
- [111] A. E. Morgan, E. K. Broadbent, K. N. Ritz, D. K. Sadana, and B. J. Burrow, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 344.
- [112] I. D. Wolf, D. J. Howard, A. Lauwers, K. Maex, and H. A. Maes, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 17.
- [113] S. Singh, H. Solak, N. Krasnoperov, F. Cerrina, A. Cossy, J. Diaz, J. Stoehr, and M. Samant, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 55.
- [114] T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams* (ASM international, Ohio, 1996), 2. edition.
- [115] G. Le Lay, K. Hricovini, and J. E. Bonnet, *Appl. Surf. Sci.* **41-42** (1989) 25.
- [116] T. E. H. Walker, J. Berkowitz, J. L. Dehmer, and J. T. Waber, *Phys. Rev. Lett* **31** (1973) 678.
- [117] G. Lilienkamp, C. Koziol, T. Schmidt, and E. Bauer, *in: X-Ray Microscopy and Spectromicroscopy* (Springer Verlag, Berlin, 1998).
- [118] G. R. Zhao, J. F. Jia, and W. S. Yang, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 5333.
- [119] M. Kiene, T. Franz, K. Wurm, and E. Bauer, BESSY annual report .
- [120] D. Nakamura, J. Yuhara, and K. Morita, *Appl. Surf. Sci.* **130-132** (1998) 72.
- [121] L. Li, C. Koziol, K. Wurm, Y. Hong, E. BAuer, and I. S. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10834.

- [122] C. W. White, S. R. Wilson, B. R. Appleton, and F. W. Young, *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 738.
- [123] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, 1988).
- [124] J. T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, T. Harada, M. Katayama, and K. Oura, *Surf. Sci.* **433435** (1998) 575.
- [125] I. M. Bronstein and B. S. Fraiman (Editors), *Vtorichnaya Elektronnaya Emissiya* (Nauka, Moskau, 1969).
- [126] G. F. Dionne, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3347.
- [127] P. H. Dawson, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 3644.
- [128] N. R. Whetten and A. B. Laponsky, *J. Appl. Phys.* **28** (1957) 515.
- [129] C. V. Shank, In J. L. Birman, H. Z. Cummins, and A. A. Kaplyanskii (Editors), *Laser optics of condensed matter* (Plenum Press, 1988).
- [130] R. Resnick and D. Halliday, *Physics* (Wiley, New York, 1966).
- [131] H. T. Chou, J. C. Villagrán, and J. C. Thompson, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 3359.
- [132] G. D. Hale, S. J. Oldenburg, and N. J. Halas, *Phys. Rev. B* **55** (1998) R16 69.
- [133] G. L. Bona, F. Meier, G. Schönhense, and H. C. Siegmann, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1121. (Erratum: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 653).
- [134] G. L. Bona, F. Meier, G. Schönhense, M. Aeschlimann, M. Stampanoni, G. Zampieri, and H. C. Siegmann, *Phys. Rev. B.* **34** (1986) 7784.
- [135] K. Ertel, U. Kohl, J. Lehmann, M. Merschorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, and S. Gerber, *Appl. Phys. B* **68** (1999) 439.
- [136] Landolt-Börnstein (Editor), *Optische Konstanten*, volume 8 (Springer, 1954), 6. Auflage.
- [137] J. K. Sass, *Surf. Sci.* **199** (1975) 444.
- [138] S. A. Nepijko, N. N. Sedov, G. Schönhense, M. Escher, X. Bao, and W. Huang, *Ann. Phys.* **9** (2000) 441.

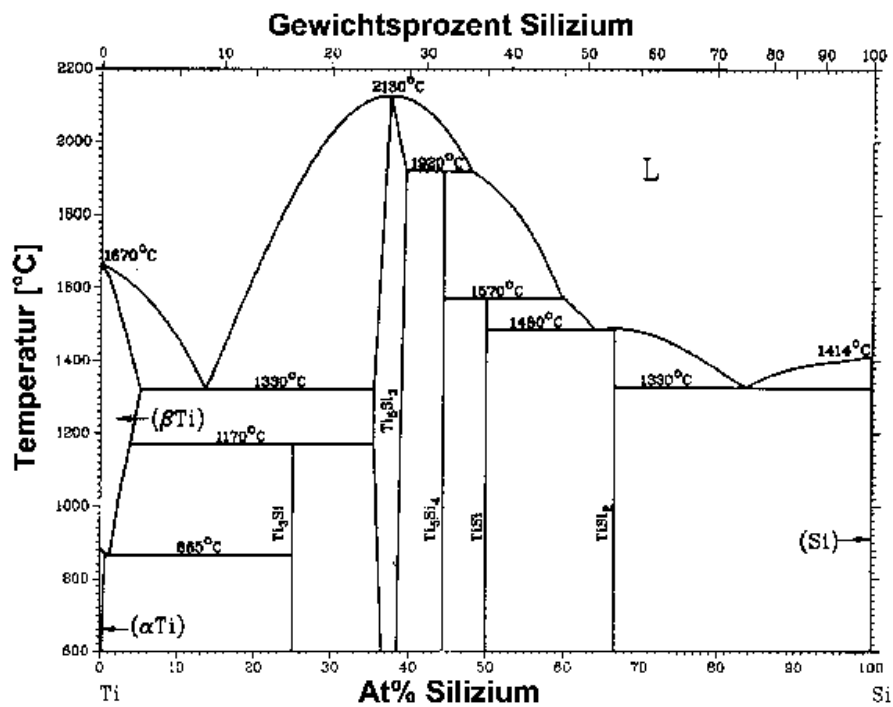
- [139] D. Carrol and X. H. Zheng, Eur. Phys. J. D **5** (1999) 134.
- [140] T. Minakata, M. Ozaki, and H. Imai, J. Appl. Phys. **74** (1993) 1079.
- [141] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, IEEE Elec. Dev. Lett. **18** (1997) 480.
- [142] Y. Y. Lin, S. F. Nelson, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, IEEE Transactions on Electron Devices **44** (1997) 1325.
- [143] T. N. Jackson, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, and H. Klauk, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics **4** (1998) 100.
- [144] Y. Kamura, K. Seki, and H. Inokuchi, Chem. Phys. Lett **30** (1975) 35.
- [145] T. Jentzsch, H. J. Jüppner, K.-W. Brzezinka, and A. Lau, Thin solid films **315** (1998) 273.
- [146] H. Klauk, Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, International Electron Devices Meeting Technical Digest (1997) 539.
- [147] H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nichols, and T. N. Jackson, IEEE Transactions on Electron Devices **46** (1999) 1258.
- [148] Bergmann-Schäfer (Editor), *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd.3: Optik* (de Gruyter, Berlin, 1993), 9. Auflage.
- [149] E. D. Palik (Editor), *Handbook of optical constants in solids II* (Academic Press, New York, 1991).
- [150] T. Mori and S. Ikehata, Solid State Comm. **101** (1997) 213.
- [151] G. H. Fecher, C. Grünewald, M. Merkel, C. Ostertag, A. Oelsner, G. Schönhen-
se, T. Jentzsch, and H. J. Jüppner, Thin Solid Films **303** (1997) 58.
- [152] H. M. van Driel, J. E. Sipe, and J. F. Young, Phys. Rev. Lett **49** (1982) 1955.
- [153] F. Keilmann and Y. H. Bai, Appl. Phys. **A 29** (1982) 9.
- [154] Z. Guosheng, P. M. Fauchet, and A. E. Siegmann, Phys. Rev. B **26** (1982) 5366.

Anhang A

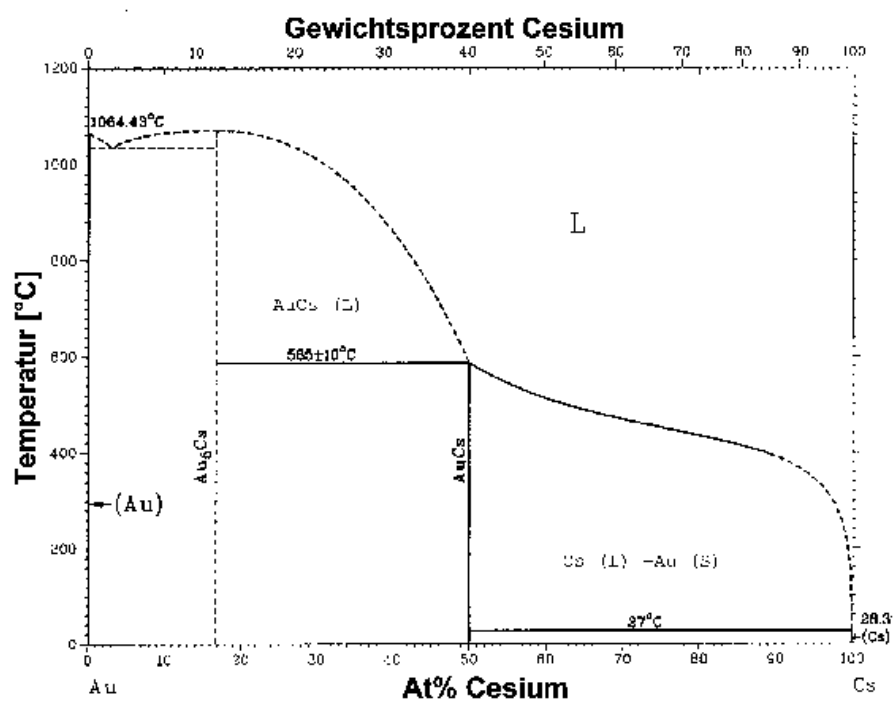
Phasendiagramme

(aus T. B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams* [114])

A.1 Ti/Si Phasendiagramm



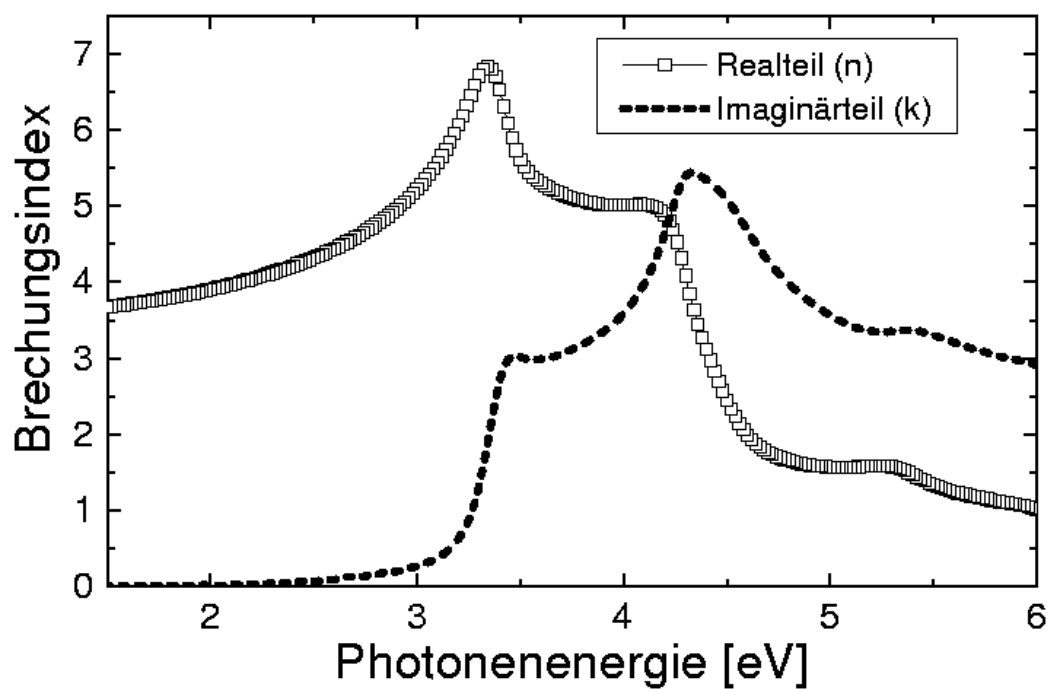
A.2 Au/Cs Phasendiagramm



Anhang B

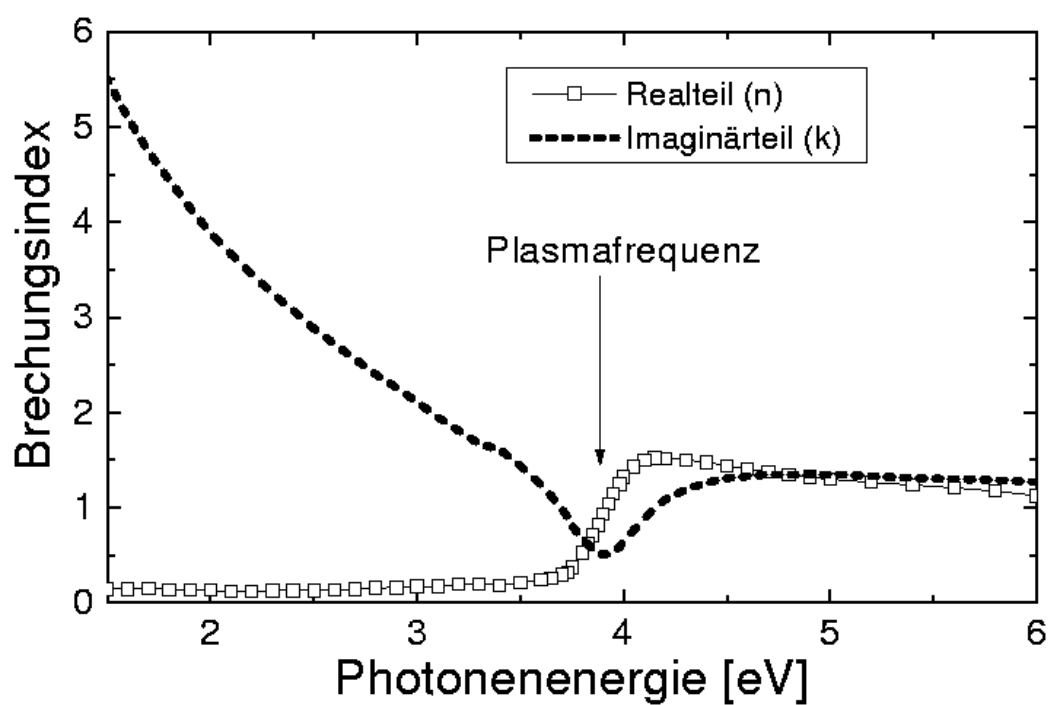
Optische Konstanten

B.1 Komplexer Brechungsindex von Silizium



Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex $m = n + ik$ von Silizium. Aus [149].

B.2 Komplexer Brechungsindex von Silber



Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex $m = n + ik$ von Silber. Aus [149].

Anhang C

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

2PPE	2 <u>P</u> hotonen <u>P</u> hoto <u>e</u> mission
AES	<u>A</u> ugerelektronenspektroskopie
AFM	<u>A</u> tomic <u>F</u> orce <u>M</u> icroscope
ATR	<u>A</u> ttenuated <u>T</u> otal <u>R</u> eflection
BBO	<u>B</u> arium <u>B</u> eta- <u>B</u> orat
EELS	<u>E</u> lectron <u>E</u> nergy <u>L</u> oss <u>S</u> pectroscopy
ESCA	<u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy for <u>C</u> emical <u>A</u> nalysis
μ -ESCA	<u>M</u> icrospot- <u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy for <u>C</u> emical <u>A</u> nalysis
NEXAFS	<u>N</u> ear <u>E</u> dge <u>X</u> - <u>R</u> ay <u>A</u> bsorption <u>F</u> ine <u>S</u> tructure
PEEM	<u>P</u> hotoemissions- <u>E</u> lektronen <u>m</u> ikroskop
RFA	<u>R</u> etarding <u>F</u> ield <u>A</u> nalyzer
SAM	<u>S</u> canning <u>A</u> uger <u>M</u> icroscope
SERS	<u>S</u> urface <u>E</u> nhanced <u>R</u> aman <u>S</u> cattering
SEXAFS	<u>S</u> urface <u>E</u> xtended <u>X</u> - <u>R</u> ay <u>A</u> bsorption <u>F</u> ine <u>S</u> tructure
SHG	<u>S</u> econd <u>H</u> armonic <u>G</u> eneration
SSHG	<u>S</u> urface <u>S</u> econd <u>H</u> armonic <u>G</u> eneration
XANES	<u>X</u> - <u>R</u> ay <u>A</u> bsorption <u>N</u> ear <u>E</u> dge <u>S</u> tructure
XAS	<u>X</u> - <u>R</u> ay <u>A</u> bsorption <u>S</u> pectroscopy
μ -XAS	<u>M</u> icrospot- <u>X</u> - <u>R</u> ay <u>A</u> bsorption <u>S</u> pectroscopy