

Interner Bericht  
DESY F41  
HASYLAB 81/12  
Oktober 1981

UNTERSUCHUNG DER EIGENSCHAFTEN EINES  
ELEKTRONENENERGIEANALYSATORS FÜR PHOTOEMISSIONS-  
MESSUNGEN MIT EINEM N<sub>2</sub> - LASER

Eigentum der Property of	<b>DESY</b>	Bibliothek library
Zugang: Accessions:	2 2. OKT. 1981	
Leihfrist: Loan period:	7	Tage days

von

Herbert Diebold

**DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.**

**DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of filing application for or grant of patents.**

**“Die Verantwortung für den Inhalt dieses  
Internen Berichtes liegt ausschließlich beim Verfasser“**

Hierbert Diebold

UNTERSUCHUNG DER EIGENSCHAFTEN EINES  
ELEKTRONENENERGIEANALYSATORS FÜR PHOTOEMISSIONS-  
MESSUNGEN MIT EINEM  $N_2$  - LASER

STAATSEXAMENSARBEIT UNIVERSITÄT HAMBURG

Prüfer: Prof. Dr. B. Sonntag

Zweitgutachter: Prof. Dr. C. Kunz

Hamburg, den 15. Juni 1961

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1 Vorbemerkung	4
2.2 Dreistufenbild der Photoemission	4
2.3 Zwei-Photonen-Photoemission	4
2.4 Wie entsteht eine EDC?	5
2.5 Potentialschema der Anordnung	7
3. Aufbau der Experimente	12
3.1 Vorbemerkung	12
3.2 Prinzipieller Aufbau	13
3.3 Der Stickstofflaser	14
3.3.1 Allgemeine Beschreibung	14
3.3.2 Einige Daten zum Stickstofflaser	16
3.4 Der Energieanalysator	17
3.5 Nachweiselektronik	19
4. Diskussion der Meßergebnisse	28
4.1 Vorbemerkung zu den Abbildungen	28

4.2 Untersuchungen an Aluminium	28
4.2.1 Messungen mit der Schaltung nach Abb. 3.11	29
4.2.2 Messungen mit der Schaltung nach Abb. 3.13	33
4.2.3 Intensitätsabhängigkeit	37
4.2.4 Zusammenfassende Interpretation der Untersuchungen	38
4.3 Weitere Untersuchungen an verschiedenen Proben	40
4.3.1 Vergleich der Ausbeute verschiedener Proben	40
4.3.2 Energieverteilungskurven für Au, W, Si und KJ	43
4.3.2.1 Gold	44
4.3.2.2 Wolfram	47
4.3.2.3 Silizium	49
4.3.2.4 Kaliumjodid	52
5. Zusammenfassung	57
Anhang	
Literaturverzeichnis	

### 1. Einleitung

Eine Teilgruppe der Forschungsgruppe F 41 beim Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) beschäftigt sich mit Photoelektronenspektroskopie Experimenten an kondensierten Gasen. Zur Anregung der Photoelektronen wird dabei die Synchrotronstrahlung von DORIS verwendet. 1980 gelang es, Photoelektronen aus festen Edelgasen nachzuweisen, die mit einer Kombination von der Synchrotronstrahlung und einem Stickstofflaser erzeugt wurden (Sa 80). Die Idee dabei ist es, gebundene elektronische Zustände (Exzitonen) in Festkörpern mit der Synchrotronstrahlung anzuregen und diese mit einem Laserpuls zu ionisieren.

Bei diesen Experimenten wird ein Energieanalysator verwendet, der anderen Anforderungen als die üblichen Energieanalysatoren für Photoelektronenspektroskopie genügen muß. Ursache dafür ist die Lichtquelle. Normalerweise wird in der Photoelektronenspektroskopie eine "kontinuierliche" Lichtquelle z. B. eine He-Lampe oder gepulste Synchrotronstrahlung mit sehr hoher Repetitionsfrequenz (100 MHz), d. h. niedriger Pulsleistung, verwendet. Mit dem Energieanalysator werden dann einzelne Elektronen nachgewiesen, die in das vorgewählte Energiefenster fallen, d. h. jeder Puls am Ausgang des Detektors entspricht genau einem Elektron. Dies gilt nicht, wenn die Zahl der nachgewiesenen Elektronen pro Sekunde in die Größenordnung der Repetitionsfrequenz der Lichtquelle kommt. Dann wird es möglich, daß pro Puls der Lichtquelle mehr als

ein Elektron nachgewiesen wird (solange die Pulsdauer kürzer als die Zeitauflösung des Detektors ist (ca.  $< 10$  nsec)). In der vorliegenden Arbeit wurde ein Stickstofflaser mit einer Repetitionsfrequenz von nur 80 Hz bei einer Pulsdauer von 4 nsec verwendet, der etwa  $10^{15}$  Photonen/Puls auf die Probenoberfläche schießt. Im Experiment zeigte sich, daß der Laser z. B. aus einer Aluminiumoberfläche ca. 1000 Elektronen/Puls emittiert. In solch einem extremen Fall einer Lichtquelle hoher Pulsleistung wird man mit einem herkömmlichen Detektor prinzipiell eine konstante Zählrate - im vorliegenden Fall 80 Hz - nachweisen, die der Repetitionsfrequenz des Lasers entspricht. Ziel dagegen ist es, die Zahl der Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie zu bestimmen. Das bedeutet in diesem Fall, daß die Ladung pro Puls als Funktion der kinetischen Energie bestimmt werden muß. Dies hat insbesondere Konsequenzen für den verwendeten Elektronenvervielfacher und die Nachweiselektronik. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Eigenschaften und Brauchbarkeit einer solchen Anordnung zu untersuchen und Testmessungen mit einem  $N_2$  - Laser an einer Reihe von sehr verschiedenen Festkörpern durchzuführen.

Ausgangspunkt für diese Experimente waren Beobachtungen, die bei den oben erwähnten Messungen mit Synchrotronstrahlung und Laser an kondensierten Gasen gemacht wurden, z. B. ging man bei der Wahl des Substratmaterials für die festen Gase von der Überlegung aus, daß Aluminium bei der Photonenenergie des Lasers von 3.7 eV eine sehr hohe Reflexivität hat (ca.

95 - 99 %), und daher wenig Laserlicht absorbieren sollte. Obwohl auch die Austrittsarbeit von Aluminium mit 4.25 eV (CL 78) deutlich größer ist als die Photonenenergie wurde ein sehr hoher Untergrund an Photoelektronen, die der Laser erzeugte, in den Messungen beobachtet. Eine Frage war nun, welcher physikalische Mechanismus für diese Elektronen verantwortlich ist, und ob Materialien gefunden werden können, die weniger Untergrundelektronen beitragen.

Der Test des Energieanalysators kann dementsprechend in zwei Bereiche aufgeteilt werden:

- a) Untersuchung der Kombination Analysator/Nachweiselektronik
- b) Untersuchung der Photoelektronen, die mit einem  $N_2$  - Laser aus verschiedenen Materialien emittiert werden.

Die Beschreibungen der elektronischen Anordnungen, sowie der wichtigsten Bausteine des Experimentes sind in Kapitel 3 zusammengestellt. In Kapitel 4 werden die Meßergebnisse für Aluminium, Gold, Wolfram, Silizium und Kaliumjodid diskutiert. Im folgenden Kapitel 2 sind die wichtigsten Grundlagen für diese Arbeit zusammengestellt.

## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel sind die für das weitere Verständnis der Arbeit wichtigsten Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie zusammengestellt. Desweiteren wird ausgeführt, wie eine Energieverteilungskurve gemessen wird und welche Potential-schemata den Anordnungen zu Grunde liegen.

### 2.1 Vorbemerkung

In dieser Arbeit wird die kinetische Energie von Photoelektronen mit Hilfe von Gegenspannungsmessungen bestimmt. Dabei wird die Probe mit Photonen einer festen Wellenlänge ( $\lambda = 337 \text{ nm}$ ) bestrahlt und die Zahl der emittierten Elektronen als Funktion einer Retardierungsspannung bestimmt. Die Differenzierung der Gegenspannungskurve ergibt die Energieverteilung der Photoelektronen (EDC Energy Distribution Curve) ( z. B. Sa 73).

### 2.2 Dreistufenbild der Photoemission

Der photoelektrische Effekt, der auf der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Photonen beruht, wird seit einigen Jahren intensiv zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern (Si 69, Kr 80, CL78) ausgenutzt. Zur Interpretation der Meßergebnisse an Festkörpern wird häufig das Dreistufen-Modell von Berglund

und Spicer (BS 64) verwendet. In diesem wird der Photoemissionsprozeß aufgespalten in:

1. Durch die Absorption von Photonen werden Elektronen in energetisch höhere Zustände angeregt,
2. Die Elektronen bewegen sich zur Oberfläche des Festkörpers und unterliegen dabei Streuprozessen mit Elektronen, Phononen, Störstellen, Korngrenzen usw.,
3. Die Elektronen haben die Oberfläche erreicht. Ist dort ihre Energie bezüglich des Fermi-niveaus größer als die Austrittsarbeit und ihre Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche groß genug, die Grenzschicht zu durchlaufen, so gelangen sie ins Vakuum.

Eine ausführliche Beschreibung dieses Modells findet man z. B. in dem Buch von Cardona und Ley (CL 78).

### 2.3 Zwei-Photonen-Photoemission

Fokussiert man einen  $N_2$  - Laser auf eine Aluminiumfläche, so beobachtet man Photoelektronen. Wie in der Einleitung ausgeführt, ist die Photonenenergie geringer als die Austrittsarbeit des Metalls. Die Verwendung einer Lichtquelle mit einer so hohen Spitzenleistung ( $\approx 750 \text{ kW}$ ) legt die Vermutung von Mehr-Photonen-Photoemission nahe.

Eine Zwei-Photonen-Photoemission kann man sich wie in Abb. 2.1 vorstellen.

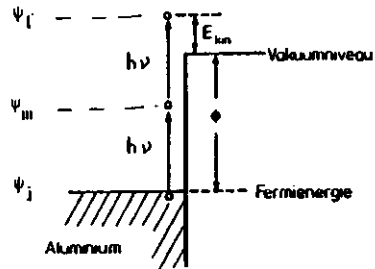


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Verhältnisse bei der Zwei-Photonen-Photoemission

- Durch die Absorption eines Photons werden Elektronen vom Grundzustand  $\psi_i$  in energetisch höhere Zwischenzustände  $\psi_m$  angeregt.
- Von den Zwischenzuständen  $\psi_m$  können die Elektronen durch Absorption eines zweiten Photons in den Endzustand  $\psi_l$  übergehen, und falls dieser Endzustand energetisch über dem Vakuumniveau liegt, den Festkörper verlassen.

In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich Metalle untersucht. In diesem Fall kann man davon ausgehen, daß zunächst ein Übergang von Elektronen nahe dem Fermi-niveau des Metalls in Leitungsbandzustände erfolgt, und dann diese Elektronen in noch höhere Leitungsbander angeregt werden. Ist die doppelte Photonenenergie  $2 h\nu > \psi$ , wobei  $\psi$  die Austrittsarbeit des Metalls ist, können die Elektronen die Probe mit der kinetischen Energie  $E_{kin} = 2 h\nu - \psi$  verlassen.

Virtuelle Zwischenzustände wie z. B. Zustände in Bandlücken werden dabei keine Rolle spielen, da der oben beschriebene Zwei-Photonen-Prozeß resonant abläuft. Diese Annahme wird von Rudolf (Ru 80) bestätigt, der in ähnlichen Experimenten mit einem Farbstofflaser die Photoemission von Nickel untersucht hat.

Betrachtet man dagegen Isolatoren, die eine Bandlücke  $E_g > 3.7$  eV haben, dann gibt es keine reellen Zustände des Festkörpers für die Absorption des ersten Photons. Deshalb müssen virtuelle Zwischenzustände angenommen werden, wenn Zwei-Photonen-Photoemission beobachtet wird.

Es gibt natürlich eine große Zahl von Möglichkeiten die Zwei-Photonen-Photoemission zu deuten. So können z. B. nicht nur Leitungsbandzustände eine Rolle spielen, sondern auch elektronische Zustände an Oberflächen und Grenzschichten. Da bei den hier beschriebenen Experimenten Materialien mit nicht speziell gereinigten Oberflächen getestet werden sollten, wird darauf verzichtet, die elektronischen Zustände die bei der Zwei-Photonen-Photoemission beteiligt sind, näher zu charakterisieren.

#### 2.4 Wie entsteht eine EDC ?

Der Energieanalysator liefert eine Strom-Spannungs-Kurve ähnlich wie in Abb. 2.2, die als Gegenspannungskurve

bezeichnet wird. Durch Differenzieren dieser Kurve kann die Energieverteilung der Photoelektronen ermittelt werden. Eine Erniedrigung der Gegenspannung um  $\Delta U_2$  von  $U_2$  auf  $U_2 + \Delta U_2$  bewirkt eine Zunahme des Stromes von  $I(U_2)$  auf  $I(U_2 + \Delta U_2)$ . Der Strom nimmt deshalb zu, weil neben den Elektronen die gegen  $U_2$  anlaufen können, d.h. deren Energie größer als ein Grenzwert  $E_{U_2}$  ist, auch zusätzlich Elektronen mit Energien aus dem Intervall  $E_{U_2} \pm E \approx E_{U_2} - e\Delta U_2$  den Detektor erreichen können.  $\Delta I = I(U_2 + \Delta U_2) - I(U_2)$  ist proportional der Anzahl der Elektronen dieses Intervalls. Dann ist aber auch  $\frac{dI}{dU_2} = f(U_2) \sim N(E)$ , wenn  $N(E)$  die Energieverteilung der Elektronen bei einer festen Photonenenergie ist. Die Energieauflösung des Analysators, der in Kapitel 3.4 genauer beschrieben wird, ist  $\Delta E < 0.5$  eV. Diese Abschätzung beruht auf der Halbwertsbreite der schärfsten beobachteten Strukturen in den Energieverteilungskurven.

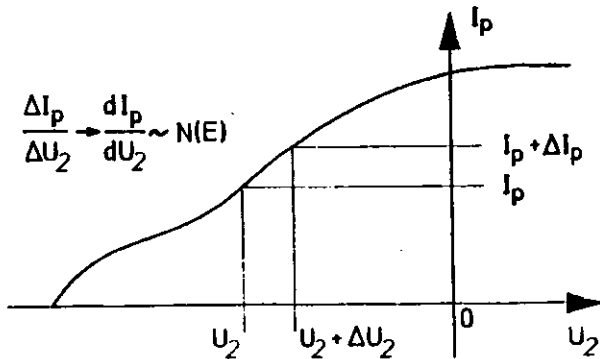


Abb. 2.2 Zusammenhang zwischen Strom-Spannungskurven und der Energieverteilung der Photoelektronen;  $I_p$  Photostrom,  $U_2$  Retardierungsspannung

### 2.5 Potentialschema der Anordnung

Für die Auswertung der Energieverteilungsmessungen (EDC) ist es notwendig, das Potentialschema der Probe bzgl. des Analysators zu kennen (Abb. 2.3). Der Analysator und die Probe sind über Erde leitend miteinander verbunden, so daß sich bei Metallen und Halbleitern durch Verschieben von Ladungen die Fermi-niveaus angleichen. Bei Halbleitern kann man zunächst vereinfachend annehmen, daß das Fermi-niveau in der Mitte der Energielücke zwischen Valenzbandoberkante und Leitungsbandboden liegt. Bei Isolatoren gleichen sich die Vakuumniveaus von Probe und Analysator an (Sc 75).

Der Analysator mißt die kinetische Energie bzgl. seines Vakuumniveaus ( $= E_{kin}^A$ ). Die kinetische Energie der Photoelektronen bzgl. des Vakuumniveaus der Probe ( $= E_{kin}^P$ ) muß bei den Metallen und Halbleitern noch um die Differenz der Austrittsarbeiten  $\Delta\phi = \phi_P - \phi_A$  korrigiert werden.

Die Retardierungsspannungen  $U_1$  und  $U_2$  (vgl. Abb. 3.6) verschieben die Fermi-niveaus von Analysator und Probe gegeneinander. Dabei erfüllt  $U$  eine Abschneidefunktion in dem Sinne, daß Elektronen mit einer kinetischen Energie  $E_{kin}^P \leq -eU_1$ ,  $U_1 \leq 0$  V, abgestoßen werden. Für  $U_1 \gg 0$  V entsteht eine zusätzliche Beschleunigungsspannung (vgl. 3.4). Die Retardierungsspannung  $U$  an den Gittern G2 und G3 führen die "Feinanalyse" durch. In unserem Fall wurden alle Kurven in Schritten mit  $\Delta U_2 = 0.1$  V



gemessen. Die Energieanalyse ist für die Bedingung  $U_1 < U_2$  definiert. Für  $U_2 > U_1$  werden Elektronen schon von dem ersten Gitter retardiert, die mittleren beschleunigen nur noch die Elektronen, die das erste Gitter passiert haben. Diese Potentialverhältnisse erlauben natürlich keine Energieanalyse.

Insgesamt ergeben sich für die weiteren Untersuchungen folgende wichtige Beziehungen:

$$E_{kin}^p < 2h\nu - E_E$$

$$b := \max E_{kin}^p$$

$$E_{kin}^p = E_{kin}^A + \Delta\phi$$

dabei ist  $E_E$  die Energie für den Photoemissionseinsatz, d. h. bei Metallen  $E_E = \phi_p$ , und bei Halbleitern und Isolatoren  $E_E = E_g + E_a$  mit  $E_a$  Elektronenaffinität.

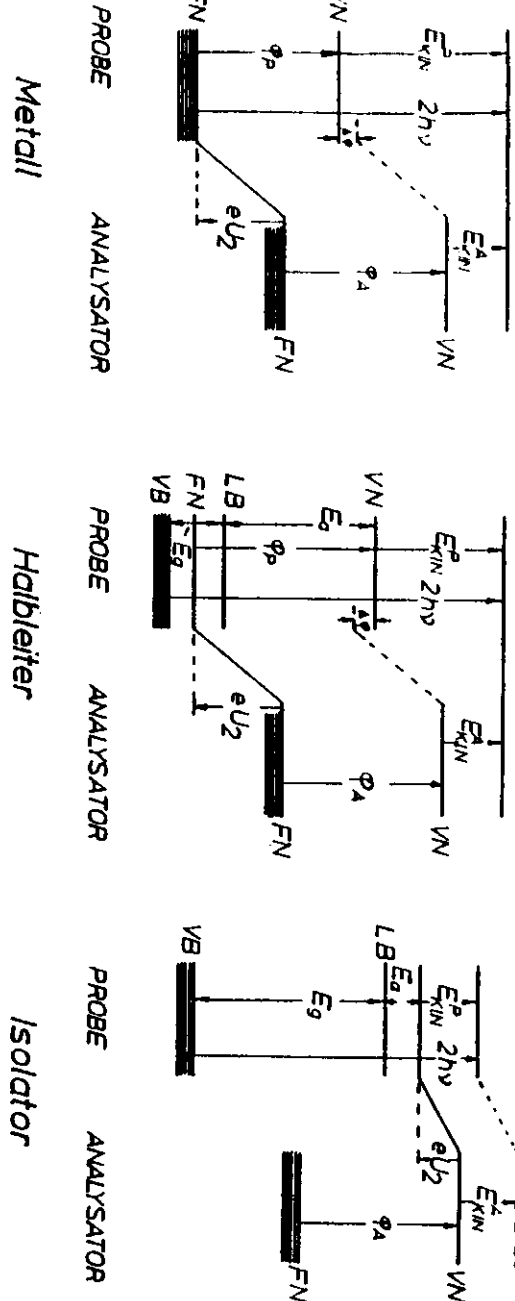


Abb. 2.3 Potentialschemata der Anordnung für Metall, Halbleiter und Isolator

FN Fermiiveau, VN Vakuumniveau, VB Oberkante Valenzband, LB Interkante Leitungsband,  $E_{kin}^p$  kin. Energie bzgl. VN der Probe,  $E_{kin}^A$  kin. Energie bzgl. VN des Analysators,  $E_a$  Elektronenaffinität,  $E_g$  Energielücke,  $eU_2$  Retardierungsenergie,  $\phi_p$  Austrittsarbeit der Probe,  $\phi_A$  Austrittsarbeit des Analysators

### 3. Aufbau der Experimente

Die Ausführungen in diesem Kapitel beschreiben den prinzipiellen Aufbau des Experimentes, geben eine kurze Einführung in die Funktionsweise eines Stickstofflasers, nennen die wichtigsten Daten dieses Lasers, schildern den Aufbau des Energieanalysators und beschreiben die im Experiment verwendeten elektronischen Schaltungen.

#### 3.1 Vorbemerkung

Für Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern benötigt man i. a. Ultrahochvakuum ( $\approx 10^{-10}$  Torr) um saubere Oberflächen zu untersuchen. Ein Ziel der Experimente in der vorliegenden Arbeit war es, Substratmaterialien mit günstigen Eigenschaften für das in der Einleitung beschriebene Zwei-Photonen-Experiment an kondensierten Gasen zu finden. Deswegen wurden die Experimente an normalen, d. h. nicht im Ultrahochvakuum gereinigten Oberflächen durchgeführt. Für den Betrieb des offenen Multipliers im Analysator war gutes Vakuum nötig. Die Experimente wurden in der Ultrahochvakuum-Probenkammer des Honormi-Experimentes bei Hasylab am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) durchgeführt. Damit stand ein komplettes Ultrahochvakuum-System zur Verfügung, mit einer Turbomolekularpumpe für das Vorvakuum, einer Ionen-Getter-Pumpe sowie einer Titan-Sublimations-Pumpe. Damit wurde in der vitongedichteten Apparatur ein Druck von ca.  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr

ohne Ausheizen erreicht.

#### 3.2. Prinzipieller Aufbau

Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen den prinzipiellen Aufbau des Experimentes. Das von einem Stickstofflaser stammende Licht wird über ein Spiegelsystem und eine Quarz-Sammellinse durch ein Glasfenster in der Probenkammer auf die Probe fokussiert. Zur Justierung des Laserstrahls war ein Papierstreifen mit auf dem Probenrad montiert. Die Proben, die auf dem in Abbildung 3.3 gezeigten Probenrad montiert waren, konnten mittels einer Drehdurchführung um den Mittelpunkt des Probenrades verdreht werden. Damit sich die Proben nicht aufladen, waren sie elektrisch geerdet. Der Analysator konnte um den Mittelpunkt der Probenkammer bewegt werden und so in seinem Winkel relativ zur Probennormalen verändert werden.

Die Pulse des Energieanalysators wurden von einer schnellen Nachweiselektronik verarbeitet (siehe Abschnitt 3.5). Eine Verbindung zum Rechnersystem des Hasylab ermöglichte die Daten dort zu speichern und später weiterzuverarbeiten.

### 3.3 Der Stickstofflaser

#### 3.3.1 Allgemeine Beschreibung

Im molekularen Stickstoff sind zwei verschiedene Laserübergänge möglich. Im sogenannten 1. positiven Band kann der Übergang von  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  mit einer Wellenlänge von  $1.048 \mu\text{m}$  zum Lasen angeregt werden. Die hier wichtige Emission findet im 2. positiven Band zwischen  $C^3\Pi_u$  und  $B^3\Pi_g$  bei einer Wellenlänge von  $337.1 \text{ nm}$  statt, das einer Photonenenergie von  $3.7 \text{ eV}$  entspricht (vgl. Abb. 3.4). Dieser Übergang wurde zum ersten Mal von H. G. Heard im Jahre 1963 beobachtet (Ba 78).

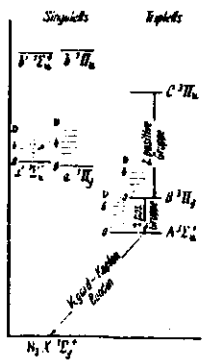


Abb. 3.4 Termschema des  $N_2$  mit Laserübergängen (KM 69)

Die Lebensdauer für die spontanen Emissionen der beiden am Laserübergang beteiligten Niveaus liegen bei  $40 \text{ ns}$  für das obere (es ist nur metastabil bzgl. dem Grundzustand, nicht bzgl.  $B^3\Pi_g$ ), und  $5 \text{ bis } 8 \mu\text{s}$  für das untere Niveau. Das bedeutet, die Besetzungsinversion muß innerhalb eines Zeitintervalls aufgebaut werden, das kürzer als die

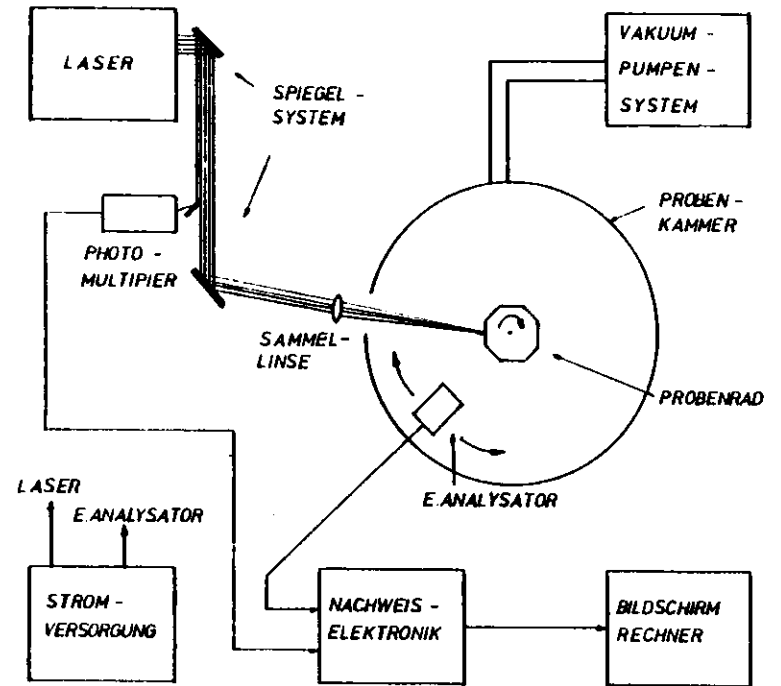


Abb. 3.1 Prinzipieller Aufbau des Experimentes



Abb. 3.2 Probenkammer (PK) und Laser (L) mit Spiegelsystem (S)  
PM Photomultiplier



Abb. 3.3 Probenrad; im Vordergrund rechts Goldspiegel, links  
daneben KJ- und NaCl-Proben, am linken Bildrand Si-Probe

natürliche Lebensdauer des oberen Niveaus ist.

Die Anregung der  $N_2$ -Moleküle erfolgt durch eine Hochspannungs-entladung. Wie oben gezeigt, muß diese sehr schnell sein. Die Schaltung in Abb. 3.5 genügt dieser Anforderung. Es handelt sich dabei um einen Blumlein-Hochspannungs-generator. Eine genauere Beschreibung dieser Schaltung findet man bei (Fi 76).

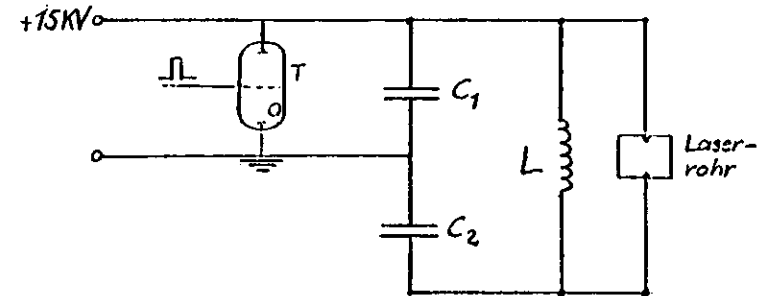


Abb. 3.5 Prinzipskizze der Schaltung eines  $N_2$  - Lasers.

$C_1$  und  $C_2$  sind Bandleiter, L ist eine Drossel zum Aufladen von  $C_2$ , T ist das Thyatron

Beim Zünden des Thyratrons T liegt die gesamte Ausgangsspannung des Blumlein-Generators über dem Laserröhre. Diese kann sich nicht schnell genug über die Drossel L ausgleichen und führt daher zu einer Gasentladung im Laserröhre. Durch die bei der Townsend-Entladung entstehenden Elektronenkaskaden werden die Stickstoffmoleküle durch direkte Stöße angeregt, und es entsteht eine Besetzungsinversion.

Die Totzeit nach jedem Entladungsimpuls erklärt sich durch Rekombinationsprozesse innerhalb des Gasmediums und an den Wänden des Entladungsrohres. Sie beträgt einige Millisekunden und setzt deshalb eine obere Grenze von einigen hundert Hertz für die Pulsfolge- bzw. Repetitionsfrequenz fest (KM 69). Diese hängt somit von Gasdurchfluß und auch von der Ladezeit ab, und ist durch diese Parameter begrenzt. Bei höheren Repetitionsfrequenzen nimmt die Impulsleistung ab. Näheres siehe (Fi 76).

Der Stickstofflaser erzeugt Licht, dessen Kohärenzeigenschaften im Vergleich zu anderen Lasern sehr schlecht sind (Divergenz  $2 \text{ mrad} \times 5 \text{ mrad}$  (La 77)). Jedes spontan emittierte Photon, für dessen Übergang eine Inversion besteht und dessen Richtung nicht aus der Inversionszone führt, erfährt eine sehr hohe Verstärkung. Dies führt zu großen Schwankungen in der Photonenstatistik (Ba 78).

### 3.3.2 Einige Daten zum Stickstofflaser

Verwendet wurde ein  $N_2$  - Laser der Firma Lambda-Physik. Dessen Pulse haben eine Halbwertsbreite von  $\approx 4 \text{ nsec}$ . Im Experiment wurde er betrieben mit 12.5 KV Hochspannung, 80 - 100 Torr Arbeitsdruck  $N_2$ , 40l  $N_2$ -Durchfluß und einer Repetitionsfrequenz von 80 Hz. Bei diesen Werten erreicht er laut Betriebsanleitung eine Ausgangsleistung von ungefähr 750 KW

(La 77). Die "heiße" Zone des Laserfleck auf der Probe hat eine Größe von etwa  $1 \text{ mm}^2$ . Dies wurde aus der Breite der abgeschossenen Aluminium- bzw. Goldschicht abgeschätzt (vgl. Anhang).

### 3.4 Der Energieanalysator

In der normalen Photoelektronenspektroskopie entspricht jeder vom Energieanalysator registrierte Puls einem Elektron. Die Zählrate entspricht der Anzahl der Elektronen und ist eine Funktion der kinetischen Energie der Elektronen und der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. In der vorliegenden Arbeit wurde als Lichtquelle ein gepulster Laser mit sehr hoher Pulsleistung, aber niedriger Repetitionsfrequenz verwendet. In diesem Fall ist die Zahl der Pulse konstant und entspricht der Repetitionsfrequenz. Dafür ändert sich die Ladung pro Puls mit der kinetischen Energie der Elektronen, d. h. die Fläche unter dem Puls. Deshalb kann kein Detektor verwendet werden, der nur ja/nein-Signale verarbeiten kann, wie z. B. ein Channeltron, sondern nur einer, der bei konstanter Zählrate Analog-Signale verarbeiten kann. Kommerziell gibt es einen derartigen Analysator nicht. Aus diesem Grund wurde der im folgenden beschriebene Energieanalysator aufgebaut.

Der Energieanalysator besteht aus einem Multiplier und vier Nickel-Netzen, die als Retardierungsgitter, kurz Gitter,

dienen. Der Aufbau und die Anordnung der Gitter ergeben sich aus den Abbildungen 3.6 - 3.8. Eine solche Anordnung einer 4-Gitter-Optik zur Energieanalyse von Elektronen ist seit langem bekannt. Z. B. werden Auger-Elektronen mit solch einer Anordnung in kommerziellen LEED-Apparaturen (Low Energy Electron Diffraction) analysiert. Die Energieauflösung dieser Analysatoren liegt bei etwa einigen 0.1 eV bis ca. 2 eV. Der entscheidende Unterschied des hier beschriebenen Analysators liegt in der Verstärkung der Elektronen, nachdem sie die vier Gitter durchlaufen haben, mit einem offenen Multiplier und einer aufwendigen Nachweiselektronik.

Bei dem Multiplier handelt es sich um einen offenen hochverstärkenden 20-Stufen-Elektronenvervielfacher der Firma Johnston Laboratories, USA, Modell MM-2. Die Verstärkung betrug etwa  $10^6$  bei 4.8 kV Betriebsspannung.

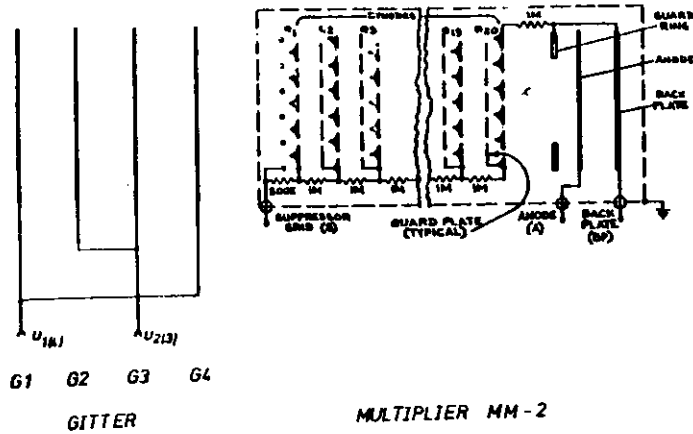


Abb. 3.6 Aufbau des Energieanalysators, bestehend aus offenem Multiplier MM-2, und Retardierungsgittern G1 - G4 mit zugehöriger Schaltung für  $U_1$  und  $U_2$



Abb. 3.7 Energieanalysator mit Halterung

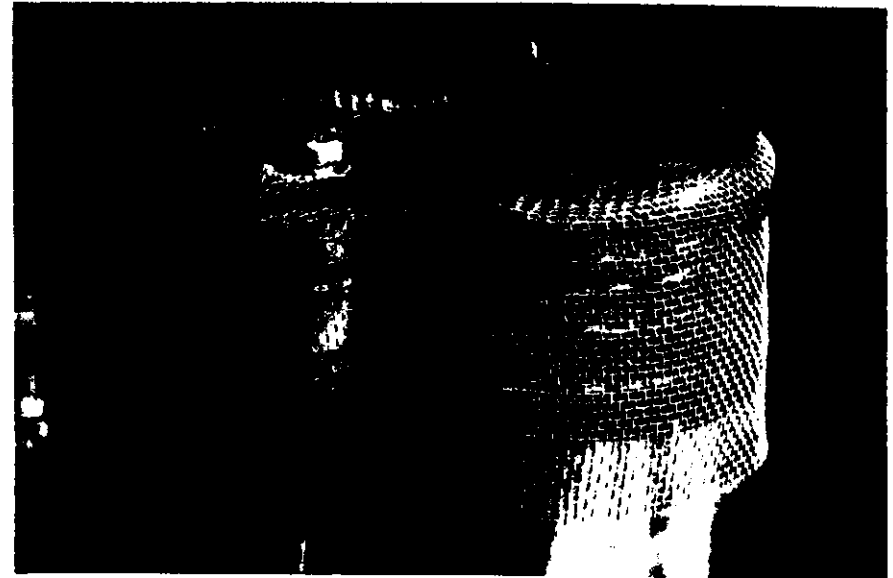


Abb. 3.8 Retardierungsgitter mit Abschirmung

Ein eintreffendes Elektron kann durch die Gitter, je nach dem welche Spannung anliegt, beschleunigt oder abgebremst werden. Nach Durchlaufen der Gitter trifft es auf die 1. Dynode des Multipliers und erzeugt dort Sekundärelektronen. Diese werden in den 20 Stufen des Multipliers linear verstärkt und erzeugen auf der Anode einen Ladungsimpuls. Diese Ladung an der Anode des Multipliers ist proportional zur Zahl der eintreffenden Elektronen.

### 3.5 Nachweiselektronik

Bei der oben beschriebenen Anordnung liegt die Anode auf positiver Hochspannung. Deshalb wird zum Auskoppeln des Ladungsimpulses, der an der Anode anliegt, ein RC-Glied wie in Abb. 3.9 angeschlossen. Dabei ist der Kondensator so bemessen, daß er einen scharfen, möglichst hohen Impuls ohne Nachschwingen für den  $N_2$  - Laser liefert. Mit  $R_1$  wird die Anode auf das Potential der 20. Dynode gelegt, außerdem dient  $R_1$  zur Entladung des Kondensators.  $R_2$  bringt die 1. Dynode auf +200 V, damit diese die Elektronen, die das Netzsystem passiert haben, anzieht.

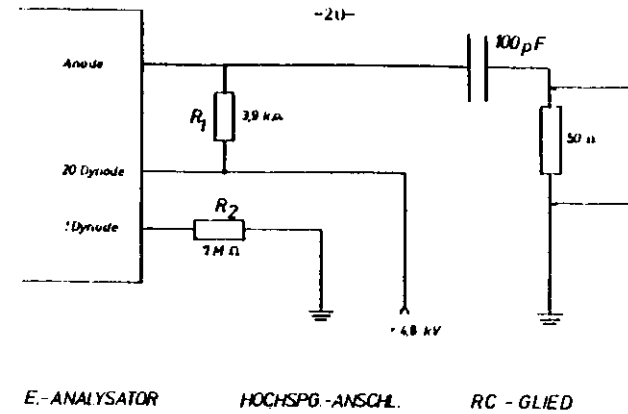


Abb. 3.9 RC-Glied und Hochspannungsanschluß des Energieanalysators

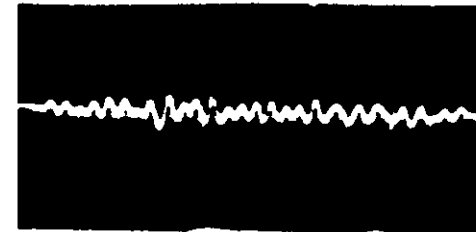
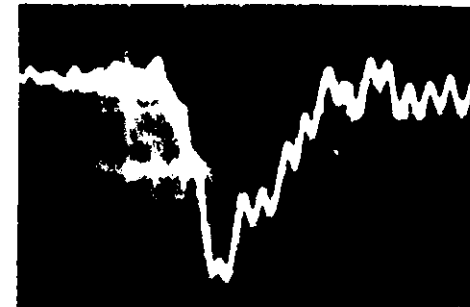


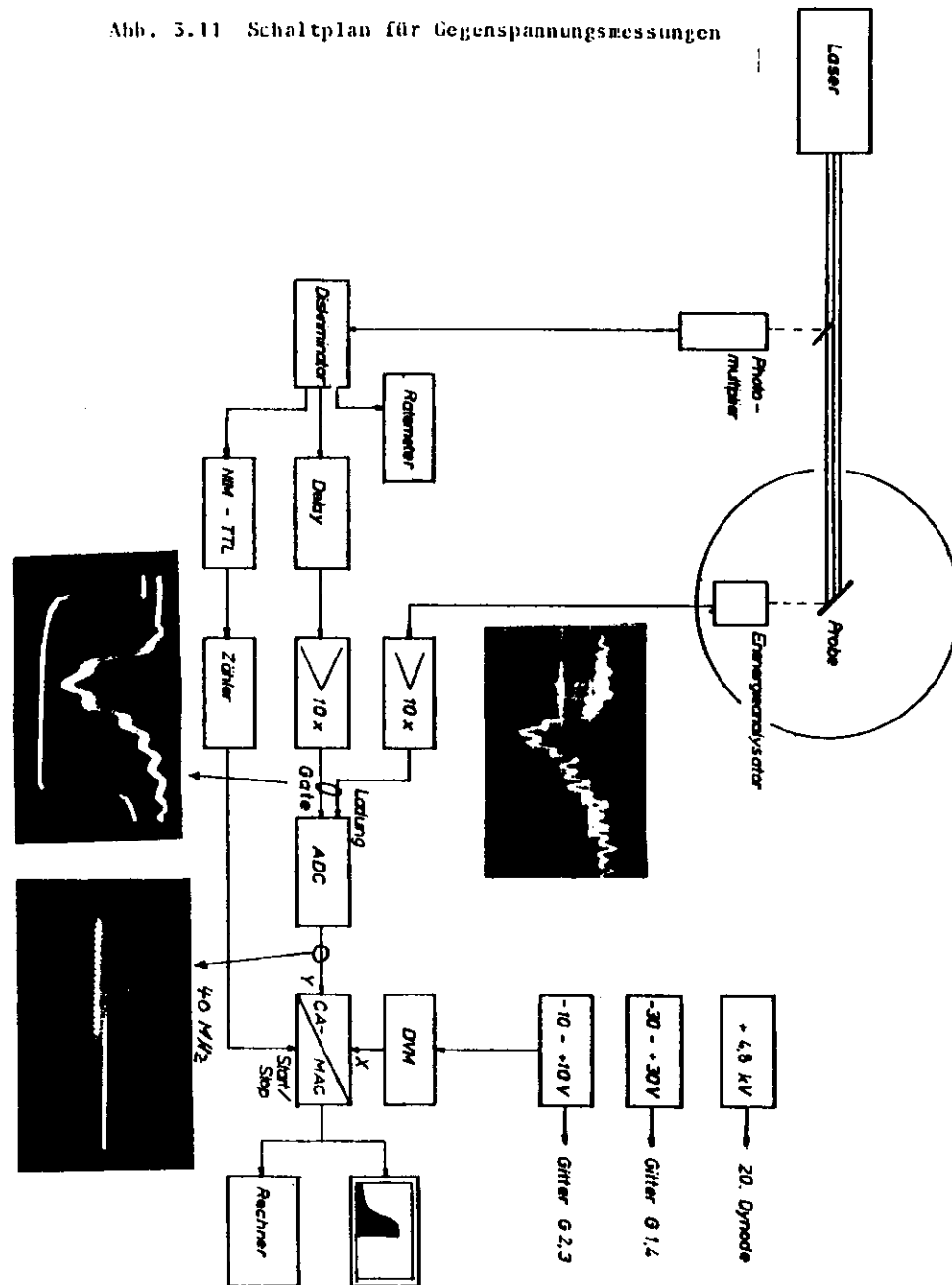
Abb. 3.10 a) Typischer Ladungspuls hinter dem RC-Glied (Abb. 3.9)  
 Skala: 1 kleines Kästchen entspricht 10 nsec horizontal und 10 mV vertikal  
 b) Um ein Maß für die elektrischen Störungen durch den Laser zu bekommen, wurde für dieses Bild der Laserstrahl abgedeckt. Die Skala entspricht der in Abb. a)

Zunächst kann man sich den Puls auf einem Speicheroszilloskop anschauen und die Wirkung von verschiedenen Gitterspannungen beobachten. Dabei wird der Spannungsabfall an einem  $50 \Omega$  Widerstand gemessen (vgl. Abb. 3.10). Um ein relatives Maß für die Zahl der Elektronen/Puls zu erhalten, wurde die Schaltung nach Abb. 3.11 aufgebaut:

Der Strompuls wird zunächst 10-fach verstärkt und gelangt dann auf einen Analog-Digital-Konverter (ADC). Anschaulich passiert dabei folgendes: Von einem 40 MHz-Signal wird je nach dem wie groß die Ladung ist, ein Teil "ausgeschnitten". Die Länge dieses Ausschnittes mit einer 40 MHz-Schwingung wird digital gemessen, d. h. die Zahl der 40 MHz Pulse in diesem Ausschnitt gezählt. Diese Zählrate ist ein Maß für die Zahl der Elektronen in dem verarbeiteten Puls. Weitere schaltungstechnische Einzelheiten findet man bei (Ar 76). Um ausschließlich Pulse zu analysieren, die vom Laser erzeugt wurden, wird der Analog-Digital-Konverter durch den Laserpuls "gated". Zur Ansteuerung dieses Gates ist folgende Schaltung nötig:

Mit einem mit Aluminium bedampften Glasplättchen wird ein wenig von dem Laserlicht auf einen Photomultiplier (Typ RCA 6199) ausgespiegelt. Der so erzeugte Puls wird mittels eines Diskriminators in einen Rechteckimpuls umgewandelt. Die Pulsansteuerung (Threshold) und Pulsbreite (Width) kann am Diskriminator eingestellt werden. Damit der Puls des Energieanalysators zeitlich in diesen Rechteckimpuls fällt,

Abb. 3.11 Schaltplan für Gegenspannungsmessungen





muß er auf diesen abgestimmt werden. Dies geschieht mit der Zeitverzögerung (Delay) und/oder verschiedenen langen Kabeln. Bevor der so eingestellte Puls auf das Gate gelangt, wird er noch 10-fach verstärkt, um den Eingangsbedingungen des ADC zu genügen. Zur Abstimmung dieser Pulse wurde ein schnelles Oszilloskop (1 ns/cm Schreibgeschwindigkeit) der Firma Hewlett-Packard verwendet, dabei sind auch die Aufnahmen in Abb. 3.11 entstanden.

Das Digitalsignal des ADC wird in einem Camac 256-Kanal Speicher zwischengespeichert. Pro Kanal wird dort die Zählrate für eine vorgegebene konstante Anzahl von Laserpulsen gespeichert. Die Zählung der Laserpulse erfolgt über einen elektronischen Vorwahlzähler, der von den Rechteckimpulsen am Ausgang des Diskriminators gesteuert wird. Da von diesem Ausgang aber Stromimpulse (NIM-Pulse) kommen, der Zähler aber nur auf Spannungsimpulse (TTL-Pulse) reagiert, muß noch ein Pulswandler zwischengeschaltet werden.

Die Spannungen an den Gittern werden mit zwei stabilisierten Netzgeräten auf definierte Werte eingestellt. Die Werte werden jeweils in einem zweiten Camac 256-Kanal Speicher gespeichert. Die einzelnen Kanäle dieses Speichers erhalten die jeweilige Spannung, die an den mittleren Gittern liegt, von einem Digital-Voltmeter (DVM).

Während der Messung werden die Daten der Camac-Speicher auf

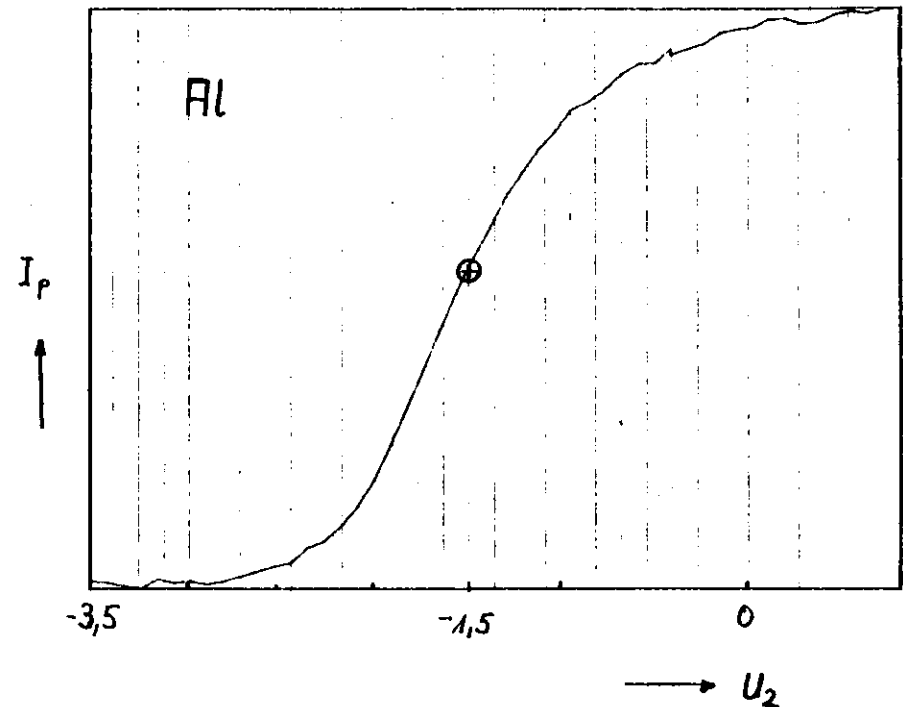


Abb. 3.12 Typische Gegenspannungskurve für Aluminium bei  $U_1 = -1 \text{ V}$ ,  $U_2$  im Bereich von  $-3.5 \text{ V} - +0.8 \text{ V}$   
Die Ladungsverteilung für den Punkt  $\oplus$  wird in Abb. 3.14 gezeigt.

einem Bildschirm angezeigt. Wenn die jeweils 256-Kanäle voll sind, werden beide Camac-Speicher auf einen Rechner PDP 11/45 ausgelesen. Dieser Rechner ordnet jedem x-Wert (Spannung) einen y-Wert (Zählrate) zu. Ein typisches Beispiel für eine so erhaltene Meßkurve findet man in Abb. 3.12.

Jeder Laserpuls hat eine andere Form und Ladung, und auch der Multiplier hat eine typische Pulshöhenverteilung (JL 7o). In der oben beschriebenen Schaltung wird über jeweils eine konstante Anzahl von Pulsen integriert. Um für jeden einzelnen Punkt (d. h. bei fester Retardierungsspannung) der Gegenspannungskurve, wie z. B. in Abb. 3.12, eine Ladungsverteilung aufzunehmen, sind an der Schaltung einige Veränderungen notwendig (vgl. Abb. 3.13).

Dazu wird ein Vielkanalanalysator der Firma LECROY verwendet, der einen internen ADC hat, und somit Analogsignale direkt verarbeiten kann. Jeder der 1024 Kanäle entspricht einem bestimmten Ladungswert. In den einzelnen Kanälen wird die Anzahl bestimmter Ladungswerte aufsummiert. Mit den vorgeschalteten Verstärkerstufen und Abschwächern wird die Auflösung eingestellt. Die Anzeige der Kanäle erfolgt über ein Oszilloskop.

Mit einem externen Gate kann der Vielkanal gestartet und gestoppt werden. Zur Steuerung dieses wird der Rechteckimpuls vom Diskriminator über einen Pulswandler (NIM - TTL) auf den

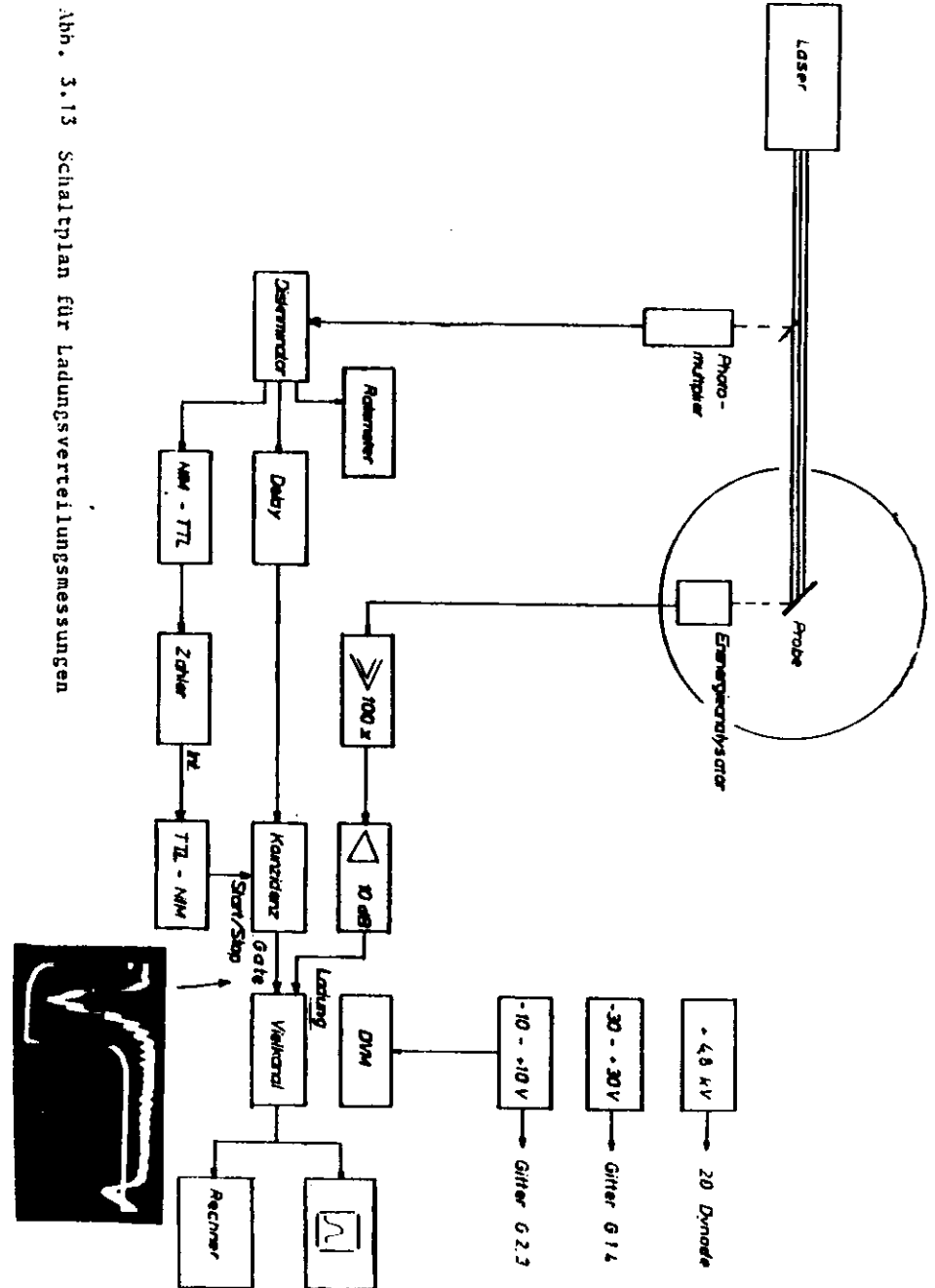


Abb. 3.13 Schaltplan für Ladungsverteilungsmessungen

Vorwahlzähler gegeben. Dessen "Intervall"-Ausgang gibt einen Puls, wenn der Zähler zählt. Über einen weiteren Puls-wandler (TTL - NIM) wird dieser auf den einen Eingang der Koinzidenz gelegt. Auf den zweiten Eingang der Koinzidenz wird der durch die Verzögerungsleitung an den "Intervall"-Impuls zeitlich angepaßte Rechteckimpuls des Diskriminators gelegt. Wenn nun an beiden Eingängen ein Impuls liegt, dann gibt die Koinzidenz auch einen Steuerimpuls weiter und der Vielkanal ordnet jedem Eingangsimpuls des Energieanalysators einen bestimmten Kanal (Ladungswert) zu.

Diese Schaltung bewirkt zweierlei: Es werden nur Pulse registriert, wenn auch ein Laserpuls da war, d.h. Störungen unterdrückt; zum anderen kann über den Zähler eine bestimmte Anzahl Laserpulse vorgewählt werden. Damit können alle Impulsflächenverteilungsspektren auf gleiche Höhe normiert werden.

Die Daten des Vielkanals können wieder auf den Rechner ausgelesen werden. Typische Beispiele so erhaltener Meßkurven zeigen die Abb. 3.14 und 4.3.

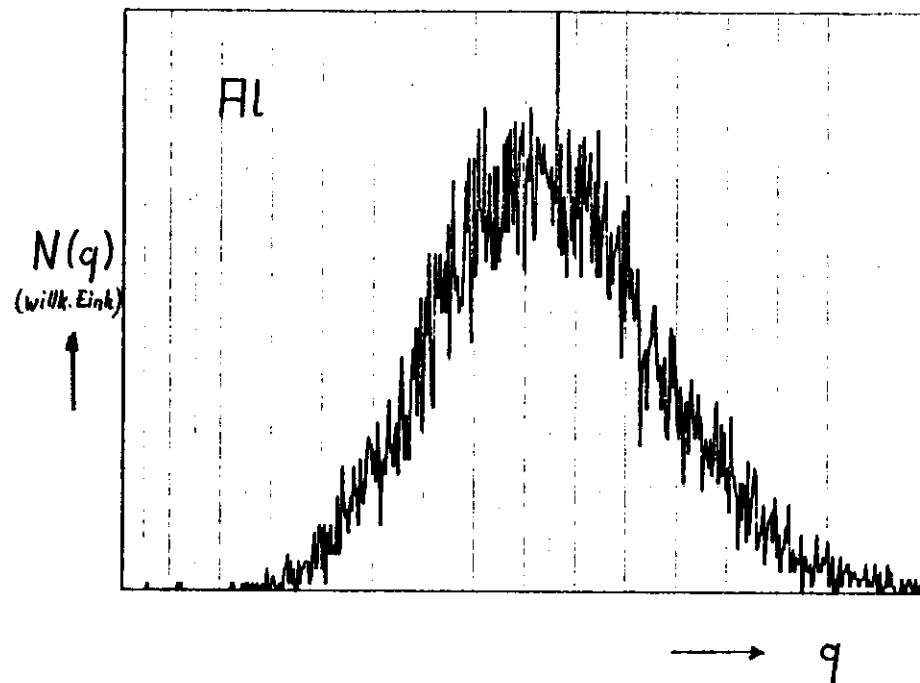


Abb. 3.14 Ladungsverteilung des Punktes o aus Abb. 3.12 bei Aluminium für  $U_1 = -1$  V und  $U_2 = -1.5$  V; Zahl der Laserpulse für diese Verteilung: 10 000

#### 4. Diskussion der Meßergebnisse

Dieses Kapitel ist im wesentlichen in zwei Teile gegliedert: In Teil 4.2 werden die Meßergebnisse an Aluminium mit den verschiedenen Schaltungen diskutiert und in Teil 4.3 werden die Ergebnisse der weiteren Untersuchungen an verschiedenen Proben vorgestellt.

##### 4.1 Vorbemerkung zu den Abbildungen

Die Abbildungen in diesem Kapitel, soweit es sich um Meßkurven handelt, zeigen als Parameter am rechten Rand die Spannung  $U_1$  an, die an den Gittern G1 und G4 anliegt (Vgl. Abb. 3.6). Der gestrichelte Verlauf der EDC-Kurven zeigt den Meßbereich, für den die Energieanalyse wie in 2.5 beschrieben nicht definiert ist. Die angegebene Energieskala ist um  $\Delta\phi = \phi_P - \phi_A$  korrigiert, die Ordinaten sind, soweit nicht anders vermerkt, jeweils für eine Abbildung auf gleiche Höhe normiert.

##### 4.2 Untersuchungen an Aluminium

Mit den Untersuchungen an Aluminium soll die Elektronik getestet werden und geklärt werden, ob es sich bei der beobachteten Photoemission um Zwei-Photonen-Photoemission handelt. Diese Untersuchungen wurden mit den in Abschnitt 3.5 beschriebenen Schaltungen durchgeführt. Eine anschließende

Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit sollte weitere Aufschlüsse geben.

##### 4.2.1 Messungen mit der Schaltung nach Abb. 3.11

Die im folgenden diskutierten Meßergebnisse wurden mit der in Abb. 3.11 gezeigten Schaltung ermittelt. Da die Austrittsarbeit von Aluminium bei 4.25 eV liegt (Cl 78), die Photonenenergie des Lasers aber nur 3.7 eV beträgt und trotzdem Photoelektronen beobachtet werden, wird zunächst von einer Zwei-Photonen-Photoemission ausgegangen. Wie aus den Potential-schemata in Abb. 2.3 ersichtlich wird, dürfen die schnellsten Elektronen eine kinetische Energie  $E_{kin} = 2 \cdot 3.7 \text{ eV} - 4.25 \text{ eV} = 3.15 \text{ eV}$  haben, d.h. die Energiebreite  $b$  beträgt 3.15 eV. Andererseits dürfen für eine Retardierungsspannung  $U_1 \neq -3 \text{ V}$  an dem ersten Gitter keine Photoelektronen mehr zum Analysator gelangen.

In Abb. 4.1 sind die gemessenen Gegenspannungskurven für Aluminium dargestellt. Durch Differentiation erhält man die Energieverteilungskurven (EDC's) in Abb. 4.2. Parameter bei diesen Kurven ist die Zug- oder Gegenspannung am ersten Gitter. Maßgebend ist die  $U_1 = 0\text{-V}$ -Kurve - die anderen Messungen dienen der Überprüfung der Konsistenz der Meßergebnisse. Kleinere Strukturen, wie die Zacken auf der  $U_1 = +1 \text{ V}$  Verteilung, werden nicht weiter betrachtet; sie folgen aus der numerischen Differentiation ohne weitere Glättung der

Gegenspannungskurven, die keineswegs einen glatten Verlauf aufweisen und in dieser Form nicht reproduzierbar waren. Deshalb beschränke ich mich auf die Grobstruktur der EDC.

Neben der Spannungsskala für  $U_2$  ist die Energieskala für  $E_{kin}$  eingezeichnet. Die Skalen sind um die Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Analysator verschoben. Für diese Austrittsarbeiten findet man in der Literatur sehr unterschiedliche Angaben, da sie von Vorbehandlung, Sauberkeit etc. abhängen. Für die hier verwendeten ungereinigten Proben kann die angegebene Energieskala deshalb nur eine grobe Näherung sein.

Eine Retardierungsspannung an den ersten Gittern verschiebt den Einsatz der EDC bei kleinen kinetischen Energien entsprechend der Gegenspannung  $U_1$ , läßt aber die maximalen kinetischen Energien (hochenergetischen Schwanz) unbeeinflusst (vgl. auch 2.5).

Die Gesamtbreite  $b$  der EDC für  $U_1 = 0$  V beträgt etwa 3.15 eV, wie es das oben beschriebene Zwei-Photonen-Modell fordert. Dies wird für  $U_1 = +1$  V bestätigt. Weiterhin werden für  $U_1 = -3$  V (vgl. Abb. 4.1) keine Elektronen aus Aluminium mehr beobachtet, d. h. die maximale kinetische Energie ist  $E_{kin} = 3 \text{ eV} + 4 \phi = 3.25 \text{ eV}$ .

Nach diesen Ergebnissen liegt der Schluß nahe, daß bei

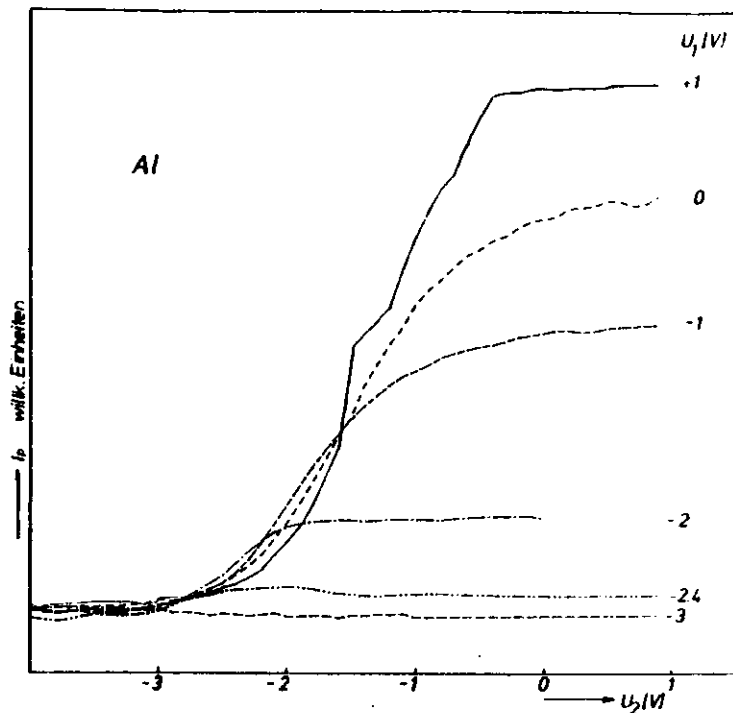


Abb. 4.1 Gegenspannungskurven von Al (vgl. 4.1)

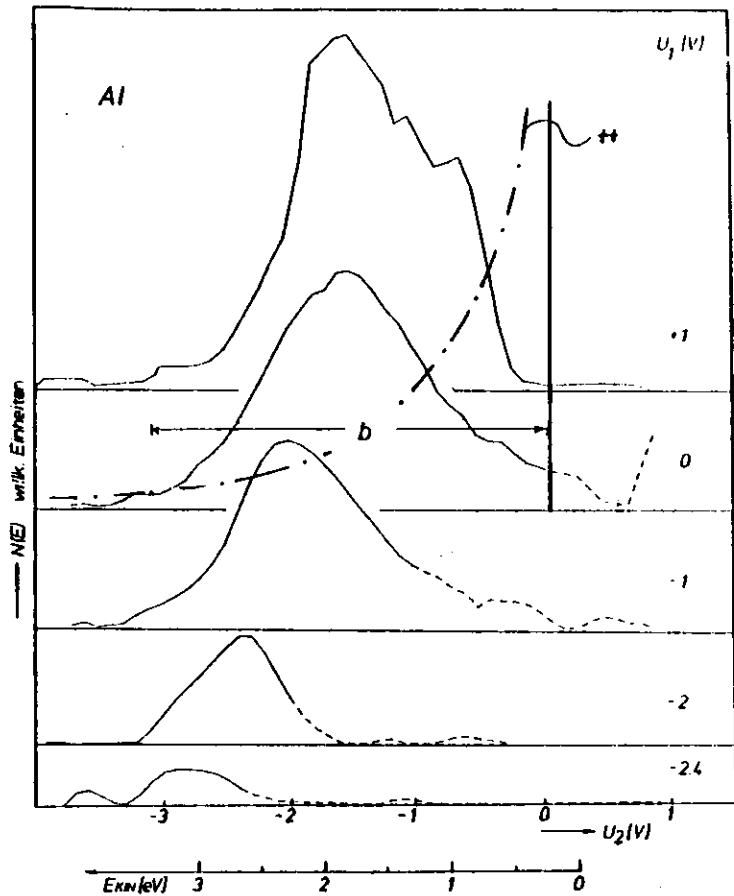


Abb. 4.2 Energieverteilung von Al (vgl. 4.1)

++ Boltzmann-Verteilung

Aluminium ein Zwei-Photonen-Photoemissionsprozeß vorliegt, wie er in Abschnitt 2.3 beschrieben wird. Ein weiteres Modell, nämlich thermische Emission (Aufheizung durch den Laser), kann auf Grund dieser Messungen ausgeschlossen werden. Eine solche Emission müßte die exponentielle Form der Boltzmann-Verteilung widerspiegeln (Ku 80). Zum Vergleich ist in Abb. 4.2 dieser Verlauf eingezeichnet.

#### 4.2.2 Messungen mit der Schaltung nach Abb. 3.13

Um Fehler der Elektronik auszuschließen, wurde das Ergebnis mit einer anderen elektronischen Anordnung verifiziert. Dazu wurde die in Abb. 3.13 gezeigte Schaltung benutzt. Der wesentliche Unterschied gegenüber der Schaltung nach Abb. 3.11 besteht darin, daß ein anderer ADC verwendet wird, der mit einem Vielkanalanalysator kombiniert ist. Dieser von der Firma Lecroy hergestellte Vielkanal erlaubt es für fest eingestellte Retardierungsspannungen  $U_1$  und  $U_2$  eine Ladungsverteilung aufzunehmen (vgl. 3.5). Damit kann den verschiedenen Ladungen der einzelnen Laserpulse Rechnung getragen werden, und man erhält für jeden einzelnen Meßpunkt der nach Schaltung 3.11 ermittelten Kurve eine Ladungsverteilung. Abb. 4.3 zeigt ein Beispiel.

Trägt man den Ladungsschwerpunkt der so ermittelten Ladungsverteilungen über der jeweiligen Gegenspannung auf, so erhält man wieder eine Gegenspannungskurve. Die Differenzierung

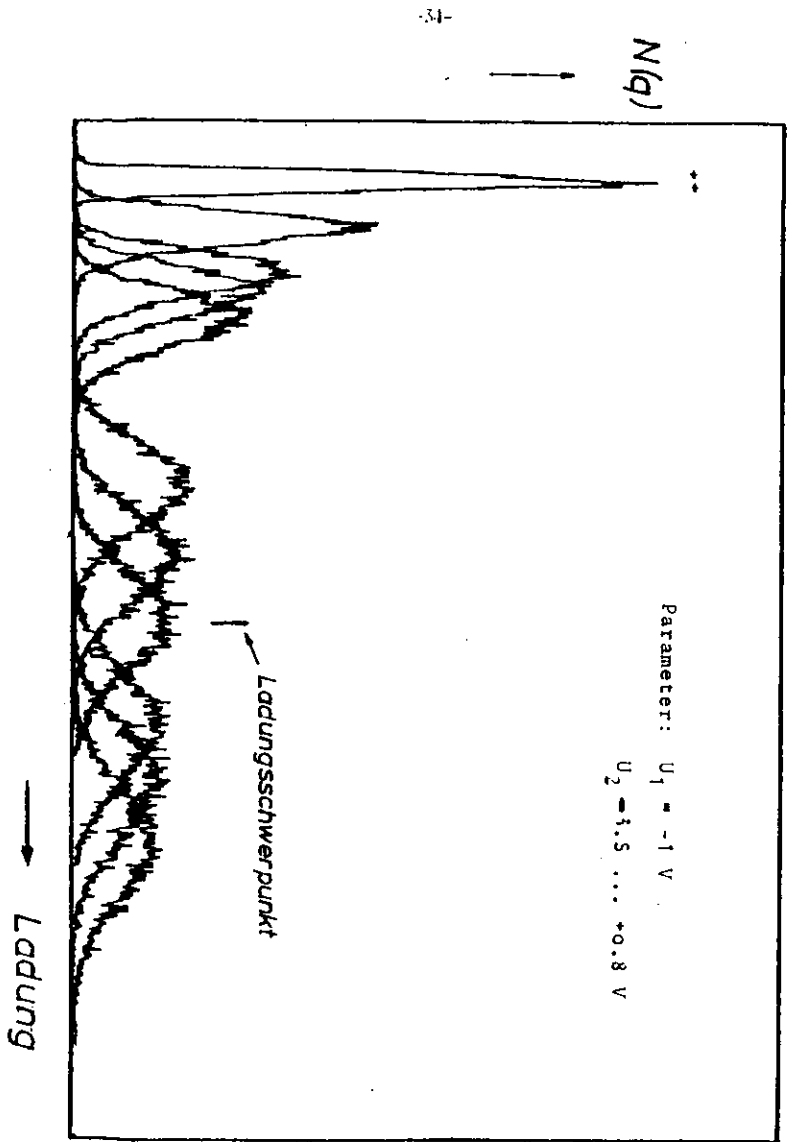


Abb. 4.3. Einige Ladungsverteilungsmessungen an Al; an einem Beispiel ist der Ladungsschwerpunkt eingezeichnet, ++ zeigt Ein-Elektronen-Pulse, wie sie z. B. bei Dunkelpulsen beobachtet werden

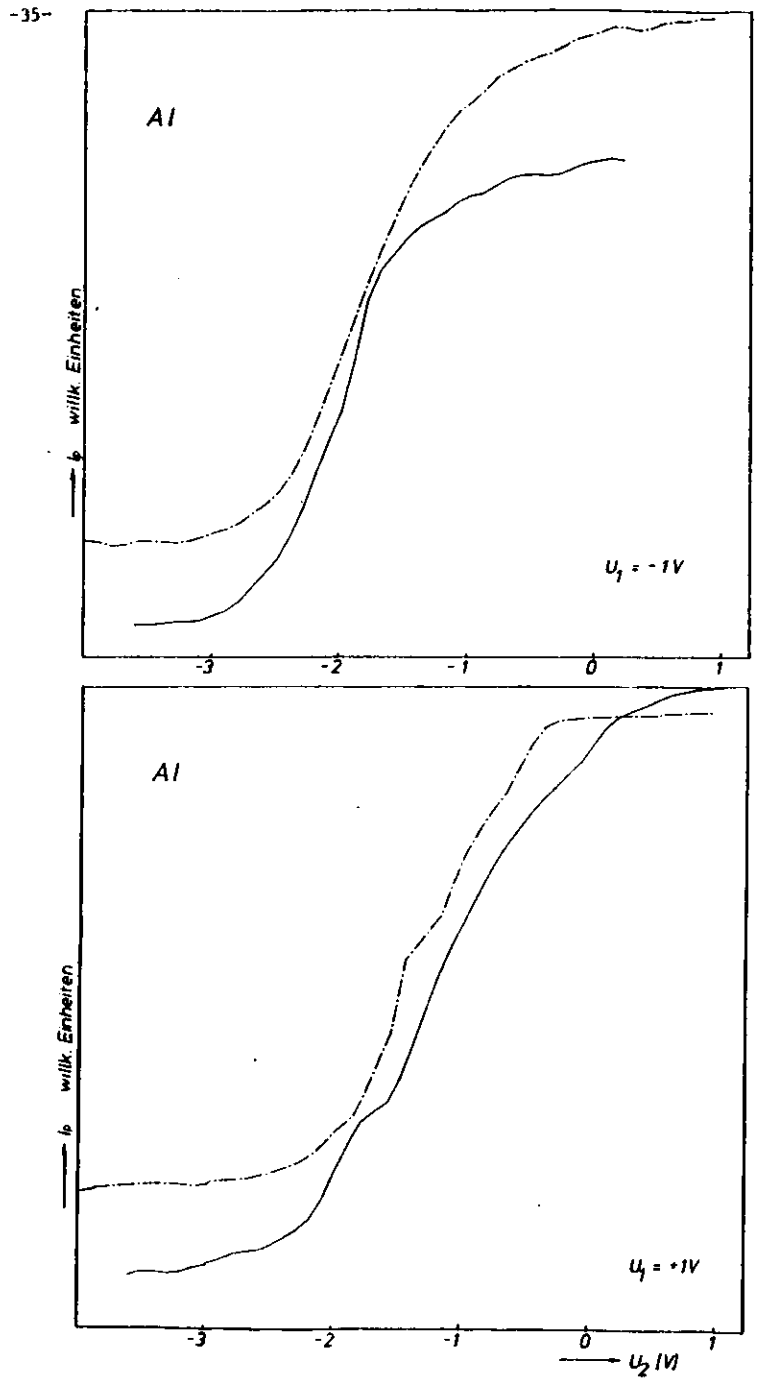


Abb. 4.4. Gegenspannungskurven für Al, ermittelt über die Schwerpunkte der Ladungsverteilungen, mit den Referenzkurven aus Abb. 4.1 [— · — · —]

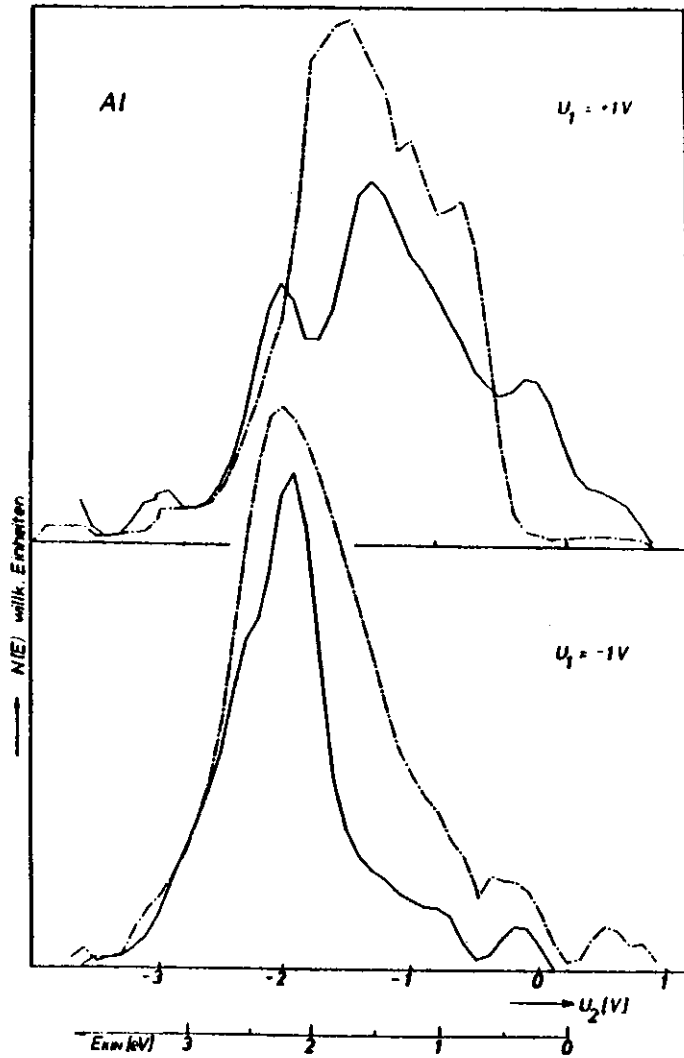


Abb. 4.5 Differenzierung der Gegenspannungskurven aus Abb. 4.4 mit den Referenzkurven aus Abb. 4.2 (---)

dieser gibt wieder die Energieverteilung.

Die durchgezogenen Kurven in Abb. 4.4 sind nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelt worden. Die strich-punktiierten Kurven zeigen den Verlauf, wie er mit der Schaltung nach Abb. 3.11 ermittelt wurde. In Abb. 4.5 sind die differenzierten Kurven aus Abb. 4.4 mit den jeweiligen Referenzkurven gezeigt.

Betrachtet man die Abb. 4.4 und 4.5, so sieht man deutlich, daß die Meßkurven in den entscheidenden Punkten übereinstimmen: die maximale kinetische Energie ist bei beiden Verfahren gleich, die Breite der EDC's und der Verlauf der Kurven stimmen im wesentlichen überein. Die Strukturen bei der durchgezogenen Kurve bei  $U_1 = +1 V$  in Abb. 4.5 sind aus dem Knick der Kurve in Abb. 4.4 zu erklären. Dieser wiederum ist durch Schwierigkeiten beim Ermitteln und Abtragen der Ladungsschwerpunkte entstanden, so daß diese Strukturen nicht ernst zu nehmen sind.

#### 4.2.3 Intensitätsabhängigkeit

Der entscheidende Test, ob die Vorstellung stimmt, daß bei Aluminium Elektronen über einen Zwei-Photonen-Prozeß emittiert werden, stellt eine Messung der Abhängigkeit der Zahl  $N$  der Elektronen von der Intensität  $I$  des Lasers dar. Für einen Zwei-Photonen-Prozeß erwartet man  $N \sim I^2$ . Andererseits, wenn man einen solchen quadratischen Verlauf



über einen großen dynamischen Bereich findet, zeigt dies, daß die experimentelle Anordnung geeignet ist, quantitative Aussagen in solchen Pulsflächenmessungen zu liefern.

In Abb. 4.6 ist die Photoelektronenausbeute in Abhängigkeit der Intensität des Lasers für Aluminium gezeigt. Dabei wurde die Ausbeute mit dem Lecroy-Vielkanal gemessen (vgl. 3.5, 4.2.2). Gleichzeitig wurde die Intensität des Lasers absolut mit einem Thermoelementdetektor (Thermopile-Detector Type C 1, Sensors Inc.) bestimmt, und auf einem x-y-Schreiber simultan aufgezeichnet, so konnten evtl. Schwankungen in der Laserleistung berücksichtigt werden. Die Intensität des Lasers wurde mit Glasplättchen geregelt, von denen verschieden viele vor den Lichtaustritt am Laser geklebt wurden.

Die in Abb. 4.6 eingezeichnete Parabel ist mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt worden. Der Verlauf der Kurve und der Korrelationskoeffizient von 0.99 bei Anpassung der Parabel zeigen eindeutig eine quadratische Abhängigkeit, wie sie für Zwei-Photonen-Photoemission gefordert wird (Ru 80)

4.2.4 Zusammenfassende Interpretation der Untersuchungen

Die Untersuchungen an Aluminium zeigen, daß die aufgebaute Meßanordnung für die Untersuchung von Zwei-Photonen-Photoemissionsprozessen mit einem Laser als Lichtquelle ge-

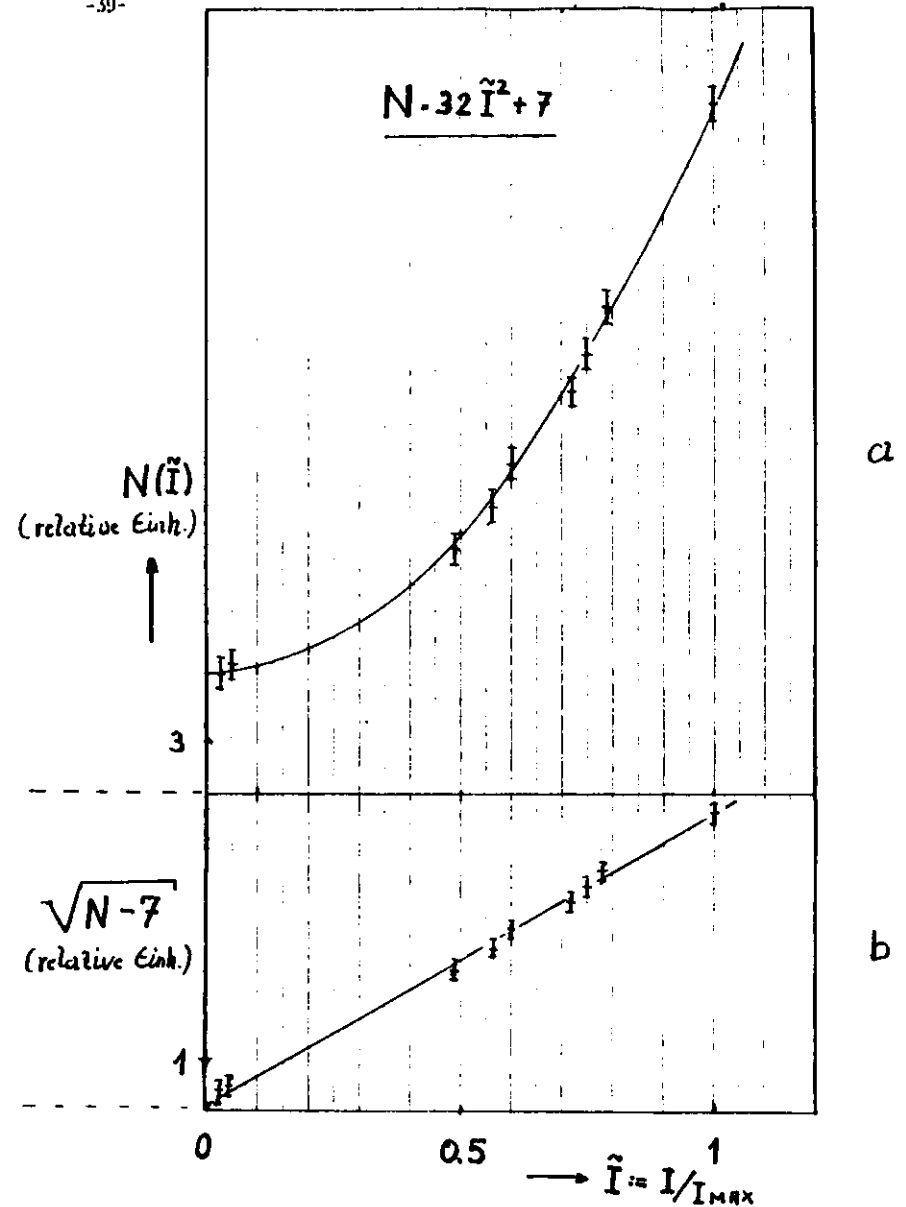


Abb. 4.6 Abhängigkeit der Photoelektronenausbeute von der Intensität des Lasers

in a) ist die ermittelte Parabel eingezeichnet  
b) zeigt den Verlauf von  $\sqrt{N}$ , worüber die Öffnung der Parabel mittels der Steigung ( $m = 5.65$ ) der Geraden ermittelt wurde

eignet ist. Die Intensitätsabhängigkeit der Zahl der Photoelektronen und die Breite der beobachteten Energieverteilungskurven sprechen eindeutig für einen Zwei-Photonen-Effekt.

4.3 Weitere Untersuchungen an verschiedenen Proben

Ziel der weiteren Untersuchungen ist es, zu überprüfen, ob bei weiteren Elementen Zwei- oder Mehr-Photonen-Photoemission stattfindet. Vor allem aber sollte geklärt werden, welche Materialien sich als Substratmaterial eignen.

4.3.1 Vergleich der Ausbeute verschiedener Proben

In Tabelle 4.1 sind die Austrittsarbeiten für die einzelnen Proben zusammengestellt. Sie liegen alle wesentlich höher als die Photonenenergie des Lasers ( $h\nu = 3.7 \text{ eV}$ ) und bis auf NaCl sind sie auch geringer als  $2 h\nu = 7.4 \text{ eV}$ . In der Abbildung 4.7 sind Ausbeutemessungen der Proben bei verschiedenen Gitterspannungen und 1000 Laserpulsen je Meßpunkt gezeigt.

Ni	4.5	Si	4.8
Al	4.25	GaAs	5.5
Au	4.3	KJ	7.2
W	4.5	NaCl	8.54
C	4.7		

Tabelle 4.1 Austrittsarbeiten bzw. Photoemissionseinsatz der Proben in eV (CL 78)

In Abb. 4.7 sieht man, daß die Ausbeute für die meisten Proben stark ansteigt, wenn die Retardierungsspannung von  $U_1 = U_2 = -1 \text{ V}$  auf  $+1 \text{ V}$  erhöht wird. Zu erklären ist dies dadurch, daß eine große Zahl von langsamen Photoelektronen gegen die Retardierungsspannung  $U_1 = U_2 = -1 \text{ V}$  nicht anlaufen kann. Dagegen ist  $+1 \text{ V}$  bereits eine Zugspannung.

Deckt man den Lichteintritt des Lasers in die Probenkammer ab, so findet man einen Untergrund von ca. 40 Pulsen in den relativen Einheiten der Abb. 4.7. Fällt der Laser auf eine Probe, so erhöht sich wahrscheinlich durch Streulicht oder durch Photoemission an dem der Probe benachbarten Metallhalter der Untergrund auf ca. 1000 Pulse. Dies ist der Fall, wie man Abb. 4.7 entnehmen kann. Als Testsubstanz wurde NaCl gewählt, das mit einer Austrittsarbeit von 8.54 eV keinen Zwei-Photoneneffekt mit dem  $N_2$ -Laser zeigen sollte.

Kaliumjodid sollte nur extrem langsame Elektronen emittieren (siehe 4.3.2.4). Deshalb findet man für  $U_1 = -1 \text{ V}$  ebenfalls keine Emission, dagegen für  $U_1 = +1 \text{ V}$  einen kräftigen Anstieg.

Die anderen Elemente zeigen, bis auf Wolfram (s. 4.3.2.2), signifikante Hinweise für das Vorhandensein eines Zwei-Photonen-Prozesses. Die Veränderung der Ausbeute während der Messung - insbesondere bei C - ist auf die Leistungsdichte des Lasers zurückzuführen und wird im Anhang diskutiert. Mehr

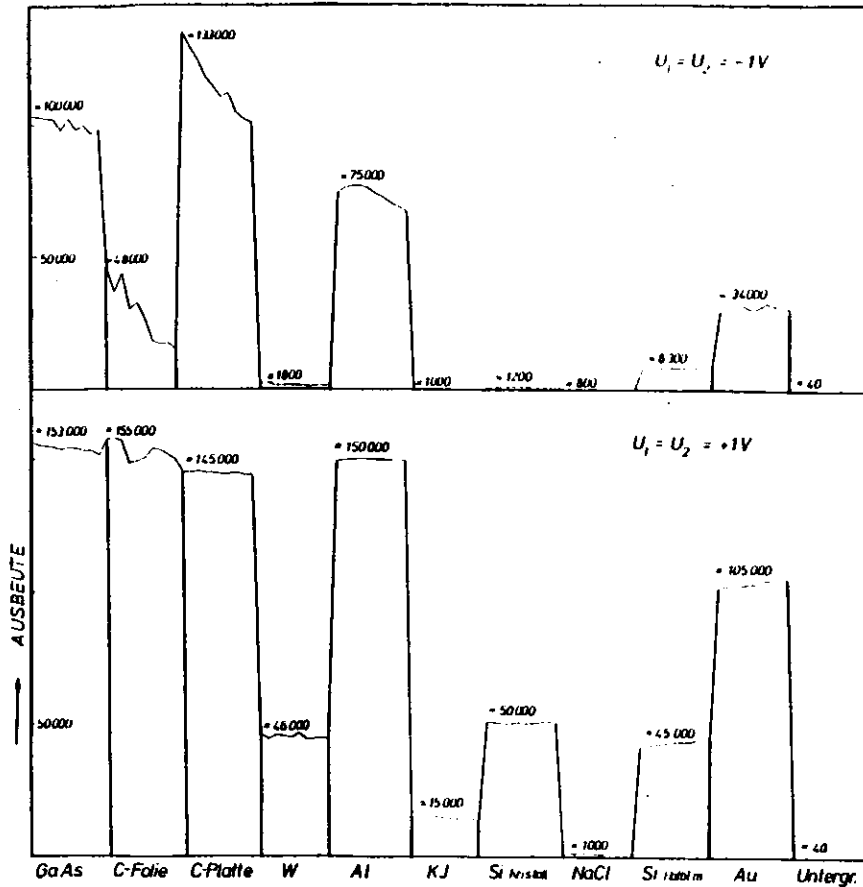


Abb. 4.7 Photoausbeute für verschiedene Proben bei unterschiedlichen Retardierungsspannungen

Aufschluß können EDC's liefern. Da die Messungen dafür sehr aufwendig sind, würden die weiteren Untersuchungen auf die vier Elemente Au, W, Si und KJ beschränkt. Die Ergebnisse aus 4.2 erlaubten es auch, die insgesamt für die Auswertung einfachere Meßschaltung nach Abb. 3.11 zu verwenden.

#### 4.3.2 Energieverteilungskurven für Au, W, Si und KJ

Die Gegenspannungskurven wurden bei verschiedenen Retardierungsspannungen an den ersten Gittern gemessen. Wesentlich für die Interpretation sind die EDC's von  $U_1 = 0V$  und  $U_1 = 10.5V$ . Bei positiver Zugspannung können bei den niederenergetischen Elektronen Schwänze auftreten (vgl. auch KJ und Abb. 4.15). Der gestrichelte Teil der Kurven ist nur der Vollständigkeit halber mit eingezeichnet (vgl. 4.1).

Die nachfolgenden EDC's stellen allererste Meßergebnisse mit beschränkter Statistik (1000 Laserpulse/Meßpunkt) dar. Um diese Ergebnisse physikalisch zu klären und besser in Griff zu bekommen, ist mehr Zeit erforderlich, vor allem aber eine bessere Präparation der Proben und reinere Oberflächen. Die Zielsetzung dieser Arbeit ist jedoch, wie schon beschrieben, ein andere.

4.3.2.1 Gold

Gold hat nach Tab. 4.1 eine Austrittsarbeit von  $\phi_{Au} = 4.3 \text{ eV}$ .  
 Unter Annahme eines Zwei-Photonen-Prozesses erwartet man  
 demnach eine Energiebreite von  $b = 2 \cdot 3.7 \text{ eV} - 4.3 \text{ eV} = 3.1 \text{ eV}$ .  
 Unter Berücksichtigung der Analysatoraustrittsarbeit erwartet  
 man im Experiment eine Breite von  $b_A = 2.9 \text{ eV}$ . Wie die Abb.  
 4.8 und 4.9 zeigen, stimmen die Meßergebnisse ( $b_{exp} = 3.2 \text{ eV}$   
 für  $U_1 = 0 \text{ V}$ ) mit diesen Erwartungen in etwa überein.

Ungeklärt ist, woher die starke Strukturierung der Gegenspannungskurven kommt. Da bei keiner anderen Probe vergleichsweise starke Strukturen aufgetreten sind, kann man davon ausgehen, daß die Ursache an der Probe liegt. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, daß die aufgedampfte Goldschicht vom Laser weggeschossen wird (vgl. Anhang), und so ein Teil der Nickelsubstratschicht die Zacken verursacht. Dagegen spricht allerdings, daß diese Zacken reproduzierbar waren.

Die beschränkte Statistik (1000 Laserpulse) und die nicht sauber definierte Beschaffenheit der Probe, erlaubt nicht, die Strukturen in der EDC ernst zu nehmen.

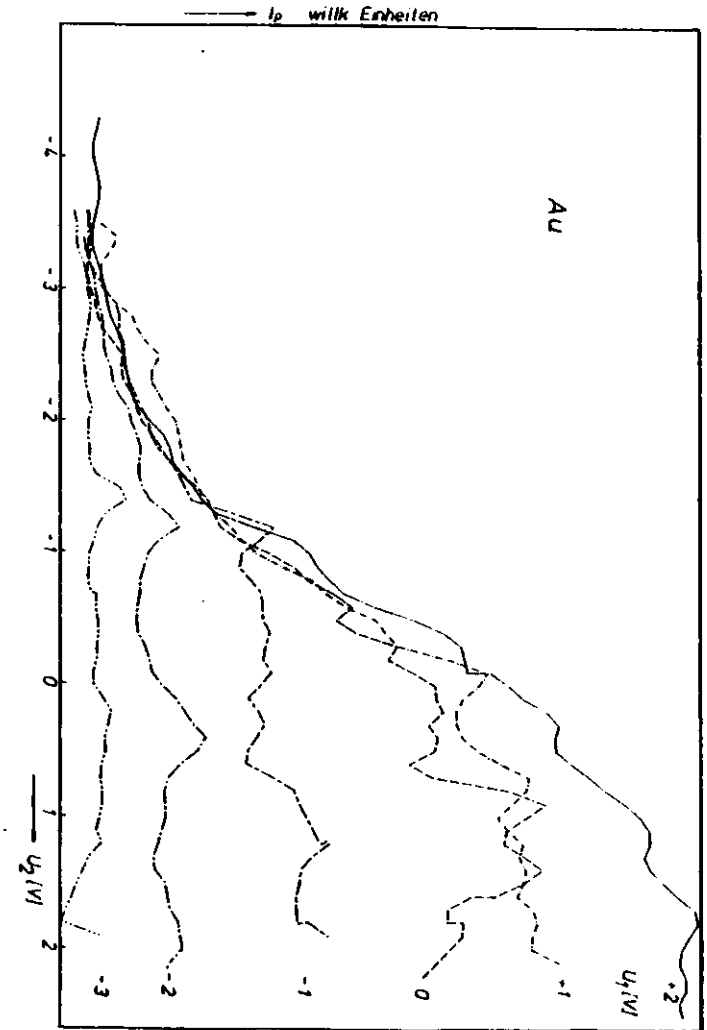


Abb. 4.8 Gegenspannungskurven von Au (vgl. 4.1)

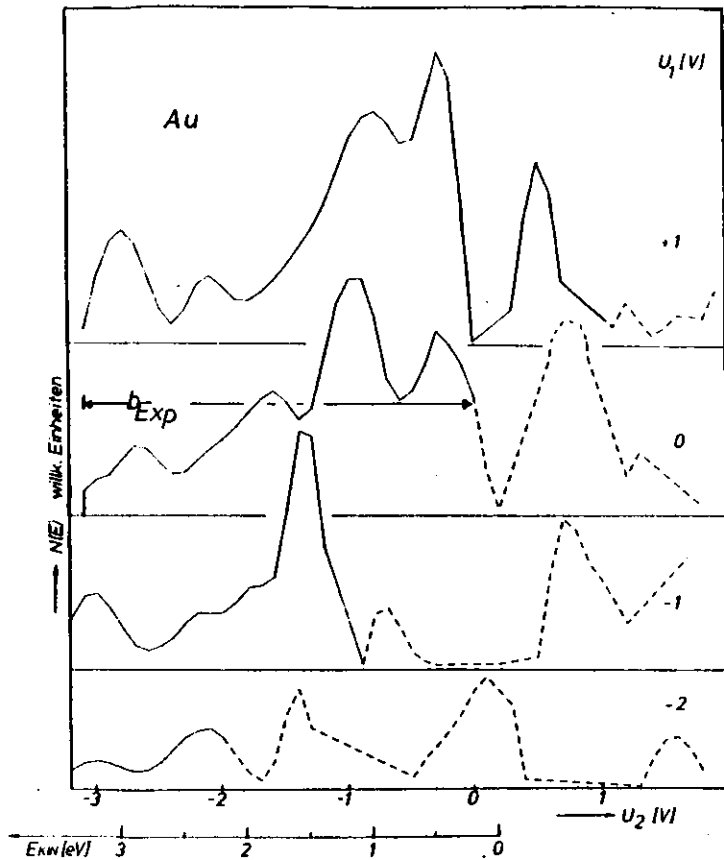


Abb. 4.9 Energieverteilung von Au (vgl. 4.1)

#### 4.3.2.2 Wolfram

Obwohl die Austrittsarbeit von Wolfram nur  $\phi_W = 4.5$  eV beträgt, beobachtet man ein völlig anderes Verhalten als bei Aluminium und Gold (vgl. Abb. 4.7 und 4.10). Schon für kleine Retardierungsspannungen  $U_1$  beobachtet man äußerst wenige Elektronen. Für alle Gegenspannungskurven  $U_1 < +5$  V kann im Gegensatz zu allen anderen Materialien kein stufenförmiger Einsatz bei einer bestimmten Energie festgestellt werden.

Dies legt die Vermutung nahe, daß bei Wolfram die nachgewiesenen Elektronen nicht durch einen Zwei-Photonen-Prozess erzeugt werden. Meine Vermutung ist es, daß das an der schräg montierten W-Fläche reflektierte Laserlicht an der Stahlgrundplatte der Probenkammer Photoelektronen auslöst. Diese können aus geometrischen Gründen nur sehr streifend in den Analysator gelangen. Bei Zugspannungen  $U_1 > 0$  V werden diese Elektronen angezogen und gelangen in den Analysator. Wegen den undefinierten Bahnen ist eine Energieanalyse nicht möglich. Eine meßbare Zwei-Photonen-Photoemission, vergleichbar der in anderen Materialien, wurde nicht beobachtet.

Spekuliert man über die Ursachen dafür, so bietet die Bandstruktur von Wolfram (CF 74) einen Hinweis: Im Gegensatz zu Al und Au befinden sich bei W große Bandlücken zwischen den Leitungsbändern, die dann eventuell reelle Zwischenzustände nicht erlauben.

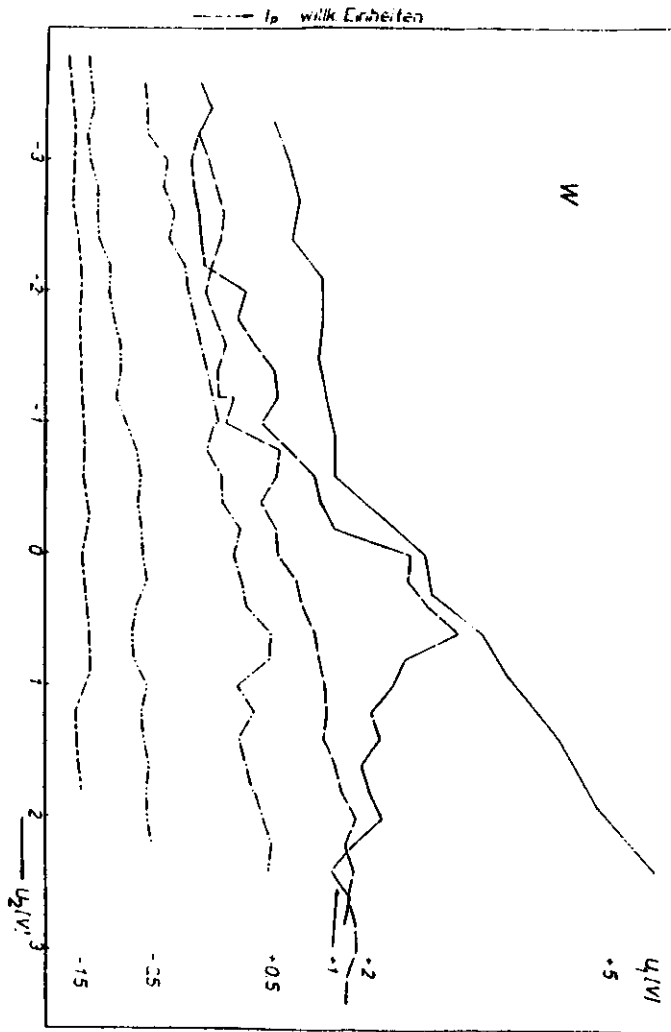


Abb. 4.10 Gegenspannungskurven von W (vgl. 4.1)

### 4.3.2.3 Silizium

Die in Abb. 4.11 gezeigten Gegenspannungskurven wurden an Silizium-Waferscheiben, die in der Industrie für die Herstellung von Halbleiterelementen verwendet werden, gemessen.

Nach Tab. 4.1 beträgt die Austrittsarbeit für Silizium  $\phi_{Si} = 4.8 \text{ eV}$ , das ergibt bei der Zwei-Photonen-Photoemission eine Energiebreite  $h = 2.6 \text{ eV}$  für die Energieverteilungskurven. Ebenfalls dürfen für Gitterspannungen  $U_1 \leq -3 \text{ V}$  keine Photoelektronen mehr nachgewiesen werden. Der Einsatz für hohe kinetische Energien ist gemäß Abb. 4.12 bei etwa  $-3 \text{ eV}$  bei allen Spannungen  $U_1$ . Für die  $U_1 = 0 \text{ V}$  Kurve ist eine Schätzung der Breite  $h$  von  $3 \text{ eV}$  eingezeichnet. Dies entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit dem erwarteten Wert. Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der Annahme einer Zwei-Photonen-Photoemission ist, daß bei  $U_1 = -3 \text{ V}$  keine Elektronen mehr beobachtet werden können, wie für die anderen Materialien soll die Feinstruktur der Spektren nicht weiter diskutiert werden.

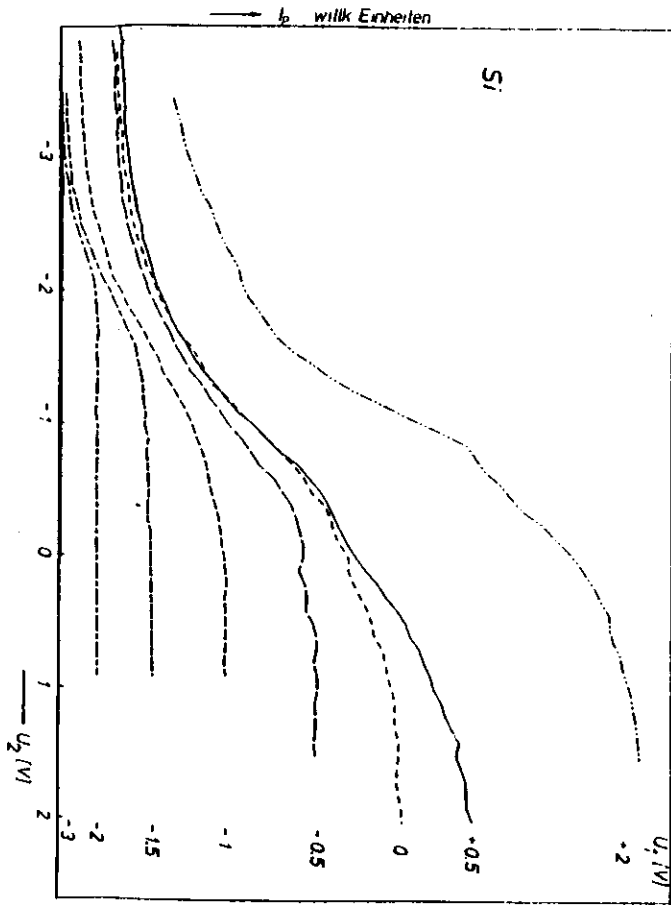


Abb. 4.11 Gegenspannungskurven von Si (vgl. 4.1)

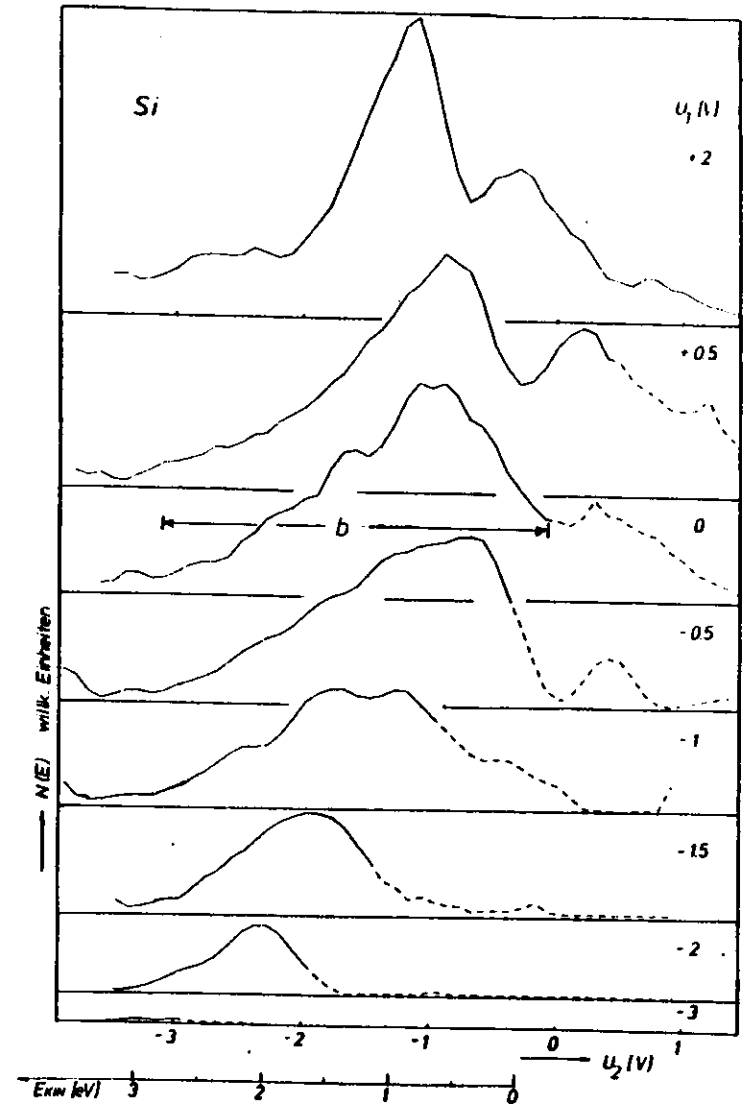


Abb. 4.12 Energieverteilung von Si (vgl. 4.1)

#### 4.3.2.4 Kaliumjodid

Kaliumjodid ist ein Isolator. Nach 2.5 passen sich die Vakuumniveaus von Probe und Analysator an. Nach Tab. 4.1 beträgt die Austrittsarbeit  $\phi_{KJ} = 7.2$  eV. Die Energiebreite  $b$  darf demnach nur  $b = 0.2$  eV betragen. Trotz zu erwartender experimenteller Schwierigkeiten, wie Aufladung des Kristalls, ist es gelungen, eine Energieverteilung zu sehen. Der Vergleich der Ausbeute (Abb. 4.7) zeigt, daß für  $U_1 = U_2 = -1$  V nur ein Untergrund zu sehen ist, während bei  $U_1 = U_2 = +1$  V eine deutliche Emission erkennbar ist.

Die gemessenen EDC's sind erheblich breiter als 0.2 eV. Für die Verbreiterung der Energieauflösung dürften zwei Punkte eine Rolle spielen:

i) Aufladungseffekte der Probe und das daraus resultierende Raumladungspotential beeinflussen die Energiebreiten schon bei geringen Dicken der Probe (vgl. Bl 71).

ii) Bei positiver Zugspannung am ersten Gitter, zieht dies auch Elektronen an, die nicht auf geradlinigem Weg in den Analysator gelangen oder durch das reflektierte Laserlicht an anderen Stellen der Probenkammer erzeugt werden. Dadurch können Elektronen mit geringerer Energie vorgetäuscht werden. Denn für den Analysator ist nur der Beitrag von  $E_1$  maßgebend (vgl. Abb. 4.15). Deshalb erwartet man für positive Spannung  $U_1$  einen Schwanz zu kleinen kinetischen Energien hin bzw. größerem  $U_2$ , wie beobachtet.

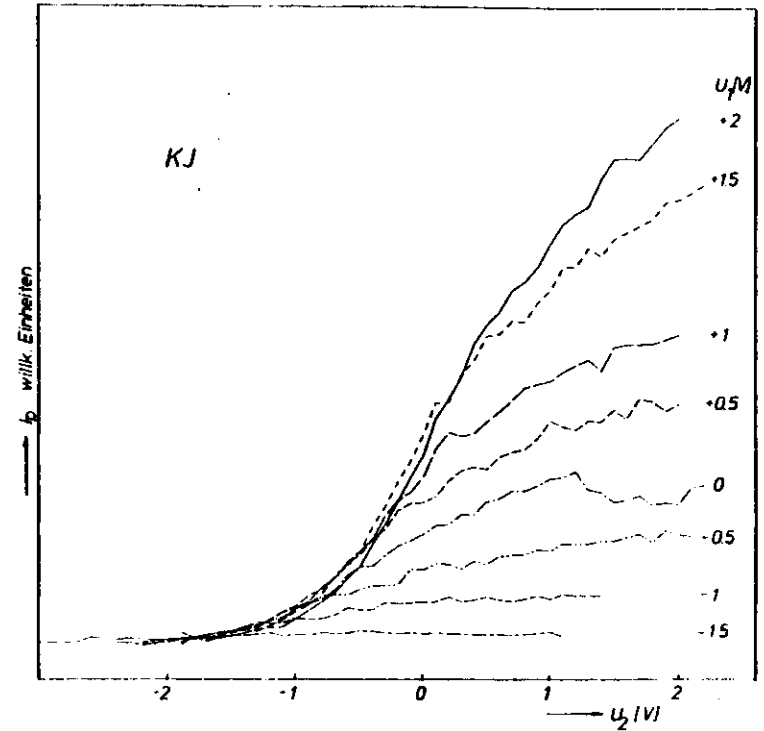


Abb. 4.13 Gegenspannungskurven von KJ (vgl. 4.1)



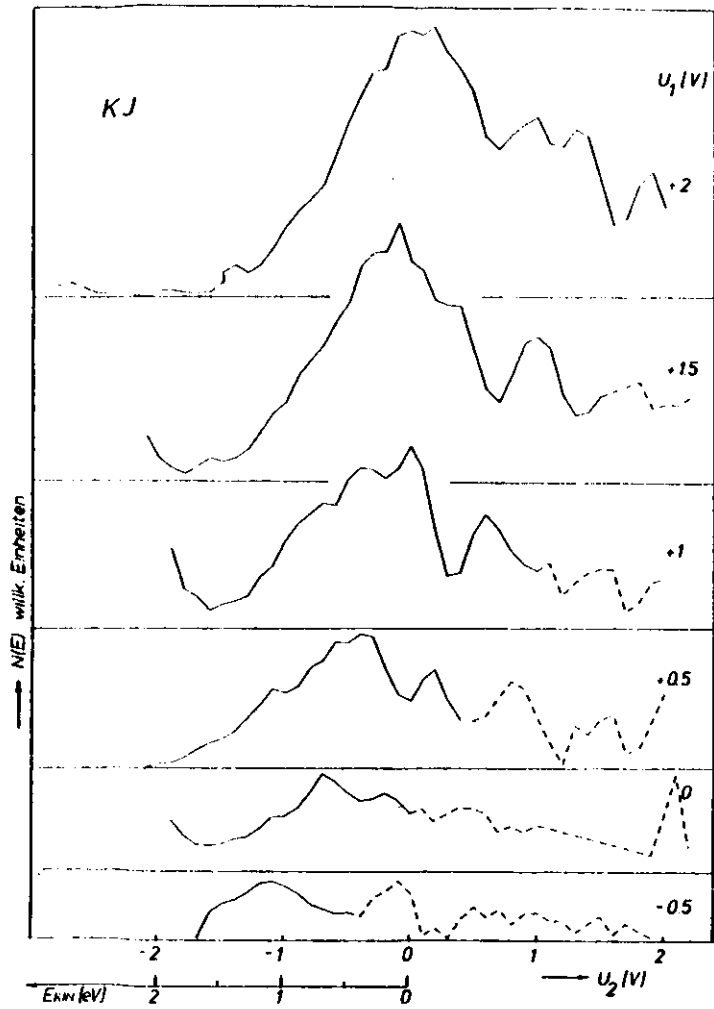


Abb. 4.14 Energieverteilung von KJ (vgl. 4.1)

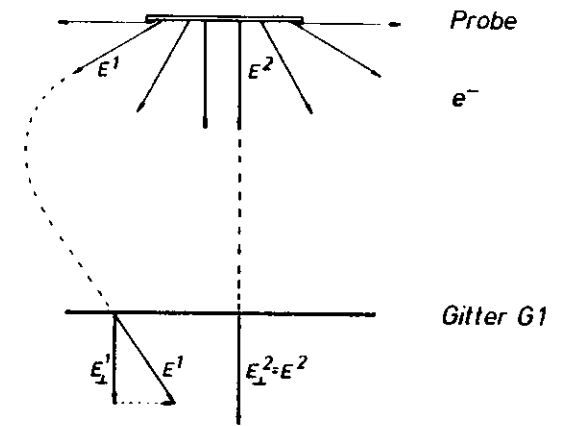


Abb. 4.15 Skizze zur Veranschaulichung, wie langsamere Elektronen im Analysator vorgetauscht werden;  $l^1, l^2$  kin. Energie der emittierten Elektronen,  $E_{\perp}^1, E_{\perp}^2$  für den Analysator maßgebende kin. Energie der Elektronen

Für den letzten Punkt spricht weiterhin, daß je positiver die Zugspannung wird, um so mehr niederenergetische Elektronen zu sehen sind, an der Anstiegsflanke im hochenergetischen Bereich sich aber nichts ändert. Betrachtet man die o-V-Kurve, so ist ein Maximum bei 0,6 eV zu erkennen. Berücksichtigt man die Analysatorfunktion mit einer geschätzten Auflösung von  $\pm 0,5$  eV, dann stimmt die Messung mit dem Erwarteten relativ gut überein.

Zur Überprüfung dieses Ergebnisses - Zwei-Photonen-Photoemission aus Isolatorkristallen - wurde unter identischen Bedingungen ein NaCl-Kristall mit einem Photoemissionseinsatz von 8,54 eV  $> 2 h\nu = 7,4$  eV untersucht. Wie schon beschrieben, konnten für NaCl keine Photoelektronen nachgewiesen werden. Die Emission aus KJ kann nur interpretiert werden als ein Zwei-Stufen-Prozeß mit einem virtuellen Zwischenzustand in der Bandlücke ( $E_g = 6,3$  eV (FS 67)) des Isolators.

## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Elektronenenergieanalysator für Photoelektronenspektroskopie mit einem gepulsten Laser als Lichtquelle getestet und auf physikalische Probleme angewendet. Zunächst wurde die Nachweiselektronik untersucht und erste Messungen an Aluminium durchgeführt. Dazu wurden zwei Schaltungen aufgebaut, deren Hauptunterschied im verwendeten ADC (Analog-Digital-Converter) bestand. Die Meßergebnisse zeigten für beide Schaltungen die gleichen signifikanten Merkmale (Einsatz, Breite, Verlauf). Damit kann ausgeschlossen werden, daß die Ursachen der beobachteten Effekte (vgl. Einleitung) durch die Nachweiselektronik vorgetäuscht werden.

Im Verlauf dieser Messungen konnte experimentell gezeigt werden, daß bei Aluminium Zwei-Photonen-Photoemission stattfindet. Dies konnte aus der maximalen Energiebreite  $h$  der EDC geschlossen werden. Insbesondere aber zeigte die Elektronenausbeute in Abhängigkeit von der Intensität des Lasers die für Zwei-Photonen-Photoemission erwartete quadratische Abhängigkeit.

Damit ergab der erste Teil des Testes, daß Energieanalysator und Nachweiselektronik für Zwei-Photonen-Photoemissionsexperimente geeignet sind. Als erstes wichtiges physikalisches Ergebnis ergaben Messungen an Aluminium, daß die beobachteten

Photoelektronen eindeutig über Zwei-Photonenprozesse emittiert werden.

Für den zweiten Teil des Testes, die Untersuchung der Möglichkeit von Zwei-Photonen-Photoemission an verschiedenen weiteren Materialien, wurden Proben gewählt, deren Austrittsarbeit wesentlich größer war, als die Photonenenergie des Lasers. Schon die ersten Ausbeutemessungen der einzelnen Proben mit verschiedenen Retardierungsspannungen gaben einen ersten Hinweis auf Zwei-Photonen-Photoemission: Bis auf NaCl mit einer wesentlich größeren Austrittsarbeit als  $2 h\nu = 7.4 \text{ eV}$ , konnte für alle Proben eine Photoausbeute festgestellt werden.

Dazu wurde die Verteilung der kinetischen Energie der Photoelektronen von Metallen (Al, Au, W), Halbleitern (Si) und Isolatoren (KJ) mit Hilfe von Gegenspannungsmessungen bestimmt. Für Au und Si wird Zwei-Photonen-Photoemission beobachtet. Bei Wolfram konnte eine entsprechende Beobachtung nicht gemacht werden. Der Test von KJ zeigte, daß Zwei-Photonen-Photoemission auch über virtuelle Zwischenzustände ablaufen kann.

### Anhang

Der Laserstrahl hat direkt am Austritt eine Größe von ca.  $10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ . Der fokussierte Laserstrahl erzeugt auf der Probe einen Fleck von ca.  $5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  Größe. Dabei ist die "heiße" Zone etwa  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  groß. Die Spitzenleistung des Lasers beträgt ca.  $750 \text{ kW}$ . Nimmt man vereinfachend an, daß die gesamte Energie auf die "heiße" Zone fokussiert wird, so ergeben Abschätzungen Spitzenleistungen von bis zu  $40 \text{ MW/cm}^2$ . Die Dauerleistung ist allerdings nur etwa  $1 \text{ W/cm}^2$ .

Eine anschauliche Verdeutlichung dieser Leistungsdichte zeigen die Abbildungen A.1 und A.2. Dort sind Bilder von Aluminium- und Goldproben gezeigt, die auf Glasplättchen aufgedampft und zuerst auf dem Probenrad in der UHV-Probenkammer montiert waren. Als sie zur Einjustierung der einzelnen Proben durch den Laserstrahl gefahren wurden, sind diese Aufdampfschichten buchstäblich weggeschossen worden. Man erkennt dies an den hellen Strichen in den Bildern. Stabil dagegen blieben Proben, die sich auf metallischen Unterlagen befanden. Dies ist durch die gute Wärmeleitfähigkeit der Metallsubstrate im Vergleich zu Glas zu erklären.



+



Abb. A.1 Auf Glas aufgedampfte Aluminiumprobe  
Links erkennt man das weggeschossene Aluminium (+)

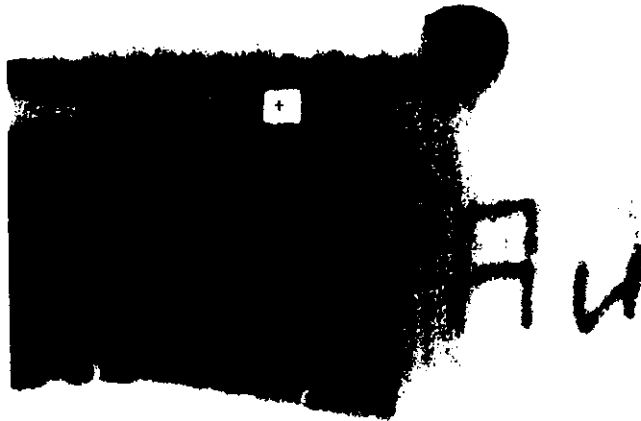


Abb. A.2 Auf Glas aufgedampfte Goldprobe  
Rechts erkennt man das weggeschossene Gold (+)

Literaturverzeichnis

- Ar 76 F. Arnold, Elektronische Meßtechnik  
Kohlhammer Verlag Stuttgart 1976
- Ba 78 Baldauf, Diplomarbeit München 1978
- B1 71 D. Blechschmidt Dissertation Universität München  
1971 und Interner Bericht Desy F41-71/2
- BS 64 C. N. Burglund, W. E. Spicer, Phys. Rev. A 136,  
1030 (1964)
- CF 74 N. E. Christensen, B. Feuerbacher, Phys. Rev. B 10,  
2349 (1974)
- CL 78 H. Cardona, L. Ley, Photoemission in Solids, Vol. I,  
Springer Verlag Berlin 1978
- Fi 76 W. A. Fitzsimmons et al., Journal of Quantum  
Electronics, Vol. QE-12, No. 10, Oct. 1976
- FS 67 D. Fröhlich, B. Stagnannus, Phys. Rev. Letters 19,  
496 (1967)
- JL 70 Johnston Laboratories, Inc., Instruction Manual  
MM 1 and MM 2, Cockeysville Maryland 1970
- KM 69 W. Kleen, P. Müller, Laser, Springer Verlag  
Berlin 1969

- Er 80 M. O. Frause, Electron Spectrometry of Atoms and Molecules, in: H. Winick, S. Doniach, Synchrotron Radiation Research, Pergamon-Verlag 1980
- La 77 Lamda Physik, Bedienungsanleitung für N<sub>2</sub>- Laser Göttingen 1977
- Ru 80 H. W. Rudolf, Dissertation München 1980
- Sa 73 V. Saile Diplomarbeit Universität Hamburg 1973 und Interner Bericht Desy F41-73/12
- Sa 80 V. Saile, Appl. Opt. 19, 4114 (1980)
- Sc 75 N. Schwentner, Dissertation Univ. München 1974, Interner Bericht Desy F41-75/06

### Danksagung

Herrn Prof. Dr. B. Sonntag danke ich hiermit für die Stellung des interessanten Themas.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. V. Saile für die Betreuung dieser Arbeit. Er hat mich bei der Durchführung der Experimente mit Rat und Tat unterstützt, mit mir viele lehrreiche Diskussionen geführt und durch sein großes Interesse diese Arbeit entscheidend gefördert.

Den Herren O. Beimgraben und Dr. G. Sprüssel danke ich für die Einführung in die Handhabung der Rechenanlage und ihre ständige Hilfsbereitschaft im Umgang mit dieser.

Allen Mitgliedern der Gruppe F 41, insbesondere Frau S. Bernstorff, Herrn R. Engelhardt und Herrn J. Fock, möchte ich für ihre gute Zusammenarbeit herzlich danken.

Auch danke ich ganz herzlich Herrn H. Zeiger für seine Hilfe und die Herstellung der Proben im Aufdampflabor.

