

Elektronische und strukturelle Phasenübergänge in den stark
korrelierten Systemen $1T$ -TaSe₂ und $1T'$ -TaTe₂
sowie der Entwicklung einer Experimentierstation
zur *in operando* Spektroskopie der
Plasma-Festkörper-Grenzfläche

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

FLORIAN KONSTANTIN DIEKMANN

Kiel, 2022

Erster Gutachter: Prof. Dr. Kai Roßnagel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Jan Benedikt

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 12. 2022

Zum Druck genehmigt: 14. 12. 2022

gez. Prof. Dr. Frank Kempken

Dekan

Abstract

From the outside, materials for the future electronic components often differ only slightly from ordinary materials. However, it is the electrons inside the material that, by interacting with each other or with the crystal lattice, give rise to such particularly unusual correlated material properties as superconductivity, metal-insulator transitions or charge density waves. Thus, two-dimensional transition metal dichalcogenides offer an enormous potential for miniaturization of novel electronic switches in sensors, memory elements and display devices. With the great advantage that, in contrast to conventional semiconductor electronics, these can also be printed on common objects in miniaturized circuits and often express their known electronic bulk properties already in the first atomic layer.

The aim of this work is to investigate the electronic structure of the transition metal dichalcogenides $1T$ -TaSe₂ and $1T'$ -TaTe₂ in different phases near the surface. For this purpose, the depth dependence of the charge density wave at low temperatures was first investigated on $1T$ -TaSe₂ by photoelectron spectroscopy using X-rays. Starting from an insulating state in the first atomic layer, spectroscopic parameters were established based on the Ta $4f$ -core level states, which show the transition into a metallic bulk phase starting from a photon energy of 864 ± 211 eV. Moreover, angle-resolved photoelectron spectroscopy was employed to investigate the structure of the valence and bulk states of the monoclinic 3×1 -high and 3×3 -low temperature phases in $1T'$ -TaTe₂. The results show that $1T'$ -TaTe₂, unlike other transition metal dichalcogenides, does not give rise to a classical charge density wave characterized by an energy gap in the valence band region. A large influence of the geometric structure on the electronic structure and a coexistence of the 3×1 - and 3×3 -structure in the low-temperature phase were found. Some former studies may therefore need to be reinterpreted, if they used methods with low electronic sensitivity and assumed a prominent charge density wave.

Finally, the development and commissioning of a novel experimental station to study the plasma-solid interface is presented. Here, a *in operando* approach using synchrotron-based X-ray spectroscopy is shown to investigate both sides of the interface of a low-pressure plasma discharge. Structural and chemical changes of the electrode surface have been detected by photonenergy-dependent X-ray reflectivity measurements, while plasma-specific parameters in the plasma volume and sheath (e.g. ion density, potential and thermal energy) can be determined non-invasively using the newly developed reflective photoelectron spectrometer. The experimental approach will thus also open the way for *in operando* studies of plasma-based microelectronic devices, as these will require a high degree of control over the interface.

Kurzfassung

Materialien für die elektronischen Bauelemente der Zukunft unterscheiden sich in der äußeren Erscheinung oft nur gering von üblichen Stoffen. Die Elektronen im Inneren jedoch sind es, die durch Wechselwirkung miteinander oder mit dem Kristallgitter besonders ungewöhnliche korrelierte Materialeigenschaften wie Supraleitung, Metall-Isolator-Übergänge oder Ladungsdichtewellen hervorrufen. Zweidimensionale Übergangsmetalldichalkogenide bieten ein enormes Potential zur Miniaturisierung von neuartigen elektronischen Schaltern in Sensoren, Speicherelementen und Anzeigegegeräten. Im Gegensatz zur bisherigen Halbleiterelektronik bieten sie den großen Vorteil, auch auf Alltagsgegenstände in miniaturisierten Schaltkreisen gedruckt werden zu können. Dabei prägen sie ihre elektronischen Eigenschaften des Volumens oft bereits in der ersten Atomlage aus.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der elektronischen Struktur der Übergangsmetalldichalkogenide $1T$ -TaSe₂ und $1T'$ -TaTe₂ in unterschiedlichen Phasen im Bereich der Oberfläche. Hierfür wurde zunächst an $1T$ -TaSe₂ die Tiefenabhängigkeit der Ladungsdichtewelle bei tiefen Temperaturen mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie unter Verwendung von Röntgenstrahlung untersucht. Ausgehend von einem isolierenden Zustand im Bereich der ersten Atomlage wurden anhand der Ta $4f$ -Rumpfniveaustände spektroskopische Parameter identifiziert, die ab einer Photonenenergie von 864 ± 211 eV den Übergang in die metallische Volumenphase zeigen. Des Weiteren wurde mit winkelauflösender Photoelektronenspektroskopie die Struktur der Valenz- und Rumpfstände der monoklinen 3×1 -Hoch- und 3×3 -Tiefemperaturphase in $1T'$ -TaTe₂ untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass $1T'$ -TaTe₂ im Gegensatz zu anderen Übergangsmetalldichalkogeniden keine klassische Ladungsdichtewelle hervorruft, die sich durch eine Energielücke im Bereich des Valenzbandes auszeichnet. Es zeigte sich ein großer Einfluss der geometrischen Struktur auf die elektrische Struktur und eine Koexistenz der 3×1 - und 3×3 -Struktur in der Tiefemperaturphase. Einige Studien müssen daher möglicherweise neu interpretiert werden, sofern in den Studien Methoden mit schwacher elektronischer Sensitivität verwendet und eine ausgeprägte Ladungsdichtewelle angenommen wurde.

Abschließend wird die Entwicklung und Inbetriebnahme einer neuartigen Experimentierstation zur Untersuchung der Plasma-Festkörper-Grenzfläche vorgestellt. Hierbei wird ein *in operando* Ansatz mit Hilfe von synchrotronbasierter Röntgenspektroskopie vorgestellt, der beide Seiten der Grenzfläche einer Niederdruckplasmaentladung untersuchen soll. Strukturelle und chemische Veränderungen der Elektrodenoberfläche wurden hierbei durch photonenabhängige Röntgenreflektivitätsmessungen erfasst, während plasmaspezifische Parameter im Bereich des Plasmavolumens und der Randschicht (z.B. Ionendichte, Potential und thermische Energie) mit Hilfe eines neu entwickelten reflektiven Photoelektronenspektrometers nichtinvasiv bestimmt werden können. Der hier gezeigte experimentelle Ansatz wird somit auch den Weg für *in operando* Studien von plasmabasierten mikroelektronischen Geräten ebnet, da für diese ein hohes Maß an Kontrolle über die Grenzfläche notwendig sein wird.

Inhaltsverzeichnis

I	Einführung	1
1	Einleitung	3
2	Materialsysteme	7
2.1	Übergangsmetalldichalkogenide	8
2.2	Tantaldiselenid	16
2.3	Tantalditellurid	19
2.4	Niedertemperaturplasmen	22
3	Methoden und technische Realisierung	31
3.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie	32
3.2	Photoelektronenspektroskopie	36
3.3	Synchrotronstrahlungsquellen	43
3.4	Experimentierstationen	46
II	Ergebnisse und Diskussion	53
4	Tiefensensitive Photoelektronenspektroskopie an $1T$ -TaSe ₂	55
4.1	Details zur Methodik	56
4.2	Spektralanalyse von Ta $4f$ -Rumpfniveaulinien	57
4.3	Tiefenabhängige Photoelektronenspektroskopie	60
4.4	Zusammenfassung	64
5	Elektronische Struktur entlang des Phasenübergangs von $1T'$ -TaTe ₂	67
5.1	Details zur Methodik	68
5.2	Strukturelle Änderungen	72
5.3	Spektroskopische Untersuchung der Ta $4f$ -Rumpfelektronen während des Phasenübergangs	74
5.4	Auswirkungen der strukturellen Änderung auf die Valenzbandstruktur	77
5.5	Polarisationsabhängige ARPES-Untersuchungen der Tieftemperatur- phase	81
5.6	Modifikation der Tieftemperaturphase durch <i>in situ</i> Alkaliadsorption . .	84
5.7	Zusammenfassung	86

6	PISA – ein <i>in operando</i> Zugang zur Plasma-Festkörper-Grenzfläche	89
6.1	Konzeption und Anforderungen	90
6.2	Details zur Methodik	93
6.3	<i>In situ</i> NEXAFS-Untersuchung der Plasma-Festkörper-Grenzfläche . . .	98
6.4	Möglichkeiten des <i>in operando</i> NEXAFS-Konzepts	102
6.5	Inbetriebnahme des ReToF-Spektrometers	106
6.6	Erste <i>in operando</i> ReToF-Spektroskopie	113
6.7	Zusammenfassung und Ausblick	117
III	Zusammenfassung und Ausblick	119
7	Zusammenfassung	121
8	Ausblick	125
	Publikationen	127
	Präsentationen	131
	Literaturverzeichnis	132
	Abkürzungsverzeichnis	151
	Danksagung	153

Teil I
Einführung

1 Einleitung

Die Elektronik der nächsten Generation wird durch eine Vielzahl an Sensoren, Kommunikationsschnittstellen und Anzeigeeinrichtungen eng mit unserer physischen Welt verbunden sein und neben immer kompakteren Abmessungen auch weitergehende biomedizinische Anwendungen ermöglichen [1]. Heutige tragbare Geräte zeigen bereits jetzt die Transformation sperriger digitaler Computersysteme durch verbesserte Verarbeitungsverfahren hin zu hoch integrierten Geräten. Zunehmend nähern sich die kleinsten Strukturgrößen in elektronischen Bauelementen atomaren Dimensionen an, weshalb diese Nanobauelemente von quantenphysikalischen Effekten dominiert werden und große Herausforderungen für weitergehende Miniaturisierung darstellen. Die Erforschung neuer halbleitender Materialien und Fertigungsmechanismen ist daher ein möglicher Weg, den stetig steigenden Anforderungen gerecht zu werden [2]. Zukunftsweisende Elektronik muss möglichst frei von äußeren Vorgaben des verwendeten Substrats sein, damit funktionelle Eigenschaften nicht durch Substrateigenschaften unterdrückt werden und beispielsweise Quantenzustände als Alternative zu klassischer Transistortechnik Einzug finden [2–4]. In den letzten Jahren konnte hier eine ganze Gruppe zukunftsweisender Materialien entdeckt werden. Das bekannteste Material unter diesen ist zweifelsohne Graphen, das sich durch seine herausragenden elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften einer einzelnen Atomlage auszeichnet und seit seiner Entdeckung im industriellen Maßstab bereits großformatig produziert werden kann [5–7].

In Anlehnung an die Revolution der elektronischen Bauelemente durch Halbleiterbauelemente, kann die Entwicklung und Etablierung von Materialien mit dominierenden quantenphysikalischen Eigenschaften zum Entwurf von Festkörper-Quantencomputern als notwendige Voraussetzung angesehen werden. Unter den favorisierten Quantenmaterialien sind auch zweidimensionale Materialien, die nur aus wenigen Atomlagen Dicke bestehen. Komplexe Wechselwirkungen zwischen Kristallgitter, Elektronen und Spinzuständen innerhalb der Schichten und untereinander rufen physikalische Phänomene, wie unkonventionelle Supraleitung [8], topologisch geschützte Zustände [9], Ladungsdichtewellen [10] und Phasenübergänge der Kristallstruktur hervor, die Auswirkungen auf die Leitfähigkeit des Substrats haben. Insbesondere werden solche Eigenschaften an zweidimensionalen Schichtsystemen erforscht, da durch den Symmetriebruch neue, noch unbekannte Zustände und Eigenschaften möglich sind [11]. Mit dem Aufkommen gepulster Laser- und Elektronenquellen bis in den Femtosekundenbereich können Materialien auf den relevanten Femtosekundenzeitskalen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Elektron-Kristallgitter-Wechselwirkung untersucht werden [12–14]. Einige der dort beobachteten Phänomene eignen sich beispielsweise, um Bauelemente auf Basis von dünnen Filmen oder aufgetragenen Molekülen zu entwickeln, die durch Photonen- oder Elektronenpulse

zwischen leitenden und isolierenden Zuständen geschaltet werden können [15–18].

Gleichzeitig ist es mit den gewonnenen technischen Neuerungen im Bereich der Materialsynthese und Deposition nun möglich, neuartige elektronische und auch optoelektronische Bauteile der nächsten Generation aus zweidimensionalen Schichtsystemen wie TaS_2 oder MoS_2 zu entwickeln, die nur aus wenigen Atomlagen bestehen und ähnlich eines Silizium-Transistors manipuliert werden können [19]. Der Hauptvorteil von zweidimensionalen Schichtsystemen als Baukasten zur Modellierung komplexer gestapelter Heterostrukturen liegt in der Vielfalt möglicher Materialeigenschaften. Die Stapelung unterschiedlicher Materiallagen ermöglicht nahezu unbegrenzte Kombinationen aus metallischen, halbleitenden und isolierenden Schichten, mit denen neuartige optoelektronische und memristive¹ Bauelemente geschaffen werden können, die durch Wechselwirkung untereinander neue Eigenschaften besitzen, die in den Einzellagen nicht vorkommen [20]. So ist es jedoch kein leichtes Unterfangen, einen Transistor aus halbleitendem MoS_2 zu erzeugen, da hierfür zeitaufwendige Präparationszyklen notwendig sind, bis eine homogene Kristallflocke mit wenigen Atomlagen Dicke durch Exfolierung erhalten werden kann, die einmal gefunden, auf ein isolierendes Trägermaterial aufgebracht und kontaktiert werden muss.

Ähnlich der Revolutionen im Bereich der additiven Fertigung durch dreidimensionale Drucktechniken [21] etabliert sich zunehmend ein Forschungsfeld, das Schaltkreise durch Tintenstrahldruck erzeugen kann und damit einen gänzlich neuen, niederschweligen Zugang zu modernen Fertigungsmethoden bietet [22]. Gelöste zweidimensionale Schichtsysteme (z.B. TaS_2 , MoS_2 , h-BN, Graphen) können in beliebigen Formen auf mechanisch flexible Trägermaterialien (Textilien, Polymere und Halbleiter) mit Strukturbreiten von wenigen Mikrometern aufgedruckt werden. Im Gegensatz zur etablierten organischen Elektronik, die hochgradig flexible Bauelemente ermöglicht (z.B. elektronische Farbanzeigen), zeichnen sich zweidimensionale Schichtsysteme durch eine höhere Beweglichkeit der Elektronen und ein Schaltverhalten bis in den Gigahertz-Bereich aus. Diese eignen sich demnach auch zur schnellen Signal- und Speicherverarbeitung [23, 24]. Neben Replikationen klassischer Logikschaltungen zur gezielten Ladungskontrolle sind Sensoren für Photonen und Ionen/Moleküle möglich [3, 25, 26]. Die aktiven Bauelemente bieten daher eine einzigartige Möglichkeit der Integration neuartiger Bauelemente in Alltagsgegenstände wie Kleidung und Unterhaltungselektronik, mit denen in Zukunft auch komplexe Algorithmen und neuronale Netzwerke umgesetzt werden können und stellen somit den nächsten großen Meilenstein im Bereich der tragbaren Elektronik dar [22, 27].

Ein wichtiger Schritt wird hierbei die Skalierbarkeit der Produktionsmethoden aus den bisherigen Laborumgebungen heraus sein. Heutige Halbleiter-Fertigungsanlagen verwenden durch Plasmaeinwirkung modifizierte Siliziumsubstrate, die als Ausgangspunkt zur weiteren Synthese und großformatiger Fabrikation von Logikmodulen dienen. Werden in Zukunft zweidimensionale Schichtsysteme auch hier großindustriell eingesetzt, spielt die Wechselwirkung zwischen Substrat und den

¹Ein elektronisches Bauteil mit variablem Widerstand, der gespeichert und abgerufen werden kann.

Lagen untereinander mit den plasma-induzierten Reaktionsprodukten (UV-Licht, Radikale, Ionen, freie Ladungsträger) eine entscheidende Rolle [28–30]. Insbesondere der Übergang zwischen Festkörperoberfläche und dem einwirkenden Plasma wird eine entscheidende Rolle zuteil, da diese das kontrollierende Stellglied zwischen Materialabscheidung und Materialabtrag darstellt.

An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit an, in dem der Entwicklungsprozess für neuartige Bauelemente von der Auswahl geeigneter Schichtsysteme mit elektronischen und strukturellen Modifikationen bis hin zur konzeptionellen Entwicklung und Inbetriebnahme eines einzigartigen Analyseinstruments zur Charakterisierung der Plasma-Festkörper-Grenzfläche für die zukünftige technische Realisierung präsentiert wird. Anhand zweier ausgewählter zweidimensionaler Schichtsysteme (Tantaldiselenid und Tantal ditellurid) werden elektronische und strukturelle Phasenübergänge im Bereich des Volumens und weniger Atomlagen untersucht. In enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Kersten (CAU Kiel) wurde das mobile Plasma-Grenzflächen-Analysegerät PISA entwickelt, das als technisches Entwicklungsprojekt ausgelegt ist und Untersuchungskonzepte der modernen Oberflächen-diagnostik in der Umgebung einer Plasma-Entladung verwendet. Dieses ermöglicht erstmals, grundlegende Fragen in der Einwirkung einer Plasmaentladung im Bereich weniger Atomlagen des Substrates zu untersuchen, um geeignete Untersuchungsmethoden zum Zugriff auf beide Seiten der Plasma-Festkörper-Grenzfläche zu erlangen. Dient Synchrotronstrahlung als alternative Plasma-Sonde für den nichtinvasiven Zugriff auf ausgewählte charakteristische Plasmaparameter bei hoher Zeit-, Orts- und Phasenauflösung? Bietet die chemische Sensitivität den Zugriff auf Prozesse der Implantierung und Desorption des Substrats? Mit welchen Methoden kann die plasma-induzierte Oberflächenmodifikation im Bereich weniger Atomlagen durch (Weich-)Röntgenphotonen erfasst werden?

Im Einführungsteil werden in Kapitel 2 die materialspezifischen grundlegenden Syntheseschritte von Übergangsmetall dichalchogeniden und deren geometrische und elektronische Struktur erläutert sowie mögliche Mechanismen kollektiver Ladungsumordnungen diskutiert. Anschließend wird die Erzeugung und Diagnose technischer Niederdruck- und Niedertemperaturplasmen sowie deren räumliche Entladungseigenschaften anhand ausgewählter Kenngrößen eingeführt. Die verwendeten spektroskopischen Methoden der Röntgenabsorption und Photoelektronenspektroskopie, unter Zuhilfenahme hochintensiver Röntgenlichtquellen und selbst entworfener sowie aufgebauter Experimentierstationen, werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Der Ergebnisteil gliedert sich in drei Kapitel. In Kapitel 4 wird zunächst ein Anpassungsmodell zur Modellierung von Ta $4f$ -Rumpfniveaus vorgestellt, anhand dessen die Metallizität mit hoher Genauigkeit in Tantaldiselenid bestimmt werden kann. Dieses Modell dient als Hauptwerkzeug zur Tiefenanalyse des Isolator-Metall-Übergangs, der sich im Bereich einiger Oberflächen-Atomlagen ausbildet. Durch Variation der Tiefensensitivität wird der Übergang zwischen isolierender Kristalloberfläche und metallischem Kristallvolumen präsentiert, um die Reichweite der Ladungsordnung in Tantaldiselenid und die Auswirkung und Ordnungsparameter der

vorhandenen Ladungsdichtewellenphase zu bestimmen. In Kapitel 5 wird eine umfassende Grundlagenstudie der elektronischen Struktur entlang des vermuteten strukturellen Phasenübergangs von Tantalditellurid präsentiert. Hierfür wurden in allen relevanten Phasen Abbilder der elektronischen Bandstruktur und Rumpfelektronen-Zustände angefertigt, um diese erstmalig mit Hilfe von theoretischen Bandstruktur-Rechnungen zu vergleichen und die Auswirkungen und Mechanismen der elektronisch-strukturellen Modifikation zu erfassen. Das Kapitel 6 widmet sich der Anwendung und experimentellen Realisierung etablierter Oberflächenanalysemethoden wie Röntgenabsorptions- und Photoelektronenspektroskopie innerhalb eines Niedertemperaturplasmas zur Erfassung der Oberflächenmodifikation und Rückwirkung auf das Plasma selbst. Mit dem Projektziel, eine neuartige nicht invasive Diagnostik zu entwickeln, die auch während des Plasmaprozesses verwendet werden kann. Anhand ausgewählter Testsysteme werden die Potentiale und Herausforderungen demonstriert, die sich durch die Verknüpfung zweier zunächst konträr erscheinender experimenteller Umgebungen ergeben.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen die vielfältigen Anwendungsfelder heutiger Synchrotron-basierter Photoemissions-Experimente, die für Entwicklung zukünftiger elektronischer Bauelemente notwendig sein werden. Phasenübergänge von Schichtsystemen werden hierbei eine zentrale Rolle einnehmen und insbesondere solche, die sich durch gezielte Modifikation im Rahmen einer Plasma-Einwirkung erzielen lassen. Insofern bildet diese Arbeit einen ersten Ausgangspunkt zu einer modernen synergetischen Zusammenführung von Oberflächen- und Plasmaphysik im Rahmen der Plasma-Festkörper-Grenzfläche.

2 Materialsysteme

Drei grundlegende Fragen treten im Zusammenhang mit Elementen im Kristallverbund immer wieder auf: Wie stark sind die chemischen Bindungen der Atome untereinander? In welcher Geometrie ordnen sich die Atome an? Wodurch wird die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst? Bei der Beschreibung der elektrischen und strukturellen Eigenschaften eines Festkörpers handelt es sich zunächst um ein nahezu aussichtslos erscheinendes Vielteilchenproblem. Durch Reduktion des Systems auf eine überschaubare Anzahl an Elementen in räumlicher Ordnung (Kristallgitter) können makroskopische physikalische Eigenschaften durch einfache quantenmechanische Modelle erfasst werden. Je näher die Rumpffionen im Kristallgitter zueinander stehen, desto wahrscheinlicher wird ein Überlapp der Wellenfunktionen und eine freie Bewegung einiger Elektronen vor dem Hintergrund positiver Rumpffionen ist möglich. Es zeigt sich, dass Elektronen im Kristallverbund trotz ihres geringen Gewichts im Vergleich mit den Rumpffionen eine wichtige Rolle einnehmen und zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften (beispielsweise Leitfähigkeit) maßgebend sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die elektronische und geometrische Struktur von zwei ÜMDCs² systematisch studiert, bei dem einerseits der Übergang zwischen isolierendem und metallischem Verhalten zwischen Oberfläche und Kristallvolumen beobachtet werden kann und andererseits eine strukturelle Änderung durch Variation der Materialtemperatur hervorgerufen wird. Strukturelle und elektronische Phasenübergänge können in vielen Materialien beobachtet werden, jedoch zeigen niedrigdimensionale Schichtsysteme besonders oft Ladungsordnungen, die unter anderem einen Metall-Isolator-Übergang begünstigen können und als Plattform für zukünftige Transistor-ähnliche Bauelemente dienen [10]. Modifikationen der Materialzusammensetzung (Substitution oder Interkalation von Fremdatomen) sowie Variation von Temperatur oder Druck ermöglichen Einblicke in die Stärke der vorliegenden Ordnung. Ist etwa ein Material gefunden, welches sich durch einen ausgeprägten Metall-Isolator-Übergang auszeichnet, stellt sich die Frage, bis zu welcher Konzentration an Störatomen dieser Effekt noch beobachtet werden kann. Wird zum Beispiel ein ÜMDCs-Material durch Plasma-Reaktionsprodukte lagenweise bis zur gewünschten Dicke abgetragen, sind als Funktion von kinetischer Energie und Einwirkzeit Fehlstellen der Chalkogene und Leitfähigkeitsänderungen zu erwarten [31]. Direkte Einblicke in die physikalisch-chemische Prozessumgebung erfordern eine Charakterisierung unter realen Bedingungen. Messungen an Modellsystemen unter leichteren Umgebungsbedingungen ermöglichen oft nur eine geringe Übertragbarkeit durch veränderte Plasma-Festkörper-Wechselwirkungen, was die Entwicklung von *in situ* und *in operando* Analyseinstrumenten motiviert und Gegenstand aktueller

²Übergangsmetallchalkogenid

Forschung und Entwicklung ist [31–34].

An die Einführung in die übergreifenden strukturellen und elektronischen Eigenschaften von ÜMDCs folgt die Synthese und Beschreibung möglicher Metall-Isolator-Übergänge durch Ladungsdichtewellen, behandelt dieses Kapitel auch die speziellen Materialeigenschaften von $1T$ -TaSe₂ und $1T'$ -TaTe₂. Inspiriert durch die Wechselwirkung von Plasmen mit Festkörpern schließt sich eine Einführung in Wechselwirkungsprozesse von Plasmen mit ÜMDCs und die technische Realisierung ausgewählter Plasma-Entladungsgeometrien (Niedertemperatur-Plasmen) und deren *in operando* Plasmadiagnose an.

2.1 Übergangsmetallchalkogenide

Zweidimensionale Kristallsysteme basierend auf Übergangsmetallen und Chalkogenen bilden eine eigene Materialfamilie, bei der auf Grund ihrer Niederdimensionalität für die Grundlagenforschung einzigartige physikalische Phänomene wie Metall-Isolator-Übergänge und Ladungslokalisierungen beobachtet werden können. Durch Variation der verwendeten Elemente in der Kristallsynthese lassen sich Systeme ähnlicher geometrischer Struktur synthetisieren, die in ihren elektrischen Eigenschaften von isolierend bis supraleitend variieren können.

Diese finden Anwendung im Bereich der physikalischen Grundlagenforschung, neuartiger Elektronik, Spintronik, Optoelektronik, Energiespeicherung sowie unter anderem zur Sequenzierung der Desoxyribonukleinsäure mit Hilfe von MoS₂ [35–37]. Die Erforschung der ÜMDC-Materialfamilie blickt auf eine rund 100 Jahre alte Historie in der Festkörper- und Oberflächenphysik zurück und begann mit der ersten Strukturanalyse von MoS₂ 1923 von Dickinson und Paulin [38]. In den 1960er Jahren waren rund 60 ÜMDCs bekannt. Zwei Drittel zeigten einen lagenartigen Aufbau bei dem die Schichten untereinander nur schwach vdW³ gebunden sind. Die Schichtstruktur mit schwacher Kopplung und Wechselwirkung der Lagen untereinander ruft eine ausgeprägte Zweidimensionalität in den elektronischen Eigenschaften hervor, die in Volumenkristallen nicht erzielt werden können [35]. Dies führte zu einem zunehmenden Interesse an ÜMDCs als Plattform zur Entdeckung von neuartigen mechanischen, optischen und elektronischen Effekten, die sich durch die Kristallinität von den in der Natur vorkommenden polykristallinen ÜMDCs MoS₂ und WS₂ unterscheiden [39] und mit Hilfe von Extraktionsschritten als Quelle von ÜMDCs-Monolagen dienen können.

Synthetische ÜMDCs können mittels Molekularstrahl-Epitaxie [41–43], chemischer Gasphasenabscheidung [44, 45], metallorganischer chemischer Gasphasenabscheidung [46] und chemischer Transportreaktion [47] gewonnen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten und gezüchteten Kristalle wurden mittels chemischer Transportreaktion im Kristallzucht-Labor der AG Roßnagel/Kipp hergestellt und unter anderem erstmalig synthetisiert (z.B. TaTe₂). In Abb.2.1 ist der apparative Versuchsaufbau schematisch gezeigt, der für die Transportreaktion eingesetzt wird.

³Van-der-Waals.

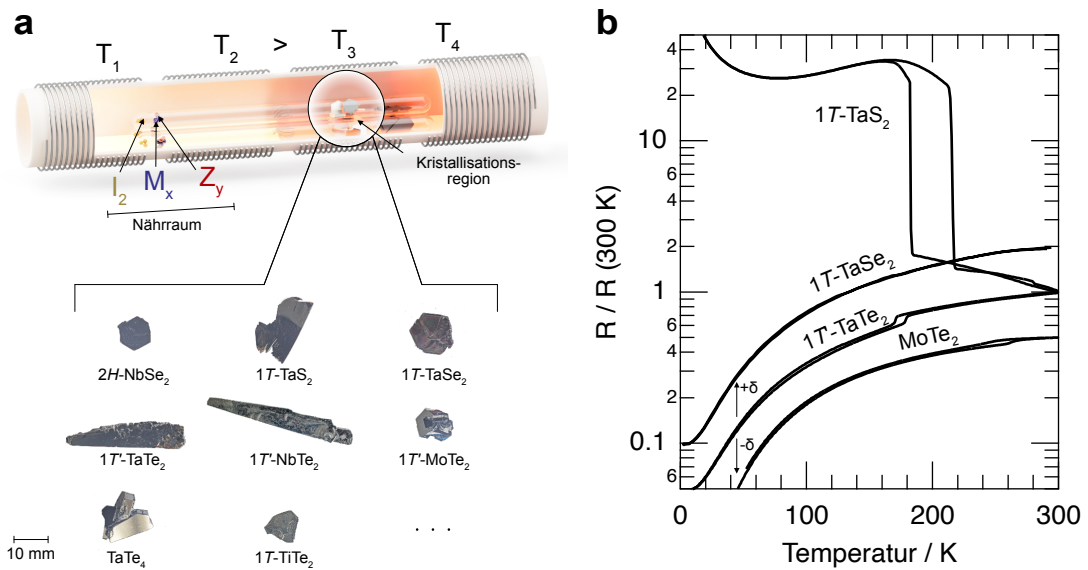


Abbildung 2.1: (a) 3D-Visualisierung der Kristallzucht von Übergangsmetallchalkogen-Verbindungen mittels chemischer Gastransportreaktion in einem Hochtemperatur-Mehrzonenofen. Hochreine Ausgangsmaterialien (M_x, Z_y) werden im stöchiometrischen Verhältnis (x, y) mit Chalkogen-Überschuss zusammen mit dem Transportgas in eine Quarzglas-Ampulle gegeben und evakuiert. Lichtbilder zeigen ausgewählte ÜMDCs-Verbindungen nach erfolgreichem Kristallwachstum. (b) Temperaturabhängige normierte Widerstandsmessung von ausgewählten ÜMDCs-Verbindungen: $1T\text{-TaS}_2$, $1T\text{-TaSe}_2$, $1T'\text{-TaTe}_2$ und MoTe_2 ([40]).

Hierzu werden die hochreinen Ausgangsstoffe⁴ im stöchiometrischen Verhältnis zusammen mit dem Transportgas (Iod) in eine Quarzglas-Ampulle gegeben, evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wird die Ampulle in einen Hochtemperatur-Mehrzonenofen gegeben, der ein Temperaturgefälle (typ. $\approx 100\text{ K}$) über die Länge der Ampulle aufweist. Im heißen Bereich reagieren die Ausgangsmaterialien mit dem Transportgas und werden zur Kristallisation in den kälteren Teil der Ampulle transportiert. Temperaturen von $400\text{--}1200\text{ °C}$ und Wachstumszeiten von einigen Wochen sind notwendig um Kristalle entsprechender Größe, Reinheit und Homogenität zu erzeugen [48]. Beispiele erfolgreicher Zuchten sind in Abb. 2.1.a gezeigt. Die Kristalle können unter optimalen Bedingungen Größen von bis zu $1 \times 3\text{ cm}$ annehmen. Bei den ÜMDCs existieren oft mehrere metastabile Phasen je Kristallsystem. Zur gezielten Auswahl der Kristallphasen kann neben der Syntheseparameter ein schlagartiger Abkühlvorgang (engl. *quenchen*) von Wachstumstemperatur aus auf Wassertemperatur vorgenommen werden, um so beispielsweise auch $1T\text{-TaS}_2$ Kristalle zu züchten, welche sich in den elektronischen Eigenschaften deutlich unterscheiden [49]. Ohne den Vorgang des *Quenchen* liegt TaS_2 in seiner stabilen $2H$ Hochtemperaturphase vor [39]. Überschüssiges Transportgas in den Kristallen kann durch Öffnen der Glasampullen und Lagerung an Luft bzw. unter Vakuumbedingungen entfernt werden.

⁴Reinheit höher als 99,9%

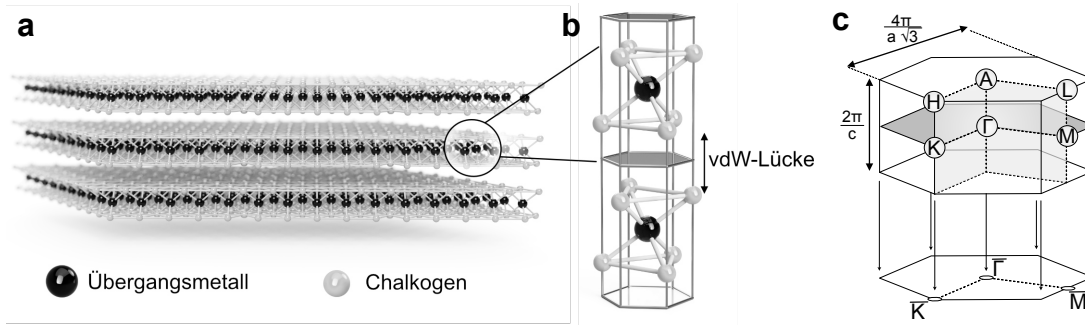


Abbildung 2.2: (a) Visualisierung der Schichtstruktur von ÜMDCs. Die untereinander Van-der-Waals gebundenen Sandwichlagen bestehen aus kovalent gebundenen Chalkogen- und Übergangsmetall-Atomen. (b) Exemplarische Realraum-Einheitszelle der 1T-Struktur. (c) Volumen- und Oberflächen-Brillouinzone für Kristalle der 1T-Struktur mit Hochsymmetriepunkten. Die Hochsymmetriepunkte ($\bar{\Gamma}, \bar{K}, \bar{M}$) der Oberflächen-Brillouinzone sind durch die Projektion der Volumen-Brillouinzone bestimmt.

Im Rahmen einer ersten Charakterisierung und zur Qualitätssicherung von Nachzuchten werden temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt (siehe Abb. 2.1.b). Hier zeigen sich mit hoher Volumensensitivität physikalische Transporteigenschaften wie Metall-Isolator-Phasenübergänge (z.B. TaS₂ bei 170–200 K) oder verbesserte Transportbedingungen durch reduzierte Störstelleneinflüsse bei tiefen Temperaturen.

Geometrische Struktur

Insbesondere Materialien der Summenformel MX₂, mit einem Übergangsmetallatom M der Titangruppe IVb (Ti, Zr, Hf), Vanadiumgruppe Vb (V, Nb, Ta) oder Chromgruppe VIb (Cr, Mo, W) und zwei Chalkogenatomen X der Chalkogengruppe VIa (S, Se, Te) werden in dieser Arbeit näher untersucht. Aus den verwendeten Übergangsmetallen und Chalkogenen bilden sich während der Transportreaktion, wie in Abb. 2.2 illustriert, untereinander schwach vdW-gebundene *Sandwich*-Lagen, bei denen zwischen zwei chalkogenen Lagen eine Übergangsmetall-Lage vorliegt. Die charakteristischen Kristall- und Zuchtparameter der in dieser Arbeit verwendeten ÜMDCs sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Innerhalb der *Sandwich*-Lagen koordinieren die Chalkogenatome am Übergangsmetall mit einer kovalenten und ionischen Bindung trigonal prismatisch (2H, 3R, 4Hc) bzw. oktaedrisch (1T). Mischformen dieser beiden Strukturen existieren und kristallisieren in der 4Hb bzw. 6R Struktur aus. Aus der vorliegenden hexagonalen Realraum-Einheitszelle leitet sich eine hexagonale primitive Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Raums ab, welche die erste BZ⁵ des reziproken Raums darstellt (siehe Abb. 2.2.c). Das Konzept der BZ ist von grundlegender Bedeutung für die Analyse der elektronischen Bandstruktur entlang von Hochsymmetrierichtungen (z.B. $\Gamma \rightarrow \bar{M} \rightarrow \bar{K} := \Gamma\bar{M}\bar{K}$) und kann in Beugungsexperimenten⁶ direkt beobachtet werden. Durch Projektion der BZ auf die (0001) Ebene ergibt sich die zweidimensionale Oberflächen-BZ mit den Hochsymmetriepunkten $\bar{\Gamma}, \bar{K}, \bar{M}$, die im Falle von 2D-Systemen häufig

⁵ Brillouin-Zone

⁶ Zum Beispiel bei der Beugung langsamer Elektronen (engl. *Low Energy Electron Diffraction*)

verwendet wird, da in diesen durch den Lagenaufbau nur eine geringe Variation der elektronischen Struktur entlang der c -Richtung vorhanden ist (k_{\perp} -Dispersion) [51]. Als Resultat dieser quasi zweidimensionalen Struktur wird eine Anisotropie in den Systemen hervorgerufen, die sich in den zugehörigen elektronischen und optischen Eigenschaften ausbildet. Ist in der Einheitszelle die Metallatomposition zur $1T/2H$ -Symmetrie lateral versetzt, werden Bindungen zwischen den Metallatomen möglich. Die hierbei möglichen Gitterverzerrungen können zu Di-, Tri- und Tetramisierung der Übergangsmetalle oder Ladungsdichtewellen führen. Beispiele hierfür sind TaTe_2 , VTe_2 , WTe_2 , MoTe_2 , TcS_2 und TcSe_2 , welche in einer monoklinen $1T'$ -Struktur kristallisieren [35, 48].

Elektronische Struktur

Obwohl die strukturellen Anordnungen der ÜMDCs trotz der Vielfalt möglicher chemischer Verbindungen sehr ähnlich sind, wird ein breites Spektrum der elektrischen Eigenschaften beobachtet. Neben metallischen und halbleitenden konnten auch isolierende, halbmetallische und supraleitende Materialien gezüchtet werden. Liegen bei den Chalkogenatomen teils unbesetzte p -Orbitale vor, sind die d -Orbitale der Übergangsmetalle mit vier bis sechs möglichen Elektronen (IVb-, Vb- oder VIb-Gruppe des Periodensystems) nur unvollständig gefüllt. Der elektronische Charakter wird demnach vor allem durch die elektronische Zustandsdichte im Valenz- und Leitungsniveau bestimmt.

Über ein vereinfachtes Modell von Yoffe, Wilson und *Huisman et al.* kann die elektronische Struktur der ÜMDCs anhand der Zustandsdichte klassifiziert werden [39, 52]. In Abb. 2.3 sind verschiedene repräsentative Modellsituationen gezeigt, bei der die Zustandsdichte N als Funktion der Elektronenenergie gezeigt wird. Die chalkogenen s - und p -Orbitale spalten sich durch die starke kovalente Bindung mit den Metallatomen in ein besetztes und bindendes σ -Band auf, welches maßgeblich das Valenzband abbildet, sowie ein unbesetztes σ^* -Niveau. Zwischen diesen beiden Bändern befindet sich eine Energielücke, in der die Zustände der metallischen und Teile der chalkogenen d -Orbitale liegen. Diese d -Orbitale spalten sich durch das innere Kristallfeld in t_{2g} -Bänder und e_g -Bänder auf. Die energetisch tiefsten Zustände der t_{2g} -Bänder werden nach *Wilson und Yoffe* als d_z^2 bezeichnet, da sie mit maximal zwei Elektronen besetzt werden können und auf Grund der trigonalen Verzerrung des $d_{xy} - d_{x^2-y^2}$ -Bandes entstehen. Obwohl in den d - und p -Bändern durch Hybridisierung auch chalkogene Beiträge enthalten sein können, wird zwischen

Tabelle 2.1: Zuchtparameter für ausgewählte ÜMDCs mittels Gastransportreaktion: Übersicht der Zuchtparameter von den in dieser Arbeit verwendeten und gezüchteten Kristallen.

	Gruppe	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta / ^\circ$	$T_{1,2} / ^\circ\text{C}$	$T_{3,4} / ^\circ\text{C}$	Zeit / h
$1T - \text{TaS}_2$ [39]	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	3,346	–	5,860	–	960	860	860
$1T - \text{TaSe}_2$ [39]	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	3,477	–	6,272	–	950	900	770
$1T' - \text{TaTe}_2$ [50]	$\text{C}2/m$	14,784	3,637	9,345	110,9	940	810	960
$\text{}^4\text{Monolage}$ [39]	–	3,74	–	6,720	–	–	–	–

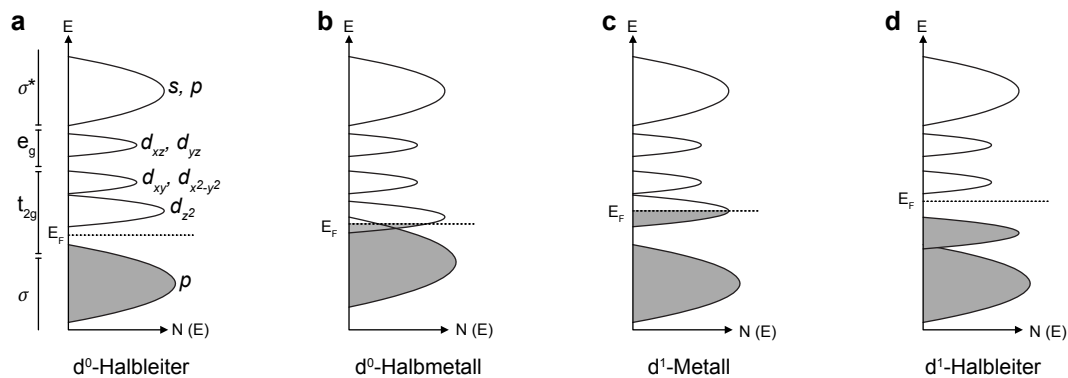


Abbildung 2.3: Schematisches Zustandsdichtemodell nach Yoffe und Wilson: Anhand der besetzten Zustände (grau schattiert) können die ÜMDCs elektronisch kategorisiert werden: (a) Halbleiter in d^0 -Konfiguration, (b) Halbmetall in d^0 -Konfiguration, (c) Metall in d^1 -Konfiguration und (d) Halbleiter in d^1 -Konfiguration. Das Fermi-Niveau (E_F) ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet [39, 52].

diesen in der Notation nicht unterschieden. In allen IVb- und VIb-Übergangsmetallen sind die p - und s -Valenzbänder komplett gefüllt. Die elektronischen Eigenschaften werden durch die graduelle Besetzung des d_z^2 -Bandes bestimmt. Für einige ÜMDCs der Gruppe IVb liegt ein leeres d -Band vor, da in diesem Fall das Übergangsmetall vier Elektronen an das Chalkogen abgibt und in eine d^0 -Konfiguration übergeht (s. Abb.2.3.a). Typische Beispiele für isolierende bzw. halbleitende Systeme sind $1T$ -HfS₂ und $1T$ -ZrSe₂. Die Ausnahme bilden Titanverbindungen, bei denen es trotz der d^0 -Konfiguration zu einem Überlapp der chalkogenen p -Bänder mit dem d_z^2 -Band kommt und halbmaterielles Verhalten vorliegt (s. Abb.2.3.b). Systeme der Gruppe V wie TaS₂ oder TaTe₂ sind in der Regel metallisch bis halbmaterielles, da von den fünf zur Verfügung stehenden Elektronen vier an das Chalkogen abgegeben werden und ein verbleibendes Elektron das d_z^2 -Band halb besetzt. Hierdurch wird eine d^1 -Konfiguration erreicht (s. Abb.2.3.c). Im Falle eines Metalls wird das höchstbesetzte Band bis zur Fermienergie E_F gefüllt. Bei Halbmetallen werden mehrere Bänder teilweise gefüllt und tragen zur Leitfähigkeit bei. Basieren ÜMDCs wie MoS₂ oder WSe₂ auf Übergangsmetallen der Gruppe VIb, kann das d_z^2 -Band komplett gefüllt werden und ein halbleitendes Verhalten kann beobachtet werden (s. Abb.2.3.d).

Anhand des Modells von *Wilson und Yoffe* kann die elektronische Struktur von ÜMDCs im Rahmen einer Bandstruktur-Theorie für Materialien mit gering wechselwirkenden Elektronen gut beschrieben werden. *De Boer und Verwey* zeigten jedoch exemplarisch für den Isolator NiO, dass Systeme mit $3d$ -Übergangsmetallen und halbgefüllten d -Bändern durch dieses Modell fälschlicherweise metallisch charakterisiert werden [53]. *Peierls und Mott* führen dies auf die in der Bändertheorie vernachlässigte Coulomb-Wechselwirkung zurück [54]. Eine Variation der Systemtemperatur kann hierbei energetisch günstigere Zustände hervorrufen, weshalb in stark korrelierten Systemen wie V₂O₃ Metall-Isolator-Übergänge beobachtet werden [55–57]. Neben der Wechselwirkung von Elektronen untereinander spielen die Wechselwirkungen mit atomaren Gitterschwingungen (Phononen) eine wichtige Rolle und beschreiben oft

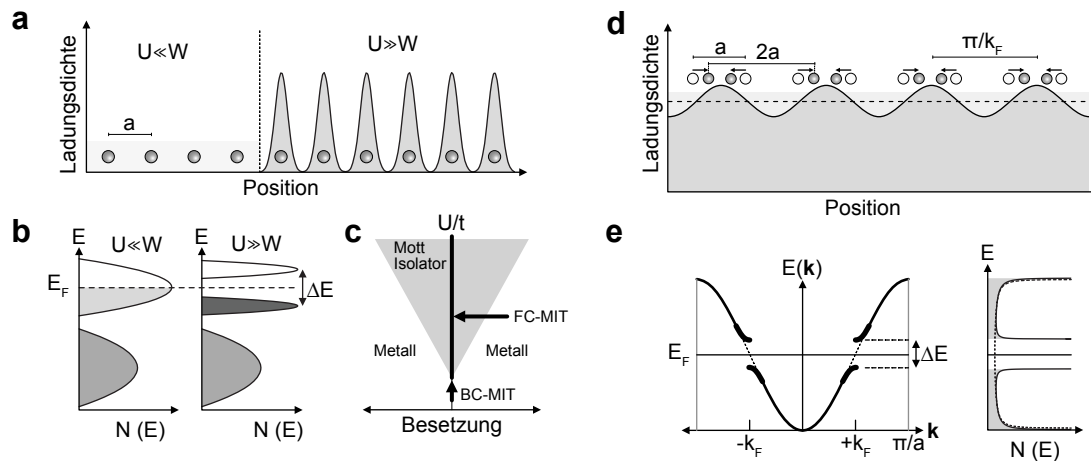


Abbildung 2.4: Metall-Isolator-Übergang einer eindimensionalen durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung (a-c) und Elektron-Kristallgitter-Wechselwirkung (d,e). (a) Illustration der metallischen und isolierenden Ladungsdichteverteilung im Mott-Hubbard-Modell bei schwacher (hell grau) und starker Wechselwirkung (dunkel grau) der Elektronen untereinander. (b) Elektronische Zustandsdichte $N(E)$ der metallischen und isolierenden Mott-Hubbard-Phase. (c) Metall-Isolator Phasendiagramm des Mott-Hubbard-Modells in der Wechselwirkungs- und Besetzungs-Ebene. (d) Schematische Darstellung der Leitungselektronendichte in metallischer (hell grau) und isolierender CDW-Phase (dunkel grau) auf Grund der Peierls-Instabilität. (e) Elektronische Banddispersion $E(k)$ und Zustandsdichte $N(E)$ oberhalb der Übergangstemperatur (gestrichelte Linie) und der CDW-Phase bei $T = 0$ K (durchgezogene Linie).

den dominierenden Streumechanismus im elektrischen Transport.

Metall-Isolator-Übergang

Zur Beschreibung der physikalischen Transporteigenschaften von Materialien wie NiO, bei denen eine Beschreibung gemäß Bändertheorie nicht adäquat ist, regte Mott ein Gedankenexperiment an, das die Voraussetzungen und den isolierenden Charakter einer einatomigen Kette beschreibt [54, 56]. Ausgehend von einer Kette wasserstoffähnlicher Atome mit variablem Atomabstand a zeigt sich im Tight-Binding-Modell ein halbgefülltes Valenzband und damit ein metallischer Grundzustand, dessen spektrale Breite maßgeblich durch den Atomabstand und Orbitalüberlapp der $1s$ -Elektronen bestimmt wird (siehe Abb.2.4). Mott zeigte nun auf, dass der orbitale Überlapp oberhalb eines kritischen Atomabstands zu gering wird und die vormals delokalisierten Elektronen an den Ionenrümpfen lokalisieren können. Für den Ladungstransport muss zusätzlich die Doppelbesetzung der Gitterplätze berücksichtigt werden. Teilen sich zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spinzustand das gleiche Potential, muss ein energetischer Beitrag geleistet werden, der durch die intraatomare Coulombabstoßung bestimmt ist und als Hubbard U bezeichnet wird. Im isolierenden Zustand wechselt nun ein Elektron den Gitterplatz und hinterlässt einen positiv geladenen Ionenrumpf, der mit dem Elektron wechselwirkt und auf Grund der Coulombanziehung ein gebundenes Elektronen-Loch-Paar bilden kann. Ab einer gewissen Elektronendichte n können die Coulombpotentiale abgeschirmt werden, weshalb es zu einer Unterdrückung von Elektronen-Loch-Paaren kommt.

Diese metallische Phase wird durch das Thomas-Fermi-Abschirmmodell beschrieben, bei der das Coulombpotential durch ein Yukawa-Potential mit der Abschirmlänge q ersetzt wird:

$$U(r) \propto -\frac{e^2}{r} e^{-qr}. \quad (2.1)$$

Mott nahm an, dass der Übergang aus der metallischen in die isolierende Phase eintritt, wenn die Abschirmung gerade groß genug wird, um ein Elektron einzufangen. Aus dieser Annahme ergibt sich das *Mott*-Kriterium, bei dem dieser Zustand erreicht wird:

$$n^{\frac{1}{3}} a_B \approx 0,25, \quad (2.2)$$

mit dem *Bohr*-Radius a_B .

In Abb. 2.4.a ist ein eindimensionales Metall mit delokalisierten Elektronen und bis zur Fermienergie E_F halb gefülltem Valenzband (s. Abb.2.4.b) schematisch dargestellt. Eine erste theoretische Beschreibung des Übergangs aus der metallischen Phase mit großer energetischer Bandbreite W im Vergleich zur Coulomb-Abstoßungsenergie U hin zur isolierenden Phase, bei der die Coulombabstoßung im System dominiert, gelang *John Hubbard*. Das *Hubbard*-Modell erweitert den Hamiltonoperator \mathcal{H} der Bändertheorie um einen Wechselwirkungsterm \mathcal{U} in zweiter Quantisierung [57–59]:

$$H_{Hubbard} = \mathcal{T} + \mathcal{U} = t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} \left(c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \right) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (2.3)$$

Hierbei sind i, j die Gitterpositionen, $\langle i, j \rangle$ ist die Summation über alle nächsten Nachbarn ohne Mehrfachzählung, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ist der Spinzustand, $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ ist der Besetzungszahloperator und t bezeichnet das Transferintegral zwischen zwei benachbarten Gitterplätzen. Der Operator $c_{i\sigma}^\dagger$ erzeugt einen Elektronenzustand mit Spin σ an der Gitterposition i , $c_{i\sigma}$ ist der zugehörige Vernichtungsoperator. Das *Hubbard*-Modell trennt den Hamiltonian in die Terme der kinetischen Energie \mathcal{T} sowie den Wechselwirkungsterm \mathcal{U} auf. Eine Gewichtung dieser Beiträge erfolgt anhand des Transferintegrals t zweier benachbarter Gitterplätze und bestimmt die Bandbreite $W \propto t$, sowie dem Coulomb-Wechselwirkungsterm U für Doppelbesetzungen.

Es ergeben sich die in Abb. 2.4.a-b gezeigten Grenzfälle des Modells. Im Grenzfall $U \ll W$ überwiegt der kinetisch Beitrag und das metallische System besteht vorwiegend aus delokalisierten Elektronen, die durch das *Tight-Binding*-Modell beschrieben werden können [60]. Hingegen dominiert im Fall $U \gg W$ die Coulombabstoßung, die zu einer Lokalisierung der Elektronen an den Gitterpositionen und isolierenden Transporteigenschaften führt. Dieser Metall-Isolator-Übergang wird in der Banddarstellung durch eine Aufspaltung des zuvor halb gefüllten Bandes in ein oberes unbesetztes und unteres voll besetztes Band beschrieben. Die Größe dieser energetischen Lücke bestimmt sich durch $\Delta E = U - 2t$.

In Abb. 2.4.c ist das Phasendiagramm des *Hubbard*-Modells für das Verhältnis U/t in Abhängigkeit der Besetzung gezeigt. Durch Variation der Besetzung (FC-MIT) oder Bandbreite (BC-MIT) existieren zwei mögliche Wege, um den Übergang zwischen

metallischer und isolierender Phase zu erzielen. Aus der Modelleinschränkung auf eindimensionale Systeme mit einem Elektron pro s-Orbital ergibt sich, dass Metall-Isolator-Übergänge in den entarteten stark korrelierten *d*-Elektronensystemen der ÜMDCs nur unzureichend beschrieben werden können, da hier oft mehrere teilweise oder vollständig besetzte Orbitale im Bereich der Fermienergie vorhanden sind [61].

Ladungsdichtewelle

Rudolf Peierls zeigte 1955, unter welchen Voraussetzungen sich in einer eindimensionalen Atomkette ein Metall-Isolator-Übergang hervorrufen lässt, der nicht auf Grund von Elektron-Elektron-Wechselwirkung, sondern durch die Wechselwirkung von Elektronen mit dem Kristallgitter und einer Gitterverzerrung entsteht [62]. In Abb. 2.4.d ist dieser als *Peierls-Instabilität* bezeichnete Vorgang schematisch gezeigt. Eine eindimensionale metallische Atomkette der Gitterkonstanten a mit halbgefülltem Leitungsband und Brillouinzonengrenzen bei π/a wird für Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts zunehmend instabiler gegenüber leichten periodischen Gitterverzerrungen (PLD⁷). Unterhalb der kritischen Temperatur T_{CDW} reicht bereits eine Auslenkung der Atome um δ aus der Ruhelage aus und es kommt zu einer Verdopplung der Gitterkonstanten ($2a = \pi/k_F$). Ein energetisch günstigerer Zustand kann durch Öffnen einer Bandlücke der Größe ΔE an der neuen Brillouinzonengrenze $\pm k_F$ im System erreicht werden (s. Abb. 2.4.e). Die periodische Gitterverzerrung führt zu einem periodischen Potential $u(x)$, dessen Amplitude u_0 maßgeblich das elektronische System beeinflusst:

$$u(x) = u_0 \sin(2k_F x) . \quad (2.4)$$

Liegt eine Kopplung der Elektronen mit dem Potential vor, bildet sich eine periodische Modulation der Ladung aus, die als CDW⁸ bezeichnet wird:

$$\rho(x) = \rho_0 (1 + \rho_1 \cos(2k_F x + \varphi)) . \quad (2.5)$$

Hierbei bezeichnet ρ_0 die Elektronendichte der metallischen, ungestörten Phase, ρ_1, φ und k_F sind die Amplitude, Phase und Wellenvektor der Ladungsmodulation in der CDW-Phase relativ zum Rumpfgitter. Je nach Periodizität der CDW mit der ungestörten Gitterkonstanten a ergibt sich ein kommensurabler bzw. inkommensurabler Quotient. Entsprechend werden die Phasen als ICDW und CCDW klassifiziert. *Peierls* zeigte, dass die CDW-Phase nur tiefemperaturstabil ist, da die Elektronen für höhere Temperaturen die Energielücke von ΔE auf Grund ihrer zusätzlichen thermischen Energie überwinden können.

Neben dem hier gezeigten Ansatz einer periodischen Gitterverzerrung, die eine Ladungsdichtewelle hervorrufen kann, ist auch der umgekehrte Ansatz möglich. Eine periodische Dichtemodulation der Elektronen schirmt zunächst das ionische Potential ab und führt zu einer neuen Gleichgewichtsposition der Atomrümpfe. Der Hamiltonian des Systems kann entweder über ein erweitertes Hubbard-Modell beschrieben werden, wobei die Phononen nicht berücksichtigt werden, oder anhand

⁷*Periodic lattice distortion*: Periodische Gitterverzerrung.

⁸*Charge density wave*: Ladungsdichtewelle.

des Fröhlich-Modells, das wiederum die Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt [63].

In der Natur existieren bekannte niedrigdimensionale CDW-Systeme, wie z.B. die quasi-1D-CDW-Systeme HfTe_3 [64] oder NbSe_3 [65], die sich durch eine ausgeprägte *Peierls*-Instabilität auszeichnen und als nadelartige Kristalle wachsen. Neben den erwähnten Übergangsmetalltrichalkogeniden HfTe_3 und NbSe_3 existieren Ladungsdichtewellen in einer Vielzahl weiterer Materialklassen, wie etwa den quasi-2D-Systemen TaS_2 und TaSe_2 aus der Klasse der ÜMDCs. Zweifelsohne besticht TaS_2 im Vergleich zu konkurrierenden CDW-Systemen durch den ausgeprägten *Mott*-Metall-Isolator-Übergang und zusätzliche Ladungsdichtewellenphasen. Die Volumen-Leitfähigkeitsänderung über mindestens eine Größenordnung ($T = 300\text{--}100\text{ K}$) ermöglicht den Einsatz von TaS_2 als Thermoschalter. Das besondere hierbei ist, dass dieser Schalter nicht nur über Änderung der Materialtemperatur gesteuert werden kann, sondern auch externe Einflüsse (Druck, Dotierung, Photonpuls, Elektronenpuls) einen Übergang zwischen isolierender und leitender Phase ermöglichen [66–69].

Der Nachweis einer Ladungsdichtewelle in Systemen wie TaS_2 oder TaSe_2 erfolgt oft anhand spektroskopischer Signaturen im Valenzband, da hier das Öffnen bzw. Schließen einer Bandlücke beobachtet werden kann. Die Erforschung der treibenden Kräfte in den Materialien ist weitaus komplexer, da oft mehrere Ordnungsparameter die Entstehung einer CDW begünstigen können, jedoch experimentell nicht immer gleichzeitig mit der jeweiligen Methode zugänglich sind. Insofern ist offensichtlich, dass diese Materialien im Rahmen interdisziplinärer Forschung und Entwicklung mit einer Vielzahl an Methoden näher untersucht werden.

2.2 Tantaldiselenid

Die Koexistenz zweier Ordnungsparameter in TaS_2 führt zu einem komplexen Phasendiagramm und ist das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen Elektronen mit Phononen (*Peierls*-Instabilität) und einem *Mott-Hubbard*-Übergang. Die Komplexität des Phasendiagramms bietet hier große Vorteile, da bereits durch Änderung der Probenumgebung (z.B. Temperatur) unterschiedliche Wechselwirkungssysteme untersucht werden können, ohne dass eine weitere Materialverbindung hergestellt werden muss. Mit $1T\text{-TaSe}_2$ existiert eine zu $1T\text{-TaS}_2$ isostrukturelle und isoelektronische Verbindung, die sich durch ein vereinfachtes Phasendiagramm auszeichnet [51, 70] und häufig für Vergleichsstudien herangezogen wird [71–74].

Unterhalb von 475 K liegt das Material in $1T$ -Symmetrie vor und eine kommensurable CDW-Phase kann beobachtet werden. Wird die Temperatur weiter reduziert, wird im Gegensatz zu TaS_2 in Leitfähigkeitsmessungen kein zusätzlicher Metall-Isolator-Übergang bei 170–200 K beobachtet (s. Abb. 2.1.b). Neuste Studien von L. Perfetti *et al.* [75] und S. Colonna *et al.* [76] zeigen jedoch eine bisher unvermutete Phase, die in volumensensitiven Messmethoden nicht aufgetreten ist. In der elektronischen Struktur zeigt sich ein Metall-Isolator-Übergang. Dieser ist von besonderem technologischem Interesse, da mit den heutigen Fertigungsmethoden auch elektronische Bauelemente auf Basis weniger Monolagen entwickelt werden

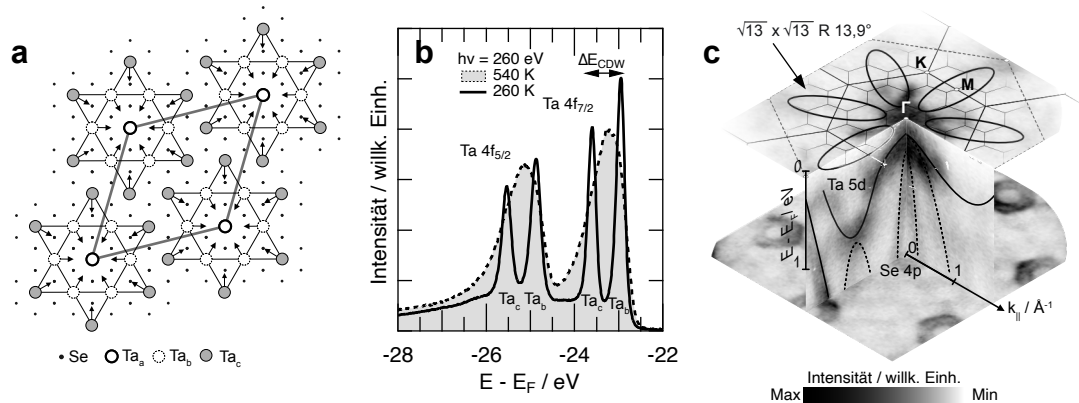


Abbildung 2.5: Auswirkung der CDW in 1T-TaSe₂ auf die atomaren und elektronischen Eigenschaften. (a) In der kommensurablen CDW-Phase unterhalb von 475 K bilden sich eine Davidstern-Struktur aus Tantalatomen (Ta_c, Ta_b) um ein zentrales Tantalatom (Ta_a) aus, deren Einheitszelle um $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ im Verhältnis zur ungestörten Einheitszelle vergrößert ist. (b) Durch Ladungstransfer zum zentralen Ta_a-Atom liegen die Ta_{b,c}-Atome in unterschiedlichen Ladungszuständen vor. Die Ta 4f Photoemissionslinien spalten sich zusätzlich in zwei Unterzustände auf, die den Positionen c und b zugeordnet werden können. In der Normalphase ($T > 475$ K) verschwindet die CDW und die zusätzliche Aufspaltung der Rumpfniveaus. (c) Visualisierung der Valenz-Bandstruktur bei $T = 30$ K und Anregung mit Photonen der Energie $h\nu = 309$ eV. Der Bandverlauf der Ta 5d- und Se 4p-Bänder ist schematisch eingezeichnet.

können. Hierdurch können auch solche Materialien verwendet werden, die nur bei geringen Schichtdicken einen Metall-Isolator-Übergang zeigen [35]. Gegenstand aktueller Forschung ist jedoch die Beantwortung der Frage, über wie viele Monolagen hinweg dieser Zustand erhalten wird [66, 75–78]. Im Folgenden wird daher ein kurzer Überblick über die geometrische und elektronische Struktur von 1T-TaSe₂ gegeben.

Im Rahmen einer chemischen Gastransportreaktion (vgl. Abb.2.1.a) kristallisiert 1T-TaSe₂ als d^1 -ÜMDC in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ mit den Gitterparametern $a_0 = b_0 = 3,36$ Å und $c_0 = 5,90$ Å. Die sich einstellende Topologie der Fermiflächen und mögliche spektroskopische Fingerabdrücke der CDW sind in Abb.2.5 dargestellt. In der kommensurablen CDW-Phase bildet sich ein Cluster ähnlich eines Davidsterns aus 13 Tantalatomen in der Ebene der Sandwichlage aus. Deren Einheitszelle ist um $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ vergrößert und um $13,9^\circ$ zur ursprünglichen Einheitszelle rotiert. Im Zentrum eines jeden Davidstern-Clusters befindet sich ein Ta_a-Atom, das von zwei Ringen aus sechs Atomen der Sorte Ta_b bzw. Ta_c umgeben ist. Der Vergleich zur Normalphase ($T > 475$ K) zeigt, dass die Ta_{b,c}-Atome in der CDW-Phase aus ihrer Ursprungslage hin zum zentralen Ta_a-Atom verschoben sind und eine Gitterverzerrung von $\approx 7\% \cdot a$ in der Sandwich-Lage hervorgerufen wird. Die damit verbundene Modulation der Leitungselektronendichte führt zu einem Elektronentransfer vom äußeren Ring hin zum Zentrum, bei der sich eine CDW-Amplitude von bis zu $0,5 e^- / \text{Ta-Atom}$ einstellt [72, 79].

In Abb. 2.5.b sind die Ta 4f-Rumpfniveaus der Normalphase und CCDW-Phase gezeigt. Durch die Modulation der Leitungselektronendichte in der Umgebung der

Tantalatome spalten sich die Ta 4*f*-Rumpfniveaus zusätzlich zur Spin-Bahn-Aufspaltung auf. Neben den Ta 4*f*_{5/2}- und Ta 4*f*_{7/2}-Rumpfniveaus erfolgt eine energetische Aufspaltung auf Grund der unterschiedlichen Ladungszustände der Ta_b- und Ta_c-Atome. Der Ladungsunterschied zwischen den Ta_a- und Ta_b-Atomen ist sehr gering und kann üblicherweise nicht durch Photoelektronenspektroskopie der Rumpfniveaus aufgelöst werden. Da die zusätzliche Ta 4*f*-Aufspaltung direkt mit der CDW verknüpft ist, wird u.a. die energetische Separation ΔE_{CDW} als Ordnungsparameter der CDW-Amplitude genutzt. Darüber hinaus lassen sich aber auch Eigenschaften wie Metallizität, Probenqualität und Leitungseigenschaften aus den Rumpfniveaus extrahieren [80–82].

Die zugehörige elektronische Struktur im Bereich der Fermienergie ist in Abb. 2.5.c am Beispiel einer winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie-Messung der kommensurablen CDW-Phase gezeigt. Dominiert wird das Valenzband durch ein von Γ ausgehend flach verlaufendes Ta 5*d*-Band und stark dispersives Se 4*p*-Band, das ein Bandminimum am Hochsymmetriepunkt M aufweist und den energetisch tiefsten Punkt der Elektronentasche bestimmt. In der Äquienergiefläche für $E \approx -1,25$ eV zeigt sich der Einfluss durch die $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ Überstruktur, die in den reziproken Impulsraum transformiert, eine $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ kleinere Überstruktur in Form eines Wabenmusters hervorruft.

Im Gegensatz zu 1*T*-TaS₂, das einen ausgeprägten CDW-induzierten Metall-Isolator-Übergang aufweist, zeigen elektrische Transportmessungen der verwendeten 1*T*-TaSe₂ Kristalle im Bereich von $T = 4 - 300$ K durchweg metallischen Charakter und damit keine Anzeichen eines Metall-Isolator-Übergangs. Perfetti *et al.* führten temperaturabhängige Messungen des Valenzbands mittels ARPES⁹ durch, die nahelegten, dass solch ein Übergang an der Oberfläche bei gleichzeitigem metallischen Charakter des Volumens möglich ist [75]. Eine exemplarische ARPES-Messung entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Hochsymmetrierichtung ist in Abbildung 2.6.a für 30 K und 300 K Proben temperatur gezeigt. Für Temperaturen unterhalb von 260–290 K öffnet sich im Bereich der Fermienergie eine Energielücke, bei gleichzeitiger Reduzierung der Bandbreite des Ta 5*d*-Bandes und Verringerung der Zustandsdichte, wie es im Mott-Hubbard-Modell beschrieben wird (vgl. Abb. 2.4.a-c). Die Temperaturabhängigkeit der ARPES-Intensität im Bereich $E = \{0; -0,2$ eV} während des Kühlens ist in Abb. 2.6.b dargestellt und legt eine Übergangstemperatur von $T \approx 260 \pm 5$ K in die isolierende Phase nahe. Dieser zeigt sich nur mit oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden. C. Sohrt konnte durch Photoelektronenspektroskopie der Ta 4*f*-Rumpfniveaus zeigen, dass die isolierende Phase auch Einfluss auf die CDW-induzierte Aufspaltung der Ta 4*f*_{5/2}- und Ta 4*f*_{7/2}-Rumpfniveaus hat. Für eine Photonenenergie von 6000 eV (hohe Volumenssensitivität) zeigte sich eine geringere energetische Aufspaltung und stärkere Linienasymmetrie als bei niedrigeren Photonenenergien und hoher Oberflächensensitivität. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Mott-Phase von 1*T*-TaSe₂ an der Oberfläche und dem Übergang in die Volumenphase, anhand dessen die genaue Lagenanzahl mit isolierendem Charakter bestimmt werden kann.

⁹ *Angle-resolved photoelectron spectroscopy*: Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie.

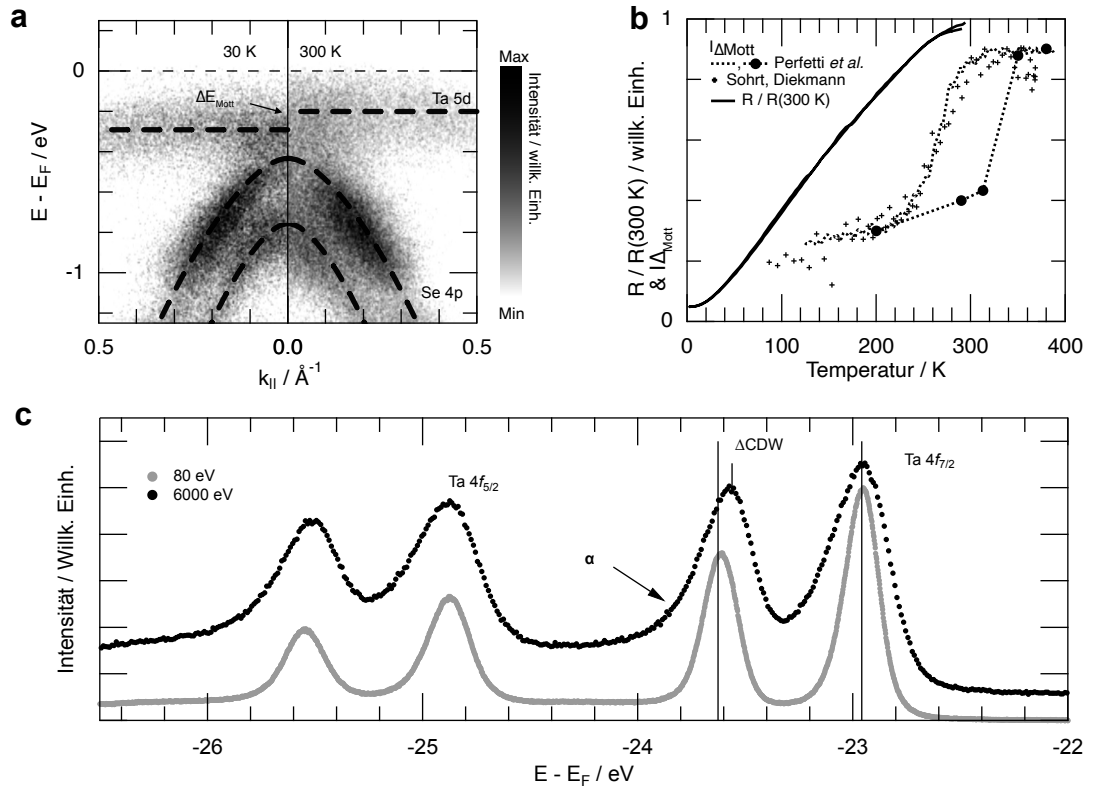


Abbildung 2.6: Volumen- und oberflächensensitive Messmethoden im Vergleich für Untersuchungen an $1T$ -TaSe₂ Kristallen: (a) Im ARPES-Bild der Valenzzustände entlang der ΓK -Hochsymmetrierichtung mit $h\nu = 21,22$ eV zeigt sich ein Metall-Isolatorübergang durch eine energetische Verschiebung der Ta $5d$ -Zustände um ΔE_{Mott} . (b) Normierter elektrischer Widerstand und Intensitätsverlauf im Energieintervall von $E = \{0; -0,2$ eV} in Abhängigkeit der Temperatur. Daten entnommen aus [75]. (c) Spektrale Signaturveränderungen der Ta $4f$ -Rumpfniveaus durch den tiefenabhängigen Metall-Isolator-Übergangs. Nach C. Sohr [83].

2.3 Tantaliditellurid

In der Materialklasse der auf Tantal basierenden ÜMDCs (TaM₂ mit M = S, Se, Te) existiert neben den sehr vergleichbaren Systemen TaS₂ und TaSe₂ noch TaTe₂, das sich in den strukturellen und elektronischen Eigenschaften abgrenzt. So zeigen alle auf Tantal bzw. Niob basierenden ÜMDC supraleitende Phasen. Eine Ausnahme stellt TaTe₂ dar. Durch seine monokline $1T'$ -Kristallstruktur bei Raumtemperatur besitzt es bei allen Temperaturen halbmetallische Eigenschaften [84, 85]. Im Gegensatz zu den Chalkogenen Schwefel und Selen zeichnet sich Tellur durch eine geringere Elektronegativität und der Präferenz für Ladungstransfer, Metall-Metall-Bindungen und starker Wechselwirkung zwischen den Lagen aus [86, 87].

Deutlich wird diese Eigenschaft durch Substitution in TaSe₂ von Selen durch Tellur im System TaSe_{2-x}Te_x. Schon für geringe Mengen Tellur ($x = 0,02$) zeigt sich eine Transformation aus der $2H$ -Symmetrie zum $3R$ -Polytyp. In dieser Phase liegt eine Koexistenz zwischen CDW und Supraleitung im Bereich von $x = 0,1 \leq x \leq 0,35$ vor

[88]. Bei einer maximalen Dotierung von $x = 0,35$ zeigt sich die höchste gemessene Sprungtemperatur von $T_c = 2,4$ K im $\text{TaSe}_{2-x}\text{Te}_x$ System und liegt damit deutlich über der Sprungtemperatur von reinem $2H$ - TaSe_2 ($T_c = 0,14$ K) [73, 89]. Für höhere Substitutionen ($x = 0,8 \leq x \leq 1,3$) stellt sich die $1T$ -Kristallstruktur ein und eine supraleitende Phase im Bereich von $T_c = 0,5$ – $0,7$ K zeigt sich zusätzlich zu einer inkommensurablen CDW bis 330 K. Nähert sich die Substitution TaTe_2 an, kristallisiert das System in der monoklinen metallischen Phase [88, 90, 91].

Ditelluride in Kombination mit Übergangsmetallen kristallisieren vorwiegend verzerrt oktaedrisch koordiniert aus. Es stellt sich bei Raumtemperatur ein verzerrter $1T'$ -Polytyp ein und das Übergangsmetall koordiniert nahezu oktaedrisch am Chalkogen. Durchgeführte Dichtefunktional-Rechnungen von Lemoigno *et al.* [92] und Bensch *et al.* [93] zeigen auf, weshalb bisher nur theoretische Modelle eines hypothetischen $1T$ - TaTe_2 Kristalls existieren. Ausgangspunkt dieser Rechnungen ist die geometrische Struktur von TaS_2 , bei der durch Substitution von Schwefel durch Tellur eine instabile Phase mit antibindenden Zuständen entsteht und ein erhöhter Ladungsübertrag von Tellur-Atomen an Tantal-Atome beobachtet wird [86, 92, 93]. Dies legt dar, dass die bisherigen Misserfolge bei der Züchtung von $1T$ - TaTe_2 Kristallen keine Folge einer unpassenden Wahl der Zuchtparameter sind. Mögliche Ansätze zur externen Stimulation von TaTe_2 in die bislang als hypotetisch angesehene $1T$ -Phase zeigten Yoshida *et al.* durch eine systematische Studie, bei der die CDW-Phase von $1T$ - TaS_2 durch die Variation der Schichtdicke im Bereich von Monolagen manipuliert werden konnte [94]. Ähnlich der Monolagen-Synthese von Graphene und MoS_2 auf einem geeigneten Trägermaterial (SiO_2 , SiC oder Graphene auf SiC) ist ein Zuchtansatz von $1T$ - TaTe_2 auf Basis von Molekularstrahlepitaxie denkbar [5, 95]. Erste Ergebnisse von Hwang *et al.* zeigen erstmalig ein erfolgreiches Wachstum von bis zu acht Monolagen [96].

Im Rahmen einer chemischen Gastransportreaktion kristallisiert TaTe_2 mit einer d^1 -Konfiguration in der in Abb. 2.7.(a,b) präsentierten monoklinen Kristallstruktur aus. Es stellt sich die $C2/m$ Raumgruppe mit den Gitterparametern $a = 14,784$ Å, $b = 3,6345$ Å, $c = 9,345$ Å und $\vartheta = 110,926^\circ$ ein [97]. Diese ist geprägt durch eine streifenförmige Anordnung innerhalb der Sandwichlage entlang der b -Achse, welche aus Doppel-Zickzack Ketten von leicht verzerrten TaTe_6 -Oktaedern und Ta-Trimeren mit einer 3×1 Überstruktur aufgebaut sind. Innerhalb dieser Kette liegen Ta-Atome ähnlicher Valenz vor, bei der das Kettenzentrum durch Ta_1 -Atome und das Kettenäußere durch Ta_2 -Atome definiert wird. Die sich hieraus bestimmte Volumen-BZ ist im Vergleich zur gezeigten $1T$ -BZ deutlich komplexer und wurde anhand der von Sörgel *et al.* bestimmten Gitterpositionen berechnet [97, 98]. Das Ergebnis dieser Rechnung ist als dreidimensionales Volumenmodell im Vergleich zur $1T$ -BZ in Abb. 2.7.c gezeigt. Unterhalb einer Temperatur von 174 K durchläuft das System einen Phasenübergang unter Ausbildung einer periodischen Gitterverzerrung. Messungen der Gitterparameter von Sörgel *et al.* [50] zeigen, dass es während des Phasenübergangs zu einer Vergrößerung des Gitterparameters a um $\Delta a/a = 0,25\%$ kommt. Gleichzeitig verringert sich der monokline Winkel ϑ um $0,27\%$ und die c -Achse nimmt um $\Delta c/c = 0,5\%$ ab. Signifikanter für das System ist die Änderung des Gitterparameters b um $\Delta b/b = 0,3\%$. Diese bewirkt

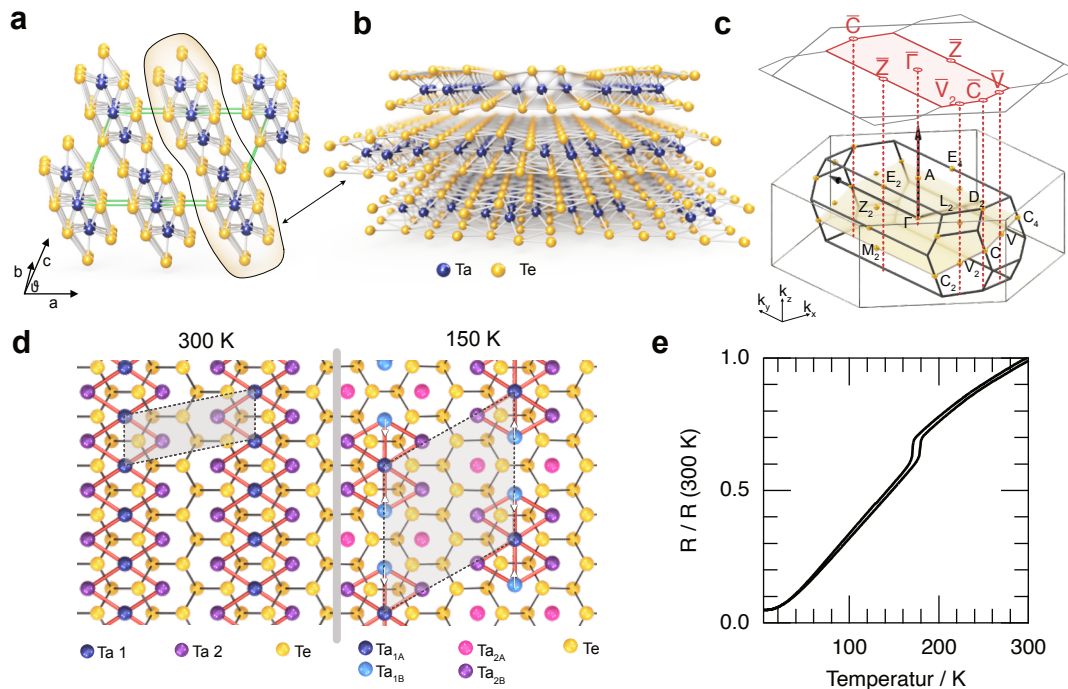


Abbildung 2.7: Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften des ÜMDCs $1T'$ - TaTe_2 . (a,b) Monokline $1T'$ -Einheitszelle (grün) der Hochtemperatur-Phase oberhalb von 170 K. Tantal- und Tellur-Atome sind blau und gelb dargestellt. Im Gegensatz zur $1T$ -Einheitszelle liegen die c -Achse und Probennormale nicht parallel zueinander. (c) Reziproke Volumen- und Oberflächenprojizierte-Brillouinzone mit den zugehörigen Hochsymmetriepunkten. Zum Vergleich ist die $1T$ -Brillouinzone eingezeichnet. Die Spiegelebene ist gelb dargestellt. (d) Schematische Darstellung der strukturellen Veränderungen während des Übergangs aus der Hochtemperatur- in die Tieftemperatur-Phase. Es bildet sich eine 3×1 bzw. 3×3 Überstruktur aus. (e) Normierter elektrischer Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur. Der strukturelle Phasenübergang zeigte sich in Form einer Widerstandsänderung mit Hysterese bei ca. 170 K.

in der Tieftemperaturphase einen Übergang zwischen der 3×1 -Überstruktur in die 3×3 -Überstruktur. Zur besseren Vergleichbarkeit wird der Gitterparameter b in der Tieftemperaturphase renormiert und erscheint in Beugungsexperimenten daher rund dreimal so groß. Es leitet sich hieraus eine Elementarzelle mit den Gitterparametern $a = 14,792 \text{ \AA}$, $b = 10,8829 \text{ \AA}$, $c = 9,3005 \text{ \AA}$, $\theta = 110,693^\circ$ ab [97]. Wie aus Abb. 2.7.d deutlich wird, nehmen in der Tieftemperaturphase die $\text{Ta}_{1,2}$ -Atome im Rahmen der zusätzlichen Clusterung zwei zusätzliche Gitterpositionen ein, wobei vorwiegend innerhalb einer Zickzack-Kette entlang der b -Achse ein Cluster aus drei Ta_1 -Atomen entsteht. Dieser als Schmetterling bezeichnete Cluster besteht aus vier Ta_{2B} -, zwei Ta_{1B} - und dem zentralen Ta_{1A} -Atom. Die größte Veränderung ist im Bereich der Bindung zwischen Ta_{1A} und Ta_{1B} zu finden. Es kommt dort zu einer verhältnismäßig großen Veränderung der Bindungslänge (Ta_{1A} - Ta_{1B}) um bis zu $\approx 8,0\%$. Dies ist vergleichbar mit den Systemen TaS_2 ($\approx 7,0\%$, [72]) bzw. VTe_2 ($\approx 9,1\%$, [99]).

Die Raum- und Tieftemperaturphasen in TaTe_2 wurden im Vergleich zu den

CDW-Phasen in TaS₂ nur unzureichend systematisch untersucht. Der Schwerpunkt wurde hierbei mit volumensensitiven Messmethoden (z.B. Röntgendiffraktion) insbesondere auf strukturelle Veränderungen gelegt. Sörgel *et al.* zeigen anhand von Röntgenbeugungsexperimenten, dass der Grundzustand von TaTe₂ durch die 3×3 rekonstruierte Struktur bestimmt wird. Neuere Messungen von Feng *et al.* mittels STM¹⁰ und STS¹¹ stellen diese These jedoch in Frage und zeigen das Zusammenspiel und den Wettbewerb zwischen der Gitterverzerrung und einer davon entkoppelten Ladungsmodulation in TaTe₂ auf [100, 101]. Für ein vollständigeres Bild des Systems sind neben strukturellen Informationen aus STM- und STS-Experimenten auch Informationen über die elektronische Struktur notwendig. Erste Messungen von Gao *et al.* zur Struktur der Phononen-Moden mittels Raman-Spektroskopie [102] legen einen Tieftemperatur-Grundzustand nahe, der aus dem Zusammenspiel von Ta-Dimeren und Ta-Trimeren bestimmt wird.

Für ein tiefergehendes Verständnis des elektronischen (Grund-)Zustands von TaTe₂ ist eine Untersuchung der elektronischen Bandstruktur notwendig. Gegenstand dieser Arbeit ist daher eine systematische Studie zur Temperaturabhängigkeit und der Auswirkungen des Phasenübergangs auf die elektronische Struktur in TaTe₂ mit Hilfe von oberflächensensitiver Photoelektronenspektroskopie.

Die einzigartige Zickzack-Struktur in TaTe₂ resultiert aus der Te-Te-Interlagenkopplung und es ist zu vermuten, dass beim Übergang zur TaTe₂-Monolage diese nahezu verschwindet. Insofern wird für zukünftige technologische Anwendungen solcher Monolagen-Bauelemente eine effiziente Synthesemethode benötigt werden. Ein möglicher Weg kann hierbei das lagenweise Abtragen unter Einwirkung einer Niedertemperatur-Plasmaentladung auf einen Volumenkristall bis hin zur Monolage sein.

2.4 Niedertemperaturplasmen

Wechselwirkung eines energetisch angeregten, teilweise ionisierten Gases (Plasma) mit Festkörperoberflächen ist eines der ältesten Probleme der Plasmaphysik und ermöglicht faszinierende, einzigartige technologische Anwendungen zur Oberflächenmodifikation und Behandlung. Hierfür ist jedoch ein mikrospektroskopisches Bild der Wechselwirkungsprozesse im Bereich der Grenzfläche notwendig. Dies leitet sich schon eindrucksvoll aus der technischen Realisierung ab, bei der nicht-thermische Plasmazustände im Niederdruckbereich ($p = 0,01 - 1$ mbar) vorwiegend in metallischen Entladungsgefäßen realisiert werden und die Wechselwirkungen zwischen Plasma und geerdeten Teilen der Entladungsgeometrie seit der bahnbrechenden Arbeit von Langmuir [103] ein stetig wachsendes Forschungsfeld darstellt. Energetische Plasmateilchen treffen auf eine Festkörperoberfläche, können Bestandteile erosiv herauschlagen (*engl.* sputtern) und schlussendlich auch wieder in das Plasma eindringen. Es zeigt sich, dass eine Plasmaentladung weit vielfältiger als eine reine Elektronen- oder Ionenquelle ist und auch das Eindringen von Plasmateilchen in den Festkörper mit Reemission, die Adsorption und Desorption von Atomen

¹⁰ *Scanning tunneling microscopy*: Rastertunnelmikroskopie.

¹¹ *Scanning tunneling spectroscopy*: Rastertunnelspektroskopie.

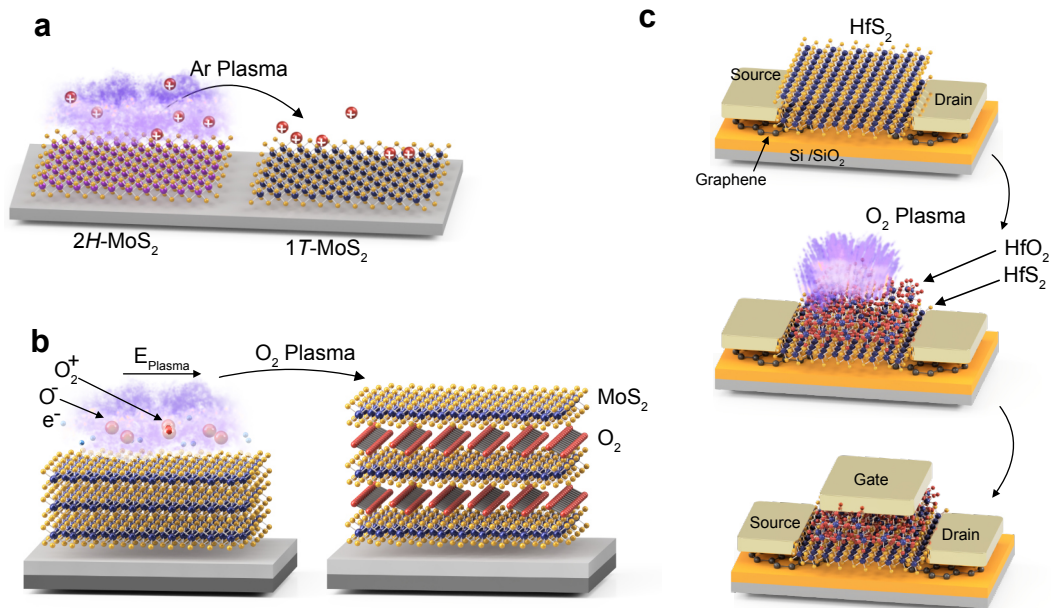


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Einwirkung von Plasmen auf ÜMDCs zur Funktionalisierung. (a) Struktureller Phasenübergang von MoS₂ aus der 2H- in die 1T-Struktur bei Behandlung mit Ar-Plasma. Nach Wei *et al.* [104]. (b) Plasma-induzierte Sauerstoff-Interkalation in MoS₂ mit Ausbildung einer molekularen Sauerstoffschicht zur effektiven Entkopplung von MoS₂-Lagen und Ausbildung einer MoS₂[O₂]_x-Überstruktur. Nach Zhang *et al.* [105]. (c) Prozessablauf in der Produktion einer memristiven HfS₂/HfO₂-Hybridstruktur (Top-Gate Feldeffekttransistor) mit Hilfe eines O₂-Plasmas. Nach Lai *et al.* [106].

und Molekülen, Bildung und Modifikation ultradünner Filme, Erzeugung atomarer Defektstellen, Rekombination geladener Atome unter Aussendung von Photonen, mögliche Prozesse sind. Die experimentelle Erfassung dieser Wechselwirkungen ist häufig schwierig und es existieren nur wenige direkte Diagnostiken, die keine Störung des Plasmas selbst hervorrufen.

Plasma-induzierte Oberflächenmodifikation von ÜMDCs

Plasmen werden seit dem Aufbau der Halbleiterindustrie als ausgereifte Behandlungstechnologie eingesetzt, die großtechnisch für gezielten Materialabtrag, Materialabscheidung, Reinigung und Dotierung in Herstellungsprozessen von Silizium-basierten Halbleiterbauelementen Verwendung finden. Zunehmend wird diese Technologie mit Fokus auf zweidimensionale anorganische Halbleiter (MoS₂, WSe₂, HfS₂) eingesetzt, um die Stabilität, die Ladungsträgermobilität und das Schaltverhalten in ÜMDCs-Bauteilen zu verbessern [33, 104, 107, 108]. Die grundlegenden Anwendungsszenarien werden, basierend auf den Ausführungen von Nan *et al.*, exemplarisch für drei herausstechende Oberflächenmodifikationen vorgestellt [32]. Hiermit soll ein kurzer Überblick über neuartige Anwendungsfelder von Niedertemperaturplasmen

an ÜMDC-Systemen gegeben werden, da halbleitende ÜMDCs eine mögliche Materialklasse zur weitergehenden Schaltkreis-Miniaturisierung bieten [2].

Die Wechselwirkung von Ionen, Elektronen, Photonen und thermisch angeregten Neutralgasatomen führt zu sechs wichtigen Anwendungsszenarien: Lagenweises Ausdünnen durch Ätzen, n- bzw. p-Dotierung, strukturelle Änderungen (z.B. $2H$ zu $1T$), Schließen von Leerstellen, Bildung von Heterostrukturen und selbstlimitierendes Lagenwachstum. In Abb. 2.8 sind drei ausgewählte strukturelle Modifikationen schematisch dargestellt. Wird ein halbleitender $2H$ - MoS_2 Film (s. Abb. 2.8.a) in Kontakt mit einem Niedertemperaturplasma (z.B. Ar) gebracht, bei der die kinetischen Energien der auftreffenden Teilchen gerade für eine leichte Verschiebung der oberen Atome ausreicht, kann ein struktureller Übergang in die metallische $1T$ -Phase erfolgen [104]. Wei *et al.* zeigen, dass der Plasma-induzierte Halbleiter-Metall-Übergang nanostrukturiert angewandt zur Verbesserung der Kontakteigenschaften von MoS_2 -Bauteilen führt. Ähnliche Plasma-induzierte Übergänge können bei Monolagen von Ditelluriden wie MoTe_2 beobachtet werden, bei der durch Behandlung mit H-Plasmen ein Übergang zwischen der $2H$ - und $1T'$ -Phase erzielt werden kann.

Ähnlich der Interkalation von Alkali-Metallen in die vdW-Lücke von ÜMDCs, kann Plasma-induziert die Interkalation von Sauerstoffmolekülen erfolgen. Das elektrische Feld parallel zur Oberfläche einer induktiv gekoppelten Plasmaentladung führt die Sauerstoffionen bei niedrigen Entladungsleistungen ($p = 5\text{--}30\text{ W}$) und geringen Ionendichten in die vdW-Lücke, wo sich eine zusätzlich Sauerstofflage bildet. Exemplarisch durch Zhang *et al.* [105] am Modellsystem MoS_2 demonstriert können die MoS_2 Sandwich-Lagen strukturell durch die Sauerstofflage elektronisch entkoppelt werden. Der Interlagenabstand vergrößert sich von 0,6 nm auf 0,9 nm und eine deutlich stärkere Photolumineszenz wird erreicht.

Von großer Relevanz für die Schaltgeschwindigkeit in integrierten Schaltungen ist die Grenzfläche zwischen Steuerkanal (engl. *Gate*) und Trägermaterial. Parasitäre Einflüsse der Grenzflächen können jedoch in neuartigen ÜMDC-basierten Transistoren vermieden werden. In Abb. 2.8.c wird am Beispiel einer $\text{HfS}_2/\text{HfO}_2$ -Heterostruktur der Prozessablauf aufgezeigt. Das *Gate*-Dielektrikum wird durch Behandlung von HfS_2 mittels eines O-Plasmas direkt auf der Oberfläche der Source-Drain-Leitung erzeugt, bevor anschließend die Kontaktelektrode aufgebracht wird und im Idealfall nur wenige Sandwichlagen Stärke aufweist. In Experimenten von Lai *et al.* konnte die kapazitive Ankopplung einer $\text{HfS}_2/\text{HfO}_2$ -Heterostruktur um zwei Größenordnungen reduziert werden und ein Hystereseverhalten der Gate-Spannung beobachtet werden. Die genaue Kontrolle der Grenzfläche im Rahmen der Plasmabehandlung ermöglicht hiermit den Einsatz als memristives Bauteil [32, 106, 108].

Die Plasma-Festkörper-Grenzfläche

Wie in Abb. 2.9 dargestellt wird, ist die elektronische Antwort eines Plasmas im Kontakt mit einer Festkörperoberfläche die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, bei der sich plasmaseitig ein positives Potential und festkörperseitig ein negatives Potential ausbildet. Dies ruft eine gegenseitige Wechselwirkung hervor, bei

welcher der Ladungsfluss vom Plasma auf die Oberfläche die elektronische, chemische und strukturelle Eigenschaft verändern kann und umgekehrt die Festkörperoberfläche durch Sekundärelektronenemission oder Aufladungseffekte die Entladung bestimmt. Es stellen sich im klassischen Bild vier Bereiche innerhalb der Entladung ein: Plasmavolumen, Plasma-Randschicht, Festkörperoberfläche, Festkörpervolumen. Die gesamtheitliche Berücksichtigung aller Systemparameter, bestehend aus Plasma, Festkörper und Grenzfläche, wird zunehmend auch als solche in theoretischen Rechnungen modelliert [109, 110]. Das Volumenplasma ist seit den ersten Arbeiten von Langmuir *et al.* [103] im Gegensatz zur Grenzfläche gut verstanden. Standardisierte Langmuir-Diagnostiken konnten zur routinemäßigen Entladungsdiagnostik entwickelt werden und erfassen vorwiegend die elektrischen Eigenschaften im Bereich des Plasmavolumens. Es existieren daher nur wenige experimentelle *in operando* Diagnostiken, die einen Zugriff auf die Grenzfläche und die Ionenverteilung und Dichte im Bereich der Randschicht bieten. In Niedertemperaturplasmen können bei entsprechenden Geometrien der Entladung durchaus hohe kinetische Energien erzielt werden, durch die eine signifikante Implantierung durch mehrere Atomlagen tief im Festkörper erzielt und eine starke Veränderung der Kristallstruktur hervorgerufen werden kann. Neben der elektrischen Doppelschicht sollte eine zukunftsweisende *in operando* Diagnostik auch die chemischen Reaktionen (Adsorption von Plasmabestandteilen), Oberflächendiffusion und Desorption durch ionische Stöße an der Oberfläche erfassen können, um beispielsweise die Implantierung und das Sputtern im Festkörper oder die Quantifizierung ionischer Sputterteilchendichten im Bereich der Randschicht zu beschreiben. Hierbei wird schnell ersichtlich, dass für chemisch sensitive Diagnostiken die häufig anzutreffenden Langmuir-Sonden nicht genügen. Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Experimentierstation, die mit den Methoden der modernen Oberflächenphysik einen möglichst direkten, spektroskopischen *in operando* Zugang zur Grenzfläche bieten soll.

Die grundlegenden Mechanismen zur Beschreibung, Klassifizierung und technischen Realisierung von Plasmen in Laborumgebungen werden im Folgenden zunächst allgemein eingeführt. Nachfolgend wird exemplarisch für das Modellsystem der ÜMDCs gezeigt, welche elektronischen und strukturellen Änderungen bei der Wechselwirkung mit Plasmateilchen hervortreten können und wie diese für neuartige elektronische Bauteile genutzt werden können.

Plasmabedingungen

Zur technischen Erzeugung eines Niedertemperaturplasmas, bei der nur ein geringer Übertrag von Wärmemengen an die Umgebung stattfindet, wird in Laborumgebungen ein kontinuierlicher externer Energieeintrag benötigt. Weit verbreitet ist die Einkopplung hochfrequenter Strahlung ($f_{\text{RF}} = 13,56 \text{ MHz}$) in einer kapazitiv gekoppelten Entladungszelle. Es bildet sich bei ausreichend hoher eingekoppelter Leistung, passender Neutralgasdichte und geeigneter Entladungsgeometrie ein ionisiertes Gas aus Elektronen, Ionen und neutralen Teilchen, das sich nach außen hin quasineutral verhält. Wird die Energie dem System kontinuierlich zugeführt, stellt sich eine stabile Entladung durch ohmsches Heizen ein, bei der vornehmlich

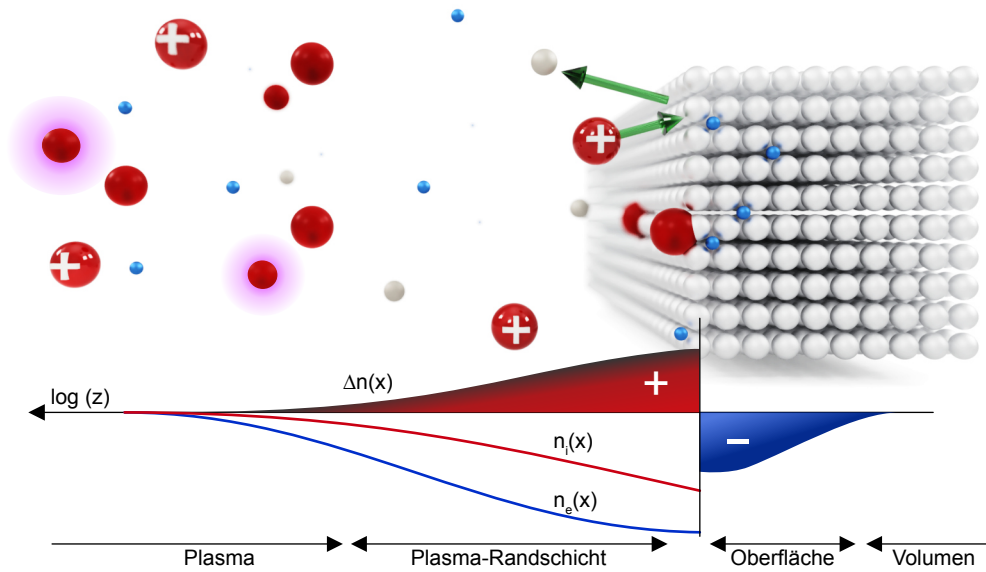


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Plasma-Festkörper Grenzfläche während der Entladung. Eingezeichnet sind die neutralen/ionischen Plasmabestandteile (rot), Elektronen (blau) und gesputterte Festkörperbestandteile (grau). Zur besseren Darstellung wurden die Längenskalen stark verzerrt. Die Ausdehnung der Plasma-Randschicht beträgt wenige mm, die Oberfläche liegt im Bereich weniger Angström.

Elektronen dem äußeren Hochfrequenzfeld folgen und Neutralgas inelastisch stoßionisiert wird. Das Plasmavolumen wird charakterisiert durch die Elektronendichte n_e , Elektronentemperatur T_e , Debye-Länge λ_D und die Elektronenplasmafrequenz ω_{pe} sowie den entsprechenden Größen für die Ionenkomponenten (Index i), bei der Quasineutralität des Gases und kollektives Verhalten beobachtet wird. Es gilt bei einfachem Ionisierungszustand:

$$n_i \approx n_e. \quad (2.6)$$

Der Ionisierungsgrad, das Verhältnis aus Elektronendichten und Neutralgasdichte, nimmt in Niedertemperaturplasmen typische Werte von $10^{-5} - 10^{-3}$ an. Obwohl im Vergleich zu Festkörpern nur vergleichsweise geringe Mengen an Ladungsträgerdichten erzeugt werden, wird das System durch die elektrostatische Wechselwirkung dominiert. Positive Ladungen werden von Elektronen umgeben, schirmen diese ab, wodurch sich ein reduziertes Coulombpotential (Yukawa) ausbildet:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}|} e^{-\frac{|\mathbf{r}|}{\lambda_D}}, \quad (2.7)$$

mit q als Elementarladung und λ_D als Debyelänge. Die Debyelänge gibt die Längenskala an, ab der die Quasineutralitätsbedingung erfüllt und das externe Störfeld auf $1/e$ abgefallen ist. Innerhalb der Debyekugel (Radius λ_D) befindet sich die eingeschlossene Teilchenmenge N_D .

Durch den großen Massenunterschied zwischen Elektronen und Ionen kann die Bewegung der Elektronen vor einem festen Ionenhintergrund angenommen werden.

Das sich bei der Bewegung der Elektronen einstellende elektrische Feld erzeugt eine Rückstellkraft. Die Eigenfrequenz ω_{pe} dieser Bewegungsgleichung bestimmt die möglichen Zeitskalen des Vielteilchenproblems:

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e q^2}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (2.8)$$

Typische Werte für Niederdruckplasmen und $n_{e,i} \approx 1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ sind $\omega_{pe} = 1,8 \text{ GHz}$ bzw. $\frac{2\pi}{\omega_{pe}} = 3,5 \text{ ns}$.

Es leiten sich hieraus drei grundlegende Bedingungen ab, die ein ideales Plasma charakterisieren:

- Die Ausdehnung (L) des Plasmas überschreitet die Debyelänge deutlich: $L \gg \lambda_D$, damit die Quasineutralität erfüllt ist ($n_i \approx n_e$).
- Für kollektives Verhalten müssen genügend Teilchen im Debyevolumen enthalten sein: $N_D \gg 1$.
- Dominanz der elektrostatischen Wechselwirkung über die Gaskinetik.

Bei Verletzung einer Bedingung handelt es sich um ein *nicht-neutrales* Plasma. Ein typisches Beispiel, bei dem die Quasineutralität nicht erfüllt wird, ist die Plasma-Festkörper-Grenzfläche, die in nahezu allen technisch erzeugten Laborplasmen vorhanden ist. Im Bereich der Grenzfläche bildet sich durch das vorhandene Vakuumgefäß und der Elektrodenanordnung eine Plasma-Randschicht aus (einige λ_D groß), in der sich ein positives Potential aufbaut, um schnelle Elektronen im Plasma-Volumen zu fangen [103, 111, 112].

Plasmaerzeugung

In Abb. 2.10 ist eine typische Entladungsgeometrie einer kapazitiv gekoppelten Hochfrequenz-Entladung im Niederdruckbereich gezeigt. Zwei Elektroden im Abstand von einigen Zentimetern bilden einen Plattenkondensator in der geerdeten Vakuumkammer, die mit Neutralgas (z.B. Argon) gefüllt ist. Typischerweise ist eine Elektrode geerdet, die zweite Elektrode ist über ein Impedanz-Anpassnetzwerk mit dem Hochfrequenzgenerator verbunden. Eine symmetrische Entladung mit gegenläufiger Speisung beider Elektroden ist aber auch möglich. Die Anforderungen für eine erfolgreiche Entladung an Gasdruck ($p = 0,01 - 1 \text{ mbar}$), Zündspannung und Plattenabstand können mit Hilfe des *Paschen-Gesetzes* modelliert werden [113].

Ausgangspunkt der Entladung ist zunächst mindestens ein freies niederenergetisches Elektron, das durch Wechselwirkung von Neutralgas mit kosmischer Strahlung entsteht oder durch thermische Ionisierung erzeugt wurde und durch das elektrische Wechselfeld hinreichend beschleunigt wurde, bevor es inelastische Stöße bis zur Ionisation mit Neutralgasatomen vollzieht. Die lawinenartig hervorgerufene Elektronenwolke erreicht, abhängig von der Entladungsgeometrie und eingekoppelter Hochfrequenz-Leistung, kinetische Energien von bis zu $E_{\text{kin},e^-} = 1 - 10 \text{ eV}$ [114]. Im Gegensatz zu den Elektronen können durch das elektrische Feld driftende Ionen ihre kinetische

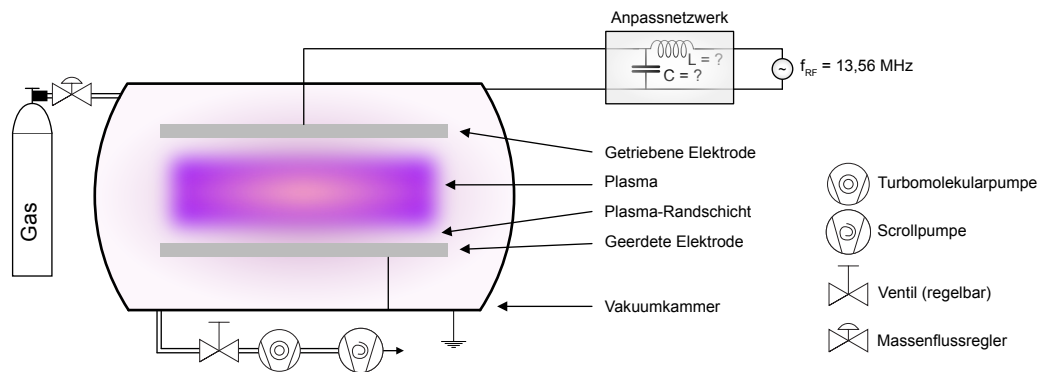


Abbildung 2.10: Schematische Anordnung zur technischen Erzeugung von Labor-Niederdruckplasmen. Innerhalb der Vakuummkammer befindet sich die Elektrodenanordnung, zwischen der eine Plasmaentladung durch Einkopplung von Hochfrequenzleistung erreicht wird. Der notwendige Gas-Partialdruck wird mit Hilfe eines Massenflussreglers und Saugleistungsvariation (regelbares Ventil vor Turbomolekularpumpe) erreicht. Die Ausgangsimpedanz des HF-Senders wird mit Hilfe eines Anpassnetzwerks an die unbekannte Impedanz der Entladung angeglichen.

Energie durch Wechselwirkung mit Neutralgasatomen abbauen und weisen eine Temperatur leicht oberhalb der Raumtemperatur auf ($T_i \approx 26 \text{ meV} = E_{\text{kin}}/m_i$). Hieraus leitet sich ein Temperaturbegriff jeder Spezies ab, der die energetische Verteilungsfunktion modelliert und üblicherweise als Maxwell-Boltzmann-verteilt angenommen wird. Das Konzept der Temperatur ($E_{\text{kin},e^-} = k_B T_{e^-} = 1 \text{ eV}; T_{e^-} \approx 11\,600 \text{ K}$) ermöglicht die Unter-Kategorisierung von Plasmen, bei der ein Gleichgewicht ($T_e = T_i$) oder Ungleichgewicht (z.B. $T_e \gg T_i$) vorliegt. Bei den üblichen Labor-Niederdruckplasmen handelt es sich durch die hohen Massenunterschiede von Ionen und Elektronen und dem damit verbundenen geringen Wärmeaustausch um nicht-thermische Plasmen.

Ein großer Vorteil der Hochfrequenz-Entladung im Gegensatz zu Gleichstrom-Entladungen ist das breite Anwendungsspektrum, da auch isolierende Substrate (z.B. SiO_2) als Elektrodenoberflächenmaterial oder temperaturempfindliche Probenmaterialien verwendet werden können. Die im Plasma enthaltenen reaktiven Spezies bieten neben dem Elektronen-/Ionenbombardement weitere Prozesskanäle für physikalische und chemische Reaktionen, abhängig von der Gasart, Partialdruck, Entladungsfrequenz, Leistung und Behandlungszeit. Für eine genaue Kontrolle dieser Prozessparameter ist eine *in operando* Diagnostik während der Entladung notwendig.

Plasmadiagnostik

Die diagnostische Untersuchung des Plasmazustands erfolgt routinemäßig mit elektrischen, optischen oder auch optomechanischen Komponenten zur Bestimmung der lokalen Ladungsträgerdichte, Energieverteilung bzw. des Potentialverlaufs und der ionischen Krafteinwirkung auf die Elektrodenoberfläche. In Abb. 2.11 sind vier ausgewählte Diagnostiken schematisch dargestellt, die den unterschiedlichen Zugang zur energetischen Elektronen/Ionen-Verteilung, Dichteverteilung und Potentialverlauf

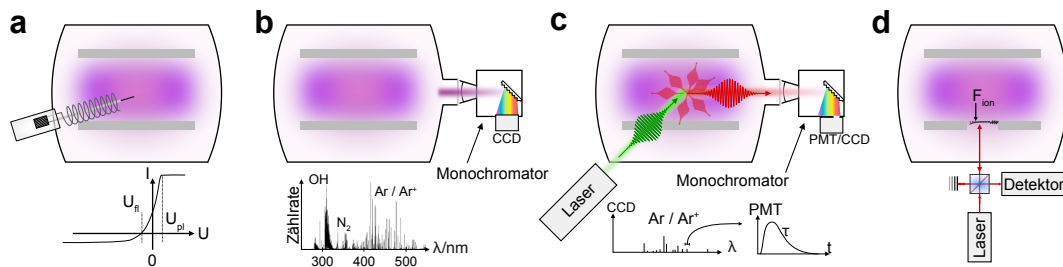


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung ausgewählter Plasmadiagnostiken in Niederdruckplasmen. (a) Elektrostatistische HF-kompensierte *Langmuir*-Sonde. (b) Optische Emissionsspektroskopie. Spektrum entnommen aus [115]. (c) Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung (d) Kraftsonde zur Bestimmung der Krafteinwirkung des Partikelstrahls auf einen Probenträger.

darstellen:

- Elektrostatistische Sonde,
- Spektroskopie der emittierten sichtbaren Photonen,
- Spektroskopie der induziert emittierten Photonen,
- Krafteinwirkung des Partikelstrahls und des elektrischen Feldes.

Die Strom-/Spannungskennlinie einer *Langmuir*-Sonde, häufig ein feiner Draht am Ende eines isolierenden Röhrchens, ist die einfachste Methode zur Bestimmung der elektronischen Energieverteilung im Plasma-Volumen. Anhand der Kennlinie kann neben dem Plasmapotential ($I_{\text{Sonde}} = \max.$) und dem Floatingpotential ($I_{\text{Sonde}} = 0$) vor allem die Energieverteilung der Elektronen abgeleitet werden. Sie bietet damit eine verhältnismäßig robuste und kostenoptimierte Diagnose, mit dem Nachteil, dass der Einsatzort vorwiegend auf das Plasma-Volumen beschränkt ist. Durch das Einbringen der Sondenoberfläche erfolgt immer eine lokale Veränderung des Plasmazustands, weshalb zunehmend eine nichtinvasive Untersuchung der Randschicht und des Volumens angestrebt wird [103, 116]. Wird die Sonde in eine der Elektroden eingebracht und mit retardierenden Linsenelementen versehen, ergibt sich ein einfacher Gegenfeldanalysator, mit dem auch die Energieverteilung auftreffender Ionen/Elektronen erfasst werden kann [117]. Für weitergehende atomspezifische Untersuchungen kann ein Quadrupol-Massenspektrometer integriert werden, um die atomare Zusammensetzung aus Ionen, Radikalen und metastabilen Molekülen zu quantifizieren [118]. Das gezielte Einbringen von Mikropartikeln in die Randschicht (sog. staubige Plasmen) stellt eine Möglichkeit dar, um minimalinvasive Untersuchungen durchzuführen. Im Plasma laden sich die Mikropartikel leicht negativ auf und können in der Randschicht eine Equilibriumsposition (Kräftefreiheit) einnehmen und für weitergehende Diagnostische Zwecke genutzt werden. Die Mikropartikel sind deutlich kleiner (typ. $r \approx 1 \mu\text{m}$), führen nur zu kleinen lokalen Veränderungen der Randschicht und durch resonante Bewegung des Partikels kann der Ladungszustand des Partikels bestimmt werden [119–121].

Optische Diagnostiken sind prinzipbedingt, sofern keine hochintensiven gepulsten Laserlichtquellen verwendet werden, nicht-invasive Untersuchungsmethoden und können in die natürliche Emissions- und laser-induzierte Emissions-Spektroskopie eingeteilt werden. Anhand der emittierten Strahlung können Rückschlüsse auf die atomare Zusammensetzung, den Ionisierungsgrad und die Ionentemperatur getroffen werden. Dieses Verfahren bietet damit eine einfache experimentelle Untersuchungsmethode mit begrenzter chemischer Sensitivität. Beispielhaft ist hierfür in Abb. 2.11.b ein Emissionsspektrum einer Ar DC-Entladung gezeigt, bei der Signaturen von OH-Banden deutlich werden, was auf einen hohen Wassergehalt der Entladung schließen lässt. Die Methode ist allerdings auf den Bereich des Plasmavolumens beschränkt und kann nur solche Zustände erfassen, bei denen ein angeregtes Ion unter Aussendung eines individuellen Photons rekombiniert. Eine Erweiterung dieses Verfahrens wird durch Beleuchtung mit geeigneter Laser-Strahlung erreicht, in dem die Laser-induzierte resonante Fluoreszenz der neutralen und ionischen Spezies spektroskopisch und zeitlich erfasst wird [122–124]. Auf Grund der geringen Wirkungsquerschnitte finden die Entladungen bei hohen Partialdrücken (typ. $p > 1$ mbar) statt, bieten damit aber auch die Möglichkeit durch die hohe Orts- und Zeitaufösung ein feines Dichte- und Geschwindigkeitsprofil der in der Randschicht befindlichen Ionen und Neutralgasatome zu erstellen [125].

Die Kräfte, die von Niedertemperatur- und Niederdruckplasmen auf die Festkörperoberfläche ausgeübt werden, sind ein wichtiger Bestandteil der Plasma-Festkörper-Wechselwirkung und können durch die bisherigen Methoden nur unzureichend erfasst werden und werden häufig anhand der ionischen Energieverteilung abgeschätzt. Der Einfluss thermisch angeregter Neutralgasteilchen wird hierbei jedoch nicht berücksichtigt. Eine direkte Messung dieses Plasmadrucks wurde erstmals von Trottenberg *et al.* vorgestellt, bei der durch Verwendung eines miniaturisierten Interferometers die Krafteinwirkung auf eine dem Plasma ausgesetzte Oberfläche untersucht werden konnte [126–129]. Diese Methode erlaubt auch den Impulsaustausch beim Sputtern durch Partikelbeschuss unter verschiedenen Einfallswinkeln zu untersuchen [129]. Mit Hilfe solcher neuartigen Diagnoseverfahren zur Untersuchung der Sputterprozesse kann der Einfluss unterschiedlicher Substratmaterialien hinsichtlich des Adsorptions- und Emissionsvermögens genauer untersucht werden.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Plasma-Festkörper-Grenzfläche eine zentrale Rolle für die aktuell etablierten Niederdruck-Plasmen darstellt. Die Entwicklung neuartiger Diagnostiken mit hoher Orts- und Energieauflösung wird für ein besseres Verständnis der Grenzfläche entscheidend sein. Hiermit erschließt sich neben der fortschreitenden Miniaturisierung von Plasma-Entladungen hin zu Mikroplasmen auch die Verwendung von Niedertemperaturplasmen als Präparationsmethode zur Erzeugung von ÜMDC-Bauelementen.

3 Methoden und technische Realisierung

Motiviert durch die Auswirkungen von Phasenübergängen, Neuordnungen der Kristallstruktur, Funktionalisierung durch Molekülfilme, Abscheidung von Materialfilmen auf Oberflächen und der Wechselwirkung zwischen Festkörpern und Gasen auf die elektronischen Eigenschaften, haben sich im Bereich der Festkörperphysik Untersuchungsmethoden etabliert, die einen nahezu direkten Zugang zur elektronischen Struktur im Bereich der Oberfläche und Grenzschicht sowie im begrenzten Maße auch des Volumens ermöglichen. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialeigenschaftsänderungen von ÜMDCs und die Auswirkungen auf die elektronische und geometrische Struktur im Bereich der Oberfläche und des Volumens können mit diesen Methoden spektroskopisch bestimmt werden. Insbesondere sind dies photonenbasierte Analysemethoden, bei denen die spektroskopische Information aus den hierdurch ausgelösten Photoelektronen gewonnen wird. So bieten Methoden wie XAS¹² bzw. ARPES unter Zuhilfenahme von Synchrotronlichtquellen und UHV¹³ einen spektroskopischen Zugang mit Informationstiefen im Bereich von etwa $\leq 1 - 100$ nm (ARPES mit $h\nu = 10 - 10\,000$ eV), weshalb diese als oberflächensensitiv bezeichnet werden können.

Die genannten Methoden haben sich seit ihrer Entwicklung zu prozessnahen Untersuchungsmethoden entwickelt, bei denen neben spektroskopischen Informationen und chemischer Sensitivität auch Parameter wie Temperatur, mechanischer Druck, Ladungszustand, Dotierung und weitere Parameter erfasst werden, wodurch diese Experimente in der Regel mehrdimensionale Forschungsdaten erzeugen. Mit dem Aufkommen von zeitaufgelöster Spektroskopie mittels des Pump-Probe-Verfahrens können Nichtgleichgewichtszustände von Materialien wie TaS₂ auf Femtosekundenzeitskalen mit Laborlichtquellen untersucht werden, bei denen u.a. photoinduziert Phasenübergänge, Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Kopplungsparameter beobachtet und bestimmt werden können. In der Anwendung dieser Methoden wird zunehmend ein *in operando* Ansatz verfolgt. Hierbei findet die Untersuchung während und in den Umgebungsbedingungen des Behandlungsprozesses (z.B. Niedertemperatur-Plasmaentladung) statt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls ein *in operando* Ansatz verwendet, um erstmalig einen experimentellen Aufbau zu realisieren, bei der nichtinvasive spektroskopische Informationen einer Plasma-Festkörper-Grenzfläche während der Plasmaentladung mit Hilfe von Weichröntgenlicht erfasst werden können.

¹²X-ray absorption spectroscopy: Röntgenabsorptionsspektroskopie.

¹³Ultra high vacuum: Ultrahochvakuum.

Folgend werden nun die theoretischen Aspekte der verwendeten Methoden und Synchrotronlichtquellen eingeführt, sowie die experimentellen Herausforderungen und konzeptionelle Umsetzungen dargestellt.

3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Durchtritt ein Lichtstrahl einen nur leicht transparenten Gegenstand kommt es in der Regel zu einer gewissen Absorption des Lichts und Abnahme der Lichtintensität hinter dem Gegenstand. Die Höhe der Abschwächung wird durch die elektronische (Valenzband-)Struktur bestimmt. Wird die Wellenlänge des Lichtstrahls variiert, verändert sind in der Regel die Absorption und lässt Rückschlüsse auf das verwendete Material zu. Ein ähnliches Wechselwirkungsprinzip wird bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) angewandt. Ein monochromatischer Röntgenlichtstrahl der Anfangsintensität I_0 und Photonenenergie $h\nu$ durchtritt ein Absorptionsobjekt der Probendicke x mit dem material- und energieabhängigen Absorptionskoeffizienten $\mu(h\nu)$. Die Intensität nach Durchlaufen der Länge x innerhalb des Objekts berechnet sich anhand des *Lambert-Beer'schen* Abschwächungsgesetzes [130]:

$$I(x, h\nu) = I_0 \cdot e^{-\mu(h\nu)x}. \quad (3.1)$$

Wird die primäre (I_0) und transmittierte Intensität (I_T) bei bekannter Probendicke x erfasst, kann hieraus für die gewählte Photonenenergie der Koeffizient $\mu(h\nu)$ errechnet werden.

Maßgebend für die Art der Wechselwirkung der eintreffenden Photonen mit der Materie ist die Photonenenergie. Für gewöhnlich werden bei XAS-Experimenten Photonen im Energiebereich von 10 eV bis 100 keV gewählt, weshalb es zu einer Vielzahl sich überschneidender Wechselwirkungseffekte von einfallenden Photonen und Materie kommt. Oberhalb von etwa 100 keV kommt es zunehmend zu einer unelastischen Compton-Streuung und elastischer Rayleigh-Streuung der Photonen. Im für XAS verwendeten Energiebereich bis 10 keV dominiert der photoelektrische Effekt die Absorptionseigenschaften maßgeblich [131, 132]. Trifft das Photon auf die zu spektroskopierende Probe, wird das einfallende Photon zunächst absorbiert und kann ein Elektron energetisch anregen. XAS misst hierbei die Übergangswahrscheinlichkeit ω_{fi} für eine optische Anregung zwischen dem N-Elektronen-Grundzustand $|\psi_i^N\rangle$ und einer der möglichen finalen Zustände $|\psi_f^N\rangle$ mit einem Photoelektron. Das Photoelektron kann bei ausreichend hoher Energie den Festkörper verlassen oder besetzt einen Zustand der unbesetzten elektronischen Struktur oberhalb der Fermienergie (E_F). Kann dieser Wechselwirkungsprozess im Rahmen einer Störungstheorie aufgefasst werden, bestimmt sich ω_{fi} anhand *Fermis Goldener Regel* [133, 134]:

$$\omega_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f^N | \mathcal{H}_{\text{int}} | \psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu). \quad (3.2)$$

Hierbei beschreiben E_i^N und E_f^N die Energien der Anfangs- und Endzustände des N-Teilchensystems. Die enthaltene Deltafunktion gewährleistet eine Energieerhaltung während des Prozesses, wohingegen die Wechselwirkung aus Photon und Elektron durch den Hamiltonoperator \mathcal{H}_{int} beschrieben wird und der Impulserhaltung dient.

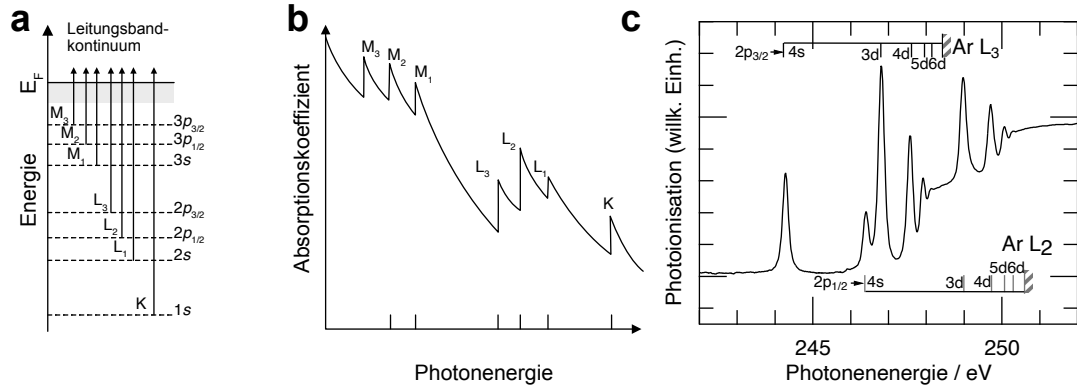


Abbildung 3.1: (a) Schematische Darstellung des Röntgenabsorptionsprozesses und möglicher energetischer Übergänge bei Anregung mit Röntgenlicht. (b) Röntgenabsorptionskoeffizient als Funktion der Photonenenergie mit eingezeichneten Absorptionskanten. (c) Exemplarische XAS-Messung von gasförmigem Argon im Bereich der L-Absorptionskante. Deutlich wird hier die atomare Rydberg-Feinstruktur.

Der Hamiltonoperator \mathcal{H}_{int} kann im Rahmen einer Dipolnäherung durch das eintreffende Vektorpotential des Photons \mathbf{A} und den Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}$ beschrieben werden:

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \frac{e_0}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \quad (3.3)$$

mit e , m_e der Elementarladung und Masse des Elektrons, c der Lichtgeschwindigkeit. Das Vektorpotential \mathbf{A} wird durch eine Superposition aus ebenen Wellen angenommen:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \approx A_0 \hat{\mathbf{e}} e^{-i\omega t} (1 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (3.4)$$

In diesem N-Teilchenmodell wird zunächst noch die Wechselwirkung eines Elektrons im Anfangs- und Endzustand $|i\rangle, |f\rangle$ mit den $N - 1$ verbleibenden Elektronen berücksichtigt. Zur vereinfachten Beschreibung des Absorptionsprozesses und der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten μ können diese Einflüsse jedoch vernachlässigt und durch ein Einteilchenmodell ersetzt werden. Aus dem Produkt des Matrixelements eines Rumpfelektrons im Grundzustand $|i\rangle$ und dem finalen ungebundenen Zustand $|f\rangle$, sowie der Zustandsdichte im Bereich des finalen Zustands $\rho(E_f)$ ergibt sich:

$$\mu(h\nu) \propto |\langle f | \mathcal{H}_{\text{int}} | i \rangle|^2 \rho(E_f) \propto |M|^2 \rho(E_f). \quad (3.5)$$

Beide Faktoren können zu einer Veränderung des Absorptionskoeffizienten beitragen, sofern die Auswahlregeln des Übergangs erfüllt sind. In Abb. 3.1.a-b sind die möglichen Absorptionskanäle und der Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten gezeigt. Mit XAS werden typischerweise Messungen an den K-, L- und M-Absorptionskanten durchgeführt. Übersteigt beispielsweise die Photonenenergie gerade die Bindungsenergie eines $3p$ -Elektrons, wird ein zusätzlicher Absorptionskanal geöffnet, der zu einem sprunghaften Anstieg des Absorptionskoeffizienten führt und als M-Absorptionskante bezeichnet wird (siehe Abb. 3.1.b). Anregungen des $2p_{3/2}$ -Niveaus äußern sich bei XAS-Messungen als L_3 -Absorptionskante, weitere Übergänge

und Bezeichnungen sind in Abb. 3.1.a-b aufgeführt. Die energetischen Positionen der Absorptionskanten sind elementspezifisch, weshalb XAS unter anderem eine intrinsische chemische Sensitivität für Adsorbate aufweist. Zusätzliche Absorptionsänderungen können durch die chemische Umgebung entstehen, wenn beispielsweise elektronisch verschiedene Zustände auf Grund einer Multiplettaufspaltung durch ein Ligandenfeld vorliegen. Diese Art der Spektroskopie im Bereich der Absorptionskante wird als NEXAFS¹⁴ bezeichnet und umfasst einen Energiebereich von typischerweise 10–50 eV. Für höher gebundene 1s-Rumpfniveaus befindet sich das Photoelektron in einem freien Zustand des Kontinuums und kann auch an Nachbaratomen gestreut werden. Die gestreuten Wellenfunktionen können konstruktiv oder destruktiv miteinander interferieren. Vorwiegend bei K-Absorptionskanten wird dies in einer Modulation des Absorptionskoeffizienten deutlich, wodurch Rückschlüsse auf die atomare Anordnung im Umfeld des Absorberatoms möglich sind. Auswertungen dieser Feinstruktur werden als EXAFS¹⁵ bezeichnet und umfassen einen Energiebereich von bis 100 eV oberhalb der Absorptionskante.

XAS-Messungen können sowohl an Festkörpern als auch an Gasen durchgeführt werden. Hier zeigt sich u.a. der Einfluss der Zustandsdichte auf den Absorptionskoeffizienten. In Abb. 3.1.c ist exemplarisch eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messung der Argon $L_{3,2}$ -Absorptionskante abgebildet. Der gemessene Photostrom ist direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten und zeigt eine deutliche Feinstruktur, die durch Anregungen aus $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Niveaus in nd -Rydbergzustände ($n \in \mathbb{N}$) des Leitungsbandes entstehen.

Detektionsmethoden

Die vorgestellte Methode zur Durchführung von XAS in Transmissionsgeometrie benötigt bei niedrigen Photonenenergien im Weichröntgenbereich eine Substratdicke von wenigen μm , damit nach Substratabsorption noch genügend Intensität zur Detektion zur Verfügung steht. Gerade bei der Untersuchung von abgeschiedenen Filmen und Adsorbaten im Bereich der L-Absorptionskanten (Si, Ar, Ti, Fe und Cu) sowie K-Absorptionskanten (C, N, O, F, Ne, Mg, Al, Si, P, S), mit Filmdicken im nm-Bereich, ergibt sich ein schlechtes Signal-zu-Untergrund Verhältnis. Da die Trägermaterialien eine gewisse Stabilität aufweisen müssen und nicht beliebig dünn gewählt werden können, werden XAS-Messungen im Weichröntgenbereich in der Regel nur bei gasförmigen Proben in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Bei der experimentellen Realisierung von XAS-Messungen können unterschiedliche Geometrien und Detektionsmethoden benutzt werden. Eine schematische Übersicht über diese wird in Abb. 3.2.a gegeben. Als Lichtquelle für die einfallenden Photonen wird vorwiegend monochromatisches Synchrotronlicht einer Synchrotronstrahllinie benutzt, da diese definiertes Licht variabler Polarität, variabler Photonenenergie bei hoher Lichtintensität und Energieauflösung bieten kann. Erste Laborlichtquellen verwenden ein Laserplasma, um XAS-Messungen im Weichröntgenbereich zu etablieren,

¹⁴Near edge X-ray absorption fine structure: Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur.

¹⁵Extended X-ray absorption fine structure: Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur.

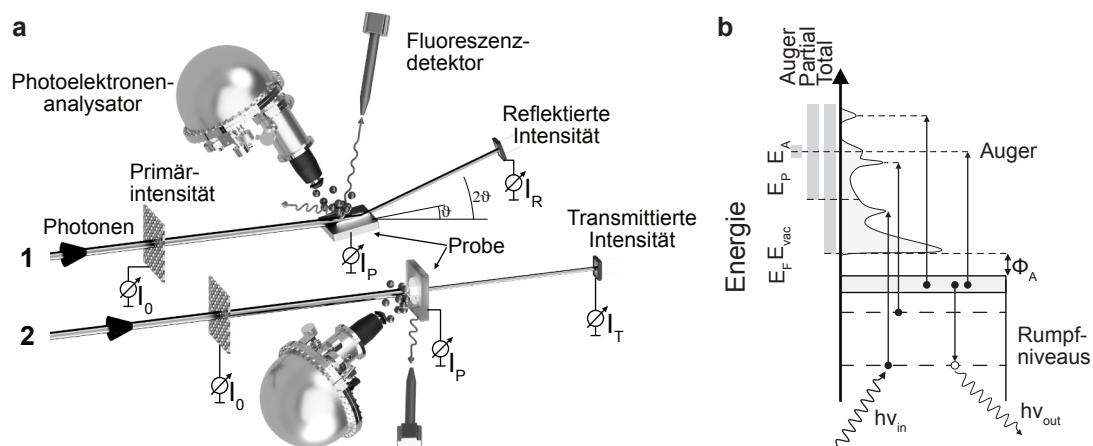


Abbildung 3.2: (a) Illustrative Darstellung der Messgeometrien und Detektionsmethoden zur Röntgenabsorptionsspektroskopie von Festkörpern und Gasen. Die möglichen Detektionskanäle in Anordnung (1) sind Messungen des Probenstroms, der Photoelektronen mittels Photoelektronenanalysator, der Detektion von Fluoreszenzphotonen und Messung der reflektierten Intensität. (2) In Transmission kann zusätzlich noch die transmittierte Strahlung erfasst werden. (b) Energieschema des Röntgenabsorptionsprozesses. Mit Hilfe eines Photoelektronenanalysators können zusätzliche Photoelektronenspezifische Informationen aus der kinetischen Energie (*Partial yield*, *Auger yield*) gewonnen werden, die in Messungen des Probenstroms (*Total yield*) fehlen. Entworfen nach J. Stöhr *et al.* [131].

diese können aber noch nicht hinsichtlich Polarität, Lichtintensität und Energieauflösung mit Synchrotronstrahllinien konkurrieren [135]. Die einfallende Primärstrahlintensität I_0 wird durch einen Strahlmonitor erfasst, der je nach Photonenenergie als Gasdetektor oder einem Goldnetz entsprechender Transmission ausgeführt wird. Ein Strahlmonitor wird benötigt, um auftretende Schwankungen der Primärintensität zu kompensieren und kann im Falle eines elektrisch isolierten Goldnetzes durch Messung der nachgeführten Elektronen für einen Potentialausgleich mit Hilfe eines Pikoamperemeters realisiert werden.

Untersuchungen von dünnen Schichten und Adsorbaten im Bereich von einigen nm auf Substraten verlangen nach einer Detektionsmethode ähnlicher Tiefensensitivität. Das auftreffende Weichröntgenlicht dringt je nach Einfallswinkel ($10-50^\circ$), Substratmaterial und einer Photonenenergie von 1 keV etwa 100 nm tief in die Oberfläche ein. Nahe der Totalreflektion kann die Eindringtiefe bei gleicher Photonenenergie auf <10 nm verringert werden. Die Absorption von Röntgenstrahlung erzeugt innerhalb der Eindringtiefe je nach Photonenenergie Photoelektronen, Augerelektronen und Fluoreszenzphotonen. Auf dem Weg zur Oberfläche erfahren diese Elektronen inelastische Streuung durch Elektron-Elektron- und Elektron-Plasmon-Wechselwirkung, sowie elastische Elektron-Phonon-Streuung. Hieraus leitet sich eine mittlere freie Weglänge der Elektronen anhand ihrer kinetischen Anfangsenergie ab, die die mögliche Austrittstiefe und Informationstiefe von Photoelektronen bestimmt. Typische Informationstiefen für C, N und O K-Absorptionskanten ($h\nu = 200-600$ eV) liegen im Bereich von 3 nm [131].

Im TEY¹⁶-Messmodus wird der Probenstrom erfasst, der für einen Potentialausgleich aller ausgelösten Photoelektronen notwendig ist. Aus dem Quotienten zwischen Primärintensität und TEY-Probenstrom berechnet sich eine normierte Größe, die das Spektrum und den Wirkungsquerschnitt einer XAS-Messung abbildet. Wie aus dem Photoelektronenspektrum in Abb. 3.2.b deutlich wird, enthält der Photostrom unter anderem langsame gestreute Sekundärelektronen aus tieferliegenden Bereichen der Probe. Soll die Oberflächenempfindlichkeit der Messmethode weiter gesteigert werden, kann der PEY¹⁷-Modus angewandt werden, bei der mit Hilfe eines einfachen *Faraday-Cups* und Wehneltgitters nur Elektronen oberhalb eines kinetischen Schwellwerts der Sekundärelektronen erfasst werden. Steht ein vollwertiges Photoelektronenspektrometer zur Verfügung, können im AEY¹⁸-Modus Augerelektronen erfasst werden. Diese Methode bietet die höchste Oberflächensensitivität, da das Augerelektron durch Besetzung eines freien Rumpfniveaus mit einem Valenzelektron entsteht, das im Verhältnis zu Sekundärelektronen eine deutlich geringere Ausdringtiefe besitzt. Möglich ist auch die Aussendung eines Fluoreszenzphotons. Diese Photonen weisen zwar eine Informationstiefe im Bereich der Eindringtiefe der verwendeten Röntgenstrahlung auf, bieten aber die Möglichkeit zur Messung von elektrisch isolierenden Materialien oder Materialien innerhalb einer Prozessumgebung, die keinen Zugang mit Photoelektronenspektrometern bietet [131].

Die vorgestellten Messmodi funktionieren gut in elektrisch störungsarmen Messumgebungen, da die detektierten Probenströme häufig recht gering sind und typischerweise im Bereich von 0,1 – 100 nA liegen. Für XAS-Messungen in einer aktiven Prozessumgebung (beispielsweise eine Plasmaentladung) treten oft erhebliche elektrische Störfelder und Verschiebungsströme auf, die mehrere Größenordnungen über diesen liegen. Neben der Möglichkeit zur Verwendung von elektrischen Filtern und Lock-in Verstärkern kann auch ein reflektiver Messmodus benutzt werden. Dieser für EXAFS-Messungen etablierte Ansatz bietet nahe der Totalreflektion die Möglichkeit einer oberflächensensitiven Messung auf Grund der verringerten Eindringtiefe und wird als RefLEXAFS¹⁹-Modus bezeichnet. Die Messgeometrie ist aber nicht auf EXAFS beschränkt und lässt sich entsprechend auch als ReflXAS²⁰ etablieren. Neben den elektronischen Eigenschaften wird das zugehörige Absorptions-/Reflektivitätsspektrum maßgeblich durch die Oberflächenzusammensetzung, Rauheit sowie den Brechungsindex von Substrat und Film bestimmt. Diese Methode beruht nur auf der Detektion von Photonen und eignet sich zusätzlich für anspruchsvolle Grenzflächen (Festkörper-Flüssigkeit, Festkörper-Gas) [136–140].

3.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Methodik der Photoelektronenspektroskopie ist eine der mächtigsten und etabliertesten Untersuchungstechniken im Bereich der Oberflächen-/Festkörperphysik,

¹⁶Total electron yield: Vollständige Elektronenausbeute.

¹⁷Partial electron yield: Partielle Elektronenausbeute.

¹⁸Auger electron yield: Augerelektronenausbeute.

¹⁹*Reflected extended X-ray absorption fine structure*: Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur in Reflektionsgeometrie.

²⁰*Reflected X-ray absorption spectroscopy*: Röntgenabsorptionsspektroskopie in Reflektionsgeometrie.

die auf die Entdeckung des photoelektrischen Effekts durch H. Hertz [141], W. Hallwachs [142] und P. Lenard [143] Ende des 19. Jahrhunderts und seiner theoretischen Erklärung durch A. Einstein [144] zurückgeht. Einige Jahrzehnte später entwickelte Kai Siegbahn diesen lichtelektrischen Effekt zu einer nutzbaren Technik, die einer stetigen Weiterentwicklung unterzogen wird [145].

Die neuesten Entwicklungen dieser Detektoren ermöglichen eine noch effizientere Erfassung der lateralen [146, 147], mehrdimensionalen Spin- [148, 149] und Zeit-Komponente [13, 150]. Erste Schritte zur Vollintegration solcher Detektor-Spezialentwicklungen wurden von Schönhense *et al.* vorgestellt, wobei die durchgeführten Experimente multidimensionale Datensätze erzeugen [151]. Hiermit können die elementaren drei Parameter des Elektrons im Festkörper – Energie (E), Impuls (\mathbf{k}) und Spin (\mathbf{S}) – nahezu direkt bestimmt werden. Mit der breiteren Verfügbarkeit von Synchrotronlichtquellen der neuesten Generation (siehe Kap. 3.3), hochauflösenden Laserlichtquellen im UV-Energiebereich und der signifikanten Verbesserung der Detektorauflösung hinsichtlich Energie und Winkel sind nun ARPES-Experimente in einem breiten Energie- und Winkelbereich mit variabler Polarisierung und gleichzeitig vertretbarem Zeitaufwand möglich. Durch diese Verbesserungen hat sich die Methode der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARPES) weg von einer reinen Methodik zur chemischen Analytik hin zu einer Methodik zur Bestimmung elektronischer Zustände entwickelt, mit der z.B. Informationen über Energielücken in Supraleitern im meV-Bereich oder die Vielteilchenwechselwirkung in stark korrelierten Systemen gewonnen werden können [134].

Durch Bestrahlung eines Festkörpers mit vorzugsweise monochromatischem Licht können Elektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} ausgelöst werden, sofern die verwendete Photonenenergie $h\nu$ größer als die Austrittsarbeit Φ des Materials und die Bindungsenergie E_{B} des Elektronenniveaus ist:

$$E_{\text{kin}}^{\text{max}} = h\nu - \Phi - |E_{\text{B}}|. \quad (3.6)$$

Mit steigender Photonenenergie ($h\nu > \Phi$) können neben den schwach gebundenen Valenzelektronen auch immer höher gebundene elektronisch besetzte Rumpfstände im Bereich der Eindringtiefe²¹ der Photonen aus der zu untersuchenden Probe herausgelöst werden. Dieser Prozess und ein mögliches Detektionsschema sind in Abb. 3.3.a illustriert. Die herausgelösten Elektronen können mit Hilfe eines Photoelektronenanalysators²² hinsichtlich der kinetischen Energie und Austrittswinkel detektiert werden. Nach *Fermis Goldener Regel* (vgl. Abschn. 3.1) [133, 134] ergibt sich für den gemessenen Photostrom als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen:

$$I_{\text{Ph}}(E_{\text{kin}}) \propto \sum_i \omega_{fi} \quad (3.7)$$

$$I_{\text{Ph}}(E_{\text{kin}}) \propto \sum_i |\langle \psi_f^N | \mathcal{H}_{\text{int}} | \psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) .$$

²¹Vgl. Eindringtiefe der Photonen bei XAS-Messungen

²²Häufig auch Photoelektronenspektrometer genannt

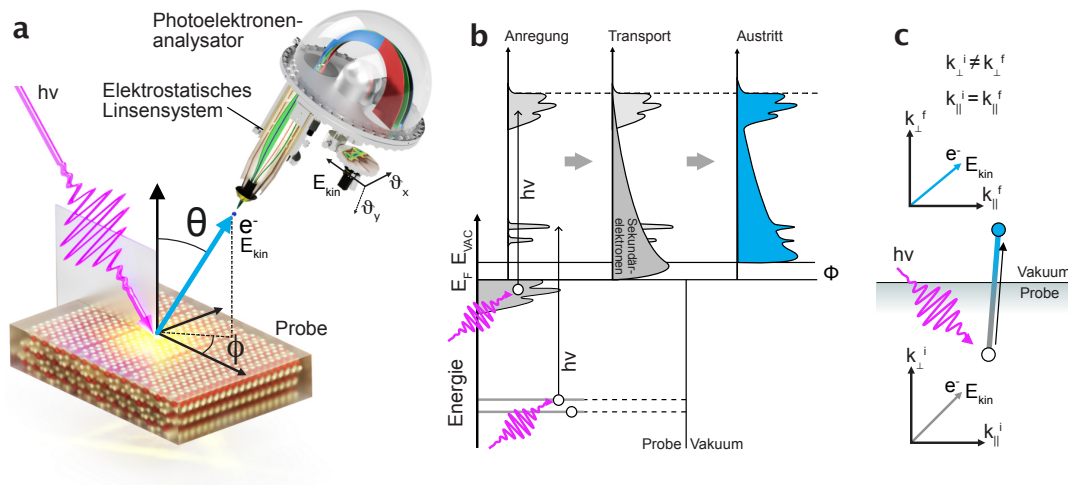


Abbildung 3.3: Grundprinzip und Modell der Photoelektronenspektroskopie. (a) Ein Photon der Energie $h\nu$ löst ein Elektron mit der kinetischen Energie E_{kin} unter den Winkeln (θ, φ) aus der Probe aus und wird mit einem Photoelektronenanalysator detektiert. (b) Photoemissionsprozess im Drei-Stufen-Modell von Spicer [152]. (c) Die Erhaltung der parallelen Impulskomponente während des Photoemissionsprozesses aus einer Probe in das Vakuum ermöglicht bei Erfassung von $I_{\text{Ph}}(h\nu, E_{\text{kin}}, \theta, \varphi)$ den Zugriff auf die Signatur der elektronischen Bandstruktur der Probe.

Eine der Hauptinformationen, die aus ARPES-Experimenten gewonnen wird, ist die der Probe zu Grunde liegende elektronische Bandstruktur. Der gemessene Photostrom spiegelt jedoch nicht direkt die Grundzustands-Bandstruktur wider, sondern die des angeregten Systems nach Verlassen der Probe. Deutlich wird dies im Modell von Spicer [152], das den eigentlichen quantenmechanischen N-Teilchen Emissionsprozess in drei für die Interpretation von Photoemissionsspektren anschauliche unabhängige Teilschritte einteilt. Für theoretische Modell-Berechnungen hingegen müssen die wirkenden Wechselwirkungseffekte des N-Teilchensystems berücksichtigt werden. Hierbei wird ein reales Teilchen in einer stark wechselwirkenden Umgebung durch Quasiteilchen abgebildet und den auftretenden Wechselwirkungseffekten wird in Form einer Spektralfunktion Rechnung getragen. Der wirkende Hamiltonoperator muss somit den Photoemissionsprozess zeitabhängig innerhalb des Volumens, der Oberfläche und dem Durchtritt in das Vakuum als einen einzigen kohärenten Prozess beschreiben.

In Abb. 3.3.b ist das dreistufige Modell von Spicer dargestellt. Zunächst erfolgt die Photoionisation, bei der das einfallende Photon absorbiert und ein Elektron angeregt wird. Anschließend erfolgt der Transport des Elektrons aus dem Bereich der Photoneneindringtiefe zur Oberfläche. Durch inelastische Streuprozesse (e^-e^- -Wechselwirkung und e^- -Plasmon-Wechselwirkung) werden niederenergetische Sekundärelektronen erzeugt. Abschließend findet der Austritt und Übergang vom Volumen in das Vakuum statt, sofern die Austrittsarbeit bzw. Vakuumenergie (E_{vac}) überwunden werden kann. Das durch den Prozess der Photoemission erzeugte Elektron wird im Folgenden als Photoelektron bezeichnet. Das Elektron muss bei diesem Schritt den gebundenen Zustand (Blochzustand) des Volumens an den freien

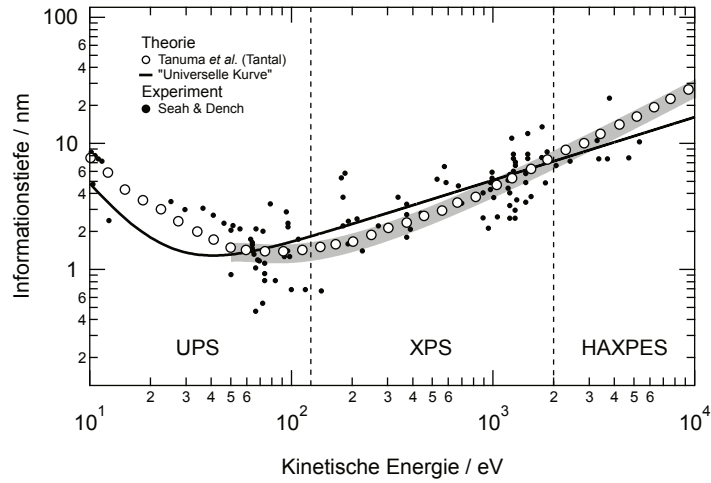


Abbildung 3.4: Informationstiefe von ausgelösten Photoelektronen in Festkörpern in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Zusätzlich zu den experimentellen Messdaten ist die empirisch ermittelte materialunabhängige sog. universelle Kurve (durchgezogene Linie). Die von Tanuma *et al.* für elementares Tantal berechnete Informationstiefe ist eingezeichnet. Oberhalb von $E_{\text{kin}} = 50$ eV kann diese durch eine Anpassung angegeben werden (grau schattiert) [153, 154].

ebenen Wellenzustand des Vakuums angleichen (siehe Abb. 3.3.c). Auf Grund der lateralen Translationssymmetrie und der Annahme, dass der Transport des Elektrons deutlich schneller abläuft als die Relaxation des Elektron-Loch-Paares und der Impuls des Photons deutlich kleiner der Impulskomponente des Elektrons ist, bleibt die parallele Impulskomponente $k_{i\parallel}$ bis auf einen reziproken Gittervektor erhalten:

$$\mathbf{k}_{i\parallel} = \mathbf{k}_{f\parallel} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \sin \vartheta \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix}. \quad (3.8)$$

Der Symmetriebruch entlang der Oberflächennormale während des Transports vom Volumen in das Vakuum führt zu einer Veränderung der senkrechten Impulskomponente $k_{i\perp}$. In der Annahme, dass die Dispersion des freien Elektrons parabelförmig modelliert werden kann und lediglich um das innere materialspezifische Kristallpotential verschoben ist, ergibt sich die senkrechte Komponente $k_{i\perp}$ zu:

$$k_{i\perp} \approx \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{\text{kin}} \cos^2 \vartheta + V_0)}. \quad (3.9)$$

Zur kompletten Bestimmung der dreidimensionalen Bandstruktur müssen folglich während der Messung die Parameter $E_{\text{kin}}, k_{i\parallel}, k_{i\perp}$ erfasst werden. Der Zugang zu einzelnen $k_{i\perp}$ -Komponenten ergibt sich durch Variation der Photonenenergie im Bereich von einigen zehn bis hundert eV Photonenenergie. Durch Anpassung periodischer Modelle an den photonenabhängigen $E, k_x, h\nu$ -Datensatz ergibt sich das jeweilige Kristallpotential V_0 und die Rückrechnung für $k_{i\perp}$ wird möglich. Insofern kann dann die dreidimensionale BZ nahezu vollständig durch ARPES-Experimente bestimmt werden.

Mit Variation der Photonenenergie wird auch die kinetische Energie der Elektronen verändert. Abhängig von ihrer jeweiligen kinetischen Energie sind unterschiedliche Streuprozesse möglich. Im Bereich von 0–0,5 meV kann es zu einer Anregung von Phononen kommen, für $E_{\text{kin}} = 0–10$ eV bilden sich Elektron-Loch-Paare sowie bei 10–20 eV Plasmonen. Der Streuparameter λ beschreibt die Prozesse anhand der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen, nach der e^{-1} Elektronen noch keinen inelastischen Streuprozess erfahren haben. Streuprozesse erzeugen Sekundärelektronen, die sich im niederenergetischen Bereich des ARPES-Signal zeigen und die Informationstiefe bzw. die Oberflächensensitivität des Experiments beeinflussen. In Abb. 3.4 ist die Informationstiefe als Funktion der kinetischen Energie von Photoelektronen gezeigt. Eine gute Näherung hierfür ist die Annahme, dass das Messsignal aus einem Volumen mit einer Tiefe der dreifachen inelastischen mittleren freien Weglänge stammt. Der Verlauf variiert für unterschiedliche Materialien, kann jedoch durch eine *universelle Kurve* modelliert werden [134]. Tanuma *et al.* haben ein Modell entwickelt, das die Informationstiefe ζ oberhalb von $E_{\text{kin}} = 50$ eV für ein Element (hier exemplarisch Tantal) hinreichend gut modelliert [153, 155]:

$$\zeta = 3\lambda_{\text{IMFP}} = \frac{E_{\text{kin}} \text{ (eV)}}{E_p^2 \left(\beta \ln(\gamma E_{\text{kin}}) - C E_{\text{kin}}^{-1} + D E_{\text{kin}}^{-2} \right)}, \quad (3.10)$$

mit den Parametern:

$$\begin{aligned} \beta &= 0,046 \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-1}, \\ \gamma &= 0,048 \text{ eV}^{-1}, \\ C &= 2,378 \text{ \AA}^{-1}, \\ D &= 87,4 \text{ eV} \text{ \AA}^{-1}, \\ E_p &= 19,53 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet E_p die Plasmaenergie, die übrigen Parameter (β, γ, C, D) leiten sich aus materialspezifischen Eigenschaften wie Dichte, molare Masse, Anzahl der Valenzelektronen ab. Anhand des Vergleichs zwischen Rechnung und Experiment ergibt sich eine Unsicherheit von ca. $\pm 12\%$, die in Abb. 3.4 grau eingezeichnet ist. Für tiefergehende Modelldetails sei an dieser Stelle auf die Publikationen von Tanuma *et al.* verwiesen [153, 155].

ARPES-Experimente werden entsprechend ihrer Informationstiefe bzw. verwendeten Photonenenergie klassifiziert. Die höchste Oberflächensensitivität wird bei UPS²³ mit der Verwendung von Licht im Bereich 20–50 eV erreicht und liegt im Bereich von 1 nm. Für höhere und niedrigere Energien steigt die Informationstiefe und damit die Volumensensitivität an. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Photonen im Röntgenenergiebereich von 250–2000 eV (XPS²⁴ mit Informationstiefen von 1–6 nm) und 6000 eV (HAXPES²⁵ mit Informationstiefen oberhalb von 10 nm) verwendet. Mit letzterer Methode ist die Spektroskopie von vergrabenen Schichten, Multilagensystemen und Heterostrukturen möglich.

²³ *Ultraviolet photoelectron spectroscopy*: Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie.

²⁴ *X-ray photoelectron spectroscopy*: Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

²⁵ *Hard X-ray Photoelectron spectroscopy*: Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie.

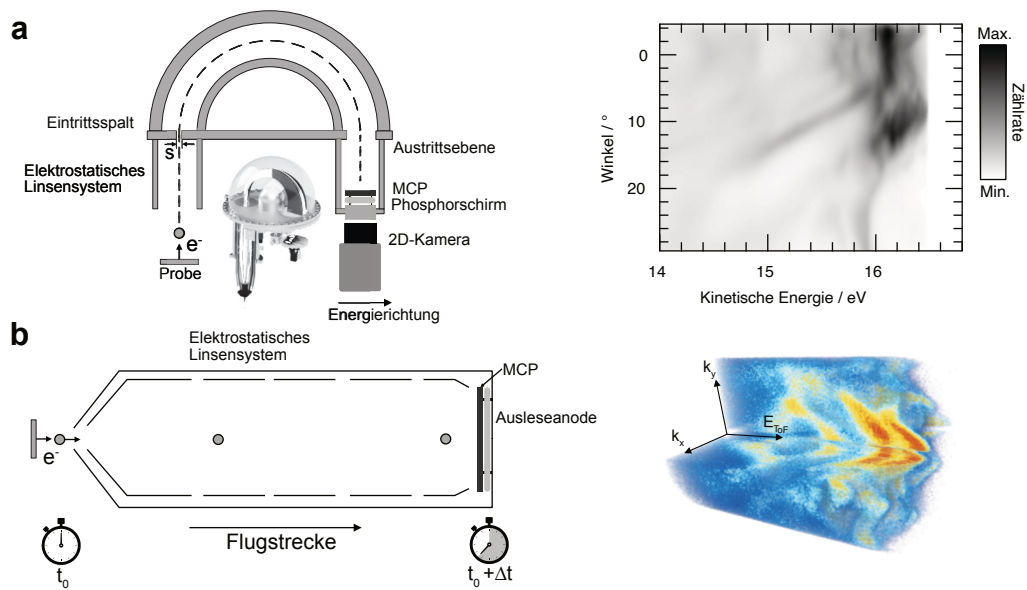


Abbildung 3.5: Konzepte typischer Photoelektronendetektoren. (a) Schematisch skizzierter Aufbau eines hemisphärischen Halbkugelanalytors. Eingezeichnet ist die Sollbahntrajektorie eines Elektrons, das entlang der Probennormale emittiert wird und auf die Passenergie retardiert wird. Rechts ist eine typische ARPES-Messung des Valenzbands von TaTe₂ mit Hilfe einer Heliumgasentladungslampe ($h\nu = 21,22$ eV) gezeigt. Nach [156, 157]. (b) Prinzip der Flugzeitspektroskopie durch Messung der Photoelektronenflugzeit innerhalb einer Flugröhre mit Linsenelementen zur Winkeldispersion. Rechts gezeigt ist eine exemplarische Messung der 3D-Valenzbandstruktur von WSe₂. Entnommen aus [158].

Photoelektronenspektrometer

Historisch betrachtet gibt es eine Vielzahl möglicher Detektionskonzepte, die die elektromagnetischen Eigenschaften der Photoelektronen ausnutzen. Heutige, kommerziell angebotene Photoelektronendetektoren bedienen sich zwei möglicher Spektroskopieansätze. Neben der Möglichkeit, die Flugzeit der ausgelösten Photoelektronen innerhalb einer feldfreien Flugröhre zu messen (Flugzeitspektrometer), wird auch der Ansatz der Ablenkung von Photoelektronen durch elektrische Felder (Halbkugelanalytoren) verfolgt. Durch die konzeptionellen Unterschiede finden die Spektrometerarten in unterschiedlichen Bereichen schwerpunktmäßig Verwendung.

Hemisphärische Halbkugelanalytoren mit winkelabbildenden Elementen stellen die am häufigsten verwendete Spektrometerart dar und können in vielen ARPES-Experimentierstationen mit unterschiedlichsten Lichtquellen eingesetzt werden. In Abb. 3.5.a ist der schematische Aufbau und ein exemplarisches Messergebnis gezeigt, anhand dessen der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise diskutiert wird. Zwischen Probe und Eintrittsspalt befinden sich zwei Elektronenoptiken, um die Elektronen auf den Eintrittsspalt der Größe s zu fokussieren und auf die Passenergie E_{pass} zu retardieren. Beide Linsenelemente legen den max. Akzeptanzwinkel fest, unter dem Elektronen noch verzerrungsfrei abgebildet werden können. Moderne

Analysatoren wie der *ScientaOmicron DA30* können Elektronen aus dem Winkelbereich $\vartheta = \pm 15^\circ$ erfassen [156, 159]. Anschließend durchlaufen die Elektronen zwei konzentrische Halbkugeln, wobei die äußere Halbkugelfläche eine negativere Spannung als die innere Halbkugelfläche aufweist. Elektronen mit einer koaxialen Flugbahn durch das Linsensystem durchlaufen auf einer Zentralbahn (Radius R_0) die hemisphärische Halbkugel und werden mittig auf dem Austrittsspalt abgebildet. Elektronen höherer Energie durchlaufen die Halbkugel mit einem größeren Bahnradius, bei niedrigerer Energie ist die Flugbahn entsprechend kleiner. Hierdurch ergibt sich ein energiedispersives Element, das auf die Austrittsebene projiziert und die Energieachse darstellt, die bei ARPES-Messungen verwendet wird (s. Abb. 3.5.a rechts). Die jeweiligen Spannungen der Halbkugелеlemente sowie der Eintrittslinse können verändert werden, um den möglichen Bereich der kinetischen Energie zu verändern. Senkrecht zur Energieachse verläuft je nach Linsenmodus die winkel- bzw. ortsabbildende Komponente. In der 2D-Austrittsebene wird ein Stapel Mikrokanalplatten verwendet, mit der eintreffende Elektronen durch Sekundärelektronenemission auf der Rückseite vervielfacht werden, bevor diese auf den Phosphorschirm beschleunigt werden. Hierbei entsteht ein helles Photonensignal, das von einer 2D-Kamera erfasst wird. Innerhalb der Akquisitionszeit wird eine Vielzahl dieser Lichtblitze akkumuliert und stellt das Detektorsignal (Zählrate) als Funktion von Energie und Winkel/Ortsachse dar, wie es in Abb. 3.5.a rechts gezeigt ist.

Die Gesamtenergieauflösung eines ARPES-Experiments hängt von vielen äußeren Parametern wie Proben temperatur ($\Delta E_T \approx 4k_B T$), Photonenenergiestabilität, Passenergie, Probenstruktur und Halbkugelgröße ab. Für Elektronen auf der Zentralbahn berechnet sich die Detektor-Energieauflösung zu [157]:

$$\Delta E = E_{\text{Pass}} \left(\frac{s}{2R_0} + \frac{\alpha_{\text{max}}^2}{2} \right). \quad (3.11)$$

Hierbei ist s die Eintrittsspaltgröße, R_0 der Sollbahnradius und α_{max} der maximale Akzeptanzwinkel des Spektrometers. Für hochauflösende Messungen mit Energieauflösungen werden typischerweise Passenergien im Bereich einiger eV verwendet, wodurch sich am Beispiel des *ScientaOmicron DA30* Detektors Energieauflösungen von einigen meV erreichen lassen. Solch hohe Auflösungen gehen zu Lasten der Transmission, weshalb stets ein Kompromiss aus Energieauflösung und Transmission gefunden wird. Typische Größenordnungen für Energieauflösungen unter Einsatz von Weichröntgenphotonen liegen im Bereich von 10 – 100 meV [159].

Neuartige Detektionskonzepte erlauben die parallele Detektion von kinetischer Energie und beiden Komponenten des parallelen Impulsvektors mittels Flugzeitspektroskopie (engl. *Time-of-Flight*). Dieser erfordert Lichtquellen mit einer definierten, gepulsten Zeitstruktur, wohingegen Analysatoren auch mit kontinuierlichen Gasentladungsquellen betrieben werden. Hochleistungsphotonenquellen an Synchrotronen, Freie-Elektronen-Laser oder Laborlichtquellen mit Erzeugung höherer Harmonischer weisen die geforderte Zeitstruktur bei Wiederholraten von > 10 kHz auf. In Abb. 3.5

ist der schematisch vereinfachte Aufbau eines Flugzeitspektrometers mit Winkelabbildung vom Typ *ScientaOmicron ArToF* gezeigt. Anders als bei Halbkugelanalysatoren wird die kinetische Energie der Photoelektronen hierbei durch die Flugzeit $\Delta t = t_1 - t_0$ entlang einer bekannten Flugstrecke der Länge l berechnet:

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_e}{2} \left(\frac{l}{\Delta t} \right)^2, \quad (3.12)$$

mit m_e der Elektronenmasse. Startzeitpunkt t_0 ist folglich das Auftreffen des Photonenpulses mit hinreichend geringer Pulsdauer²⁶. Im Gegensatz zum Halbkugelanalysator werden die Elektronen mit Mikrokanalplatten verstärkt und die Ortskomponente durch eine Ausleseanode bzw. 2D-Delayline-Anode erfasst. Hierdurch ergibt sich der Umstand, dass Flugzeitspektrometer typischerweise nur ein Elektron pro Photonenpuls erfassen können. Methoden zur Effizienzsteigerung sind Gegenstand aktueller Forschung [151, 158, 160].

3.3 Synchrotronstrahlungsquellen

Die Entwicklung hochbrillanter Photonenquellen an SynchrotronSpeicherringen führte gleichzeitig zu einer technischen Weiterentwicklung und Etablierung von Methoden wie ARPES oder Röntgenstreuung im Bereich der Festkörper- und Oberflächenphysik zu Standardmethoden. Im Gegensatz zu ARPES-Laborlichtquellen, die beispielsweise ein Helium-Plasma in Magnetrongeometrie verwenden, um das vorwiegend entstehende ultraviolette Licht der He-1 _{α} -Spektrallinie ($h\nu = 21,22$ eV) auf die Probe zu leiten, erweisen sich SynchrotronSpeicherringe als geeignete Maschinen, um UV- bis Röntgenlicht höchster Güte zu erzeugen. Ein Großteil der in dieser Arbeit präsentierten Messdaten wurde mit Hilfe von Synchrotronstrahlung erfasst, weshalb nachfolgend der strukturelle Aufbau und die Funktionsweisen eines exemplarischen SynchrotronSpeicherrings erläutert werden.

Beschleunigte geladene Teilchen senden elektromagnetische Strahlung aus, wenn sich diese auf einer gekrümmten Bahn bewegen. Bewegt sich das Teilchen (Elektron oder Positron) mit relativistischen Energien (Größenordnung GeV) und erfährt eine Ablenkung, wird Strahlung innerhalb eines schmalen Kegels (Öffnungswinkel θ) ausgesandt, der tangential zur Bahnkurve liegt. Damit ein Teilchenpaket nahe der Lichtgeschwindigkeit auf einer Kreisbahn gehalten werden kann, sind großvolumige und kostenintensive Apparaturen notwendig. SynchrotronSpeicherringe werden daher als nationale Großforschungseinrichtungen mit hoher internationaler Kollaboration betrieben. Abb. 3.6.a zeigt den schematischen Aufbau des SynchrotronSpeicherrings PETRA III²⁷ mit der zukünftigen Erweiterung zu PETRA IV auf dem Gelände des DESY²⁸. Die Elektronenpakete werden in LINAC II²⁹ durch eine thermionische Triode im Vakuum erzeugt und initial auf einige 100 MeV beschleunigt, bevor diese zur Erzeugung von Positronen zur Kollision mit einer Wolframscheibe (5 mm \times 7 mm) gebracht werden [161]. Positronen sind daher im Gegensatz zu Elektronen

²⁶Typische Werte sind < 100 ps

²⁷Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage III.

²⁸Deutsches Elektronen-Synchrotron

²⁹Linear accelerator 2: Linearbeschleuniger 2.

deutlich aufwendiger zu erzeugen und werden immer dann verwendet, wenn eine hohe Lebensdauer des Strahls im Speicherring notwendig ist [162]. In Synchrotron-speicherringen können sowohl Elektronen und Positronen eingesetzt werden. Aus diesem Teilchenstrahl wird mit Hilfe von Hochfrequenzfeldern (f_{RF} einige GHz) ein Elektronen-/Positronenpaket mit einer Pulslänge von wenigen 100 ps geformt, welches in PIA³⁰ zwischengespeichert wird, bevor es schlussendlich in PETRA III zur Verfügung steht. Damit die Elektronen-/Positronenpakete eine Kreisbahn beschreiben, werden um das Vakuumstrahlrohr herum Multipolmagnete und Strahlagesysteme eingesetzt, die einen stabilen Orbit ermöglichen. Um die Schwerpunktsenergie der Teilchen von 6 GeV über die 130 k Umläufe pro Sekunde aufrecht zu halten, stehen zwei Beschleunigungsstrecken (HF-Sender Nord/Süd) mit HF-Kavitäten unter Hochfrequenzanregung ($f_{Cav} \approx 500$ MHz) zur Verfügung. Die nachgeführte Leistung für konstanten Strahlstrom und konstante Strahlenergie im Regelbetrieb liegt bei etwa 1 MW je Sender und wird von mehreren 500 MHz-Klystronen außerhalb des Beschleunigertunnels bereitgestellt [163]. An Synchrotron-speicherringen der dritten Generation werden nahezu ausschließlich alternierende, periodische Anordnungen von Magnetstrukturen (Undulatoren) zur Ablenkung der Teilchen und Erzeugung der gewünschten Röntgenstrahlung auf geraden Abschnitten des Beschleunigerrings verwendet. Im Falle von PETRA III liegen diese in Sektoren der *Max von Laue Halle*, von denen ein Strahlrohr coaxial zur optisch spektralen Weiterbearbeitung abgeht. In Abb. 3.6.b ist der magnetische Aufbau und die Strahltrajektorie der Positronen/Elektronen exemplarisch für einen Undulator vom Typ APPLE II³¹ gezeigt [166]. Durch Variation der Lage (*shift*) der vier Magnetsegmente zueinander kann Röntgenlicht beliebiger Polarisierung (linear horizontal, linear vertikal, zirkular links-/rechts, elliptisch) erzeugt werden. Die magnetische Periodenlänge der Undulatoren λ_u beträgt wenige cm, die Wellenlänge der ausgestrahlten Synchrotronstrahlung ist auf Grund der relativistischen Geschwindigkeiten geringer und berechnet sich anhand der Undulatorgleichung:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta^2 \right) \quad \text{mit} \quad K = \frac{eB\lambda_u}{2\pi m_e c}, \quad (3.13)$$

wobei $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ den Lorentzfaktor für ein Elektron/Positron der Geschwindigkeit v darstellt. Der dimensionslose K-Parameter ist für Undulatoren stets $K \leq 1$, was zu einer Kohärenzbedingung und konstruktiver Interferenz der ausgestrahlten Photonen führt. Die Wellenlänge innerhalb des hochintensiven Emissionskegels (typisch: 10^{20} Photonen/s/mm²/mrad²/100 mA in 0,1 % der spektralen Bandbreite [163, 167, 168]) ist schmalbandig im Bereich einiger eV verteilt und variiert in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke B , des Abstrahlwinkels θ (als *off-axis*-Strahlung bezeichnet) und der Periodenlänge λ_u der Magnetanordnung. Entlang der Strahlachse entsteht die vorwiegend gewünschte Strahlung kürzester Wellenlänge. Um die Wellenlänge zu verändern, wird zunächst das Magnetfeld variiert, was bei Undulatoren mit Permanentmagneten durch Öffnen und Schließen der magnetischen vertikalen Lücke realisiert wird, in welcher der Elektronen/Positronen-Strahl den Undulator innerhalb eines Strahlrohrs passiert [162]. Da die im Rahmen dieser Arbeit durchge-

³⁰Positron-Intensitäts-Akkumulator.

³¹*Advanced planar polarised light emitter undulator type II*: Undulator mit variabler Polarisierung Typ 2.

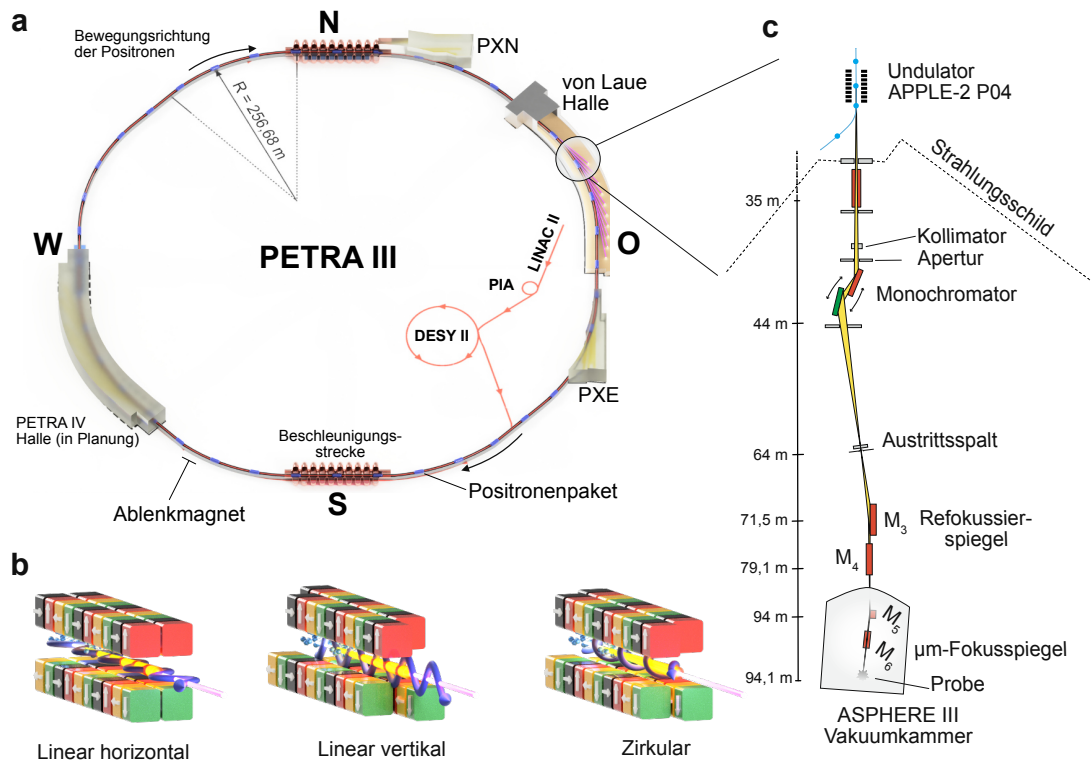


Abbildung 3.6: Erzeugung von Synchrotronlicht am Beispiel des PETRA III Synchrotron-Speicherring. (a) Übersichtskarte des Beschleunigerkomplexes bei DESY in Hamburg, der aus mehreren Vorbeschleunigern (LINAC II, PIA, DESYII) und dem Hauptspeicherring PETRA III besteht. Experimentierhallen (PXN, Max von Laue Halle und PXE) beheimaten die jeweiligen Strahllinien. Nach [164, 165]. (b) Magnetfeldanordnung innerhalb eines APPLE II-Undulators zur Erzeugung von Röntgenlicht einstellbarer Polarität. Eingezeichnet ist die Elektronen/Positronen-Trajektorie (blau), die *off-axis*-Strahlung (gelb) und die resultierende hochintensive Strahlung entlang der Undulatorachse. (c) Illustration der optischen Komponenten und Strahlwege der Weichröntgenstrahllinie P04 bei PETRA III mit der ASPHERE III Experimentierstation.

fürten Messungen vorwiegend an der Strahllinie P04 bei PETRA III vorgenommen wurden, wird ein Überblick über die allgemeine Strahlführung des verwendeten Strahlzweigs in Abb. 3.6.c als Draufsicht gegeben. Der optische Quellpunkt stellt der Undulator dar, welcher sich im Strahlschutzbereich des Beschleunigertunnels befindet. Zunächst wird ein großer Anteil der entstehenden Bremsstrahlung und *off-axis*-Strahlung durch eine gekühlte Kollimator/Apertur-Kombination beschnitten, bevor ein spektraler Bereich des Undulatorspektrums mit Hilfe eines Gitterlinien-Monochromators und dessen Austrittsspalt ausgewählt wird. Refokussierspiegel (M_3 , M_4) fokussieren den Röntgenstrahl zunächst auf eine Zwischenebene, bevor dieser mit Hilfe einer kompakten Kirkpatrick-Baez-Spiegeloptik (M_5 , M_6) innerhalb der Experimentierstation ASPHERE³² (siehe Abs. 3.4.3) auf wenige μm fokussiert und auf die Probe geleitet wird. Zwischen M_4 und M_5 können mobile Aufbauten den Strahl

³²Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution: Winkelauflösendes Photoelektronen-Spektrometer für hohe Energieauflösung.

Strahllinie	PETRA III / P04	BESSY II / UE 112	ELETTRA / APE
Undulator	APPLE II	APPLE II	APPLE II
$h\nu$ in eV	250 - 3000	8 - 690	8-120
$E/\Delta E$	>10 000	> 25000	30000
Photonen/s	10^{13}	10^{13}	10^{11}
Experiment	ASPHERE, PISA	PISA	APE-LE
Methoden	(AR)PES, XAS	XAS	ARPES

Tabelle 3.1: Relevante Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Synchrotronstrahl-
linien mit ihren Experimentierstationen. Die Strahllinien UE112 und APE befinden sich
an der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.
(BESSY) sowie dem Synchrotronspeicherring ELETTRA bei Triest. Daten entnommen aus
[168–170].

für temporäre Messkampagnen verwenden. Diese Möglichkeit wurde verwendet, um den mobilen experimentellen Aufbau PISA³³ zu entwickeln, der an dieser Stelle für röntgenspektroskopische Untersuchungen der Plasma-Festkörper-Grenzfläche eingesetzt werden kann (siehe Abs. 3.4.3). Im Vergleich zu Laborlichtquellen wie Helium-Gasentladungslampen zeigt die Längenskala, welcher technische Aufwand notwendig ist, um Röntgenlicht höchster Qualität und nahezu beliebiger Energie, Polarität und Leuchtfleckgröße zu erzeugen [162]. Ein Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Strahllinien ist in Tab. 3.1 aufgeführt.

3.4 Experimentierstationen

Neben den Lichtquellen spielen die Experimentierstationen eine wichtige Rolle für den reibungslosen Ablauf der Experimente. Für Untersuchungen der elektronischen Struktur im Bereich der Oberfläche sind atomar saubere Probenoberflächen während der Beobachtungszeit mit den Untersuchungsmethoden zu gewährleisten, um den ungewünschten Einfluss von Residualgasen und Adsorbaten zu vermeiden. Hierfür werden mehrstufige UHV-Kammeraufbauten eingesetzt, die im Bereich der Messumgebung ein Ultrahochvakuum ($p \approx 5 \cdot 10^{-11}$ mbar) und Proben Temperaturen von 11 – 500 K bereitstellen.

Obgleich viele der verwendeten experimentellen Komponenten und Detektoren kommerziell erhältlich sind, ist der Aufbau und die Weiterentwicklung von hochgradig spezialisierten Photoemissions-Messaufbauten Aufgabe der Experimentierenden. Gegenstand dieser Arbeit war neben der Weiterentwicklung von Teilaspekten des Kieler Photoemissionslabors (Abs. 3.4.1) der AG Roßnagel der Umbau der ASPHERE-Experimentierstation (Abs. 3.4.2) der AG Roßnagel zu einem fest installierten μm -ARPES Experiment an der P04-Strahllinie mit mehrdimensionalem Photoemissionsdetektor. Zur Spektroskopie der Plasma-Festkörper-Grenzfläche wurde mit PISA ein einzigartiges mobiles Instrument entwickelt, aufgebaut und in Betrieb genommen, mit dem spektroskopische Informationen durch XAS- und PES³⁴-Experimente an

³³ *Plasma interface spectroscopy apparatus*: Apparat zur Spektroskopie der Plasma-Festkörper Grenzfläche.

³⁴ *Photoelectron spectroscopy*: Photoelektronenspektroskopie.

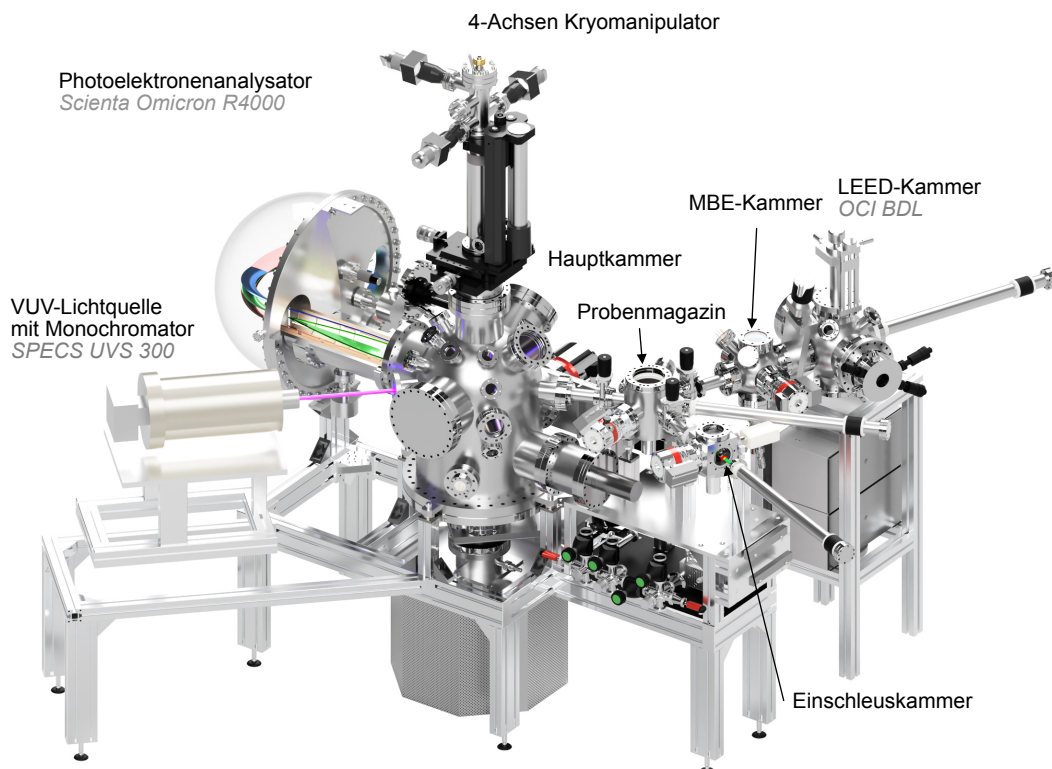


Abbildung 3.7: 3D-Visualisierung des Photoelektronenexperiments, das von der AG Roßnagel an der CAU Kiel betrieben wird. Der Hauptkammer-Basisdruck beträgt circa $4 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Proben temperatur kann mit Hilfe des Kryomanipulators im Bereich von 11 – 500 K variiert werden.

Synchrotronstrahllinien mit Messzugang zum Strahlrohr gewonnen werden können (Abs. 3.4.3). Hierfür wurde in den Räumlichkeiten der AG Roßnagel ein neues Plasmalabor geschaffen, das zum Aufbau und Betrieb der PISA-Experimentierstation diente.

3.4.1 Das Kieler Photoemissionslabor

Die Experimentierstation im Kieler Photoemissionslabor der AG Roßnagel wird vorwiegend zur routinemäßigen Untersuchung mittels ARPES von neu gezüchteten Kristallen des Kristallzuchtlabors der AG Roßnagel eingesetzt, wurde aber durch S. Rohlf um die Möglichkeit zur Bedampfung von Probenträgern mit organischen Molekülen erweitert. Eine maßstabsgerechte 3D-Visualisierung der Experimentierstation ist in Abb. 3.7 zu sehen. Der Aufbau und die verwendeten Komponenten leiten sich aus der hauptsächlichen Untersuchungsmethodik VUV³⁵-ARPES ab. Hierbei wird eine Helium-Gasentladungsquelle (Typ *SPECS UVS 300*) mit anschließendem Monochromator benutzt, die Photonen der He $I\alpha$ -Spektrallinie emittiert ($h\nu = 21,22$ eV). Die hierdurch ausgelösten Photoelektronen der Probe auf dem Kryomanipulator besitzen

³⁵ *Vacuum ultraviolet*: Vakuumultraviolett.

abhängig von ihrer Bindungsenergie eine maximale kinetische Energie im Bereich von typischerweise 10–17 eV. Störungen der Elektronentrajektorie durch das Erdmagnetfeld müssen bestmöglich vermieden werden, weshalb die ARPES-Hauptkammer aus Supermalloy³⁶ gefertigt ist und möglichst unmagnetische Materialien (Typisch: Titan, Kupfer, Wolfram, Polyimide) innerhalb der Apparatur Verwendung finden.

Der Kryomanipulator besitzt drei laterale Freiheitsgrade (x , y , z) zur Justage der Probe vor dem *ScientaOmicron* R4000-Photoelektronenspektrometer und eine Rotationsdrehdurchführung zur Rotation um die z -Achse. Diese wird eingesetzt, um verschiedene Emissionsschnitte auszuwählen bzw. eine ARPES-Karte des Valenzbandes zu erstellen. Zur Verkipfung der Probe vor dem Analysator kann der Tilt durch drei diskret verkippte (0° , 5° und 10°) Probenschubladen auf dem Kryostatkopfende eingestellt werden. Das Kryostatkopfende und der Kaltkopf des Kryostaten sind voneinander elektrisch isoliert, so dass Messungen des Photostroms oder das Anlegen eines Potentials bis 100 V möglich sind. Der Kryostat erlaubt die Probenkühlung unter Einsatz kryogener Gase (Helium/Stickstoff), wodurch Proben Temperaturen von bis zu 11 K erreicht werden können. Die Proben werden auf Probenträgern befestigt, durch eine Schnelleinschleuskammer in das Vakuumsystem eingebracht und im Vakuum mittels Spaltpin bzw. Vakuumklebeband gespalten und zur Messung präpariert. Die Manipulation der Proben erfolgt innerhalb des Vakuumsystems durch magnetgekoppelte Transferstangen. Zur längerfristigen Lagerung von Kristallen steht ein Probenmagazin mit acht Lagerplätzen zur Verfügung.

3.4.2 ASPHERE

Durch Integration mehrerer Analyse- und Präparationsmethoden in einer kompakten, handhabbaren Experimentierstation können große Synergieeffekte entstehen. Hierdurch wird es etwa möglich, neben röntgenspektroskopischen Informationen auch die strukturelle Anordnung auf atomarer Skala derselben Probe ohne Bruch des Vakuums und damit einer möglichen Verunreinigung zu erhalten. Dieser Ansatz führte zur Entwicklung der mehrfach BMBF³⁷ geförderten ASPHERE-Experimentierstation bei PETRA III am Strahlrohr P04 durch die Arbeitsgruppen Kipp/Roßnagel (CAU Kiel) und der AG Reinert (Universität Würzburg). Zunächst als mobiles Experiment geplant, befindet sich die ASPHERE-Experimentierstation seit September 2019 fest an einem Strahlzweig der Strahllinie P04 bei PETRA III/DESY.

Der Aufbau von ASPHERE (s. Abb. 3.8) entwickelt sich stetig weiter. Aktuell wird die Experimentierstation um eine Molekularstrahl-Epitaxie-Anlage erweitert, mit dem in Zukunft auch innerhalb des Vakuumsystems neuartige Proben gezüchtet werden können. Für komplementäre Analysen wird ein Rastertunnelmikroskop zur Verfügung stehen.

Kern der Anlage bildet das winkelauflösende Photoelektronenspektrometer vom Typ *ScientaOmicron* DA30, mit dem Photoelektronen in einem Energiebereich von 10 eV bis 3000 eV nach Winkel und Ort aufgelöst detektiert werden können und

³⁶Auch μ -Metall genannt. Es besitzt eine hohe magnetische Permeabilität und wird hier zur Abschirmung des Erdmagnetfelds eingesetzt.

³⁷Bundesministerium für Bildung und Forschung

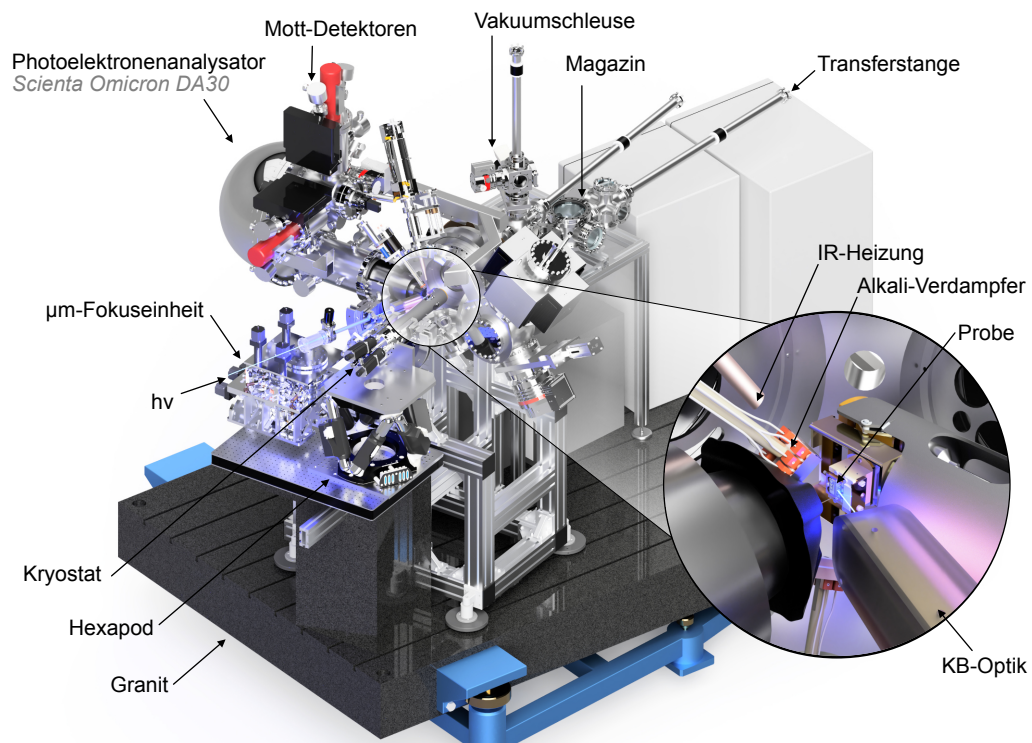


Abbildung 3.8: Visualisierung des von der AG Roßnagel betriebenen Aufbaus ASPHERE zur Weichröntgen-Photoelektronenspektroskopie von Festkörperproben am Strahlrohr P04 des Synchrotronspeicherrings PETRA III. Die wichtigsten Komponenten sind markiert und benannt. Der Basisdruck in der Hauptkammer beträgt $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar und mit Hilfe des Kryostaten lassen sich Probentemperaturen im Bereich von 10–500 K realisieren. Die Fokussiereinheit ermöglicht Beleuchtungsgrößen von bis zu $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ für Photonenenergien von 245–1500 eV. Nicht eingezeichnet ist das Strahlrohr der Strahllinie, die Strahlachse ist durch eine blaues Licht emittierende Linie ($h\nu$) angedeutet. Das Röntgenlicht trifft unter einem nominellen Winkel von 70° zur Kryostatnormale auf die Probenoberfläche.

welches den photoelektronischen Zugang zu vergrabenen Strukturen bietet [159]. Durch eine spezielle elektronische Linsenanordnung innerhalb des Analysators zur Deflektion kann ohne Bewegung von Probe oder Analysator ein Emissionskegel von $\pm 15^\circ$ bis zu einer kinetischen Energie von 800 eV erfasst werden. Dies hat den enormen Vorteil eines festen Beleuchtungsortes auf der Probe, der durch die in der Vakuumkammer integrierten Refokussierspiegel im Bereich von $(10 \times 10) \mu\text{m}$ liegt. Hiermit können funktionalisierte Systeme wie exfoliierte 2D-ÜMDC-Transistoren, bei denen der *Source-Drain*-Abstand oft wenige μm beträgt [94], mit den zur Verfügung stehenden Methoden untersucht werden. Mehrere Mott-Detektoren erlauben die Analyse der magnetischen Ordnung durch Detektion aller drei räumlichen Elektronenspinmomente, wodurch spinaufgelöste ARPES-Messungen aus der Kombination des DA30-Deflektionsmodus mit paralleler Mott-Streuung möglich sind [171].

Die Probe wird auf einem Probenträger für guten thermischen Kontakt befestigt, der bis zu vier potentialfreie elektrische Kontakte besitzt. Durch ein mehrstufiges

Vakuumsystem — Einschleuskammer, Magazin, Transferbereich zur Hauptkammer — wird die Probe mit Hilfe magnetgekoppelter Transferstangen mit dem Kryostaten verschraubt. Ein Helium Durchflusskryostat (*CryoVac Conti*) ermöglicht Probertemperaturen von 10–500 K, eine optionale IR-Heizung kann den Probenhalter im Bereich der Oberfläche auf bis zu 800 K erhitzen. Zur Justage und aus Gründen der Systempräzision besitzt der Kryostat selbst nur die Möglichkeit der azimuthalen und Tilt Rotation. Für eine präzise und wiederholbare Positionierung der Proben vor dem Spektrometer kann der Kryostat durch einen Hexapoden (*MKS Newport HXP1000-MECA*) mit einer Präzision von 300 nm entlang der X,Y,Z-Achse bewegt und mit einer Winkelpräzision von $0,001^\circ$ entlang der drei Rotationsachsen rotiert werden. Zur *in operando*³⁸ Bedampfung stehen mehrere Verdampfungsquellen mit alkalischen Elementen und Elektronenstrahlverdampfer vom Typ *Focus EFM 3T* zur Verfügung. Der gesamte experimentelle Aufbau befindet sich auf einem Granit, der bedingt durch seine Abmessungen ($3,6 \times 2,0 \times 0,3$ m mit 6,3 t Gewicht³⁹) als schwingungsarme, festinstallierte Aufbauplattform dient.

3.4.3 PISA - die Plasma-Festkörper-Grenzflächen Experimentierstation

Die *in operando* Spektroskopie ermöglicht den Zugang zu Prozessparametern und ihrer Auswirkung auf den Prozesserfolg und findet in vielen neuen Experimenten Einzug. Durch diesen Ansatz wird es möglich, das Probensystem in nahezu Echtzeit zu erforschen. Durch enge Kooperation der AG Kersten (Plasmaphysik, Universität Kiel) und AG Roßnagel (Universität Kiel) wurde dieser Ansatz erstmalig auf die Plasma-Festkörper-Grenzfläche angewandt. Ziel ist die Untersuchung der Grenzfläche zwischen einer Plasmaentladung und der dem Plasma ausgesetzten Elektroden mit Methoden der Oberflächenphysik. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein experimenteller Aufbau entworfen und in Betrieb genommen, der den röntgenspektroskopischen Zugang zur Plasma-Festkörper-Grenzfläche mit den Methoden XAS (Plasma und Festkörper) und *in operando*-PES (Plasma-Randschicht) bieten soll. Anhand der Untersuchungsmethode erklärt sich daher auch die akronymische Anlagenbezeichnung PISA (Plasma interface spectroscopy apparatus). Die größte Herausforderung in der Experimententwicklung stellt dabei die Adaption der etablierten Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik hinsichtlich der äußeren Störeinflüsse, vorwiegend Hochfrequenzeinkopplung und Vakuumkompatibilität, an die vorhandenen Prozessparameter einer Niederdruck-Plasmaentladung mit 13,56 MHz Hochfrequenzanregung (Partialdruck, Gasfluss, Hochfrequenzeinspeisung) dar.

Design des experimentellen Aufbaus

Abb. 3.9 zeigt in einem Schnittmodell den schematischen Aufbau mit den funktionsgebenden Komponenten. Der Kern innerhalb der Entladungskammer bildet eine Wechsellplattform für verschiedene keramische Plasmaentladungszellen, um die herum die eingesetzten Diagnostiken (Langmuirsonde, Kameras, Probenstrom, Elektrodentemperatur, etc.) verbaut sind. Unterschiedliche Materialien (Aluminium,

³⁸*in operando*: während des Prozesses.

³⁹Persönliche Mitteilung Tim Riedel

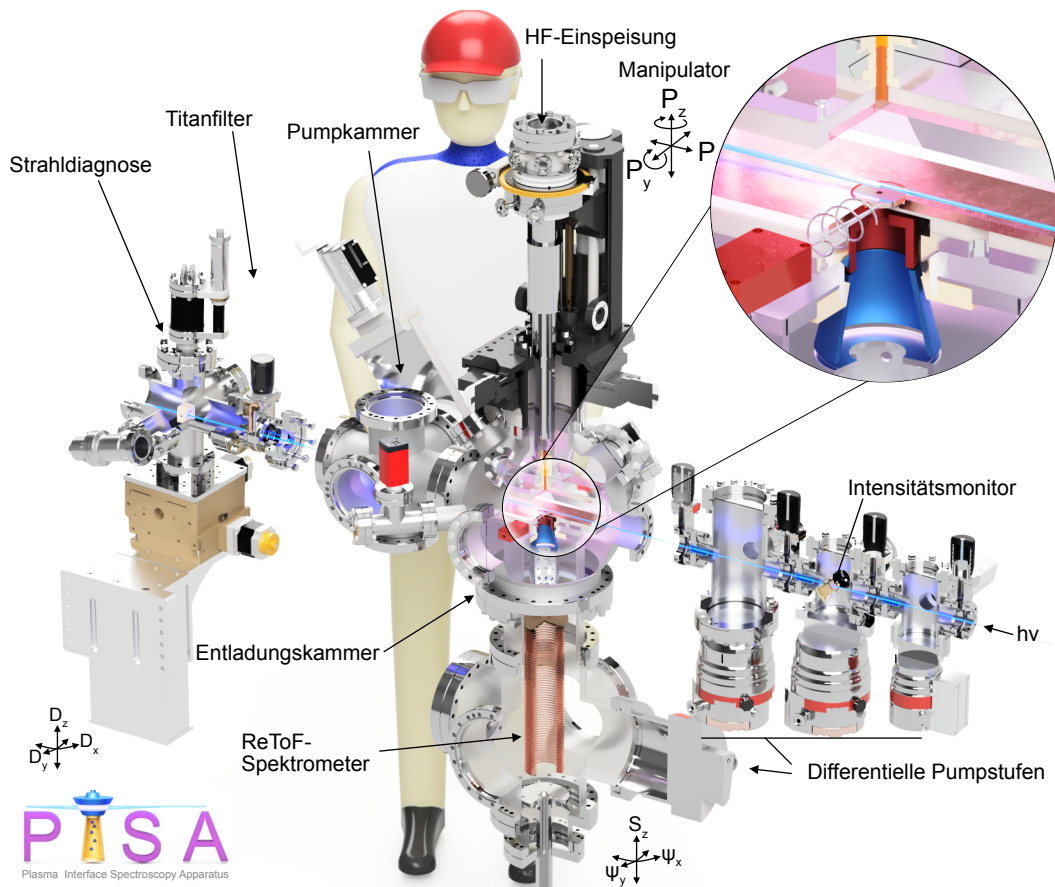


Abbildung 3.9: Der im Rahmen dieser Arbeit entworfene und in Betrieb genommene experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Plasma-Festkörper-Grenzfläche mittels Weichröntgenstrahlung. Die wichtigsten Komponenten sind markiert und benannt. Der Basisdruck in der Entladungskammer beträgt $<5 \cdot 10^{-9}$ mbar und kann im Entladungsbetrieb durch Gaseinlass auf bis zu 5 mbar Partialdruck erhöht werden. Die zur Diagnostik notwendigen Geräte werden durch differentielle Pumpstufen oder Titanfilter separiert.

Edelstahl, Edelstahl vergoldet) stehen für beide Entladungsplatten zur Verfügung. Messungen an unterschiedlichen Materialkombinationen sind durch einen austauschbaren, elektrisch isolierten Probeneinsatz in der geerdeten Entladungsplatte möglich. Die Entladungszelle besitzt fünf Freiheitsgrade, wobei die X-, Y-, Z-Translation und Rotation um die Z-Achse durch einen Manipulator realisiert werden. Entlang der Y-Achse ist eine Rotation möglich, da die gesamte Entladungskammer einen externen Schwenkmechanismus besitzt. Unterhalb der Entladungszelle befindet sich ein ReToF⁴⁰-Spektrometer, das in seiner Bauweise und Integration einmalig ist und durch Röntgenstrahlung ausgelöste Photoelektronen, die durch die Eintrittsapertur in das Spektrometer eindringen, innerhalb eines schmalen Flugzeitfensters detektieren kann. Der Entwicklungsfokus lag, unmittelbar motiviert durch die Spektroskopie der Plasma-Festkörper-Grenzfläche, auf einem Spektrometertyp, der Photoelektronen

⁴⁰Reflection time of flight: Reflektives Flugzeitspektrometer.

von Neutralgaskomponenten und ionisierten Plasmabestandteilen oberhalb der geretzten Elektrode aus der Vielzahl an niederenergetischen Elektronen der Plasmaentladung extrahieren kann. Ähnlich einer Wurfpfabel fliegen die Elektronen im ReToF-Spektrometer einem elektrischen Feld entgegen, das als dispersives Hochpass-Element wirkt. Langsamere Photoelektronen treffen zunächst auf den Detektor, bevor die schnelleren Elektronen auf Grund ihrer längeren Flugstrecke verzögert auf-treffen. Ein klassisches Flugzeitspektrometer ohne Reflektron ist für diesen An-wendungszweck nur bedingt geeignet, da ausgelöste Ionen, Elektronen und UV-Photonen der Plasmaentladung nahezu ungehindert auf den Elektronendetektor treffen. Das Photoelektronenspektrum leitet sich hiermit aus der Zeitstruktur des Elektronendetektors ab. Alternativ kann das Spektrometer spannungsmäßig invertiert werden und bei gepulsten Ionenquellen zur Massenspektrometrie der ionischen Plasmabestandteile verwendet werden. Das Spektrometer kann entlang der Z-Achse bewegt werden, um einen Austausch der Entladungszelle zu ermöglichen. Zwischen Strahldiagnose und Entladungskammer befindet sich eine Pumpkammer, die zur Evakuierung der Entladungskammer eingesetzt wird und einen Gasmengenflussreg-ler zur Edelgas-Partialdrucksteuerung enthält. Die Strahldiagnose wird vorwiegend für Absorptions- und Reflektivitätsmessungen eingesetzt. Diese besitzt zur initialen Strahljustage nur einen Translationsfreiheitsgrad (entlang der Z-Achse) und zwei Rotationsfreiheitsgrade. Der Strahldetektor besteht aus zwei Photodioden (Silizium-diode vom Typ SXUV 100; GaAsP Diode vom Typ G1127), die im UV- bis Hartröntgen-Energiebereich zur Intensitätsmessung eingesetzt werden. Um unerwünschte Beiträge im Diodenstrom durch UV und optisches Licht der Plasmaentladung zu blocken, steht ein 100 µm dicker Titanfilter/Si₃N₄-Filter als Röntgenfenster zur Verfügung. Praxistaugliche Basisdrücke während einer Niederdruck-Plasmaentladung liegen im Bereich von 0,01 – 10 mbar, weshalb drei Turbomolekular-Pumpstufen mit Leitwert-reduzierern eingesetzt werden, um die Vakuumanforderungen der Strahllinien zu erfüllen. In der zweiten Pumpstufe steht ein Intensitätsmonitor zur Messung der Primärintensität zur Verfügung.

Teil II

Ergebnisse und Diskussion

4 Tiefensensitive Photoelektronenspektroskopie an $1T\text{-TaSe}_2$

In heutigen elektronischen Bauelementen werden die elektrischen Eigenschaften durch den Fluss der Ladungsträger bestimmt, als halbleitendes Substrat wird vorzugsweise Silizium verwendet. Durch die Erforschung neuartiger Herstellungsprozesse können immer kleinere Schaltkreise realisiert werden. Hierbei werden zunehmend zweidimensionale ÜMDCs als ergänzende Materialien favorisiert. Diese unterscheiden sich im Vergleich zu halbleitendem Silizium durch komplexe, ungewöhnliche elektronische Eigenschaften und Phasenübergänge, wodurch sich neuartige Anwendungen in miniaturisierten elektronischen Bauteilen wie photoinduzierten Feldeffekttransistoren oder Quantenbauteilen ergeben, die zum Teil nur aus wenigen Atomlagen bestehen [68, 69, 94, 172].

Ein möglicher Freiheitsgrad in der Entwicklung möglicher Materialkandidaten ist die Veränderung der Stapelung des Schichtaufbaus, wie sie bei Graphen-Doppelschichten vorliegt und untersucht wurde. Je nach Verdrehungswinkel der beiden Graphenschichten zueinander entsteht eine isolierende Mott-Phase oder ein supraleitender Zustand [173]. Der Stapel einfluss auf die elektronischen Eigenschaften wurde bereits für TaS_2 gezeigt. Hierbei wurde mit Hilfe von STM-STS-Messungen ein Mott-Oberflächenzustand nachgewiesen, der bei zwei um $27,8^\circ$ zueinander verdrehten Lagen in der kommensurablen CDW-Phase entsteht [174].

Basierend auf ARPES-Messungen von Perfetti *et al.* [75] steht ein möglicher isolierender Mott-Zustand von $1T\text{-TaSe}_2$ unterhalb von 200 K im Bereich der Oberfläche im Fokus der aktuellen Forschung. Sakata *et al.* unterstützen diese These durch erste STM-STS-Messungen an TaSe_2 -Kristallen, bei denen der Einfluss unterschiedlicher Stapelfolgen der Davidsternstruktur auf die abgeleitete Zustandsdichte im Bereich des Fermi-niveaus deutlich wird. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich ein isolierender Mott-Zustand über bis zu zwei *Sandwich*-Lagen ausbildet [175].

PES-Messungen der Ta $4f$ -Rumpfniveaus bei 80 eV bis 6000 eV von C. Sohrnt konnten zeigen, dass sich ein spektroskopischer Fingerabdruck in den Ta $4f$ -Spektrallinien im isolierenden Mott-Zustand und leitfähigen Volumenzustand zeigt. Durch Variation der Photonenenergie bzw. veränderter Ausdringtiefe der Elektronen kann daher mit PES-Messungen ein Tiefenprofil erstellt werden. Der Verlauf zwischen den Phasen zeigt sich durch die große Schrittweite ($h\nu = 80\text{ eV}, 265\text{ eV}, 1600\text{ eV}, 6000\text{ eV}$) nicht sehr ausgeprägt, kann aber für Elektronen unter Normalemissionsbedingungen auf

den Photonenenergiebereich von 256–1600 eV eingegrenzt werden [83]. Gegenstand dieser Arbeit ist nun die genaue Quantifizierung der kritischen Übergangspotonenenergie. Hiermit wird ein komplementärer Vergleich zu den Messungen von Sakata *et al.* möglich.

Zunächst erfolgt eine kurze Einführung in die Spektralanalyse, mit der eine hochqualitative Beschreibung von Ta 4*f*-Rumpfniveaus möglich wird und CDW-Parameter extrahiert werden können. Im Anschluss erfolgt die Anwendung und Auswertung des Anpassungsmodells auf Ta 4*f*-Spektrallinien im Photonenenergiebereich von 80 eV bis 6000 eV.

4.1 Details zur Methodik

Die in diesem Kapitel präsentierten PES- und HAXPES-Messungen wurden an mehreren Experimentierstationen durchgeführt, die insgesamt den verwendeten Photonenenergiebereich von 80–6000 eV abdecken, um auf Basis unterschiedlicher Ausdringtiefen der ausgelösten Elektronen (mittlere freie Weglänge) einen Zugriff auf die Oberflächenstruktur und Volumenstruktur zu erlangen. Alle Messungen wurden an 1T-TaSe₂ Kristallen der Charge 1167 R durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen von C. Sohr zu ermöglichen, der initiale Messungen bei ausgewählten Photonenenergien (80 eV, 265 eV, 1600 eV, 6000 eV) durchgeführt hat [83]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Photonenenergiebereich von 265–1600 eV an der Experimentierstation ASPHERE am Strahlrohr P04 (PETRA III, DESY, Hamburg) verwendet. Die PES- und HAXPES-Messungen bei 80 eV und 6000 eV wurden als Referenz und zur besseren Vergleichbarkeit von C. Sohr zur Verfügung gestellt [83].

Hierbei trifft ein fokussierter (ca. 15 μm × 15 μm auf der Probe) zirkular polarisierter Strahl mit einem Einfallswinkel von 70° zwischen Strahlachse und Probennormale auf die Probe. Ein Elektronenspektrometer vom Typ *ScientaOmicron R4000* detektiert Ta 4*f*-Rumpfelektronen bei einer Energieauflösung⁴¹ von 40–100 meV über den gesamten Energiebereich.

Zur Probenpräparation wurden 1T-TaSe₂ Kristalle unter UHV-Bedingungen im Vakuumsystem von ASPHERE mittels Klebeband gespalten ($p < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar), um eine möglichst plane und atomar reine Oberfläche zu erhalten. Anschließend wurde die Probe umgehend auf den vorgekühlten Kryostaten transferiert, der eine minimale Probentemperatur von 40 K in der Messumgebung bei einem Kammerbasisdruck von $p \leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar ermöglichte. Initial fand eine Valenzbanduntersuchung statt, die zur Charakterisierung und Ausrichtung der Probe verwendet wurde, um anschließend Rumpfelektronen unter Normalemissionsbedingungen ($\vartheta = 0^\circ$) zu detektieren.

⁴¹Die Werte zur Energieauflösung umfassen die Beiträge von Temperatur, Photonenenergie und des Elektronenspektrometers.

4.2 Spektralanalyse von Ta 4f-Rumpfniveaulinien

Bei Photoanregung eines Rumpfelektrons wird das lokale Potential durch Leitungselektronen abgeschirmt. Diese Elektronen-Loch-Paare führen zu einer Verringerung der kinetischen Energie des ausgelösten Photoelektrons und damit zu einer Veränderung der spektralen Linienform, die sich nur in wenigen Fällen analytisch eindeutig beschreiben lässt. Im folgenden Abschnitt werden die analytischen Methoden und Konzepte dargestellt, mit denen ein Anpassungsmodell für Ta 4f-Rumpfniveaulinien von TaSe₂ erstellt werden kann. Diese folgen den Ausführungen von Cardona *et al.* und Hughes *et al.* [80, 176].

Für eine Photoanregung aus dem Blochzustand $|i\rangle$ mit der Energie ε_i in den Zustand $|f\rangle$ (Energie ε_f) ergibt sich eine Übergangswahrscheinlichkeit $\Lambda^2/\varepsilon_{fi}^2$ mit dem zugehörigen Matrixelement Λ und der Energiedifferenz $\varepsilon_{fi} = \varepsilon_f - \varepsilon_i$. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P_{fi}(E)$ eines Photoelektrons mit Energieverlust E durch mögliche Anregungsprozesse ergibt sich zu:

$$P_{fi}(E) = \left(\Lambda^2/\varepsilon_{fi}^2\right) \delta(E - \varepsilon_{fi}) + \left(1 - \Lambda^2/\varepsilon_{fi}^2\right) \delta(E). \quad (4.1)$$

Während des Photoemissionsprozesses kommt es zur Summation aller möglichen Übergänge. Ist das Matrixelement hinreichend klein, kann die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des totalen Energieverlusts $P_{\text{tot}}(E)$ durch Elektronen-Loch-Paarbildung abgeschätzt werden zu:

$$P_{\text{tot}}(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt} \exp\left(\sum_{fi} \frac{\Lambda^2 (e^{i\varepsilon_{fi}t} - 1)}{\varepsilon_{fi}^2}\right) dt. \quad (4.2)$$

Hierbei findet die Summation über alle möglichen Elektronen- und Lochzustände $|f\rangle$ und $|i\rangle$ und ihre zugehörige Energiedifferenz ε_{fi} statt. Bei metallischen und halbmetallischen Materialien liegen die Bänder so dicht beieinander (Kontinuum), dass die Summation in diesem Fall in ein Integral über alle möglichen Anregungsenergien E' überführt werden kann:

$$P_{\text{tot}}(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt} \exp\left(\int_0^{\infty} J(E') \frac{e^{iE't} - 1}{E'^2} dE'\right) dt, \quad (4.3)$$

mit $J(E')$ als JDOS⁴² und Funktional, das proportional zur Zustandsdichte D oberhalb und unterhalb von E_F ist und die Dichte aller möglichen Anregungen enthält. Mit Hilfe dieses Formalismus ist es möglich, eine Anpassungsfunktion für die gemessene spektrale Intensität $I(E)$ zu entwickeln, die Beiträge auf Grund des Energieverlustes, der Lebensdauer (λ^{-1}) und instrumenteller und phononischer Verbreiterung

⁴²Joint density of states: Kombinierte Zustandsdichte.

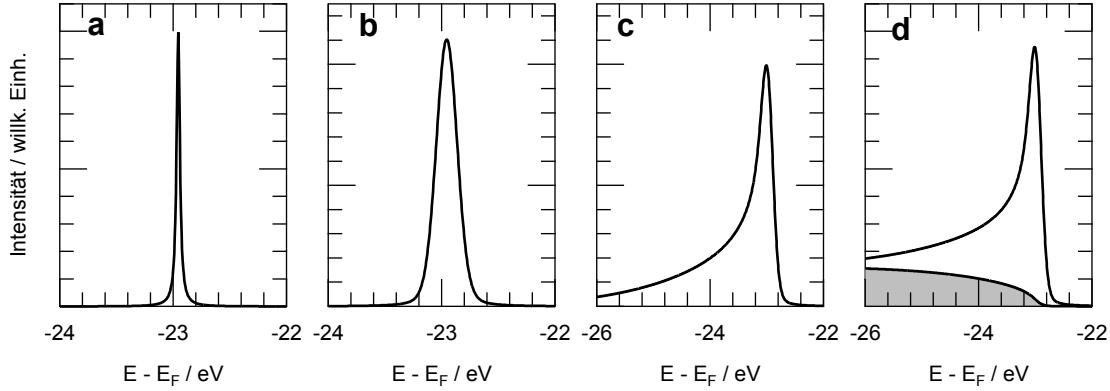


Abbildung 4.1: Numerische Modellierungsschritte im Ta 4f-Anpassungsmodell. (a) Lorentz-Linienform durch Lebenszeitverbreiterung ($\lambda^{-1} \approx 30$ meV) (b) Lorentz-Linienform gefaltet mit einer Gaußfunktion ($\sigma = 85$ meV). (c) Zusätzliche Faltung mit einer Funktion für den totalen Energieverlust anhand einer JDOS für TaSe₂ (Typ J8). (d) Berücksichtigung eines Sekundärelektronbeitrags anhand eines Shirley-Untergrunds.

(Breite σ) berücksichtigt. Diese wird durch eine Faltung von $P_{\text{tot}}(E)$ mit einer Lorentzfunktion und Gaußfunktion gewonnen:

$$I(E) = I_0 \left(P_{\text{tot}}(E) \otimes \frac{\lambda^2}{(E - E_0)^2 + \lambda^2/4} \otimes \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \right), \quad (4.4)$$

mit I_0 als Amplitude. Ausgangspunkt der Berechnung der JDOS stellt in der Regel das Ergebnis einer Dichtefunktionaltheorie-Rechnung dar, bei der die Zustandsdichte der besetzten und unbesetzten elektronischen Struktur berechnet wird. In erster Näherung wird das Übergangsmatrixelement als konstant angesehen, wodurch sich $J(E)$ vereinfacht berechnen lässt:

$$J(E) = \Lambda^2 \int_{E_F - E}^{E_F} D(E') D(E' + E) dE' = \Lambda^2 \int_{-\infty}^{\infty} D_{\text{besetzt}}(E') D_{\text{unbesetzt}}(E' + E) dE'. \quad (4.5)$$

Abb. 4.1 zeigt die spektralen Evolutionsschritte in der numerischen Realisierung des JDOS basierten Anpassungsmodells. Es existieren von Doniach und Sunjic algebraische Lösungen des Anpassungsmodells $I(E)$ für vereinfachte JDOS-Modelle. Es zeigt sich aber, dass diese Linienformen nicht zur Beschreibung von CDW-Systemen wie TaSe₂ geeignet sind [80, 81]. Zur systemnahen Modellierung des totalen Energieverlusts in TaSe₂ und TaS₂ wurden von *Hughes und Scarfe* Anpassungsmodelle entworfen, die eine phänomenologische Modellierung der JDOS vorsehen. Es stehen mehrere Modelle zur Auswahl, wobei sich der sogenannte Typ J₈ als geeignet erwiesen hat [83]. Dieser beschreibt die JDOS durch den funktionalen Term:

$$J_8(E) = \frac{\alpha E}{2} (1 - \tanh(\beta_2(E - \beta_1))) + \beta_5 \alpha E e^{-\frac{(E - \beta_3)^2}{2\beta_4^2}}. \quad (4.6)$$

Der Kurvenverlauf von J_8 wird durch sechs Parameter (α, β_{1-5}) bestimmt und lässt sich zusammenfassend als eine Gerade der Steigung α beschrieben, die sich bei $E =$

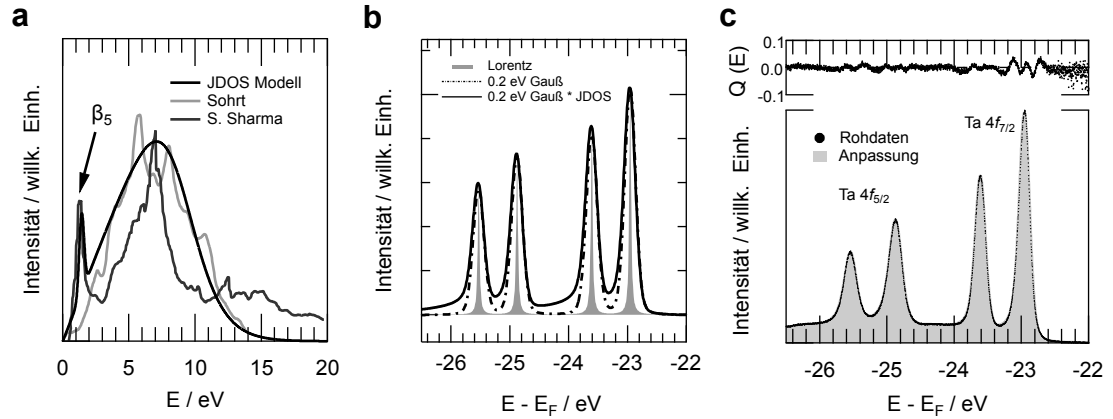


Abbildung 4.2: Implementiertes JDOS-Anpassungsmodell nach *Hughes und Scarfe*. (a) Modellierung der JDOS im Vergleich zur theoretischen Berechnung [71, 83]. (b) Modellierung von vier spektralen Komponenten mit metallischem Charakter ($\alpha = 0,2 \text{ eV}^{-1}$), die der Linienform von Ta 4f-Rumpfniveaus von 1T-TaSe₂ genügen. (c) Ergebnis der Anpassung des Modells an Ta 4f Rumpfniveau-Spektrallinien von 1T-TaSe₂ gemessen bei $T = 1 \text{ K}$ und $h\nu = 80 \text{ eV}$.

β_1 langsam mit der Übergangsbreite β_2 der Abszisse nähert. Neben den hierdurch beschriebenen Einflüssen von Elektron-Loch-Paarbildung werden in diesem Modell auch mögliche extrinsische Anregungen, wie beispielsweise von Plasmonen durch eine Gauss-Kurvenform bei $E = \beta_3$ mit der Breite β_4 und Amplitude β_5 , berücksichtigt. Alle Parameter müssen so gewählt werden, dass $J(E)$ positive Werte aufweist. Für eine detaillierte Diskussion der Parameter von $J(E)$ und die resultierenden Ergebnisse der Spektralanalyse sei an dieser Stelle auf einen Übersichtsartikel von *Hughes und Scarfe* verwiesen [81].

Zur vollständigen Modellierung der Ta 4f-Rumpfniveau-Spektrallinien findet eine vierfache Superposition des vorgestellten Linienmodells statt. Die Vierfachaufspaltung resultiert aus der Spin-Bahn-Aufspaltung der Ta 4f-Rumpfniveaus in Ta 4f_{7/2} und Ta 4f_{5/2} sowie einer zusätzlichen Aufspaltung auf Grund der unterschiedlichen Ladungszustände der Ta-Atome in der CDW-Phase (siehe Kap. 4). Der energetische Versatz zwischen diesen wird als $\Delta_{\text{CDW}7/2}$ und $\Delta_{\text{CDW}5/2}$ bezeichnet. Während der Anpassung wird J_8 und die Gaußbreite σ global modelliert und auf die individuellen vier Lorentzkurven angewandt, bevor diese summiert werden. In Abb. 4.2 ist der initiale Prozessablauf zur Anpassung des Modells an die Ta 4f-Rumpfniveau-Spektrallinie gezeigt. Startpunkt bildet die Modellierung der JDOS durch J_8 an theoretische Rechnungen. Ausgehend hiervon wird das so berechnete JDOS-Modell zur Faltung der vier spektralen Signaturen verwendet. Anhand der Implementierung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus in Igor Pro (Wavemetrics) wird ein Ensemble an Parametern gefunden, die den Kurvenverlauf bestmöglich beschreiben. Ein exemplarisches Ergebnis für den Kurvenverlauf der gemessenen spektralen Intensität bei $h\nu = 80 \text{ eV}$ und der erzielten Anpassungskurve mit den normierten Residuen $Q(E) = (I_{\text{Data}} - I_{\text{Anpassung}}) / \sqrt{I_{\text{Data}}}$ ist in Abb. 4.2.c dargestellt. Die normierten Residuen sind klein ($|Q(E)| \leq 0,05$) und zeigen eine typische Abweichung von $\chi^2 \approx 0,05$ zwischen

Linienbreiten	Energieparameter	JDOS-Modell
$\lambda_1 = 35,3 \pm 0,4 \text{ meV}$ $\lambda_2 = 32,6 \pm 0,6 \text{ meV}$ $\lambda_3 = 105,3 \pm 0,6 \text{ meV}$ $\lambda_4 = 96,8 \pm 0,8 \text{ meV}$ $\sigma = 162,3 \pm 0,3 \text{ meV}$	$\Delta E_{\text{CDW}_{7/2}} = 655,9 \pm 0,2 \text{ meV}$ $\Delta E_{\text{CDW}_{5/2}} = 671,3 \pm 0,5 \text{ meV}$	$\alpha = 54,3 \pm 0,4 \text{ meV}^{-1}$ $\beta_1 = 9,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ $\beta_2 = 0,40 \pm 0,05 \text{ eV}$ $\beta_3 = 1,398 \pm 0,005 \text{ eV}$ $\beta_4 = 0,184 \pm 0,004 \text{ eV}$ $\beta_5 = 2,22 \pm 0,05$

Tabelle 4.1: Übersicht der relevanten Anpassungsparameter für die in Abb.4.2.c durchgeführte Modellierung der Ta 4*f*-Spektrallinien von 1T-TaSe₂ bei $h\nu = 80 \text{ eV}$ und $T = 1 \text{ K}$.

Anpassungsmodell und den Messdaten. Es ergeben sich die Anpassungsparameter gemäß Tab. 4.1 als Startpunkt für Messungen von Ta 4*f*-Rumpfniveaus bei höherer Photonenenergie. Im Vergleich mit den Ergebnissen von C. Sohrnt zeigt sich, dass die verwendete Implementierung des JDOS-Anpassungsmodells trotz vorgenommener Laufzeitoptimierungen im Programmcode im selben Bereich der Fehlertoleranzen konvergiert.

Es zeigt sich, dass trotz der geringen Proben temperatur von 1 K und einer effektiven Energieauflösung von nur 5 meV immer noch eine natürliche Linienbreite von $162,3 \pm 0,3 \text{ meV}$ vorliegt. Die Linienbreite wird während des Photoemissionsprozesses durch phononische Anregungen limitiert und kann nicht durch weitere experimentelle Verbesserungen (Temperatur, Auflösungsvermögen) verringert werden.

Im folgenden wird dieses Anpassungsmodell auf eine tiefensensitive Messreihe der Ta 4*f*-Rumpfniveaus angewendet, um CDW-Parameter neben der CDW-induzierten spektralen Aufspaltung zu extrahieren, die eine Beschreibung und Interpretation des Volumen-/Oberflächenübergangs von der isolierenden in die metallisch leitende Phase erlauben.

4.3 Tiefenabhängige Photoelektronenspektroskopie

Die Ergebnisse der Anpassung des vorgestellten Spektrallinien-Modells an die systematische Messreihe sind in Abb.4.3 aufgeführt. Für den Vergleich der Spektren untereinander wurden diese in der Intensität normalisiert und auf die Ta 4*f*_{7/2}-Signatur von $h\nu = 80 \text{ eV}$ energetisch verschoben. Deutlich zu erkennen ist, dass über den gesamten Photonenenergiebereich (80 – 6000 eV) die spektrale Intensität und das Anpassungsmodell nahezu deckungsgleich über den dargestellten Energiebereich verlaufen. Die normierten Residuen für 80 eV und 6000 eV weisen im relevanten Energiebereich von $E - E_{\text{F}} = [-27,0 \text{ eV}; -22,8 \text{ eV}]$ keine signifikanten Abweichungen auf. Entsprechend bedeutet dies neben einer besonderen Güte der Anpassung auch eine vergleichbare statistische Qualität der Spektren über den gesamten Photonenenergiebereich.

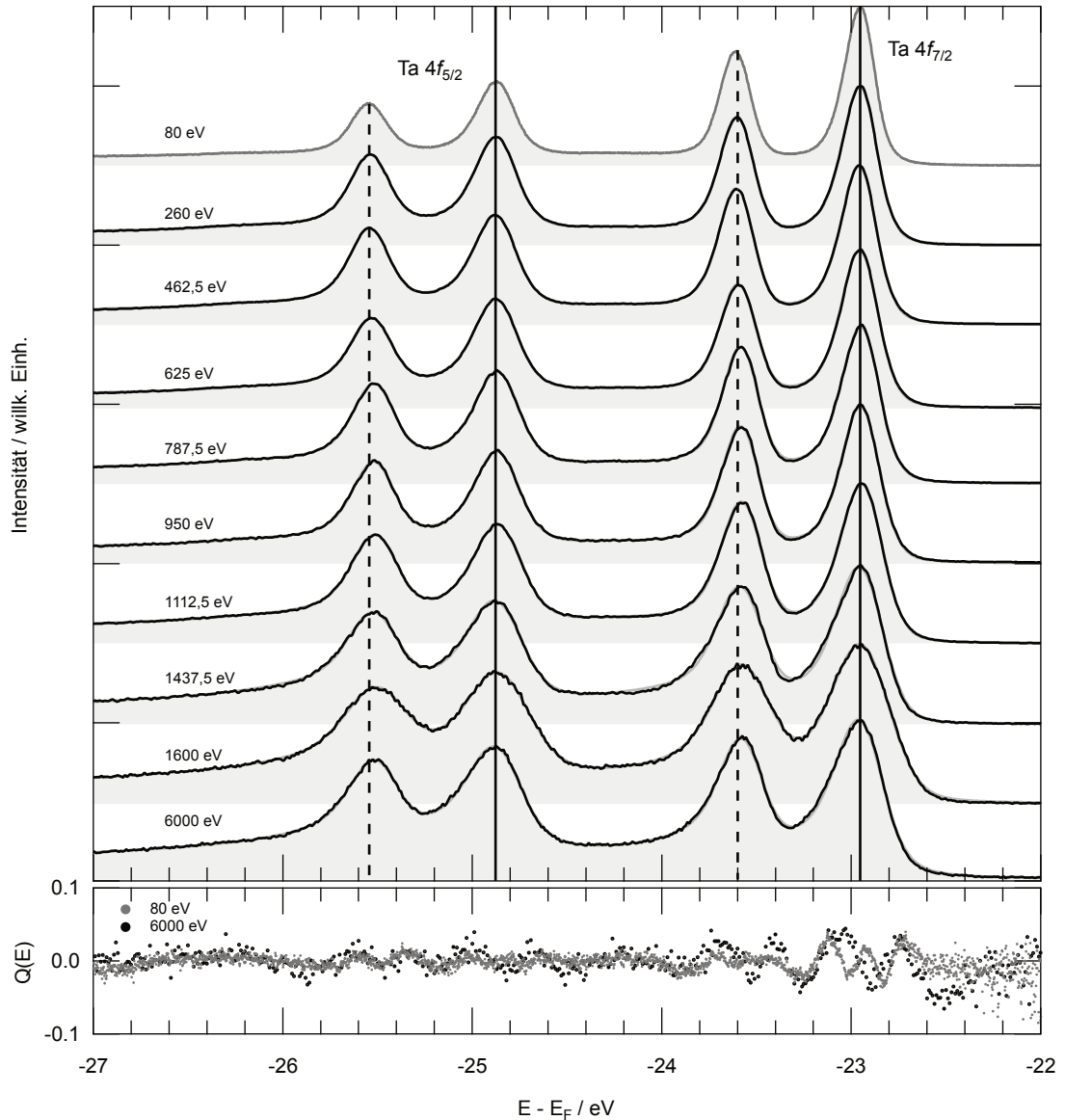


Abbildung 4.3: Übersicht der gemessenen Ta 4f-Emissionsspektren und der modellierten JDOS-Anpassungsmodelle. Alle Spektren wurden anhand des Spektrums bei $h\nu = 80$ eV energetisch verschoben, so dass sich die rechte Signatur des Ta 4f_{7/2}-Rumpfniveaus für alle Photonenergien nicht verschiebt (schwarze vertikale Linie). Hiermit kann die Änderung der CDW-induzierten Aufspaltung verdeutlicht werden (gestrichelte Linie). Unten ist der Qualitätsfaktor für $h\nu = 80$ eV und $h\nu = 6000$ eV gezeigt, der sich aus den spektral gewichteten Anpassungsresiduen ergibt.

Mit steigender Photonenenergie zeigt sich in den Ta $4f_{7/2}$ - und Ta $4f_{5/2}$ -Komponenten (Separation: $\Delta E_{CDW7/2}$ und $\Delta E_{CDW5/2}$) eine energetische Verringerung der Energieaufspaltung. Tieftemperaturmessungen von Colonna *et al.* der Ta $4f_{7/2}$ -Aufspaltung ergaben eine Aufspaltung von $\Delta E_{CDW7/2} = 655 \pm 2$ eV [76]. Die durchgeführte Spektralanalyse bei $h\nu = 80$ eV bestätigt dies mit einer Aufspaltung von $\Delta E_{CDW7/2} = 655,9 \pm 0,7$ eV. Wird die Photonenenergie auf 6000 eV erhöht, verringert sich die Aufspaltung um ≈ 30 meV zu einer nominellen Aufspaltung von $\Delta E_{CDW7/2} = 626,7 \pm 1,0$ eV. Diese Verringerung wurde bereits von Colonna *et al.* durch den Vergleich von Tief- und Raumtemperaturmessungen beobachtet und befindet sich im Bereich von ≈ 40 meV. Neben möglichen Verschmutzungen der Oberfläche während des Abkühlprozesses kann das von Colonna *et al.* verwendete Anpassungsmodell ohne implementierte JDOS sensitiv auf eine veränderte Metallizität reagieren, die dann zu einer Energieverschiebung im Anpassungsmodell führt. Eine tiefenabhängige Studie bei gleicher Proben temperatur bietet hier den enormen Vorteil gleichbleibender Probenumgebungen ohne die Risiken einer möglichen Oberflächenkontaminierung.

Mit wachsender Photonenenergie zeigt sich eine beginnende Asymmetrie der Linienprofile und damit eine metallische Signatur in der Spektrallinie. Um hieraus einen CDW-Parameter zu generieren, gilt es den Parameter α des J_8 -Modells zu betrachten, anhand dessen die Metallizität abgeleitet werden kann. Hier stellt sich eine Veränderung der Metallizität von $\alpha = 0,054 \pm 0,001$ eV⁻¹ bei einer Photonenenergie von $h\nu = 80$ eV zu $\alpha = 0,261 \pm 0,002$ eV⁻¹ ein. Neben der offensichtlichen Veränderung in der Linienasymmetrie zeigt auch die plasmonische Anregung im J_8 -Modell eine starke Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Amplitude β_5 verändert sich von $\beta_5 = 2.22 \pm 0.05$ (80 eV) zu $\beta_5 = 0.00 \pm 0.05$ (6000 eV).

Anhand der drei extrahierten CDW-Parameter (ΔE_{CDW} , α , β_5) kann der tiefensensitive Übergang zwischen Oberfläche und Volumen bzw. isolierender und metallischer Phase betrachtet werden. In Abb. 4.4 ist der Verlauf der CDW-Parameter inklusive, der sich aus der Anpassung ergebenden Unsicherheiten über den untersuchten Photonenenergiebereich dargestellt. Zur besseren Einordnung wurde als Hilfsabszisse zusätzlich das Verhältnis zwischen der inelastischen mittleren freien Weglänge der Ta $4f$ -Rumpfelektronen (siehe Glg. 3.10) und der Einheitszellenlänge ($c = 6,263$ Å als Funktion der Photonenenergie [51]) berechnet. Die zugehörigen Transienten aller Parameter zeigen einen Übergang aus einer isolierenden Phase an der Oberfläche hin zu metallischem Verhalten im Volumen. Der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen beträgt mehrere hundert eV und kann für jeden Ordnungsparameter durch eine logistische Funktion $f(x)$ modelliert werden:

$$f(x) = \tilde{f} + f_0 \left(1 + e^{-\frac{x-\bar{h\nu}}{S}} \right)^{-1}, \quad (4.7)$$

wobei $\bar{h\nu}$ den Wendepunkt mit Breite S darstellt. In Tab. 4.2 sind die Ergebnisse der jeweiligen Anpassung und ihrer Unsicherheiten angegeben. Aus der Annahme heraus, dass die Parameterverläufe einen gemeinsamen Wendepunkt $\bar{h\nu}$ besitzen müssen, kann dieser aus dem Mittelwert der einzelnen $\bar{h\nu}_i$ gewonnen werden. Dieser bestimmt sich zu $\frac{1}{n} \sum_i \bar{h\nu}_i = 864 \pm 211$ eV, was einem Verhältnis von $\lambda_{IMFP, Ta4f} / c =$

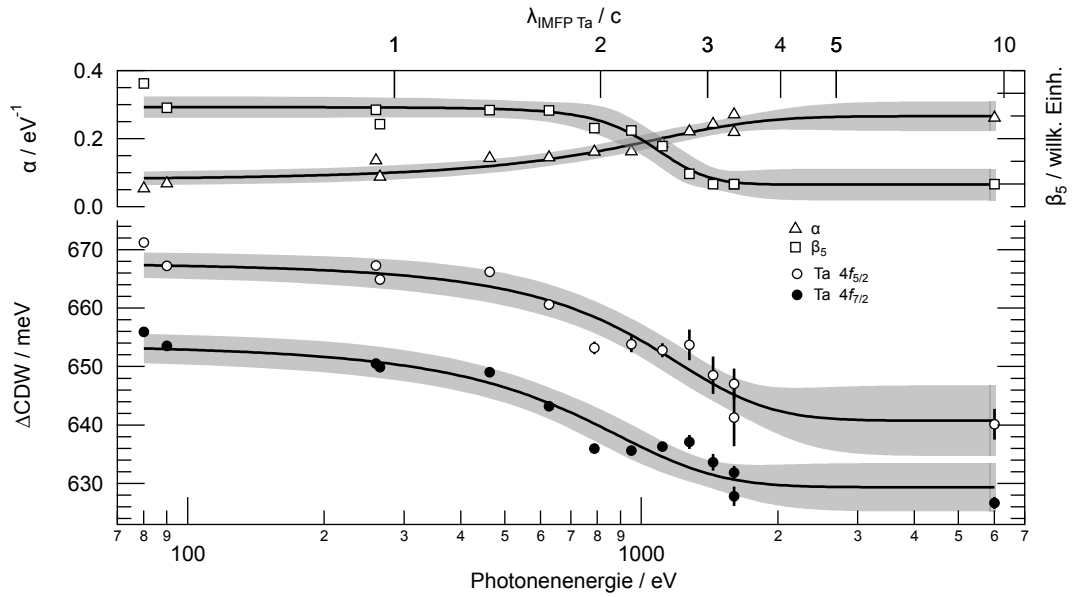


Abbildung 4.4: Übergang des isolierenden Oberflächenzustands in den metallischen Volumenzustand von $1T$ -TaSe₂. Die berechnete Hilfsachse $\lambda_{\text{IMFP Ta}}/c$ ergibt sich aus dem Verhältnis der inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen und der Gitterkonstante entlang der c -Achse. Die grau hinterlegten Bereiche stellen das 95%-Niveau einer logistischen Anpassungskurve (schwarze Linie) dar.

$2,13 \pm 0,40$ entspricht.

Insgesamt unterstützen die hier vorgestellten Ergebnisse die Resultate der vorangegangenen Studie von C. Sohr [83] hinsichtlich des erwarteten Übergangsbereiches und der Auswahl praktikabler CDW-Parameter, welche die Metallizität (α), Stärke der CDW-Phase (ΔE_{CDW}) und Amplitude des Oberflächenplasmons β_5 widerspiegeln. Für die erste Atomlage an der Oberfläche unterhalb von 200 K kann ein Mott-Grundzustand angenommen werden, der sich in einer Aufspaltung des Ta d_z^2 Orbitals in ein unteres und oberes Hubbard-Band bei $E_B = \approx \pm 0,2$ eV ausprägt und zu einer Verschiebung der Bandposition führt. Die These, dass die Stapelfolge im Bereich der symmetriebrochenen Oberfläche einen hohen Einfluss auf die zugehörige tiefenabhängige elektronische Struktur hat, kann mit Hilfe des gewonnenen Datensatzes und der Methodik der tiefenabhängigen Photoelektronenspektroskopie der Ta $4f$ -Rumpfniveaus nun komplementär zu STM/STS-Messungen von Chen *et al.* untersucht werden.

Parameter	$\Delta E_{\text{CDW } 7/2}$	$\Delta E_{\text{CDW } 5/2}$	α	β_5	$\frac{1}{n} \sum_i \hbar \nu_i$
$\hbar \nu$ / eV	689 ± 182	950 ± 244	765 ± 260	1051 ± 159	864 ± 211
S / eV	273 ± 140	377 ± 161	407 ± 189	158 ± 143	303 ± 158

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Anpassung nach Glg. 4.7 an die CDW-Parameter der Spektralanalyse in Abhängigkeit der Photonenenergie.

STM/STS-Messungen an einer Probe aus bis zu drei übereinander gestapelten Monolagen 1T-TaSe₂ auf Graphen zeigen, dass die Mott-Bandlücke für eine synthetisierte 1T-TaSe₂ Monolage mit 100 meV etwas geringer ausfällt, als dies beim Volumenkristall ($\Delta E_{\text{Mott}} \approx$) der Fall ist. Die Stapelung zu einer synthetisierten dreilagigen 1T-TaSe₂ Probe, bei der die mittlere Lage leicht verschoben ist und die Ta_A-Gitterplätze auf den Ta_C-Gitterplätzen der nächsten Lage liegen, weist nur noch eine Energielücke von ≈ 21 meV auf. In der untersten und dritten Lage ist die Bandlücke komplett verschwunden [72, 177]. Es stellt sich entsprechend ein Übergang zu einem metallischen System im Volumen ein, bei dem die Atomlagen untereinander gekoppelt sind und mit zunehmender Lagenanzahl der isolierende Mott-Anteil geschwächt wird [174, 175, 177]. Diese Abschwächung entsteht aus einer verringerten Coulomb-Wechselwirkung durch stärkere Delokalisierung und Abschirmung der Elektronen. Ausgehend hiervon erscheint es erstaunlich, dass die elektronischen Eigenschaften von synthetisierten 1T-TaSe₂ Kristallen mit definierter Lagenanzahl und Einfluss des Graphensubstrates zur Beschreibung der tiefenabhängigen elektronischen Struktur von 1T-TaSe₂ Volumenkristallen genügen sowie vergleichbare Mott-Energielücken und eine gestärkte CDW-Phase im Bereich der Oberfläche aufweisen. Perfetti *et al.* vermuten, dass in der obersten Lage eine energetisch günstigere Koordinierung der Se-Atome an den Ta-Atomen erzielt werden kann [75].

Unterhalb der zweiten *Sandwich*-Lage stellt sich ein Peierls-artiger metallischer Grundzustand ein, der mit Photoelektronen einer inelastischen mittleren freien Weglänge von $\lambda = (2,13 \pm 0,40) \cdot c$ erreicht werden kann. Durch die Reduzierung der CDW-induzierten Aufspaltung der Ta 4*f*-Rumpfniveaus für volumensensitive Messung wird deutlich, dass im Bereich der Oberfläche die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch eine verstärkte CDW eine Mott-Phase stabilisiert bzw. begünstigt.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die elektronischen Eigenschaften von 1T-TaSe₂ mittels tiefensensitiver Rumpfelektronen-PES über mehrere Atomlagen hinweg untersucht, um den elektronischen Tieftemperaturübergang der isolierenden Mott-Phase an der Oberfläche hin zur metallischen Phase im Volumen zu finden. Hierfür wurde ein hochpräzises und durch Laufzeitoptimierung effizient berechenbares Linienmodell zur Spektralanalyse der Ta 4*f*-Spektrallinien angewandt, das die Extraktion von CDW-Parametern zur Bestimmung der Metallizität als Funktion der Photonenenergie und damit eine räumliche Lokalisierung des Übergangsbereichs erlaubt.

Die Ergebnisse zeigen über einen Photonenergiebereich von 80–6000 eV drei mögliche CDW-Parameter, anhand derer der elektronische Zustand beschrieben werden kann: Metallizität α , Oberflächen-Plasmon-Intensität β_5 und CDW-induzierte Aufspaltung Δ_{CDW} . In der Tiefensensitivität der Parameter wird deutlich, dass im Bereich der ersten *Sandwich*-Lage ein mögliches Oberflächenplasmon, gepaart mit einem isolierenden Mott-Zustand und einer verstärkten CDW-Phase in einen metallischen Volumenzustand mit unterdrückten Mott-Eigenschaften und leicht geschwächter CDW übergeht. Der zu Grunde liegende CDW-Mechanismus konnte trotz der tiefensensitiven Messung mit höchster Qualität jedoch nicht vollends entschlüsselt werden.

Insbesondere der Einfluss des vermeintlichen Oberflächenplasmons auf die Stärke der CDW-Amplitude bleibt offen.

Anhand dieses Übergangs wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals eine kritische Photonenenergie (864 ± 211 eV) bestimmt, die einer inelastischen mittleren freien Weglänge von ca. zwei Atomlagen entspricht und vorhandene STM/STS-Messungen unterstützt, die einen elektronischen Übergang zwischen der zweiten (noch teilweise isolierend) und dritten Atomlage (vorwiegend metallisch), bei leicht verschobener Stapelreihenfolge nahelegen. Für zeitaufgelöste Studien bietet TaSe₂ ein großes experimentelles Potential, wenn die zur Verfügung stehende Röntgenlichtquelle eine genügend hohe Zeitauflösung (Femtosekundenbereich) und Variabilität der Photonenenergie (500–1500 eV) im Pump-Probe-Verfahren aufweist, da so nur durch Selektion der Photonenenergie die Wechselwirkungseffekte und Dynamiken eines metallischen oder isolierenden Systems untersucht werden können. Steht zusätzlich eine Laserlichtquelle mit einer Frequenz von 10–25 THz zur Verfügung, kann der Mott-Zustand der Oberfläche resonant angeregt und anhand der elektronischen Dynamik insbesondere ein besseres Verständnis über die Bedeutung des Oberflächenplasmons für den Übergang gewonnen werden.

5 Elektronische Struktur entlang des Phasenübergangs von $1T'$ -TaTe₂

Durch ein vertieftes Verständnis der elektronischen Struktur von ÜMDCs ergeben sich, gepaart mit modernen Fertigungs- und Präparationsmethoden, neuartige Applikationen. Ansatzpunkte in der Entwicklung neuartiger Bauelemente auf Basis von ÜMDCs leiten sich aus den Anforderungen der heutigen Mikroelektronik und Spintronik ab. Die Spintronik-Technologie basiert hauptsächlich auf der Erforschung von Materialsystemen, die spinpolarisierte Ströme erzeugen bzw. manipulieren können und nutzen damit im Gegensatz zur Mikroelektronik neben dem Ladungs- auch den Spinzustand des Elektrons als Logik- und Speicherzustand aus. Da heutige Anwendungen (Speicher- und Logikbausteine, integrierte Schaltungen sowie neuronale Netzwerke) hohe Anforderungen an die Bauelemente stellen, müssen diese eine hohe Schaltfrequenz im Betrieb aufweisen. Dafür sind effiziente, spinpolarisierte Stromquellen notwendig, die in unmagnetischen Materialien entdeckt und elektrisch angesteuert werden [178, 179]. Für den eigentlichen Schaltvorgang werden durch Temperatur und Photonen induzierte Phasenübergänge verwendet, die Auswirkungen auf die elektronische Struktur und damit eine Veränderung in den elektronischen Transporteigenschaften hervorrufen [2, 8, 11].

Hier haben Ditelluride wie $M\text{Te}_2$ ($M = \text{W}, \text{Ir}, \text{Mo}, \text{Ta}$) in letzter Zeit auf Grund ihrer besonderen temperaturinduzierten Phasenübergänge und der strukturellen Neuordnung erste Anwendungen in vdW-Heterostrukturen gefunden. So präsentierten Hoque *et al.* eine erste funktionsfähige TaTe₂/Graphen-Heterostruktur, die als effiziente elektrisch schaltbare Spinquelle geeignet ist [178]. Es zeichnet sich ab, dass sich darüber hinaus auch weitergehende und neuartige Anwendungsgebiete durch Dünnschicht-Exfoliation bzw. -Wachstum erschließen werden. Exemplarisch seien hier die elektrokatalytische Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak bzw. die Gewinnung von Wasserstoff erwähnt, die das Ziel der Nutzung von alternativen katalytischen Materialien zu Platin durch Verwendung von ÜMDCs wie TaTe₂ verfolgen.

Maßgeblich für den Erfolg in diesen Forschungsfeldern ist ein detailliertes Verständnis der elektronischen Struktur in allen Zuständen der strukturellen Phasenübergänge von TaTe₂. Neben vielen strukturellen Untersuchungen, die ein genaues Bild über die Atompositionen in der Hochtemperatur (HT)- und Tieftemperaturphase (LT) bieten [97], existieren nur wenige Informationen zur elektronischen Struktur im Bereich des Valenzbandes und der Rumpfelektronen. Die Tieftemperaturphase geht einher mit einer schmetterlingsähnlichen 3×3 -Überstruktur, während es gleichzeitig zu einer Anomalie in der spezifischen Wärme, der magnetischen Suszeptibilität und einem Hystereseverhalten in der elektrischen Leitfähigkeit kommt. Das isostrukturelle

System NbTe₂ wird unterhalb von 0,5 K supraleitend, es konnte aber keine eigenständige Tieftemperaturphase beobachtet werden.

In dem vorangegangenen Kapitel wurde am Beispiel von $1T$ -TaSe₂ gezeigt, welche Auswirkungen sich durch eine periodische Ladungsdichte für die elektronischen (Valenz-)Eigenschaften ergeben. Bis jetzt existieren vorwiegend theoretische DFT⁴³-Rechnungen, die einen 2D-CDW-Zustand in der LT-Phase vorhersagen [71, 180], der sich deutlich von den CDW-Phasen von TaSe₂ und TaS₂ hinsichtlich Amplitude, Phase und Struktur unterscheidet. Ein experimenteller Nachweis der CDW, der den Vergleich zu bekannten CDW-Systemen wie TaS₂ oder TaSe₂ ermöglicht, wurde noch nicht erbracht, weshalb es unklar ist, ob der beobachtete strukturelle Phasenübergang eine Lokalisierung der Ladung hervorruft, die beispielsweise eine Energielücke im Bereich der Fermienergie auslöst. Erste ARPES-Untersuchungen zur möglichen LT-CDW-Phase von Kar *et al.* [181] scheiterten an der unzureichenden Ortsauflösung und Probenqualität. Ein Zugang zur treibenden Kraft in der LT-Phase wurde durch optische zeitaufgelöste Abfrage-Antwort-Spektroskopie eröffnet, in der allerdings keine Signaturen eines CDW-induzierten Phonons in der Reflektivität beobachtet werden konnte [182]. Ob nun die strukturellen Änderungen (z.B. eine Bindungslängenänderung der Ta-Atome oder Formationen von Ta-Trimeren) zu einer periodischen Ladungsdichte im klassischen Bild einer Peierls-Verzerrung bzw. Mott-Lokalisation führen können, wie in vielen Untersuchungen angenommen [88, 97, 102, 183], kann neben volumensensitiven Untersuchungen (z.B. zeitaufgelöste Reflektivität) auch durch oberflächensensitive, spektroskopisch hochaufgelöste ARPES-Untersuchungen von Valenz- und Rumpfelektronen in der HT- und LT-Phase erschlossen werden. Im Gegensatz zur Reflektivität bietet hier ARPES den großen Vorteil, dass nahezu die komplette Bandstruktur erfasst wird und kein Übergang zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen notwendig ist. Liegt die Bandstruktur von TaTe₂ der LT- und RT-Phase mit hoher Energie- und Winkelauflösung vor, können elektronische Marker ausfindig gemacht werden, die den tatsächlichen Charakter des Übergangs, der Rückwirkung auf die elektronische Struktur sowie Signaturen einer möglichen CDW zeigen.

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf einer systematischen Grundlagenstudie der elektronischen Struktur von $1T'$ -TaTe₂ in der LT- und HT-Phase durch ARPES-Untersuchungen mittels VUV- und Synchrotronstrahlung sowie der Beugung langsamer Elektronen (LEED⁴⁴). Insbesondere wird der Vergleich zwischen der Valenzsignatur mittels ARPES und DFT-Rechnungen gezogen, durch die ein dreidimensionales Modell der Brillouinzone in der monoklinen Phase möglich wird.

5.1 Details zur Methodik

Da im Vergleich mit vorhandenen DFT-Rechnungen bisher nur wenige hochqualitative experimentelle ARPES-Studien der elektronischen Struktur von $1T'$ -TaTe₂ existieren [96, 181, 184], wurde eine systematische und hochauflösende ARPES- und LEED-Studie angefertigt, mit der die Oberflächen-BZ entschlüsselt und zugeordnet

⁴³Dichtefunktionaltheorie

⁴⁴Low-energy electron diffraction: Beugung niederenergetischer Elektronen.

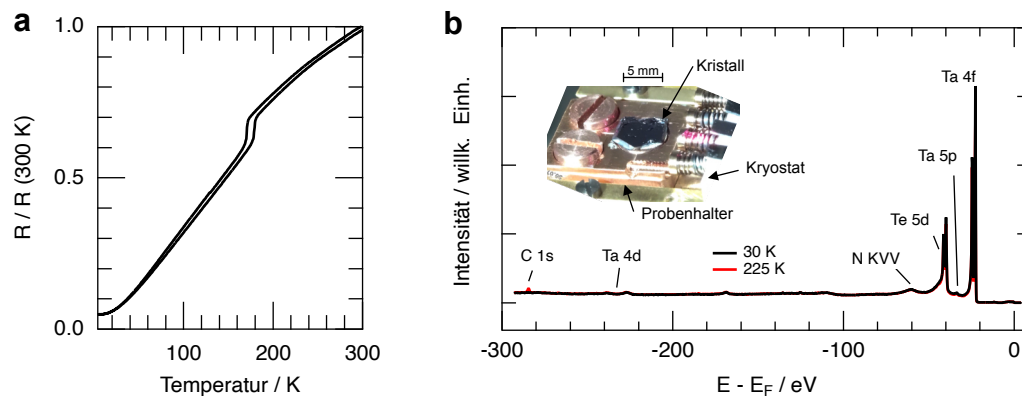


Abbildung 5.1: (a) Resultat einer elektrischen Leitfähigkeitsmessung. (b) XPS Übersichtsspektrum der gezüchteten $1T'$ -TaTe₂ Kristalle (Charge 1229R) bei $h\nu = 470$ eV.

werden kann. Die Untersuchungen der elektronischen Struktur mittels ARPES und LEED während des Phasenübergangs zwischen der HT- und LT-Phase wurden an drei Experimentierstationen sowohl mit VUV-Laborlichtquellen als auch mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Kristallzuchtlabor der AG Roßnagel erstmals $1T'$ -TaTe₂ Kristalle (Charge 1229R) mittels Gastransportreaktion erfolgreich gezüchtet. Es sind Kristalle von bis zu 5×5 mm² bei einer Probendicke von bis zu 2 mm entstanden.

Die Qualität der entstandenen Kristalle wurde zunächst im Rahmen einer Vierkontakt-Messung an einem Quantum Design PPMS⁴⁵ untersucht. Das Restwiderstandsverhältnis (RRR) ergibt sich aus dem Verhältnis des Widerstands bei Raumtemperatur (hier 300 K) und möglichst niedriger Temperatur, bei der möglichst kein Beitrag thermischer Phononen erwartet wird (hier 4 K) und beträgt $RRR = 20,4 \pm 0,3$ bei einer Kühl-/Heizrata von $1,3 \text{ K min}^{-1}$. Im Temperaturverlauf des normierten Widerstands (siehe Abb. 5.1.a) zeigt sich die bereits von Sörgel *et al.* beobachtete Temperaturabhängigkeit eines metallischen Systems. Der strukturelle Phasenübergang zwischen der HT- und LT-Phase zeigt sich durch ein thermisches Hystereseverhalten bei $170,4 \pm 0,3$ K (Kühlen) und $178,8 \pm 0,3$ K (Heizen) und ist vergleichbar mit Transportmessungen von Sörgel *et al.* [50]. In Abb. 5.1.b ist das Ergebnis einer XPS-Messung dargestellt, aus dem sich die chemische Komposition nach einem vollen Heiz-/Kühl-Zyklus im ASPHERE-Vakuumsystem ableiten lässt. Es zeigen sich vorwiegend Signaturen von Tantal und Tellur im stöchiometrischen Verhältnis von TaTe₂ und nur geringe Verunreinigungen durch Kohlenstoff (C 1s) und Stickstoff (N KVV Auger bzw. N 1s). Die verwendeten Zuchtparameter der Gastransportreaktion sind in Abschn. 2.1, Tab. 2.1 aufgeführt.

Zur Untersuchung der elektronischen Bandstruktur von $1T'$ -TaTe₂ und dem Einfluss des strukturellen Phasenübergangs sind ARPES-Messungen die Methode der Wahl. Während der Vorcharakterisierung zeigte sich in LEED-Messungen, dass sich nach dem Präparationsschritt Domänen mit ca. $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ Größe bilden. An die

⁴⁵Physical Property Measurement System: Vorrichtung zur Messung physikalischer Eigenschaften z.B. elektrischer Transport.

Experiment	Kiel-ARPES	ASPHERE-ARPES	ASPHERE-LEED	APE-LE
$h\nu$	21,2 eV	260–525 eV	–	65 eV
E_{kin,e^-}	–	–	80 eV	–
Detektor	R4000	DA 30	OCI-LEED	DA 30
Polarisation	linear horiz.	zirkular $\sigma^{+,-}$	–	linear horiz. / vert.
Leuchtfleck	$1 \times 1 \text{ mm}^2$	$\leq 10 \times 30 \mu\text{m}^2$	$\leq 100 \times 100 \mu\text{m}^2$	$\leq 200 \times 200 \mu\text{m}^2$
T	70–300 K	(12)50–300 K	25–300 K	20 K
ΔE	$\approx 20 \text{ meV}$	$\approx 40 \text{ meV}$		$\approx 50 \text{ meV}$

Tabelle 5.1: Relevante Parameter der in dieser Studie verwendeten Experimentierstationen.

möglichen Experimentierstationen stellt dies hohe Anforderungen, um die treibende Kraft einer möglichen CDW-Phase anhand geeigneter Parameter – Ladungstransfer, Energielücke, Dynamik, Rückfaltung – zu verifizieren:

- Temperaturkontrolle im Bereich des Phasenübergangs ($T = 20\text{--}300 \text{ K}$) bei gleichzeitig geringer thermischer Drift (unterhalb der Domänengröße),
- eine ausreichend hohe Energieauflösung ($\Delta E \leq 50 \text{ meV}$), um mögliche Energielücken in der Bandstruktur zu identifizieren und Bindungsenergien exakt bestimmen zu können,
- Photonenenergien, die einen Zugriff auf die elektronische Struktur bis zur zweiten Brillouinzone ermöglichen,
- eine Leuchtfleckgröße deutlich unterhalb von $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ zur Vermeidung von Beiträgen unterschiedlicher Domänen.

Die ARPES-Untersuchungen gliedern sich entsprechend der verwendeten Photonenenergie in drei Experimentierstationen. Eine Übersicht über die wichtigsten experimentellen Parameter ist in Tab.5.1 gegeben. Für oberflächensensitive ARPES-Untersuchungen mit $h\nu = 21,22 \text{ eV}$ (linear horizontal polarisiert) wurde das Photoemissionsexperiment der AG Roßnagel (s. Abb. 3.7) eingesetzt, mit dem Messungen bei 70 K und 300 K durchgeführt worden sind. Der verwendete Analysator R4000 von *ScientaOmicron* enthält keine Deflektoreinheit, weshalb in dieser Experimentierstation die Signatur einer 3D-Valenzbandkarte $I(k_x, k_y, E_{\text{kin}})$ nur durch polare Rotation erzielt werden kann. Im Vorfeld wurde die Kristallorientierung so gewählt, dass die Detektorebene (E_{kin}, k_x) entlang der Hochsymmetrierichtung $\Gamma\text{CZ}'$ verläuft (s. Abb. 5.5). In der gewählten Messgeometrie kann somit die volle erste BZ der unverzerrten 1×1 -Struktur erreicht werden [39]. Während der polaren Rotation ändert sich der projizierte Fußabdruck des Lichtflecks sowie der Winkel zwischen Probennormale und Strahlachse. Die hervorgerufene Veränderung der Matrixelemente im Photoemissionssignal wurde durch Normierung der Gesamtintensität des Photoemissionssignals berücksichtigt.

Die ARPES-Experimentierstation ASPHERE der AG Roßnagel am PETRA III-Synchrotronspeicherring ist insbesondere auf die spektroskopische Untersuchung von Festkörpern unter Verwendung von Weichröntgenphotonen ($h\nu = 250\text{--}3000\text{ eV}$, zirkular polarisiert) der Strahllinie P04 spezialisiert. ASPHERE stellt folgende Methoden in einem einzigen UHV-Vakuumsystem ($p \leq 2 \cdot 10^{-10}\text{ mbar}$) zur Verfügung: ARPES, XPS, LEED und *in operando* Bedampfung mit alkalischen Elementen. Eine herausragende Eigenschaft von ASPHERE ist, dass der Synchrotron-Lichtfleck auf der Probe routinemäßig auf bis zu $10 \times 30\ \mu\text{m}^2$ fokussiert werden kann, was zu einer hohen Ortsauflösung in ARPES- und XPS-Messungen führt.

Durch die vergleichsweise hohen Photonenenergien in den ARPES-Messungen konnte sowohl die k_{\perp} - als auch die k_{\parallel} -Dispersion der Valenzbandstruktur über mehrere BZ studiert werden, um diese anschließend mit DFT-Rechnungen zu vergleichen. Hierfür wurde zunächst die Photonenenergie im Bereich von $260\text{--}525\text{ eV}$ in 2 eV -Schritten variiert und je Schritt eine ARPES-Messung entlang $\overline{\Gamma\text{CZ}^1}$ akkumuliert. Ein Vorteil der hohen ARPES-Ortsauflösung ist der verringerte Einfluss von Domänen, die zum Messsignal beitragen. Für TaTe_2 hat sich in LEED-Messungen gezeigt, dass die typische Domänengröße nach einem optimalen Spaltvorgang im Bereich von ca. $300\ \mu\text{m}$ liegt, selten bis 1 mm . Temperaturabhängige Messungen einer einzelnen Domäne entlang des Phasenübergangs von Ta $4f$ -Rumpfniveaulinien wurden durch die geringe thermische Expansion (kleiner als $200\ \mu\text{m}$) des verwendeten Kryostaten (*CryoVac Conti*) möglich. Je Domäne kann sich eine eigene Orientierung der 3×1 -Überstruktur der HT-Phase ausbilden. Sind der Lichtfleck und die relevante Längenänderung des Kryostaten während der Temperaturvariation deutlich kleiner, kann der Einfluss mehrerer Domänen in ARPES-Messungen ausgeschlossen werden [100, 185]. Es wurde eine maximale Kühl- und Heizrate von $7,5\text{ K/min}$ verwendet. Die Aufnahme einer 3D-Energiekarte ermöglicht ein Deflektor-Analysator der Firma *ScientaOmicron*, welcher die zweite Winkelkomponente (k_y) durch Variation von elektrostatischen Linsenelementen gewinnt. Der Vorteil dieses elektrostatischen Messmodus liegt in der feststehenden Messgeometrie, die sonst zum Verlust des Überlapps aus Analysatorfokus und Lichtfleck führen kann. Darüber hinaus wurden ohne Bruch des Vakuumsystems Experimente mit Beugung langsamer Elektronen (LEED) zur ortsintegrierten oberflächennahen Strukturanalyse für $T = 25\text{--}300\text{ K}$ an der obersten atomaren Lage durchgeführt, um die strukturelle Übergangstemperatur zwischen HT- und LT-Phase zu bestimmen. Hierbei wurde eine maximale Kühlrate von $7,5\text{ K/min}$ verwendet. Während des Abkühlvorgangs wurden LEED-Beugungsbilder mit Hilfe einer Videokamera erstellt, um mögliche strukturelle Übergangstemperaturen anhand von Transienten bestimmen zu können. LEED-Messungen bieten einen Zugriff auf die Eigenschaften des reziproken Kristallgitters, insbesondere lassen sich anhand von Beugungsreflexen die Periodizität von Überstrukturen, die laterale Gitterkonstante und mögliche Probenverunreinigungen bestimmen.

Zur Bestimmung des orbitalen Charakters der Valenzbandstruktur wurde die Polarisation bei ARPES-Untersuchungen an der Experimentierstation APE-LE am Synchrotron ELETTRA variiert (linear horizontal/vertikal). Diese Messungen liefern wichtige Informationen über die orbitalen Komponenten innerhalb der Probe

bzw. parallel zur Probennormale. Innerhalb der Messumgebung wurde ein Kalium-Verdampfer von *SAES Getters* verwendet, wodurch der Einfluss von Dotierung auf die strukturellen und spektralen Eigenschaften untersucht wurde. Die Probe wurde hierfür bei $T = 20$ K bei einer Verdampferentfernung von 2–4 cm insgesamt für 4 min (Verdampferstrom $I_K = 5,0$ A) bedampft. Zu ausgewählten Bedampfungszeiten wurden ARPES-Messungen des Valenzbands erstellt, um den spektralen Verlauf als Funktion der Dotierung abzubilden. Während des Vorgangs lagen UHV-Bedingungen vor ($p \leq 5 \cdot 10^{-10}$ mbar).

In allen Experimenten wurde der Kristall flach auf einen Probenhalter (Kupfer) mit leitfähigem Silber-Epoxidkleber (*EPO-TEK EE129-4*) außerhalb des Vakuums befestigt und bei Raumtemperatur bzw. bei 420 K für 1 h ausgehärtet (exemplarisch in Abb. 5.1.b gezeigt). Durch die schwache Wechselwirkung der Tellur-Tantal-Tellur-Sandwichlagen untereinander kann der Kristall durch Entfernen eines aufgedrückten Klebebandes im UHV gespalten werden, um eine atomar saubere Oberfläche zu erzeugen.

5.2 Strukturelle Änderungen

Zur Validierung der Kristallqualität werden in diesem Abschnitt temperaturabhängige LEED-Messungen präsentiert, welche den strukturellen Zustand von $1T'$ -TaTe₂ abbilden. Abb. 5.2.a-b zeigt die zugehörigen LEED-Beugungsbilder bei Raumtemperatur (a) und 30 K (b) und einer primären Elektronenenergie von 80 eV. Bei Raumtemperatur zeigt sich im Beugungsbild eine zweizählige Symmetrie der Bragg-Beugungspunkte. Das Beugungsbild besteht aus Beugungsreflexen der monoklinen 1×1 Phase und Reflexen einer 3×1 Überstruktur (s. Abb. 5.2.d). Es zeigen sich hier bei schlechter Probenqualität einige zusätzliche Reflexe in den Zwischenräumen der horizontalen Beugungsreflexe, da bei ortsintegrierenden LEED-Messungen Beiträge durch $\pm 60^\circ$ rotierte Domänen möglich sind (s. Abb. 5.2.e). In der Tieftemperaturphase ($T < 170$ K) (s. Abb. 5.2.b) entstehen zusätzliche Beugungsreflexe, die auf eine periodische Gitterverzerrung mit einer 3×3 -Überstruktur oder Beiträge von $\pm 60^\circ$ rotierten Domänen deuten können. Es existieren jedoch im Beugungsbild exklusive Bereiche, die nur eindeutig durch eine 3×3 -Überstruktur erzielt werden können. Ein solcher Beugungsreflex ist in der Abbildung durch einen blauen Kreis hervorgehoben. Der Intensitätsverlauf dieser Fläche als Funktion der Temperatur ist in Abb. 5.2.c gezeigt. Im Bereich von 167 ± 2 K steigt der Intensitätswert sprunghaft an und nimmt während des Abkühlvorgangs weiter an Intensität zu. Diese Intensitätszunahme lässt sich durch einen entstehenden Beugungsreflex der 3×3 -Überstruktur erklären und ist vereinbar mit durchgeführten elektrischen Transportmessungen im Rahmen dieser Studie sowie Messungen von Sörgel *et al.* [97], bei denen Abnormalitäten der elektrischen Transport- und magnetooptischen Eigenschaften im Bereich von 170 ± 4 K beobachtet wurden (s. Abb. 5.2.c).

Die schematische Interpretation zur Dekomposition der LEED-Beugungsbilder wird in Abb. 5.2.d-f dargestellt. Ausgehend von der Hochtemperaturphase (d) zeigen sich Beugungsreflexe der monoklinen 1×1 -Struktur (roter Punkt mit schwarzer Kontur), die koexistent mit Reflexen der 3×1 -Struktur sind. Anders als bei Kristallen mit

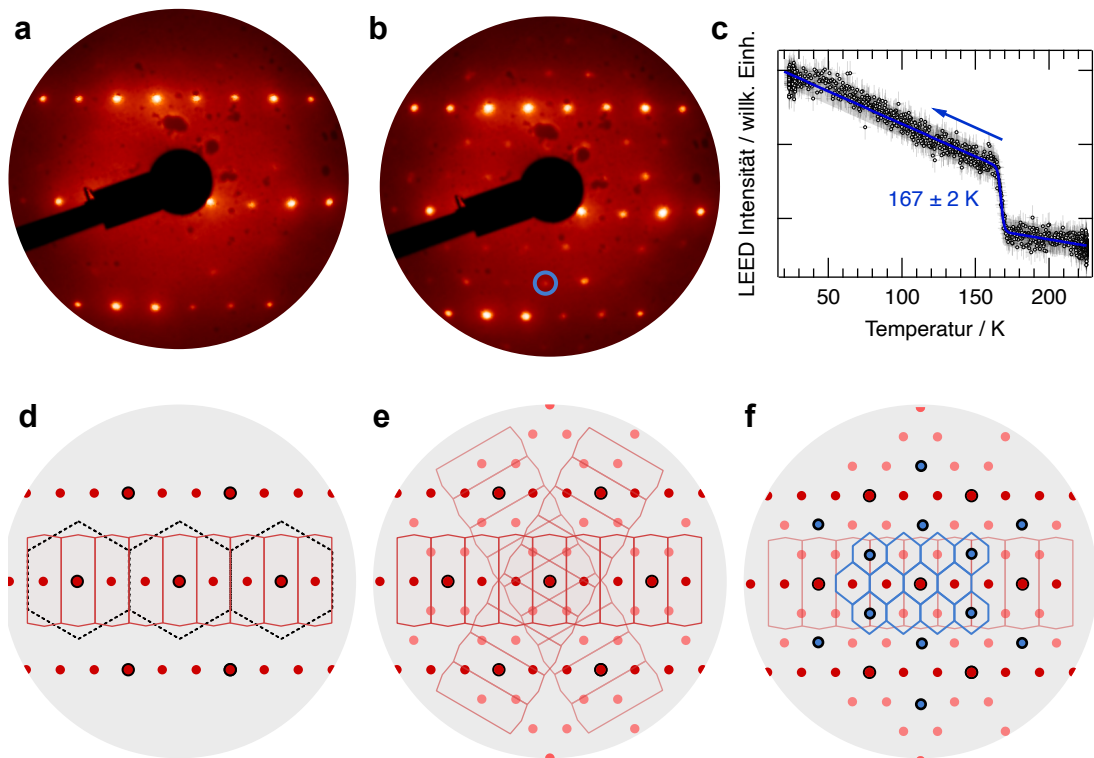


Abbildung 5.2: Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Strukturen von $1T'$ -TaTe₂ mit unterschiedlichen Ta-Positionen und 3×1 -Doppel-Zickzackketten und 3×3 -Schmetterlingsstrukturen. LEED-Messung bei $E_{\text{kin}} = 80 \text{ eV}$ und (a) 300 K bzw. (b) 30 K. (c) Temperaturverlauf eines 3×3 -Braggspots (blauer Kreis in (b)). Schematisches LEED-Modell für (d) eindomänige 3×1 lineare Strukturen (rot) mit 1×1 -Beugungspunkten, (e) Beiträge durch mehrere Domänen ($\pm 60^\circ$) und (f) 3×3 -Überstruktur mit eindeutigen Beugungspunkten (blau).

$1T$ -Symmetrie (gestrichelte schwarze Linie) ist die zugehörige oberflächenprojizierte, reziproke Einheitszelle deutlich komplexer. Ein mit den Messdaten kongruentes schematisches Modell (rote Linie) zeigt eine entlang der horizontalen Achse deutlich verschmälerte Einheitszelle, deren Mittelpunkt jeweils ein Beugungsreflex bildet. Beiträge von rotierten Domänen zeigen sich in Abb. 5.2.e durch zusätzliche hellrote Punkte. In der Tieftemperaturphase sind neben Reflexen der Hochtemperaturphase auch solche einer 3×3 -Struktur zu beobachten. Reflexe, die nicht durch Rotation der 3×1 -Struktur entstehen können, sind eingezeichnet (blauer Kreis mit schwarzer Kontur). Die zugehörige reziproke Einheitszelle ist in der Literatur nicht veröffentlicht, insofern wurde auf Basis des atomaren Gitters der Tieftemperaturphase von Sörgel *et al.* [97] mit Hilfe der k-Path Software von Hinuma *et al.* eine oberflächenprojizierte Einheitszelle der monoklinen Phase berechnet (blaue Kontur) [98].

In Abb. 5.3 werden der strukturelle Übergang und die periodischen Gitterverzerrungen anhand der Kristallstruktur einer monoklinen $1T'$ -TaTe₂-Lage dargestellt.

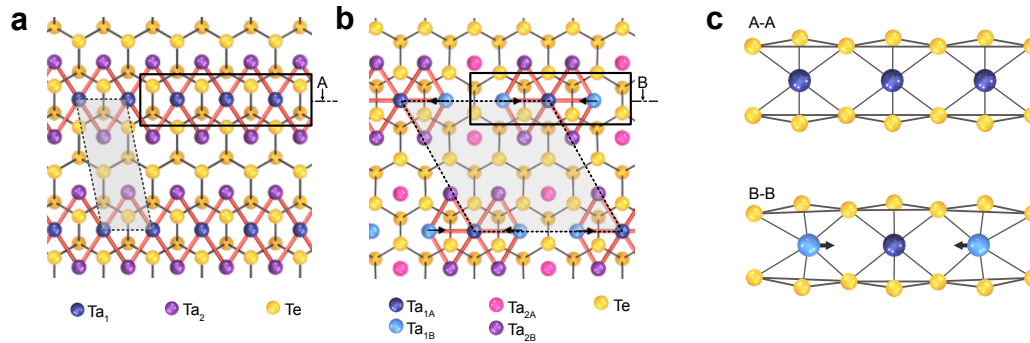


Abbildung 5.3: Änderung der Kristallstruktur während des Phasenübergangs in $1T'$ -TaTe₂ einer Sandwichlage. (a) Anordnung bei 300 K mit der zur 3×1 -Struktur gehörigen Einheitszelle. (b) Tieftemperaturphase bei 150 K und 3×3 -Überstruktur. Die Einheitszellen der Phasen sind grau hinterlegt mit schwarz gepunkteter Kontur. (c) Seitliche Ansicht der inneren Ta-Kette im schwarz umrandeten Bereich aus (a) und (b). Die Gitterpositionsänderungen der Ta_{1B}-Atome erfolgt entlang der Pfeile.

Schon bei Raumtemperatur bilden sich Ta-Trimere aus und formen eine Doppel-Zickzackkette entlang der b -Achse des Kristallgitters, das die hexagonale Symmetrie aufbricht. Die Draufsicht verdeutlicht, dass sich zwei Ta₂-Atome in Richtung eines Ta₁-Atoms bewegen und eine Trimerbindung vorliegt [186]. Unterhalb der Übergangstemperatur kommt es zu einer weiteren Gruppierung der Ta-Trimere in Clustern. Hervorgerufen wird dies durch eine Verkürzung der Bindungslängen zwischen den Ta₁-Atomen, die eine Schmetterlingsanordnung von Ta_{1AB}- und Ta_{1B}-Atomen ergibt und eine dreifach höhere Periodizität zeigt. Aus den unterschiedlichen Gitterplätzen kann sich ähnlich der CDW-Phase von TaS₂ bzw. TaSe₂ eine Ladungsverschiebung ergeben, wodurch Ta-Atome unterschiedlicher Valenz bzw. Rumpfniveaus unterschiedlicher Bindungsenergie entstehen können. Untersuchungsmethoden wie LEED oder hochenergetische Röntgen- bzw. Elektronenbeugung enthalten im Messsignal nur eine geringe chemische Sensitivität der Gitterplätze Ta_{1,2}/Ta_{1AB,2AB}, was die Verifikation eines möglichen CDW-Zustands erschwert. Im folgenden Abschnitt wird daher der Fokus auf die elektronischen Änderungen von Ta-Rumpfniveaus während des Phasenübergangs gelegt.

5.3 Spektroskopische Untersuchung der Ta 4f-Rumpfelektronen während des Phasenübergangs

In der Hochtemperaturphase setzt sich die Einheitszelle der 3×1 -Überstruktur aus drei Ta-Atomen mit einem Verhältnis von Ta₁ : Ta₂ = 1 : 2 zusammen, während die Tieftemperaturphase in der Einheitszelle der 3×3 -Überstruktur aus neun Ta-Atomen mit der Zusammensetzung Ta_{1A} : Ta_{1B} : Ta_{2A} : Ta_{2B} = 1 : 2 : 2 : 4 besteht. Ziele dieser Untersuchung sind eine Dekomposition von Ta 4f-Spektrallinien in ihre Einzelkomponenten und die Extraktion geeigneter Parameter auf Basis einer JDOS-Spektralanalyse, die ein aus Abschn. 4 adaptiertes Anpassungsmodell verwendet. Der Einfluss der unterschiedlichen Atomsorten auf die Ta 4f-Spektrallinien zeigt sich in XPS-Messungen beider Phasen in Abb. 5.4.a, welche mit Hilfe der ASPHERE-Experimentierstation durchgeführt wurden. Durch die vorhandene Spin-Bahn-Wech-

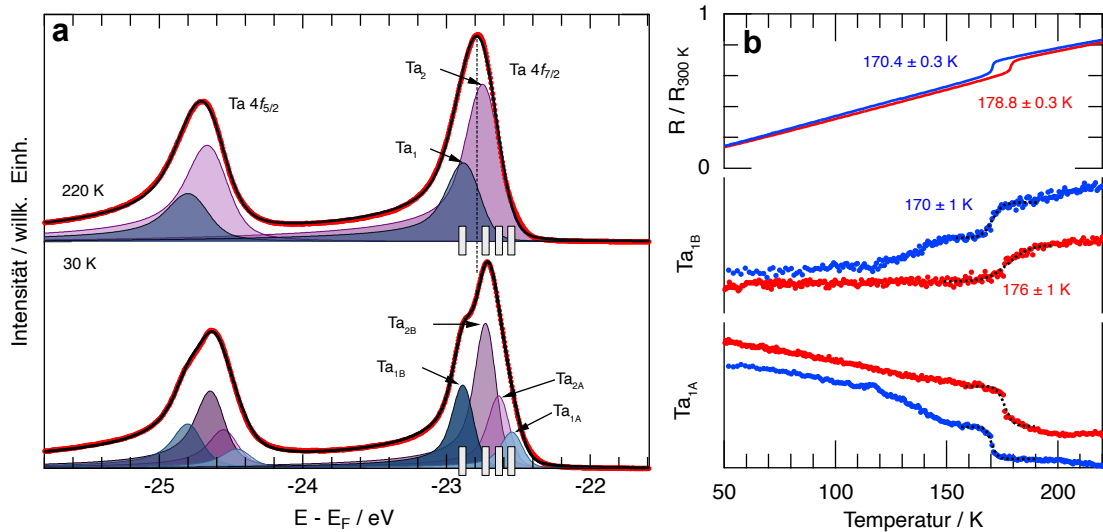


Abbildung 5.4: (a) Ta 4f-XPS-Spektren (rot) in der HT- und LT-Phase von $1T'$ -TaTe₂ bei $h\nu = 470$ eV. An die Messdaten wurde ein JDOS-Linienformmodell (schwarz) angepasst, das aus bis zu vier Komponenten je Signatur (Ta 4f_{5/2}, Ta 4f_{7/2}) besteht. Das eingezeichnete Energieintervall (grau, ca. 80 meV) wurde zur spektralen Integration für (b) verwendet. (b) Vergleich zwischen der normierten elektrischen Leitfähigkeit und der temperaturabhängigen Transiente für die Komponenten Ta_{1A} und Ta_{1B} während des Abkühl- (blau) und Heizvorgangs (rot). An die Transienten wurde im Bereich des Phasenübergangs eine logistische Funktion angepasst, aus der sich die Übergangstemperatur ergibt.

selwirkung spaltet sich das Ta 4f-Rumpfniveau zunächst in die Komponenten Ta 4f_{7/2} und Ta 4f_{5/2} auf, die um 1,91 eV energetisch zueinander verschoben sind. Die spektrale Linienform ist durch das metallische Verhalten stark asymmetrisch und eine zusätzliche Signatur an der niederenergetischen Seite ist in Form einer leichten Schulter vorhanden (vgl. Kap. 4). Bei Verringerung der Temperatur unterhalb der Übergangstemperatur kommt es zu einer Veränderung der spektralen Linienform. Neben einer Verschiebung des energetischen Schwerpunkts um ca. 100 meV wird deutlich, dass die Linienform nun weitere Signaturen enthält, die eine Aufspaltung in mehrere energetisch verschobene Komponenten nahelegt.

Um die spektrale Zusammensetzung der Ta 4f-Rumpfniveaus genau zu entschlüsseln, wurde zunächst ein JDOS-Anpassungsmodell adaptiert. Dieser Ansatz nach dem Modell von *Hughes und Scarfe* dient der präzisen systemnahen Modellierung des spektralen Kurvenverlaufs von Ta 4f-Spektrallinien in TaSe₂ und TaS₂ [80, 81]. Motiviert durch die Resultate bei TaSe₂ und TaS₂ liegt es nahe, dieses Modell auch im verwandten System TaTe₂ zu verwenden und nur systemspezifische Parameter (z.B. JDOS) anzupassen. Im verwendeten Modell wird die gemessene spektrale Linienform $I(E)$ je Signatur durch Berücksichtigung der Beiträge aus Lebensdauer (λ^{-1}), instrumenteller und phononischer Verbreiterung (Breite σ) sowie Energieverlust im

	E_{Ta1}/eV		E_{Ta2}/eV		E_{SOC}/eV	α/eV^{-1}
	A	B	A	B		
220 K	-22,886		-22,733		1,913	0,190
30 K	-22,874	-22,533	-22,624	-22,717	1,911	0,165
σ	0,004		0,004		0,004	0,005

Tabelle 5.2: Übersicht über die wichtigsten Anpassungsparameter zur Modellierung der Ta 4*f*-Spektrallinien aus Abb. 5.4 mit Hilfe des JDOS-Anpassungsmodells. Die jeweiligen Unsicherheiten der Parameter sind unter σ zusammengefasst.

Anregungsprozess (P_{tot}) modelliert durch:

$$I(E) = I_0 \left(P_{\text{tot}}(E) \otimes \frac{\lambda^2}{(E - E_0)^2 + \lambda^2/4} \otimes \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) \right), \quad (5.1)$$

mit

$$P_{\text{tot}}(E) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt} \exp\left(\int_0^{\infty} J(E') \frac{e^{iE't} - 1}{E'^2} dE'\right) dt, \quad (5.2)$$

und

$$J(E) = \frac{\alpha E}{2} (1 - \tanh(\beta_2(E - \beta_1))). \quad (5.3)$$

Hierbei beschreibt $J(E)$ mögliche Energieverluste während des Photoemissionsprozesses, die für metallische Systeme zu einer asymmetrischen Linienform führen (vgl. Kap. 4).

Jeder Ta-Gitterplatz (Ta_{1A} , Ta_{1B} , Ta_{2A} , Ta_{2B}) wird durch eine Spektrallinie modelliert. In der Hochtemperaturphase sind dies entsprechend nur zwei (Ta_1 und Ta_2). Zur Stabilisierung im Modellierungsprozess wurden die Lebensdauer λ^{-1} und gaußsche Verbreiterung σ für alle Ta-Gitterplätze gleich gewählt. Da im Gegensatz zur CDW induzierten Aufspaltung in TaS₂ die beobachtete Separierung in $1T'$ -TaTe₂ mit 180 ± 5 meV relativ klein ausfällt, wurde ein Ansatz gewählt, in dem die Kurvenfläche eines jeden Ta-Absorptionsplatzes entsprechend seiner atomaren Häufigkeit skaliert wird. Aus der elektronischen Besetzung der Ta 4*f*_{7/2}- und Ta 4*f*_{5/2}-Niveaus ergibt sich in XPS-Messungen eine asymmetrische Intensitätsverteilung, die durch Replizierung der Ta 4*f*_{7/2}-Signaturen mittels energetischer Verschiebung (E_{SOC}) und gleichmäßiger Skalierung der jeweiligen Flächen erreicht wird. Das verwendete JDOS-Modell wurde auf Basis von DFT-Rechnungen von Bensch *et al.* [93] initial angepasst ($\beta_1 = 6$ eV, $\beta_2 = 0,3$ eV⁻¹) und während der Iterationen des Levenberg-Marquardt-Algorithmus in Igor Pro (Wavematrix) konstant gehalten. Der Metallizitätsparameter α wird variiert, sodass sich letztlich ein Ensemble an Parametern ($E_i, \lambda, E_{\text{SOC}}, \sigma, \alpha$) ergibt, welches den Kurvenverlauf bestmöglich beschreibt. Eine Übersicht über die wichtigsten Anpassungsparameter ist in Tab. 5.2 gegeben. Die normierten Residuen sind klein und es zeigt sich eine typische Abweichung von $\chi^2 \approx 0,02$.

Anhand der Energiepositionen aller Komponenten bestimmt sich eine Energieaufspaltung von 341 ± 4 meV (Ta_1) und 93 ± 4 meV (Ta_2). Die Komponenten Ta_{1B} und Ta_{2A} entstehen zusätzlich zu den vorhandenen HT-Signaturen (Ta_{1A}/Ta_1 und Ta_{2B}/Ta_2). Auf Grund dieses Zusammenhangs vereinfacht sich die Auswertung temperaturabhängiger Ta 4*f*-XPS-Messungen, da die Fläche im Bereich der Signaturlänge von 100 meV als charakteristischer Parameter verwendet werden kann. Hierfür wurden Heiz- und Kühlserien durchgeführt und das gemessene Spektrum auf Gesamtintensität normiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.4.b im Vergleich zum normierten elektrischen Widerstand dargestellt. Es zeigt sich im Bereich von 173 ± 3 K ein Sprung der Transienten (Intensitätsbereiche der gemessenen Spektren) in den systemrelevanten Komponenten Ta_{1A} und Ta_{1B} . Hier ist insbesondere Ta_{1B} interessant, da dort die größte Bindungslängenänderung beobachtet wurde [97]. Aus einer Anpassung des Kurvenverlaufs mittels einer logistischen Funktion lässt sich übereinstimmend mit dem normierten elektrischen Widerstand eine Übergangstemperatur in beiden Komponenten von 170 ± 1 K (Kühlen) bzw. 176 ± 1 K (Heizen) bestimmen.

Im Bereich von 100–150 K zeigt sich in der Kühlserie eine leichte Intensitätsveränderung. Hervorgerufen durch die Längenkontraktion des Kryostaten, wird möglicherweise eine benachbarte Domäne beleuchtet. Obwohl der Kurvenverlauf zwischen elektrischem Widerstand und den Transienten gut vereinbar ist, zeigt sich ein Intensitätsversatz zwischen Kühl- und Heizserie. Dieser erklärt sich durch eine Verunreinigung der Probe, da zunächst, beginnend mit der Kühlserie, eine hochqualitative ARPES-Messung bei 30 K vorgenommen wurde, bevor anschließend die Heizserie gestartet worden ist.

Entgegen 1*T*-TaSe₂, das in Leitfähigkeitsmessungen keinen Übergang in eine CDW-Phase zeigt, und 1*T*-TaS₂, das eine Widerstandsänderung über mehrere Größenordnungen aufweist, stellen sich in 1*T'*-TaTe₂ eine Leitfähigkeitsänderung im Bereich des Phasenübergangs und zusätzliche energetisch verschobene Ta 4*f*-Komponenten ein. Anders als die bisherige Annahme einiger Autoren [88, 101, 102, 181], dass der Phasenübergang eine stabile CDW-Phase hervorruft, ergeben sich anhand der gezeigten temperaturabhängigen Ta 4*f*-Rumpfniveaus erste Anzeichen für einen Ladungstransfer ohne langreichweitige sinusförmige Ladungsmodulation, die in XPS-Messungen der HT- und LT-Phase abgebildet wird. Vorwiegend liegt in 1*T'*-TaTe₂ Ta im Oxidationszustand IV vor (*d*¹-Konfiguration) und die Ta-Ta-Bindungen führen zu einem elektronischen sowie strukturellen System mit unterschiedlichen Ta-Valenzen.

5.4 Auswirkungen der strukturellen Änderung auf die Valenzbandstruktur

Neben der elektronischen Struktur von tiefliegenden Rumpfelektronen wird das elektrische Verhalten, wie es durch Leitfähigkeitsmessungen abgebildet wird, maßgeblich durch schwach gebundene Valenzelektronen bestimmt. Mit Hilfe moderner ARPES-Experimentierstationen wie ASPHERE kann ein vollständiges Bild der elektronischen Struktur $E(\mathbf{k})$ über mehrere BZ erstellt werden. Insbesondere für noch eher unbekannte Systeme wie TaTe₂ bietet sich die Möglichkeit eines direkten Zugangs zur elektronischen Struktur, da innerhalb weniger Stunden Messzeit die vollständige Bandstruktur $E(\mathbf{k}_{\parallel}, k_{\perp})$ bei hoher Impuls- und Energieauflösung ohne weitergehende

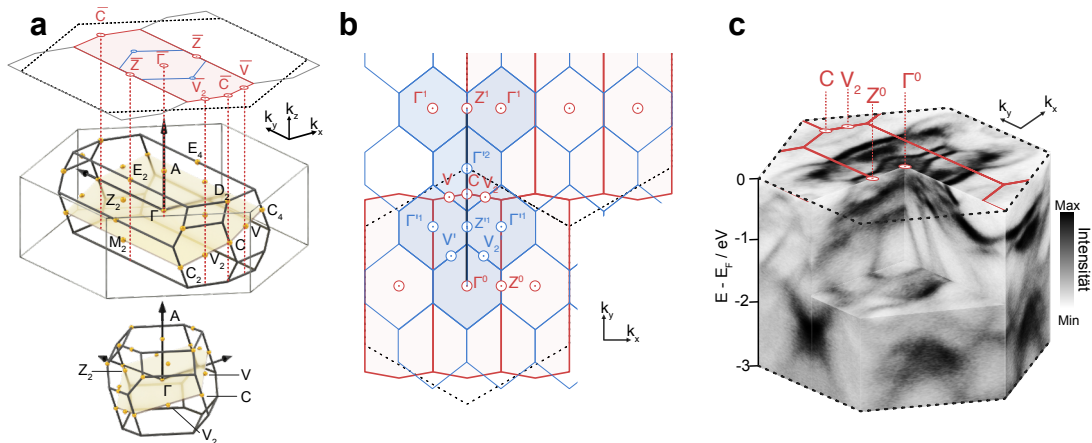


Abbildung 5.5: (a) Dreidimensionale und zweidimensional projizierte Brillouinzone mit hochsymmetrischen Punkten der HT- (oben) bzw. LT-Phase (unten). Die Spiegelebene ist gelb eingezeichnet. (b) Erweitertes Zonenschema für mehrere projizierte Brillouinzone in der HT (rot) bzw. LT-Phase (blau) und den zugehörigen projizierten Hochsymmetriepunkten. (c) Visualisierung einer ARPES-Messung der Valenzbandstruktur von $1T'$ -TaTe₂ in der LT-Phase bei $h\nu = 65$ eV und $T = 20$ K.

Symmetrisierung bestimmt werden kann. Ein solcher Datensatz bietet im Rahmen softwaregestützter Analyse die Möglichkeit, $E(k)$ -Diagramme entlang beliebiger Richtungen zu extrahieren. Dies ist oft ein enormer Vorteil, da aus einem 3D-Datensatz beliebige $E(k)$ -Diagramme entlang der gewünschten Hochsymmetrierichtung ohne Probenrotation erstellt werden können.

Im monoklinen System TaTe₂ bestimmt sich die dreidimensionale BZ (s. Abb. 5.5.a) der HT- und LT-Phase anhand des Kristallgitters und nimmt nichttriviale Gestalt an. Im Gegensatz zur $1T$ -Normalphase mit hexagonaler BZ wird in $1T'$ die Symmetrie verringert, was sich in der HT-Phase in Form einer einseitig verzerrten BZ zeigt und die Doppel-Zickzackketten abbildet. Für die Tieftemperaturphase mit seiner 3×3 -Struktur ergibt sich eine deutlich kleinere BZ, bei der sowohl die Volumen-BZ, als auch die zweidimensional projizierte BZ nicht durch einfache Skalierung erhalten werden. Das erweiterte Zonenschema in Abb. 5.5.b entsteht durch Aneinanderreihung mehrerer BZ beider Phasen und zeigt die Positionen relevanter Hochsymmetriepunkte. In Abb. 5.5.c ist zur schematischen Illustration ein beispielhafter $E(\mathbf{k}_{\parallel})$ -Datensatz von TaTe₂ dreidimensional aufbereitet. Die gemessene Impulskomponente wird in der Regel entlang kristallographischer Hochsymmetriepunkte erfasst, um einen Vergleich mit Bandstrukturrechnungen zu ermöglichen. Es haben sich im Rahmen dieser Studie Hochsymmetriepunkte kollinear zu k_y zur Beschreibung des elektronischen Zustands als geeignet erwiesen: Γ^0, C, Z^1 (HT-Phase) und $\Gamma^0, Z'^1, \Gamma'^2, Z^1$ (LT-Phase). Die interessanteste Symmetrierichtung ist hierbei $\Gamma^0 Z^1$, entlang derer sich die Ta-Atome aufspalten und unterhalb von 170 K die erwähnte 3×3 -Modulation bilden. Diese wurde für alle nachfolgenden ARPES-Messungen aus den dreidimensionalen Datensätzen extrahiert.

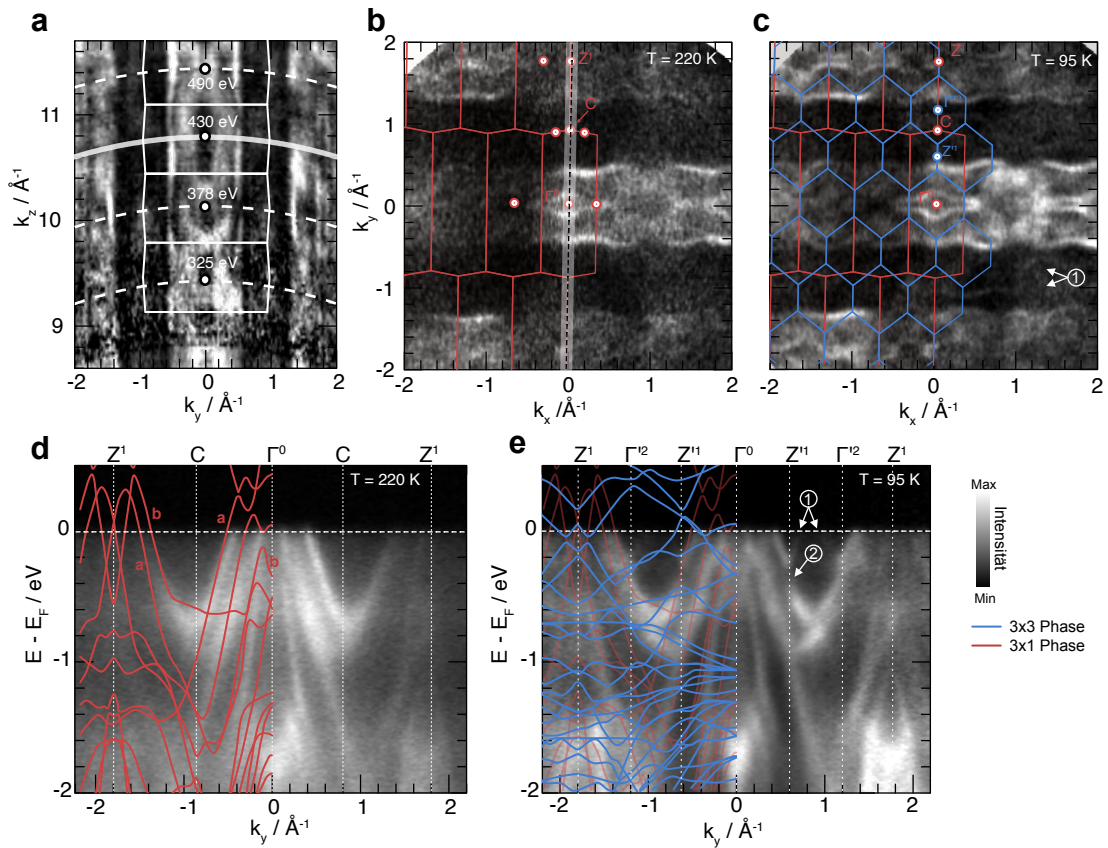


Abbildung 5.6: (a) k_z -Dispersion entlang $\Gamma^0 Z^1$, berechnet mit $V_0 = 13$ eV. Weiß (fett) eingezeichnet ist die k_z -Komponente für ARPES-Messungen bei $h\nu = 430$ eV. Fermiflächen bei (b) 220 K und 95 K, gemessen bei $h\nu = 430$ eV. Der graue Bereich zeigt das Integrationsintervall, aus dem (d) und (e) hervorgehen. Die experimentelle Bandstruktur entlang $\Gamma^0 Z^1$ für (d) 220 K und (e) 95 K im Vergleich zu DFT-Rechnungen der HT-Phase (rot) und LT-Phase (blau). Die Bandstrukturdaten wurden reproduziert aus [97].

Um die Auswirkungen des strukturellen Phasenübergangs auf die Valenzbandstruktur und die Fermiflächen zu untersuchen, wurde die Photonenenergie 430 eV ausgewählt. Hier zeigten sich im Rahmen einer Photonenenergieserie (s. Abb. 5.6) die Valenzbänder am intensivsten und die projizierte BZ verläuft durch das Zentrum der 15. BZ. Die $k_z(k_y)$ -Dispersion ist geprägt durch den eindimensionalen Charakter der 3×1 -Struktur und es zeigen sich nur schwach dispersive Signaturen im Bereich von $k_y = \pm 0,4 \text{ \AA}^{-1}$. Vorwiegend kommt es zu einer Intensitätsmodulation über die Ausdehnung der projizierten k_z -BZ-Komponente von $0,72 \text{ \AA}^{-1}$. Ein ähnliches Bild zeigt sich in den Fermiflächen der HT-Phase (s. Abb. 5.6.b), das im untersuchten k_{\parallel} -Bereich durch drei horizontale Streifen hoher Photointensität charakterisiert wird. Die Mitte eines jeden Streifens stellt das vertikale BZ-Zentrum dar, was die Probenausrichtung vereinfacht. Variationen der verwendeten Polarisierung (hier Summe aus $\sigma^{+,-}$) und Messgeometrie führten zu deutlichen Intensitätsvariationen. Dies deutet auf signifikant hohe Matrixelemente hin, weshalb in der Auswertung vor allem der Fokus

auf eine energetische Veränderung während des Phasenübergangs gelegt wird. Der Hochsymmetriepunkt Γ^0 ist charakterisiert durch eine Elektronen-Tasche, die in der Form ähnlich dem Glaskörper einer *Xenon-Kurzbogenlampe* verläuft. Umgeben wird diese Elektronen-Tasche von zwei wellenförmig horizontal verlaufenden Signaturen, die den Abschluss der Streifen darstellen. Die Extrema der Modulation stellen die Zentren bzw. Ränder der BZ dar. Durch die gewählte Einstrahlgeometrie – Licht von rechts im Bild der Fermifläche kommend – zeigt sich ein asymmetrischer Intensitätsverlauf. Beim Abkühlen der Probe deutlich unterhalb von 170 K nimmt die thermische Verbreiterung der Bänder ab und die einzelnen Bänder werden besser aufgelöst. Abb. 5.6.c zeigt die Fermifläche bei 95 K. Die aus der HT-Phase bekannte Strukturierung der Fermifläche bleibt weitestgehend erhalten. Es zeigen sich zusätzliche feine Signaturen im weniger intensiv erscheinenden Bereich zwischen den horizontal verlaufenden kettenartigen Strukturen. Diese Merkmale entstehen als Folge der 3×3 -Modulation und der möglichen Rückfaltung von Valenzbändern parallel zu $\Gamma^0 Z^1$.

Die Valenzbandstruktur nahe des Fermi-niveaus in $1T'$ -TaTe₂ bei Raumtemperatur enthält nach DFT-Rechnungen mittels LDA (lokale Dichteannäherung) von Vernes *et al.* bis zu 66 Bänder [93]. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Sörgel *et al.* und Gao *et al.* [50, 102]. Viele dieser Bänder können in ARPES-Messungen häufig nicht hinreichend gut getrennt werden, da diese energetisch sehr nah beieinander liegen oder durch Wechselwirkungseffekte verbreitert erscheinen. In Abb. 5.6.d ist ein vertikaler Schnitt entlang $\Gamma^0 Z^1$ für die HT-Phase im Vergleich mit einer zugehörigen Bandstruktur abgebildet. Hier zeigt sich der metallische Grundzustand in einem direkten Überlapp der Valenz- und Leitungsbänder im Bereich der Fermienergie. Die für die Valenzeigenschaften primär dominierenden Ta 5d ($d_{xz} + d_{yz}$ Orbitale) Zustände sind deutlich von den Te 5p ($p_x + p_y$ Orbitale) Zuständen separiert, die sich vorwiegend unterhalb von 1 eV Bindungsenergie befinden. Im Bereich des Hochsymmetriepunkts Γ sind etwa vier dispersive V-förmige Bänder mit Banddurchtritt bei E_F auszumachen, welche symmetrisch nach C verlaufen. Einige Te 5p Zustände überlappen mit den Ta 5d Zuständen im Bereich von 0,6 eV Bindungsenergie und haben einen stark dispersiven V-förmigen Charakter. Das Bandminimum befindet sich am Hochsymmetriepunkt C, das aus der Kreuzung der Bandsignaturen a und b hervorgeht. Der Banddurchtritt am Fermi-niveau ergibt die markanten äußeren wellenförmigen Strukturen der Zickzackketten in der Fermifläche. Die hohe Spin-Bahn-Wechselwirkung der 5d Zustände durch die Wechselwirkung der schweren Ta-Atome mit den Te-Atomen in $1T'$ -TaTe₂ zeigt sich in einer möglichen Bandinversion nahe Γ^0 oberhalb der Fermienergie [102]. Solch ein topologischer Zustand konnte im Rahmen der ARPES-Untersuchungen noch nicht beobachtet werden.

Unterhalb der Übergangstemperatur von ca. 170 K verändert sich die berechnete Bandstruktur sehr deutlich. In der gemessenen Valenzbandstruktur (s. Abb. 5.6.e) bei 95 K entlang $\Gamma^0 Z^1$ ist vor allem die aus der HT-Phase bekannte Bandstruktur zu beobachten. Änderungen des Bandverlaufs bei $1/3\Gamma^0 Z^1$ (Z'^1) und $2/3\Gamma^0 Z^1$ (Γ'^2) gehören zu Rückfaltungen der 3×3 -Überstruktur. Aus dem vorherigen dispersiven V-förmigen Band entstehen nun zwei zusätzliche V-förmige Bänder, mit Minima bei Z'^1 und Γ'^2 (Marker 1 in 5.6.e). Diese vorwiegend den Ta-Atomen zugeschriebenen Orbitale erzeugen eine Bandlücke von ca. 200 meV unterhalb der zusätzlichen V-förmigen

Bänder bei Z^1 und Γ^2 (Marker 2 in 5.6.e). Der berechnete Bandverlauf entlang $Z^1\Gamma^2$ zeigt sich jedoch insgesamt nur sehr schwach durch diffuse Intensitätsvariationen. Im Bereich des Hochsymmetriepunkts Γ^0 ist der berechnete Bandverlauf nicht mit den ARPES-Ergebnissen vereinbar. Die DFT-Rechnungen prognostizieren starke Dispersionsänderungen zur HT-Phase in den Ta- und Te-Zuständen, wohingegen die gemessene Bandstruktur eher der HT-Struktur ähnelt und sich durch hoch dispersive Bänder auszeichnet. In der berechneten Bandstruktur wurde angenommen, dass diese ausschließlich nur Beiträge der 3×3 -Struktur enthält [97, 102, 179]. Aus der Differenz zwischen gemessener und berechneter Bandstruktur zeigt sich, dass die LT-Phase statt einer allein vorliegenden 3×3 -Struktur vielmehr aus einem Zusammenspiel beider Strukturen (3×3 und 3×1) hervorgeht.

Entgegen der Vermutungen einer möglichen CDW-Phase in $1T'$ -TaTe₂ zeigen die bisherigen Ergebnisse der Ta $4f$ -Rumpfelektronen und ARPES-Messungen während des strukturellen Phasenübergangs das Fehlen einer energetischen Lücke nahe des Fermi-niveaus und einer CDW-induzierten Aufspaltung, wie es in CDW-Systemen TaS₂ und TaSe₂ beobachtet wird und sich im Modell von Peierls beschreiben lässt [62]. Vielmehr kommt es in TaTe₂ zu einer Rekonstruktion der Bandstruktur im niederenergetischen Bereich, sobald das System den strukturellen Phasenübergang durchläuft, was auf eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung hindeutet.

5.5 Polarisationsabhängige ARPES-Untersuchungen der Tieftemperaturphase

Neben der Bestimmung des Bandverlaufs in ARPES-Messungen kann zusätzlich der Orbitalcharakter durch Variation der verwendeten Polarisationssebene des eingestrahlten linear polarisierten Lichts qualitativ bewertet werden. Die Parität der Valenzbandstruktur wird in ARPES-Messungen in Bezug zur Streuebene, die das einfallende Photon und ausgehende Elektron enthält, durch das Photoemissionsmatrixelement der vereinfachten Form beschrieben:

$$M_{fi} \propto |\langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2, \quad (5.4)$$

mit \mathbf{A} als Vektorpotential des eintreffenden Photons und \mathbf{p} dem Impulsoperator der Elektronen. Nach Hüfner *et al.* [133, 134] werden durch horizontale Polarisierung (p-polarisiert) vornehmlich Zustände $|i\rangle$ gerader Paritäten der Orbitale senkrecht zur Oberfläche betont (*out-of-plane*), wohingegen für eine vertikale Polarisierung (s-polarisiert) Orbitale parallel zur Oberfläche stärker zum Vorschein kommen. Diese vereinfachten Auswahlregeln finden vor allem Anwendung in Systemen wie Graphit, bei denen beispielsweise durch Drehung der Polarisationssebene eine Betonung der σ - bzw. π -Bänder erreicht werden kann. In Systemen mit Spin-Bahn-Wechselwirkung werden die Auswahlregeln deutlich komplexer. Bis zu einem gewissen Grad lässt sich jedoch die Signatur des Orbitalcharakters aus dem Dichroismussignal in der winkelauflösenden Photoelektronenspektroskopie ableiten [133, 187].

Durch die Komplexität der Valenzbandstruktur wurden zunächst Referenzmessungen bei bekannter Geometrie (horizontale Polarisierung) und Anregungsenergie

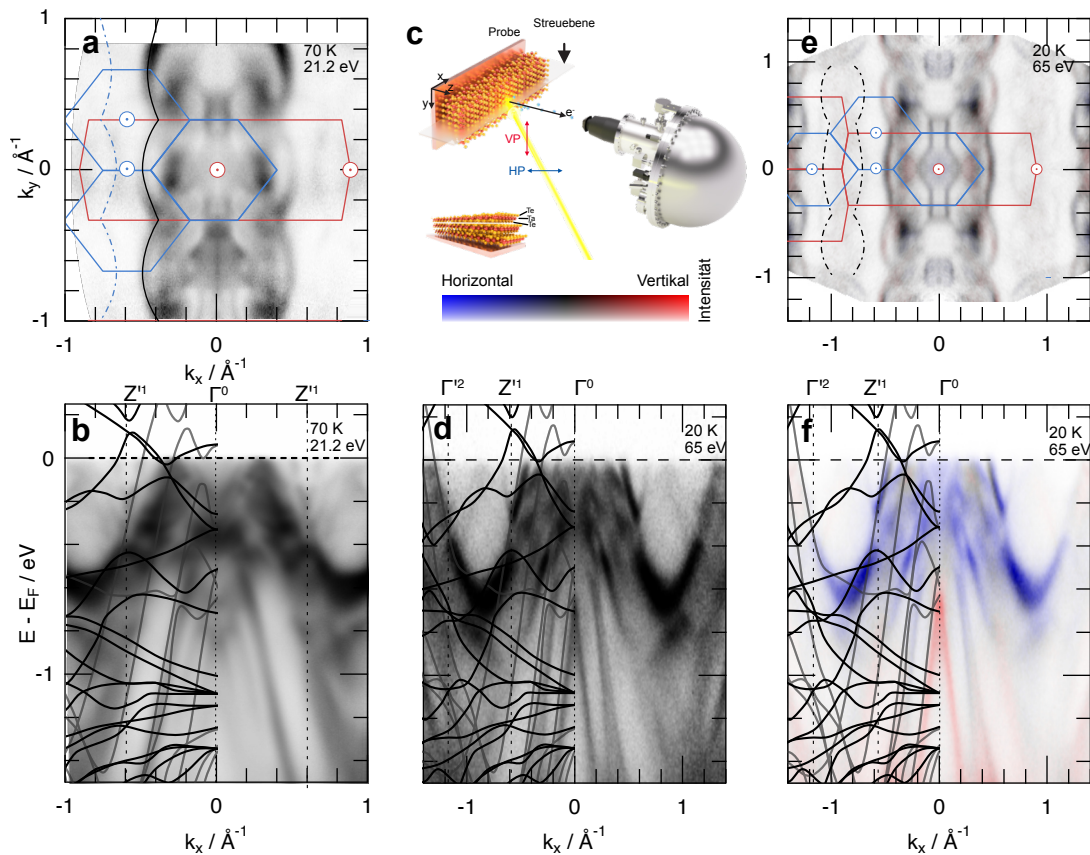


Abbildung 5.7: Einfluss linearer Polarisierung auf ARPES-Messungen der LT-Phase von $1T'$ -TaTe₂. Fermifläche und Valenzbandstruktur entlang $\Gamma^0 Z^1$. (a) Fermifläche mit Signaturen der HT-Phase (rote Linien) und LT-Phase (blaue Linien) und (b) Valenzbandspektren bei $h\nu = 21,2$ eV und horizontaler Polarisierung. (c) Messgeometrie zur Bestimmung des linearen Dichroismus an der Experimentierstation APE-LE. (d) Valenzband entlang $\Gamma^0 Z^1$ mit aufsummierter linearer und horizontaler Polarisierung. Linearer Dichroismus der (e) Fermifläche und (f) des Valenzbands in erweiterter Falschfarbendarstellung und Erhalt der Photoemissionsintensität. Der Bereich $E < -1,5$ eV wurde zur Normierung verwendet. Bandstrukturrechnungen nach [97] für die HT-Phase (hellgrau) und LT-Phase (schwarz). Zur Visualisierung wurden die Fermiflächen entlang der vertikalen Achse symmetrisiert.

($h\nu = 21,22$ eV) in der Tieftemperaturphase im Kieler Photoemissionslabor durchgeführt. Wie in Abb. 5.7.a aus der Fermifläche hervorgeht, besteht diese aus den grundlegenden Elementen, die auch bei $h\nu = 430$ eV beobachtet werden können (vgl. Abb. 5.6). Mit der leicht veränderten k_{\perp} -Komponente bei 21,22 eV verändert sich die Form auf Grund der k_{\perp} -Dispersion der Valenzbandstruktur innerhalb der kettenartigen Struktur. Die vormals als Glaskolben bezeichnete Form geht in eine Kreuzanordnung aus vier kleinen Elektronentaschen über ($|k_y| \approx 0,4^{-1}$). Es zeigt sich jedoch, dass die in Abb. 5.6.c (zirkular polarisiert) diffus erscheinenden möglichen Rückfaltungen der 3×3 -Überstruktur durch horizontale Polarisierung deutlich kontrastreicher abgebildet werden können. In Form und Abmessung entsprechen die Rückfaltungen zunächst einer Spiegelung der linearen Kette der HT-Phase entlang $\Gamma^1 Z^1 \Gamma^1$ (vertikale Richtung). Bei niederenergetischen Messungen wie dieser zeigen sich die Replika der reziproken 3×3 -Einheitszelle deutlicher. Selbst lange Integrationszeiten erzielten keine höheren Kontrastverhältnisse, da für solche hochaufgelösten ARPES-Messungen im Labor immer auch die zeitliche Probenkontamination ein entscheidender Faktor ist und trotz UHV-Bedingungen bereits nach 16 h deutliche Alterungseffekte beobachtet werden konnten. TaTe₂ stellt sich daher in ARPES-Messungen gänzlich anders zu der unterhalb des CDW-induzierten Phasenübergangs in 1T-TaSe₂ und 1T-TaS₂ beobachteten $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13,9^\circ$ -Überstruktur dar, in der sich eine gut sichtbare verkleinerte Wabenstruktur aus rückgefalteten Bändern in der Fermifläche ausbildet [10].

Um auch weniger intensive Bandsignaturen nahe dem Hochsymmetriepunkt Γ lokalisieren zu können, wurde ein Valenzbandspektrum entlang $Z\Gamma^0 Z$ über einen Zeitraum von 6 h erfasst. Eine Normierung entlang der Energieachse und die verwendete Farbskalierung ($\gamma \approx 0,35$) führen zu einer kontraststeigernden Abbildung schwach ausgeprägter Bänder. Im Vergleich der Valenzspektren entlang CTC mit Bandstrukturrechnungen der HT- und LT-Phase (Abb. 5.7.b) stellt sich eine unterschiedlich gute Übereinstimmung mit der berechneten Dispersionsrelation ein. Einige Banddurchtritte ($E = E_F$) nahe Γ^0 und Z^1 werden jedoch gut reproduziert. Hierbei zeigt sich ein systematisches Bild, das vorwiegend die Ergebnisse aus Rechnungen der HT-Phase experimentell bestätigt. Der Bandverlauf in den vorliegenden DFT-Rechnungen kann in der HT-Phase deutlich besser beschrieben werden, als in der LT-Phase. Es zeigen sich in den experimentellen Daten viel mehr zusätzlich rückgefaltete Bänder, die auch bei zirkularer Polarisierung mit 430 eV nicht so stark beobachtet werden konnten und sich auch nicht in DFT-Rechnungen der reinen LT-Phase ergeben. So zeigt sich bei Z^1 und $E_B = 300$ meV das Minimum eines rückgefalteten Bandes, das bei $E_B = 100$ meV eine zusätzliche Energielücke aufweist. Weitere Bänder ($E = E_F$, startend nach Γ^2) lassen sich ausmachen, die ihren Ursprung in der 3×3 -Bandstruktur haben und das Fermi-niveau bei der Hälfte von $Z^1 \Gamma^2$ schneiden. In der überlagerten theoretischen Bandstruktur fehlt dieser Durchbruch komplett und es ergeben sich nur zwei flach Richtung Γ^2 verlaufende Bänder.

Auf Grund der Vielzahl dieser zusätzlichen Bänder ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Hilfreich zur weiteren Identifikation zeigten sich lineare Dichroismus-Messungen (LD) in erweiterter zweidimensionaler Falschfarbendarstellung. Diese Art der Darstellung benötigt zwei ARPES-Messungen bei vertikaler und horizontaler

Polarisierung und berechnet sich gemäß:

$$I_{LD} = \frac{I_{VP} - I_{HP}}{I_{VP} + I_{HP} + \text{const.}} + i(I_{VP} + I_{HP}), \quad (5.5)$$

mit $\text{const.} > 0$, um eine Division durch Null im Bereich des Photoemissionsuntergrunds zu vermeiden [188]. Der Vorteil dieser Darstellung als komplexe Größe liegt im Erhalt der Intensitätskomponente, die bei Bildung der normierten Differenz verloren geht. In $\Re(I_{LD})$ wird der normierte spektrale Unterschied erfasst, während $\Im(I_{LD})$ die Photoemissionsintensität abbildet. Hieraus kann eine zweidimensionale Farbskala berechnet werden, die mit blau-schwarz-rot den linearen Dichroismus beschreibt und anhand der Farbsättigung die Intensität darstellt.

Das Ergebnis einer solchen Berechnung ist in Abb. 5.7.(c & f) sowohl für die Fermifläche als auch für das Valenzbandspektrum entlang $\Gamma^0 Z^1$ bei einer Photonenenergie von 65 eV in der LT-Phase dargestellt. Im Bereich bis 800 meV liegen vorwiegend *out-of-plane*-Komponenten (blau) der Orbitale vor und trennen sich deutlich von den *in-plane* Komponenten (rot) ab. Orbital projizierte DFT-Rechnungen von Gao *et al.* zeigen, dass dieser Bereich vorwiegend Ta $5d_{xz}$ - und $5d_{yz}$ -Orbitale enthält und sich leichte Anteile von Te $5p_z$ ergeben. Die Orbitale führen durch ihren Überlapp im Bereich der Fermienergie zu einer verstärkten Ta-Te-Bindung, bei gleichzeitiger Reduzierung der Ta-Ta-Bindung, was zu einer strukturellen Instabilität der monoklinen Phase führt und TaTe₂ in eine energetisch günstigere 3×3 -Struktur übergehen lässt. Der Te $5p_z$ -Anteil zeigt die ausgeprägte schwache Wechselwirkung zwischen den einzelnen Lagen. Unterhalb von $E_B = 600$ meV liegt ein A-förmiges Te Band vor, dessen *in-plane* Beiträge maßgeblich aus Te $5p_x$ - und $5p_y$ -Orbitalen hervorgehen. Die Dichroismusmessung der Fermifläche (siehe Abb. 5.7.c) ergibt zunächst nur ein leichtes Dichroismussignal in den hochintensiven äußeren Bereich der kettenartigen Strukturen. Nahe Γ^0 zeigt sich ein diffuser Übergang zwischen *in plane*- und *out of plane*-Komponenten. Eine mögliche Erklärung für das schwache Dichroismussignal der Fermifläche ergibt sich durch die notwendige Normierung der Photoemissionsintensität und unterschiedliche Photonenflüsse beider Polaritäten. Der verwendete Bereich unterhalb von $E < 1,5$ eV nahe Γ^0 enthält zwar keine sichtbaren Bänder, durch die Rückfaltung sind jedoch feine Bänder möglich, die zu einem diffusen polarisationsabhängigen Untergrundsignal führen können.

5.6 Modifikation der Tieftemperaturphase durch *in situ* Alkaliadsorption

Durch Deposition von Alkalimetallen kann die elektronische Struktur nachhaltig verändert werden. So wurde von Eknapakul *et al.* gezeigt, dass Alkalimetalle wie Kalium in die vdW-Lücke von MoS₂ interkalieren können und zu einer elektronischen Abkopplung der obersten Lage führen [189]. Die so entkoppelte, quasi freistehende Monolage MoS₂ zeigte auch in ARPES-Messungen eine Bandstruktur der MoS₂-Monolage. Weitere Effekte, wie das Auftreten von Supraleitung, strukturelle Übergänge aus der $1T$ - in die $1T'$ -Symmetrie oder Schwächung einer CDW-Phase, sind möglich [13, 190, 191].

Um die Mechanismen der periodischen 3×3 -Struktur weiter zu untersuchen,

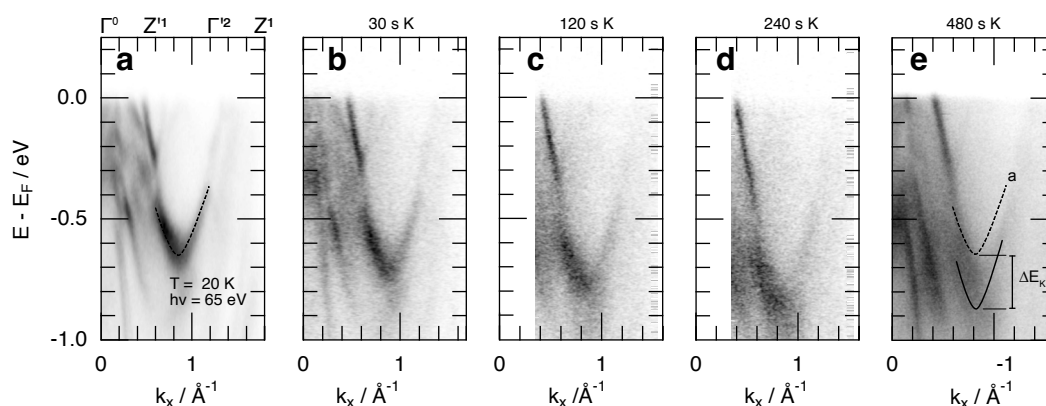


Abbildung 5.8: Entwicklung der elektronischen Struktur der LT-Phase in $1T'$ - TaTe_2 entlang $\Gamma^0 Z^1$ unter *in situ* Bedampfung mit Kalium und einer Proben temperatur von 20 K sowie einer Photonenenergie von 65 eV.

wurde Kalium auf die Oberfläche bei 20 K abgeschieden. Abb. 5.8 zeigt ARPES-Messungen der Valenzstruktur entlang $\Gamma^0 Z^1$. Ausgehend vom Urzustand zeigt sich die Energielücke bei Z^1 mit zunehmender Deposition weniger dominant, bevor diese nach (d) 240 s nahezu verschwindet und die zugehörige Rückfaltung nur noch schwach ausgeprägt ist. Durch die zunehmende Kalium-Adsorption an der Oberfläche kommt es zu einer Dotierung der Ta $5d$ -Bänder der obersten Schicht mit Elektronen. Dies ruft in der Valenzstruktur eine energetische Verschiebung des Bandminimums entlang der Hochsymmetrierichtung $\Gamma^0 Z^1$ zu höheren Bindungsenergien um $\approx 190 \pm 30$ meV im Bild einer n -Dotierung von TaTe_2 hervor. Die elektronische Struktur oberhalb von 240 s Bedampfungszeit enthält vorwiegend die Bandsignaturen der HT-Phase mit ihrer 3×1 -Überstruktur und einem V-förmigen Band mit Minimum am Hochsymmetriepunkt C ($1/2\Gamma^0 Z^1$). Für die höchste Bedampfungszeit von 480 s verbreitert sich dieses Band deutlich und nahe Z^1 ist ein schwach rückgefaltetes V-förmiges Band zu erkennen, wie es auch in der LT-Phase erscheint. Dieses Durchscheinen einer zweiten, nahezu unveränderten elektronischen Struktur einer tieferliegenden Lage zeigt, dass das Kalium durch die niedrige Proben temperatur vornehmlich an der Oberfläche adsorbiert und nicht in die vdW-Lücke interkaliert. Hervorgerufen wird dieser strukturelle Übergang im Bereich der obersten Lage durch Aufbrechen der schmetterlingsförmigen Ta-Cluster hin zu einer Anordnung, wie sie auch in der HT-Phase beobachtet wird, bei der sich Doppel-Zickzackketten aus Ta-Atomen ausbilden. Die Dotierung und elektronische Antwort des Systems in den Ta $5d$ - und Te $5p$ -Bändern lässt sich im Rahmen des *rigid band*-Modells beschreiben, das mit zunehmender Elektronendotierung eine energetische Absenkung aller Bänder annimmt. Mit Hilfe der Kalium-Dotierung kann bei ausreichend hoher Dotierung die erste TaTe_2 -Lage innerhalb der LT-Phase in einen elektronischen Zustand ähnlich der HT-Phase gebracht werden. Ob diese komplett von der unteren TaTe_2 -Lage elektronisch entkoppelt ist, lässt sich unter anderem durch unterschiedliche Zeitantworten in zeitaufgelösten ARPES-Studien ermitteln.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine umfassende systematische ARPES-Studie des strukturellen Phasenübergangs von $1T'$ -TaTe₂ präsentiert, um die grundlegenden elektronischen Eigenschaften zu bestimmen und zu diskutieren, inwieweit dieser mit einer CDW-Phase einhergeht, wie es häufig in der Literatur angenommen wird. Bislang gab es vorwiegend DFT-Rechnungen der 3×1 - und 3×3 -Struktur. Eine Verifizierung war bisher schwierig, da ARPES-Messungen von hoher Qualität nicht zur Verfügung standen, um die Modelle weiter zu verfeinern. In LEED-Messungen konnte die Dekomposition der einzelnen Signaturen der Phasen gezeigt werden, anhand dessen sich exklusive Beugungsreflexe ergeben, die für weitergehende Untersuchungen der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in zeitaufgelösten LEED-Experimenten Verwendung finden können.

Anhand von temperaturabhängigen Ta $4f$ -Rumpfniveaumessungen konnte gezeigt werden, dass sich im Gegensatz zu den konkurrierenden CDW-Systemen TaSe₂ und TaS₂ eine Tieftemperaturphase unterhalb von 170 K ausprägt, in der sich die vormals zwei Ta-Atomsorten in vier Komponenten aufspalten, deren Bindungsenergien im Rahmen einer Spektralanalyse bestimmt werden konnten. Es zeigte sich, dass der Übergang zwischen den Phasen mit leichtem Hystereseverhalten erfolgt und die XPS-Transienten im Bereich der zugehörigen Bindungsenergien einen praxisnahen Parameter zur Beobachtung des Phasenübergangs darstellen.

Für den Vergleich mit DFT-Rechnungen wurden ARPES-Messungen des Valenzbandes sowie Fermiflächen beider Phasen präsentiert. Der Einfluss von Doppelzickzackketten (3×1) auf die elektronische Struktur und der Fermifläche zeigt sich in Form von Streifenbildung hoher PES-Intensität und überlappen mit den Zentren der 3×1 BZ. Senkrecht dazu wurde die Hochsymmetrierichtung Γ^0Z^1 untersucht, dort zeigte sich der Ta $5d$ - und Te $5p$ -Bandverlauf mit guter Übereinstimmung zu DFT-Rechnungen. Der streifenförmige Charakter kann auch in DFT-Rechnungen beobachtet werden [93], doch die Auswirkungen der 3×3 -Struktur zeigten sich in ARPES-Experimenten nur bei hoher Integrationszeit. Die Valenzbandstruktur der HT-Phase bleibt während des Phasenübergangs in die LT-Phase weitestgehend bestehen. An den BZ-Grenzen der 3×3 -Struktur zeigen sich zusätzliche rückgefaltete Bänder sowie energetische Lücken und Bandrenormierungen, die auf eine veränderte Elektron-Phonon-Wechselwirkung hindeuten. Durch Variation der Polarisierung konnte der orbitale Charakter der Valenzbandstruktur bestimmt werden, der sich im Bereich der Fermienergie hauptsächlich aus *out-of-plane*- und höher gebundenen *in-plane*-Komponenten zusammensetzt.

Abschließend konnte gezeigt werden, dass die 3×3 -Struktur der LT-Phase durch Adsorption von Kalium bei 20 K im Bereich der Oberfläche strukturell und elektronisch in die HT-Phase überführt werden kann und die Valenzbandstruktur durch Signaturen der HT-Phase geprägt ist. Vorwiegend wird die erste Sandwichlage einen strukturellen Übergang aus der 3×3 - in die 3×1 -Struktur vollziehen, bei der die Schmetterlingsstrukturen aufgebrochen werden, obgleich tieferliegende Sandwichlagen in der bekannten 3×3 -Struktur vorliegen.

Diese ARPES-Grundlagenstudie zeigt ein neues Bild von $1T'$ -TaTe₂, das dominiert wird durch koexistierende strukturelle Phasen sowie eine starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung, hervorgerufen durch einen Ladungstransfer zwischen Tellur- und Tantal-Atomen. Auf Grundlage dieser neuen Aspekte bedürfen die bisherigen Interpretationen der LT- und HT-Phase in $1T'$ -TaTe₂ im Bild einer klassischen CDW-Phase einer Neuinterpretation. Damit nimmt $1T'$ -TaTe₂ eine klare Sonderstellung in den Tantal-basierenden ÜMDCs ein und bildet eine neue Plattform zur Untersuchung struktureller Phasenübergänge in Systemen mit ladungsinduzierten lokalen Bindungsinstabilitäten unter Einwirkung externer Stimuli zur Funktionalisierung. Insbesondere eignet sich dieses Material für Experimente mit zeitaufgelösten niederenergetischen ARPES/LEED-Untersuchungsmethoden, da durch die geringe Abmessung der BZ mit niederenergetischen Laserlichtquellen (z.B. $h\nu \approx 11$ eV) die erste BZ der HT- und LT-Phase vollständig erreicht werden kann.

6 PISA – ein *in operando* Zugang zur Plasma-Festkörper-Grenzfläche

Niederdruck- und Niedertemperaturplasmen sind die favorisierten Methoden zur technischen Funktionalisierung von vorwiegend halbleitenden Materialien und Polymeren in industriellen und labortechnischen Maßstäben und finden vielfältigen Einsatz in Oberflächenanwendungen. Plasma-modifizierte Oberflächen durch Implantation, Sputtern oder Deposition plasmaspezifischer Teilchen oder auch die direkte elektrische Plasmawirkung selbst, eignen sich zur Anwendung im medizinischen Bereich, der Halbleiterindustrie bis hin zur Nanotechnik. Im Besonderen ergeben sich durch die Verkleinerung der Entladungsgeometrie von einigen cm auf wenige mm bis μm neuartige physikalische Eigenschaften. Diese ermöglichen beispielsweise mikrostrukturierte Dünnschichtdeposition unter Atmosphärenbedingungen oder durch Plasmaeinwirkung unterstützte Katalyse auf elektronischen Bauteilen mit nur wenigen μm Ausdehnung [192, 193]. Parallel zu der Verkleinerung der Entladungsgeometrie geht auf Grund des *Paschen*-Gesetzes eine Erhöhung der Gasdichte bis hin zu Atmosphärenbedingungen einher. Zur Synthese von den hierfür notwendigen dünnen Filmen ist ein hohes Maß an Kontrolle der Abscheidungs- und Reaktionsprozesse notwendig, damit in Zukunft beispielsweise Bauteile aus ÜMDCs – Atomlage für Atomlage – produziert werden können, die eine möglichst geringe Defektdichte aufweisen [32, 193].

Zur Diagnose plasmaspezifischer Entladungsparameter wie Elektronen-/Ionen-dichte und den zugehörigen thermisch kinetischen Temperaturen werden üblicherweise *Langmuir*-Sonden in die Entladung eingebracht [103]. Diese Sonden werden unter anderem zur Diagnose von Niederdruckplasmen mit Entladungsgeometrien im cm-Regime und Debye-Längen von einigen 100 μm eingesetzt. Als Sondenfläche dienen hierbei feine Drähte (typ. $d \approx 100 \mu\text{m}$) als Ionen-/Elektronensenke, um Strom- und Spannungskennlinien zu erstellen. Speziell durch die Reduktion der Entladungsgeometrie auf mikroskopische Größenskalen ergibt sich die Notwendigkeit nach neuen, räumlich hochauflösenden Sonden, die neben den elektronischen Eigenschaften eine chemische Sensitivität aufweisen. Idealerweise geschieht dieser Untersuchungsschritt während der Entladung, um die gezielte Steuerung und Untersuchung der Plasma-Festkörper-Grenzfläche zu ermöglichen. Hier bieten Sonden unter Verwendung von Synchrotronlicht leistungsfähige und hochauflösende Alternativen zu klassischen Langmuirsonden. Durch Integration etablierter Analysemethoden der Oberflächenphysik sind Untersuchungen beider Komponenten der Grenzfläche über ein weites Energiefenster ($h\nu = 0,1 - 10 \cdot 10^3 \text{ eV}$) bei gleichzeitig hoher Energieauflösung $h\nu/\Delta h\nu \geq 30000$ und kleiner Leuchtfleckgröße (typ. $10 \times 10 \mu\text{m}$, technisch bis 200 nm) möglich [168, 194].

In diesem Kapitel werden die Konzeption, Integration und Inbetriebnahme der PISA-Experimentierstation vorgestellt, die als Machbarkeitsstudie ausgelegt ist und die Potentiale sowie Schwierigkeiten in der Anwendung und technischen Realisierung von XAS, NEXAFS, PES und XPS in einer laufenden Plasmaentladung (*in operando*) als minimalinvasive Diagnose ermöglicht.

6.1 Konzeption und Anforderungen

PISA als zu den häufig verwendeten *Langmuir*-Sonden komplementäre Diagnostik legt den Fokus auf kapazitiv gekoppelte Niederdruckentladungen unter Hochfrequenzanregung in einer Parallelplatten-Elektrodengeometrie. Das Konzept soll es ermöglichen, die zeitliche und räumliche Entwicklung des Plasma-Volumens und der Plasma-Randschicht anhand etablierter und übertragbarer Parameter zu bestimmen sowie die chemischen und elektronischen Prozesse der Elektrodenoberfläche durch möglichst direkte Erfassung der elektronischen Struktur während der Entladung zu erschließen. Hierdurch soll ein möglichst simultaner Zugriff auf die Plasma-Festkörper-Grenzfläche gelingen. Dies bietet den Zugang zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen und der Katalyse mit den Potentialen moderner Oberflächenanalytik zu vereinen und als Funktion des HF-Zyklus, Drucks (10^{-2} –1 mbar) und Spannung für unterschiedliche Gasarten (z.B. Ar, Ne, N, He, Xe und O₂) und Elektrodenmaterialien zu bestimmen.

Hieraus ergeben sich drei relevante experimentelle *in operando* Messmodi, durch die beide Seiten der Grenzfläche untersucht werden können:

- NEXAFS-Untersuchungen der Gasphase: Die Photonenenergie des gepulsten (typ. 100 ps) und fokussierten Synchrotronstrahls (10–100 μm) wird über den Bereich relevanter Gas-Absorptionskanten variiert und die transmittierte Intensität als Funktion des Abstands zwischen Elektrode und Strahl zwischen Plasma-Volumen und Plasma-Randschicht erfasst.
- NEXAFS-Untersuchungen der Oberfläche: Der Synchrotronstrahl wird unter streifendem Einfall auf der Elektrodenoberfläche reflektiert.
- PES-Messungen des Plasma-Volumens und der Plasma-Randschicht: Ein parallel zur geerdeten Elektrode verlaufender Synchrotronstrahl erzeugt Photoelektronen von neutralen und ionisierten Atomen, die mit Hilfe eines Flugzeitspektrometers hinsichtlich ihrer kinetischen Energie analysiert werden.

Für alle Messanordnungen ergeben sich weitere Betriebsmodi (*in situ* bzw. *ex situ*), die abgeleitet vom *in operando* Modus durch sequentielle Plasma-Behandlung und anschließende Untersuchung durchgeführt werden können. Somit kann beispielsweise die Beschaffenheit der Oberfläche (Implantierung von Ionen, Rauigkeit, Oxidationszustand) ohne Bruch der Vakuumumgebung untersucht werden. Eine schematische Übersicht der Untersuchungsmöglichkeiten ist in Abb. 6.1 gezeigt. Oberflächennahe NEXAFS-Messungen erfolgen durch Ablenkung des Weichröntgenstrahls auf die Oberfläche (geerdete / getriebene Elektrode) und können über mehrere Detektionskanäle realisiert werden: TEY (typ. *in situ*), ReflXAS (*in situ* / *in operando*) und TFY (*in situ*

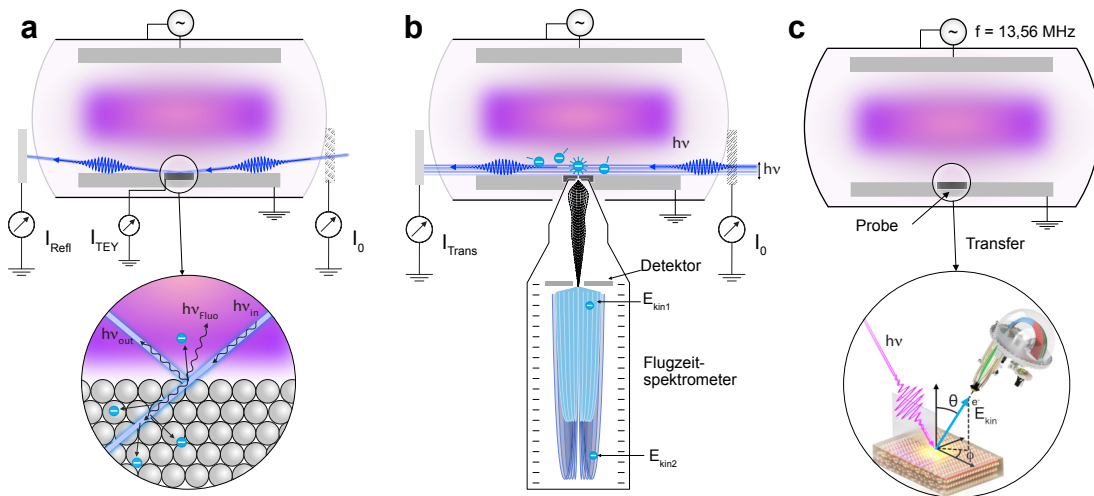


Abbildung 6.1: Messmodi der PISA-Experimentierstation: (a) *In operando/in situ* NEXAFS-Messungen in streifendem Einfall und Erfassung der absorbierten und reflektierten Intensität. (b) *In operando* PES der Plasma-Randschicht und des Plasma-Volumens. (c) Plasmabehandlung von Proben zur *ex situ* Charakterisierung der elektronisch strukturellen Zusammensetzung (z.B. durch ortsaufgelöstes XPS mit ASPHERE).

/ *in operando*). Im oberflächensensitivsten Detektionskanal TEY wird der nachgeführte Photostrom mit Hilfe eines Picoamperemeters gemessen (typ. $\approx 100 \text{ nA}$). Die Plasma-Entladung führt zu Potentialen von bis zu einigen 100 V und einer Stromdichte von typ. $1 - 100 \text{ mA cm}^{-2}$, was für einen exemplarischen Probenträger ($r = 7,5 \text{ mm}$ und $J_{\text{Plasma}} = 1 \text{ mA cm}^{-2}$) ein Signal-zu-Untergrund-Verhältnis von 10^{-4} bedeutet. Heutige Picoamperemeter können Ströme bis in den pA -Bereich auflösen. Sie weisen jedoch nur eine typische relative Sensitivität im Bereich von 10^{-2} auf. Der große Unterschied zwischen Photostrom und dem auftreffendem Ionen/Elektronenstrom der Elektrode zeigt, dass TEY-Messungen vorzugsweise vor oder nach einer Plasma-Entladung durchgeführt werden. Für *in operando* TEY-Messungen müssen weitergehende Messkonzepte (z.B. GHz-Lock-in-Verstärker oder eine strukturierte Probe mit differentieller Strommessung) etabliert werden, die oft mit hohem technischen Mehraufwand verbunden sind.

Hier bieten reflektierte bzw. fluoreszent emittierte Röntgenphotonen als Detektionskanäle den enormen Vorteil, dass ein Photonendetektor (Photodiode bzw. Fluoreszenzdetektor) außerhalb der Entladungsumgebung positioniert und durch Röntgenfenster (typ. Folien mit $d \approx 100 \mu\text{m}$) mit hoher Transmission zusätzlich geschützt werden können. In Experimenten von Velasco-Velez *et al.* innerhalb einer elektrochemischen Zelle konnte an einer Flüssigkeits-Festkörper-Grenzfläche gezeigt werden, dass mit Fluoreszenzphotonen eine elementspezifische Spektroskopie in Gegenwart von elektrischen Potentialen und hohen Strömen im Bereich der Grenzfläche realisiert werden kann [195]. Durch einen möglichst flachen Einfallswinkel ($\vartheta_{\text{in}} \ll 5^\circ$) des Röntgenstrahls auf den Festkörper ergibt sich im Energiebereich relevanter Absorptionskanten ($h\nu = 100 - 1000 \text{ eV}$) für die Reflektivität eine Oberflächenempfindlichkeit, die mit TEY-Messungen vergleichbar ist und damit eine praktikable erste

Methode für eine *in operando* Messung mittels NEXAFS bietet. Werden zusätzlich Röntgenphotodioden mit hoher Zeitauflösung ($\tau \leq 5$ ns) verwendet, kann durch die intrinsische Pulsstruktur von Synchrotronspeicherringen zusätzlich die HF-Phase mit ns-Zeitauflösung abgerastert werden.

Die Spektroskopie der Plasma-Randschicht ist im Vergleich zur Oberflächen-Spektroskopie mittels NEXAFS die technologisch aufwendigere, da diese zwangsläufig *in operando* realisiert werden muss und gleichzeitig eine hohe Sensitivität für ionisierte Teilchen ($\approx 10^{-4}$) benötigt, um Aussagen über den Potentialverlauf und die Ionendichte innerhalb des Strahlvolumens treffen zu können. In Abb. 6.1.b sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten zwei Herangehensweisen gezeigt. Der parallel verlaufende Röntgenstrahl wird über der geerdeten Elektrode in der Höhe variiert und gleichzeitig die transmittierte Intensität als Funktion der Photonenenergie und der kinetischen Energie der ausgelösten Photoelektronen von neutralen und ionischen Gaskomponenten erfasst. Die charakteristischen Ar L-Absorptionskanten ($\text{Ar} \xrightarrow{h\nu} \text{Ar}^+$ und $\text{Ar}^+ \xrightarrow{h\nu} \text{Ar}^{2+}$) eignen sich für NEXAFS-Messungen und liegen energetisch voneinander separiert bei 250 eV (Ar) und 255 eV (Ar^+), wodurch bei ausreichender Sensitivität sowohl die Neutralgasdichte, als auch die Ionendichte orts aufgelöst bestimmt werden kann [196–198]. In Folge der Röntgenabsorption entstehen Photo- und Augerelektronen, die als elektronischer Marker zur Bestimmung der elektrischen Umgebung am Quellort dienen können. Mit Hilfe eines Elektronenspektrometers werden der Quellort und die Flugzeit bestimmt, was Rückschlüsse auf den positionsabhängigen Potentialverlauf der Plasma-Randschicht bieten kann. Kommerziell erhältliche Elektronenspektrometer sind entweder verhältnismäßig groß (hemisphärische Analysatoren) und lassen sich nur schlecht in die Entladungsgeometrie adaptieren oder diese enthalten eine Flugstrecke mit direkter Sichtlinie zur Entladungszelle. Letzteres führt häufig zu großen Störsignalen am Detektor, weshalb im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Jens Buck ein einmaliges reflektives Elektronen-Flugzeitspektrometer entwickelt und aufgebaut wurde, das die Störeffekte (Sekundärelektronen, UV-Emission, HF-Einkopplung) durch Umkehr der Flugbahnen im Spektrometer zu unterdrücken versucht. Zeit- und Phasenaufgelöste PES-Studien der Plasma-Randschicht erfolgen durch einen zusätzlichen Zeitmarker und sortieren der Detektorpulse neben Flugzeit auch nach RF-Zykluszeitpunkt.

Unabhängig von den beiden vorgestellten NEXAFS- und PES-Konzepten können dem Plasma ausgesetzte Proben mittels *ex situ* XPS und STM auf plasma-induzierte Modifikationen der elektronischen, chemischen und strukturellen Eigenschaft mit der Experimentierstation ASPHERE an PETRA III mit hoher Energie- und Ortsauflösung untersucht werden. Insbesondere können hiermit orts aufgelöste Oberflächenveränderungen wie Abscheidung, Implantation durch Tiefenprofile auf makroskopischer Ebene quantifiziert werden, die mit ortsintegrierenden NEXAFS-Messungen mit PISA nicht möglich sind.

Zur Etablierung der oben aufgeführten Messkonzepte bedarf es einer Adaption der verwendeten Detektoren und einer Verbindung zu Strahllinien an die für

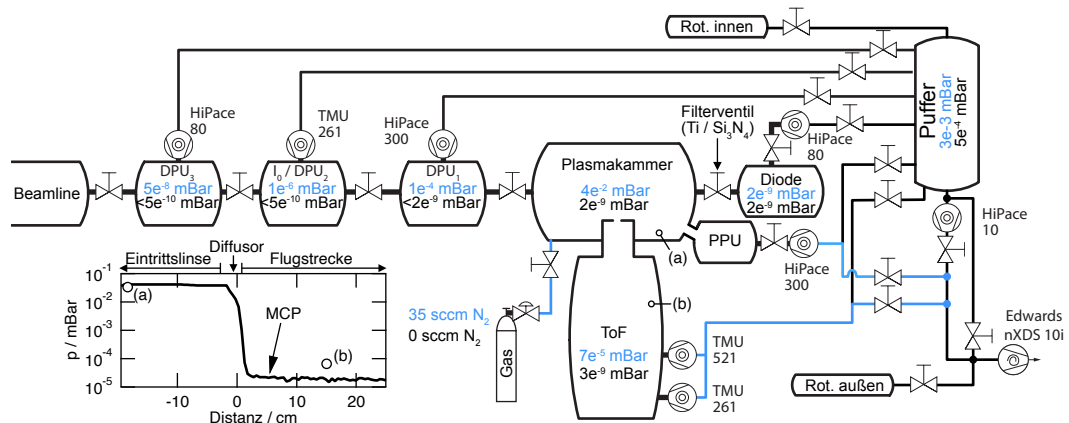


Abbildung 6.2: Vakuumpplan der PISA-Experimentierstation. Für die Leckrate 35 sccm N_2 sind die gemessenen Betriebsdrücke (blau) und Basisdrücke (schwarz) jeder Sektion dargestellt. Das Inset zeigt das Ergebnis einer *Monte Carlo*-Simulation mit Molflow+ (35 sccm N_2), um den Druckverlauf entlang der ReToF-Spektrometerachse im Vergleich zum tatsächlichen Betriebsdruck abzubilden [199].

Niederdruck-Plasmen notwendigen Prozessdrücke. Hierdurch ergeben sich technische Vakuum-Herausforderungen. So liegt beispielsweise der Fokuspunkt an Synchrotronstrahllinien im Bereich von 40–80 cm nach Strahlrohrende und dies ist damit der maximal zur Verfügung stehende Platz für differentielle Pumpstufen [168, 169]. Zwischen den Vakuumanforderungen einer modernen Synchrotronstrahllinie ($p < 10^{-7}$ mbar), MCP-Detektoren ($p < 10^{-4}$ mbar) und typischen Betriebsdrücken ($p = 1-10^{-2}$ mbar) liegen bis zu sieben Größenordnungen Differenzdruck. In Abb. 6.2 ist das vorgeschlagene Vakuumschema von PISA gezeigt, das durch konsequenten Einsatz mehrstufiger differentieller Pumpstufen eine fensterlose Vakuumadaption an Strahllinien ermöglicht. PISA bietet damit eine portable und transportfähige Experimentierplattform und ist hierdurch für Messkampagnen an unterschiedlichen Synchrotronstrahllinien (z.B. P04 an PETRA III oder UE112 an BESSY II) geeignet. Ausgehend von *Monte-Carlo*-Simulationen zur Bestimmung der Partikeldichte im Gesamtsystem wurde der Einfluss von Leitwertreduzieren untersucht, um einen möglichst großen Druckgradienten zu erzeugen. Am Beispiel der Partikeldichte (Vakuumdruck) entlang der Spektrometerachse zeigt sich die Entwicklung zwischen Entladungskammer und Spektrometerkammer (ReToF), bei der sich unmittelbar im Bereich des Transfertubus/Diffusors ein Druckgradient einstellt, der einen sicheren Betrieb des Detektors ermöglicht.

6.2 Details zur Methodik

Die nachfolgend präsentierten NEXAFS- und PES-Messungen sind das Resultat von drei Messkampagnen, in denen die Experimentierstation PISA anhand der gewonnenen Erfahrungswerte sukzessive um Detektionskomponenten, Abschirmungseinrichtungen und differentielle Pumpstufen erweitert wurde und sich in drei zentrale Komponenten aufteilen lässt: differentielle Pumpstufe inklusive Intensitätsmonitor und Strahldiagnosekammer, die Entladungszelle mit integrierter Probenaufnahme

und Spektrometerapertur sowie das reflektive Photoelektronen-Flugzeitspektrometer. Der experimentelle Aufbau ist darauf ausgelegt, hochintensive, monochromatische und gepulste Weichröntgenstrahlung ($h\nu = 20\text{--}2000\text{ eV}$) moderner Undulator-Synchrotron-Strahllinien wie P04 (PETRA III, DESY) oder UE-112-PGM3 (BESSY⁴⁶) zu verwenden. Durch Nutzung hochintensiver Röntgenlichtquellen wird die technische Realisierung der Messkonzepte erheblich vereinfacht, da der hohe Photonenfluss ($> 10^{12}\text{ s}^{-1}$) zu hohen Zählraten und Strömen auf den Strahlintensitätsmonitoren führt und Plasma-induzierte Störungen weniger ins Gewicht fallen.

Für NEXAFS-Messungen wurde in Zusammenarbeit mit Sebastian Rohlf eine *LabVIEW*-basierte Steuerungssoftware entwickelt, mit der das Backend-Netzwerk der verwendeten Strahllinien angesprochen wird. Diese ermöglicht eine Variation der Photonenenergie und Energieauflösung (Austrittsspalt) der Strahllinie und erfasst parallel die gemessenen Ströme der angeschlossenen Picoamperemeter (Typ *Keithley* 6485, 6517A und 2100). Zwei Betriebsarten wurden verwendet: Schrittweise Variation der Photonenenergie im gewünschten Energiefenster oder ein fliegender Messmodus (engl. *on-the-fly*), bei der innerhalb eines Zielfensters (typ. 10–20% von $h\nu$) der Monochromator und Undulator synchron verfahren werden. Letzterer wurde insbesondere für kontinuierliche *in operando* Oberflächen-NEXAFS-Messungen verwendet, da hiermit ein Scan hoher Qualität der Sauerstoff K-Absorptionskante innerhalb von 20 s erfolgen kann.

In Abb. 6.3 ist der hierfür entwickelte Aufbau gezeigt. Das Detektorkarussell enthält zwei Photodioden vom Typ *Hamamatsu* G1127 und *OptoDiode* SXUV-100 zur Intensitätsmessung sowie einen Ce:YAG-Kristall (10 mm \times 0,2 mm, Fa. *Crytur*). Am Ende der Diagnosekammer wurde eine Kamera verwendet, die auf den Ce:YAG-Kristall fokussiert und ein optisches Abbild der Röntgenstrahlung 60 cm vom Fokuspunkt liefert, das insbesondere zur initialen Justage der Strahlführung durch die differentiellen Pumpstufen genutzt wurde. Da beide Photodioden auch im optischen Bereich sensitiv sind, wurde ein Filterventil eingebaut, das den Einfluss von Photonen der Plasmaentladung ($h\nu \approx 1\text{--}20\text{ eV}$) durch Einsatz einer dünnen Ti-Folie (5 \times 5 \times 0,1 mm, Fa. *LeBow Company*) verhindert und gleichzeitig als Vakuumbarrriere dient ($\Delta p \leq 100\text{ mbar}$). Bei den differentiellen Pumpstufen Leitwertreduzierer verwendet, d.h. das Röntgenlicht muss zunächst durch eine schmale Kapillarkaskade gefädelt werden. Für PISA wurden Kapillare mit 10 mm \times 2 mm verwendet. Zur Normierung der Photonenintensität wurde in der zweiten Pumpstufe ein beweglicher Riegel mit drei Goldnetzen installiert, die über einen weiten Energiebereich nahezu konstante Transmission aufweisen. Im Bereich von 800–830 eV zeigte sich eine geringe Ni-Kontamination der Gitter.

Die Gaseinleitung hebt den Kammerdruck von $2 \cdot 10^{-9}\text{ mbar}$ auf den gewünschten Partialdruck. Zur genauen Partialdruckkontrolle ($10^{-3}\text{--}1\text{ mbar}$) wurde ein MKS GM50 Massendurchflussregler verwendet, mit dem eine definierte und kalibrierte Leckrate (0–100 sccm) üblicher Gase (zB. H, He, Ar, N, O, Xe, Ne) eingeleitet wurde. Um eine thermische Belastung der Turbomolekularpumpe zu vermeiden,

⁴⁶Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung.

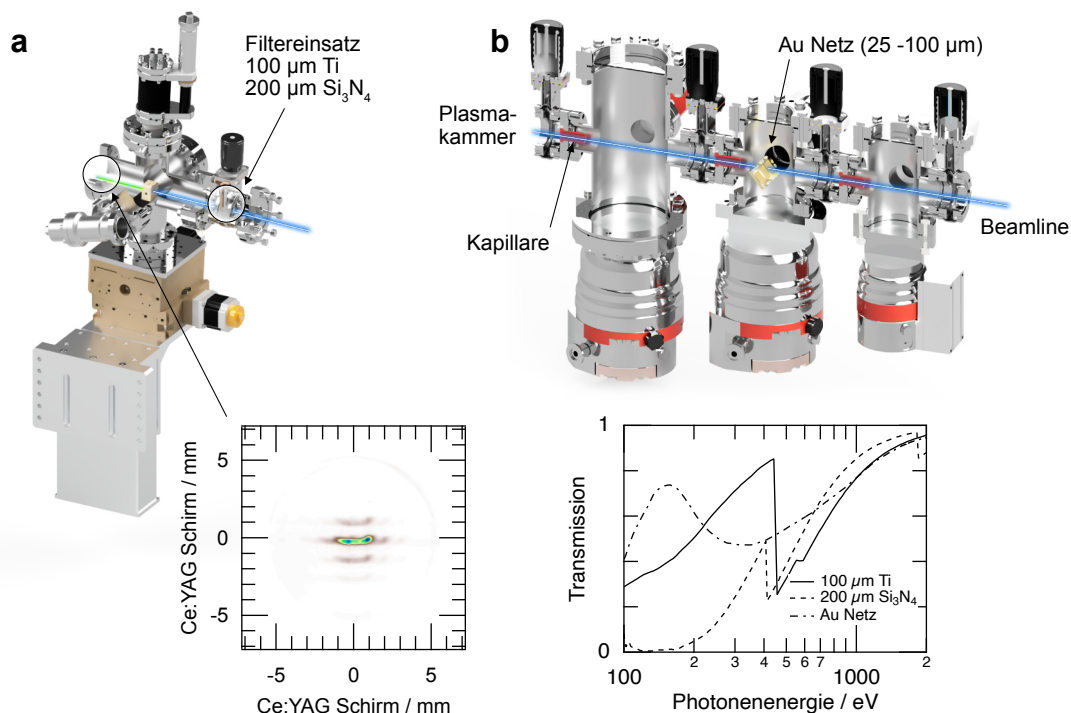


Abbildung 6.3: Visualisierung der Photonendiagnostik und der differentiellen Pumpstufe. Der gesamte Aufbau wird in reflektiven NEXAFS-Messungen durch ein Goniometer und einen Verfahrtschiff nachgeführt. (a) Zum Schutz der Diagnostik (XUV-sensitive Photodioden und Ce:YAG-Fluoreszenzschirm) vor plasma-induzierten Photonen/Ionen kann ein Filtereinsatz verwendet werden. (b) Die differentiellen Pumpstufen dienen zur Vakuumanpassung der Entladungszelle an die Strahllinie. In der mittleren Pumpstufe stehen drei mögliche Au-Netze mit ca. 50 % Transmission (bis 25 µm Strichdicke) zur Verfügung. Transmissionskurven berechnet anhand von Henke *et al.* [200].

wurde das Schieberventil vor der Pumpe nahezu geschlossen gehalten sowie die Drehzahl auf 60 % der Nenndrehzahl abgesenkt. Der Absolutdruck wurde mit einer gasartunabhängigen Messröhre vom Typ *Pfeiffer Vacuum CMR 364* ($p = 10^{-4} - 1$ mbar) bestimmt. NEXAFS-Messungen der Gasphase mit und ohne Plasma wurden für Ar und Xe bei Drücken von $10^{-2} - 10^{-1}$ mbar mit eingesetztem Ti-Filter bei Leistungen bis 300 W durchgeführt.

Zur Erzeugung der Niederdruck-Entladung (Ar, Ne, N) wurde ein HF-Sender vom Typ *Advanced Energy Cesar 133* inklusive Anpassnetzwerk verwendet, das kontinuierlich oder gepulst (≤ 10 kHz) bis zu 300 W einkoppelt. Die eingekoppelte Leistung wird auf einen Aufnahmekopf übertragen, der in Abb. 6.4.a dargestellt ist. Für alle NEXAFS- und PES-Messungen wurden rechteckige Aluminiumelektroden ($200 \times 80 \times 3$ mm³), sowie ein Probeneinsatz aus Aluminium (Polykristallin, AlMgSi-Legierung) und Au(111) verwendet. Zur Probenpräparation wurden beide Elektroden und der Probeneinsatz mit Hilfe von Diamantschleifpasten poliert und gereinigt, bis eine spiegelnde Oberfläche erzeugt werden konnte, um eine Oberflächenhomogenität zwischen Probeneinsatz (ebenfalls poliert) und Au(111)-Einkristall zu

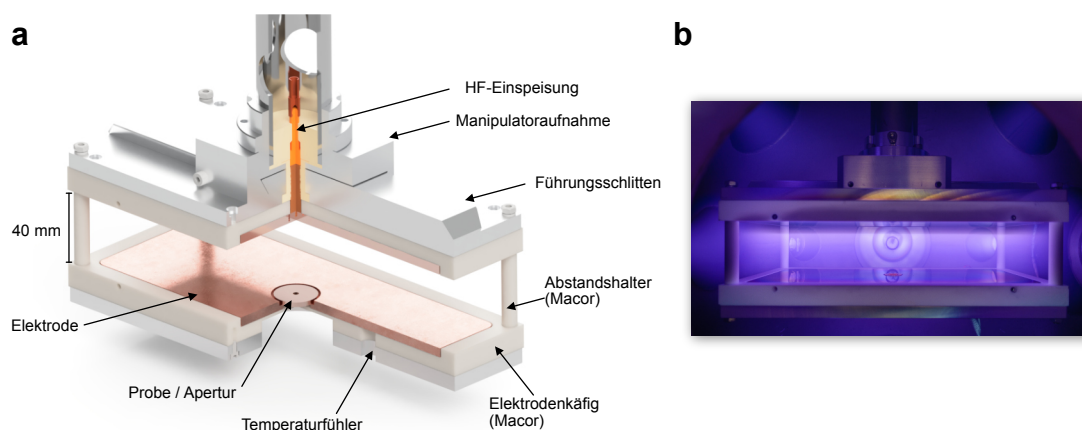


Abbildung 6.4: (a) Visualisierung der entwickelten modularen Wechsellplattform für unterschiedliche Entladungsgeometrien und Elektrodenmaterialien. Die Manipulatoreaufnahme enthält eine Führung und einen HF-Schleifkontakt, wodurch ein werkzeugloser Wechsel zwischen vorbereiteten Entladungszellen möglich ist. Die untere geerdete Platte dient der elektrisch isolierten Aufnahme von Proben für XAS-Messungen und kann als Eingangsapertur des Spektrometers dienen. Ein Dockingport an der Unterseite des Elektrodenkäfigs dient als elektrische Ankopplung und Vakuumdichtung des Spektrometers zur Zelle. (b) Beispiel einer HF-Entladung mit rechteckigen Elektroden und einem Plattenabstand von 40 mm. Im Dauerbetrieb können ohne thermische Überbeanspruchung ($T < 60^\circ\text{C}$) vom HF-Sender bis zu 300 W eingekoppelt werden.

erreichen. Hierdurch wurde eine höhere Reflektivität erreicht, mit der NEXAFS-Messungen unter Reflektionsbedingungen möglich waren. Da in der Entladungszelle keine Probenpräparation vorgesehen war, konnte der Au(111)-Einkristall nicht durch Ar^+ -Ionenbombardement und anschließende Erwärmung auf $500\text{--}600^\circ\text{C}$ atomar gereinigt werden. Insofern kann von einer initialen Verunreinigung an der Oberfläche durch Kohlenstoffablagerungen ausgegangen werden. Abscheidungs- und Oberflächenmodifikationen sind die zentralen Phänomene, die mit beiden Probensystemen untersucht werden sollen, da sich im Kontakt mit Plasmen (Ar, Ne, Xe) an der Oberfläche der Probeneinsätze (Al und Au) ein Al_xO_y -Film abscheidet. Die Schichtdicke wurde hierbei durch sequentielle Plasma-Behandlung sukzessive erhöht, bis diese im Bereich der Informationstiefe von TEY-NEXAFS- und ReflXAS-Messungen lag. Im Anschluss wurden *in operando* NEXAFS-Messungen der Gas- und Plasma-Phase durchgeführt.

Das eigens für PISA entwickelte und verwendete ReToF-Spektrometer ist in Abb. 6.14 gezeigt und dient der Spektroskopie von Photoelektronen mit kinetische Energien von $100\text{--}2000\text{ eV}$ anhand deren Flugzeit. Hierfür wurde eine zylindrische Einhausung entworfen, die es ermöglichte, das Spektrometer ohne Bruch des Vakuums entlang der z-Achse um bis zu 100 mm zu verschieben, damit sowohl ein Austausch der Plasmazelle als auch unterschiedliche Quellorte oberhalb der Entladungsplatte möglich sind. Die Flugzeit und Flugbahn der Elektronen im ReToF-Spektrometer selbst werden durch elektrostatische Linsenelemente ($L_{1,2}$), Tubus-Regionen (T_1T_2) zur Retardierung und des repulsiven Reflektrons eingestellt. Im

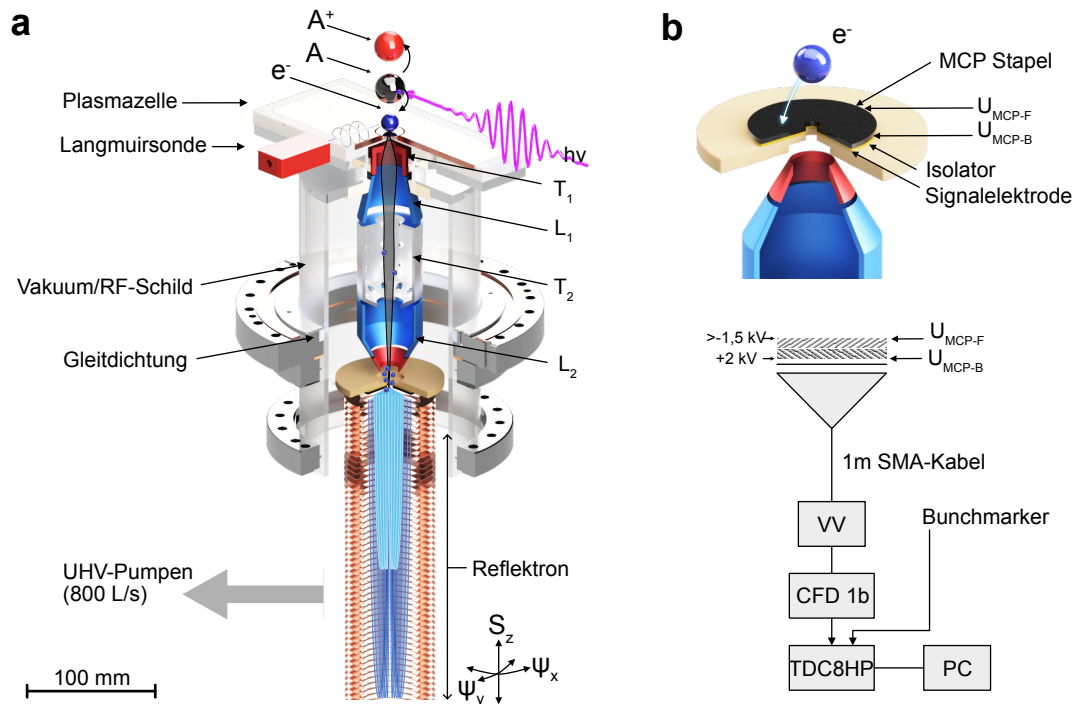


Abbildung 6.5: Visualisierung des reflektiven Flugzeitspektrometers (ReToF). (a) Schnittbild der Eintrittslinsen und des Reflektors zur Erzeugung eines elektrischen Feldgradienten mit Hilfe mehrstufiger Spannungsteiler. (b) Einzelelektronendetektion durch eine rückwärts vorgespannte MCP mit 6 mm Durchgangsloch in Chevron-Konfiguration (Typ: Hamamatsu F1217-01) in einem PEEK-Halter. Der Detektionspuls wird kapazitiv ausgekoppelt und der Signalverarbeitung zugeführt.

einfachsten Fall der Beschaltung ($L_{1,2} = T_1 T_2 = 0$) wird die Flugzeit bei festem Quellort nur durch das repulsive Feld im Reflektoren bestimmt. Über eine Länge von 300 mm und 60 Elektroden wird ein Feldgradient hervorgerufen, bei dem die Einzelspannungen durch einen Spannungsteiler erzeugt werden. Um die Effizienz des ReToF-Spektrometers zu erhöhen, können die Linsenelemente und Retardierungselemente benutzt werden. Langsame Elektronen werden idealerweise durch $T_1 T_2$ unterdrückt, Ionen durch L_1 . Idealerweise bleiben so nur Elektronen des gewünschten kinetischen Fensters übrig, bevor diese auf den Eingang des Reflektors fokussiert werden (L_2). Langsame Elektronen innerhalb des kinetischen Fensters dringen im Vergleich zu schnellen Elektronen weniger weit in das Reflektoren ein und treffen daher früher auf den Detektor. Ein einzelnes Elektron wird mit Hilfe einer MCP⁴⁷ in Chevron-Anordnung vervielfältigt und ruft eine Elektronenlawine hervor. Diese erzeugt einen Spannungspuls und wird mit Hilfe einer flexiblen Kapton-Leiterbahn (50 μm Dicke) und einer Goldbeschichtung (35 μm) kapazitiv ausgekoppelt. Der Spannungspuls hat typischerweise eine Amplitude von wenigen mV, muss durch Vorverstärker weiter verstärkt werden (typ. 100 mV) und wird durch einen *Constant-Fraction-Discriminator* vom Typ Roentdek CFD 1b in einen NIM-Puls gewandelt, der Variationen der Pulshöhen ausgleicht. Das so aufbereitete

⁴⁷Microchannel plate: Mikrokanalplatte.

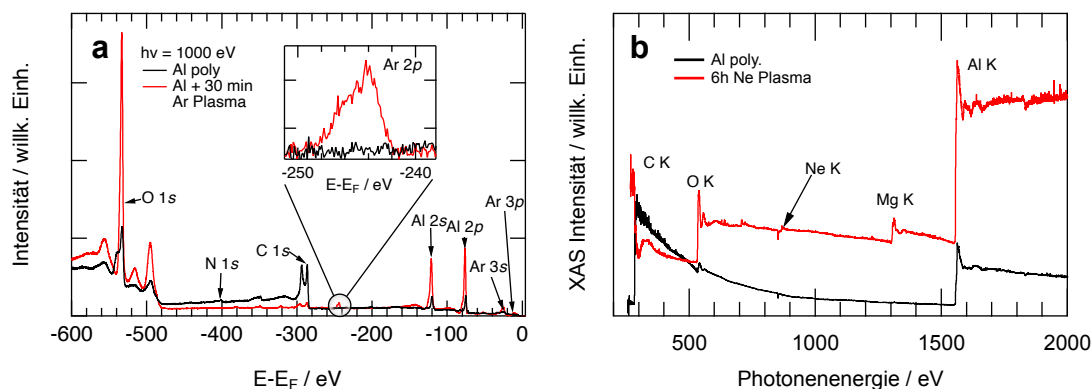


Abbildung 6.6: Spektroskopische Informationen in XPS- und NEXAFS-Messungen behandelter Aluminiumproben mit Ar und Ne-Plasmen. (a) *Ex situ* XPS-Übersichtsmessung der relevanten Rumpfniveaus bei $T = 300$ K einer polykristallinen AlMgSi-Probe vor (schwarz) und nach (rot) der Behandlung mit einem typischen Argon-Niederdruckplasma. (b) *In situ* NEXAFS-Übersichtsmessung einer polykristallinen AlMgSi-Probe vor (schwarz) und nach (rot) der Behandlung mit einem typischen Neon-Niederdruckplasma.

Signal wird zusammen mit dem Marker des Photonenpulses (engl. *Bunchmarker*) in einem Time-to-Digital-Converter (TDC) vom Typ Roentdek TDC8HP mit 25 ps Zeitauflösung digital gewandelt. Zur initialen Kalibrierung des ReToF-Spektrometers an N_2 -Neutralgas ($p = 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) wurden die Linsenspannungen und die Reflektronspannung so optimiert, dass für Photonenenergien von 700 eV und 420 eV eine möglichst dispersive Linsenkonfiguration erreicht wurde, bei der die Elektronen nur geringe Sekundärelektronen innerhalb der Flugstrecke hervorrufen. Da ReToF-Spektrometer vor allem zur Massenspektroskopie verwendet werden und nur wenig Erfahrungswerte in der Verwendung mit Elektronen existieren, wurde die energetische Kalibrierung durch Variation der Photonenenergie erreicht, bei der N 1s-Photoelektronen unterschiedlicher kinetischer Energien als Referenz erzeugt wurden. Die so erhaltene Linsenkonfiguration für einen Strahlabstand zur geerdeten Elektrode von ca. 1 mm diente als Ausgangspunkt zur Etablierung der *in operando*-Fähigkeiten des ReToF-Spektrometers während einer N_2 -Plasmaentladung bei Entladungsleistungen von $P = 1 - 5$ W und einem Neutralgasdruck von bis zu $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.

6.3 *In situ* NEXAFS-Untersuchung der Plasma-Festkörper-Grenzfläche

Der zunächst experimentell leichtere Zugang zur Plasma-Festkörper-Grenzfläche besteht im *in situ* Ansatz, also der erfolgten Oberflächenmodifikation nach Abschalten einer Plasma-Entladung. In diesem Abschnitt werden die Resultate von NEXAFS- und XPS-Messungen an mit Ar/Ne-Plasma behandelten Proben präsentiert, aus denen sich die Potentiale, aber auch experimentelle Herausforderungen in der Entwicklung hin zu einer *in operando*-Untersuchungsmethode ableiten.

Abb. 6.6 demonstriert am Beispiel einer polykristallinen Aluminiumlegierung die spektralen Informationen sowie die chemische Sensitivität, die am Probensystem in NEXAFS- und XPS-Messungen gewonnen werden können. Das Übersichtsspektrum

einer unbehandelten und behandelten Probe (Abb. 6.6.a) setzt sich aus Photoelektronen und Augerelektronen der Elemente (O, C, Al, Ar) im Bereich der Oberfläche zusammen, deren Intensitätsverhältnisse durch die atomare Zusammensetzung, den Wirkungsquerschnitt und Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt ist. Es zeigen sich deutliche Signaturen der AlMgSi-Legierung in Form von Al 2s/2p-Rumpfelektronen und des oxidierten Al₂O₃-Films (O 1s) an der Oberfläche. Signaturen von C 1s legen eine Kontamination der Oberfläche nahe, durch die der Al₂O₃-Film trotzdem spektroskopisch erreicht werden kann. Das Spektrum der behandelten Probe wird durch O 1s-, Al 2s/2p- und geringe Marker von Ar 2p bestimmt. Dies deutet darauf hin, dass durch die Plasmaeinwirkung eine Oberflächenmodifikation hervorgerufen wurde, die aus der Freilegung der durch Kohlenstoffablagerungen vergrabenen Al₂O₃-Schicht oder der Deposition eines zusätzlichen Films Al₂O₃ hervorgeht, in die Ar-Atome implantiert wurden. Eine zusätzliche Schicht auf der geerdeten Elektrode entsteht hierbei durch Sputterprodukte der getriebenen Elektrode, bei der sich ein hoher Materialabtrag zeigt. Hervorzuheben ist, dass die Proben in PISA präpariert wurden, unter Schutzatmosphäre in das Vakuumsystem von ASPHERE eingebracht wurden und trotzdem nur geringe Verunreinigungen sichtbar sind. In Abb. 6.6.b werden vergleichbare NEXAFS-Übersichtsspektren einer Aluminium-Probe vor und nach Behandlung mit einem Neonplasma dargestellt. Ähnlich einem XPS-Übersichtsspektrum zeigen sich elementspezifische Absorptionskanten und der Übergang einer durch Kohlenstoff verunreinigten Aluminium-Probe mit breitem Absorptionsuntergrund über die Sauerstoffabsorptionskante hin zu einer gereinigten Oberfläche, bei der das Vorhandensein der O K-, Al K- und Mg K-Absorptionskanten auf eine heterogene Al₂O₃/AlMgSi-Struktur hindeutet. Die Si K-Kante ($h\nu \approx 1800$ eV) konnte nicht aufgelöst werden. Im Gegensatz zur XPS-Messung an ASPHERE ($\vartheta \approx 20^\circ$) ist der Einfallswinkel der NEXAFS-Messung bei PISA deutlich flacher ($\vartheta \approx 1^\circ$) und oberflächensensitiver im Bereich von $h\nu \leq 1000$ eV, wodurch in Messungen der unbehandelten Probe die durch Kohlenstoffablagerungen vergrabene Al₂O₃-Schicht ein schwächeres Absorptionssignal zeigt. Das Übersichtsspektrum der behandelten Probe enthält im Bereich 280–350 eV und 800–850 eV Absorptionseffekte durch Kontaminationen von Kohlenstoff und Nickel auf dem verwendeten Intensitätsmonitor. Es zeigt sich demnach, dass die chemische Zusammensetzung der Oberfläche durch beide Methoden hinreichend gut beschrieben werden kann und eine Sensitivität für geringe Konzentrationen (s. Ar 2p und Ne K) gegeben ist. XPS als Untersuchungsmethode der Wahl in der Oberflächenanalytik kann im Gegensatz zu NEXAFS nur beschränkt und unter großem technischen Aufwand als *in operando* Methode etabliert werden, was sich aus der Detektionsgeometrie und Analysatorgröße ableitet. XAS wird durch die im Vergleich zu XPS vergleichsweise lange Aufnahmezeit (ca. 30 min) typischerweise nur für ausgewählte Absorptionskanten eingesetzt (z.B. O K) und benötigt für ein Übersichtsspektrum ($h\nu = 250$ – 2000 eV) eine Strahllinie ähnlich P04 (PETRA III, DESY), bei der ohne Wechsel der Undulatorordnung und des Monochromatorgitter die Photonenenergie über den gesamten Bereich variiert werden kann.

In Abb. 6.7 ist der spektrale Unterschied im NEXAFS-Signal zwischen TEY und

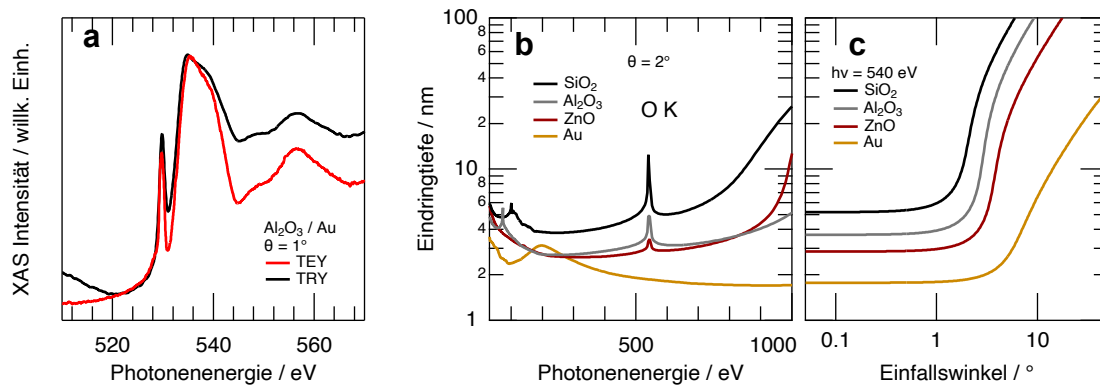


Abbildung 6.7: (a) NEXAFS-Spektren im Bereich der OK-Absorptionskante einer Al₂O₃-Schicht anhand von Reflektivität und Elektronenausbeute. Berechnete Eindringtiefe der Photonen für relevante Oxidverbindungen als Funktion der Photonenenergie bei festem Einfallswinkel (b) und variablem Einfallswinkel mit fester Photonenenergie (c). Zur besseren Vergleichbarkeit mit realen Probensystemen wurde eine Oberflächenunebenheit von $\sigma_{\text{RMS}} = 10$ nm angenommen. Rechnung anhand von Henke *et al.* [200].

TRY⁴⁸ am Beispiel der OK-Absorptionskante eines Al₂O₃-Films auf Au(111) bei streifendem Einfall gezeigt. Hierbei entstand die verwendete Probe aus der sukzessiven Abscheidung von Al₂O₃, das aus der oberen Elektrode während einer Plasmaentladung abgetragen und auf der Au(111)-Oberfläche abgeschieden wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit mit TEY-NEXAFS-Messungen wurde das TRY-Signal invertiert und beide Spektren auf maximale Intensität normiert. Die Absorptionskante besteht aus einer Hauptstruktur (530–550 eV), die durch Anregung von O 1s Elektronen bei 535 eV mit einer leichten Schulter bei 540 eV entsteht, und einem stark ausgeprägten zusätzlichen Absorptionsmaximum bei 530 eV sowie einer Intensitätsmodulation durch Streuung und Interferenz als Folge des Kristallgitters (EXAFS) oberhalb von 550 eV. Im Vergleich beider Detektionskanäle (TEY, TRY) zeigen sich große spektrale Ähnlichkeiten und nur geringe Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen, die sich durch Auswirkungen des Brechungsindex nahe der Totalreflektion im Bereich der Absorptionskante ergeben [201]. NEXAFS-Messungen werden üblicherweise bei Einfallswinkeln von 20–60° durchgeführt und weisen eine Informationstiefe von wenigen nm auf [131]. Die Informationstiefe von NEXAFS-Messungen über TRY anhand der Eindringtiefe des Röntgenlichts ist in Abb. 6.7.b-c für oxidische Verbindungen und Au gezeigt. Für einen Winkel von $\theta = 2^\circ$ ergeben sich abhängig vom Substrat und der Verbindung Eindringtiefen von 2–10 nm. Wird hingegen der Einfallswinkel deutlich größer ($\theta > 3^\circ$), nehmen die Eindringtiefe und die Volumensensitivität zulasten niedrigerer Reflektivität zu. Die gewählte Konfiguration aus Einfallswinkel und Photonenenergie zeigt, dass TRY ähnlich zu TEY in der Lage ist, Oberflächenmodifikationen im Bereich weniger Atomlagen zu untersuchen.

Im nächsten Abschnitt wird demonstriert, dass mit Hilfe von PISA strukturell unterschiedliche Al₂O₃-Zustände mit NEXAFS in TEY und TRY beobachtet werden können. Hierfür werden in Abb. 6.8 die NEXAFS-Signale der OK-Absorptionskante

⁴⁸Total reflection yield: Reflektionsvermögen.

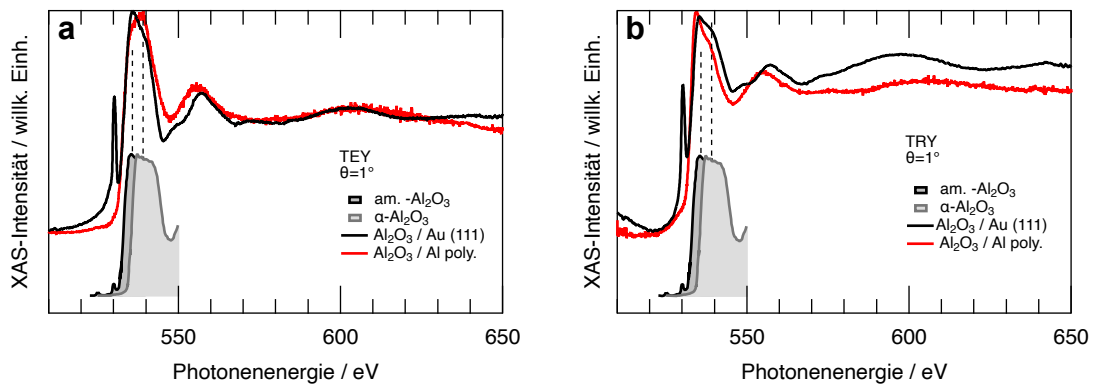


Abbildung 6.8: NEXAFS-Messung zweier gewachsener Al_2O_3 -Filme auf einer Au(111)-Oberfläche (schwarz) und polykristallinem AlMgSi (rot) während einer Plasma-Entladung durch Messung der Elektronenausbeute (a) und der Reflektivität (b). Der Al_2O_3 -Film entsteht durch die natürliche Oxidation der Aluminium-Plasmaelektroden und scheidet sich während der Argon RF-Entladung ($P \geq 100 \text{ W}$, $p \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$) unter anderem auf den Probeneinsatz ab. Die grau gefüllten NEXAFS-Spektren zeigen die Sauerstoff K-Kante von amorphem- und α - Al_2O_3 . Entnommen [201, 202].

zweier durch Plasmaentladungen gewachsener Al_2O_3 -Filme auf Au(111) und polykristallinem AlMgSi-Substrat miteinander verglichen. Die Filme wurden im Anschluss an NEXAFS-Messungen der Plasma-Gasphase angefertigt. Es kann durch die vorhergehende Plasma-Entladung ($t \approx 4 \text{ h}$, $P_{\text{RF}} \approx 100 \text{ W}$) eine Schichtdicke deutlich oberhalb der Informationstiefe (typ. $\approx 30 \text{ nm}$) angenommen werden. In Abb. 6.8.a ist der TEY-Detektionskanal gezeigt, bei dem sich eine ausgeprägte Doppelstruktur (535 eV und 538 eV) ausbildet, deren Intensitätsverhältnis abhängig vom Substrat variiert. Wang *et al.* und Filatova *et al.* konnten zeigen, dass die Intensitätsvariation eine Folge der möglichen Strukturen von Al_2O_3 ist [201, 202]. α - Al_2O_3 und amorphes Al_2O_3 unterscheiden sich durch eine prominente O_2 -Signatur bei 530 eV und einen Energieversatz des Spektrums von ca. 2,5 eV, wodurch eine strukturelle Zuordnung anhand von NEXAFS-Messungen möglich ist. Dieser strukturelle Unterscheid zeigt sich auch im EXAFS-Bereich oberhalb 550 eV durch eine Verschiebung des ersten Intensitätsmaximum zwischen polykristallinem und einkristallinem Substrat. Übereinstimmend mit den TEY-Messungen zeigt sich ein vergleichbares Spektrum im TRY-Kanal beider Proben. Die markante Absorptionsstruktur (530 eV) für amorphes Al_2O_3 spiegelt Defektmarker wieder und ist die Folge der elektronischen Anregung quasi-freier O_2 -Moleküle, die während der Absorption von Röntgenphotonen entstehen. Die hier untersuchte Probe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$ zeigt im Vergleich zu den Resultaten von Filatova *et al.* eine deutlich stärkere O_2 -Defektsignatur, was auf den Abscheidungsprozess und den geringeren Einfallswinkel zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz hierzu zeigt der vermutliche α - Al_2O_3 -Film dieses Verhalten nicht und hat keine zugehörige spektrale Signatur im NEXAFS-Spektrum bei 530 eV. Filatova *et al.* konnten durch Röntgenbeugung zeigen, dass die strukturellen Defektstellen einer amorph gewachsenen Al_2O_3 -Schicht durch Wechselwirkung mit Röntgenlicht verringert werden.

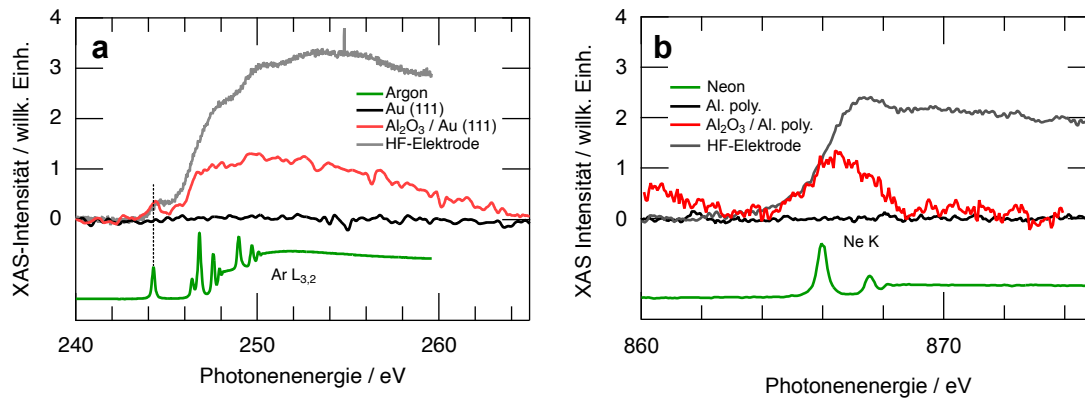


Abbildung 6.9: NEXAFS-Messung (TEY) der plasma-induzierten Implantierung von Argon (a) und Neon (b) im Bereich der Oberfläche eines abgeschiedenen Al₂O₃-Films. (a) Au-Substrat und Al-Substrat (b) vor (schwarz) und nach (rot) Plasma-Einwirkung. Eine deutliche Absorptionskante im Bereich der Ar L_{3,2}-Kante und Ne K-Kante (grün, Gasabsorption) ist für die behandelte Probe und die getriebene RF-Elektrode (grau) sichtbar.

Neben strukturellen Veränderungen der Oberfläche durch Einwirkung des Plasmas und Desorption von gesputtertem Material können auch Ionen bzw. Neutralgasatome in die Oberfläche integriert werden. *Ex situ* XPS-Untersuchungen (s. Abb. 6.6.a) zeigten bereits, dass Argonatome einer Plasmaeinwirkung, trotz Transports unter Schutzgasatmosphäre zur ASPHERE-Experimentierstation, nachgewiesen werden konnten. In Abb. 6.9 sind zwei NEXAFS-Messungen der beiden präparierten Al₂O₃-Filme im Bereich der Ar L_{3,2}- und Ne K-Kante gezeigt. Nach der Plasmaeinwirkung (4–6 h) wurde die Entladungskammer auf Basisdruck ($p \ll 1 \cdot 10^{-7}$ mbar) evakuiert, damit sämtliche Absorptionssignale der Oberfläche zugeordnet werden können. Im Vergleich zur unbehandelten Probe zeigt sich sowohl für den Al₂O₃-Film als auch für die getriebene obere HF-Elektrode aus Aluminium ein deutlicher Argon/Neon-Anteil im NEXAFS-Signal. Zur Vergleichbarkeit zwischen Proben- und Elektroden-signal wurde keine weitere Normierung vorgenommen. Die spektrale Intensität kann bei vergleichbaren Wirkungsquerschnitten als qualitatives Mengenmaß verwendet werden. Der Verlauf der Absorptionskanten aller behandelten Proben enthält keine deutlichen Rydberg-Zustände von gasförmigem Argon/Neon. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass in beiden Entladungen Gasatome in die Oberfläche strukturell und elektronisch integriert werden. Die getriebene HF-Elektrode zeigt ein rund doppelt so hohes NEXAFS-Signal im Vergleich zum Film und prägt eine Absorptionskante über mehrere 10 eV aus, wie sie unter anderem bei Festkörpern beobachtet wird, während sich für die Al₂O₃-Filme eine Signatur von 18 eV (Ar L-Absorptionskante) bzw. 3 eV (Ne K-Absorptionskante) Breite zeigt.

6.4 Möglichkeiten des *in operando* NEXAFS-Konzepts

Neben dem vorgestellten vielversprechenden *in situ* NEXAFS-Konzept ist die Erweiterung hin zur *in operando* Fähigkeit ein Schwerpunkt in der Entwicklung von PISA gewesen. Zur Beobachtung von strukturellen und elektronischen Modifikationen der

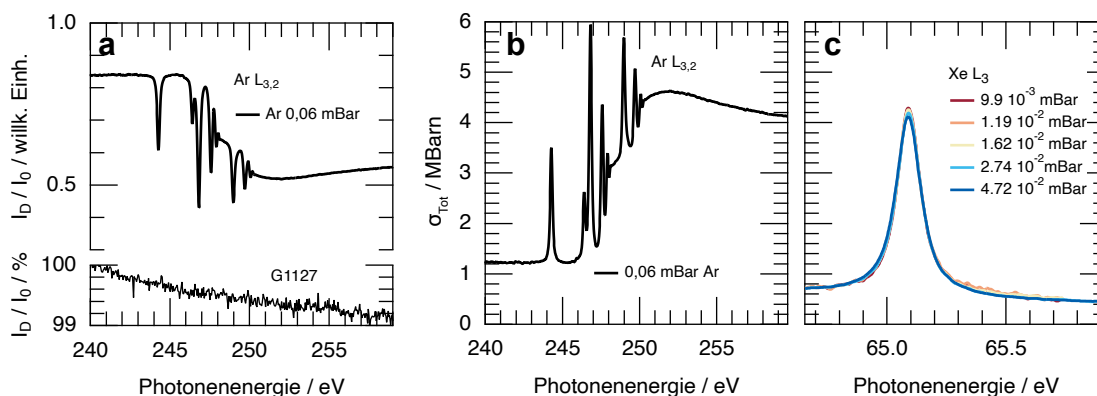


Abbildung 6.10: Kalibrierung des NEXAFS-Aufbaus für Photoabsorptionsexperimente der Gasphase am Beispiel der $\text{Ar } L_{3,2}$ (a) und $\text{Xe } L_3$ -Absorptionskante (b) für unterschiedliche Betriebsdrücke zur Untersuchung der Detektorlinearität und Bestimmung der Photoabsorptionsquerschnitte.

Festkörperoberfläche während der Entladung eignet sich vornehmlich RefLXAS. Im Gegensatz zur Festkörperoberfläche, bei der auch stroboskopische Entladungen und anschließende Untersuchungen weitere Messmodi erlauben, besteht diese Option nicht für das Plasma-Volumen und die Plasma-Randschicht. Bestimmungen von Ionendichte, Temperatur und Potential benötigen stets eine vorhandene Plasmaentladung.

Das Gas-Absorptionsvermögen ergibt sich aus den Photonenabsorptionsquerschnitten σ_i , der Interaktionslänge L , dem Systemdruck p und der Temperatur T , indem ein Intensitätsmonitor vor und nach der Plasmazelle die primäre (I_0) und transmittierte Strahlung (I_T) erfasst. Abb. 6.10 zeigt die Auswertungsschritte anhand einer exemplarischen Absorptionmessung im Bereich der $\text{Ar } L_{3,2}$ -Absorptionskante für einen typischen Arbeitsdruck von 0,06 mbar Argon. Nach Normierung des Photodiodenstroms (G1127) auf Primärintensität zeigt sich eine deutliche Absorptionskante oberhalb von 245 eV, die bei $p = 0,06$ mbar zu einer Änderung der Transmission von ca. 0,85 auf 0,5 führt. Anhand des *Bouguer-Lambert-Beer'schen* Gesetzes berechnet sich der Absorptionsquerschnitt aus Gasdichte und Temperatur ($T = 300$ K) $\rho = p/k_B T$:

$$\sigma_{\text{Abs}}(h\nu) = -\ln\left(\frac{I_{D,\text{Gas}}/I_{0,\text{Gas}}}{I_{D,\text{Kal}}/I_{0,\text{Kal}}}\right) \frac{k_B T}{p \cdot L}. \quad (6.1)$$

Die Interaktionslänge $L = 97$ cm berücksichtigt nur die Wegstrecke vom verwendeten Ti-Filter bis zum Eintritt in die erste Pumpstufe. Um Beiträge des Ti-Filters und der Photodiode zu vermeiden, wurde eine Referenzmessung ohne Gas durchgeführt, die in Abb. 6.10.a (unten) gezeigt ist. Es zeigt sich eine leichte Abnahme der Ausbeute (I_D/I_0) von 1 %, welche auf eine Transmissionsänderung des Au-Netzes und des Ti-Filters zurückzuführen sind. Abb. 6.10.b zeigt den berechneten Wirkungsquerschnitt und reproduziert mit guter spektraler Übereinstimmung Messungen von Kato *et al.* [196]. Die Linearität der Messmethode wird in Abb. 6.10.c anhand der $\text{Xe } L_3$ bei unterschiedlichen Gasdrücken demonstriert ($p = 4,7 \cdot 10^{-2} - 9,9 \cdot 10^{-3}$ mbar). Hier

zeigt sich eine leichte Verringerung des berechneten Wirkungsquerschnitts, da mit steigendem Betriebsdruck in der Entladungskammer auch parasitäre Photoelektronen aus dem Bereich der ersten differentiellen Pumpstufe auf den Intensitätsmonitor treffen.

Die Spektroskopie angeregter Ionensysteme (z.B. Ar^{n+}) zur Bestimmung der Photoionisationsquerschnitte wird typischerweise in Ionenfallen oder Ionenstrahlen durchgeführt, damit ein klar definiertes Probenvolumen vorliegt. Durch Extraktion des gewünschten Ionisationszustands aus einer Ionenquelle und Akkumulation in einer Ionenfalle können auch seltene, hochionisierte Zustände und deren Photoionisationskanäle betrachtet werden [196, 198, 203]. Schwach ionisierte Niederdruckplasmen weisen im Plasmavolumen, abhängig von Druck, Plasmatemperatur und Elektrodenabstand, die höchste Ionendichte auf ($n_{\text{Ar}^{+}}/n_{\text{Ar}} \approx 10^{-5} - 10^{-4}$ [204]). Im Bereich der Randschicht verringert sich diese jedoch zunehmend. Niederdruckplasmen dienen u.a. auch als Ionenquellen des ionisierten Neutralgases oder gesputterter Teilchen. Es existieren allerdings keine Studien und experimentelle Apparaturen zur Untersuchung plasmaspezifischer Spezies während der Entladung selbst. Durch die energetisch verschobenen Photoabsorptionsquerschnitte der ionischen Spezies im Vergleich zum Neutralgas kann bei ausreichend hoher Sensitivität die spektroskopische Signatur erfasst werden. In der Annahme einer Ionisation von $n_{\text{Ar}^{+}}/n_{\text{Ar}} \approx 10^{-4}$, $\sigma_{\text{Ar}^{+}}(255 \text{ eV}) = 15 \text{ Mb}$ und einer Interaktionslänge $L_{\text{Ar}^{+}} = 20 \text{ cm}$ (Elektrodenlänge) ergibt sich ein Signal-zu-Untergrund-Verhältnis von:

$$SNR = \frac{n_{\text{Ar}^{+}} \sigma_{\text{Ar}^{+}}(255 \text{ eV}) L_{\text{Ar}^{+}}}{n_0 \sigma(255 \text{ eV}) L} \approx 7 \cdot 10^{-5}. \quad (6.2)$$

In Abb. 6.11.a ist der Bereich der $\text{Ar} \text{L}_{3,2}$ -Kante bei Betriebsdruck $p = 0,06 \text{ mbar}$ im Vergleich mit dem Plasmazustand ($P = 100 \text{ W}$, Strahl im Zentrum der Entladung) gezeigt. Beide Messungen weisen große Ähnlichkeiten auf. Die Differenzbildung zeigt nur geringe spektrale Unterschiede, die beispielsweise durch Variation der Strahlage auf dem Intensitätsmonitor entstehen können. Veränderungen der Linienbreite durch die thermische Einwirkung des Plasmas auf das Neutralgas haben sich im Rahmen der Methode nicht gezeigt. Der relevante Bereich der $\text{Ar}^{+} \text{L}_{3,2}$ -Kante bei 255 eV wurde mit hoher Statistik und fester Schrittweite erfasst ($t_{\text{int}} = 4 \text{ h}$, $\Delta E = 10 \text{ meV}$), um die Nachweisgrenze der *in operando*-NEXAFS-Implementierung für Gasphasen-Experimente zu untersuchen. Die relative statistische Amplitude nahe der $\text{Ar}^{+} \text{L}_{3,2}$ -Kante beträgt für die reine Gas-Absorption und während der Plasmaentladung ca. 10^{-2} Mb und ergibt eine Sensitivität von ca. $2,5 \cdot 10^{-3}$, das damit geringfügig unter den technischen Spezifikationen ($6 \cdot 10^{-3}$) der verwendeten Pikoamperemeter im Messbereich liegt [205]. Es zeigt sich also kein klares Ar^{+} -Signal, das für die spektroskopische Untersuchung des Plasmazustands geeignet ist. Dies leitet sich vorrangig aus dem Detektionskanal ab und unterscheidet sich grundlegend von Oberflächen-NEXAFS (TEY), mit dem sub-Monolagen schaltbarer Moleküle auf $\text{Au}(111)$ untersucht werden können [17, 18]. Entgegen der Photoabsorption von Ar/Ar^{+} liegen interessante Absorptionskanten der Moleküle (z.B. $\text{Fe} \text{L}_{3,2}$) außerhalb von Absorptionskanten des Substrates. Hochauflösende Pikoamperemeter können den vergleichsweise kleinen Photostrom erfassen, was die Detektion geringer Molekülkonzentrationen ermöglicht.

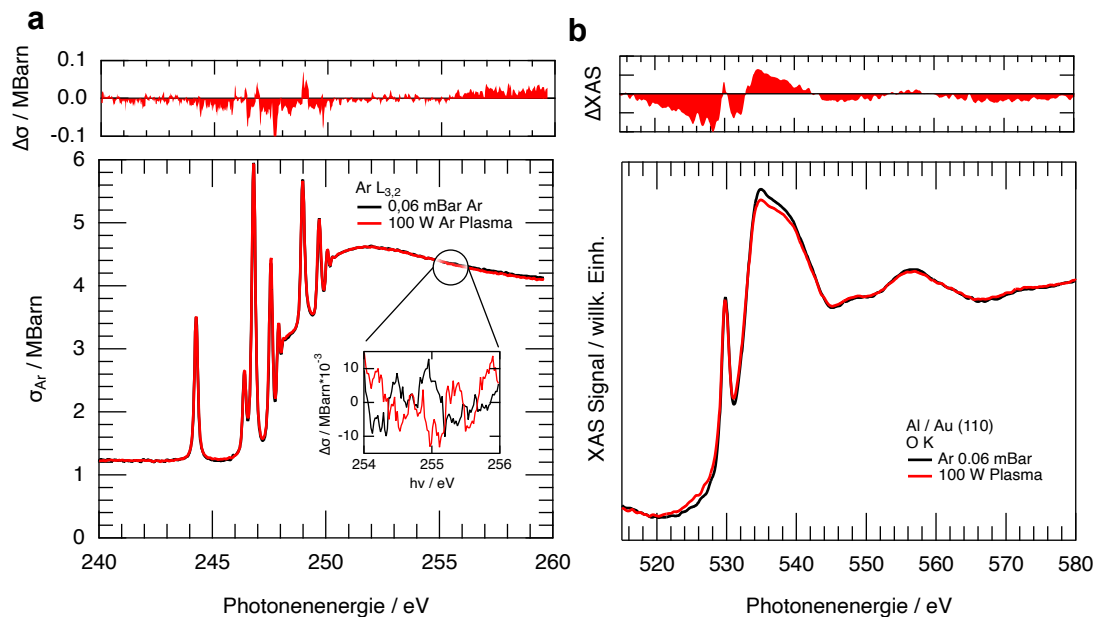


Abbildung 6.11: *In operando* NEXAFS-Messung (rot) im Bereich der Ar L-Absorptionskante des (a) Plasma-Volumens und der (b) O K-Absorptionskante einer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$ -Oberfläche. Die Referenzmessung (schwarz) zeigt den Zustand unter Betriebsdruck, aber ohne Plasma-Entladung ($P_{\text{HF}} = 0 \text{ W}$). Die spektrale Differenz zwischen den Zuständen (rot und schwarz) wird im oberen Teil gezeigt.

Die Ergebnisse der *in operando* NEXAFS-Messungen an der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$ -Oberfläche in Reflektionsgeometrie sind in Abb.6.11.b dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit beider Spektren wurden plasmainduzierte Störungen auf dem Intensitätsmonitor durch einen linearen Term berücksichtigt und anschließend subtrahiert. Unter Plasmaeinwirkung ist eine Reduktion des Absorptionsvermögens im Bereich der O K-Kante, bei gleichzeitiger Zunahme der Absorption oberhalb von 530 eV, zu beobachten. Diese Änderung erfolgt im Rahmen der Zeitauflösung der Methode (typ. einige Sekunden pro Spektrum) instantan mit Beginn der Plasmaentladung. Sequentielle Plasmaeinwirkung und der Vergleich zur O K-Kante ohne Plasmaeinwirkung über längere Zeiträume ($\approx 1 \text{ h}$) zeigten keine Akkumulation der Reduktion des Absorptionsmaximums über sequentiell fortlaufende Plasmaeinwirkung hinweg und der Ausgangszustand bildete sich jeweils zurück. Das Differenzsignal beider Spektren zeigt, dass die Unterschiede hauptsächlich im NEXAFS-Bereich der O K-Kante durch Verlagerung spektralen Gewichts von 535 eV nach 525 eV vorliegen und sich nur leichte Intensitätsschwankungen in der EXAFS-Signatur einstellen. Dies deutet auf eine elektronische Anregung (ca. 10–20 eV) des Systems während der Plasmaentladung und gemittelt über die Entladungsperiode hin, in welcher eine Photoabsorption unterhalb der Ionisationsschwelle erleichtert wird. Die Hybridisierung der O 1s-Zustände mit Al-Valenzzuständen bewirkt, dass Änderungen der Zustandsdichte nahe des Fermi-niveaus zu einer Rückwirkung auf die Photoabsorption im Bereich höher gebundener Elektronen (z.B. O 1s) [206] führt. Strukturelle Modifikationen der Oberflächenrauheit und Fehlstellen im Gitterverbund prägen sich in einer Reduktion

des Absorptionsvermögens aus. Filatova *et al.* [206] beobachteten in Aluminiumheterostrukturen (Al/ITO/TiO₂) vergleichbare Änderungen in NEXAFS-Messungen, während über die Heterostruktur ein elektrisches Feld angelegt wurde, und argumentieren, dass dies durch Sauerstofffehlstellen unter Einwirkung des elektrischen Feldes oder durch Diffusion von O₂⁻-Ionen und lokaler Erwärmung hervorgerufen wird. Anhand der Indizien wird deutlich, dass an einer Festkörperoberfläche im Kontakt mit einer Niederdruckentladung neben strukturellen Abscheidungsprozessen auch mögliche Anzeichen einer Diffusion und elektronischen Anregung beobachtet werden können. Langreichweitige strukturelle Neuordnungen der abgeschiedenen Schicht zeigen sich nicht, da dies zu einer deutlichen energetischen Verschiebung der Intensitätsmodulation im EXAFS-Bereich führt.

Es kann also festgehalten werden, dass NEXAFS durchaus als *in situ* und *in operando* Untersuchungsmethode der Plasma-Festkörper-Grenzfläche Anwendung finden kann. Insbesondere eignet sich die reflektive NEXAFS-Geometrie zur Analyse der Festkörperoberfläche oxidischer Materialien unter Einwirkung der ionischen und elektrischen Komponenten des Plasmas. Durch die relativ niedrigen Ionisationsgrade in Niederdruckplasmen und die Überlappung der Photoabsorptionsquerschnitte von neutralen und ionisierten Gaskomponenten stellt sich ein Signal-zu-Untergrund-Verhältnis ein, das die Identifikation plasmaspezifischer Entladungsparameter erschwert. Dies motiviert die technische Entwicklung und Inbetriebnahme eines Photoelektronen-Spektrometers, bei dem ein spektroskopisch eindeutiger Detektionskanal für die ionischen und elektrischen Plasma-Parameter existiert.

6.5 Inbetriebnahme des ReToF-Spektrometers

In den vorgestellten NEXAFS-Absorptionsmessungen der Gasphase wurde eindrucksvoll gezeigt, wie anspruchsvoll eine derartige Untersuchung plasmaspezifischer Ionenzustände ist. Das in Zusammenarbeit mit Jens Buck entworfene koaxiale ReToF-Spektrometer zur Gas/Plasma-Photoelektronenspektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig aufgebaut und in Betrieb genommen. Es lehnt sich an ReToF-Entwürfe von Brinckerhoff *et al.* an [207], mit dem Energieauflösungen von $E/\Delta E \geq 1000$ bei einer Aufbauhöhe von ca. 20 cm erzielt wurden. Konzeptionell bedienen sich Reflektron-Spektrometer der elektrischen Feldablenkung, bei dem das maximale repulsive Potential oberhalb der höchsten kinetischen Energie liegt, damit keine parasitären Sekundärelektronen erzeugt werden. Die Flugzeit eines Photoelektrons im feldfreien Raum eines Flugzeitspektrometers ohne Reflektron und der Länge L_0 beträgt:

$$t_{\text{ToF}}(E_{\text{kin}}) = \frac{L_0}{\sqrt{\frac{2E_{\text{kin}}}{m_e}}}, \quad (6.3)$$

mit E_{kin} als kinetischer Energie des initialen Photoelektrons. Befindet sich im Anschluss an die Flugstrecke ein Reflektron, werden langsame Elektronen zuerst umgelenkt, schnellere dringen tiefer in das repulsive Feld ein und weisen somit eine längere Flugzeit im Reflektron auf. Die Gesamtflugzeit eines Elektrons in einer solchen

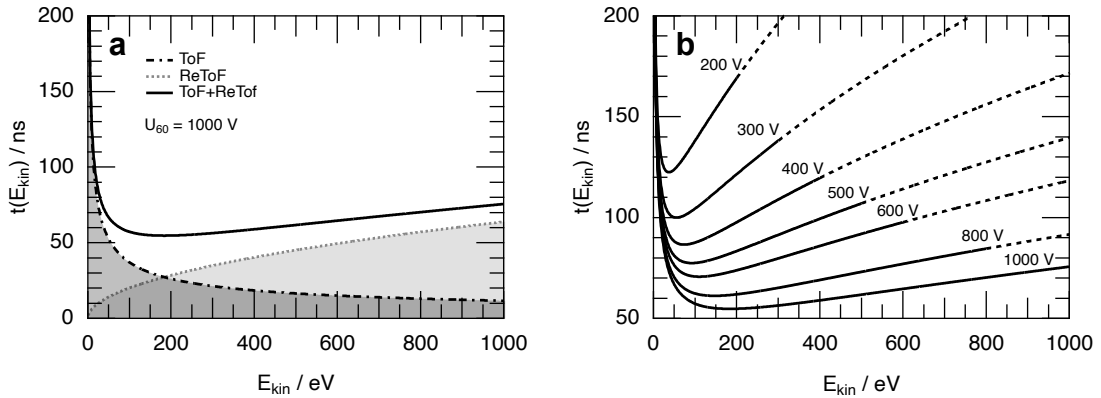


Abbildung 6.12: (a) Gesamtflugzeit eines Photoelektrons im ReToF-Spektrometer mit feldfreier Eintrittslinse (ToF) (Driftlänge $L_0 = 0,22$ m, Reflektorenlänge $L_{60} = 0,3$ m, Rampenspannung $U_{60} = 1000$ V). (b) Flugzeit für unterschiedliche Werte von U_{60} . Oberhalb von $q \cdot U_{60}$ durchdringt das Elektron die Spannungsrampe (gestrichelt).

Apparatur wurde von Mamyrin analytisch bestimmt [208]:

$$t(E_{\text{kin}}) = \frac{L_0}{\sqrt{\frac{2E_{\text{kin}}}{m_e}}} + \frac{2L_{60}}{U_{60}q} \sqrt{2E_{\text{kin}}m_e}, \quad (6.4)$$

mit L_{60} und U_{60} als Gesamtlänge und maximalem Potential des Reflektors und der Elementarladung q . In Abb. 6.12.a ist der Verlauf von $t(E_{\text{kin}})$ am Beispiel der verwendeten Spektrometergeometrie in PISA für eine potentialfreie Eintrittslinse gezeigt. Hier zeigt sich, dass im Bereich von $E_{\text{kin}} = 150 - 1000$ eV eine Dispersionsrelation erreicht werden kann, die zur Spektroskopie verwendet werden kann. Für Elektronen im Energiefenster $E_{\text{kin}} = 200 - 380$ eV bietet sich $U_{60} = 400$ V als Reflektorenspannung an, da hier das kinetische Energiefenster ($\Delta E = 180$ eV) nahezu linear auf ein Flugzeitfenster von $\Delta t \approx 20$ ns verteilt wird. Die verwendete TDC-Karte weist eine minimale Zeitstruktur von 25 ps auf, wodurch sich eine Energieschrittweite von 225 meV pro Zählkanal ergibt. Wird die Flugstrecke der Elektronen verlängert, geht dies mit einer größeren Dispersion einher, jedoch führt dies zur Verringerung des Akzeptanzwinkels. Ein großer Nachteil der feldfreien Eintrittslinsen-Konfiguration ist die geringe Transmission und hohe Sensitivität für langsame Elektronen, bei der die Flugzeit im ReToF über dem Zeitabstand zweier Lichtpulse liegen kann. Beides kann durch Optimierung der Linsenspannungen L_1, L_2 und Retardierung ($T_1 T_2$ und MCP_F) erreicht werden. Hierdurch kann nur ein bestimmtes Energiefenster innerhalb des Akzeptanzkegels das Reflektoren erreichen. Durch Retardierung der gefilterten Elektronen sind niedrigere Reflektorenspannungen möglich und damit längere Flugzeiten, was zur Erhöhung der Energieauflösung beiträgt. Eine Übersicht der verwendeten Linsenmodi und ihrer Teilspannungen ist in Tab. 6.1 dargestellt. In diesem Fall kann der Raum der Eintrittslinse nicht mehr als feldfrei angenommen werden und Glg. 6.4 ist nicht vollumfänglich gültig. Mit Hilfe einer softwarebasierten elektrostatischen Modellierung des Spektrometers (SIMION) wurden die Flugzeit und Trajektorie der Elektronen sowie die hierfür notwendigen Linsenspannungen zunächst grob

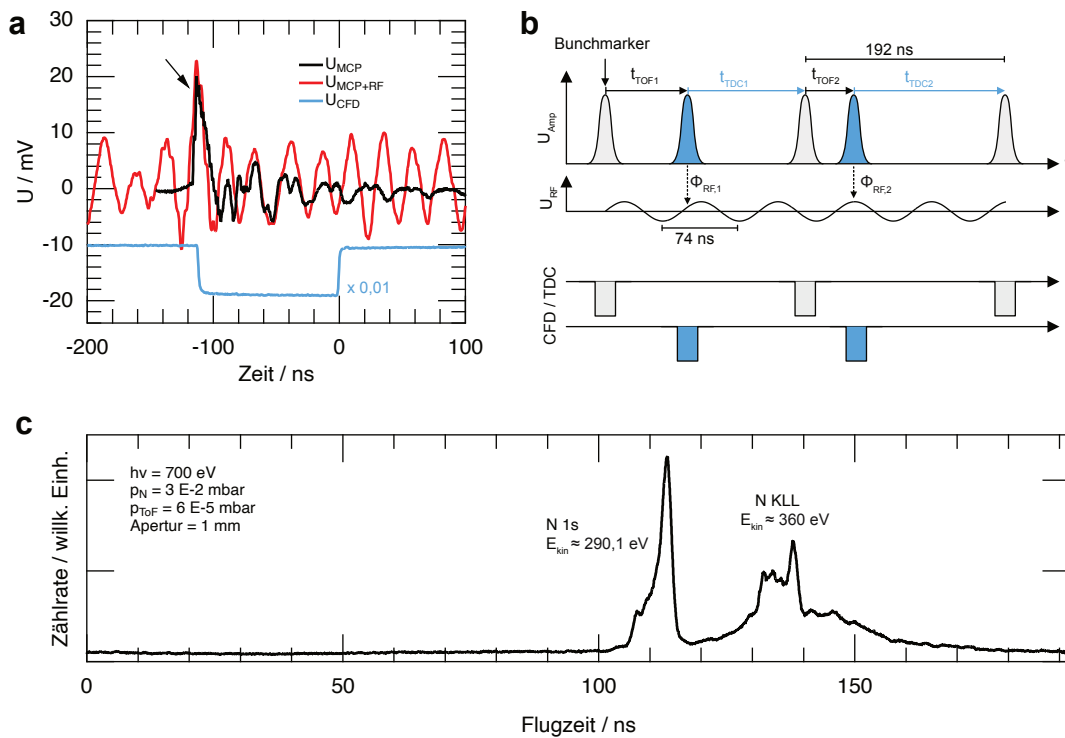


Abbildung 6.13: (a) Zeitstruktur eines Detektorpulses ohne (schwarz) und während einer Plasmaentladung (rot) sowie die Triggerung mit Hilfe des CFD (blau). (b) Sortierschema der CFD-Pulse nach Bunchmarker-Ereignissen. (c) Fertiges Flugzeitspektrum mit 25 ps Zeitauflösung von N 1s-Photo- und N KLL-Augerelektronen im E_{300} -Linsenmodus. Die durchschnittliche Zählrate beträgt 4 kHz.

bestimmt und anschließend anhand der Zählstatistik und Flugzeitverteilung weiter optimiert. Die tatsächliche energetische Kalibrierung sollte jedoch an Testsystemen mit bekannter Struktur und Bindungsenergie vollzogen werden (z.B. N 1s-Photolinie), damit auch Einflüsse fernab der Modellierung erfasst werden, welche sich etwa aus einer fehlerhaften axialen Ausrichtung zwischen Reflektron und Eintrittslinse ergeben kann und während einer Messkampagne nur schwierig behoben werden können.

Abb. 6.13 zeigt die Schritte der Signalverarbeitung bis hin zum fertigen Photoelektronenspektrum am Beispiel von N_2 bei 0,03 mbar Partialdruck und einer Photonenenergie von 700 eV. Es zeigen sich in der Zeitstruktur der Detektorspannung ein eindeutiger Spannungspuls von ca. $U_{MCP} = 20$ mV Amplitude und ein deutlich sichtbares Nachklingeln von 20 ns Länge, wie es bei coaxialen MCP-Detektoren mit Durchgangsöffnung häufig beobachtet wird und nur durch aufwendig segmentierte Ausleseanoden reduziert werden kann [209]. Idealerweise wird die Anstiegszeit des Signals möglichst kurz gehalten (typ. einige 100 ps [210]), um eine möglichst hohe Energieauflösung zu erreichen, was bei der notwendigen Geometrie und langen Signalkabeln (hier 1 m UHV-SMA-Kabel) nicht möglich war und zu einer Anstiegszeit von 7 ns führt. Während einer Plasmaentladung ($P \geq 1$ W, $p \approx 0,03$ mbar) koppelt ein Teil der elektrischen Felder in die Signalelektronik und die Zuleitungen der Linsenspannungen ein und führt zu einem Störsignal von ≥ 10 mV_{pp} auf dem

	Spannungselement					
	L ₁	L ₂	T ₁ T ₂	MCP _B	MCP _F	G ₆₀
E ₃₀₀	1500 V	100 V	0 V	1964 V	-275 V	-700 V
T _{Auger}	800 V	100 V	-100 V	1960 V	-167 V	-1500 V
U _{Typ}	FUG 7E-2000	FUG 7E-2000 7E-650	FUG 7E-2000	iseg NHQ 214M	iseg NHQ 214M	FUG 7E-2000
U _{lim}	0-2000 V	-2000-0 V 0-650 V	-2000-0 V	±4000 V	±4000 V	-2000-0 V

Tabelle 6.1: Linsensmodi für möglichst hohe Energieauflösung (E₃₀₀) im Bereich von E_{kin} ≈ 300 eV und maximaler Transmission mit geringer Energieauflösung (T_{Auger}) sowie der zugehörigen Spannungen der Linsenelemente, MCP-Anode und des Reflektrons.

Signalausgang des kapazitiven gekoppelten Detektorsignals. Bei höheren Entladungsleistungen (z.B. $P \approx 200$ W) nehmen die Einkopplung und Amplitude (typ. ≥ 400 mV_{pp}) der Störung zu, bis diese die Signalamplitude des Detektorpuls übersteigen und kein eindeutiger CFD-Triggerpuls eines Elektrons mehr möglich wird. Die Flugzeit der Photoelektronen wird in typischen Flugzeitspektrometern mit Beginn des Photonenpulses gemessen. Im Gegensatz hierzu wird die TDC8HP-Messkarte im Common-Start-Modus betrieben, bei der die Zeit mit Beginn des Detektorpuls bis zum nächsten Photonenpuls (Bunchmarker) gezählt wird [210]. Entsprechend sollte die Gesamtflugzeit bis zum Elektronendetektor den zeitlichen Abstand zweier Photonenpulse nicht überschreiten. Eine Korrekturmöglichkeit zur Umsortierung der Detektorkanäle ist in Abb. 6.13.b schematisch dargestellt. Hierbei kann die Flugzeit anhand von $t_{\text{ToF1}} = t_{\text{TDC1}} - t_{\text{Rep}}$ berechnet werden (typ. $t_{\text{Rep}} = 192$ ns für PETRAIII im Timing-Modus). Das so korrigierte Flugzeitspektrum von N₂ ist in Abb. 6.13.c gezeigt. Der absolute Nullpunkt der Flugzeit konnte jedoch nicht bestimmt werden, da die häufig verwendete Methode der Streuung von Röntgenphotonen auf den MCP-Detektor im ReToF-Design nicht möglich ist. Für eine absolute Kalibrierung der Flugzeit ist daher ein zusätzlicher absoluter Photonentrigger notwendig (z.B. MCP-Detektor im Bereich der Photodiode). Alle gezeigten Flugzeiten besitzen daher die gleiche relative Flugzeitskala.

Dominant ist die schmale Signatur bei 114 ns Flugzeit, die dem N 1s Photoelektron mit 290,1 eV kinetischer Energie zugeordnet werden kann. Es zeigt sich eine Schulter bei kleineren Flugzeiten, deren Ursache in Fehltrigger-Events durch ausgeprägtes Signalklingeln oder inelastisch gestreuten Elektronen an Reflektron-Elektroden liegen kann. Bei 130–140 ns bildet sich eine breite photoninduzierte Struktur aus, die bei Variation der Photonenenergie eine gleichbleibende Flugzeit besitzt. Die Indizien sprechen dafür, dass es sich hierbei um Augerelektronen von N₂ handelt.

Zur energetischen Kalibrierung der Flugzeit bieten sich möglichst direkte experimentelle Methoden an, mit denen die kinetische Energie der Photoelektronen definiert variiert wird. Grundsätzlich besteht die Kalibrationsmethode in der Optimierung der Spektrometerspannung bei entladungstypischen Gasdichten, jedoch zunächst ohne

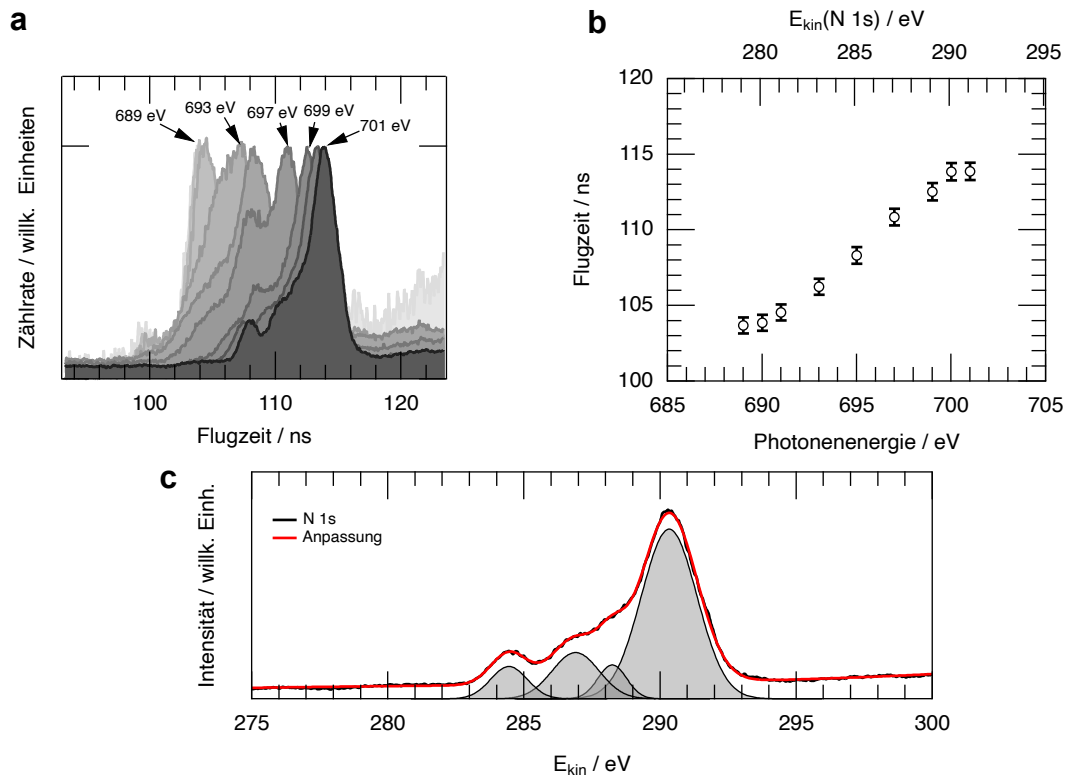


Abbildung 6.14: Energiekalibrierung anhand der N 1s-Photolinie für unterschiedliche Photonenenergien bei $p_N = 0,03$ mbar. (a) Ausgewählte Flugzeitspektren im Bereich $h\nu = 689\text{--}701$ eV. (b) Position maximaler Intensität als Funktion der Photonen- und kinetischen Energie. $E_{\text{kin}} = h\nu - E_B$ mit $E_B = 409,9$ eV [211]. (c) Kalibriertes Flugzeitspektrum für $h\nu = 700$ eV mit Anpassungsfunktion zur Bestimmung der Energieauflösung.

Plasma. In Abb. 6.14.a ist zur Illustration dieser Methode die Variation der Flugzeit der N 1s-Photoelektronen im Photonenenergiebereich von 689–701 eV gezeigt, während die elektrostatischen Linsenspannungen unverändert bleiben. Die dominierende N 1s-Photolinie verschiebt sich für höhere Photonenenergien zu höheren Flugzeiten, da dies mit einer höheren kinetischen Energie und längeren Eindringtiefe in die elektrostatische Rampe des Reflektors einher geht. Unterhalb von $h\nu = 689$ eV konnte die N 1s-Photolinie nicht aufgelöst werden, oberhalb von $h\nu = 701$ eV nimmt die Transmission deutlich ab. Mit den gewählten Linsenspannungen im Modus E₃₀₀ (energieauflösender Modus, $E_{\text{kin,max}} \approx 300$ eV) ergibt sich die Möglichkeit, ein Transmissionsfenster von ca. 10 eV Breite im Flugzeitfenster von $t_{\text{ReToF}} \approx 10$ ns zu spektroskopieren. Als Basis zur Umrechnung eines Flugzeitspektrums kann die Position maximaler Zählrate als Funktion der Photonenenergie genutzt werden, um anhand der zugehörigen kinetischen Energie eine Kalibrierung zu erhalten. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abb. 6.14.b dargestellt. Bei einer mittleren Flugzeitdispersion von 1 eV ns^{-1} und der Zeitauflösung der Messkarte von $\Delta t_{\text{TDC}} = 25$ ps ergibt sich eine Energieschrittweite pro Zählkanal von $\Delta E_{\text{TDC}} =$

25 meV. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers beträgt in der gezeigten Linsen-Konfiguration für $E_{\text{kin}} \approx 285 \text{ eV}$ und $\Delta E_{\text{TDC}} \approx 0,025 \text{ eV}$ maximal:

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{E_{\text{kin}}}{2\Delta E_{\text{TDC}}} = 5700. \quad (6.5)$$

Dieser Wert wird im Messbetrieb üblicherweise nicht erreicht und maßgeblich durch die Antwortzeit des Detektors und zusätzlich durch die Energiestabilität der Lichtquelle sowie der verwendeten Hochspannungsmodule eingeschränkt. Zur Auswertung der Energieauflösung anhand eines Flugzeitspektrums der N 1s-Photolinie wurde in Abb. 6.14.c die kinetische Energie der Elektronen anhand Abb. 6.14.b kalibriert und im Flugzeitfenster 100–120 ns linear interpoliert. Mit Hilfe einer Anpassungsfunktion, bestehend aus vier Gaußkurven und einem quadratischen Untergrund, kann das Spektrum hinreichend gut modelliert werden, um die Verteilungsbreite der N 1s-Hauptsignatur mit einer Halbwertsbreite von $2,407 \pm 0,025 \text{ eV}$ zu erhalten. Zwei Signaturen einer Photolinie können im Abstand der halben Halbwertsbreite noch deutlich voneinander getrennt werden. Daher beträgt das Auflösungsvermögen mindestens:

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{290 \text{ eV}}{\frac{1}{2}\text{FWHM}} = 242, \quad (6.6)$$

und liegt rund eine Größenordnung unterhalb des theoretischen Maximalwertes. Neben der vermuteten Limitierung durch die endliche Detektorantwort zeigt sich hier das Verhalten des Reflektrons. Hohe Potentiale im Reflektron führen zu geringen Flugzeiten und hoher Transmission, bei gleichzeitig niedriger Energieauflösung. Wird die Reflektronspannung gesenkt, können die retardierten Elektronen weiter ins Reflektron eindringen und die Möglichkeit für Kollisionen mit den Potentialblechen des Reflektrons steigt, was zu einem Verlust von Transmission und Gewinn an Energieauflösung führt.

Neben dem Linsenmodus E_{300} wurde ein weiterer Satz an Spannungsparametern etabliert, der sich durch eine hohe Transmission bei gleichzeitig geringer Energieauflösung auszeichnet (siehe T_{Auger} in Tab.6.1) und vor allem zur Spektroskopie von N-Augerelektronen verwendet werden kann. Moddeman *et al.* zeigen, dass das Photoelektronenspektrum von N_2 -Augerelektronen aus bis zu 23 möglichen Übergängen besteht, wobei sich vier Bereiche von Emissionslinien ausbilden: A[1-7] ($E_{\text{kin}} = 384,7 - 371,7 \text{ eV}$), B[1-11] ($E_{\text{kin}} = 367 - 347,8 \text{ eV}$), C ($E_{\text{kin}} = 342,4 - 332,7 \text{ eV}$) und D1 ($E_{\text{kin}} = 315,0 \text{ eV}$) [212, 213]. Hierbei bilden die NKLL-Augerelektronen bei 362,5 eV den wahrscheinlichsten Übergang. Weitere mögliche Übergänge ergeben sich jenseits des klassischen Modells durch Wechselwirkung angeregter Zustände oder unter Emission eines zusätzlichen schwächer gebundenen Elektrons. Dies führt zu einem Augerspektrum (typ. 70 eV Breite) und unterscheidet sich damit sowohl hinsichtlich der kinetischen Energie als auch in der Spektralform deutlich von der N 1s-Signatur (s. Abb. 6.14). In Abb. 6.15 ist das Flugzeitspektrum für $h\nu = 420 \text{ eV}$ im Flugzeitfenster von 105–135 ns für ausgewählte Stickstoffpartialdrücke dargestellt. Bei der verwendeten Photonenenergie von 420 eV werden N 1s-Elektronen mit $E_{\text{kin}} = 10,1 \text{ eV}$ und auf Grund der hohen Wirkungsquerschnitte vorwiegend Augerelektronen mit $361 \pm 5 \text{ eV}$ hervorgerufen [212, 213]. Die großen kinetischen Unterschiede führen zu

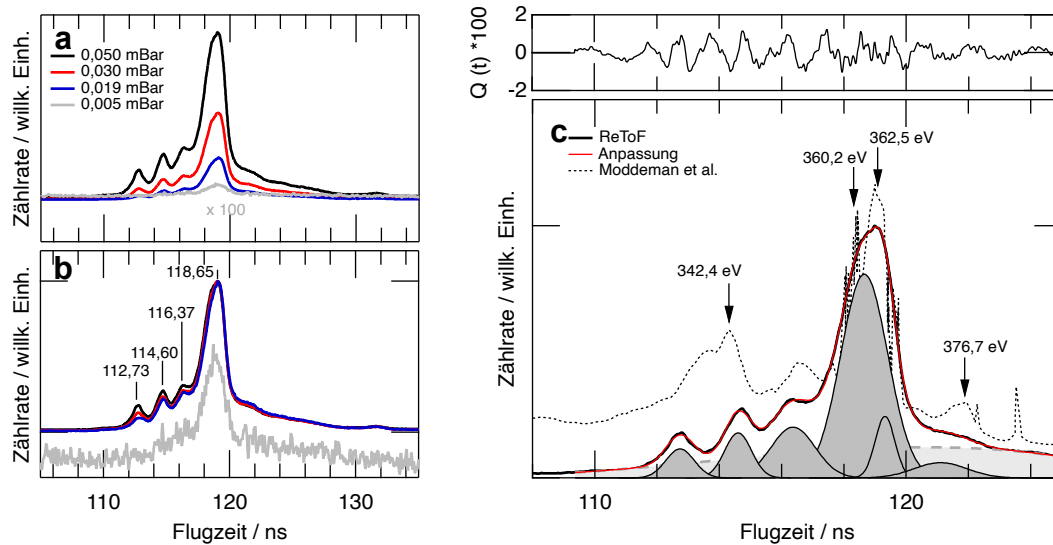


Abbildung 6.15: Druckabhängigkeit der N-Augersignatur für $h\nu = 420\text{ eV}$ im Linsenmodus T_{Auger} , (a) normiert auf gleiche Integrationszeit und (b) normiert auf maximale Intensität und Grundlinie. (c) Anpassung der NKLL Spektrallinie bei $p_N = 0,05\text{ mbar}$ durch eine Superposition aus mehreren Gaußkurven und kubischem Untergrund zur Modellierung der Nebensignale im Vergleich mit dem N_2 Elektronenstoß-Augerspektrum von Moddeman *et al.* [212].

einer deutlichen Separation im Flugzeitspektrum, die verwendete Retardierung von 275 V bewirkt, dass nur die schnelleren Augerelektronen in das Reflektoren eintreten und detektiert werden können.

Der typische maximale Betriebsdruck der Entladungskammer wird durch den Vakuumdruck im Bereich des Detektors limitiert ($p_{\text{max}} 1 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$) und liegt bei $5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ innerhalb der Entladungskammer sowie $6 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ im Reflektoren. Ein elektrischer Durchschlag des Detektors kann durch Limitierung des Stroms entlang des MCP-Stapels verhindert werden. Ausgehend von $p_N = 5 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ stellt sich zunächst eine mittlere Zählrate von 130 Hz ein, die auf bis zu 17 kHz ($p_N = 5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$) anwächst. Es zeigt sich im Bereich $p_N = 2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen maximaler Zählrate und dem Betriebsdruck, insofern eignet sich dieser Bereich zur Spektroskopie, da er einen guten Kompromiss zwischen Zählrate und Betriebsdruck bildet. Die Zählrate pro Energie/Flugzeit-Kanal ist direkt mit der Photoelektronenausbeute des Photoionisationsprozesses verknüpft und eine Erhöhung des Betriebsdrucks führt daher zu einer höheren Photoelektronendichte entlang der Strahlachse und höherer Zählrate des Detektors (s. Abb. 6.15.a). In Abb. 6.15.b wird die auf maximale Intensität normierte Signalform aus Abb. 6.15.a dargestellt. Auffällig ist, dass die Hauptsignatur bei 118,7 ns unabhängig vom Betriebsdruck gut reproduziert wird, jedoch bei höheren Betriebsdrücken eine Verstärkung der Nebensignaturen (116,4–112,7 ns) beobachtet werden kann. Es ist zu vermuten, dass die höhere Zählrate bzw. verstärkte Anzahl an Dunkelpulsen eine Kapazitätsänderung der Detektorauskopplung hervorruft, die zur betonteren

Zählung von Nebenpulsen im Abstand von ca. 2 ns führt. Variationen des Betriebsdrucks wirken sich daher konstruktionsbedingt auf den Elektronendetektor und die Zählcharakteristik aus.

Zur Energiekalibrierung des Linsenmodus T_{Auger} (Maximale Transmission) kann, im Gegensatz zum E_{300} -Modus, die Variation der Photonenenergie nicht verwendet werden, um die Signatur im Flugzeitfenster zu verschieben. Änderungen der Photonenenergie beeinflussen die Ausbeute der Augerelektronen, jedoch nicht deren kinetische Energie. Die Möglichkeit $N\ 1s$ -Elektronen mit einer kinetischen Energie im Bereich von 360 eV zu erzeugen, bedingt eine Photonenenergie von 770 eV, bei der das Emissionsspektrum auf Grund der deutlich höheren Wirkungsquerschnitte durch Augerelektronen dominiert wird. Aufgrund der langsamen Reaktionszeit des Detektors und dem beobachteten Signalklingeln lieferte diese Herangehensweise keine geeignete Kalibrierung. Bietet das ReToF-Spektrometer eine ausreichend hohe Energieauflösung von $\Delta E \leq 1\text{ eV}$, sollten Fragmente des Augerspektrums sichtbar sein. Die Überlagerung des Flugzeitsignals mit den Nebenpulsen erschwert die genaue Identifikation einzelner Emissionslinien. Motiviert durch die leichte spektrale Asymmetrie der Hauptsignatur in Abb. 6.15.c bei 118,7 ns wurde das N_2 -Augerspektrum von Moddeman et al. skaliert überlagert und an die Pulsbreite angepasst, so dass die leichte Schulter bei 117,5 ns ein Indiz zur Auflösung der 2,3 eV aufgespaltenen Auger-Doppelstruktur bei 362,5 eV und 360,2 eV sein könnte [212]. Weitere Augermerkmale der A-, C- und D1-Linien lassen sich nicht eindeutig identifizieren, da primär die Einflüsse der Nebenpulse mögliche Signaturen unterhalb von 120 ns überlagern oder oberhalb von $t_{\text{ToF}} = 121,5\text{ ns}$ so schwach ausgeprägt sind, dass diese auch durch fehlgeleitete Elektronen bei höheren kinetischen Energien und Flugzeiten auftreten können.

Es darf festgehalten werden, dass mit dem entwickelten ReToF-Spektrometer unterschiedliche Linsenmodi möglich sind, deren Flugzeitspektren für energieauflösende Messungen der kinetischen Energie oder der Intensitätsmessung bei niedriger Energieauflösung und hoher Transmission von Photoelektronen geeignet sind. Hiermit wurde im Vergleich zu konventionellen Photoelektronenspektrometern eine neuartige und kostenoptimierte Detektionsgeometrie etabliert, welche die ersten Stufen für den Zugang zur elektronischen Struktur während einer Plasma-Entladung bildet. Durch Optimierungen der Signalauskopplung bieten sich Ansatzpunkte zur technischen Verbesserung der Energieauflösung, durch die mit den vorhandenen Linsenparametern ein Auflösungsvermögen von $E/\Delta E \geq 1000$ erreicht werden kann, um spektrale Veränderungen der Linienform durch thermische und elektronische Anregungen beobachten zu können.

6.6 Erste in operando ReToF-Spektroskopie

In den bisherigen ReToF-Messungen wurde der Fokus auf eine initiale Charakterisierung des Spektrometers anhand neutraler Gasproben gelegt. Hiermit konnten erste Linsenparameter gefunden werden, die den Ausgangspunkt zur Etablierung der *in operando*-Fähigkeiten bilden. Der mögliche Nachweis von Photoelektronen aus der Randschicht ist die zentrale Fragestellung im Rahmen des PISA-ReToF-Experiments

	Spannungselement						
	L ₁	L ₂	T ₁ T ₂	MCP _B	MCP _F	G ₆₀	ReToF
T _{Auger}	800 V	100 V	−100 V	1960 V	−167 V	−1500 V	20 mV
ΔU_{pp} (5 W)	30 mV	53 V	80 mV	30 mV	33 mV	36 mV	20 mV
ΔU_{pp} (200 W)	-	-	4,5 V	-	3,0 V	3,0 V	2,5 V

Tabelle 6.2: Einfluss der Plasmentladung auf die Spannungselemente des ReToF-Spektrometers für $P = 5$ W und 200 W bei $p = 4 \cdot 10^{-2}$ mbar. ΔU_{pp} gibt die Störung als Spitze-Spitze-Spannung an.

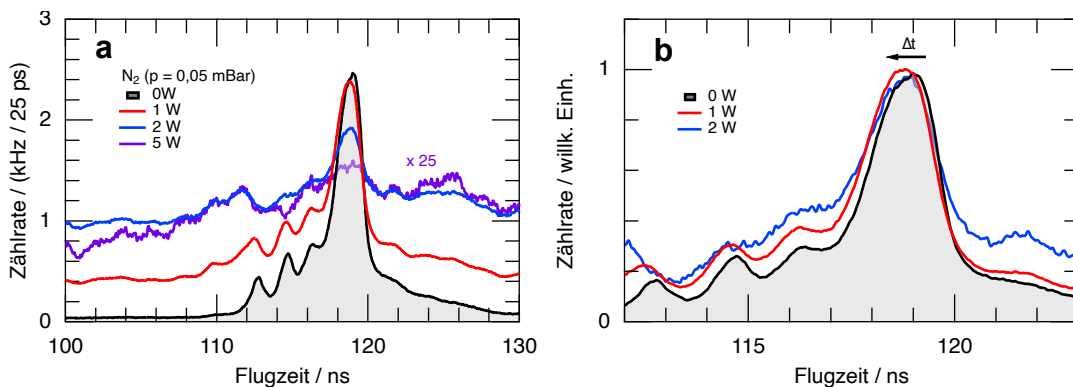


Abbildung 6.16: ReToF-Messungen von N₂-Augerphotoelektronen während einer N₂-Plasmaentladung im Bereich der Plasma-Randschicht (1 mm Strahlabstand zur geerdeten Elektrode) für (a) unterschiedliche Entladungsleistungen und (b) normiert im Vergleich zum Neutralgaspektrum im T_{Auger}-Modus bei einer Photonenenergie von 420 eV.

und stellt hohe Anforderungen an die Photoelektronen-Detektionsmethoden. Das hohe RF-Potential von einigen 100 V und mögliche Gleichspannungsanteile bieten vielfältige Möglichkeiten, die verhindern können, dass ein Photoelektron trotz deutlich höherer kinetischer Energie (z.B. N₂-Augerelektronen) nicht durch das Spektrometer erfasst werden kann und im RF-getriebenen Sekundärelektronenuntergrund verschwindet.

Zur Abschätzung praxisnaher RF-Entladungsleistungen wurde die RF-Einkopplung auf alle Spannungselemente und Detektionskanäle im Entladungsbereich von $P = 1 - 200$ W untersucht. In Tab. 6.2 ist eine Übersicht der gemessenen Störampplitude als Spitze-Spitze-Spannung je Spannungskanal aufgeführt. Bei einer Entladungsleistung von 5 W sind Störampplituden im Bereich von 20–80 mV_{pp} zu beobachten, die auf bis zu 4,5 V_{pp} bei $P = 200$ W ansteigen. Die leistungsabhängige Einkopplung besteht primär aus RF-Störungen mit $f = 13,56$ MHz, die über das Spektrometerpotential der Retardierungsstufe (T₁T₂-Element) auch Auswirkungen auf die Signalauskopplung der Detektoreinheit ausübt. Hierbei ist die relative Auswirkung auf den Signalausgang des Detektors deutlich größer als die der Linsenelemente, da ein Spannungspuls (typ. 10–20 mV_{pp}) nahezu komplett durch die Störung überlagert werden kann und die Entladungsleistung von Photoemissionsexperimente auf $P < 5$ W beschränkt.

Das Ergebnis einer *in operando* ReToF-Messung (T_{Auger} -Modus) während einer N_2 -Plasmaentladung im Detektionsbereich der Plasma-Randschicht ist in Abb. 6.16.a gezeigt. Anhand einer Langmuirsondenmessung mit vergleichbaren Entladungsparametern ($P_{\text{RF}} = 10 \text{ W}$ und $p_{\text{N}_2} = 0,03 \text{ mbar}$) wurde die Elektronentemperatur zu $k_{\text{B}}T_e = 7,40 \pm 0,02 \text{ eV}$ und die Elektronendichte zu $n_e = 1,32 \pm 0,02 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Hieraus leitet sich eine Debye-Länge von $\lambda_D \approx 561 \pm 5 \mu\text{m}$ ab. Der untersuchte Bereich befindet sich demnach im Anfangsbereich zwischen Plasmavolumen und Plasmarandschicht. Zur besseren Vergleichbarkeit der ReToF-Spektren wurden diese auf die Absolutwerte der Zählrate pro Detektionskanal (25 ps Zeitintervall) normiert, um unterschiedliche Integrationszeiten zu kompensieren. In den gezeigten *in operando*-Spektren zeigen sich deutliche Signaturen der N_2 -KLL-Augerelektronen aus Abb. 6.15.a, die bis $P = 2 \text{ W}$ vom Hintergrundsignal unterschieden werden können. Demnach genügt die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen mit $E_{\text{kin}} \approx 360 \pm 10 \text{ eV}$, um das Potential der Randschicht zu überwinden und durch das Spektrometer detektiert zu werden. Einhergehend mit gesteigerter Entladeleistung ($P = 5 \text{ W}$) musste zu Lasten einer geringeren Transmission der Triggerschwellwert deutlich erhöht werden, damit im Bereich der Nachweisgrenze noch N_2 -Augerelektronen erfasst werden. Die Störereignisse im Detektorsignal führen zu gleichmäßig über die gesamte Flugzeit von 192 ns verteilten Ereignissen und erhöhen die flugzeitintegrierte Zählrate ohne Plasma von 17 kHz auf 194 kHz ($P = 2 \text{ W}$) mit Plasma. Dies setzt sich bis zum Verschwinden der N_2 -Augersignatur für $P > 5 \text{ W}$ fort. Auffällig ist hierbei, dass die Photoelektronen trotz der äußeren Plasmaeinwirkung in ihrer Flugzeit detektiert werden können, keine signifikante Verbreiterung der Augersignatur festzustellen ist und die Limitierung auf wenige Watt Entladeleistung durch Filtermaßnahmen zwischen Signalauskopplung und Vorverstärkerstufe verbessert werden kann.

In Abb. 6.16.b ist ein schmales Flugzeitfenster der *in operando*-ReToF-Messungen im Vergleich zum Photoelektronenspektrum ohne Plasma gezeigt. Mit dem Einschalten der Entladung kommt es zu einer Verschiebung des Maximums um $225 \pm 10 \text{ ps}$ zu kürzeren Flugzeiten bzw. verringerter kinetischer Energie und die leichte Schulter im Augerspektrum verschwindet nahezu. Eine Modulation der kinetischen Energie der Photoelektronen durch Wechselwirkung mit dem RF-Feld ruft in der aktuellen Messanordnung keine Flugzeitvariation hervor, da die Phaseninformation durch Integration verloren geht und hierdurch spektrale Signaturen verschwinden können. Die Verschiebung des gesamten Spektrums hin zu kürzeren Flugzeiten ist jedoch die Folge einer RF-unabhängigen Retardierung der Photoelektronen, wie sie beispielsweise durch den Potentialverlauf und Gleichspannungsanteil (positives Potential) im Bereich der Plasma-Randschicht entstehen kann.

Analog zu einer Langmuirsonde, die durch Anlegen des Sondenpotentials und der eingebrachten Sondenoberfläche auch Einflüsse auf die Plasma-Eigenschaften hat, ist eine Rückwirkung der Spektrometerspannungen durch Feldeingriff zu erwarten [214]. Hierfür wurden Langmuirsondenmessungen bei unterschiedlichen Linsenspannungen durchgeführt, um anhand der Elektronendichte und Temperatur den Einfluss abzuschätzen. Die verwendete zylindrische RF-kompensierte Sonde (Wolframdraht mit $d = 100 \mu\text{m}$, $l = 6 \text{ mm}$) und die zugehörige Messausrüstung wurde freundlicherweise von der AG Kersten zur Verfügung gestellt. Für weitergehende Informationen

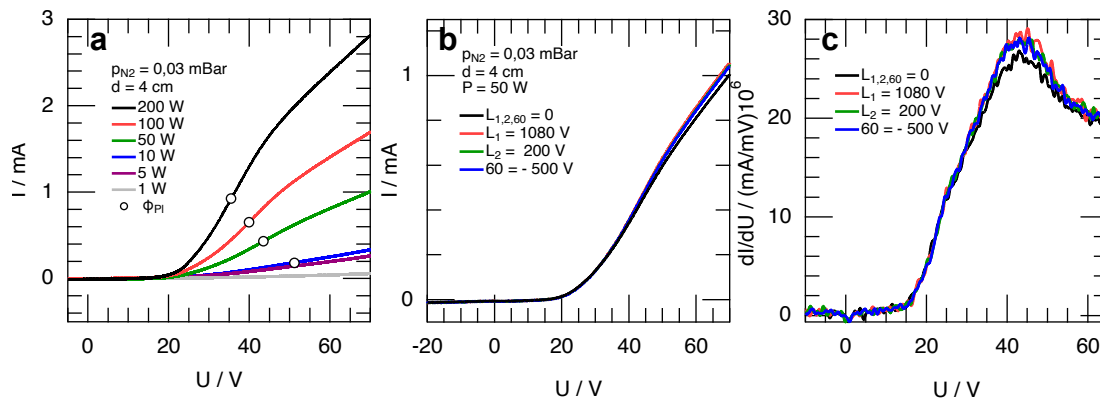


Abbildung 6.17: (a) Langmuir-Sondenkennlinien einer RF-kompensierten Wolframsonde für unterschiedliche Entladungsleistungen. (b) Kennlinieneinfluss des Spektrometers für unterschiedliche Linsenspannungen und Auswirkung auf das Plasmapotential (c).

zur technischen Realisierung und Auswertung der Kennlinien zur Extraktion von Elektronentemperatur, Plasmapotential und Elektronendichte sei an dieser Stelle auf die Ausführungen von Faupel *et al.*, Godyak *et al.* und A. Piel verwiesen [116, 215–217]. In Abb. 6.17.a sind Langmuirsonden-Kennlinien für Entladungen bei $p_{N_2} = 0,03$ mbar und $P_{RF} = 1–200$ W gezeigt. Mit steigender Entladungsleistung nimmt der Sondenstrom und die Elektronendichte zu. Eine Entladung mit $P = 50$ W stellt einen guten Ausgangspunkt dar, da hier das Plasmapotential bzw. der Ionensättigungsstrom durch Potentiale von $-20–65$ V sicher bestimmt werden kann. Der Einfluss verschiedener Linsenspannungen auf die Kennlinie und das Plasmapotential ist in Abb. 6.17.b-c gezeigt. Für die gezeigten Linsenspannungen an L_1, L_2 und G_{60} stellt sich ein untereinander vergleichbarer, leicht erhöhter Elektronensättigungsstrom oberhalb von 40 V ein. Dies geht einher mit einer Erhöhung der Elektronentemperatur von $4,8 \pm 0,1$ eV ($L_{1,2,G60} = 0$ V) auf $5,4 \pm 0,1$ eV. Der Ionensättigungsstrom kann im Rahmen der statistischen Unsicherheit als unverändert betrachtet werden. Das Plasmapotential bestimmt sich anhand des Maximums der ersten Ableitung ($\frac{dI}{dU}$) (siehe Abb. 6.17.c) und verschiebt sich um bis zu 1,2 V von $43,5 \pm 0,2$ V ($L_{1,2,G60} = 0$ V) auf $42,3 \pm 0,2$ V ($L_{G60} = -500$ V), während die Elektronendichte nur geringfügig von $2,8 \pm 0,6 \cdot 10^9$ cm $^{-3}$ auf $3,6 \pm 0,6 \cdot 10^9$ cm $^{-3}$ erhöht wird.

Die Beobachtungen legen nahe, dass die Einwirkung der Linsenelemente auf das Plasmavolumen nahezu unabhängig von Amplitude, Polarität und Quellort ist, weshalb davon auszugehen ist, dass der Einfluss externer Parameter, wie eingekoppelter RF-Leistung, Impedanzanpassung und Druckregelung, eine signifikantere Rolle einnimmt. Mögliche Auswirkungen des Messkonzepts auf die Plasma-Randschicht können neben dem elektrischen Feld auch aus einer lokalen Erhöhung der Elektronendichte durch ausgelöste Photoelektronen und Ionen entstehen. Idealerweise sollte der Photoionisationsprozess keine Auswirkungen auf das Plasmavolumen und die Randschicht haben, um als nicht invasive Untersuchungsmethode etabliert zu werden. Sofern die Anzahl ausgelöster Elektronen und Ionen pro Photonenpuls deutlich unterhalb der lokalen Elektronen- und Ionendichte des Plasmas bleibt, kann eine Rückwirkung auf die Grenzfläche und das Plasma vernachlässigt werden. An der

Strahllinie P04 am PETRA III-Synchrotronspeicherring werden bei einer Photonenenergie von $h\nu = 420$ eV und einem Partialdruck von $p_{N_2} = 0,03$ mbar auf Länge der Spektrometerapertur bis zu 10^9 e⁻s⁻¹ ($I_{\text{photo}} \approx 160$ pA) Elektronen und Ionen erzeugt, die einem gemessenen Plasma-induzierten Probenstrom der geerdeten Apertur von 30 ± 5 μ A gegenüberstehen und vorwiegend durch Beiträge des Verschiebungsstroms entstehen. Das Verhältnis zeigt, dass die Ladungsträgerkonzentration im Bereich der Randschicht nur unwesentlich erhöht wird. Idealerweise finden solche Experimente mit Lichtquellen möglichst hoher Repetitionsrate (typ. ≈ 5 MHz) und niedriger Photonenpulsdichten pro Puls statt, die keine Mehrfachionisation hervorrufen. Insbesondere für Röntgenlaserlichtquellen ergibt sich hier die Schwierigkeit, dass der Ladungsträgeraustausch durch die Ionendrift im Bereich der Plasmarandschicht beschränkt wird. Für solche Lichtquellen bieten sich *Afterglow*-Experimente an, bei der die Plasmaentladung nur für wenige Millisekunden aufrecht erhalten wird und im Bereich von ms ausklingt. Mögliche Störeffekte des vorangegangenen Photonenpulses können so bis zum nächsten Entladungspuls unterdrückt werden [217].

6.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Kapitel beschriebene Entwicklung und Inbetriebnahme der PISA-Experimentierstation zur Untersuchung der Plasma-Festkörper-Grenzfläche mit Hilfe hochintensiver Synchrotronstrahlung als neuartiges und komplementäres minimalintensives *in operando* Messkonzept zeigt die methodischen Potentiale und Schwierigkeiten. Innerhalb der Messumgebung und ohne Bruch des Vakuums konnten erste Schritte zur Untersuchung beider Seiten der Plasma-Festkörper-Grenzfläche während einer Plasma-Entladung gezeigt werden.

Der methodische Zugang zu Oberflächenmodifikationen im Bereich weniger Nanometer unter Plasma-Einwirkung wurde zunächst am Beispiel einer *in situ*-NEXAFS-Betrachtung abgeschiedener Al₂O₃-Filme auf Au(111) und polykristallinem Aluminium demonstriert. Es wurde am Beispiel ausgewählter Absorptionskanten gezeigt, dass mit Hilfe von TEY- und TRY-NEXAFS-Messungen vergleichbare oberflächensensitive Ergebnisse erzielt werden können, die Zugriff auf elektronisch strukturelle Modifikationen des Substrats und implantierter Atome bieten und damit eine experimentell leicht zugängliche Alternative zu XPS darstellen, das sich nur schlecht in eine Entladungsgeometrie integrieren lässt. Die TRY-NEXAFS-Geometrie hat sich als Methode der Wahl für *in operando*-Untersuchungen der Festkörperoberfläche herausgestellt, bei der Reflektivitätsänderungen im Bereich charakteristischer Absorptionskanten auch während einer Plasma-Entladung für hohe Entladungsleistungen oberhalb von 100 W über den gesamten relevanten Druckbereich von 10^{-3} – 1 mbar möglich sind. Demonstriert wurde dies anhand der plasma-induzierten elektronischen Anregung im Bereich der OK-Absorptionskante von Al₂O₃ auf Au(111).

Die technisch deutlich anspruchsvollere Spektroskopie der Plasma-Randschicht zur perspektivischen Bestimmung von Ionendichten und Potentialverläufen erfolgte über Absorptionsmessungen im Bereich ionischer Absorptionskanten und der Flugzeit-Spektroskopie ausgelöster Photoelektronen. Anhand von Argon-Referenzmessungen konnte die relative Sensitivität ($2,5 \cdot 10^{-3}$) von Gas-Absorptionsmessungen

im Transmissionsmodus bestimmt werden, mit dem ohne methodische Weiterentwicklung nur stark hochionisierte Plasmen untersucht werden können. So wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges ReToF-Spektrometer aufgebaut und in Betrieb genommen, das die Machbarkeit von *in operando* Photoelektronenspektroskopie zur zukünftigen Bestimmung und Charakterisierung der Potential- und Dichteverteilung ionischer und neutraler Spezies demonstrieren konnte.

Basierend auf den gezeigten ersten Ergebnissen des neuartigen *in operando* Messkonzepts der Plasma-Festkörper-Grenzfläche ist davon auszugehen, dass bei gesteigerter Sensitivität, Abschirmung und Energieauflösung eine vollumfängliche Prozessbeschreibung der Grenzfläche nur durch Phasen- und Zeitsynchronisierung von ReToF- und XAS/XRF-Spektroskopie möglich sein wird. Hieraus leitet sich die experimentelle Herausforderung einer zweifarbigen Lichtquelle ab, bei der die Strahlage und die Photonenenergie unabhängig voneinander im Bereich möglicher Gas- und Substratsabsorptionskanten über den Weichröntgenbereich variiert werden muss. Gegenwärtig existieren neben der Strahllinie I09 [218] (*Diamond Light Source*, England) vorwiegend konzeptionelle Strahllinien an Freie-Elektronen-Lasern ohne eine unabhängige Strahlkontrolle für Pump-Probe-Experimente im Weich- bis Hartröntgenregime [219, 220] und sind daher nur bedingt geeignet. Wird hingegen während einer ReToF-Untersuchung der Plasma-Randschicht die Oberflächenzusammensetzung mittels Elektronen-induzierter Röntgenfluoreszenz durch hochauflösende supraleitende Röntgendetektoren (typ. $\Delta E \approx 8 \text{ eV}$ im Bereich der OK-Absorptionskante [221, 222]) bestimmt, kann ein paralleler Messmodus etabliert werden. Durch die Verwendung geeigneter Laborlichtquellen (z.B. hohe Harmonische Quelle mit hoher Repetitionsrate) zur initialen Charakterisierung komplexer Entladungsgeometrien und Probenmaterialien können erste Vormessungen zur Beantragung von Synchrotron-Strahlzeiten ermöglicht werden.

Teil III

Zusammenfassung und Ausblick

7 Zusammenfassung

Die fortschreitende Miniaturisierung integrierter Schaltungen, abseits klassischer Fertigungstechniken, wie sie beispielsweise mit dem Tintenstrahldruck-Verfahren von ÜMDCs möglich sind und perspektivisch die etablierte Herstellung von ÜMDC-FET-Bauteilen ermöglichen, führt zu einer Renaissance zweidimensionaler Schichtsysteme unter Ausnutzung der hierbei vorkommenden Phasenübergänge, die optisch, elektrisch, thermisch oder durch Druck induziert werden können und als elektrisches Stellglied Verwendung finden. Erste Bauteile aus halbleitenden ÜMDCs konnten bereits realisiert werden. Gerade die Verwendung bekannter ÜMDCs wie TaSe₂ oder TaTe₂ in neuartigen Bauteilen bedingt ein möglichst umfassendes Bild der zu Grunde liegenden elektronischen Struktur sowohl im Bereich der Oberfläche als auch im Volumen. In einigen dieser Systeme stellt sich unterhalb einer kritischen Temperatur ein energetisch günstigerer Zustand ein, der eine periodische Ladungsmodulation durch Versatz der Ionenrümpfe und deutliche Veränderungen der elektronischen Struktur hervorruft. Innerhalb der Tantal-dichalkogenid-Materialklasse sind die hervorgerufenen Änderungen durch periodische Gitterverzerrungen vielfältig. So zeigt 1T-TaS₂ vielfältige CDW-Phasen mit Metall-Isolator-Phasen vom Volumen bis zur Oberfläche, in 1T-TaSe₂ wird eine CDW-induzierte Mott-Phase nur im Bereich der Oberfläche vermutet und 1T'-TaTe₂ zeigt trotz einer großen strukturellen Änderung in die monokline Phase keine eindeutige Zeichen einer CDW durch die periodische Gitterverzerrung der Tieftemperaturphase.

Tiefensensitive Photoelektronenspektroskopie an 1T-TaSe₂

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Tiefenprofil des möglichen Mott-Oberflächenzustands erstellt, indem die Austrittstiefe der CDW- und Spin-Bahn-Aufspaltung der Ta 4*f*-Rumpfniveaus über ein Photonenenergiefenster von 80 – 6000 eV variiert wurde. Optimierungen der Auswerterroutinen ermöglichten eine zeiteffiziente Anpassung hochqualitativer Spektralanalysemodelle, durch die ausgewählte Ordnungsparameter der Volumen- und Oberflächenzustände extrahiert werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass der vermutete Mott-Oberflächenzustand vorwiegend in der ersten Atomlage und zusätzlich leicht modifiziert in der zweiten vorliegt und durch Wechselwirkung mit den tieferliegenden Lagen zunehmend die Elektron-Elektron-Wechselwirkung unterdrückt wird. Insbesondere die Metallizität und Amplitude des von S. Colonna [76] vermuteten Oberflächenplasmons haben sich als geeignete CDW-Parameter herausgestellt, durch die der Übergang aus der isolierenden Phase bei niedriger Photonenenergie in einen metallischen Zustand mit hoher spektraler Asymmetrie und hohen Photonenenergien gezeigt werden konnte. Der tiefenabhängige Metall-Isolator-Übergang erfolgt ab der zweiten Atomlage und einer kritischen Photonenenergie von $h\nu = 864 \pm 211$ eV bei einer inelastischen mittleren freien Weglänge von $\lambda_{\text{IMFP}} = (2, 14 \pm 0, 40) \cdot c$.

Elektronische Struktur entlang des Phasenübergangs von $1T'$ -TaTe₂

Monokline ÜMDCs sind gegenwärtig deutlich weniger intensiv mit den modernen Methoden der Oberflächenphysik untersucht worden. Der Vergleich mit hexagonalen Systemen (z.B. $1T$ -TaS₂ oder $1T$ -TaSe₂) zeigt, dass die monokline Kristallstruktur zu einer Vielzahl an Bändern und Rückfaltungen führt, was sowohl eine eindeutige Interpretation als auch eine theoretische Modellierung deutlich erschwert, und die ungestörte $1T$ -Phase häufig erst oberhalb von 500 K vorliegt und hochauflösende ARPES-Messungen ausschließt. Die eigens gezüchteten $1T'$ -TaTe₂-Kristalle zeigen im elektrischen Transport und in der Beugung langsamer Elektronen eindeutige Merkmale eines strukturellen Phasenübergangs aus einer periodischen 3×1 -Gitterverzerrung oberhalb von 170 K in eine 3×3 Struktur unterhalb von 170 K [97, 100, 223]. Ein zentraler Baustein der präsentierten Grundlagenstudie war die Charakterisierung der elektronischen Struktur des Valenzbandes und der Spin-Bahn-aufgespaltenen Ta $4f$ -Rumpfelektronen, da gegenwärtig keine Informationen zur Rückwirkung des Phasenübergangs auf die elektronischen Zustände vorhanden waren. Die spektrale Dekomposition anhand eines hochqualitativen JDOS-Modells der gemessenen Ta $4f$ -Rumpfelektronen zeigt, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung während des Phasenübergangs in die Tieftemperaturphase nur unwesentlich verändert wird, die Asymmetrie jedoch leicht abnimmt und zusätzliche Signaturen weiterer Tantal-Absorptionsplätze mit veränderten Bindungsenergien ausfindig gemacht werden konnten. Oft wird diese faszinierende spektrale Aufspaltung mit einer CDW-Phase in Verbindung gebracht, jedoch ist dies kein eindeutiger Beweis für diese. Topologisch komplex stellt sich die Fermifläche dar, die trotz der zweidimensionalen ÜMDC-Struktur auch eindimensionale Merkmale aufweist und im Vergleich zu $1T$ -ÜMDCs-Hochsymmetrierichtungen nicht leicht identifiziert werden können. Entlang der Hochsymmetrierichtung $\overline{\Gamma^0 Z^1}$ zeigt sich für alle verwendeten Photonenenergien eine energetische Lücke bei 300 meV Bindungsenergie in der Periodizität der Tieftemperatur-Brillouinzone, jedoch keine energetische Lücke im Bereich der Fermienergie. Diese Bandlücke konnte durch *in situ* Alkalibedampfung mit Kalium für die oberste Lage nachweislich unterdrückt werden, die tieferliegende unberührte Schicht zeigt jedoch noch schwache Signaturen in VUV-ARPES-Messungen. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ein grundlegender Baustein in den weitergehenden Experimenten sein wird und insbesondere zeitaufgelöste Studien der Dynamik der Fermiflächen auch für unterschiedliche Tellur-Dotierungen zur Variation der Elektron-Phonon-Kopplung ein entscheidender Schlüssel in der Untersuchung der potentiellen Ladungsdichtewelle sein werden [90, 224].

PISA - ein *in operando* Zugang zur Plasma-Festkörper-Grenzfläche

Die Möglichkeit, Bauteile oder Prozesse während des Betriebs zu untersuchen, ist ein spannendes Forschungsfeld, da es oft hohe Anforderungen an die experimentellen Umgebungen und die apparative Adaptierung der Diagnostiken stellt. Üblicherweise finden ARPES- oder NEXAFS-Experimente unter UHV-Bedingungen statt, was die Kontamination der Oberfläche durch Fremdatome verhindert und gleichbleibende experimentelle Bedingungen ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit PISA eine mobile Experimentierstation entworfen, aufgebaut und in Betrieb genommen, die einen spektroskopischen Zugang zur Plasma-Festkörper-Grenzfläche bietet, die

zwangsläufig nur während der Entladung vorliegt und daher stets als *in operando* betrachtet werden kann. Es konnte anhand der plasmainduzierten elektronischen Antwort eines amorphen Al_2O_3 -Films auf einer Au(111)-Oberfläche gezeigt werden, dass strukturelle und chemische Veränderungen der Oberfläche mit einer Tiefeninformation von wenigen Nanometern durch die Messung der NEXAFS-Reflektivität unter streifendem Einfall ($\vartheta \leq 1^\circ$) erreicht wird. Der Nachweis von implantierten Plasmateilchen gelang nur unter *in situ* Bedingungen bzw. unter differentieller Plasmaeinwirkung. Die zweite Komponente der Grenzfläche, das Plasma mit seiner für die Oberflächenwechselwirkung so wichtigen Plasma-Randschicht, in der die Ionen beschleunigt werden, gestaltete sich als der herausforderndste und zu gleich technisch aufwendigste Teil. In Zusammenarbeit mit Jens Buck konnte ein ReToF-Spektrometer entwickelt werden, das N-Augerelektronen aus dem Bereich der Plasma-Randschicht während einer Plasma-Entladung und geringer Entladungsleistungen nachweisen konnte. Als zusätzliche nichtinvasive Untersuchungsmethode bietet es den Vorteil hoher räumlicher Orts- und Energieauflösung sowie einer intrinsischen Möglichkeit der zusätzlichen Rasterung des Entladungszyklus, das zeitlich nur durch die Pulslänge der Synchrotronstrahlung begrenzt wird. Dies ist ein wichtiger Schritt in der zukünftigen Adaptierung des Messkonzepts, sowie der gleichzeitigen Erfassung der gesamten Plasma-Festkörper-Grenzfläche mit chemischen, strukturellen und elektronisch sensitiven Analysemethoden wie TRY-NEXAFS und Photoelektronenspektroskopie mittels ReToF.

8 Ausblick

Die in dieser Arbeit präsentierten Studien zeigen die aktuelle Bandbreite der modernen Oberflächen- und Festkörperphysik, deren *in operando* Ansatz zunehmend die Implementierung in tatsächliche Mess- und Bauteilumgebungen umfasst. Hierbei ergeben sich stets die wiederkehrenden Herausforderungen der Übertragbarkeit aktueller Synthese- und Präparationsschritte hin zu produktionsähnlichen Schritten, die am Beispiel der Exfolierung einzelner Atomlagen von ÜMDCs mehrere Tage bis Wochen in Anspruch nehmen können.

Mit der Erweiterung der ASPHERE-Experimentierstation um eine hocheffiziente Molekularstrahlepitaxie (MBE) können in Zukunft genau solche Herausforderungen bearbeitet werden. Welche Trägermaterialien sind notwendig, damit der beobachtete Mott-Oberflächenzustand in $1T$ -TaSe₂ noch erhalten bleibt? Wie hoch darf die Defektdichte sein? Kann die Kombination zweier zueinander verdrehter ÜMDCs-Lagen zusätzliche Zustände hervorrufen? Insbesondere kann die MBE-Station zur Erzeugung Tellur-basierter Verbindungen genutzt werden. Die Herstellung eines mehrlagigen TaTe₂-Kristalls konnte bisher noch nicht gezeigt werden, wirft jedoch die spannende Fragestellung auf, ob nicht durch äußere Parameter eine induzierte Gitterverzerrung (geeignete Wahl von Trägermaterialien oder entkoppelten ÜMDC-Lagen) die $1T$ -Phase ermöglicht. Hierfür notwendige spektromikroskopische Untersuchungsmethoden wurden durch Mikrofokussierung und Rasterung der Probenoberfläche mit hoher Reproduzierbarkeit bereits etabliert und bilden daher den idealen Startpunkt für diese zukünftigen Fragestellungen.

Darüber hinaus wird die methodische Weiterentwicklung der PISA-Experimentierstation, hin zu einer flexiblen Experimentierplattform für unterschiedliche Entladungsgeometrien und Entladungsarten (z.B. induktive Entladungen) eine deutliche Steigerung der Sensitivität verlangen. Zentraler Punkt wird die Etablierung eines parallelen Messbetriebs aus der Photoelektronenspektroskopie der Plasmaschicht und der Röntgenabsorption/Röntgenfluoreszenz der Festkörperoberfläche werden. In diesem Zusammenhang wird insbesondere eine gepulste und hochenergetische Laborlichtquelle sowie eine gepulste Elektronenquelle notwendig sein, um die Diagnostik soweit zu etablieren, dass die Probensysteme in den Vordergrund der Untersuchungen gelangen können und die Diagnostik in den operativen Betrieb übergehen kann.

Publikationen

Auf Basis dieser Dissertation wurden folgende Publikationen vorbereitet:

- [i] F. Diekmann, S. Rohlf, M. Kalläne, J. Buck, K. Roßnagel und S. Mahatha: *Electronic structure across the structural phase transition in 1T'-TaTe₂*. In Vorbereitung.
Eigenanteil: Vorbereitung, Durchführung und Datenanalyse aller Messungen; maßgeblich an der Erstellung des Manuskriptes beteiligt.
- [ii] F. Diekmann, S. Rohlf, V. Bellini, M. Kalläne, J. Buck K. Roßnagel und S. Mahatha: *Valence band characters of monoclinic TaTe₂ and the effect of electron doping in its (3 × 3) phase*. In Vorbereitung.
Eigenanteil: Vorbereitung und Datenanalyse aller Messungen; maßgeblich an der Erstellung des Manuskriptes beteiligt.
- [iii] F. Diekmann, S. Mahatha, C. Sohr, E. Kröger, K. Hanff, A. Hanff, L.-P. Oloff und K. Roßnagel: *Single layer Mott transition in the strongly correlated material 1T-TaSe₂*. In Vorbereitung.
Eigenanteil: Vorbereitung, Durchführung und Datenanalyse des Großteils der Messungen; maßgeblich an der Erstellung des Manuskriptes beteiligt.

Neben den in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnissen wurde kooperativ an folgenden Publikationen mitgewirkt, die nicht Teil der Dissertation sind:

- [iv] F. Chahshouri, M. Taleb, F. K. Diekmann, K. Rosnagel und N. Talebi: *Interaction of excitons with Cherenkov radiation in WSe₂ beyond the non-recoil approximation*, J. Phys. D: Appl. Phys. **55**, 145101 (2022).
- [v] M. Taleb, F. Davoodi, F. Diekmann, K. Rosnagel und N. Talebi: *Charting the Exciton-Polariton Landscape of WSe₂ Thin Flakes by Cathodoluminescence Spectroscopy*, Adv. Photonics Res. 2021, **2100124** (2022).

- [vi] D. Curcio, S. Pakdel, K. Volckaert, J. A. Miwa, S. Ulstrup, N. Lanatà, M. Bianchi, D. Kutnyakhov, F. Pressacco, G. Brenner, S. Dziarzhytski, H. Redlin, S. Y. Agustsson, K. Medjanik, D. Vasilyev, H.-J. Elmers, G. Schönhense, C. Tusche, Y.-J. Chen, F. Speck, T. Seyller, K. Bühlmann, R. Gort, F. Diekmann, K. Rossnagel, Y. Acremann, J. Demsar, W. Wurth, D. Lizzit, L. Bignardi, P. Lacovig, S. Lizzit, C. E. Sanders und P. Hofmann: *Ultrafast electronic linewidth broadening in the C 1s core level of graphene*, Phys. Rev. B **104**, L161104 (2021).
- [vii] M. Ünzelmann, H. Bentmann, T. Figgemeier, P. Eck, J. N. Neu, B. Geldiyev, F. Diekmann, S. Rohlf, J. Buck, M. Hoesch, M. Kalläne, K. Rossnagel, R. Thomale, T. Siegrist, G. Sangiovanni, D. Di Sante und F. Reinert: *Momentum-space signatures of Berry flux monopoles in the Weyl semimetal TaAs*, Nat. Commun. **12**, 3650 (2021).
- [viii] S. Rohlf, J. Grunwald, M. Kalläne, J. Kähler, F. Diekmann, S. Ossinger, B. Flöser, F. Tucek, K. Rossnagel und M. Gruber: *Probing the Spin State of Spin-Crossover Complexes on Surfaces with Vacuum Ultraviolet Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C **125**, 14105 (2021).
- [ix] T. K. Dalui, P. K. Ghose, S. Majumdar, S. K. Mahatha, F. Diekmann, K. Rossnagel, R. Tomar, S. Chakraverty, A. Berlie, and S. Giri: *Magnetic order and surface state gap in $(\text{Sb}_{0.95}\text{Cr}_{0.05})_2\text{Te}_3$* , Phys. Rev. B **103**, 064428 (2021).
- [x] M. Horio, K. P. Kramer, Q. Wang, A. Zaidan, K. v. Arx, D. Sutter, C.E. Matt, Y. Sassa, N.C. Plumb, M. Shi, A. Hanff, S. K. Mahatha, H. Bentmann, F. Reinert, S. Rohlf, F. K. Diekmann, J. Buck, M. Kalläne, K. Rossnagel, E. Rienks, V. Granata, R. Fittipaldi, A. Vecchione, T. Ohgi, T. Kawamata, T. Adachi, Y. Koike, A. Fujimori, M. Hoesch und J. Chang: *Oxide Fermi liquid universality revealed by electron spectroscopy*, Phys. Rev. B **102**, 245153 (2020).
- [xi] T. R. F. Peixoto, H. Bentmann, P. Rüßmann, A. Tcakaev, M. Winnerlein, S. Schreyeck, S. Schatz, R. Crespo Vidal, F. Stier, V. Zabolotnyy, R. J. Green, C. H. Min, C. I. Fornari, H. Maaß, H. B. Vasili, P. Gargiani, M. Valvidares, A. Barla, J. Buck, M. Hoesch, F. Diekmann, S. Rohlf, M. Kalläne, K. Rossnagel, C. Gould, K. Brunner, S. Blügel, V. Hinkov, L. W. Molenkamp und F. Reinert: *Non-local effect of impurity states on the exchange coupling mechanism in magnetic topological insulators*, npj Quantum Mater. **5**, 87 (2020).
- [xii] D. Kutnyakhov, R. P. Xian, M. Dendzik, M. Heber, F. Pressacco, S. Y. Agustsson, L. Wenthaus, H. Meyer, S. Gieschen, G. Mercurio, A. Benz, K. Bühlman, S. Däster, R. Gort, D. Curcio, K. Volckaert, M. Bianchi, Ch. Sanders, J. A. Miwa, S. Ulstrup, A. Oelsner, C. Tusche, Y.-J. Chen, D. Vasilyev, K. Medjanik, G. Brenner, S. Dziarzhytski, H. Redlin, B. Manschwetus, S. Dong, J. Hauer, L. Rettig, F. Diekmann, K. Rossnagel, J. Demsar, H.-J. Elmers, P. Hofmann, R. Ernstorfer, G. Schönhense, Y. Acremann und W. Wurth: *Time- and momentum-resolved photoemission studies using time-of-flight momentum microscopy at a free-electron laser*, Rev. Sci. Instr. **91**, 013109 (2020).

- [xiii] A. Köbke, F. Gutzeit, F. Röhricht, A. Schlimm, J. Grunwald, F. Tuczek, M. Studniarek, D. Longo, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, S. Rohlf, S. Johannsen, F. Diekmann, K. Rossnagel, A. Weismann, T. Jasper-Toennies, C. Näther, R. Herges, R. Berndt, and M. Gruber: *Reversible coordination-induced spin-state switching in complexes on metal surfaces*, Nat. Nanotechnol. **15**, 18 (2020).
- [xiv] R. C. Vidal, H. Bentmann, T. R. F. Peixoto, A. Zeugner, S. Moser, C.-H. Min, S. Schatz, K. Kißner, M. Ünzelmann, C. I. Fornari, H. B. Vasili, M. Valvidares, K. Sakamoto, D. Mondal, J. Fujii, I. Vobornik, S. Jung, C. Cacho, T. K. Kim, R. J. Koch, C. Jozwiak, A. Bostwick, J. D. Denlinger, E. Rotenberg, J. Buck, M. Hoesch, F. Diekmann, S. Rohlf, M. Kalläne, K. Rossnagel, M. M. Otrokov, E. V. Chulkov, M. Ruck A. Isaeva, and F. Reinert: *Surface states and Rashba-type spin polarization in antiferromagnetic $MnBi_2Te_4(0001)$* , Phys. Rev. B **100**, 121104(R) (2019).
- [xv] S. Rohlf, J. Grunwald, T. Jasper-Toennies, S. Johannsen, F. Diekmann, M. Studniarek, R. Berndt, F. Tuczek, K. Rossnagel und M. Gruber: *Influence of Substrate Electronic Properties on the Integrity and Functionality of an Adsorbed Fe(II) Spin-Crossover Compound*, J. Phys. Chem. C **129**, 17774 (2019).
- [xvi] M. Ligges, I. Avigo, D. Golez, H.U.R. Strand, Y. Beyazit, K. Hanff, F. Diekmann, L. Stojchevska, M. Kalläne, P. Zhou, K. Rossnagel, M. Eckstein, P. Werner und U. Bovensiepen: *Ultrafast Doublon Dynamics in Photoexcited $1T-TaS_2$* , Phys. Rev. Lett. **120**, 166401 (2018).

Präsentationen

Vorträge

- [a] F. Diekmann, S. Rohlf, F. Georg, M. Klette, L. Bauer, M. Kalläne, T. Trottenberg und K. Roßnagel: *Soft X-ray spectroscopy of the plasma interface. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (2018).*
- [b] F. Diekmann, C. Sohr, K. Hanff, L.-P. Oloff, A. Quer, M. Kalläne und K. Roßnagel: *Surface-confined Mott transition in the strongly correlated compound 1T-TaSe₂. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden (2017).*
- [c] F. Diekmann, L.-P. Oloff, K. Hanff, M. Bauer und K. Roßnagel: *Femtosecond time-resolved photoemission of the photo-induced valence transition in YbInCu₄. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg (2016).*

Posterpräsentationen

- [a] F. Diekmann, J. Buck, N. Benthien, M. Kalläne, S. Rohlf, F. Trinter, M. Klette, T. Trottenberg und K. Roßnagel: *In operando soft X-ray spectroscopy of the plasma-solid interface with PISA. International Intelligent Materials, Kiel, 2022*
Auszeichnung: KiNSIS Poster Prize 2022
- [b] F. Diekmann, J. Buck, N. Benthien, M. Kalläne, S. Rohlf, F. Trinter, M. Klette, T. Trottenberg und K. Roßnagel: *In operando soft X-ray spectroscopy of the plasma-solid interface with PISA. DESY Photon Science Users Meeting, Hamburg, 2020*
- [c] F. Diekmann, N. Benthien, S. Rohlf, F. Georg, M. Klette, L. Bauer, M. Kalläne, T. Trottenberg und K. Roßnagel: *Soft X-ray spectroscopy of the plasma interface. DESY Photon Science Users Meeting, Hamburg, 2018*
- [d] F. Diekmann, C. Sohr, K. Hanff, L.-P. Oloff, A. Quer, M. Kalläne und K. Roßnagel: *Surface-confined Mott transition in the strongly correlated compound 1T-TaSe₂. DESY Photon Science Users Meeting, Hamburg, 2017*

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hussin, N. Soin, S. F. Wan Muhamad Hatta, F. A. Md Rezali und Y. Abdul Wahab: *Recent Progress in the Diversity of Inkjet-Printed Flexible Sensor Structures in Biomedical Engineering Applications*. J. Electrochem. Soc. **168**, 077508 (2021).
- [2] Y. Liu, X. Duan, Y. Huang und X. Duan: *Two-Dimensional Transistors beyond Graphene and TMDCs*. Chem. Soc. Rev. **47**, 6388–6409 (2018).
- [3] M. Awais, M. U. Khan, A. Hassan, J. Bae und T. E. Chattha: *Printable Highly Stable and Superfast Humidity Sensor Based on Two Dimensional Molybdenum Diselenide*. Sci. Rep. **10**, 5509 (2020).
- [4] X. Liu und M. C. Hersam: *2D Materials for Quantum Information Science*. Nat. Rev. Mater. **4**, 669–684 (2019).
- [5] K. S. Novoselov: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science **306**, 666–669 (2004).
- [6] A. K. Geim und K. S. Novoselov: *The Rise of Graphene*. Nat. Mater. **6**, 183–191 (2007).
- [7] S. H. Choi, S. J. Yun, Y. S. Won, C. S. Oh, S. M. Kim, K. K. Kim und Y. H. Lee: *Large-Scale Synthesis of Graphene and Other 2D Materials towards Industrialization*. Nat. Commun. **13**, 1484 (2022).
- [8] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida und J. Zaanen: *From Quantum Matter to High-Temperature Superconductivity in Copper Oxides*. Nature **518**, 179–186 (2015).
- [9] M. Z. Hasan und C. L. Kane: *Colloquium: Topological Insulators*. Rev. Mod. Phys. **82**, 3045–3067 (2010).
- [10] K. Rossnagel: *On the Electronic Structure of Layered Transition-Metal Compounds* (2009).
- [11] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho und A. H. Castro Neto: *2D Materials and van Der Waals Heterostructures*. Science **353**, 9439 (2016).
- [12] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, H. Berger, S. Biermann, P. S. Cornaglia, A. Georges und M. Wolf: *Time Evolution of the Electronic Structure of 1T-TaS₂ through the Insulator-Metal Transition*. Phys. Rev. Lett. **97**, 067402 (2006).
- [13] S. Hellmann, T. Rohwer, M. Källäne, K. Hanff, C. Sohrt, A. Stange, A. Carr, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, L. Kipp, M. Bauer und K. Rossnagel: *Time-Domain Classification of Charge-Density-Wave Insulators*. Nat. Commun. **3**, 1069 (2012).

- [14] J. W. McIver, B. Schulte, F.-U. Stein, T. Matsuyama, G. Jotzu, G. Meier und A. Cavalleri: *Light-Induced Anomalous Hall Effect in Graphene*. *Nat. Phys.* **16**, 38–41 (2020).
- [15] J. Huo, Y. Xiao, T. Sun, G. Zou, D. Shen, B. Feng, L. Lin, W. Wang, G. Zhao und L. Liu: *Femtosecond Laser Irradiation-Mediated MoS₂ –Metal Contact Engineering for High-Performance Field-Effect Transistors and Photodetectors*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 54246–54257 (2021).
- [16] R. Bertoni, M. Lorenc, J. Laisney, A. Tissot, A. Moréac, S. F. Matar, M.-L. Boillot und E. Collet: *Femtosecond Spin-State Photo-Switching Dynamics in an Fe(III) Spin Crossover Solid Accompanied by Coherent Structural Vibrations*. *J. Mater. Chem. C* **3**, 7792–7801 (2015).
- [17] S. Rohlf, J. Grunwald, T. Jasper-Toennies, S. Johannsen, F. Diekmann, M. Studniarek, R. Berndt, F. Tucek, K. Rosnagel und M. Gruber: *Influence of Substrate Electronic Properties on the Integrity and Functionality of an Adsorbed Fe(II) Spin-Crossover Compound*. *J. Phys. Chem. C* **123**, 17774–17780 (2019).
- [18] S. Rohlf, J. Grunwald, M. Kalläne, J. Kähler, F. Diekmann, S. Ossinger, B. Flöser, F. Tucek, K. Rosnagel und M. Gruber: *Probing the Spin State of Spin-Crossover Complexes on Surfaces with Vacuum Ultraviolet Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*. *J. Phys. Chem. C* **125**, 14105–14116 (2021).
- [19] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti und A. Kis: *Single-Layer MoS₂ Transistors*. *Nat. Nanotech.* **6**, 147–150 (2011).
- [20] Z. Zhang, S. Wang, C. Liu, R. Xie, W. Hu und P. Zhou: *All-in-One Two-Dimensional Retinomorph Hardware Device for Motion Detection and Recognition*. *Nat. Nanotechnol.* **17**, 27–32 (2022).
- [21] J. R. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin, R. Januszewicz, A. R. Johnson, D. Kelly, K. Chen, R. Pinschmidt, J. P. Rolland, A. Ermoshkin, E. T. Samulski und J. M. DeSimone: *Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects*. *Science* **347**, 1349–1352 (2015).
- [22] E. Piatti, A. Arbab, F. Galanti, T. Carey, L. Anzi, D. Spurling, A. Roy, A. Zhussupbekova, K. A. Patel, J. M. Kim, D. Daghero, R. Sordan, V. Nicolosi, R. S. Gonnelli und F. Torrisi: *Charge Transport Mechanisms in Inkjet-Printed Thin-Film Transistors Based on Two-Dimensional Materials*. *Nat. Electron.* **4**, 893–905 (2021).
- [23] D. T. Simon, E. O. Gabrielsson, K. Tybrandt und M. Berggren: *Organic Bioelectronics: Bridging the Signaling Gap between Biology and Technology*. *Chem. Rev.* **116**, 13009–13041 (2016).
- [24] D. Krasnozhan, D. Lembke, C. Nyffeler, Y. Leblebici und A. Kis: *MoS₂ Transistors Operating at Gigahertz Frequencies*. *Nano Lett.* **14**, 5905–5911 (2014).
- [25] S. Chung, K. Cho und T. Lee: *Recent Progress in Inkjet-Printed Thin-Film Transistors*. *Adv. Sci.* **6**, 1801445 (2019).

- [26] T.-Y. Kim, J. Ha, K. Cho, J. Pak, J. Seo, J. Park, J.-K. Kim, S. Chung, Y. Hong und T. Lee: *Transparent Large-Area MoS₂ Phototransistors with Inkjet-Printed Components on Flexible Platforms*. ACS Nano **11**, 10273–10280 (2017).
- [27] S. Ma, T. Wu, X. Chen, Y. Wang, H. Tang, Y. Yao, Y. Wang, Z. Zhu, J. Deng, J. Wan, Y. Lu, Z. Sun, Z. Xu, A. Riaud, C. Wu, D. W. Zhang, Y. Chai, P. Zhou, J. Ren und W. Bao: *An Artificial Neural Network Chip Based on Two-Dimensional Semiconductor*. Science Bulletin **67**, 270–277 (2022).
- [28] L. Wang, Y. Yi, Y. Zhao, R. Zhang, J. Zhang und H. Guo: *NH₃ Decomposition for H₂ Generation: Effects of Cheap Metals and Supports on Plasma–Catalyst Synergy*. ACS Catal. **5**, 4167–4174 (2015).
- [29] B. Patil, N. Cherkasov, J. Lang, A. Ibhaddon, V. Hessel und Q. Wang: *Low Temperature Plasma-Catalytic NO_x Synthesis in a Packed DBD Reactor: Effect of Support Materials and Supported Active Metal Oxides*. Appl. Catal. B: Env. **194**, 123–133 (2016).
- [30] L. Ma, Y. Li, Y. Xu, J. Sun, J. Liu, T. Wu, X. Ding und Y. Niu: *Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides for Electrocatalytic Nitrogen Fixation to Ammonia: Advances, Challenges and Perspectives. A Mini Review*. Electrochem. commun. **125**, 107002 (2021).
- [31] B. Huang, F. Tian, Y. Shen, M. Zheng, Y. Zhao, J. Wu, Y. Liu, S. J. Pennycook und J. T. L. Thong: *Selective Engineering of Chalcogen Defects in MoS₂ by Low-Energy Helium Plasma*. ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, 24404–24411 (2019).
- [32] H. Nan, R. Zhou, X. Gu, S. Xiao und K. K. Ostrikov: *Recent Advances in Plasma Modification of 2D Transition Metal Dichalcogenides*. Nanoscale **11**, 19202–19213 (2019).
- [33] H. Nan, S. Guo, S. Cai, Z. Chen, A. Zafar, X. Zhang, X. Gu, S. Xiao und Z. Ni: *Producing Air-Stable InSe Nanosheet through Mild Oxygen Plasma Treatment*. Semicond. Sci. Technol. **33**, 074002 (2018).
- [34] J. Zhou, C. Zhang, L. Shi, X. Chen, T. S. Kim, M. Gyeon, J. Chen, J. Wang, L. Yu, X. Wang, K. Kang, E. Orgiu, P. Samorì, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Tsukagoshi, P. Wang, Y. Shi und S. Li: *Non-Invasive Digital Etching of van Der Waals Semiconductors*. Nat Commun **13**, 1844 (2022).
- [35] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev und A. Kis: *2D Transition Metal Dichalcogenides*. Nature Reviews Materials **2**, 17033 (2017).
- [36] K. F. Mak und J. Shan: *Photonics and Optoelectronics of 2D Semiconductor Transition Metal Dichalcogenides*. Nat. Photonics **10**, 216–226 (2016).
- [37] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh und H. Zhang: *The Chemistry of Two-Dimensional Layered Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets*. Nat. Chem. **5**, 263–275 (2013).
- [38] R. G. Dickinson und Linus Pauling: *The Crystal Structure of Molybdenite*. J. Am. Chem. Soc. **45**, 1466–1471 (1923).

- [39] J. A. Wilson und A. D. Yoffe: *The Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of the Observed Optical, Electrical and Structural Properties*. Adv. Phys. **18**, 193–335 (1969).
- [40] A. N. Berger, E. Andrade, A. Kerelsky, D. Edelberg, J. Li, Z. Wang, L. Zhang, J. Kim, N. Zaki, J. Avila, C. Chen, M. C. Asensio, S.-W. Cheong, B. A. Bernevig und A. N. Pasupathy: *Temperature-Driven Topological Transition in 1T'-MoTe₂*. npj Quantum Materials **3**, 2–8 (2018).
- [41] A. Koma und K. Yoshimura: *Ultrasharp Interfaces Grown with Van Der Waals Epitaxy*. Surface Science **174**, 556–560 (1986).
- [42] F. S. Ohuchi, B. A. Parkinson, K. Ueno und A. Koma: *Van Der Waals Epitaxial Growth and Characterization of MoSe₂ Thin Films on SnS₂*. Journal of Applied Physics **68**, 2168–2175 (1990).
- [43] F. Ohuchi, T. Shimada, B. Parkinson, K. Ueno und A. Koma: *Growth of MoSe₂ Thin Films with Van Der Waals Epitaxy*. Journal of Crystal Growth **111**, 1033–1037 (1991).
- [44] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu und J. M. Tour: *Growth of Graphene from Solid Carbon Sources*. Nature **468**, 549–552 (2010).
- [45] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li und T.-W. Lin: *Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition*. Adv. Mater. **24**, 2320–2325 (2012).
- [46] J.-W. Chung, Z. Dai und F. Ohuchi: *WS₂ Thin Films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition*. Journal of Crystal Growth **186**, 137–150 (1998).
- [47] R. Nitsche: *Crystal Growth by Chemical Transport Reactions—I Binary, Ternary, and Mixed-Crystal Chalcogenides*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **21**, 199–205 (1961).
- [48] R. M. A. Lieth: *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures*. Springer Netherlands, Dordrecht (1977).
- [49] L. F. Mattheiss: *Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds*. Phys. Rev. B **8**, 3719–3740 (1973).
- [50] T. Sörgel, J. Nuss, U. Wedig, R. K. Kremer und M. Jansen: *A New Low Temperature Modification of TaTe₂ - Comparison to the Room Temperature and the Hypothetical 1T-TaTe₂ Modification*. Materials Research Bulletin **41**, 987–1000 (2006).
- [51] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo und S. Mahajan: *Charge-Density Waves and Superlattices in the Metallic Layered Transition Metal Dichalcogenides*. Adv. Phys. **24**, 117 (1975).
- [52] R. Huisman, R. de Jonge, C. Haas und F. Jellinek: *Trigonal-Prismatic Coordination in Solid Compounds of Transition Metals*. J. Solid State Chem. **3**, 56–66 (1971).
- [53] J. H. de Boer und E. J. W. Verwey: *Semi-Conductors with Partially and with Completely Filled 3d-Lattice Bands*. Proc. Phys. Soc. **49**, 59–71 (1937).

- [54] N. F. Mott und R. Peierls: *Discussion of the Paper by de Boer and Verwey*. Proc. Phys. Soc. **49**, 72–73 (1937).
- [55] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman und T. M. Rice: *Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3* . Phys. Rev. B **7**, 1920–1931 (1973).
- [56] N. F. Mott: *The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals*. Proc. Phys. Soc. A **62**, 416–422 (1949).
- [57] J. Hubbard und B. H. Flowers: *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*. Proc. Math. Phys. Eng. Sci. **276**, 238–257 (1963).
- [58] J. Hubbard und B. H. Flowers: *Electron Correlations in Narrow Energy Bands III. An Improved Solution*. Proc. Math. Phys. Eng. Sci. **281**, 401–419 (1964).
- [59] J. Hubbard und B. H. Flowers: *Electron Correlations in Narrow Energy Bands II. The Degenerate Band Case*. Proc. Math. Phys. Eng. Sci. **277**, 237–259 (1964).
- [60] G. F. Koster und J. C. Slater: *Wave Functions for Impurity Levels*. Phys. Rev. **95**, 1167–1176 (1954).
- [61] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura: *Metal-Insulator Transitions*. Rev. Mod. Phys. **70**, 225 (1998).
- [62] R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford University Press (1955).
- [63] H. Fröhlich: *Electrons in Lattice Fields*. Advances in Physics **3**, 325–361 (1954).
- [64] S. J. Denholme, A. Yukawa, K. Tsumura, M. Nagao, R. Tamura, S. Watauchi, I. Tanaka, H. Takayanagi und N. Miyakawa: *Coexistence of Superconductivity and Charge-Density Wave in the Quasi-One-Dimensional Material $HfTe_3$* . Sci. Rep. **7**, 45217 (2017).
- [65] P. Monçeau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut und J. Rouxel: *Electric Field Breakdown of Charge-Density-Wave-Induced Anomalies in $NbSe_3$* . Phys. Rev. Lett. **37**, 602–606 (1976).
- [66] C. Sohrt, A. Stange, M. Bauer und K. Rossnagel: *How Fast Can a Peierls–Mott Insulator Be Melted?* Faraday Discuss. **171**, 243–257 (2014).
- [67] M. Ligges, I. Avigo, D. Golež, H. U. R. Strand, Y. Beyazit, K. Hanff, F. Diekmann, L. Stojchevska, M. Kalläne, P. Zhou, K. Rossnagel, M. Eckstein, P. Werner und U. Bovensiepen: *Ultrafast Doublon Dynamics in Photoexcited $1T-TaS_2$* . Phys. Rev. Lett. **120**, 166401 (2018).
- [68] I. Vaskivskiy, I. A. Mihailovic, S. Brazovskii, J. Gospodaric, T. Mertelj, D. Svetin, P. Sutar und D. Mihailovic: *Fast Electronic Resistance Switching Involving Hidden Charge Density Wave States*. Nat. Commun. **7**, 11442 (2016).
- [69] L. Stojchevska, I. Vaskivskiy, T. Mertelj, P. Kusar, D. Svetin, S. Brazovskii und D. Mihailovic: *Ultrafast Switching to a Stable Hidden Quantum State in an Electronic Crystal*. Science **344**, 177–180 (2014).

- [70] F. J. Di Salvo, R. G. Maines, J. V. Waszczak und R. E. Schwall: *Preparation and Properties of 1T-TaSe₂*. Solid State Commun. **14**, 497 (1974).
- [71] S. Sharma, L. Nordström und B. Johansson: *Stabilization of Charge-Density Waves in 1T-TaX₂ (X = S, Se, Te): First-principles Total Energy Calculations*. Phys. Rev. B **66**, 195101 (2002).
- [72] R. Brouwer und F. Jellinek: *The Low-Temperature Superstructures of 1T-TaSe₂ and 2H-TaSe₂*. Physica B+C **99**, 51–55 (1980).
- [73] R. Ang, Y. Miyata, E. Ieki, K. Nakayama, T. Sato, Y. Liu, W. J. Lu, Y. P. Sun und T. Takahashi: *Superconductivity and Bandwidth-Controlled Mott Metal-Insulator Transition in 1T-TaS_{2-x}Se_x*. Phys. Rev. B **88**, 115145 (2013).
- [74] S. Qiao, X. Li, N. Wang, W. Ruan, C. Ye, P. Cai, Z. Hao, H. Yao, X. Chen, J. Wu, Y. Wang und Z. Liu: *Mottness Collapse in 1T-TaS_{2-x}Se_x Transition-Metal Dichalcogenide: An Interplay between Localized and Itinerant Orbitals*. Phys. Rev. X **7**, 041054 (2017).
- [75] L. Perfetti, A. Georges, S. Florens, S. Biermann, S. Mitrovic, H. Berger, Y. Tomm, H. Höchst und M. Grioni: *Spectroscopic Signatures of a Bandwidth-Controlled Mott Transition at the Surface of 1T-TaSe₂*. Phys. Rev. Lett. **90**, 166401 (2003).
- [76] S. Colonna, F. Ronci, A. Cricenti, L. Perfetti, H. Berger und M. Grioni: *Mott Phase at the Surface of 1T-TaSe₂ Observed by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **94**, 036405 (2005).
- [77] S. Sun, L. Wei, Z. Li, G. Cao, Y. Liu, W. J. Lu, Y. P. Sun, H. Tian, H. Yang und J. Li: *Direct Observation of an Optically Induced Charge Density Wave Transition in 1T-TaSe₂*. Phys. Rev. B **92**, 224303 (2015).
- [78] X. Shi, W. You, Y. Zhang, Z. Tao, P. M. Oppeneer, X. Wu, R. Thomale, K. Rossnagel, M. Bauer, H. Kapteyn und M. Murnane: *Ultrafast Electron Calorimetry Uncovers a New Long-Lived Metastable State in 1T-TaSe₂ Mediated by Mode-Selective Electron-Phonon Coupling*. Sci. Adv. **5**, 4449 (2019).
- [79] M. Eibschutz: *Sign and Amplitude of Commensurate Charge-Density Waves in 1T-TaSe₂*. Phys. Rev. B **45**, 10914–10917 (1992).
- [80] H. P. Hughes und J. A. Scarfe: *Site Specific Photohole Screening in a Charge Density Wave*. Phys. Rev. Lett. **74**, 3069–3072 (1995).
- [81] H. P. Hughes und J. A. Scarfe: *Lineshapes in Core-Level Photoemission from Metals: I. Theory and Computational Analysis*. J. Phys. Condens. Matter **8**, 1421–1438 (1996).
- [82] H. P. Hughes und H. Starnberg: *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Structures* (2001).
- [83] C. Sohr: *Oberflächen-Phasenübergänge in den Ladungsdichtewelle-Systemen 1T-TaSe₂ und 1T-TiSe₂*. Doktorarbeit (2015).

- [84] B. E. Brown: *The Crystal Structures of NbTe₂ and TaTe₂*. Acta Crystallogr. **20**, 264–267 (1966).
- [85] F. R. Gamble, F. J. Di Salvo, R. A. Klemm und T. H. Geballe: *Superconductivity in Layered Structure Organometallic Crystals*. Science **168**, 568–570 (1970).
- [86] M. H. Whangbo und E. Canadell: *Analogies between the Concepts of Molecular Chemistry and Solid-State Physics Concerning Structural Instabilities. Electronic Origin of the Structural Modulations in Layered Transition Metal Dichalcogenides*. J. Am. Chem. Soc. **114**, 9587–9600 (1992).
- [87] E. Canadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel und M.-H. Whangbo: *Importance of Short Interlayer Te-Te Contacts for the Structural Distortions and Physical Properties of CdI₂-type Layered Transition-Metal Ditellurides*. J Solid State Chem **99**, 189–199 (1992).
- [88] L.-L. Wei, S.-S. Sun, K. Sun, Y. Liu, D.-F. Shao, W.-J. Lu, Y.-P. Sun, H.-F. Tian und H.-X. Yang: *Charge Density Wave States and Structural Transition in Layered Chalcogenide TaSe_{2-x}Te_x*. Chinese Phys. Lett. **34**, 086101–5 (2017).
- [89] J. Li, X. Yang, Y. Liu, B. Huang, R. Wu, Z. Zhang, B. Zhao, H. Ma, W. Dang, Z. Wei, K. Wang, Z. Lin, X. Yan, M. Sun, B. Li, X. Pan, J. Luo, G. Zhang, Y. Liu, Y. Huang, X. Duan und X. Duan: *General Synthesis of Two-Dimensional van Der Waals Heterostructure Arrays*. Nature (2020).
- [90] K. M. Siddiqui, D. B. Durham, F. Cropp, C. Ophus, S. Rajpurohit, Y. Zhu, J. D. Carlström, C. Stavrakas, Z. Mao, A. Raja, P. Musumeci, L. Z. Tan, A. M. Minor, D. Filippetto und R. A. Kaindl: *Ultrafast Optical Melting of Trimer Superstructure in Layered 1T'-TaTe₂*. Commun Phys **4**, 1–7 (2021).
- [91] H. Luo, W. Xie, J. Tao, H. Inoue, A. Gyenis, J. W. Krizan, A. Yazdani, Y. Zhu und R. J. Cava: *Polytypism, Polymorphism, and Superconductivity in TaSe_{2-x}Te_x*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **112**, E1174–E1180 (2015).
- [92] F. Lemoigno, M.-L. Doublet und S. Remy: *Why Has 1T-TaTe₂ Not yet Been Synthesized? A DFT Contribution*. Synth Met **103**, 2679–2682 (1999).
- [93] A. Vernes, H. Ebert, W. Bensch, W. Heid und C. Näther: *Crystal Structure, Electrical Properties and Electronic Band Structure of Tantalum Ditelluride*. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 761–774 (1998).
- [94] M. Yoshida, Y. Zhang, J. Ye, R. Suzuki, Y. Imai, S. Kimura, A. Fujiwara und Y. Iwasa: *Controlling Charge-Density-Wave States in Nano-Thick Crystals of 1T-TaS₂*. Sci. Rep. **4**, 7302 (2015).
- [95] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan und J. Lou: *Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on a SiO₂ Substrate*. Small **8**, 966–971 (2012).
- [96] J. Hwang, Y. Jin, C. Zhang, T. Zhu, K. Kim, Y. Zhong, J.-E. Lee, Z. Shen, Y. Chen, W. Ruan, H. Ryu, C. Hwang, J. Lee, M. F. Crommie, S.-K. Mo und Z.-X. Shen:

- A Novel Superstructure in Epitaxially Grown 1T'-TaTe₂*. *Advanced Materials* Seite 2204579 (2022).
- [97] T. Sörgel: *Interkalationsverbindungen von Übergangsmetallschichtoxiden und -telluriden und elektrochemische Festkörpersynthesen*. Doktorarbeit (2006).
- [98] Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba und I. Tanaka: *Band Structure Diagram Paths Based on Crystallography*. *Comput. Mater. Sci.* **128**, 140–184 (2017).
- [99] K. Bronsema, G. Bus und G. Wiegers: *The Crystal Structure of Vanadium Ditetelluride, V_{1+x}Te₂*. *J. Solid State Chem.* **53**, 415–421 (1984).
- [100] J. Feng, A. Tan, S. Wagner, J. Liu, Z. Mao, X. Ke und P. Zhang: *Charge Modulation and Structural Transformation in TaTe₂ Studied by Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy*. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 021901 (2016).
- [101] H. Feng, Z. Xu, J. Zhuang, L. Wang, Y. Liu, X. Xu, L. Song, W. Hao und Y. Du: *Role of Charge Density Wave in Monatomic Assembly in Transition Metal Dichalcogenides*. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1900367 (2019).
- [102] J. J. Gao, J. G. Si, X. Luo, J. Yan, F. C. Chen, G. T. Lin, L. Hu, R. R. Zhang, P. Tong, W. H. Song, X. B. Zhu, W. J. Lu und Y. P. Sun: *Origin of the Structural Phase Transition in Single-Crystal TaTe₂*. *Phys. Rev. B* **98**, 224104 (2018).
- [103] I. Langmuir: *Positive Ion Currents from the Positive Column of Mercury Arcs*. *Science* (1923).
- [104] Z. Wei, Q. Wang, L. Li, R. Yang und G. Zhang: *Monolayer MoS₂ Epitaxy*. *Nano Res.* **14**, 1598–1608 (2021).
- [105] L. Zhang, H. Nan, X. Zhang, Q. Liang, A. Du, Z. Ni, X. Gu, K. K. Ostrikov und S. Xiao: *2D Atomic Crystal Molecular Superlattices by Soft Plasma Intercalation*. *Nat. Commun.* **11**, 5960 (2020).
- [106] S. Lai, S. Byeon, S. K. Jang, J. Lee, B. H. Lee, J.-H. Park, Y.-H. Kim und S. Lee: *HfO₂/HfS₂ Hybrid Heterostructure Fabricated via Controllable Chemical Conversion of Two-Dimensional HfS₂*. *Nanoscale* **10**, 18758–18766 (2018).
- [107] H. Nan, Z. Wu, J. Jiang, A. Zafar, Y. You und Z. Ni: *Improving the Electrical Performance of MoS₂ by Mild Oxygen Plasma Treatment*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 154001 (2017).
- [108] J. Jadwiszczak, D. J. Kelly, J. Guo, Y. Zhou und H. Zhang: *Plasma Treatment of Ultrathin Layered Semiconductors for Electronic Device Applications*. *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 1505–1529 (2021).
- [109] M. Bonitz, A. Filinov, J.-W. Abraham, K. Balzer, H. Köhlert, E. Pehlke, F. X. Bronold, M. Pamperin, M. Becker, D. Loffhagen und H. Fehske: *Towards an Integrated Modeling of the Plasma-Solid Interface*. *Front. Chem. Sci. Eng.* **13**, 201–237 (2019).

- [110] F. X. Bronold und H. Fehske: *Absorption of an Electron by a Dielectric Wall*. Phys. Rev. Lett. **115**, 225001 (2015).
- [111] J. Townsend: *The Theory of Ionization of Gases by Collision*. Constable, London (1910).
- [112] J. Townsend: *Electricity in Gases*. Clarendon Press, Oxford (1915).
- [113] F. Paschen: *Über die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz*. Annalen der Physik **273**, 69–96 (1889).
- [114] V. Kolobov und V. Godyak: *Electron Kinetics in Low-Temperature Plasmas*. Physics of Plasmas **26**, 060601 (2019).
- [115] T. Welzel: *Plasmadiagnostische Charakterisierung der Magnetronentladung zur c-BN-Abscheidung*. Doktorarbeit (1999).
- [116] V. A. Godyak und V. I. Demidov: *Probe Measurements of Electron-Energy Distributions in Plasmas: What Can We Measure and How Can We Achieve Reliable Results?* J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 233001 (2011).
- [117] D. Gahan, S. Daniels, C. Hayden, D. O. Sullivan und M. B. Hopkins: *Characterization of an Asymmetric Parallel Plate Radio-Frequency Discharge Using a Retarding Field Energy Analyzer*. Plasma Sources Sci. Technol. **21**, 015002 (2012).
- [118] J. Benedikt, A. Hecimovic, D. Ellerweg und A. von Keudell: *Quadrupole Mass Spectrometry of Reactive Plasmas*. J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 403001 (2012).
- [119] G. Thieme, R. Basner, R. Wiese und H. Kersten: *Microparticles in Plasmas as Diagnostic Tools and Substrates*. Faraday Discuss. **137**, 157–171 (2008).
- [120] R. Basner, F. Sigeneger, D. Loffhagen, G. Schubert, H. Fehske und H. Kersten: *Particles as Probes for Complex Plasmas in Front of Biased Surfaces*. New J. Phys. **11**, 013041 (2009).
- [121] H. Maurer, V. Schneider, M. Wolter, R. Basner, T. Trottenberg und H. Kersten: *Microparticles as Plasma Diagnostic Tools*. Contrib. Plasma Phys. **51**, 218–227 (2011).
- [122] R. A. Stern und J. A. Johnson: *Plasma Ion Diagnostics Using Resonant Fluorescence*. Phys. Rev. Lett. **34**, 1548–1551 (1975).
- [123] K. Takizawa, K. Sasaki und A. Kono: *Sensitive Measurements of Electric Field Distributions in Low-Pressure Ar Plasmas by Laser-Induced Fluorescence-Dip Spectroscopy*. Appl. Phys. Lett. **84**, 185–187 (2004).
- [124] V. Ochkin, S. Savinov, S. Tskhai, U. Czarnetzki, V. von der Gathen und H. Dobelev: *Nonlinear Optical Techniques for Plasma Diagnostics*. IEEE Trans. Plasma Sci. **26**, 1502–1513 (Oct./1998).
- [125] L. Oksuz, M. A. Khedr und N. Hershkowitz: *Laser Induced Fluorescence of Argon Ions in a Plasma Presheath*. Phys. Plasmas **8**, 1729–1733 (2001).

- [126] T. Trottenberg und H. Kersten: *Measurement of Forces Exerted by Low-Temperature Plasmas on a Plane Surface*. *Plasma Sources Science and Technology* **26**, 055011 (2017).
- [127] T. Trottenberg, A. Spethmann und H. Kersten: *Messung von Kräften auf Oberflächen durch Partikelstrahlen und Plasmen als Diagnostik für Impulsflüsse, Sputtern und Plasma-Wand-Wechselwirkungen*. Technischer Bericht, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2018).
- [128] T. Trottenberg, A. Spethmann und H. Kersten: *An Interferometric Force Probe for Beam Diagnostics and the Study of Sputtering*. *EPJ Techn Instrum* **5**, 3 (2018).
- [129] M. Klette, M. Maas, T. Trottenberg und H. Kersten: *Directionally Resolved Measurements of Momentum Transport in Sputter Plumes as a Critical Test for Simulations*. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **38**, 033013 (2020).
- [130] J. H. Lambert: *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. Augustae Vindelicorum: sumptibus vidvae Eberhardi Klett (1760).
- [131] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*, Band 25 der Reihe *Springer Series in Surface Sciences*. Springer (1992).
- [132] H. Wende: *Recent Advances in X-Ray Absorption Spectroscopy*. *Rep. Prog. Phys.* **67**, 2105–2181 (2004).
- [133] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*, Band 82 der Reihe *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer (1995).
- [134] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*. *Advanced Texts in Physics*. Springer (2003).
- [135] P. Wachulak, M. Duda, A. Bartnik, A. Sarzyński, Ł. Węgrzyński, M. Nowak, A. Jancarek und H. Fiedorowicz: *Compact System for near Edge X-ray Fine Structure (NEXAFS) Spectroscopy Using a Laser-Plasma Light Source*. *Opt. Express, OE* **26**, 8260–8274 (2018).
- [136] G. Martens und P. Rabe: *EXAFS Studies on Superficial Regions by Means of Total Reflection*. *physica status solidi (a)* **58**, 415–424 (1980).
- [137] I. Davoli, H. N. Thanh und F. d’Acapito: *RefLEXAFS Technique: A Powerful Tool for Structural Study in New Materials*. *AIP Conference Proceedings* **652**, 388–394 (2003).
- [138] V. López-Flores, S. Ansell, S. Ramos, D. T. Bowron, S. Díaz-Moreno und A. Muñoz-Páez: *Development of RefLEXAFS Data Analysis for Deeper Surface Structure Studies*. *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012110 (2009).
- [139] T. Costanzo, F. Benzi, P. Ghigna, S. Pin, G. Spinolo und F. d’Acapito: *Studying the Surface Reaction between NiO and Al₂O₃ via Total Reflection EXAFS (RefLEXAFS)*. *J Synchrotron Rad* **21**, 395–400 (2014).

- [140] P. Keil: *Neue Methoden oberflächenempfindlicher Röntgenabsorptionsspektroskopie bei streifendem Einfall*. Cuvillier, Göttingen (2005).
- [141] H. Hertz: *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Ann. Phys. Chem. **267**, 983–1000 (1887).
- [142] W. Hallwachs: *Über den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*. Ann. Phys. Chem. **269**, 301–312 (1888).
- [143] P. Lenard: *Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht*. Ann. Phys. **307**, 359–375 (1900).
- [144] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann. Phys. **322**, 132–148 (1905).
- [145] C. Nordling, E. Sokolowski und K. Siegbahn: *Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies*. Phys. Rev. **105**, 1676–1677 (1957).
- [146] M. Escher, N. Weber, M. Merkel, C. Ziethen, P. Bernhard, G. Schönhense, S. Schmidt, F. Forster, F. Reinert, B. Krömker und D. Funnemann: *Nanoelectron Spectroscopy for Chemical Analysis: A Novel Energy Filter for Imaging x-Ray Photoemission Spectroscopy*. J. Phys.: Condens. Matter **17**, 1329–1338 (2005).
- [147] B. Krömker, M. Escher, D. Funnemann, D. Hartung, H. Engelhard und J. Kirschner: *Development of a Momentum Microscope for Time Resolved Band Structure Imaging*. Rev. Sci. Instrum. **79**, 053702 (2008).
- [148] C. Tusche, M. Ellguth, A. A. Ünal, C.-T. Chiang, A. Winkelmann, A. Krasnyuk, M. Hahn, G. Schönhense und J. Kirschner: *Spin Resolved Photoelectron Microscopy Using a Two-Dimensional Spin-Polarizing Electron Mirror*. Appl. Phys. Lett. **99**, 032505 (2011).
- [149] D. Vasilyev, C. Tusche, F. Giebels, H. Gollisch, R. Feder und J. Kirschner: *Low-Energy Electron Reflection from Au-passivated Ir(001) for Application in Imaging Spin-Filters*. J Electron Spectros Relat Phenomena **199**, 10–18 (2015).
- [150] U. Bovensiepen und P. Kirchmann: *Elementary Relaxation Processes Investigated by Femtosecond Photoelectron Spectroscopy of Two-Dimensional Materials*. Laser Photonics Rev. **6**, 589–606 (2012).
- [151] G. Schönhense, K. Medjanik und H.-J. Elmers: *Space-, Time- and Spin-Resolved Photoemission*. J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena **200**, 94–118 (2015).
- [152] W. E. Spicer: *Photoemissive, Photoconductive and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*. Phys. Rev. **112**, 114–122 (1958).
- [153] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. IX. Data for 41 Elemental Solids over the 50 eV to 30 keV Range*. Surf. Interface Anal. **43**, 689–713 (2011).
- [154] M. P. Seah und W. A. Dench: *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*. Surf. Interface Anal. **1**, 2–11 (1979).

- [155] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculation of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP Predictive Equation*. Surf. Interface Anal. **35**, 268–275 (2003).
- [156] B. Lv, T. Qian und H. Ding: *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy and Its Application to Topological Materials*. Nat. Rev. Phys. **1**, 609–626 (2019).
- [157] C. E. Kuyatt und J. A. Simpson: *Electron Monochromator Design*. Rev. Sci. Instrum. **38**, 103–111 (1967).
- [158] D. Kutnyakhov, R. P. Xian, M. Dendzik, M. Heber, F. Pressacco, S. Y. Agustsson, L. Wenthaus, H. Meyer, S. Gieschen, G. Mercurio, A. Benz, K. Bühlman, S. Däster, R. Gort, D. Curcio, K. Volckaert, M. Bianchi, C. Sanders, J. A. Miwa, S. Ulstrup, A. Oelsner, C. Tusche, Y.-J. Chen, D. Vasilyev, K. Medjanik, G. Brenner, S. Dziarzhyski, H. Redlin, B. Manschwetus, S. Dong, J. Hauer, L. Rettig, F. Diekmann, K. Rossnagel, J. Demsar, H.-J. Elmers, P. Hofmann, R. Ernstorfer, G. Schönhense, Y. Acremann und W. Wurth: *Time- and Momentum-Resolved Photoemission Studies Using Time-of-Flight Momentum Microscopy at a Free-Electron Laser*. Rev. Sci. Instrum. **91**, 013109 (2020).
- [159] *DA30-L Handbuch*, Scienta Omicron.
- [160] G. Schönhense, S. Babenkov, D. Vasilyev, H.-J. Elmers und K. Medjanik: *Single-Hemisphere Photoelectron Momentum Microscope with Time-of-Flight Recording*. Rev. Sci. Instrum. **91**, 123110 (2020).
- [161] C. Liebig: *Design and Construction of an Injector for an Electron/Positron Linac Optimized for Positron Yield and Minimal Particle Loss*. Doktorarbeit, Hamburg U. (2014).
- [162] D. Attwood: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. Cambridge University Press (1999).
- [163] E. Weckert: *PETRA III: Technical Design Report*.
- [164] C. G. Schroer, I. Agapov, W. Brefeld, R. Brinkmann, Y.-C. Chae, H.-C. Chao, M. Eriksson, J. Keil, X. Nuel Gavaldà, R. Röhlberger, O. H. Seeck, M. Sprung, M. Tischer, R. Wanzenberg und E. Weckert: *PETRA IV: The Ultralow-Emittance Source Project at DESY*. J Synchrotron Rad **25**, 1277–1290 (2018).
- [165] C. Schroer: *PETRA IV: Upgrade of PETRA III to the Ultimate 3D X-ray Microscope - Conceptual Design Report (CDR)*. Deutsches Elektronen-Synchrotron, DESY, Hamburg (2019).
- [166] S. Sasaki: *Analyses for a Planar Variably-Polarizing Undulator*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **347**, 83–86 (1994).
- [167] J. Viefhaus: *Unified Data Sheet P04*.

- [168] J. Viefhaus, F. Scholz, S. Deinert, L. Glaser, M. Ilchen, J. Seltmann, P. Walter und F. Siewert: *The Variable Polarization XUV Beamline P04 at PETRA III: Optics, Mechanics and Their Performance*. Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **710**, 151–154 (2013).
- [169] G. Schiwietz, M. Beye und T. Kachel: *UE112_PGM-1: An Open-Port Low-Energy Beamline at the BESSY II Undulator UE112*. JLSRF **1**, A33 (2015).
- [170] G. Panaccione, I. Vobornik, J. Fujii, D. Krizmancic, E. Annese, L. Giovanelli, F. Maccherozzi, F. Salvador, A. De Luisa, D. Benedetti, A. Gruden, P. Bertoch, F. Polack, D. Cocco, G. Sostero, B. Diviacco, M. Hochstrasser, U. Maier, D. Pescia, C. H. Back, T. Greber, J. Osterwalder, M. Galaktionov, M. Sancrotti und G. Rossi: *Advanced Photoelectric Effect Experiment Beamline at Elettra: A Surface Science Laboratory Coupled with Synchrotron Radiation*. Rev. Sci. Instrum. **80**, 043105 (2009).
- [171] M. Ünzelmann, H. Bentmann, T. Figgemeier, P. Eck, J. N. Neu, B. Geldiyev, F. Diekmann, S. Rohlf, J. Buck, M. Hoesch, M. Kalläne, K. Rosnagel, R. Thomale, T. Siegrist, G. Sangiovanni, D. D. Sante und F. Reinert: *Momentum-Space Signatures of Berry Flux Monopoles in the Weyl Semimetal TaAs*. Nat. Commun. **12**, 3650 (2021).
- [172] L. Stojchevska, P. Šutar, E. Goreshnik, D. Mihailovic und T. Mertelj: *Stability of the Light-Induced Hidden Charge Density Wave State within the Phase Diagram of $1T\text{-TaS}_{2-x}\text{Se}_x$* . Phys. Rev. B **98**, 195121 (2018).
- [173] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras und P. Jarillo-Herrero: *Unconventional Superconductivity in Magic-Angle Graphene Superlattices*. Nature **556**, 43–50 (2018).
- [174] C. J. Butler, M. Yoshida, T. Hanaguri und Y. Iwasa: *Mottness versus Unit-Cell Doubling as the Driver of the Insulating State in $1T\text{-TaS}_2$* . Nat. Commun. **11**, 1–6 (2020).
- [175] S. Ohta, S. Kobayashi, A. Nomura und H. Sakata: *Electronic State Modulation of the Star of David Lattice by Stacking of Domains in $1T\text{-TaSe}_2$* . Phys. Rev. B **104**, 155433 (2021).
- [176] M. Cardona und L. Ley: *Photoemission in Solids I*, Band 26 der Reihe *Topics in Applied Physics*. Springer (1978).
- [177] Y. Chen, W. Ruan, M. Wu, S. Tang, H. Ryu, H.-Z. Tsai, R. L. Lee, S. Kahn, F. Liou, C. Jia, O. R. Albertini, H. Xiong, T. Jia, Z. Liu, J. A. Sobota, A. Y. Liu, J. E. Moore, Z.-X. Shen, S. G. Louie, S.-K. Mo und M. F. Crommie: *Strong Correlations and Orbital Texture in Single-Layer $1T\text{-TaSe}_2$* . Nat. Phys. **16**, 218–224 (2020).
- [178] A. M. Hoque, D. Khokhriakov, B. Karpiak und S. P. Dash: *Charge-Spin Conversion in Layered Semimetal TaTe_2 and Spin Injection in van Der Waals Heterostructures*. Phys. Rev. Research **2**, 033204 (2020).
- [179] H. Cao, B. C. Chakoumakos, X. Chen, J. Yan, M. A. McGuire, H. Yang, R. Custelcean, H. Zhou, D. J. Singh und D. Mandrus: *Origin of the Phase Transition in*

- IrTe 2 : Structural Modulation and Local Bonding Instability*. Phys. Rev. B **88**, 115122 (2013).
- [180] D. C. Miller, S. D. Mahanti und P. M. Duxbury: *Charge Density Wave States in Tantalum Dichalcogenides*. Phys. Rev. B **97** (2018).
- [181] I. Kar, K. Dolui, L. Harnagea, Y. Kushnirenko, G. Shipunov, N. C. Plumb, M. Shi, B. Büchner und S. Thirupathaiah: *Experimental Evidence of a Stable 2H Phase on the Surface of Layered 1T'-TaTe₂*. J. Phys. Chem. C **125**, 1150–1156 (2021).
- [182] T. C. Hu, Q. Wu, Z. X. Wang, L. Y. Shi, Q. M. Liu, L. Yue, S. J. Zhang, R. S. Li, X. Y. Zhou, S. X. Xu, D. Wu, T. Dong und N. L. Wang: *Optical Spectroscopy and Ultrafast Pump-Probe Study of Structural Phase Transition in 1T'-TaTe₂*. arXiv (2021).
- [183] J. Guo, H. Luo, H. Yang, L. Wei, H. Wang, W. Yi, Y. Zhou, Z. Wang, S. Cai, S. Zhang, X. Li, Y. Li, J. Liu, K. Yang, A. Li, J. Li, Q. Wu, R. J. Cava und L. Sun: *Separation of the Charge Density Wave and Superconducting States by an Intermediate Semimetal Phase in Pressurized TaTe₂*. arXiv (2017).
- [184] Y. Lin, M. Huber, S. Rajpurohit, Y. Zhu, K. M. Siddiqui, D. H. Eilbott, L. Moreschini, P. Ai, J. D. Denlinger, Z. Mao, L. Z. Tan und A. Lanzara: *Evidence of Nested Quasi-One-Dimensional Fermi Surface and Decoupled Charge-Lattice Orders in Layered TaTe₂*. Phys. Rev. Research **4**, L022009 (2022).
- [185] C. Battaglia, H. Cercellier, F. Clerc, L. Despont, M. G. Garnier, C. Koitzsch, P. Aebi, H. Berger, L. Forró und C. Ambrosch-Draxl: *Fermi-Surface-Induced Lattice Distortion in NbTe₂*. Phys. Rev. B **72**, 195114 (2005).
- [186] C. Chen, H.-S. Kim, A. S. Admasu, S.-W. Cheong, K. Haule, D. Vanderbilt und W. Wu: *Trimer Bonding States on the Surface of the Transition-Metal Dichalcogenide TaTe₂*. Phys. Rev. B **98** (2018).
- [187] S. K. Mahatha und K. S. R. Menon: *Polarization Dependence of Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of Graphite*. Surf Sci **606**, 1705–1708 (2012).
- [188] A. Hanff: *Spektroskopische und mikroskopische Untersuchung von Phasenübergängen in stark korrelierten Übergangsmetallverbindungen*. Doktorarbeit (2018).
- [189] T. Eknapakul, P. D. C. King, M. Asakawa, P. Buaphet, R.-H. He, S.-K. Mo, H. Takagi, K. M. Shen, F. Baumberger, T. Sasagawa, S. Jungthawan und W. Meevasana: *Electronic Structure of a Quasi-Freestanding MoS₂ Monolayer*. Nano Lett. **14**, 1312–1316 (2014).
- [190] M. A. Py und R. R. Haering: *Structural Destabilization Induced by Lithium Intercalation in MoS₂ and Related Compounds*. Can. J. Phys. **61**, 76–84 (1983).
- [191] R. Bissessur, M. G. Kanatzidis, J. L. Schindler und C. R. Kannewurf: *Encapsulation of Polymers into MoS₂ and Metal to Insulator Transition in Metastable MoS₂*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **20** (1993).

- [192] S. Zhang und G. S. Oehrlein: *From Thermal Catalysis to Plasma Catalysis: A Review of Surface Processes and Their Characterizations*. J. Phys. D: Appl. Phys. **54**, 213001 (2021).
- [193] I. Adamovich, S. D. Baalrud, A. Bogaerts, P. J. Bruggeman, M. Cappelli, V. Colombo, U. Czarnetzki, U. Ebert, J. G. Eden, P. Favia, D. B. Graves, S. Hamaguchi, G. Hieftje, M. Hori, I. D. Kaganovich, U. Kortshagen, M. J. Kushner, N. J. Mason, S. Mazouffre, S. M. Thagard, H.-R. Metelmann, A. Mizuno, E. Moreau, A. B. Murphy, B. A. Niemira, G. S. Oehrlein, Z. L. Petrovic, L. C. Pitchford, Y.-K. Pu, S. Rauf, O. Sakai, S. Samukawa, S. Starikovskaia, J. Tennyson, K. Terashima, M. M. Turner, M. C. M. van de Sanden und A. Vardelle: *The 2017 Plasma Roadmap: Low Temperature Plasma Science and Technology*. J. Phys. D: Appl. Phys. **50**, 323001 (2017).
- [194] C. Schlueter, A. Gloskovskii, K. Ederer, I. Schostak, S. Piec, I. Sarkar, Y. Matveyev, P. Lömker, M. Sing, R. Claessen, C. Wiemann, C. M. Schneider, K. Medjanik, G. Schönhense, P. Amann, A. Nilsson und W. Drube: *The New Dedicated HAXPES Beamline P22 at PETRAIII*. AIP Conference Proceedings **2054**, 040010 (2019).
- [195] J.-J. Velasco-Velez, C. H. Wu, T. A. Pascal, L. F. Wan, J. Guo, D. Prendergast und M. Salmeron: *The Structure of Interfacial Water on Gold Electrodes Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy*. Science **346**, 831–834 (2014).
- [196] M. Kato, Y. Morishita, M. Oura, H. Yamaoka, Y. Tamenori, K. Okada, T. Matsudo, T. Gejo, I. Suzuki und N. Saito: *Absolute Photoionization Cross Sections with Ultra-High Energy Resolution for Ar, Kr, Xe and N₂ in Inner-Shell Ionization Regions*. J Electron Spectros Relat Phenomena **160**, 39–48 (2007).
- [197] R. W. Carlson, D. L. Judge, M. Ogawa und L. C. Lee: *Photoabsorption Cross Section of Argon in the 180–700-Å Wavelength Region*. Appl. Opt. **12**, 409 (1973).
- [198] C. Blancard, P. Cossé, G. Faussurier, J.-M. Bizau, D. Cubaynes, N. El Hassan, S. Guilbaud, M. M. Al Shorman, E. Robert, X.-J. Liu, C. Nicolas und C. Miron: *L-Shell Photoionization of Ar⁺ to Ar³⁺ Ions*. Phys. Rev. A **85**, 043408 (2012).
- [199] R. Kersevan und J.-L. Pons: *Introduction to MOLFLOW+: New Graphical Processing Unit-Based Monte Carlo Code for Simulating Molecular Flows and for Calculating Angular Coefficients in the Compute Unified Device Architecture Environment*. Journal of Vacuum Science & Technology A **27**, 1017–1023 (2009).
- [200] B. Henke, E. Gullikson und J. Davis: *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50–30,000 eV, Z = 1–92*. Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181–342 (1993).
- [201] E. Filatova und A. Sokolov: *Effect of Reflection and Refraction on NEXAFS Spectra Measured in TEY Mode*. J. Synchrotron Rad. **25**, 1–9 (2018).
- [202] Z. Wang, C. Li, L. Liu und T.-K. Sham: *Probing Defect Emissions in Bulk, Micro- and Nano-Sized α -Al₂O₃ via X-ray Excited Optical Luminescence*. The Journal of Chemical Physics **138**, 084706 (2013).

- [203] M. C. Simon, M. Schwarz, S. W. Epp, C. Beilmann, B. L. Schmitt, Z. Harman, T. M. Baumann, P. H. Mokler, S. Bernitt, R. Ginzler, S. G. Higgins, C. H. Keitel, R. Klawitter, K. Kubiček, V. Mäkel, J. Ullrich und J. R. C. López-Urrutia: *Photoionization of N^{3+} and Ar^{8+} in an Electron Beam Ion Trap by Synchrotron Radiation*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **43**, 065003 (2010).
- [204] X.-M. Zhu und Y.-K. Pu: *A Simple Collisional–Radiative Model for Low-Temperature Argon Discharges with Pressure Ranging from 1 Pa to Atmospheric Pressure: Kinetics of Paschen 1s and 2p Levels*. J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 015204 (2010).
- [205] Keithley Pikoamperemeter 6485 Handbuch.
- [206] E. O. Filatova, A. S. Konashuk, S. S. Sakhonenkov, A. A. Sokolov und V. V. Afanas'ev: *Re-Distribution of Oxygen at the Interface between γ -Al₂O₃ and TiN*. Scientific Reports **7**, 4541 (2017).
- [207] W. Brinckerhoff, T. Cornish, R. McEntire, A. Cheng und R. Benson: *Miniature Time-of-Flight Mass Spectrometers for in Situ Composition Studies*. Acta Astronautica **52**, 397–404 (2003).
- [208] B. Mamyrin: *Laser Assisted Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **131**, 1–19 (1994).
- [209] S. A. Ecelberger, T. J. Cornish, B. F. Collins, D. L. Lewis und W. A. Bryden: *Suitcase TOF: A Man-Portable Time-of-Flight Mass Spectrometer*. Johns Hopkins APL Tech Dig **25**, 6 (2004).
- [210] L. Rettig: *Ultraschnelle Elektronendynamik in Pb/Si(111) Quantentrögen* (2008).
- [211] A. C. Thompson, D. Vaughan und others: *X-Ray Data Booklet*, Band 8. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California Berkeley, CA (2001).
- [212] W. E. Moddeman, T. A. Carlson, M. O. Krause, B. P. Pullen, W. E. Bull und G. K. Schweitzer: *Determination of the K–LL Auger Spectra of N_2 , O_2 , CO, NO, H_2O , and CO_2* . The Journal of Chemical Physics **55**, 2317–2336 (1971).
- [213] H. Ågren: *On the Interpretation of Molecular Valence Auger Spectra*. The Journal of Chemical Physics **75**, 1267–1283 (1981).
- [214] O. Waldmann und G. Fussmann: *Influence of the Langmuir Probe Shaft on Measuring Plasma Parameters*. Contrib. Plasma Phys. **48**, 534–539 (2008).
- [215] A. M. Ahadi, T. Trottenberg, S. Rehders, T. Strunskus, H. Kersten und F. Faupel: *Characterization of a Radio Frequency Hollow Electrode Discharge at Low Gas Pressures*. Phys. Plasmas **22**, 083513 (2015).
- [216] V. A. Godyak und R. B. Piejak: *Abnormally Low Electron Energy and Heating-Mode Transition in a Low-Pressure Argon Rf Discharge at 13.56 MHz*. Phys. Rev. Lett. **65**, 996–999 (1990).
- [217] A. Piel: *Plasma Physics*. Graduate Texts in Physics. Springer International Publishing, Cham (2017).

- [218] T.-L. Lee und D. A. Duncan: *A Two-Color Beamline for Electron Spectroscopies at Diamond Light Source*. *Synchrotron Radiat News* **31**, 16–22 (2018).
- [219] S. Serkez, W. Decking, L. Froehlich, N. Gerasimova, J. Grünert, M. Guetg, M. Huttula, S. Karabekyan, A. Koch, V. Kocharyan, Y. Kot, E. Kukk, J. Laksman, P. Lytaev, T. Maltezopoulos, T. Mazza, M. Meyer, E. Saldin, E. Schneidmiller, M. Scholz, S. Tomin, M. Vannoni, T. Wohlenberg, M. Yurkov, I. Zagorodnov und G. Geloni: *Opportunities for Two-Color Experiments in the Soft X-ray Regime at the European XFEL*. *Applied Sciences* **10**, 2728 (2020).
- [220] T. Hara, Y. Inubushi, T. Katayama, T. Sato, H. Tanaka, T. Tanaka, T. Togashi, K. Togawa, K. Tono, M. Yabashi und T. Ishikawa: *Two-Colour Hard X-ray Free-Electron Laser with Wide Tunability*. *Nat. Commun.* **4**, 2919 (2013).
- [221] M. H. Carpenter, S. Friedrich, J. A. Hall, J. Harris, W. K. Warburton und R. Cantor: *Development of Ta-Based Superconducting Tunnel Junction X-Ray Detector Arrays*. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23**, 2400504–2400504 (2013).
- [222] M. H. Carpenter, F. Ponce, S. Friedrich und R. Cantor: *Performance of Tantalum STJ X-ray Detectors at Elevated Count Rates*. *J. Low Temp. Phys.* **194**, 136–141 (2019).
- [223] H. Chen, Z. Li, L. Guo und X. Chen: *Anisotropic Magneto-Transport and Magnetic Properties of Low-Temperature Phase of TaTe₂*. *EPL* **117**, 27009–8 (2017).
- [224] Y.-C. Luo, Y.-Y. Lv, R.-M. Zhang, L. Xu, Z.-A. Zhu, S.-H. Yao, J. Zhou, X.-X. Xi, Y. B. Chen und Y.-F. Chen: *Subtle Effect of Doping on the Charge Density Wave in TaTe_{2-x} (x = 0,028 - 0,123) Crystals Revealed by Anisotropic Transport Measurements and Raman Spectroscopy*. *Phys. Rev.* **103**, 064103 (2021).

Abkürzungsverzeichnis

AEY	Auger electron yield: Augerelektronenausbeute.
APPLE II	<i>Advanced planar polarised light emitter undulator type II:</i> Undulator mit variabler Polarisation Typ 2.
ARPES	<i>Angle-resolved photoelectron spectroscopy:</i> Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie.
ASPHERE	<i>Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution:</i> Winkelauflösendes Photoelektronen-Spektrometer für hohe Energieauflösung.
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung.
BZ	Brillouin-Zone
CDW	<i>Charge density wave:</i> Ladungsdichtewelle.
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EXAFS	<i>Extended X-ray absorption fine structure:</i> Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur.
HAXPES	<i>Hard X-ray Photoelectron spectroscopy:</i> Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie.
<i>in operando</i>	<i>in operando:</i> während des Prozesses.
JDOS	<i>Joint density of states:</i> Kombinierte Zustandsdichte.
LEED	<i>Low-energy electron diffraction:</i> Beugung niederenergetischer Elektronen.
LINAC II	Linear accelerator 2: Linearbeschleuniger 2.
MCP	<i>Microchannel plate:</i> Mikrokanalplatte.
NEXAFS	<i>Near edge X-ray absorption fine structure:</i> Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur.
PES	<i>Photoelectron spectroscopy:</i> Photoelektronenspektroskopie.
PEY	Partial electron yield: Partielle Elektronenausbeute.
PETRA III	Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage III.
PIA	Positron-Intensitäts-Akkumulator.
PISA	<i>Plasma interface spectroscopy apparatus:</i> Apparat zur Spektroskopie der Plasma-Festkörper Grenzfläche.
PLD	<i>Periodic lattice distortion:</i> Periodische Gitterverzerrung.
PPMS	<i>Physical Property Measurement System:</i> Vorrichtung zur Messung physikalischer Eigenschaften z.B. elektrischer Transport.
RefLEXAFS	<i>Reflected extended X-ray absorption fine structure:</i> Erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur in Reflektionsgeometrie.
RefXAS	<i>Reflected X-ray absorption spectroscopy:</i> Röntgenabsorptionsspektroskopie in Reflektionsgeometrie.
ReToF	<i>Reflection time of flight:</i> Reflektives Flugzeitspektrometer.

STM	<i>Scanning tunneling microscopy</i> : Rastertunnelmikroskopie.
STS	<i>Scanning tunneling spectroscopy</i> : Rastertunnelspektroskopie.
TEY	T otal e lectron y ield: Vollständige Elektronenausbeute.
TRY	T otal r eflection y ield: Reflektionsvermögen.
ÜMDC	Übergangsmetalldichalkogenid Übergangsmetalldichalkogenid. Übergangsmetalldichalkogenide.
UHV	<i>Ultra high vacuum</i> : Ultrahochvakuum.
UPS	<i>Ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> : Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie.
vdW	Van-der-Waals.
VUV	<i>Vacuum ultraviolet</i> : Vakuumultraviolett.
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> : Röntgenabsorptionsspektroskopie.
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> : Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

Danksagung

An dieser Stelle möchte Ich gerne allen Personen danken, die mich in den letzten Jahren bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zunächst möchte Ich namentlich Prof. Dr. Kai Roßnagel erwähnen. Trotz einiger Finanzierungshürden der PISA-Initiative gab er mir die Gelegenheit und Unterstützung zum Aufbau einer solch aufwendigen Experimentierstation, die an diversen Strahlzeiten an Großforschungseinrichtungen stetig weiter entwickelt werden durfte und ohne die Mithilfe bei Messanträgen in dieser Form nicht möglich gewesen wäre. Ganz besonders möchte Ich mich für die stets freundschaftliche, fachlich herausragende Betreuung und gewährter Gestaltungsfreiheiten während meiner gesamten Promotionszeit bedanken, bei der er mir auch die Organisation und Versendung der gezüchteten "heiligen" Kristalle anvertraute.

Ebenso möchte Ich Dr. Thomas Trottenberg für die Unterstützung bei allen plasmaspezifischen Aspekten während der Promotion danken, durch die ein gruppenübergreifender Austausch mit der Arbeitsgruppe Kersten entstanden ist. Darüber hinaus danke Ich Felix Schlichting und Matthis Klette für die großartige Unterstützung im Vorfeld, aber auch während der Messkampagnen an den Synchrotronstrahllinien.

Für viele Messzeiten, gemeinsame Fahrten zu ASPHERE nach Hamburg sowie die konsequente und bedingungslose Neugier an physikalischen und technischen Aspekten danke Ich Dr. Matthias Kalläne.

Moreover, I would like to express sincere thanks to Dr. Sanjoy K. Mahatha who had the initial idea to grow the TaTe₂ crystals during one of the countless ASPHERE beamtimes and did not give up to find the high symmetry directions of the fermi maps.

Ich danke Dr. Sebastian Rohlf für die erfrischende und langjährige Zusammenarbeit im Büro und im Labor, auf Messzeiten sowie allen pfiffigen technischen Automatisierungen.

Für die Unterstützung während der Entwicklung des ReToF-Spektrometers geht mein Dank an Dr. Jens Buck, der mit seinem unerschöpflichen Wissen über Flugzeitspektrometer jegliche festgefahrene Probleme lösen konnte.

Tim Riedel danke Ich für die großartige Unterstützung in den Konstruktionsphasen, Umbauplänen und Aufbauzeiten meiner Experimente in allen (Not-)Lagen. Viele, wenn nicht alle, meiner erlernten Fähigkeiten über die CAD-Software, die Fräsarbeiten und Fräsparameter haben für einen tollen Ausgleich gesorgt und verdanke Ich dir.

Ich danke Horst Schlüter für die Zeit in unserer Arbeitsgruppe und die Unterstützung während aller elektrischen und elektronischen Vorhaben. Unvergessen bleibt mir die Wire-Wrap-Verbindung in der ReToF-Eingangslinse.

Für den Abbau des IPES-Experiments aus Doktorzeiten und der Möglichkeit an gleicher Stelle ein neues Plasma-Labor errichten, danke Ich Prof. Dr. Lutz Kipp.

Ebenso möchte Ich mich für die angenehme Zeit in der Arbeitsgruppe sowie der Unterstützung im Bestell- und Verwaltungsprozess bei allen weiteren Mitgliedern und Ehemaligen der Arbeitsgruppe Roßnagel und der stockwerksübergreifenden "Murmelpuppe" bedanken. Von Herzen möchte Ich meiner Familie und langjährigen Partnerin Liv Kolks für die großartige, bedingungslose und aufmunternde Unterstützung danken.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Florian Konstantin DIEKMANN, dass die Abhandlung – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer – nach Inhalt und Form die eigene Arbeit ist und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist. Die Arbeit oder ein Teil daraus wurde nicht an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht. Mir wurde zuvor kein akademischer Grad entzogen.

Kiel, den 12. Dezember 2022

Florian Konstantin Diekmann

