

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Spinpolarisierte Elektronen aus III-V-Halbleiterphotokathoden</b>	<b>6</b>
2.1	Spinpolarisierte Elektronen . . . . .	6
2.2	Der $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ Kristall . . . . .	7
2.3	Spinpolarisierte Elektronen im Leitungsband . . . . .	8
2.4	bergang der Elektronen in das Vakuum - NEA . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Photoelektronenspektroskopie - XPS</b>	<b>13</b>
3.1	Einfhrung . . . . .	13
3.2	Energie der Photoelektronen . . . . .	16
3.3	XPS-Spektrum - Linienidentifikation . . . . .	20
3.4	Chemische Shifts . . . . .	21
3.5	Quantitative Analyse . . . . .	22
<b>4</b>	<b>NEA-Aktivierung von GaAsP mit Csium und Sauerstoff</b>	<b>24</b>
4.1	Aktivierung mit der YoYo-Methode . . . . .	24
4.2	Die Csium-Sauerstoff-Aktivierungsschicht auf GaAsP . . . . .	24
4.3	Chemie von Csium-Sauerstoffverbindungen . . . . .	28
4.4	Csium-Sauerstoffverbindungen in der Literatur . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Apparative Aufbau</b>	<b>31</b>
5.1	UHV-Technik . . . . .	31
5.2	Aufbau der Hauptkammer . . . . .	32
5.3	Probenhalter und Schleusen . . . . .	33

5.4	Röntgenröhre . . . . .	33
5.5	Spektrometer . . . . .	35
5.6	Signal und Datenverarbeitung . . . . .	37
<b>6</b>	<b>Messungen zur Erhöhung der Spektrometerempfindlichkeit</b>	<b>39</b>
6.1	Elektronenoptische Transfersysteme im Vergleich . . . . .	39
6.2	Die Optimierung der Spektrometerempfindlichkeit . . . . .	40
6.3	Variation der Passierenergie - Energieauflösung . . . . .	41
<b>7</b>	<b>Eichung der Apparatur</b>	<b>44</b>
7.1	Csiumeichung . . . . .	44
7.2	Sauerstoffeichung . . . . .	46
<b>8</b>	<b>Die Zeitliche Abnahme der Quantenausbeute nach YoYo-Prparation</b>	<b>48</b>
8.1	Der Lebensdauerproze nach YoYo-Prparation . . . . .	48
8.2	Intensivanalyse des O1s-Photopeaks . . . . .	50
8.3	Elektronenstimulierte Desorbtion als eine mgliche Sauerstoffquelle	52
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>54</b>
9.1	Normierungsverfahren und Fehlerfortpflanzung . . . . .	54

# Kapitel 1

## Einleitung

In vielen Experimenten in der modernen Physik kommen spinpolarisierte Elektronen zum Einsatz. Man spricht von einem spinpolarisierten Elektronenstrahl, wenn im Strahl ein Ungleichgewicht in der Elektronenbesetzung zwischen Spin up und Spin down Zuständen bezüglich der Quantisierungsachse besteht. Die Spinpolarisation wird bei einer Vielzahl von physikalischen Untersuchungsmethoden verwendet:

- bei der Oberflächenuntersuchung mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) und mit EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) mit polarisierten Elektronen
- bei der Elektronenmikroskopie mit polarisierten Elektronen
- bei der Untersuchung des Magnetismus im Übergangsbereich zwischen Festkörpern und Oberflächen
- bei Streuexperimenten mit spinpolarisierten Elektronen an großen Beschleunigern

Auch am Mainzer Race Track Mikrotron (MAMI) werden solche Streuexperimente durchgeführt:

- In einem bereits abgeschlossenen Experiment wurde durch die Streuung spinpolarisierter Elektronen an einem polarisierten  $^3\text{He}$  Target der elektrische Formfaktor des Neutrons bestimmt.(QUELLE)
- In einem neuen Experiment soll die Gerasimov - Drell - Hearn - Summenregel überprüft werden. Hierzu werden zirkular polarisierte Photonen durch Helizitätsübertrag von longitudinal polarisierten Elektronen auf Bremsquanten erzeugt. Die interessierende Messgröße ist die Differenz des totalen Wirkungsquerschnittes für Photonenabsorption der polarisierten Photonen an linear polarisierten Nucleonen.(QUELLE)
- Zur Überprüfung der schwachen Sachs-Formfaktoren der Nucleonen  $G_E^Z$  und  $G_M^Z$

werden polarisierte Elektronen an einem Protonen-Target elastisch gestreut. (QUELLE)

Das Hauptaufgabengebiet der wissenschaftlichen Arbeitsgruppe "Atomare Ste" unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Reichert ist der Aufbau und die Weiterentwicklung der Quelle für spinpolarisierte Elektronen am MAMI sowie die grundlegende Erforschung der Photoemission aus Halbleiterphotokathoden. Erzeugt werden die polarisierten Elektronen durch Beleuchtung von geeigneten Kristallen mit zirkular polarisiertem Laserlicht. Als Photokathoden werden verschiedene Halbleitermaterialien verwendet:

- Kristalle mit Zinkblendenstruktur wie z.B. GaAsP, die einen maximalen Polarisationsgrad bis 50 % zulassen.

- Mit neuentwickelten Kristallen wie Chalkopyriten (z.B. CdSiAs<sub>2</sub>) oder solchen mit Zinkblendenstruktur deren Symmetrie durch Deformierung verändert ist (gestreute Kristalle) können theoretisch Polarisationsgrade bis 100 % erreicht werden.

Die wichtigsten Kenngrößen einer Photokathode für spinpolarisierte Elektronen neben dem Polarisationsgrad sind die Quantenausbeute und die Lebensdauer:

- Der Polarisationsgrad ist definiert als:

$$\frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$$

wobei  $N_{\uparrow}$  und  $N_{\downarrow}$  die Besetzungszahlen der 2 Spinzustände sind.

- Die Quantenausbeute ist ein Maß dafür wieviel Photoelektronen pro Lichtquant produziert werden.

- Die Lebensdauer einer Photokathode ist die Zeitspanne, in der der Photostrom bis auf 1/e des Maximalwertes abfällt. Dieser Abfall erfolgt exponentiell mit der Zeit und ist eine der begrenzenden Größen bei der Erzeugung spinpolarisierter Elektronen.

Um Photoemission zu erzielen werden die Photokathoden mit Cesium und Sauerstoff auf negative Elektronenaffinität präpariert. Die erreichbare Quantenausbeute und die Lebensdauer sind von der Stochometrie der Cs-O-Aktivierungsschicht abhängig. Wie aus der Dissertation von H.Fischer (QUELLE) hervorgeht, ist die Lebensdauer von GaAsP-Photokathoden mit dem Aufwachsen von Sauerstoff aus dem Restgas auf der Oberfläche korreliert.

Ziel dieser Arbeit ist es die Korrosion von GaAsP-Cs-O-Oberflächen genauer zu untersuchen, um die mögliche Ursache der Kathodenvergiftung einzugrenzen, so dass in Zukunft höhere Lebensdauerzeiten erreicht werden können. Für die Oberflächenanalyse wurde eine im wesentlichen von E.Straburger, P.Drescher und H.Fischer (QUELLEN) aufgebaute Apparatur für Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

bernommen. Um die Oxidation von GaAsP-Cs-O intensiv studieren zu können, wurde im ersten Teil der Arbeit versucht die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers zu steigern. Hierzu stand eine neukonstruierte und separat getestete Elektronenoptik zur Verfügung (QUELLE), die die Erwartungen jedoch leider nicht erfüllte. Eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit konnte durch die Verwendung von Wedlern in der bisher verwendeten Optik und durch den Einsatz eines neuen Channeltrontyps erreicht werden.

Grundlegende Erkenntnisse über die Oxidation des Cesium-Sauerstoff-Overlayers konnten durch intensive XPS-Untersuchungen vorwiegend am O1s-Photopeak und am F1s-Photopeak erreicht werden. Aufgrund der zeitlichen Veränderung der Oberflächenstochometrie während des Lebensdauerprozesses der Kathode kann eine Ursache der Kathodenvergiftung identifiziert und Lösungsvorschläge für das Problem formuliert werden.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wird auf die Theorie zur Erzeugung spinpolarisierter Elektronen aus III-V-Halbleitern eingegangen. Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit den Grundlagen der verwendeten Oberflächenuntersuchungsmethode, worauf eine eingehende Betrachtung der Cs-O-Aktivierungsschicht folgt. Das 5. Kapitel widmet sich dem apparativen Aufbau. Die verschiedenen Experimente und die daraus resultierenden Ergebnisse sind Gegenstand der letzten Abschnitte der Arbeit. Zum Abschluss werden die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst.

# Kapitel 2

## Spinpolarisierte Elektronen aus III-V-Halbleiterphotokathoden

### 2.1 Spinpolarisierte Elektronen

Ein Elektron besitzt einen inneren Freiheitsgrad den sog. Spin, der sich durch die Orientierung eines magnetischen Momentes der Größe  $\vec{\mu} = g(e\hbar/2mc)\vec{s}$  uert. Die Spinprojektion kann in einer beliebig vorgegebene Richtung nur die Werte  $+\hbar/2$  oder  $-\hbar/2$  annehmen, oder mit den Worten der Quantenmechanik ausgedrückt; der Spinoperator  $\vec{S} = \hbar\vec{\sigma}/2$  besitzt nur die Eigenwerte  $\pm\hbar/2$  :

$$\vec{S} | \pm \rangle = \pm \frac{\hbar}{2} | \pm \rangle$$

Der Zustand  $| \pm \rangle$  mit dem Eigenwert  $+\hbar/2$  wird als Spin up, der Zustand mit dem Eigenwert  $-\hbar/2$  wird als Spin down bezeichnet. Es gelten für den Spin folgende Vertauschungsrelationen:

$$[\vec{S}, \vec{x}] = 0 = [\vec{S}, \vec{p}] = 0 = [\vec{S}, \vec{L}]$$

$$[\vec{S}^2, S_j] = 0$$

$$[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k$$

Dies bedeutet, da der Spin einen zusätzlichen Freiheitsgrad darstellt, der unabhängig von den räumlichen Freiheitsgraden ist. Weiter kann man simultan nur eine Komponente des Spins und dessen Betrag messen. Betrachtet man nun einen Elektronenstrahl, so definiert man die Polarisation bezüglich der Quantisierungsachse als:

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}$$

wobei  $N_{\uparrow}$  und  $N_{\downarrow}$  die Besetzungszahlen der 2 Spinzustände darstellen.

## 2.2 Der $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ Kristall

$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  Kristalle sind III-V-Halbleiter. Sie bestehen aus Elementen der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems und kristallisieren in Zinkblendenstruktur. Diese besteht aus zwei kubischflächenzentrierten (fcc) Gittern, die um den Vektor  $(1/4, 1/4, 1/4)$  gegeneinander verschoben sind. Das eine Gitter besteht aus Ga-Atomen, das andere aus As- bzw. P-Atomen. (VGL ABB) Um die

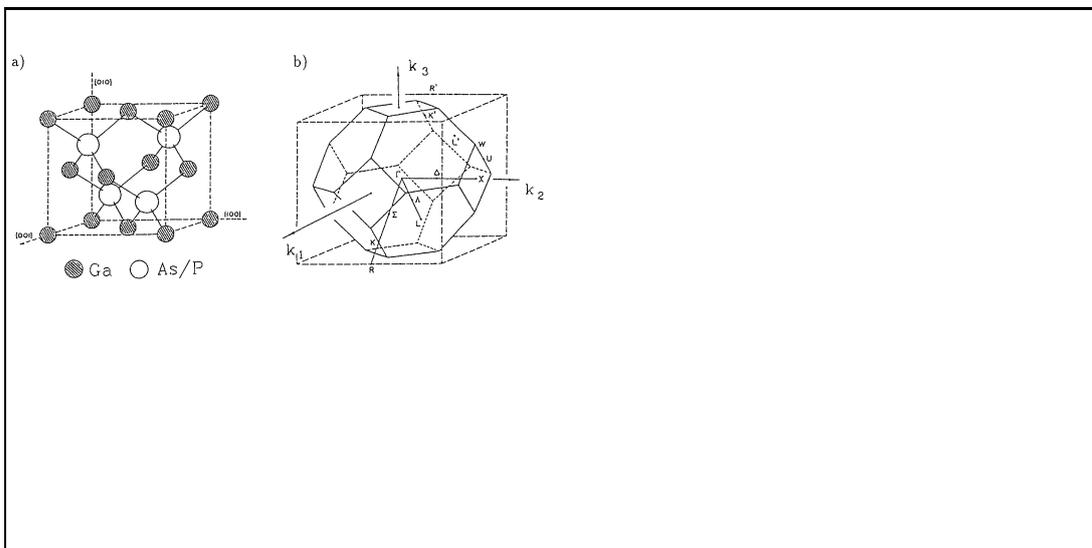


Abbildung 2.1: Kristallstruktur

Elektronenzustände im Kristall zu beschreiben, verwendet man den reziproken (Fourier) Raum. Das reziproke Gitter von  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  weist eine kubisch raumzentrierte (bcc) Struktur auf. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters ist die 1. Brillouinzone. Die ABBB zeigt diese und Punkte besonderer Symmetrie des reziproken Gitters. Der Gitterpunkt im Zentrum mit dem Gittervektor  $\vec{k} (0,0,0)$  ist der sog.  $\Gamma$ -Punkt. Die ABB zeigt die Bandstruktur von GaAs und GaP. Man erhält sie durch Auftragen der Energie der Elektronen gegenüber dem Wellenvektor  $\vec{k}$ . Die Richtung von  $\vec{k}$  ist nicht konstant, sondern verläuft lngs ausgewählter Achsen, die Punkte besonderer Kristallsymmetrie beschreiben. Die Eigenschaften des Kristalls bezüglich der Photoemission werden u.a. durch die Energielücke zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband bestimmt. Man erkennt, da das Bandgap bei GaAs kleiner ist als bei GaP (1,43 eV gegenüber 2,26 eV). (QUELLE)

Weiter ist ersichtlich, da bei GaAs das Valenzbandmaximum und das Leitungsbandminimum am  $\Gamma$ -Punkt liegen. Bei GaP hingegen liegen die beiden Extrema

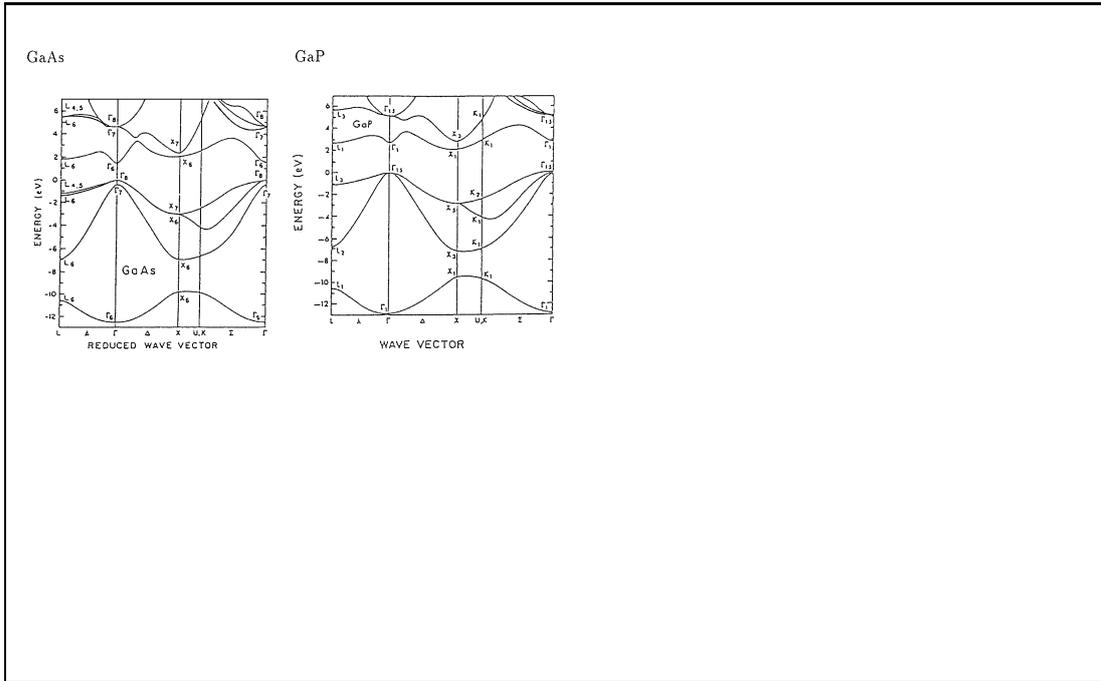


Abbildung 2.2: Kristallstruktur

bei verschiedenen  $\vec{k}$ -Werten. Dies hat zur Folge, da ein Elektron aus dem Valenzbandmaximum in GaAs durch einen einzigen Proze in das Leitungsbandminimum gehoben werden kann ( $\Delta\vec{k} = 0$ , *direkte Anregung*), bei GaP ist ein solcher bergang nur durch Beteiligung eines Phonons mglich ( $\Delta\vec{k} \neq 0$ , *indirekte Anregung*). GaAs bezeichnet man deshalb als direkten und GaP als indirekten Halbleiter.

In einem  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  Kristall wird das Bandgap und die Lage der Energiebnder durch den P-Anteil bestimmt: Bei einem P-Anteil von ber 48 % erfolgt ein Wechsel vom direkten zum indirekten Halbleiter. Weil man mit direkten Halbleitern hhere Polarisation erreichen kann als mit indirekten, werden in der Arbeitsgruppe nur  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  Kristalle mit einem P-Anteil von 35 % - 40 % verwendet.

## 2.3 Spinpolarisierte Elektronen im Leitungsband

Ein entscheidender Faktor fr die Erzeugung spinpolarisierter Elektronen im Leitungsband ist die Aufspaltung des Valenzbandes am  $\Gamma$ -Punkt. Die Aufspaltung  $\Delta$  wird durch die Spin-Bahn-Kopplung erzeugt und ist durch die Energiedifferenz von  $\Gamma_8$  und  $\Gamma_6$  Niveau gegeben. Die ABB zeigt das Energiebandschema von GaAs am  $\Gamma$ -Punkt genauer. Der Unterschied zu GaAsP liegt lediglich in der Gre der Aufspaltung und dem Bandgap  $E_p$ . Aus der Kristallsymmetrie kann man

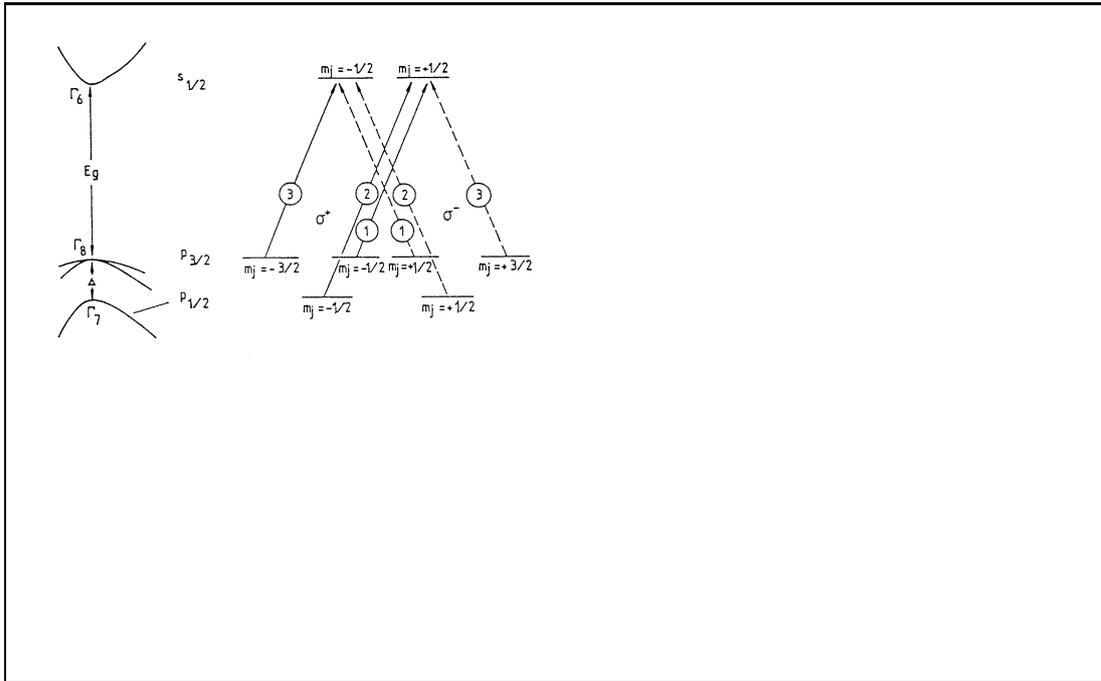


Abbildung 2.3: Kristallstruktur

das Transformationsverhalten der Wellenfunktionen am  $\Gamma$ -Punkt ableiten. Eine exakte gruppentheoretische Behandlung dieses Sachverhaltes findet sich in der Dissertation von S. Pltzer (QUELLE). Da sich die  $s_{1/2}$  bzw. die  $p_{3/2}$  und  $p_{1/2}$  Wellenfunktionen aus der Atomphysik unter den Symmetrietransformationen des Kristalls genauso verhalten wie  $\Gamma_6$  bzw.  $\Gamma_8$  und  $\Gamma_7$  kann man zeigen, da die unter dem Dipoloperator resultierenden Auswahlregeln äquivalent sind. Das Valenzband ist in ein 4-fach entartetes  $p_{3/2}$  ( $\Gamma_8$ ) Niveau und ein 2-fach entartetes  $p_{1/2}$  ( $\Gamma_7$ ) Niveau aufgespalten, das Leitungsband besitzt ein 2-fach entartetes  $s_{1/2}$  ( $\Gamma_6$ ) Niveau.

Pumpt man nun die Elektronen mit zirkularpolarisiertem Licht, dessen Photonenenergie der Gapenergie entspricht, aus dem Valenzband in das Leitungsband, so gelten die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge:

$$\sigma^+ : \Delta m_j = +1$$

$$\sigma^- : \Delta m_j = -1$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus dem Betragsquadrat des Matrixelementes  $\langle m | H_{WW} | n \rangle$ .  $H_{WW}$  ist hier der Dipoloperator. Mit Hilfe der Clebsch Gordan Koeffizienten ergibt sich für das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$fr \ \sigma^+ : \frac{|\langle 1/2, -1/2 | H_{WW} | 3/2, -3/2 \rangle|^2}{|\langle 1/2, +1/2 | H_{WW} | 3/2, -1/2 \rangle|^2} = \frac{3}{1}$$

$$fr \ \sigma^- : \frac{|\langle 1/2, -1/2 | H_{WW} | 3/2, +1/2 \rangle|^2}{|\langle 1/2, +1/2 | H_{WW} | 3/2, +3/2 \rangle|^2} = \frac{1}{3}$$

Je nach Zirkularpolarisation des einfallenden Lichtes erhlt man eine Spinpolarisation im Leitungsband:

$$\frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = -0,5 \quad fr \ \sigma^+$$

$$\frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} = +0,5 \quad fr \ \sigma^-$$

Es ergibt sich somit eine Begrenzung der Polarisation auf 50 %. Da jedoch die Elektronen auf dem Weg zur Oberflche depolarisierenden Prozessen unterworfen sind, erreicht man in der Praxis Werte die kleiner sind.

## 2.4 bergang der Elektronen in das Vakuum - NEA

Die Elektronen, die nach dem optische Pumpen das Leitungsband bevklern, knnen nicht in das Vakuum gelangen, da sie von einer Potentialstufe daran gehindert werden (ABB a). Die Hhe der Potentialbarriere bezeichnet man als Elektronenaffinitt  $\chi$  :

$$\chi = E_{VAK} - E_L$$

Diese betrgt bei GaAs  $\approx 3,5$  eV (QUELLE). Um jedoch eine Photoemission zu erreichen mu die Elektronenaffinitt soweit gesenkt werden, da das Vakuumniveau unterhalb des Leitungbandminimums liegt. Man erhlt so eine negative Elektronenaffinitt (NEA). Fr die Erreichung der NEA sind 2 Schritte Notwendig.

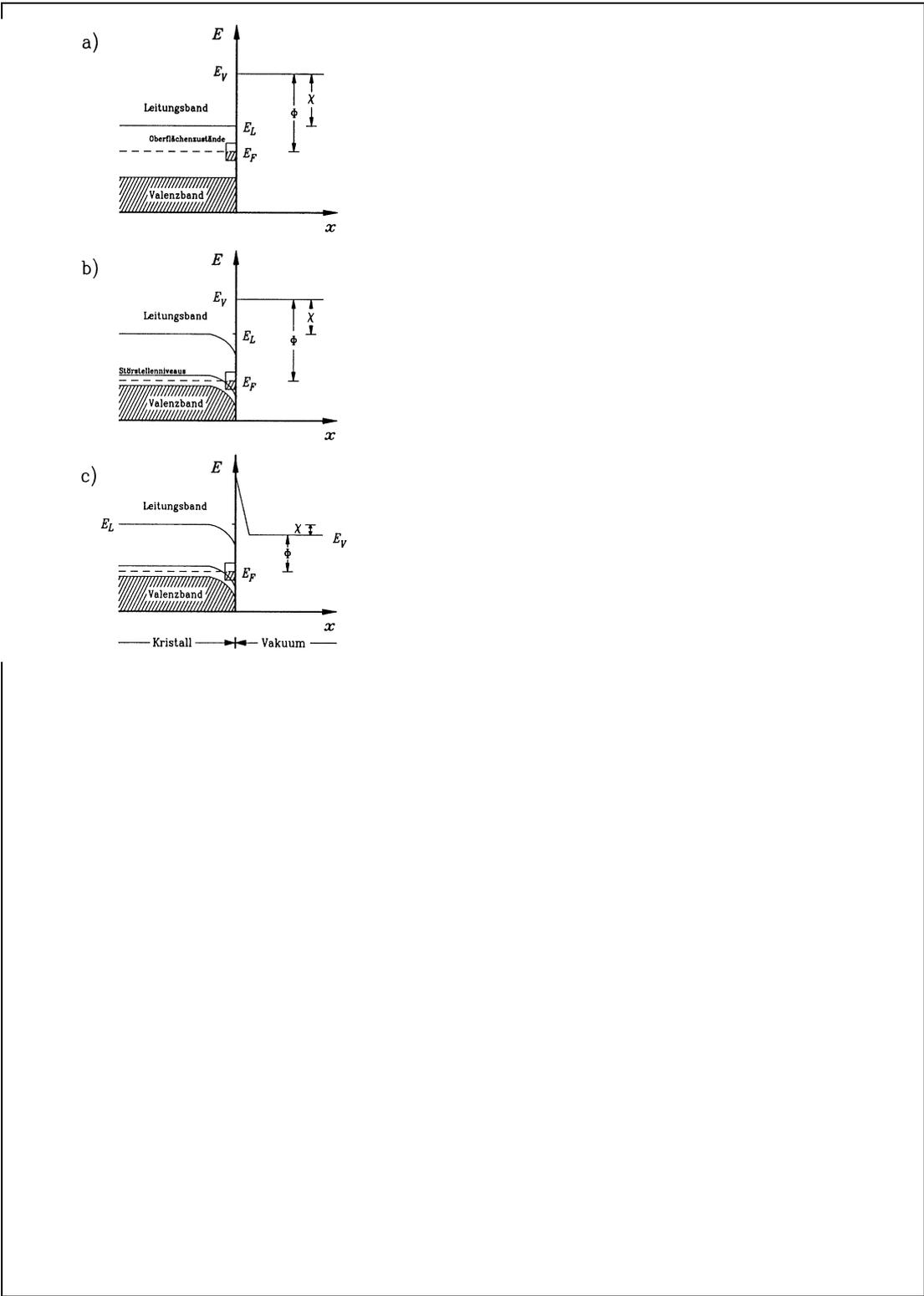


Abbildung 2.4: Kristallstruktur

### 1) Eine starke p-Dotierung

Durch eine starke p-Dotierung mit Zinkatomen ( $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei GaAs) entsteht eine Bandbiegung nach unten (ABB b): Bei p-dotierten Halbleitern befinden sich innerhalb der Energiecke Strstellenniveaus, die knapp ber dem Valenzbandmaximum liegen, wodurch das Fermi-niveau im Inneren gesenkt wird. Die an der Kristalloberfläche existierenden Oberflächenzustände werden dadurch entvlkert. Weil die Dichte dieser Zustände sehr hoch ist, ndert sich das Fermi-niveau am Kristall-Vakuum-begang nur unmerklich. Die so entstandene Bandbiegung hat eine Breite von einigen 10 nm und ist vom Grad der Dotierung abhngig. Einfallende Photonen dringen jedoch mehrere  $\mu\text{m}$  in den Kristall ein, so da eine Verringerung der Elektronenaffinität um 0,5 eV realisiert wird.

### 2) Adsorption einer Alkalischiht

Das Aufbringen einer Alkalischiht (z.B. Cs) bewirkt eine weitere Absenkung der Elektronenaffinität, so da NEA erreicht wird (ABB c). Aufgrund der geringen Elektronegativität der Alkaliatome knnen diese leicht Valenzelektronen an den Kristall abgeben. Es bildet sich dadurch eine Dipolschiht, die das Vakuumniveau unter das Leitungsbandniveau absenkt. Im Kristall ist die Elektronenaffinität jetzt negativ, die an der Kristalloberfläche verbleibende Potentialspitze kann wegen ihrer geringen Breite von den Leitungsbandelektronen durchtunnelt werden. Durch alternierende Gaben von Cesium und Sauerstoff bzw. Fluor (sog YoYo-Präparation) kann die NEA noch erhht werden (siehe KAP..). Bei der Standardpräparation wird dem Kristall solange Cesium verabreicht, bis maximaler Photostrom erreicht ist. Dies geschieht bei einer Cs-Bedeckung, die unter einer Monolage Cesiumatome liegt.

# Kapitel 3

## Photoelektronenspektroskopie - XPS

### 3.1 Einführung

Die Rntgenphotoelektronenspektroskopie wird XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) oder auch ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) genannt. Man bezeichnet damit die Elektronen Spektroskopie von Photoelektreen nach Primranregung mit Photonen einer Energie zwischen 100 und 1500 eV. Erzeugt werden diese Quanten mit Hilfe einer Rntgenrhre. Entwickelt wurde diese Methode zur Oberflächenuntersuchung Ende der 60er Jahre in Upsalla in Schweden (Quelle). Beleuchtet man einen Festkprer mit Rntgenstrahlung, so knnen

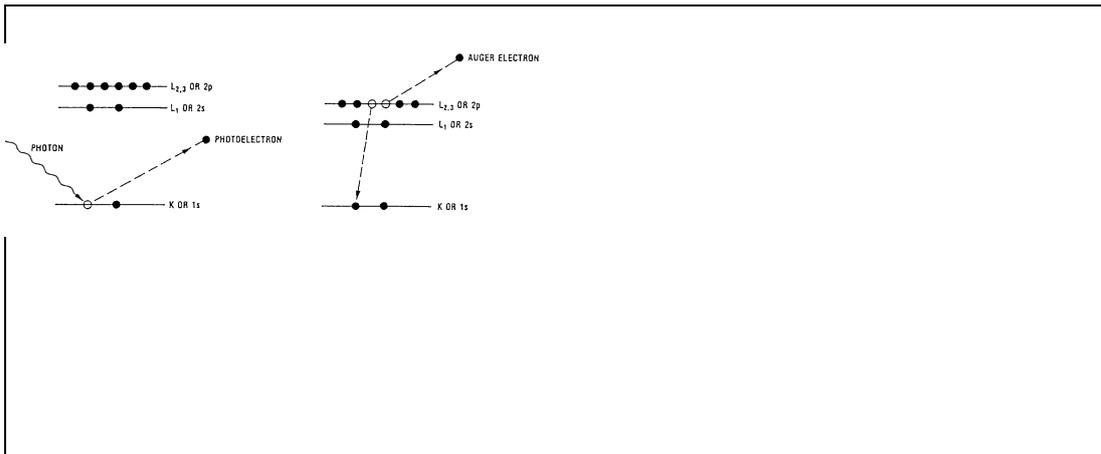


Abbildung 3.1: Photoeffekt - Augereffekt

die in ABB aufgezeigten Prozesse ablaufen. Trifft das Photon auf ein im Atom

gebundenes Elektron, so bertrgt es mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit seine gesamte Energie auf das Elektron. Ist die Energie des einfallenden Photons grer als die Bindungsenergie des Elektrons, so wird das Atom ionisiert und das Photoelektron verlt mit einer definierten kinetischen Energie

$$E_{Kin} \approx h\nu - E_{Bin}$$

das Atom. Das so entstandene Loch kann nun von einem Elektron aus einem hherenergetischen Niveau besetzt werden.

Die dabei freiwerdende Energie  $\Delta E$  (die Differenz der Bindungsenergien) kann das Atom entweder durch bergangsstrahlung oder durch ein Augerelektron abgeben. Wie das Photoelektron besitzt auch das Augerelektron eine definierte Energie, die in erster Nherung durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$E_{Kin} \approx E_{Ph} - E_{Lo} - E_{Auger}$$

mit  $E_{Ph}$  fr Energie des Niveaus, aus dem das Photoelektron emittiert wurde;  
 $E_{Lo}$  fr die Energie des Niveaus, aus dem das Loch aufgefllt wurde;  
 $E_{Auger}$  fr die Energie des Niveaus, aus dem das Augerelektron emittiert wird.

Der Augereffekt und die Rntgenfluoreszenz sind zwei konkurrierende Prozesse. Wie die ABB zeigt berwiegt die Wahrscheinlichkeit fr den Augerproze bei leichten Elementen. Zur Nomenklatur der Photolinien in einen XPS-Spektrum werden

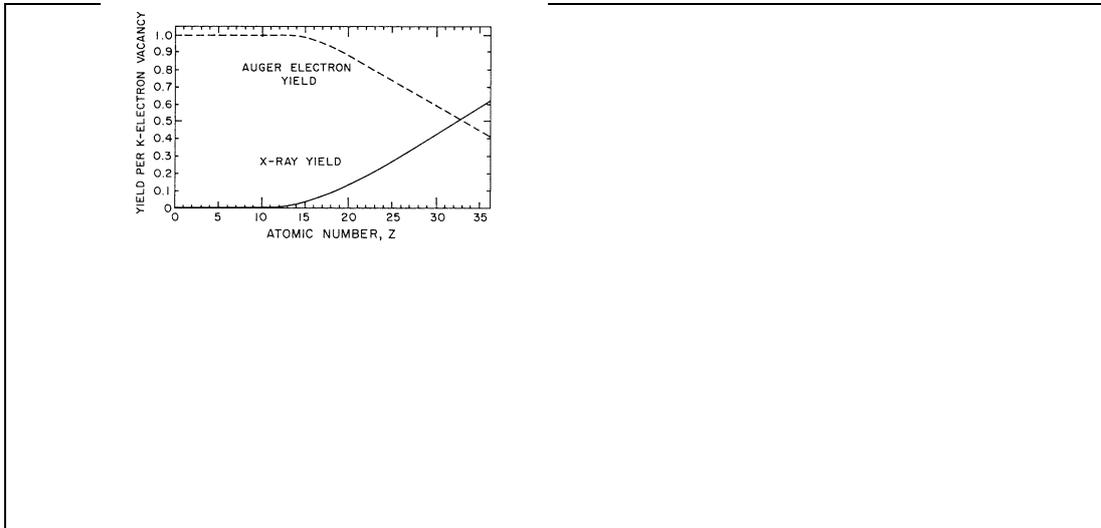


Abbildung 3.2: Photoeffekt - Augereffekt

entweder spektroskopische Bezeichnungen (jj-Kopplung) oder die historische rntgenspektroskopische Schreibweise verwendet. Letztere wird auch zur Kennzeichnung der Augerlinien verwendet. Sie besteht in der Angabe der beteiligten Schalen:  $KL_1L_2$  bedeutet hier, da die K-Schale ionisiert, das Loch mit einem Elektron

aus der  $L_1$ -Schale aufgeflut und ein Augerelektron aus der  $L_2$ -Schale emittiert wird.

- Elementspezifische Bindungsenergie

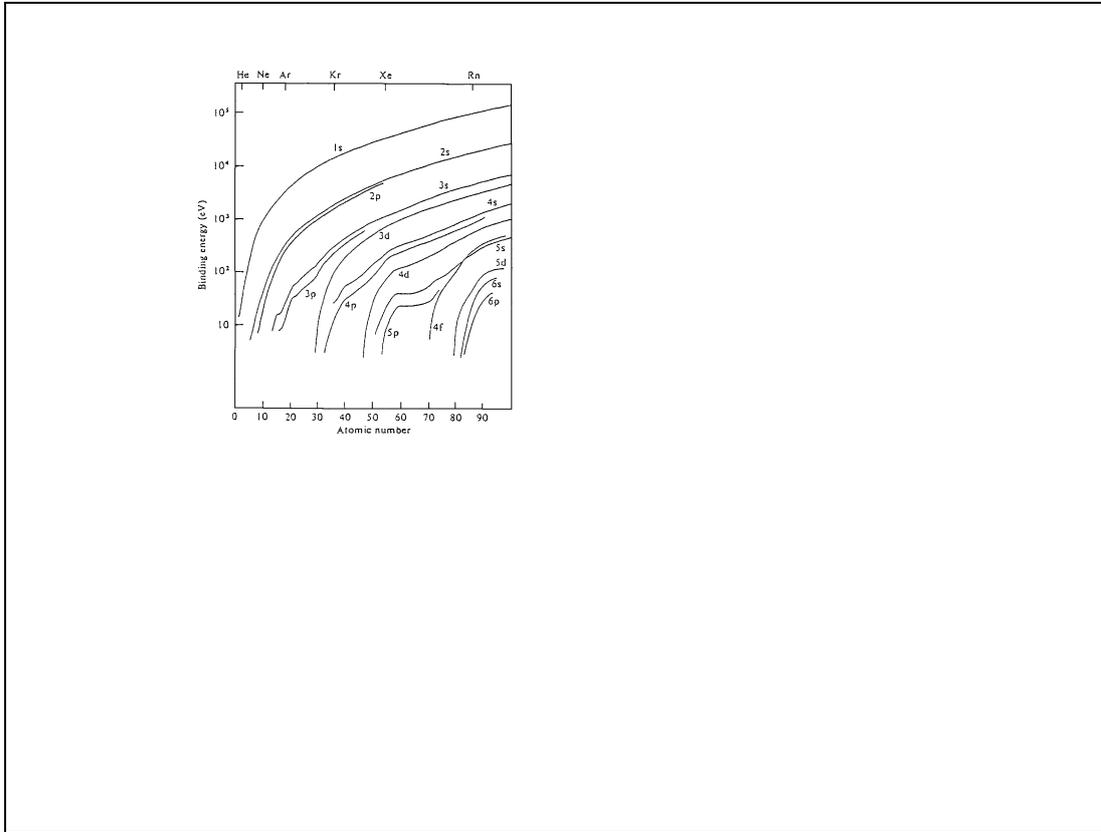


Abbildung 3.3: Photoeffekt - Augereffekt

Die Bestimmung der kinetischen Energie und somit der Bindungsenergie der Photo- bzw. Augerelektronen erfolgt mit Hilfe eines Elektronenspektrometers. Die Lage der Linien im Energiespektrum ermöglicht eine Elementbestimmung, da die Bindungsenergien elementspezifisch sind. Man erkennt auch, dass sich die meisten Elemente mit weicher Röntgenstrahlung ( $\sim 1\text{keV}$ ) ionisieren lassen.

- Sensitivität

Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Photoionisation ist in Abb. XY zu sehen. Sie zeigt die Wirkungsquerschnitte für Photoionisation der Elemente von  $Z=1$  bis  $Z=90$  für eine einfallende Röntgenstrahlung von  $h\nu \approx 1,5\text{keV}$  ( $AlK_{\alpha}$ ). Man erkennt eine abnehmende Sensitivität zu leichten Elementen hin; Wasserstoff ist für XPS praktisch unsichtbar.

- Oberflächensensitivität

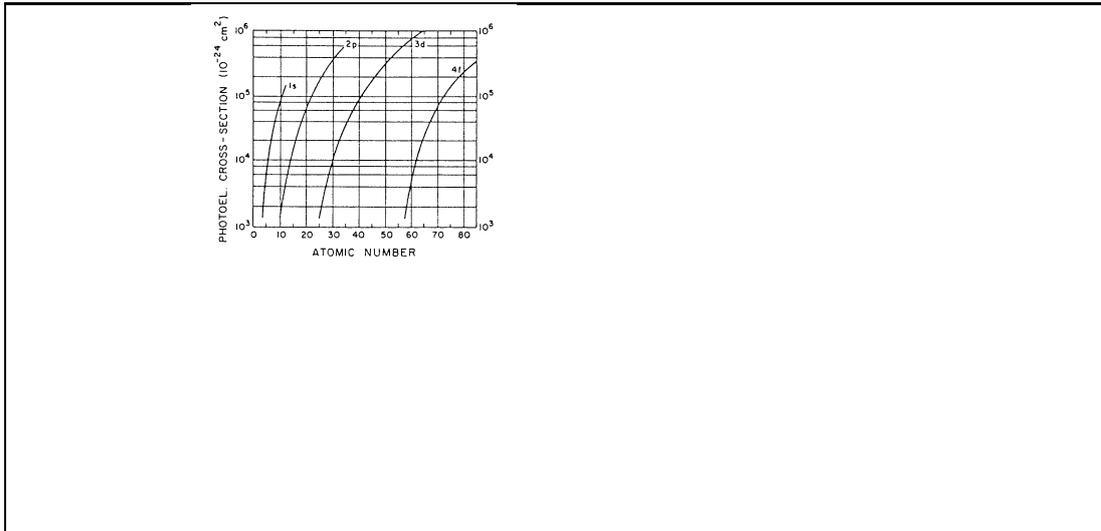


Abbildung 3.4: Photoeffekt - Augereffekt

Röntgenquanten besitzen eine relativ hohe Eindringtiefe in einen Festkörper - bei XPS Untersuchungen liegt diese im Bereich von mehreren 100 Å. Wenn dies der begrenzende Faktor für eine Oberflächenuntersuchung wäre, müsste man über mehrere hundert atomare Schichten (eine Monolage  $\approx 5 \text{ \AA}$ ) der Oberfläche mitteln. Die Oberflächenempfindlichkeit hingegen beruht auf der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Fluchtelektronen im Festkörper.

Die Abb zeigt die Weglänge, aus der die Elektronen aus dem Festkörper emittiert werden können gegenüber der kinetischen Energie der Photo(Auger)elektronen aufgetragen. Die Werte von  $\lambda$  liegen im Bereich von 2 - 10 atomaren Schichten für XPS typische Energien.

## 3.2 Energie der Photoelektronen

- Im freien Atom

Im einfachsten Fall lässt sich die Photoelektronenemission als eine Einteilchenanregung verstehen. Beim Koopmanschen Theorem wird angenommen, dass während des Photoemissionsprozesses die elektronische Struktur der Atomhülle unverändert bleibt. Die kinetische Energie des Photoelektrons ergibt sich dann als

$$E_{Kin} = h\nu - E_{Bin}$$

In Realität hingegen wird die Energie des emittierten Elektrons in der Regel geringer sein. Grund hierfür ist der sog. Relaxationsschritt. Nach der Lochbildung durch Photoionisation befindet sich das entstandene  $(N-1)$ -Elektronensystem noch nicht im

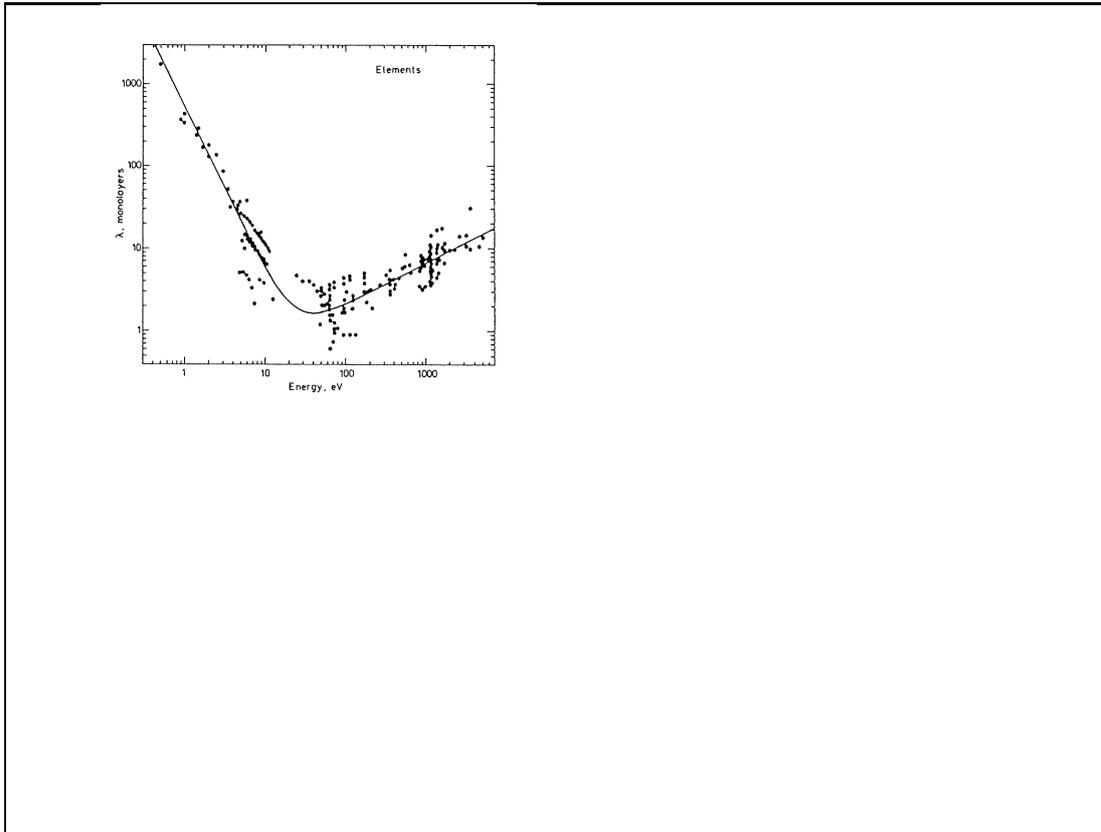


Abbildung 3.5: Photoeffekt - Augereffekt

Grundzustand. Durch den Übergang in einen Zustand größerer Bindungsenergie wird eine Relaxationsenergie frei, die auf das Photoelektron übertragen werden kann. Die kinetische Energie bei Beachtung des intra-atomaren Relaxationsschritts ist

$$E_{Kin} = h\nu - E_{Bin} + E_{Rel}$$

Hierbei wurde zunächst angenommen, dass die Photoionisation und -emission quasi statisch ablaufende Prozesse sind.

Der gesamte Prozess läuft real viel schneller ab. Dies kann dazu führen, dass die Relaxationsenergie nicht vollständig auf das Photoelektron übertragen werden kann: Ein weiteres Elektron des Atoms wird in ein höheres Niveau (shake up) oder in das Kontinuum (shake off) angeregt. Diese Anregungsenergie fehlt dem emittierten Photoelektron und so entstehen niederenergetische schwache Peaks, die sogenannten shake up bzw. off Satelliten. Shake off Satelliten werden sehr selten beobachtet, weil diese ja keine scharfen Peaks erzeugen.

- Das Atom im Festkörper

Zu Beginn nehmen wir wieder an, dass alle Prozesse langsam und vollständig ab-

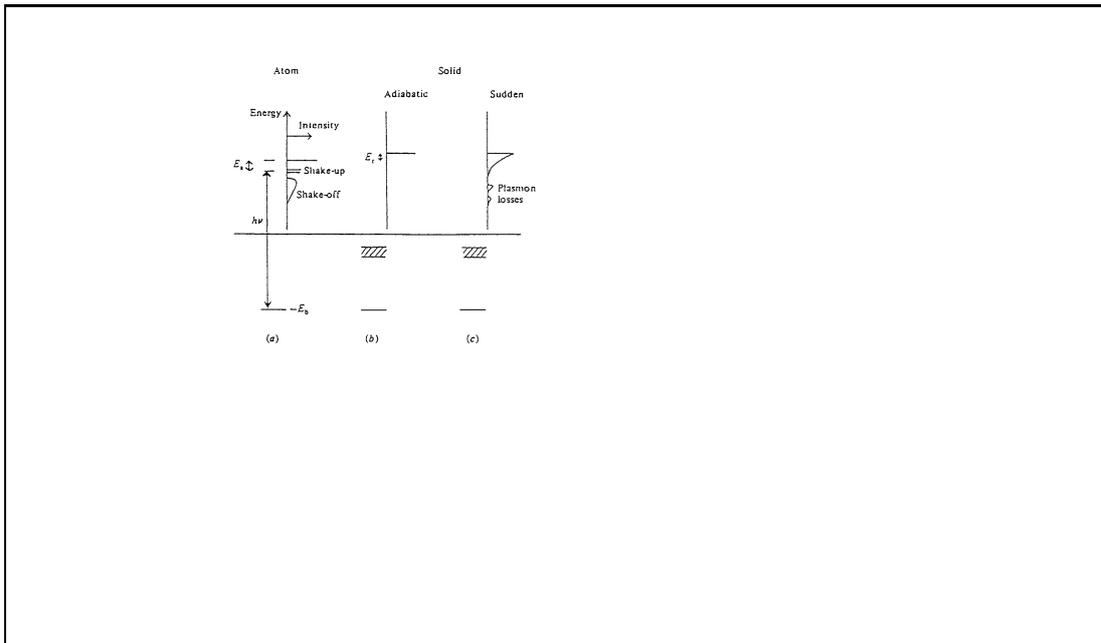


Abbildung 3.6: Photoeffekt - Augereffekt

laufen (adiabatische Näherung). Wegen der geringen Bindungsenergie der Valenzelektronen im Festkörper sind diese sehr mobil und können so zur Abschirmung von Lchern ionisierter Nachbaratome beitragen. Es entsteht deshalb der interatomare Relaxationsshift, so da die kinetische Energie der Elektronen gegeben ist ber:

$$E_{Kin} = h\nu - E_{Bin} + E_{Rel} + E_{Inter}$$

Der inter- bzw. der interatomare Relaxationsshift hat eine Größenordnung von einigen eV. Verliert man nun die adiabatische Näherung so verschmieren shake off und shake up Peaks, weil die Elektronen im Festkörper keine festen Niveaus, sondern Energiebänder besetzen. Weiter können Plasmonensatelliten auftreten. Dieser zusätzliche Energieverlust entsteht durch Anregung von Schwingungszuständen im Festkörper.

Alle diese Energieverluste, die durch den Photoeffekt selbst begründet sind, heißen intrinsische Effekte. Verluste durch inelastische Streuung der Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche heißen extrinsisch.

Bei XPS-typischen Energien überwiegen extrinsische Effekte, was die Quantifizierung der Spektren wesentlich vereinfacht.

- Der Energiewert der Elektronen

Im freien Atom wird die Bindungsenergie auf das Vakuum bezogen, bei Festkörpern dient das Fermienergielevel als Bezugspunkt. In der ABB sind die resultie-

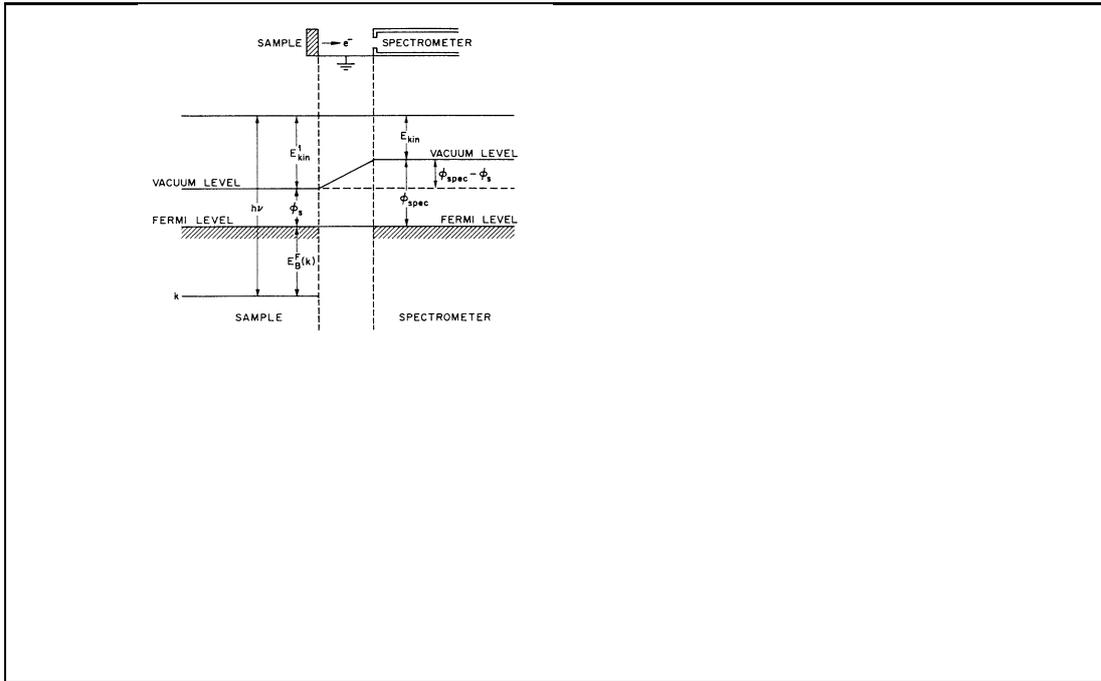


Abbildung 3.7: Photoeffekt - Augereffekt

renden Potentialverhältnisse zwischen einer Probe und dem Spektrometersystem dargestellt. Ein Elektron aus der K-Schale eines Probenatoms wird durch ein Lichtquant der Energie  $h\nu$  angeregt. Bezüglich des Fermi Niveaus hat es die Bindungsenergie  $E_B^F$ . Auf dem Weg in das Vakuum mu es die Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_S$  verrichten. Folglich besitzt es an der Oberfläche der Probe die kinetische Energie  $E_{Kin}^1$

$$E_{Kin}^1 = h\nu - (E_B^F + \Phi_S)$$

Da das Spektrometer leitend mit der Probe verbunden ist, gleichen sich ihre Fermi-niveaus im thermischen Gleichgewicht an. Die kinetische Energie des Photoelektrons im Spektrometer  $E_{Kin}$  mit einer Austrittsarbeit  $\Phi_{Sp}$  resultiert zu

$$E_{Kin} = E_{Kin}^1 - (\Phi_{Sp} - \Phi_S) = h\nu - E_B^F - \Phi_{Sp}$$

Hieraus ergibt sich eine interessante Eigenschaft der XPS: Die gemessene kinetische Energie der Photoelektronen ist unabhngig von der Austrittsarbeit der untersuchten Probe.

### 3.3 XPS-Spektrum - Linienidentifikation

Durch die Messung der Energieverteilung der emittierten Elektronen erhält man Aufschluss über die Zusammensetzung der zu untersuchenden Oberfläche. Im XPS Spektrumuert sich die Anwesenheit eines Elements durch einen Peak bei der jeweiligen elementspezifischen Energie.

ABB

Der bersichtsscan einer csierten GaAsP-Probe zeigt verschiedene Photopeaks und Augerlinien fr Gallium, Arsen, Phosphor, Sauerstoff und Csium.

Elektronen, die nicht nahe an der Oberfläche erzeugt werden, verlassen die Probe aufgrund inelastischer Streuung gar nicht oder mit einem Energieverlust. Diese Elektronen erscheinen je nach Energieverlust auf der niederenergetischen Seite eines Peaks. Dadurch entsteht der fr XPS Spektren typische treppenfrmige Untergrund. Die Photoemission durch Bremsstrahlung hingegen erzeugt einen kontinuierlichen Untergrund mit Schwerpunkt bei hohen Analysierenergien. Bei niedrigen Analysierenergien wird der Untergrund vorwiegend durch Sekundarelektronenemission bestimmt.

Da die Linienlage der Photopeaks abhngig vom verwendeten Anodenmaterial der Rntgenquelle ist, die Lage der Augerpeaks hingegen nicht, hat man so die Mglichkeit in unbekanntem Spektren Auger- von Photolinien zu trennen.

Bei Photolinien unterscheidet man Rumpfelektronenlinien von Valenzelektronenlinien. Die Rumpfelektronenlinien sind essentiell wichtig zur Charakterisierung der Atomart. Die Peaks lassen sich den verschiedenen Elementen relativ leicht zuordnen, da sie hohe Zhlraten aufweisen und gengend weit auseinander liegen. Grund hierfr ist der grere Wirkungsquerschnitt fr Photoionisation im Vergleich zu den Valenzelektronen, und da Rumpfelektronenniveaus weit voneinander entfernt sind. Alle Elektronenzustnde die keine s-Zustnde sind, sind Dubletts. Die Dublettstruktur hat ihre Ursache in der Spin-Bahn-Kopplung. Die Energiedifferenz der zwei Zustnde kommt durch die parallel bzw. antiparallele Einstellung von Spin und Bahndrehimpuls des betrachteten Elektrons zustande. Charakterisiert werden die Zustnde durch den Gesamthllendrehimpuls  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Die Aufspaltung der Zustnde kann mehrere eV betragen und wchst mit zunehmenden Z und fallendem  $\vec{L}$ .

Peaks bei geringer Bindungsenergie stammen von Valenzelektronen. Sie charakterisieren die Bindung der Atome direkt an der Oberfläche des Festkorpers. Ein Valenzpeak besteht aus vielen eng beieinanderliegenden Linien, die auf die Bandstruktur des Festkorpers hinweisen. Im Falle der XPS ist die Energieauflsung jedoch oft zu schlecht um diese Bandstruktur genau aufzulsen.

Augerlinien lassen wie Rumpfelektronenlinien eine gute Elementbestimmung zu. Da der Augerproze ein 3 Niveauproze ist, ist er wesentlich komplexer als die

Photoemission: Man erhalt nicht nur einen Peak, sondern eine ganze Serie von Peaks. Die KLL- Serie z.B. enthalt solche Prozesse mit Anfangsloch in der K-Schale und zwei Endlochern in der L-Schale. Es ergeben sich so theoretisch 9 Linien.

Um die beobachteten Linie in unbekanntem Spektren genau zuzuordnen zu können ist umfangreiches Tabellenwerk notwendig. Hierzu bietet sich das Handbook of XPS an (QUELLE), in dem Grundlagen zur XPS, Spektren zu den einzelnen Elementen und diverse Tabellen zu finden sind .

### 3.4 Chemische Shifts

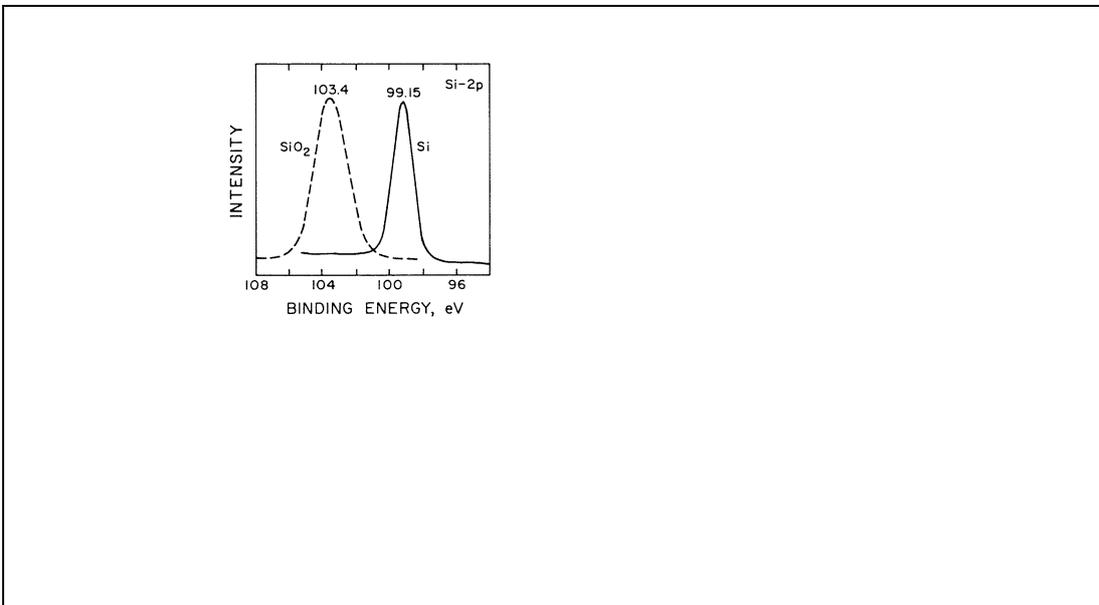


Abbildung 3.8: Photoeffekt - Augereffekt

Die exakte Bindungsenergie eines Elektrons hängt von der chemischen Bindung des Atoms ab. Der chemische Bindungszustand erzeugt eine Energieverschiebung des jeweiligen Peaks im XPS Spektrum. Diese chemischen Shifts sind von hohem praktischen Wert in der Oberflächenanalyse, da sie eine Aussage über die chemische Beschaffenheit der Oberfläche machen. Häufig ist es wichtig die Korrosion von Festkörperoberfläche, die durch Moleküle aus der Gasphase verursacht wird, zu untersuchen.

Die Abb zeigt den Effekt für Si und SiO<sub>2</sub>. Man erkennt hier eine Verschiebung des Si2p-Peaks um rund 4 eV zu höheren Bindungsenergien hin.

Die Energieverschiebung beruht auf zwei Effekten: 1) durch Ersetzen des nächsten Nachbaratoms durch ein anderes Element verändert sich der Intraatomare Relaxationsshift. 2) die chemische Bindung ändert das Energieniveauschema des Atoms. Diese beiden Effekte lassen sich nicht voneinander trennen und können in ihrer Größe und ihrem Vorzeichen variieren. Die Abbildung zeigt die Kalkulation für den

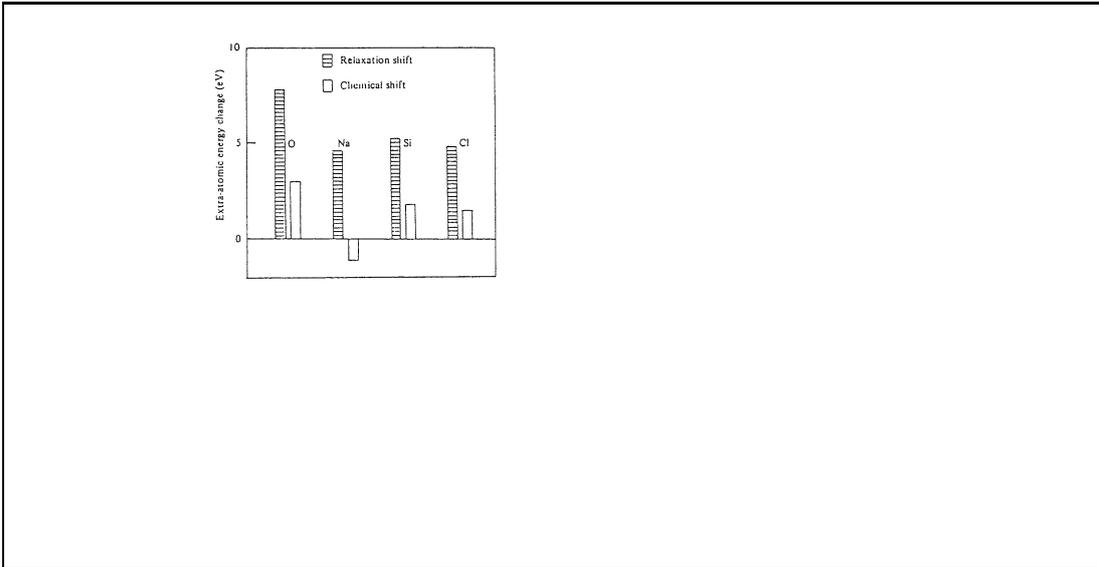


Abbildung 3.9: Photoeffekt - Augereffekt

Relaxationsshift und den reinen chemischen Shift für O, Si, Na, und Cl welches auf 'Jellium' adsorbiert wurde. Man erkennt hier, dass dem Relaxationsshift die bedeutende Rolle zukommt, und dass beide Effekte nicht unbedingt das gleiche Vorzeichen haben müssen: Mit der klassischen Chemie kann man die Richtung des chemischen Shifts nicht vorhersagen, sondern ist auf empirische Untersuchungen angewiesen.

### 3.5 Quantitative Analyse

Für die meisten XPS-Untersuchungen ist es wichtig, die relative Konzentrationen der Probenelemente zu bestimmen. Für quantitative Aussagen verwendet man die Peakfläche. Die Peakfläche ist der Anzahl der Photoelektronen proportional und diese ist wiederum proportional zur beteiligten Stoffmenge des zu bestimmenden Elementes.

Formal kann man das erwartete Signal als Funktion mehrerer Variablen schreiben:

$$N_x = n_x \cdot \rho \cdot \sigma(E) \cdot \lambda(E) \cdot \eta \cdot g \cdot A$$

$N_x$ : Anzahl der nachgewiesenen Photoelektronen im Peak (1/sec)

$n_x$ : Atomdichte des Elementes x ( $1/\text{cm}^3$ )

$\rho$ : Photonenfludichte ( $1/\text{cm}^2\text{s}$ )

$\sigma(E)$ : Wirkungsquerschnitt fr Photoionisation ( $\text{cm}^2$ )

$\lambda(E)$ : Mittlere freie Weglnge (cm)

$\eta$ : Ansprechwahrscheinlichkeit des Spektrometers

$g$ : Geometriefaktor

$A$ : Gesichtsfeld ( $\text{cm}^2$ )

Die Atomdichte  $n_x$  ist die zu bestimmende Gre in obiger Gleichung. Auf der rechten Seite stehen auer dem Wirkungsquerschnitt nur noch Gren, die sich schwer oder sehr ungenau bestimmen lassen. Darum eicht man in der Praxis die Apparatur, indem man das Signal  $N_{xStd}$  einer reinen Probe  $x_{Std}$  mit. Aus einer Verhltnisbildung ergibt sich dann die Atomdichte der interessierenden Probe x:

$$\frac{n_x}{n_{xStd}} = \frac{N_x}{N_{xStd}}$$

Nicht bercksichtigt ist in dieser Beziehung, da die inelastischen Prozesse von der Zusammensetzung der Probe abhngen. Dies fhrt zu einer Unsicherheit, die mit steigender Verdnnung von  $n_x$  wchst.

Ein anderes Verfahren, welches den Vergleich zwischen Mesignalen verschiedener Elemente ermoglicht, ist die Einfhrung des Sensitivittsfaktors:

$$S_x = \rho \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot \eta \cdot g \cdot A$$

Dieser Sensitivittsfaktor gilt dann fr einen bestimmten Peak eines Elementes in einer bestimmten Meanordnung z.B.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{N_1/S_1}{N_2/S_2}$$

Den Bezugspunkt in der Literatur bildet meist die 1s-Linie von Fluor. Kennt man die Sensitivitten aller beteidigten Elemente, dann kann man die Konzentration  $c_x$  eines Elementes in der gemessenen Probe ausdrcken durch:

$$c_x = \frac{n_x}{\sum_i n_i} = \frac{N_x/S_x}{\sum_i N_i/S_i}$$

Die Vernderungen durch inelastische Prozesse in der Probe knnen auch hier zu Unsicherheiten fhren. Die Sensitivittsfaktoren mssen fr jede Apparatur separat gemessen werden. In der Praxis wird dies wegen des groen Aufwandes selten durchgefhr.

# Kapitel 4

## NEA-Aktivierung von GaAsP mit Cesium und Sauerstoff

### 4.1 Aktivierung mit der YoYo-Methode

Um Photoemission zu erzeugen, ist es nötig eine III-V-Halbleiterphotokathode mit Cesium bzw. mit Cesium und Sauerstoff zu präparieren. Wird das Maximum der Quantenausbeute nur mit einer Cesiumschicht erreicht, so spricht man von einer Standardpräparation. Um zu größtmöglicher NEA zu gelangen verwendet man jedoch die sog. YoYo-Präparation. Bei der klassischen YoYo-Formierung werden alternierend Cesium und Sauerstoff auf den Kristall aufgebracht, bis die maximale Quantenausbeute erreicht ist: Der Kristall wird im ersten Schritt beresiert, so da die Quantenausbeute nach dem ersten Maximum wieder fällt. Im Anschluss daran wird der Kathode Sauerstoff verabreicht, bis ein zweites Maximum durchlaufen wird, gefolgt von einem neuen Cesiumschritt und so fort, bis das absolute Photostrommaximum erreicht ist. Die Zufuhr von Cesium geschieht hier mit einem Cesiumdispenser, die von Sauerstoff über ein Feindosierventil. Eine beispielhafte Partialdruckmessung während einer solchen Präparation findet sich im Anhang.

Die Cesium-Sauerstoff-Aktivierungsschicht auf GaAsP ist Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit. Auf die Eigenschaften dieses Overlayers soll nun genauer eingegangen werden.

### 4.2 Die Cesium-Sauerstoff-Aktivierungsschicht auf GaAsP

Es existieren in der Literatur drei Modelle, die den Aufbau und die Wirkungsweise der Cs-O-Aktivierungsschicht auf GaAsP zu erklären versuchen. Das He-

terojunction Modell erklärt die Verhältnisse mit einer Potentialbarriere, die durch eine Schottkyverbindung zwischen dem n-Halbleiter  $\text{Cs}_2\text{O}$  und dem p-dotierten GaAsP entsteht. Das zweite Modell verwendet eine elektrostatische Dipolschicht, die an der Oberfläche gebildet wird als Lösungsansatz - das Dipolmodell. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bietet das Clustermodell: Eine Clusteranordnung von Cs und O auf GaAsP bewirkt eine Verringerung der Austrittsarbeit.

- J.J.Uebbing und L.W.James (QUELLE) stellen einen Beitrag zum Heterojunction Modell. Sie präparieren III-V-Halbleiter mit der YoYo-Präparation und untersuchen diese mit Augerelektronenspektroskopie (AES). Die Experimentatoren bemerken hierzu, daß bei langsamen behutsamen Aufwachsen der Aktivierungsschicht ein höheres Photostrom erreicht werden kann als beim schnellen formieren. Das Cs-O-Verhältnis von 2:1 beim Erreichen der maximalen Quantenausbeute liegt nahe, da  $\text{Cs}_2\text{O}$  auf dem Kristall aufwächst. Weiter wurde die Austrittsarbeit, die Quantenausbeute und die Layerdicke gemessen. Auf Basis der so gewonnenen Daten entwickelten die Autoren ein Energiebanddiagramm am Heteroübergang:

ABB

Der  $\text{Cs}_2\text{O}$  n-Halbleiter bildet eine Schottkybarriere auf dem p-dotierten Substrat. Dies erzeugt eine Bandbiegung und so eine Verringerung des Vakuumniveaus mit ansteigender Dicke des Cs-O-Layers bis zu einem minimalen Wert von 0,7 eV (GaAs (1,0,0)). Die Schottkybarriere, die den Strom begrenzt, liegt bei 1,1 eV über dem Fermi-niveau. Es resultiert so ein Energiegap von 1,4 eV.

- Das Dipolmodell wurde von W.E.Spicer entwickelt (Quelle). Im ersten Teil dieser Veröffentlichung werden die Ergebnisse aus vorausgegangenen Messungen zusammengefasst. P-dotierte GaAs-Kristalle wurden mit Cäsium und Sauerstoff auf verschiedene Art und Weise auf NEA präpariert und mit Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) untersucht. Diese Experimente klären einige grundlegende Fragen zur Physik und Chemie der Cs-O-Aktivierungsschicht. Im zweiten Teil widmet sich Spicer der Cs-O-Bedeckung bei der anwendungsbezogenen YoYo-Präparation.

Spicer gewinnt seine grundlegenden Aussagen über die Eigenschaften des Cs-O-Layers, indem er GaAs mit einer Monolage Cäsium beschichtet und anschließend Sauerstoffdosen von 5 L bis 1000 L (1 L =  $10^{-6}$  Torr s) reichte. Es resultieren folgende Ergebnisse:

- Für niedrige Sauerstoffdosen bis 5 L wird Sauerstoff nur am Cs-Monolayer adsorbiert, eine Oxidation des Substrats kann nicht beobachtet werden. Die einzigen Oxidformen sind Cs-Suboxide und  $\text{Cs}_2\text{O}$ .

- Bei höheren Sauerstoffdosen von 10 - 1000 L kann ein chemischer Shift am As3d-Photopeak beobachtet werden, was auf eine Oxidation des Substrats hinweist. Gegenüber uncsiierten GaAs nimmt die Oxidationsrate um einen Faktor  $10^7 - 10^9$  zu.

- Bei YoYo-Prparationen mit 2 - 3 Monolagen Cesium auf GaAs hnelte die Oxidation des Cs-Layers der von massiven Cesium. Es wird vorwiegend  $O^{-2}$  im Layer gefunden. Erhht man die Sauerstoffdosen ber 100 L entstehen auch  $O_2^{-2}$  und  $O_2^-$ .  $O_2^{-2}$  kann aber durch erneute Cs-Gaben (Nachcsieren) zu  $O^{-2}$  reduziert werden.  $O_2^-$  kann nur gebildet werden, wenn mehr als 2 Monolagen Cesium und hohe Sauerstoffdosen  $\geq 100$  L vorhanden sind.

Daraus kann man folgende Schlufolgerungen ziehen:

- Bei anwendungsbezogenen YoYo-Prparationen bis 10 L Sauerstoff tritt nur  $O^{-2}$  auf.  $Cs_2O$  und den Cesiumsuboxiden kommt daher bei der Aktivierung von III-V-Halbleiterphotokathoden auf NEA die bedeutende Rolle zu.

- Die O-GaAs Bindung mu bei der Beschreibung von NEA-Photokathoden bercksichtigt werden. Gerade bei YoYo-Prparationen ist die Oxidation des Substrats wichtig - dies war neu.

Es gibt somit 2 grundlegende Qualittskriterien, die die Aktivierung einer Photokathode bestimmen:

- Die O-GaAs Bindung
- Die  $Cs^+ O^{-2}$  Schicht

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein Doppeldipolmodell ausgearbeitet. Ein GaAs-O-Cs Dipol und die Polarisation eines Sandwichlayers ist die Grundlage fr die NEA-Aktivierung. Ein solches Modell zeigt die Abbildung.

ABB

Man sieht den O-GaAs Layer, welcher einen Ga-O-As=O Komplex beinhaltet, der die Bindungskonfiguration des Sauerstoffs an der GaAs Oberflche darstellt. Eine Cs-O-Cs Struktur wird fr den Cs-O-Layer vorgeschlagen:

- Die Cs-O-Aktivierungsschicht hat eine Gesamtdicke von 7 - 10  $\text{Å}$ , welche man ber die Abschwchung des Ga3d-Signals bestimmen konnte.

- Die Menge der Cs-Atome auf der Oberflche betrgt zwischen 3 - 5 Monolagen ( $1 \text{ ML} \simeq 4,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ). Die Anzahl der Cesiumatome auf beiden Seiten des Sandwichlayers sind ungefhr gleich gro.

- Die Sauerstoffatome liegen gebunden am GaAs und in der Cs-O-Cs Schicht vor. Die Menge des Sauerstoffs im O-GaAs Layer wurde mit  $\leq 1 \text{ ML}$  und im Cs-O-Cs Layer mit ca. 0,5 ML abgeschätzt ( $1 \text{ ML} \simeq 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ).

Das aus dem Modell resultierende Potentialprofil zeigt die Abbildung XY. Aus der rumlichen Anordnung der Atome resultieren zwei Dipolmomente. Auf der rechten Seite befindet sich der Cs-O-Cs Dreifachlayer (erster Dipol), der nur mit berschussium auf der linken Seite eine von Null verschiedene Nettopolarisation bewirkt. Ihm wird die Potentialstufe B zugeordnet. Insgesamt resultiert so eine NEA von -0,5 eV.

- Das Cluster Modell hingegen wird von Rodway und Allenson favorisiert (QUELLE). Sie untersuchen p-dotierte GaAs (100) und (111) Kathoden mit AES. Es wurde die Dicke und die Zusammensetzung des Cs-O-Layers und die Austrittsarbeit bestimmt. Die Kristalle werden mit einer YoYo-Prparation auf maximalen Photostrom prpariert: Sie csieren den Kristall auf das erste Maximum, dann wird bei laufendem Dispenser Sauerstoff bis zum nchsten Maximum gegeben, gefolgt von einem reinen Csiumschritt und so fort bis zu Sttigung des Photostroms.

Weiter verwenden sie sowohl die “single temperatur activation” als auch die “two temperatur” activation. Bei der ersten Methode werden die Kristalle fr 10 min bei 580°C einem Heatcleaning unterzogen und anschlieend wie beschrieben prpariert. Bei der zweiten Methode werden die Kathoden direkt nach einer solchen Prparation bei 450°C ausgeheizt und dann reaktiviert. Man erhlt so eine bis um 40% höhere Quantenausbeute.

Aus den Untersuchungen resultieren folgende Ergebnisse:

- Whrend der Aktivierung steigt das Cs-Signal und das Sauerstoffsignal linear an. Das Verhlnis zweier unterschiedlich oberflchensensitiven Cs-Augerpeaks bleibt konstant. Daraus schlieen die Autoren, da das Cs vorwiegend auf der Oberflche sitzt, und Sauerstoff unter dem Csium aufwchst.
- Das erste Photostrommaximum tritt bei 2/3 einer Monolage Csium ( $1 \text{ ML} \simeq 7,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) auf. Am Ende einer YoYo-Prparation liegt die typische Cs-Bedeckung bei  $1 \frac{1}{3}$  ML. Dies kann man aus der doppelten Csierdauer im Vergleich zum ersten Maximum schlieen.
- Das Cs/O Verhlnis betrgt 4,1 : 1 bis 2,7 : 1 bei der “single temperatur activation” und 3 : 1 bis 1,9 : 1 bei der “two temperatur activation”, d.h. es sind Sauerstoffbedeckungen von  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  ML bzw. von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  ML vorhanden.
- Chemische Shifts am Substrat knnen nicht beobachtet werden.
- Da die NEA mit einer Aktivierungsschicht im Bereich einer Monolage erreicht wird halten die Autoren das Heterojunktion Modell fr unwahrscheinlich.
- Aus der Beobachtung, da die Austrittsarbeit kontinuierlich flt, wenn die Bedeckung ansteigt und sie keinerlei Hinweis auf eine Depolarisation bei ihren Messungen finden konnten nehmen sie vom Dipolmodell Abstand.

Ihre Beobachtungen passen zum Modell von Burt und Heine (QUELLE). Dieses Modell basiert auf Arbeiten von Ebbinghaus und Simon (QUELLE). Es schlgt eine Bedeckung der Oberflche mit  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  Clustern, einem Csiumsuboxid, vor, zwischen denen Cs-Atome sitzen knnen.

ABB

Die Abbildung zeigt die Struktur von  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  : Es besteht aus 3 Sauerstoffatomen im Inneren des Clusters, die von 11 Csiumatomen eingeschlossen sind.

Der Atomabstand zwischen den Cs-Atomen und den Sauerstoffatomen entspricht dem von  $\text{Cs}_2\text{O}$ ; die Atomdichte der ueren Cs-Atome der von massivem Csium. Auf Grund der starken negativen Ladung der Sauerstoffionen sind die Leitungsbandelektronen an der Oberfläche des Clusters in ihrem Impuls erhöht, woraus eine Erhöhung der Fermienergie resultiert. Dies hat eine Verringerung der Austrittsarbeit um ca. 0,9 eV gegenüber Csium zur Folge.

ABB

In der Abbildung ist die zweidimensionale Struktur der Cs-O-Aktivierungsschicht dargestellt. Der Raum zwischen den Clustern kann mit überschüssigen Csium gefüllt sein. Diese Csium hat nur einen sehr geringen Anteil an der totalen Oberflächenbedeckung. Laut Burt und Heine bedeutet ein auslaufendes Photoelektron durch diesen Teil des Layers einen Verlust an Photoemission, wenn überschüssiger Sauerstoff von diesen Cs-Atomen gebunden wird, da dadurch ein starker Dipol entsteht. Rodway und Allenson sind der Meinung, da dieser Verlust wesentlich größer ist, als man von den totalen Cs-O-Mengen auf der Oberfläche erwarten würde. Dieses Phänomen könnte den Sachverhalt erklären, da ein Sauerstoffüberschuß die Kathoden so stark beeinträchtigt, ein Csiumüberschuß hingegen nicht.

Weiter haben die Autoren Untersuchungen über die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Zusammensetzung der Cs-O-Aktivierungsschicht durchgeführt und schließen daraus auf den Lebensdauerprozeß. Der zeitliche Abfall des Photostroms hat seine Ursache entweder in einem Verlust von Csium oder in einem Aufwachsen von Sauerstoff. Sie zeigen, da der Cs-O-Layer sehr empfindlich ist, was geringe Abweichungen von seiner optimalen Stöchiometrie angeht. Ein Cs-Verlust von 1,5 - 2 % einer ML hätte z.B. einen Verlust 50 % der Photoemission zur Folge.

### 4.3 Chemie von Csium-Sauerstoffverbindungen

Die Oxidation von Alkalimetallen besitzt sehr unterschiedlichen Charakter: Während Lithium zum erwarteten  $\text{Li}_2\text{O}$  oxidiert ist dies bei höheren Homologen nicht der Fall. Natrium bildet  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und K, Rb und Cs reagieren u.a. zu verschiedenen Suboxiden. Erklärt wird dieses Verhalten mit der Theorie, da bei wachsendem Alkaliionenradius ein stabiles Ionengitter nur dann aufgebaut werden kann, wenn sich der Sauerstoffionenradius ebenfalls vergrößert.

Die Cs-Sauerstoffverbindungen besitzen viele Varianten.

Name	Summenformel
Suboxide	$Cs_7O, Cs_{11}O_3, Cs_{3+x}O, Cs_4O$
Oxid	$Cs_2O$
Peroxid	$Cs_2O_2$
Sesquioxid	$Cs_2O_3$
Superoxid	$CsO_2$
Ozonid	$CsO_3$

Die Tabelle zeigt 9 verschiedene Verbindungsmöglichkeiten. Welches Oxid gebildet wird, hängt im Einzelnen von den Reaktionsbedingungen ab. Die Suboxide weisen unterschiedliche Temperaturstabilität auf.  $Cs_{11}O_3$ , dem bei der Präparation von GaAsP bei Zimmertemperatur eine Schlüsselrolle zukommt, ist das stabilste Suboxid und schmilzt unverändert bei  $52,5^\circ\text{C}$ .

## 4.4 Cesium-Sauerstoffverbindungen in der Literatur

In der Chemie und in der Physik gibt es zahlreiche Untersuchungen zur Oxidation unter UHV-Bedingungen von Cesium sowie über die Cs-O-Aktivierungsschicht, von denen nun einige wichtige Ergebnisse kurz zusammengefasst werden sollen.

- C.C. Phillips et al (Q) präparieren Zn dotierte GaAs (1,0,0) bei Zimmertemperatur mit Cs und O auf NEA. Zahlreiche Oberflächenuntersuchungen mit XPS und AES zeigen eine Cs-O-Aktivierungsschicht mit einem Cs-Sauerstoffverhältnis von 2:1 und einer Dicke von rund 1,3 nm ( $\approx 2$  Monolagen). Sie finden im XPS-Spektrum einen O1s-Peak bei einer Bindungsenergie von 530,1 eV, den sie  $Cs_2O$  zuordnen. Den Shift von 1,6 eV gegenüber 528,5 eV Bindungsenergie, die sie  $Cs_2O$  auf Ag-O-Cs zuordnen (Q), erklären die Autoren mit einer niedrigeren Ionisationsenergie der Sauerstoffatome im  $Cs_2O$  Layer auf GaAs gegenüber Sauerstoffatomen in massiven  $Cs_2O$ .
- Vayer-Besançon et al (Q) führen eine kontrollierte Oxidation von Cesiumgraphit ( $CsC_8$ ) bei 100 K durch. Sie beobachten die Oxidation mit UPS (Cs5p, O2p) und mit XPS (Cs3d<sub>5/2</sub>, O1s). Bis zu einer Sauerstoffdosis von 0,5 L finden sie im UPS-Spektrum  $O^{2-}$  und  $O_2^{2-}$ . Der O1s-Photopeak besteht aus zwei Komponenten die sie  $Cs_2O$  ( $527,5 \pm 0,5$  eV) und  $Cs_2O_2$  ( $530,5 \pm 0,5$  eV) zuordnen. Bei 0,6 L  $O_2$  verschwindet die  $Cs_2O$  Komponente und es kommt eine neue bei  $533,2 \pm 0,2$  eV hinzu, mit der die Verbindung  $CsO_2$  identifiziert wird, da nun im UPS-Spektrum  $O_2^-$  nachgewiesen werden.
- Clayton W. Bates, Jr (Q) führte XPS-Untersuchungen an Ag-O-Cs Photokathoden durch und maß die Austrittsarbeit der Probe. Der O1s-Peak im XPS-Spektrum

weist zwei Linien auf, die  $\text{Cs}_2\text{O}$  (527,5 eV) und  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  (531,5 eV) zugeordnet werden. Zur genauen Linienzuordnung wurde Silberoxid zu Silber und Cesiumoxid reduziert ( $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{Cs} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cs}_2\text{O}$ ) und der O1s-Peak vermessen: Man erhält so nur eine Komponente bei 527,5 eV. Die Komponente bei 531,5 eV wird wie bei den meisten Artikeln nach einer Messung von Ebbinghaus und Simon zugeordnet. Aus ihren gewonnenen Daten kommt der Autor zu dem Schluss, dass  $\text{Cs}_2\text{O}$  als Matrix auf der Oberfläche mit  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  als Overlay sitzt.

- Ebbinghaus und Simon (Q) oxidieren bulk-Cs auf Silbersubstrat bei 100 K und untersuchen die Proben mit UPS und XPS. Sie finden diverse Suboxide, darunter auch  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ . In ihren Schlussfolgerungen gehen sie auch auf die Rolle von Suboxiden auf Photokathoden ein. Sie unterstreichen, dass ihnen der Nachweis von Suboxiden in oxidierten Cs-Filmen ( $d=20\text{Å}$ ) auf Ag-O-Cs Photokathoden gelungen ist. Bei Folgeversuchen auf GaAs konnte ein analoger Nachweis nicht erbracht werden. Die Autoren vermuten einen unbekannteren, komplizierten Zusammenhang.

- Yang und Bates untersuchen in (Q) Ag-O-Cs Photokathoden mit XPS bei 300 K. Die Cs-O-Aktivierungsschicht wird in mehreren Stufen hergestellt mit Sauerstoffdosen von 2 - 1700 L. Sie beobachten 2 Linien im O1s-Peak bei Sauerstoffdosen kleiner als 40 L, die sie mit  $\text{Cs}_2\text{O}$  (527,5 eV) und  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  (531,5 eV) identifizieren. Die Dicke des Layers beträgt 30 Å. Oberhalb von 150 L  $\text{O}_2$  weisen sie  $\text{Cs}_2\text{O}_4$  nach. Die maximale Quantenausbeute wird bei einer Sauerstoffdosis von 40 L erreicht;  $\text{Cs}_2\text{O}$  und  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  haben hier ihre größte Stoffmenge auf der Oberfläche. Sie sind der Meinung, dass in diesem Artikel das erste Mal gezeigt zu haben, dass  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  nötig ist, um das absolute Photostrommaximum zu erreichen.

- Su und Lindau oxidieren bei 140 K dicke Cs-Schichten ( $d \geq 100\text{Å}$ ) auf GaAs mit Sauerstoffgaben bis 200 L  $\text{O}_2$ . Sie untersuchen die Oberfläche mit UPS und finden nacheinander folgende Sauerstoffionen:  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O} - \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^{(2...1)-} \rightarrow \text{O}_2^-$ . Dies steht nach Angaben der Autoren in guter Übereinstimmung zur Oxidationskette von stabilen Cs-Verbindungen:  $\text{Suboxide} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O} \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Cs}_2\text{O}_4$ .

- B. Woratschek et al. betonen in (Q) die Unterschiede zwischen Tieftemperaturoxidation von 10 Monolagen Cs auf Kupfer und von einer Monolage Cs auf dem gleichen Substrat bei Raumtemperatur. Bei tiefen Temperaturen und dicken Cs-Schichten finden sie ein tiefenabhängiges Oxidationsprofil. Die Autoren weisen  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ , und  $\text{CsO}_2$  nach. Bei der Oxidation der Cs-Monolage bei Raumtemperatur werden keine Suboxide ausgebildet. Bei 0,5 L  $\text{O}_2$  sind alle Cs-Atome oxidiert. Schon vorher setzt die Oxidation des Kupfersubstrats ein. Die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  beginnt lange vor der Sättigung mit  $\text{Cs}_2\text{O}$ .

- K.U. von Raben et al. (Q) untersuchen Ag-O-Cs Photokathoden mit Ramanstreuung. Die im Spektrum beobachteten Linien können  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{O}$  zugeordnet werden. Die Autoren gehen von einem Modell aus, dass eine  $\text{Cs}_2\text{O}$ -Matrix mit einem  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ -Overlay vorgeschlagen wird.

# Kapitel 5

## Apparative Aufbau

### 5.1 UHV-Technik

Um Oberflächenanalyse betreiben zu können, darf sich die Oberflächenstochometrie während der Messzeit nicht durch Adsorbate verändern. Um dies zu gewährleisten benötigt man Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen. Die Aufwachsrate eines Adsorbates wird durch die Monozeit charakterisiert. Sie stellt den Zeitraum dar, in dem die Oberfläche mit einer Monolage Restgasatome bedeckt wird. Nimmt man an, dass jedes Teilchen, welches auf die Oberfläche trifft, dort haften bleibt, gilt für die Monozeit nach (QUELLE)

$$t_{mono} = 3,8 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{n_{mono}}{p} \cdot \sqrt{mT}$$

$t_{mono}$ : Monozeit in Sekunden

$n_{mono}$ : Zahl der Teilchen pro Flächeneinheit, die eine Monolage bilden

p: Druck in mbar

m: Massenzahl der Restgasteilchen

T: Temperatur in K

Für Luft mit der durchschnittlichen Masse  $m=29$  und einer typischen Monolage von  $1 \cdot 10^{19} m^{-2}$  ergibt sich als Abschätzung für die Monozeit bei Zimmertemperatur (300K):

$$t_{mono} \approx \frac{3,6 \cdot 10^{-6}}{p}$$

Für einen Druck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar ergibt sich so ein Wert von 10 Stunden. Ein Druck dieser Größenordnung ist Mindestanforderung für XPS-Untersuchungen, die in dieser Arbeit bis zu 4 Stunden dauern können. Um solche guten Vakua erzeugen

zu können, benötigt man besondere UHV-taugliche Materialien, sowie eine spezielle Pump- und Dichttechnik. Die verwendete Apparatur besteht aus Edelstahl, ist mit Conflatflanschen mit Kupferdichtungen abgedichtet und wird mit einer Kombination aus zwei Ionengetterpumpen und einer SAES-Getterpumpe bepumpt. Nach Erzeugung eines Vorvakuums und etwa 10 tigem Ausheizen kann ein Enddruck von  $1 \cdot 10^{-11}$  mbar erreicht werden. Die Bestimmung des Restgasspektrums erfolgt mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (QUELLE).

## 5.2 Aufbau der Hauptkammer

Um III-V-Halbleiterphotokathoden mit XPS untersuchen zu können wurde von E.Straburger, P.Drescher und H.Fischer eine UHV- Vakuumapparatur aufgebaut. Sie besteht im wesentlichen aus einer Hauptkammer, an der die wichtigsten Elemente angeflanscht sind. Der Aufbau der Hauptkammer ist in ABB skizziert:

ABB

Man sieht die Anordnung der Hauptelemente: der zentrale Probenhalter, die Röntgenröhre und das Spektrometer. Die Kammer selbst besteht aus einem Doppelkreuz mit 150 mm Nennweite.

Am unteren Flansch sind eine Ionengetterpumpe mit 600l/s und eine SAES-Getterpumpe mit 200l/s Saugleistung angeschlossen. An der oberen Öffnung ist ein Präzisionsmanipulator mit Drehdurchführung angeflanscht, mit dem man die Lage der Probe in der Apparatur in den drei Raumrichtungen auf  $5\mu\text{m}$  genau in der Kammer justieren kann. Die Drehdurchführung ermöglicht es die verschiedenen Proben vor das Spektrometer zu schwenken. Die Kristallhalterung selbst besteht aus einem Karussell, welches 4 Proben aufzunehmen vermag. An der rechten Seite schließt sich eine Schleusenkammer an, so da man Proben in der Hauptkammer wechseln kann, ohne das UHV zu zerstören. Die Zeit für einen Probenwechsel beträgt ca. 3 Stunden. Im Mebetrieb ist die Haupt- von der Schleusenkammer durch einen UHV-Schieber getrennt. Auf der linken Seite befindet sich der Analyseflansch. Er unterteilt sich seinerseits in 4 Flansche, deren Winkel so eingestellt sind, da sich ihre Fluchtlinien in der Mitte der Hauptkammer schneiden. Hier ist der Csiumdispenser, die Röntgenröhre, das Spektrometer, sowie ein Fenster untergebracht, durch das die Kathode beleuchtet werden kann. Als Lichtquelle wird ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 633nm verwendet, so da die Lichtenergie in etwa der Gapenergie von XY eV entspricht.

## 5.3 Probenhalter und Schleusen

Der von P.Drescher und H.Fischer konstruierte Probenhalter besteht aus einer Aufnahmeplatte, die isoliert am Manipulator befestigt ist und aus 4 Rhmchen von denen die Kristalle aufgenommen werden. Die Kristalle werden von hinten durch eine Andruckfeder ber ein Plttchen im Rahmen fixiert (siehe ABB), der fr quadratische Kristalle von 12 x 12 mm konstruiert ist. Fr kleinere Kristalle knnen Einlegehalter verwendet werden.

Die Kristallhalter knnen dann seitlich in die Schlitze der Aufnahmeplatte eingeschoben werden. Alle Teile sind aus Molybden gefertigt, weil dieses UHV-taugliche Material auch bei hohen Temperaturen keine chemischen Verbindungen mit der Probe eingeht. Zur Temperaturbestimmung ist ein Rhmchen mit einem Thermoelement ausgestattet und dient so zur Referenzmessung beim Ausheizen der Proben. Die Annahme, da alle Proben die gleiche Temperatur besitzen ist gerechtfertigt, da die Wolframheizwendel auf der Diagonalen des Probenhalters symmetrisch zu den 4 Proben positioniert ist. Um Kristalle in der Apparatur zu wechseln, ohne die Hauptkammer zu belften werden die Proben eingeschleust. Den Schleusenvorgang verdeutlicht die ABB: Nachdem ein neuer Kristall in den Schleusenhalter eingesetzt worden ist, wird die Schleusenkammer geschlossen und mit einer 60 l/s Turbomolekularpumpe evakuiert. Nach ca. 3 Stunden hat man ein Vakuum von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar erreicht. Danach wird das Ventil zu Hauptkammer geffnet und der Kristall mittels einer magnetischen Drehschiebedurchfhrung in die Hauptkammer geschleust. Die bergabe gibt ABB im Detail wieder. Das Probenrhmchen wird zuerst in einen freien Schlitz in der Aufnahmeplatte geschoben. Anschließend wird durch Anheben der Platte mit dem Manipulator das Rhmchen aus dem Schleusenhalter gezogen. Der Schleusenhalter wird zurck in die Schleusenkammer bewegt und das Ventil geschlossen.

## 5.4 Rntgenrhre

Aufgabe der Rntgenquelle ist es mglichst viele monochromatische Photonen zu erzeugen. Produziert werden die Rntgenquanten durch Beschu der Anode mit 15 keV Elektronen. Es entsteht so Bremsstrahlung und die fr das Anodenmaterial charakteristische Strahlung. Die verwendete Rntgenrhre (ABB) besitzt eine Aluminium- und eine Magnesiumanode. Diese werden je nach Wahl des Heizfadens betrieben und liefern so die gewünschte Strahlung. Der Emissionsstrom der Elektronen, die den Heizfaden verlassen, wird ber eine elektrische Regelung des Heizstromes gesteuert.

Beim Betrieb der Quelle werden durch Elektronenbeschu und die dabei freiwerdende Wrme Atome losgelst. Um zu vermeiden, da diese Verschmutzungen in

die Hauptkammer gelangen, bildet die Röntgenröhre einen eigenen Pumpraum mit einer 30 l/s Ionengetterpumpe. Die Photonen gelangen durch ein  $5\mu\text{m}$  dickes Aluminiumfenster in die Hauptkammer. Beschädigungen des Fensters durch Druckdifferenzen beim Belften oder Auspumpen der Apparatur verhtet ein Bypassventil, das beim Betrieb geschlossen ist. Die Anode wird mit einem Wasserkreislauf gekhlt, um eine berhitzung zu vermeiden. Da das Khlwasser im Anodenbereich auf 15 kV Hochspannung liegt, wird entionisiertes Wasser verwendet, um den Leckstrom zu den geerdeten Wasseranschlssen zu minimieren.

- Die Röntgenspektren

Um eine annhernd monoenergetische Photonenquelle zu besitzen, verwendet man Magnesium bzw. Aluminium als Anodenmaterial, weil bei diesen Materialien im charakteristischen Röntgenemissionsspektrum ber die Hlfte der erzeugten Photonen zur charakteristischen  $K_{\alpha 1,2}$ -Linie beitragen. Die  $K_{\alpha}$  Strahlung konzentriert sich in einem Peak bei einer Energie von 1253,6 eV fr Magnesium und 1486,6 eV fr Aluminium. Die Halbwertsbreite der  $K_{\alpha 1,2}$ -Linie betrgt 0,7 eV (Mg) bzw. 0,85 eV (Al). Die Aufspaltung der XPS-Spektren ist theoretisch auf diese Werte beschrnkt. Neben der  $K_{\alpha 1,2}$ -Linie gibt es noch weitere charakteristische Linien im Röntgenspektrum.

Linie	Lage [eV]	Intensitt [%]	Linie	Lage [eV]	Intensitt [%]
Mg $K_{\alpha 1,2}$	0,0	100,0	Al $K_{\alpha 1,2}$	0,0	100,0
Mg $K_{\alpha'}$	4,5	1,0	Al $K_{\alpha'}$	5,6	1,0
Mg $K_{\alpha 3}$	8,4	9,2	Al $K_{\alpha 3}$	9,6	7,8
Mg $K_{\alpha 4}$	10,0	5,1	Al $K_{\alpha 4}$	11,5	3,3
Mg $K_{\alpha 5}$	17,3	0,8	Al $K_{\alpha 5}$	19,8	0,4
Mg $K_{\alpha 6}$	20,5	0,5	Al $K_{\alpha 6}$	23,4	0,3
Mg $K_{\beta}$	48,0	2,0	Al $K_{\beta}$	70,0	2,0

Die Tabelle zeigt die wichtigsten Nebenlinien in ihrer Lage und Intensitt. Durch diese Nebenlinien knnen in XPS-Spektren Peaks sog. X-Ray-Satelliten erzeugt werden. Diese treten nur bei Primrpeaks mit groer Intensitt auf (siehe O1s Eichung). Weitere Nebenlinien knnen durch Verunreinigungen des Anodenmaterials verursacht werden (sog. Ghosts). Einzelheiten zur Röntgenröhre knnen aus dem Manual entnommen werden (QUELLE).

- Komplikationen beim Betrieb der Röntgenröhre

Es traten Probleme beim Betrieb der Röntgenröhre auf, die die Messungen zeitlich stark einschrnkten. Die Lebensdauer der verwendeten Twin-Anode betrgt unter normalen Betriebsbedingungen knapp ein Jahr. Durch ungenügende Khlung berhitzte die erste Anode, so da eine Austausch erfolgen mute. Die Ursache fr diese berhitzung ist wahrscheinlich ein unbemerkter Ausfall des Khlaggregats. Grund fr den Ausfall war eine verstopfte Khlluftzufuhr, so da der Kompressor

mangelnd gekühlt wurde und sich das Aggregat abschaltete. Als Sicherheitsmaßnahme wurde ein Durchfluswchter installiert: bei einer Relaischaltung wird die Hochspannungsversorgung der Anode unterbrochen, sobald der Kühlwasserdurchfluß unter 1,8 l/s fällt. Die Beschichtung der zweiten Anode wurde auf Grund eines Hochspannungsüberschlags zerstört. Ursache hierfür war wohl ungenügendes Vakuum. Weil die Lieferzeiten für ein Ersatzteil 10 Wochen betrug, wurde versucht die vorhandene Anode neu zu beschichten. Dazu wurde in einer Bedampfungsanlage Magnesium ( Dicke  $\approx 1000\text{Å}$ ) aufgebracht. Beim Betrieb zeigte sich jedoch die Unbrauchbarkeit dieses Verfahrens: Nach einer Betriebsdauer von ca. 2 Stunden war die Mg - Schicht im Auftreffbereich der 15 kV - Elektronen abgetragen, so daß auf eine Beschichtung bei der Firma VSW nicht verzichtet werden kann.

## 5.5 Spektrometer

Die ABB zeigt das in der Apparatur verwendete Spektrometersystem. Es ermöglicht Elektronen energieselektiv nachzuweisen. Das System besteht aus einem Kugulkondensator mit langer Eingangsoptik und kurzer Ausgangsoptik. Am Ende der Ausgangsoptik sitzt ein Canneltron, welches als Einzelereigniszähler geschaltet ist.

- Der Analysator

Das energieselektive Element in diesem Aufbau ist der Kugulkondensator ( Concentric Hemispherical Analyser - CHA ). Der CHA besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln mit den Radien  $R_1$  und  $R_2$  zwischen denen eine Potentialdifferenz  $U=V_1-V_2$  anliegt. An dem Ein- und Austrittsspalt des Analysators sind Blenden mit der Spaltbreite  $w$  angebracht. Der Sollbahnradius ist bei  $(R_1+R_2)/2=R_0$  gegeben.

$R_1$	21mm
$R_2$	29mm
$R_0$	25mm
$w$	3mm
$V_1$	$-\Phi_A + 1,38\Phi_P$
$V_2$	$-\Phi_A + 0,72\Phi_P$

Die Tabelle zeigt die Daten des CHA. Es können nur solche Elektronen den Kugulkondensator passieren, deren kinetische Energie gleich der Passierenergie  $E_0$  ist :

$$e \cdot (V_1 - V_2) = E_0 \cdot \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right)$$

ABB

Für kleine Abweichungen von der Sollbahn (Winkel  $\alpha$ ) ist das relative Auflösungsvermögen des Spektrometers durch die Geometrie des CHA gegeben:

$$A = \frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \stackrel{\alpha=0}{\approx} \frac{3}{2 \cdot 25}$$

Das relative Auflösungsvermögen ist gleich dem Verhältnis der absoluten Auflösung  $\Delta E$  und der Passierenergie  $E_0$ :

$$A = \frac{\Delta E}{E_0}$$

$\Delta E$  ist hier die Halbwertsbreite (FWHM) der transmittierten Elektronen um  $E_0$ . Die Energieauflösung des CHA ist somit von der Passierenergie abhängig. Man erhält so für den verwendeten Analysator folgende Beziehung:

$$\Delta E = E_0 \cdot 6 \cdot 10^{-2}$$

Bei der Aufnahme eines Spektrums trägt man die Anzahl der nachgewiesenen Elektronen gegenüber der kinetischen Energie auf. Für die Variation der Analyseenergie hat man zwei Möglichkeiten:

- 1) Man variiert die Passierenergie
- 2) Alle Elektronen werden vor dem Eintritt in den CHA mit einem Input-Linsensystem auf die gleiche Passierenergie abgebremst.

Bei der ersten Möglichkeit wird das Spektrum verzerrt, da die Energieauflösung  $\Delta E$  und die Zählrate  $Z$  von der Passierenergie abhängen. Für die Zählrate gilt folgender Zusammenhang:

$$Z(E_A) = \frac{dZ(E_A)}{dE_A} \cdot \Delta E \sim \frac{dZ(E_A)}{dE_A} \cdot E_A$$

Bei dem hier vorgestellten Spektrometer wird die zweite Methode verwendet und variiert die Passierenergie nicht. Die Spektren benötigen keinerlei Korrektur.

- Die Elektronenoptik

Die Eingangsoptik hat die Aufgabe die Elektronen von der Probe zum Analysator zu transportieren und sie dabei auf die geforderte Passierenergie abzubremesen. Die Outputoptik dient zur Nachbeschleunigung der Elektronen, die den CHA verlassen, um zu vermeiden, dass an den Wänden erzeugte Sekundärelektronen in den Nachweis gelangen. Als Ausgangspunkt für die Konstruktion des Spektrometers wurde von E.Straburger und J.Laatsch ein Vorschlag von R.Browning (Quelle) verwendet. Es besteht aus einer 4 Elektroden Rohrlinse als Eingangsoptik, dem CHA, einer 3 Elemente Rohrlinse als Ausgangsoptik und einem Channeltron als Detektor. Für die XPS-Apparatur stehen zwei Eingangsoptiken zur Verfügung, die beide im Rahmen einer Diplomarbeit von E.Straburger bzw. J.Laatsch

(QUELLE) gefertigt wurden. Beide Optiken bestehen aus einer Kombination von zwei Einzellinsen (Tranfersystem) und einer asymmetrischen 4 Elektroden Linse (Browningsystem).

ABB

Die TL1 und die B1 sind in beiden Systemen als Wedler ausgeführt. Die geometrischen Daten und die theoretische Potentialverteilung der Linsen können aus der Abb entnommen werden. Umschlossen wird die Optik von zwei Zylindern aus  $\mu$ -Metall um Magnetfelder abzuschirmen.

## 5.6 Signal und Datenverarbeitung

Die vollautomatische Datenaufnahme geschieht bei diesem experimentellen Aufbau mit Hilfe eines Turbo Pascal Programms von P.Drescher. Das Experiment wird mit einem PC gesteuert, der über einen IEC-Bus das Spannungsnetzgerät der Analysierspannung ansteuert und den Zähler ausliest. Standardmäßig wird eine Schrittweite zwischen den Messpunkten von 0,5 eV und eine reguläre Mezeit von 4 Sekunden pro Messpunkt verwendet. Die gemessenen Spektren werden dann als ASCII Datenfiles gespeichert.

Zum Nachweis der Elektronen wird ein Channeltron verwendet, da als Einzeleigniszähler geschaltet wird (siehe ABB). Die damit erzeugten Elektronenpulse werden zuerst über einen Vorverstärker und dann mit einem Hauptverstärker aufbereitet. Im Hauptverstärker ist ein Single Channel Analyser (SCA) integriert, der als Diskriminator verwendet wird, um den Untergrund auszublenden. Pulse, die über der Diskriminatorschwelle liegen, werden am Ausgang als gleichmäßige Rechteckimpulse ausgegeben und schließlich vom Zähler verarbeitet.

Wie auch in der Dissertation von H.Fischer konnte während dieser Diplomarbeit festgestellt werden, dass die Lebensdauer der bisher verwendeten Channeltrons von der Zahl der Ausheizzyklen und sogar von der Anzahl der Beladungen der Apparatur abhängt. Die am Channeltron anliegende Spannung muss von Mal zu Mal erhöht werden, bis schließlich der SEV nicht mehr funktionstüchtig war. Auch aus diesen Gründen wurde ein Channeltron von der Firma Dr. Sjus (TYP) eingebaut. Dieser Detektor weist gegenüber dem bisher verwendeten Bauteil (Murata TYP) bessere Leistungsdaten auf. Weiter wurde die Langlebigkeit dieses Typs von anderen Arbeitsgruppen des Instituts bestätigt.

Um quantitative Aussagen über die zu untersuchenden Proben machen zu können ist es wichtig, die Peakfläche einer Photolinie genau zu bestimmen. Betrachtet man nochmals den Ausdruck für die Peakfläche aus Kapitel 3.5

$$N_x = n_x \cdot \rho \cdot \sigma(E) \cdot \lambda(E) \cdot \eta \cdot g \cdot A$$

erkennt man, da die gemessene Gre u.a. von apparaturspezifischen Gren wie der Ansprechwahrscheinlichkeit des Spektrometers, der Photonenstromdichte und dem Geometriefaktor abhngig ist. Setzt man eine gewissenhafte Justage voraus, so bleibt der Geometriefaktor konstant.

Das Anodenmaterial der Rntgenrhre ist nur in einer dnnen Schicht aufgebracht, welche sich in der Betriebszeit deutlich abnutzt. Die Rntgenquelle liefert dann bei gleichem Emissionsstrom weniger charakteristische Strahlung.

nderungen im Ansprechverhalten des Spektrometers ergeben sich durch Schwankungen der angelegten Hochspannung oder durch Vernderungen der Diskriminatorschwelle. Weiter ist der Lebensdauerproze des Channeltrons zu bercksichtigen.

Aus diesen Grnden mu man ein Verfahren finden, welches diese apparaturbedingten Schwankungen der Peakflche umgeht. Dies geschieht in dem Auswertungsprogramm dadurch, da man die zu bestimmende Peakflche auf den mittleren Untergrund normiert (eine genaue Behandlung befindet sich im Anhang der Arbeit). Dabei nutzt man aus, da sich der Untergrund proportional zum Rntgenflu verhlrt und somit die Schwankungen der Peakflche im gleichen Mae mitvollzieht. Deshalb wird in dieser Arbeit bei quantitativen Aussagen in der Regel die normierte Peakflche (NFL)

$$\text{Normierte Peakflche} = \frac{\text{Peakflche}}{\text{Mittleren Untergrund}}$$

verwendet. Die Abbildung zeigt das Normierungsverfahren: Der Benutzer teilt dem Programm mit, in welchem Energiebereich sich der Peak befindet und das Werteintervall, das in die Auswertung des Untergrundes miteinbezogen wird. Der Untergrund wird ber eine lineare Regression bestimmt, fr die Werte links und rechts des Peaks herangezogen werden. Die Peakflche ergibt sich aus den Zhlraten im Peak, vermindert durch den berechneten Untergrundanteil. Die normierte Peakflche entsteht durch die Division der Peakflche durch den mittleren Untergrund.

Nach jedem aufgenommenen Spektrum wird die Untergrundzhlrate bei einer kinetischen Energie, die jenseits der charakteristischen Rntgenstrahlung liegt bestimmt. Hier mittelt man bei einer Analysierenergie von 1500 eV ber 20 Mewerte à 4 Sekunden. Der so bestimmte Untergrund wird vor der Auswertung von jedem Spektrum abgezogen, um so bei der Normierung einen Fehler durch einen variablen Offset zu umgehen. Man erhlt so ein Ma fr die Stoffkonzentration eines Elementes auf der Probenoberflche, welches unabhngig von apparativen Schwankungen ist. (vgl auch hierzu P.Drescher S XX-YY).

# Kapitel 6

## Messungen zur Erhöhung der Spektrometerempfindlichkeit

### 6.1 Elektronenoptische Transfersysteme im Vergleich

Eine Aufgabe im Rahmen dieser Diplomarbeit war es, die beiden vorhandenen Optiken in den für Betrieb wichtigen Grenzbereich Gesichtsfeld und Transmission zu vergleichen. Das Gesichtsfeld steht für die Fläche, von der aus Elektronen, die die Probe verlassen, noch in das Spektrometer gelangen und so zum Elektronenspektrum beitragen. Nach Peakock (QUELLE) ist das Gesichtsfeld der Bereich an dem über 80% der Maximalintensität enthalten sind. Die Transmission eines elektronenoptischen Systems erhält man, wenn die Anzahl der Elektronen die das System passieren durch die Anzahl der Eintrittselektronen dividiert wird.

Die Größe des Gesichtsfeldes der Straburger-Optik wurde von J.Laatsch während seiner Diplomarbeit vermessen. Man erhält eine Gesichtsfeldgröße von  $4,3\text{mm} \times 2,6\text{mm} = 11,2\text{mm}^2$  in der typischen Meßposition.

Um mit der XPS-Apparatur neben III-V-Halbleiterkristallen auch die sehr viel kleineren Chalkopyrite mit einer typischen Ausdehnung von  $3 \times 3\text{mm}^2$  untersuchen zu können, hatte sich J.Laatsch die Aufgabe gestellt, das Gesichtsfeld der neuen Optik auf einen entsprechenden Wert zu verkleinern. Weiter sollte nach Möglichkeit durch die geeignete Konstruktion der Optik und nicht zuletzt durch den erstmaligen Einsatz von Wedlern die Zählrate trotzdem verbessert werden.

Die von J.Laatsch mit dem Herrmannsfeldprogramm berechnete höhere Transmission von 28,8 % der neuen Optik gegenüber 16 % der alten Optik bei einer Analysierenergie von 851 eV und die Verkleinerung des Gesichtsfeldes von  $11,2\text{mm}^2$  (exp) auf  $9\text{mm}^2$  (theo) lie eine wesentlich erhöhte Spektrometerempfindlich-

keit erwarten. Daher wird zu Beginn der Diplomarbeit die Laatsch-Optik in die Apparatur eingebaut.

ABB

Die Abbildung zeigt das experimentell bestimmte Gesichtsfeld der neuen Optik. Hierzu wurde ein VA-Blech mit Silber bedampft, mit einer 1mm Blende aus Tantalblech versehen und in die Apparatur eingebaut. Das Blech wurde mit dem Manipulator in die bliche Meposition gebracht und in 0,25mm-Schritten in der x-z-Ebene durch das Gesichtsfeld bewegt. Spektroskopiert wurde hierbei Elektronen aus dem  $3d_{5/2}$ -Niveau des Silbers mit der Magnesium  $K_\alpha$ -Linie. Als Berandung des Gesichtsfeldes wurde die 0,15 NFL-Linie gewhlt, weil auerhalb dieses Wertes weniger als 10 % des Maximalwertes liegen (vgl. Laatsch). Man erhlt so einen Gesichtsfeldgre von  $3\text{mm} \times 1,5\text{mm} = 4,5\text{mm}^2$  d.h. eine Verkleinerung um den Faktor 2,5.

Um die Transmission der beiden Optiken zu vergleichen kann man die abgebildeten bersichtsspektren zu Rate ziehen. Das erste Spektrum wurde mit der Laatsch-Optik, das zweite mit der Straburger-Optik ohne Wedler aufgenommen. Beide Spektren stammen vom selben Kristall und sind mit gleichem Rntgenemissionsstrom aufgenommen. Die Zhlrate des Untergrundes bei 830 Hz betrgt im obigen Spektrum RUND  $400 \pm \dots$  Hz im unteren RUND  $1000 \pm \dots$  Hz. Vergleicht man nun die Transmission der Optiken erhlt man:

$$\frac{Z_{Laatsch}}{Z_{Straburger}} \cdot 2,5 = \frac{T_{Laatsch}}{T_{Straburger}} \approx 1$$

Trotz Einsatz von Wedlern in der Laatsch-Optik konnte die Transmission nicht erhht werden.

## 6.2 Die Optimierung der Spektrometerempfindlichkeit

Um die Oxidation von GaAsP-Photokathoden intensiv studieren zu knnen ist eine sehr gute Zhlratenstatistik und Energieaufsung vorteilhaft. Daher wurde im ersten Teil der Diplomarbeit versucht eine hhere Spektrometerempfindlichkeit zu erreichen.

- Die Modifikation der Input-Optik

Da mit der frisch eingebauten Laatsch-Optik gegenber der vorher eingebauten Straburger-Optik keine Verbesserung in der Zhlrate erzielt werden konnte, wurde die Blende Nr.2 in der neuen Optik zunchst von 1,5 mm auf 3 mm aufgebohrt und schlielich komplett entfernt. Diese Manahme erbrachte nicht die erhoffte Zhlratenerhhung. Danach wurde versucht die Transmission mit Blendenwerten, die

weit ab von den theoretischen Werten lagen zu optimieren, auch dieser Versuch scheiterte.

Aus diesen Gründen wurde die Straburger-Optik mit Wedlern an den Elektroden TL1 und B1 ausgestattet und wieder in der Apparatur installiert. Durch die Verwendung von Wedlern wurde eine neue Spannungsteilerschaltung benötigt, die die ABB zeigt. Als Spannungsversorgung für die Erzeugung von  $-\phi_A$  wird ein Heizring HNC 2000 20 neg mit einer IEEE Schnittstelle verwendet, für die  $15 \cdot \Phi_P$  ein NSHV 3,5 der Firma Knott. Die Linsenpotentiale können durch 10 Gang Helipots und Trimmer eingestellt und über einen ausreichend weiten Bereich variiert werden.

Da die Straburger-Optik durch ihre stabile Konstruktion (vgl ABB Nr) anscheinend sehr gut justiert ist, konnte durch die Wedler nur eine geringe Zählratenverbesserung von  $\sim 10$  Prozent erreicht werden. Damit erschöpften sich die Möglichkeiten bei der Input-Optik eine bessere Zählratenstatistik zu erreichen, da für eine Neukonstruktion der Zeitrahmen zu eng war.

- Der Einsatz eines neuen Channeltrontyps

blabla

## 6.3 Variation der Passierenergie - Energieauflösung

Eine weitere Möglichkeit die Zählratenstatistik zu verbessern ist die, die Passierenergie des Kugelkondensators zu verändern. Hierbei muß man jedoch berücksichtigen, da die Energieauflösung von der Passierenergie abhängig ist. Die Energieauflösung der XPS-Apparatur wird von folgenden Größen bestimmt:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_{XRay}^2 \cdot \Delta E_{CHA}^2 \cdot \Delta E_{Niveau}^2}$$

$E_{XRay}$ : Linienbreite Röntgenquelle

$E_{CHA}$ : Energieauflösung des Spektrometers

$E_{Niveau}$ : Linienbreite des betrachteten Niveaus

Die verschiedenen O1s Komponenten, welche bei der Oxidation von erdenden GaAsP Photokathoden untersucht werden sollen liegen ca. 2 - 3 eV voneinander entfernt (vgl. dazu Tabelle S:XY). Es gilt nun einen Kompromis zwischen maximaler Zählrate und ausreichend hoher Auflösung zu finden.

Die ABB zeigt den  $Cs3d_{5/2}$ -Peak eines csierten GaAsP-Kristalls, der bei gleichem Röntgenemissionsstrom aber bei verschiedenen Passierenergien aufgenommen wurde. Die Meßpunkte wurden mit dem Auswertungsprogramm Origin der Firma Microcal angefitet. Als Fitfunktion wurde eine Gaukurve auf einem li-

nearen Untergrund verwendet. Man erkennt die Abhngigkeit der Zhtrate und der Peakbreite von der Passierenergie (SIEHE TABELLE).

Passierenergie [eV]	Hhe [counts/sec]	Position [eV]	FWHM [eV]
10	897,09 ± 32,27	520,97 ±0,05	1,82 ±0,04
15	2261,62 ± 58,64	519,50 ±0,03	2,01 ±0,02
20	3383,63 ± 42,52	517,96 ±0,02	2,40 ±0,02
25	5233,68 ± 52,27	516,46 ±0,02	2,55 ±0,02
30	7797,20 ± 67, 59	514,90 ±0,01	2,88 ±0,02

Die Zhtrate verbessert sich im Durchschnitt bei einer Erhhung der Passierenergie um jeweils 5 eV um den Faktor  $1,76 \pm 0,51$ . Weiter erkennt man, da der Peak seine Lage im Spektrum verndert. Durch eine Verringerung der Passierenergie auf einen Wert von 5 eV konnte keine Verbesserung in der Energieauflsung gegenber 10 eV erreicht werden, die Zhtrate verringerte sich ca. um die Hlfte.

- Test der Energieauflsung nach YoYo-Prparation

Um experimentell zu berprfen, ob die Energieauflsung ausreichend ist, wurde ein GaAsP Kristall mit der YoYo-Methode prpariert und der O1s Peak vermessen.

ABB

Man erkennt, da sich bei 25 eV Passierenergie die Struktur kaum noch auflsen lt. Deshalb wurden Messungen bei verschiedenen Passierenergien durchgefhrht und die Ergebnisse angefitet. Als Fitfunktionen wurde einen berlagerung aus zwei bzw. drei Gauskurven auf einem schiefen Untergrund verwendet. Bei den Kurven, die mit 15 bis 25 eV aufgenommen wurden kann man nicht genau erkennen, ob die Struktur aus zwei oder drei Peaks besteht. Die 10 eV Kurve zeigt hingegen klar zwei Komponenten.

Als Gtezeichen fr die angefiteten Kurve wurde das vom Auswertungsprogramm Origin bestimmte  $\chi^2$  verwendet. Bei einer Passierenergie von 10 eV erhlt man den besten Fit.

Passierenergie [eV]	$\chi^2$ (2 Peaks)	$\chi^2$ (3Peaks)
10	1,86	2,08
15	2,83	2,11
20	3,26	3,20
25	3,42	3,18

Deshalb wird bei den nachfolgenden Sauerstoff-/Fluorintensivanalysen die Passierenergie auf 10 eV erniedrigt.

- Eichung der Energieskala

Auf Grund des Effektes, da die Peakposition von der Passierenergie abhngt, wurden Eichungen der Energieskala bei verschiedenen Passierenergien durchgefhr. Die Literaturwerte sind aus (Quelle) entnommen. ber eine lineare Regression mit Fehlerfortpflanzung erhlrt man folgende Eichfunktionen:

Passierenergie [eV]	Eichgerade
10	$E_{Mess} = (1,00 \pm 0,00) * E_{Lit} - (7,62 \pm 0,69) eV$
15	2
20	3
25	$E_{Mess} = (1,00 \pm 0,00) * E_{Lit} - (13,2 \pm 0,63) eV$

Bei diesen Ergebnissen flt auf, da der Offset von  $\sim 10$  eV nicht allein auf die Austrittsarbeit des Spektrometers zurckgefhr werden kann, da sie fr Kupfer 4,4-4,6 eV betrgt (QUELLE).

# Kapitel 7

## Eichung der Apparatur

### 7.1 Csiumeichung

Die Tatsache, da Csium bei Zimmertemperatur auf GaAsP bis zu einer Sttigungsbedeckung von einer Monolage (nach Verraga, Rodway QUELLE) aufwchst, kann man ausnutzen, um das Cs-Signal zu kalibrieren. Hierzu wurde der zeitlich Verlauf des Cs3d<sub>5/2</sub>-Photopeaks und des Photostroms gemessen. Die verwendeten Kristalle (GaAsP mit 35%P) wurden ber Nacht (~ 15 h) bei 580°C ausgeheizt und anschlieend mit XPS auf Reinheit berprft. Hierzu wurden das O1s-, das Cs3d- und das C1s-Signal fr den direkten Nachweis und das Ga2p- und das As3d-Signal fr den indirekten Nachweis betrachtet.

Zu Beginn einer Eichung wird der Csiumdispenser bei abgewandten Kristall einige Minuten entgast. Erst dann wird der Kristall in Meposition gebracht. Der Kristall wird fr die Photostrommessung auf ein Potential von -100V gelegt und mit einem He-Ne-Laser beleuchtet. Dieser hat einen Lichtleistung von 1,6 mW. Mit einem Powermeter wurde die Lichtleistung nach jedem Luft-Glas-Luft bergang auerhalb der Vakuumkammer gemessen und so die Lichtleistung von 1,2 mW auf dem Kristall bestimmt. Der Photostrom wird mit einem  $\mu$ -Amperemeter ausgelesen. Die Quantenausbeute berechnet sich wie folgt:

$$QA = \frac{I_e \cdot h\nu}{e \cdot P}$$

QA: Quantenausbeute

$I_e$ : Emissionsstrom

e: Elementarladung

$h\nu$ : Photonenenergie = 1,96 eV

P: Lichtleistung am Kristall = 1,2 mW

Das Cs3d Signal wird alle 5 min aufgenommen und die NFL berechnet. Das Ergebnis einer solchen Messung zeigt die Abbildung.

ABB

Das Csiumsignal steigt zu Beginn der Messung stark an, um nach XX min mit einem Steigungswechsel nur noch schwach anzuwachsen bis nach ca. YY min die Sttigung eintritt. Diese liegt bei diesem Beispiel bei  $XY \pm ZZ$  NFL. Die Quantenausbeute durchluft nach XX min ein Maximum, um dann auf ca.  $1/Y$  dieses Wertes abzufallen und in Folge konstant zu bleiben. Beim Durchlaufen des Maximums betrgt die NFL des Cs-Signals  $xx\%$  des Sttigungswertes. Nach Abschalten des Dispensers steigt der Photostrom wieder stark an und durchluft ein zweites Maximum, da in der Abb. nicht mehr gezeigt ist. Dieses zweite Maximum ist wesentlich hher als das erste. Auf dieses Phnomen wird in Ka XY spter noch genau eingegangen. In der Csiummекurve kann man deutlich zwei Steigungswechsel erkennen. Diese Beobachtung wird auch von Rodway und Verrage (QUELLEN) gemacht. Ursache hierfr ist einen nderung der Haftwahrscheinlichkeit von Csium auf der Oberflche bzw. das Erreichen der ersten Monolage. Das Cs3d-Signal wird bei allen wichtigen Messungen zu Beginn immer neu kalibriert, da die maximale Cs-Bedeckung vom Kristall abhngig ist und die NFL mit der Passierenergie korreliert ist.

Passierenergie [eV]	1ML [NFL]
10	?
15	?
20	?
25	?

Die Tabelle zeigt die Ergebnisse fr Cs-Eichungen, die bei verschiedenen Passierenergien mit dem selben Kristall durchgefхrt worden sind. Die unterschiedlichen Ergebnisse sind in der Abhngigkeit der Energieauflsung des Spektrometers von der Passierenergie begrndet.

- Anmerkung zum Dispenserbetrieb

Oben gezeigte sog. Knickmessungen gelingen nur bei sehr gutem Vakuum und sauberen Csiumdispenser. Der Dispenser wurde nach Einbau zwecks Reinigung ca. 3 Stunden bei 4,5 A betrieben. In den ersten 1 1/2 Stunden stiegen die beobachteten Partialdrcke von H, C, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> durchschnittlich um den Faktor 5 stark an, um gegen Ende der Reinigung unter die Ausgangswerte zu fallen. Nach dieser Reinigung hat der Betrieb des Cs-Dispensers eine getternde Wirkung: Die beobachteten Partialdrucke sinken whrend des Betriebs im Durchschnitt um einen Faktor von 3,3 und gehen nach Abschalten auf ihre Ausgangswerte zurck.

## 7.2 Sauerstoffeichung

Das O1s-Signal wurde mit Hilfe eines Saphirs ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kalibriert. Saphir ist ein UHV-taugliches Material mit bekannter hoher Sauerstoffdichte. Für die Eichung wurde ein ca. xx mm dickes Saphirplättchen in die Apparatur eingeschleust und zunächst auf Sauberkeit hin untersucht. Um die Verunreinigungen auf der Oberfläche zu entfernen wurde der Saphir mehrmals ausgeheizt. Dabei wuchs jedoch unerwartet Csium auf der Oberfläche auf, welches beim Ausheizen von den umgebenen Apparaturteilen abgedampft wurde. Um den Saphir zu reinigen wurde er schließlich mit Argonionen gesputtert. Die Sputteranlage ist Teil der Apparatur und ist an der Schleusenkammer angebracht. Der genaue Aufbau kann aus der Dissertation von P.Drescher entnommen werden.

ABB

Die Abbildung zeigt das O1s-Signal der sauberen Saphirprobe bei einer Passierenergie von 25 eV. Die Peaklage ist im Vergleich zu den Messungen von Sauerstoff auf GaAsP um ca. 10 eV verschoben. Dies kann man durch Aufladungseffekte des isolierenden Saphirs erklären. Weiter erkennt man neben dem großen O1s-Peak noch einen kleineren Peak der ca. 8 eV zu höherer Analysierenergie verschoben wird. Dies ist ein X-Ray-Sattelit, erzeugt durch die Mg  $K_{\alpha 3}$  und  $K_{\alpha 4}$  Linien.

Für die Eichung verwendet man nun folgende Beziehung:

$$Z_O = \frac{\rho_O}{\sigma_O(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \lambda_O(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot Z_O(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$Z_O$ : Zählrate eines unbekanntes Sauerstoff-Overlayers

$Z_O(\text{Al}_2\text{O}_3)$ : Zählrate des Saphir-O1s-Peaks

$\rho_O$ : Oberflächenbedeckung des unbekanntes Sauerstoff-Overlayers ( $\text{cm}^{-2}$ )

$\sigma_O(\text{Al}_2\text{O}_3)$ : Volumendichte von O in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{cm}^{-3}$ )

$\lambda_O(\text{Al}_2\text{O}_3)$ : Mittlere freie Weglänge von O1s-Photoelektronen in Saphir (cm)

Aus der Dichte des Saphir ( $3,97 \text{ g/cm}^3$ ) (QUELLE) kann man die Volumendichte des Sauerstoff in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berechnen. Man findet für  $\rho$  einen Wert von rund  $7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . Die mittlere freie Weglänge der O1s-Photoelektronen, die eine kinetische Energie von rund 700 eV besitzen beträgt  $15,1 \text{ \AA} \pm 3,4 \text{ \AA}$  (QUELLEN).

Die Eichung des O1s-Signals erfolgte für verschiedene Passierenergien:

Passierenergie [eV]	IML [NFL]
10	?
15	?
20	?
25	?

Einer Monolage Sauerstoff entspricht nach Su und Spicer (Quelle) und Madey und Yates (QUELLE) einer Oberflächenbedeckung von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

# Kapitel 8

## Die Zeitliche Abnahme der Quantenausbeute nach YoYo-Prparation

### 8.1 Der Lebensdauerproze nach YoYo-Prparation

Für die Untersuchung des Langzeitverhalten von GaAsP-Photokathoden werden diese mit Cesium und Sauerstoff präpariert. Anschließend wird während der Photoemission die Oberflächenzusammensetzung mit XPS über mehrere Tage verfolgt.

Zu Beginn einer Langzeitmessung steht immer erst die Kalibrierung des Cs3d-Signals wie in Kap 7.1 beschrieben. Anschließend erfolgt eine Präparation nach der YoYo-Methode, die mit einem Cesiumschritt abgeschlossen wird. Im gezeigten Beispiel besteht die Präparation aus XY O<sub>2</sub>-Schritten und XY Cs-Schritten, die verabreichte Sauerstoffdosis beträgt XY L. Während der Präparation konnte nach dem letzten O<sub>2</sub>-Schritt ein absolutes Maximum der Quantenausbeute von XY % erreicht werden. Nach dem letzten Cs-Schritt besitzt die Quantenausbeute einen Wert von XY %.

ABB

Die Abbildung zeigt die Entwicklung der Photokathode über einen Zeitraum von XY Tagen. Neben dem Photostrom wurde der Verlauf des Cs3d-, O1s-, Ga2p- und des As3d-Signals gemessen.

Die Quantenausbeute beträgt direkt nach Abschluss der Präparation XY% und durchläuft nach XY Stunden ein Maximum von XY % - es hat sich die in der Abfolge der YoYo-Schritte maximal erreichbare Quantenausbeute wiedereingestellt. Anschließend erfolgt der Lebensdauerproze: der Photostrom fällt exponentiell ab. Die Quantenausbeute weist links neben dem Photostrommaximum nach den XPS-

Messungen jeweils einen Sprung nach unten, rechts neben des Maximums einen Sprung nach oben auf. Erklärt werden kann dieser Effekt durch ein minimales Nachsieren, da dann eintritt, wenn die Röntgenröhre betrieben wird. Durch den Heizstrom durch das Röntgenrohrenfilament werden die umliegenden Metalloberflächen erwärmt, so dass Csium thermisch desorbiert wird. Gestützt wird diese Erklärung durch die Tatsache, dass das Cs3d-Signal während der Messung anwächst und dass mit dem Quadrupolmassenspektrometer beim Anschalten der Röntgenröhre ein Anstieg des Csiumpartialdrucks von  $XY$  mbar auf  $XY$  mbar beobachtet werden kann. Die Lebensdauer der Kathode beträgt bei dieser Messung ca.  $XY$  Stunden im abfallenden Ast.

Betrachtet man das Cs3d-Signal fällt ein leichter Anstieg auf. Das Signal wächst von  $XY \pm NFL$  auf  $XY \pm an$ . Die Csiumbedeckung zu Beginn der Messung beträgt  $XY \pm ML$ , nach  $XY$  Stunden Kathodenbetrieb  $XY \pm ML$ . Dies entspricht einer Erhöhung um  $XY\%$ .

Das O1s-Signal wächst im Verlauf des Experiments um  $XY\%$ . Direkt nach der YoYo-Präparation beträgt die Sauerstoffbedeckung  $XY \pm ML$  und steigt auf einen Maximalwert von  $XY \pm ML$  an.

Das Ga2p-Signal zeigt bei  $XY$  Stunden ein leicht abfallendes Verhalten. Grund hierfür ist das Aufwachsen eines Adsorbates.

Die Substratpeaks von Ga und As zeigen nach Abschluss der Messung keine chemischen Shifts, die auf eine Oxidation hinweisen könnten. Der C1s-Peak bleibt am Rande der Nachweisbarkeit stabil.

Fluor

Verhältnis CS / O

In der ABB Nr. erkennt man nach Abschluss der Präparation ein ca.  $XY$  stündiges Ansteigen des Photostroms bis in das absolute Maximum. Grund hierfür ist eine leichte Berstung am Ende der Präparation. Durch das Aufwachsen des Sauerstoffs in den ersten  $XY$  Stunden wird die optimale Stöchiometrie des Cs-O-Overlayers wiederhergestellt. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, dass durch eine stärkere Berstung der Zeitraum bis zum Erreichen des absoluten Photostrommaximums verlängert und damit die Betriebszeit der Photokathode merklich verlängert werden kann. Die Abb zeigt das Langzeitverhalten einer absichtlich bersteten Kathode.

ABB

Die Präparation besteht aus 5 O<sub>2</sub>- und 6 Cs-Schritten. Die maximale Quantenausbeute kann nach dem letzten O<sub>2</sub>-Schritt erzielt werden und beträgt 4 %. Im letzten Cs-Schritt wird die Kathode berstet und die Quantenausbeute fällt auf 3 %. In den ersten 24 Stunden der Messung steigt der Photostrom auf ein Maximum von 3,85 %, das absolute Maximum kann nicht mehr erreicht werden. Anschließend erfolgt der exponentielle Abfall des Photostroms. Die Lebensdauer beträgt ca.  $XY$

Stunden.

Betrachtet man das Cs3d-Signal, so wchst dieses whrend der Messung von  $0,444 \pm 0,020$  NFL ( $XY \pm ML$ ) auf  $XY \pm NFL$  ( $XY \pm ML$ ) an. Das O1s-Signal steigt im Verlauf der des Experiments von  $0,049 \pm 0,007$  NFL ( $XY \pm ML$ ) auf  $XY \pm NFL$  ( $XY \pm ML$ ). Auffllig ist der massive Anstieg des Signals in den ersten 11,5 Stunden um 281 %.

Cs/O Verhltnisse

- Ergebnis

- Die zeitliche Abnahme der Quantenausbeute ist mit einem Aufwachsen von Sauerstoff auf dem Kristall korreliert (vgl H.Fischer kap7.3) .
- Die Geschwindigkeit mit dem die Cs-O-Aktivierungsschicht mit Sauerstoff aus dem Restgas oxidiert wird ist nicht nur vom  $O_2$ -Partialdruck, sondern von der Stoffmenge des freien Reaktionspartners (hier Cs) abhngig.
- Durch eine absichtliche bercksierung der Photokathode knnen keine Vorteile in der Betriebszeit erreicht werden. Das Photostrommaximum ist geringer als bei normaler Prparation.

## 8.2 Intensivanalyse des O1s-Photopeaks

Die absolute Sauerstoffbedeckung erweist sich fr die Vorhersage der Quantenausbeuteverhltnisse als ungeeignet, weil die Menge Sauerstoff, die ein Kristall fr eine bestimmte Quantenausbeute noch akzeptiert von der Art der Prparation abhngt. In allen Fllen wirkt sich die Oxidation nach der Prparation zunchst positiv auf den Photostrom aus, ehe der Lebensdauerproze einsetzt. Eine Erklrung fr dieses Verhalten ist, da die unterschiedlichen Oxidformen von Csium sich in verschiedener Art und Weise auf die Photoemission auswirken.

Um dies genau zu klren wurden Sauerstoffintensivanalysen am O1s-Peak durchgefhr.

ABB

Die Abbildung verdeutlicht die zeitliche Entwicklung der Sauerstofflinie nach einer YoYo-Prparation von GaAsP. Man erkennt 3 Komponenten, die durch chemische Shifts hervorgerufen sind. Um das Zeitverhalten der einzelnen Komponenten genau quantifizieren und eine Linienzuordnung durchfhren zu knnen, wurden 3 Gaukurven auf einem schiefen Untergrund an den O1s Peak angefitet. Man erhlt so die Linienlage und die Peakflche der einzelnen Komponenten.

ABB

- Linienzuordnung der einzelnen Sauerstoffkomponenten

Man findet in der Literatur zahlreiche Untersuchungen über die Oxidation von Cesium im UHV, von denen jedoch nur wenige mit XPS durchgeführt wurden. Die Tabelle XY nennt die Bindungsenergien des O1s-Peaks für verschiedene Oxide. Die Auflistung kann als unvollständig angesehen werden, denn es fehlen relevante Verbindungen wie z.B. CsOH.

Tabelle

Die Linienlage der 3 in dieser Arbeit beobachteten Komponenten aus insgesamt XY Messungen befinden sich bei folgenden Bindungsenergien:

Autor	Verbindung	Bindungsenergie (eV)
C.C.Phillips (Q)	<i>Cs<sub>2</sub>O auf GaAs</i>	530,1
	<i>Cs<sub>2</sub>O auf Ag</i>	528,5
Vayer-Besançon (Q)	<i>Cs<sub>2</sub>O</i>	527,5 ± 0,5
	<i>Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	530,5 ± 0,5
	<i>CsO<sub>2</sub></i>	533,2 ± 0,2
Clayton W. Bates, Jr (Q)	<i>Cs<sub>2</sub>O</i>	527,5
	<i>Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub></i>	531,5
Ebbinghaus (Q)	<i>Cs<sub>2</sub>O</i>	529 ± 1
	<i>Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub></i>	531 ± 1
Yang und Bates (Q)	<i>Cs<sub>2</sub>O</i>	527,5
	<i>Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub></i>	531,5
	<i>CsO<sub>2</sub></i>	530,5
	mol. Sauerstoff	533,5
	chem. sorb. Sauerstoff	531

Um im Rahmen der unvollständigen Datenlage eine genauere Zuordnung zu ermöglichen wurde eine präparierte Kathode auf XY °C erhitzt und mit XPS untersucht. Die Abb. schließt sich direkt an Abb xy an. Man erkennt, dass nur noch die y- und die x- Komponente vorhanden sind. In Anbetracht der Tatsache, dass Cs<sub>11</sub>O<sub>3</sub> als stabilstes Suboxid bei 52,5 °C schmilzt erscheint folgende Zuordnung als sinnvoll:

Tabelle

- Die zeitliche Entwicklung der einzelnen Komponenten

Die Abb xy zeigt die Entwicklung der einzelnen Komponenten aus obigen Beispiel.

ABB

- Die 1. Komponente wächst in diesem Beispiel geringfügig in der Zeit um  $XY \pm NFL$  pro Tag.
- Die zweite Komponente wächst massiv um  $XY \pm NFL$  pro Tag
- Die 3. Komponente wächst geringfügig um  $XY \pm NFL$  pro Tag

Bei allen durchgeführten Messungen max QA bei welchen Verhältnissen, Bei 1/3 der QA welche Verhältnisse.  $Q_a / NFL$

### 8.3 Elektronenstimulierte Desorption als eine mögliche Sauerstoffquelle

Das Sauerstoffwachstum bei den durchgeführten Langzeituntersuchungen beträgt im Durchschnitt  $XY \pm ML$  pro Tag. Es resultiert so eine Monozeit von  $XY$  Stunde. Der während dieser Messungen mit dem hochempfindlichen Quadrupolmassenspektrometer (QMS) bestimmte Sauerstoffpartialdruck liegt an der Nachweiswahrscheinlichkeit und beträgt maximal  $1 \cdot 10^{-14}$  mbar. Nach der Gleichung aus Kapitel  $XY$  beträgt die Monozeit für diesen Druck bei einer angenommenen Haftwahrscheinlichkeit von eins jedoch ( $7,3 \cdot 10^4$  h bzw 305 Tage) bei ein 3/4 Jahr. Um die im Experiment bestimmte Aufwachsrate zu erreichen wäre ein Partialdruck von  $XY$  mbar nötig. Diese Abweichung kann nicht mit der Messgenauigkeit des Quadrupolmassenspektrometers erklärt werden. Die Elektronenstimulierte Desorption von Ionen (ESD) wäre eine mögliche Sauerstoffquelle, die das QMS nicht registriert. Das QMS weist nur solche Ionen nach, die in seiner Ionenquelle aus neutralen Atomen erzeugt werden. Positive Sauerstoffionen, die sich im Restgas außerhalb des QMS befinden werden von pole bias Potential von ca. 2 V des Vakuummessgeräts abgeschirmt.

ABB

Die Abb. zeigt ein Massenspektrum der Ionen, die eine ausgeheizte Molybdänoberfläche im Vakuum verlassen. Die Oberfläche wird mit einem Elektronenstrahl von  $0,5 \mu A/cm^2$  bei einer Elektronenenergie von 100 eV beschossen. Den größten Beitrag der desorbierten Ionen liefert  $^1H^+$  gefolgt von  $^{16}O^+$  und  $^{19}F^+$ . Die Abb zeigt ähnliche Versuche an einer Edelstahloberfläche mit 0,6 eV Elektronenstrom und 180 eV.

Typische Desorptionsausbeuten findet man bei M.Nishijima (Quelle). Sie liegen bei  $1 \cdot 10^{-4}$  Ionen pro Elektron für 100 eV Elektronenenergie. Die Anzahl der Sauerstoffionen, die ein Elektronenstrahl der Energie von 100 eV und einem Strom von  $10 \mu A$  desorbiert kann man nun abschätzen. Man erhält etwa  $10^{10}$  Ionen/s. Im verwendeten Versuchsaufbau liegt während der Photostrommessung die Photokathode auf einem Potential von  $-100$  V gegenüber Apparaturerde. Die Photoelektro-

nen treffen die abgezogenen Photoelektronen auf Apparaturteile aus Edelstahl in ca. einem Meter Entfernung. Man kann nun die Monozeit für eine Lage Sauerstoff abschätzen, wenn man annimmt, daß der Kristall alle desorbierte Ionen einsammelt und adsorbiert. Bei einer Kristalloberfläche von rund  $1 \text{ cm}^2$  erhält man ein Ergebnis von  $10^5 \text{ s} = 27,8 \text{ h}$ . Hier ist zu berücksichtigen, daß angenommen wurde, daß alle Sauerstoffionen von der Kathode adsorbiert werden, was stark vereinfacht ist. Das starke Sauerstoffwachstum auf der Oberfläche der untersuchten Kathoden kann durch elektronenstimulierte Desorption erklärt werden.

# Kapitel 9

## Anhang

### 9.1 Normierungsverfahren und Fehlerfortpflanzung

Bild

$Z_i$ : Zhlrate im Kanal i

w: Schrittweite zwischen den Kanlen

n: Peakkanle

$N_n$ : Anzahl der Peakkanle

u: Untergrundkanle

$N_u$ : Anzahl der Untergrundkanle

T: Mezeit pro Punkt (4 sek)

Der Fehler der Zhlrate  $Z_i$  ist ber folgenden Ausdruck gegeben:

$$\Delta Z_i = \frac{\sqrt{Z_i}}{\sqrt{T}}$$

Der Untergrund wird ber eine lineare Regrssion bestimmt:

$$Z_i = m \cdot u_i + y_0$$

mit

$$m = \frac{N_u \sum_{N_u} u_i Z_i - \sum_{N_u} u_i \sum_{N_u} Z_i}{N_u \sum_{N_u} u_i^2 - (\sum_{N_u} u_i)^2}$$

+

$$y_0 = \frac{\sum_{N_u} u_i^2 \sum_{N_u} Z_i - \sum_{N_u} u_i \sum_{N_u} u_i Z_i}{N_u \sum_{N_u} u_i^2 - (\sum_{N_u} u_i)^2}$$

Der mittlere Untergrund ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel:

$$MUG = \frac{1}{N_u} \cdot \sum_{N_u} Z_i$$

$$\Delta MUG = \pm \frac{1}{N_u} \cdot \sqrt{\frac{\Sigma_{N_u} Z_i}{T_i}} = \pm \frac{1}{\sqrt{T}} \cdot \frac{\sqrt{MUG}}{\sqrt{N_u}}$$

Die Peakfliche berechnet sich zu

$$PF = \Sigma_{N_n} (Z_i - m \cdot u_i - y_0)$$

$$\Delta PF = \pm w \cdot \sqrt{\frac{\Sigma_{N_n} Z_i}{T} + (N_n \cdot \Delta MUG)^2} \quad (9.1)$$

$$= \pm w \cdot \sqrt{\frac{\Sigma_{N_n} Z_i}{T} + N_n^2 \cdot \frac{MUG}{T \cdot N_u}} \quad (9.2)$$

$$= \pm \frac{w}{\sqrt{T}} \sqrt{\Sigma_{N_n} Z_i + \frac{N_n^2}{N_u} \cdot MUG} \quad (9.3)$$

Die normierte Peakfliche ist das Verhltinis von Signal zu Untergrund:

$$NFL = \frac{PF}{MUG}$$

mit

$$\Delta NFL = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta PF}{MUG}\right)^2 + \left(\frac{PF}{MUG^2} \cdot \Delta MUG\right)^2} \quad (9.4)$$

$$= \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta PF}{MUG}\right)^2 + \frac{PF^2}{MUG^4} \cdot \frac{MUG}{T \cdot N_u}} \quad (9.5)$$

$$= \pm \frac{1}{MUG} \cdot \sqrt{(\Delta PF)^2 + \frac{PF^2}{MUG} \cdot \frac{1}{T \cdot N_u}} \quad (9.6)$$

$$= \pm \frac{1}{MUG} \cdot \sqrt{\left(\frac{w}{\sqrt{T}}\right)^2 \cdot \left(\Sigma_{N_n} Z_i + \frac{N_n^2}{N_u} \cdot MUG\right) + \frac{PF^2}{MUG} \cdot \frac{1}{T \cdot N_u}} \quad (9.7)$$

$$= \pm \frac{1}{\sqrt{T} \cdot MUG} \cdot \sqrt{w^2 \cdot \left(\Sigma_{N_n} Z_i + \frac{N_n^2}{N_u} \cdot MUG\right) + \frac{PF^2}{MUG \cdot N_u}} \quad (9.8)$$