

tronenanalysator AR65 der Firma *Omicron*. Er besitzt einen 180° Kugelkondensator oder SDA¹ mit einem Sollbahnradius von 65 Millimetern und ist damit der Namengeber der gesamten Anlage. Dieser ist auf einem 2-Achsen-Goniometer montiert. Damit können Winkel im Bereich von $10^\circ < \Phi < -90^\circ$ in der Vertikalen und $0^\circ < \theta < 350^\circ$ in der Horizontalen angefahren werden.

Allgemein kann die spektrale Auflösung ΔE_A eines Kugelkondensators mithilfe der folgenden Formel [28] bestimmt werden:

$$\Delta E_A = E_{pass} \left(\frac{s}{2r_0} + \alpha^2 \right) \quad (4.1)$$

Sie hängt für eine Passenergie E_{pass} der eintretenden Elektronen unter einem Öffnungswinkel α vom Radius r_0 des Kondensators sowie der Breite s des Eingangs- und Ausgangsspaltes ab. Für die AR65 sind die Spaltbreiten mit $s = 1\text{mm}$ gegeben, die Winkelakzeptanz beträgt $\alpha = \pm 1^\circ$. Für eine standardmäßig verwendete Passenergie von $E_{pass} = 10\text{eV}$ ergibt sich damit eine Energieauflösung von $\Delta E_A \approx 80\text{meV}$.

Im Jahre 2007 wurde die Winkelsteuerung des AR65-Analysators mit einer Schrittmotorsteuerung versehen [19]. Auf diese Weise können bis zu 10 Orte automatisch angefahren werden, um dort Spektren aufzunehmen. Außerdem ist es möglich, große Winkelbereiche automatisiert abzufahren, um zum Beispiel Fermiflächen zu vermessen. Die Auswertesoftware SPECTRA der Firma Omicron wurde entsprechend angepasst und erweitert.

In einer höheren Ebene ist die Messkammer auf einem DN 150 CF Flansch mit einem LEED/Auger-System versehen. Auch dieses System ist mit einer μ -Metallabschirmung versehen. Mit dieser Messapparatur können die Proben noch im Vakuum vor oder nach der Messung charakterisiert und orientiert werden. Das LaB₆-Einkristallfilament wurde im Sommer 2007 gegen ein Wolframfilament getauscht. Damit darf der Filamentstrom im Dauerbetrieb nun bis zu 2 Ampere betragen.

Die Aufnahme der Proben in der Messkammer erfolgt in einem *Manipulatorkryostat*. Dieser wurde von der Universität Kiel in Zusammenarbeit mit der Firma VAb Elmshorn entwickelt [29]. Der Manipulator besitzt 5 Freiheitsgrade: Neben den drei Translationen in den Richtungen x , y und z kann er auch um die z -Achse sowie die Achse senkrecht zur Probennormalen rotieren. Die Kühlung kann sowohl mit flüssigem Helium als auch mit Stickstoff erfolgen. Mit flüssigem Helium wurden Temperaturen von $10,5\text{ K}$ innerhalb von 40 Minuten erreicht [26]. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines PT100 und einer Siliziumdiode (Lake Shore DT-470-CO), die mittels Vierpunktmetode angeschlossen wurden. Um einen guten Enddruck in der Messkammer sicherzustellen, wird auch der Manipulator differentiell abgepumpt.

In der Nähe des Einschleuspunktes ist außerdem ein sogenannter „Wobblestick“ an der Messkammer befestigt. Mit ihm können mechanische Manipulationen im UHV durchgeführt werden. Im Allgemeinen wird er benutzt, um einen auf die Probenoberfläche aufgeklebten Probenstempel abzureißen. Dadurch wird die Probe im Vakuum gespalten und eine saubere Oberfläche erzeugt.

An die Hauptkammer ist eine spezielle Transferkammer mit drei Probenplätzen montiert, um Proben ohne Unterbrechung des Vakuums der Hauptkammer zum Messort zu bringen. Diese Einschleuskammer ist bewusst klein gehalten, um den Enddruck von $p = 7 \cdot 10^{-10}\text{mbar}$ schneller zu erreichen. Die Kammer wird mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Eine Kombinationsmessröhre (Wärmeleitungsvakuummeter nach Pirani und Bayart-Alpert Glüh-

¹Spherical Deflection Analyser

kathoden-Ionisationsvakuummeter) für den Messbereich von 10^{-10} bis 10^3 mbar ist ebenfalls angeschlossen. Außerdem besitzt die Kammer einen Goldofen, um amorphes Au auf die Probenoberfläche aufzudampfen. Nach dem Transfer in die Messkammer kann damit die Fermi-Kante sehr genau bestimmt werden.

4.2 Heliumlampe Focus HIS 13

Im Labor diente die Gasentladungslampe HIS 13 der FOCUS GmbH (Vertrieb über OMICRON) als Photonenquelle. In ihrem Aufbau ist erkennbar, dass die Hochspannungsanode in die Entladungskapillare integriert wurde (Abbildung 4.1). Dadurch werden sehr hohe Intensitäten von bis zu 10^{16} Photonen je Sekunde und Steradian erreicht [30]. In der Entladungsrohre wird ein Plasma gezündet und hauptsächlich der HeI α -Übergang (21,22 eV) zur Anregung der Proben genutzt.

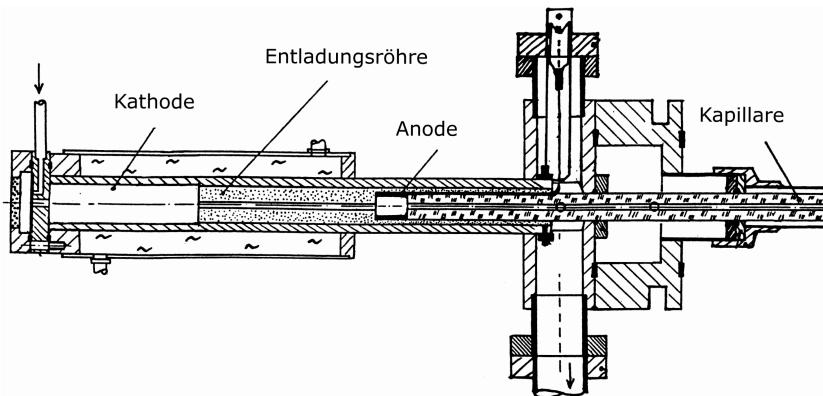


Abbildung 4.1: Querschnitt durch die Gasentladungslampe HIS 13 [30].

Diese Photonenergie liegt im Bereich des VUV². Dieser bezeichnet den Energiebereich von 6,2 bis 124 Elektronenvolt. In diesem Bereich existiert kein Fenstermaterial, auch in Luft werden Photonen dieser Energie stark absorbiert. Daher muss die Anbindung einer solchen Photonquelle über ein Vakuum erfolgen, daraus folgt auch die Bezeichnung VUV für diesen Bereich. Das Heliumplasma benötigt jedoch einen Druck von ca. $8 \cdot 10^{-2}$ mbar für einen kontinuierlichen Brennvorgang. Um nun das Plasma vom UHV zu trennen, wird die Kapillare zur Messkammer differentiell gepumpt. Seit 2007 findet eine Kapillare von 0,8 Millimetern Durchmesser Verwendung. Mit dieser steigt der Druck in der Hauptkammer bei Betrieb der Heliumlampe auf einen Wert von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar an. Dieser Anstieg des Enddrucks in der Messkammer stellt in der Regel kein Problem dar, da sich Helium als Edelgas inert verhält, also keine chemische Bindung eingehet oder die Probe anderweitig verändert.

Im Gegensatz zu einem Messplatz am Synchrotron ist man mit einer Gasentladungslampe auf eine Anregungsenergie festgelegt, die sich aus dem verwendeten Gas und dem Druck ergeben. Die verwendeten Bedingungen sind auf eine Emission der HeI α -Linie optimiert. Sie besitzt die beiden Satelliten HeI β (23.09 eV) und HeI γ (23.74 eV). Mit relativen Intensitäten von 1,5 % bzw. 0,5 % können diese jedoch vernachlässigt werden [19].

²Vacuum Ultra Violet

4.3 Automatische N₂ Nachfüllanlage

Die Versorgung der Gasentladungslampe mit Helium erfolgt aus einer 200 bar Gasflasche. Ihr nachgeschaltet ist ein Druckminderer, der den Arbeitsdruck auf konstant 1 bar hält. Hinter dem Druckminderer durchläuft das Helium zunächst eine Kühlzelle, bevor es durch ein Dosierventil in die Brennkammer geleitet wird. Die Kühlzelle hat die Aufgabe, die eventuell vorhandenen Verunreinigungen „auszufrieren“. Im Langzeitbetrieb könnten diese Verunreinigungen die Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit der Lampe einschränken. Zum Beispiel könnte Sauerstoff in der Brennkammer zu chemischen Reaktionen an der Anode oder Kathode führen.

Die Kühlzelle besteht aus einem Edelstahlbehälter von ca. 2 Litern Volumen, der UHV-dicht abgeschlossen ist. Diese Zelle befindet sich in einem thermisch isolierten Behälter, der mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Auf diese Weise besitzt auch die Innenwand der Kühlzelle eine Temperatur von 77 Kelvin. Bei dieser Temperatur gehen alle Gase in den flüssigen oder festen Aggregatzustand über (mit Ausnahme von Helium) und kondensieren aus bzw. frieren fest. Vor Inbetriebnahme wird die Kammer zweifach mit Helium gespült, danach kann der Dauerbetrieb aufgenommen werden.

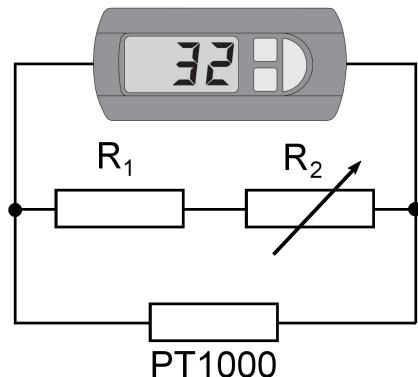


Abbildung 4.2: Elektrische Schaltung zur Renormierung des PT 1000, damit dieser an einem PT100-Eingang verwendet werden kann.



Abbildung 4.3: Temperaturcontroller der Nachfüllanlage im Isolierbehälter für flüssigen Stickstoff.

Der als Kühlflüssigkeit verwendete flüssige Stickstoff geht im Laufe der Zeit durch Energieabgabe an die Umgebung in die Gasphase über. Deshalb muss in regelmäßigen Abständen flüssiger Stickstoff in den Isolierbehälter nachgefüllt werden. Bisher ist dies manuell in einem Intervall von 30 Minuten erfolgt, die Messungen konnten somit nur unter Betreuung durchgeführt werden. Nachdem die Winkelverstellung durch die Installation von Schrittmotoren im Jahre 2006 automatisiert wurde, stellte dies eine unnötige Einschränkung dar.

Auch der Nachfüllprozess für den flüssigen Stickstoff sollte automatisiert werden. Bestandteil dieser Diplomarbeit ist daher die Konstruktion einer automatischen Nachfüllanlage für kryogene Flüssigkeiten. In Folge sollte es möglich sein, im Labor rund um die Uhr Messungen vornehmen zu können.

Der erste Bestandteil dieser Nachfüllanlage ist ein passendes Magnetventil, das in die Leitung zwischen Devargefäß und Phasenseparator zwischengeschaltet wird. Die Mechanik des Ventils muss wasserdicht konstruiert sein, damit kondensierender und erstarrender Wasserdampf der Umgebungsluft nicht zu einer Blockierung des Ventilmechanismus führt. Weiterhin

muss das verwendete Dichtelement auf tiefe Temperaturen ausgelegt sein. Diese Anforderungen werden vom Magnetventil ASCO *Joucomatic* cryogenic 263LT (SCE263B206LT) mit PTFE³-Dichtung erfüllt.

Der zweite Teil der Anlage besteht aus einem Füllstandssensor mit angeschlossener Auswerteelektronik, um das Magnetventil anzusteuern. Wir haben uns entschieden, den Füllstand mithilfe eines Temperatursensors zu überprüfen. Dazu sind eine Reihe von Besonderheiten zu berücksichtigen, die im Folgenden erörtert werden.

Wir verwenden einen Temperaturcontroller *Tempatron PJ32 V6P*. Er besitzt zwei Eingänge für einen PT100 sowie einen Relaisausgang, der bis zu 16 Ampere schaltet. Der ausgewertete Temperaturbereich beträgt -50 °C bis +150 °C. Für den Platinensor PT100 ist der temperaturabhängige Widerstandswert (Temperatur T hier in Grad Celsius) nach folgender Näherung definiert [31]:

$$R(T) = R_0(1 + aT + bT^2 + c(T - 100 \text{ } ^\circ\text{C})T^3) \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} a &= 3,9083 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \\ b &= -5,775 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2} \\ c &= -4,183 \cdot 10^{-12} \text{ } ^\circ\text{C}^{-4} \end{aligned}$$

Der Nennwiderstand eines PT100 ist für die Temperatur von 0 °C definiert und beträgt $R_0 = 100\Omega$. Sein Widerstandswert sinkt bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff auf 20,3 Ω ab. Die Auswerteelektronik des Temperaturcontrollers hat jedoch seine untere Messgrenze bei einem Widerstandswert von 80,3 Ω, entsprechend der Temperatur von -50 °C.

Eine Lösung wäre nun die Reihenschaltung mit einem Widerstand von 79,7 Ω. Dann würde eine Anzeige des Controllers von „0“ exakt der Temperatur flüssigen Stickstoffs entsprechen. Der Temperaturkoeffizient des PT100 beträgt bei dieser Temperatur $\alpha(77K) = 4,27 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ im Gegensatz zu $\alpha(300K) = 3,85 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ bei Raumtemperatur. Dies ist jedoch nicht weiter von Belang, da keine exakte Temperatur gemessen werden soll, sondern eine zuverlässige Anzeige der Füllhöhe gewünscht ist.

Es stellte sich jedoch heraus, dass die Temperatur des Sensors einen Zentimeter oberhalb der Flüssigkeit durch die gute Isolationswirkung des Behälters nur 83K (-190 °C) beträgt, die Digitalanzeige folglich nur auf „6“ steigen würde. So suchten wir nach einer Möglichkeit, die Messgenauigkeit zu erhöhen, um feinere Einstellungen des Nachfüllsystems vornehmen zu können.

Zunächst haben wir den Temperatursensor durch einen PT1000 ersetzt, da er eine zehnmal höhere Empfindlichkeit besitzt. Jedoch beträgt sein Widerstandswert bei 77 K noch 202,64 Ω, liegt also wieder außerhalb des Messbereiches unseres Temperaturcontrollers. Um diesen Wert zu verringern, haben wir zwei weitere Widerstände parallelgeschaltet (siehe Abbildung 4.2). Der Gesamtwiderstand dieser elektrischen Schaltung ergibt sich nach der Formel

$$\frac{1}{R_{parallel}} = \frac{1}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_{PT1000}} \quad . \quad (4.3)$$

In einem zweiten Schritt haben wir die Anzeige am Temperaturcontroller auf die Einheit Fahrenheit eingestellt. Da der eigentliche Messwert egal ist, wird dadurch die relative Sensiti-

³PolyTetraFluorEthen, umgangssprachlich als Teflon bezeichnet

vität eines Digits zum Widerstandswert um den Faktor 1,8 erhöht. Die „0“ entspricht nun einer Temperatur von 255,6 K (-17,8 °C) und einem Widerstand $R = 93,11\Omega$ des Temperatursensors.

Für den Sollwert von $93,11\Omega$ muss die Reihenschaltung von R_1 und R_2 nach (4.3) einen Widerstandswert von $172,3\Omega$ ergeben. Aus der E12-Reihe wurde ein $R_1 = 150\Omega$ Festwiderstand sowie ein $R_2 = 39\Omega$ Potentiometer ausgewählt. Mit dem Potentiometer kann der Nullpunkt für die Messelektronik genau abgeglichen werden. Die Empfindlichkeit dieser Parallelschaltung beträgt $\alpha = 8,35 \cdot 10^{-3}K^{-1}$ und ist damit doppelt so groß wie die Reihenschaltung eines PT100 mit einem passenden Festwiderstand.

Abschließend musste die Anlage noch kalibriert werden. Die Anzeige „0“ entspricht nun der Temperatur von flüssigem Stickstoff. Der Sollwert ist auf „5“ eingestellt, die Hysteresis (A_0) auf ihrem Maximalwert. Bei dieser Einstellung schaltet sich die Nachfüllanlage bei einem Messwert von „20“ ein. Für den optimalen Zeitpunkt der Abschaltung des Nachfüllprozesses ist die Anzeigestabilität (/2) auf 7 eingestellt. Zur Sicherheit beträgt die Mindestausschaltzeit der Regelausgänge (c2) 15 Minuten.

Im praktischen Einsatz erfolgt alle 35 Minuten eine automatische Nachfüllung des Kühlbehälters. Mit einem 100l-Dewar kann so 60 Stunden ununterbrochen gemessen werden. Durch die Schaltvorgänge des Magnetventils treten in den aufgenommenen Spektren Spikes auf. Da diese Vorgänge jedoch auf ein Minimum reduziert wurden, halten sich diese in vertretbaren Grenzen. Ein Auswerteprogramm für die Spektren der AR65 [32] ist mit einem Algorithmus zur Erkennung und Entfernung von Spikes ausgestattet.

4.4 BUS-Beamline bei BESSY

Die meisten Photoemissionsmessungen dieser Diplomarbeit wurden an der BUS-XUV-Beamline [33] bei BESSY durchgeführt. Die Messung an einem Synchrotron zeichnet sich durch eine Reihe von Vorteilen gegenüber der Messung mit einer Gasentladungslampe aus:

- Die Synchrotronstrahlung besitzt einen großen Spektralbereich, auf den mittels eines Monochromators selektiv zugegriffen werden kann. Die Photonenenergie ist somit einstellbar.
- Die Strahlung ist auf einen kleinen Bereich fokussiert ($< 100\mu\text{m}$).
- Verglichen mit der Gasentladungslampe ist der Photonenfluss um den Faktor 10 höher (siehe [19], zu beachten: Undulatorbeamline, gilt nicht unbedingt für Dipolbeamline).
- Es herrschen sehr gute UHV-Bedingungen, da kein Edelgasplasma zur Anregung verwendet wird.
- Synchrotronlicht ist in der Hauptebene linear polarisiert, somit sind polarisationsabhängige Messungen möglich. Zur Zeit werden alle Undulatoren bei BESSY umgebaut, damit eine beliebige Polarisierung einstellbar ist.

Diesen vielen Vorteilen gegenüber steht der technische Aufwand zum Betrieb eines Synchrotrons. Als Photonenquelle in Laborgröße stehen sie zur Zeit noch nicht zur Verfügung, befinden sich aber in der Entwicklungs- und Testphase. Die Messungen mussten bei BESSY angemeldet werden und innerhalb der zugeteilten zwei Wochen durchgeführt werden. Während

dieser Messzeit steht der Strahl nur 50 % der Zeit zur Verfügung, da der Undulator U125/2 noch von zwei weiteren Gruppen genutzt wird.

Der Undulator ist für Energien von 10 bis 600 eV ausgelegt. Aus diesem Spektrum wird die gewünschte Photonenenergie mit einem sphärischen Gittermonochromator (SGM) ausgewählt. Zur Zeit stehen zwei Gitter mit 500 (30 - 125 eV) bzw 1100 (64 - 180 eV) Linien pro Millimeter zur Verfügung. Das Gap des Undulators kann automatisch an die Energie des Monochromators angepasst werden.

Die Intensität der in Photoemission emittierten Elektronen steht in (weitgehend) linearem Zusammenhang mit der Intensität der anregenden Photonen. Es ist daher notwendig, die Intensität der Anregung zu kennen, um gemessene Spektren renormieren oder miteinander vergleichen zu können. Standardmäßig ist zu diesem Zweck ein Goldnetz kurz vor dem Experiment in den Strahlgang der Beamline geschaltet. Es absorbiert weniger als 5 % der Strahlung und kann während der Photoemissionsmessung im Strahl belassen werden. Mithilfe des Goldnetzes kann ebenfalls das Gap des Undulators auf maximale Intensität optimiert werden.

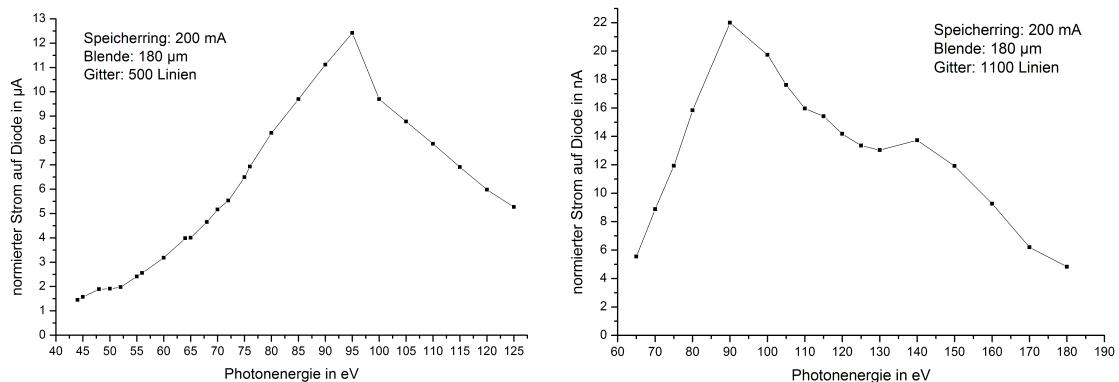


Abbildung 4.4: Intensität der BUS XUV-Beamline bei verschiedenen Photonenenergien, gemessen mit der Si-Diode im Strahlstrom. Die Messwerte wurden auf einen Strom von 200 mA im Synchrotron renormiert.

In der Messzeit im August 2007 stand das Goldnetz leider nicht zur Verfügung. Die Intensität der Beamline konnte jedoch mit einer Siliziumdiode bestimmt werden, die in den Strahl gebracht wurde. Allerdings absorbiert sie alle Photonen, eine simultane Messung des Photonenstromes zur Photoemissionsmessung ist nicht möglich. Daher wurde die Energieabhängigkeit der Intensität in eine Tabelle aufgenommen und auf einen Wert des Ringstromes von 200 mA normiert (siehe Abbildung 4.4). Ausgehend vom tatsächlichen Wert des Ringstromes und der bekannten Energie des Monochromators kann die Intensität nun berechnet werden. Der aktuelle Wert kann auf der Webseite von BESSY mit einem Java-Applet ausgelesen werden. Man kann auch eine Tabelle mit den Daten der letzten 24 Stunden ausgeben. Zudem steht ein Referenzkanal zur Verfügung, der in die eigenen Auswertesoftware eingebunden und ausgelesen werden kann. Der Wert lässt sich so in die Messdatei integrieren.

4.5 Röntgenuntersuchung mittels Laue

Eine übliche Methode der Kristallstrukturanalyse ist die Untersuchung von Proben nach dem Laue-Verfahren. Dabei wird die einkristalline Probe mit weißem Röntgenlicht bestrahlt und die gebeugten Intensitäten mit einer Photoplatte aufgenommen. Die Beugungsmaxima ent-

sprechend jeweils einer Gitterebene (hkl), die die Lauesche Interferenzbedingung

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}_{hkl} \quad |\vec{k}| = |\vec{k}_0| \quad (4.4)$$

erfüllt. Die Aufnahmen in Transmission werden auch als (gewöhnliche) *Lauegramme* bezeichnet. Reflexionaufnahmen tragen die Bezeichnung *Epigramm*. Für Transmissionsmessungen müssen die Proben hinreichend dünn sein. Die Lauemessungen dieser Arbeit wurden vornehmlich an der Moskauer Lomonosow-Universität (Московский Государственный Университет имени Ломоносова) am Lehrstuhl für Festkörperphysik (Кафедра Физики твёрдого тела) von Frau Inna Telegina (Телегина Инна Васильевна) durchgeführt. Die verwendete Röntgenkamera hat die Bezeichnung RKW-86A (Рентгеновская Камера Вращения РКВ-86А).

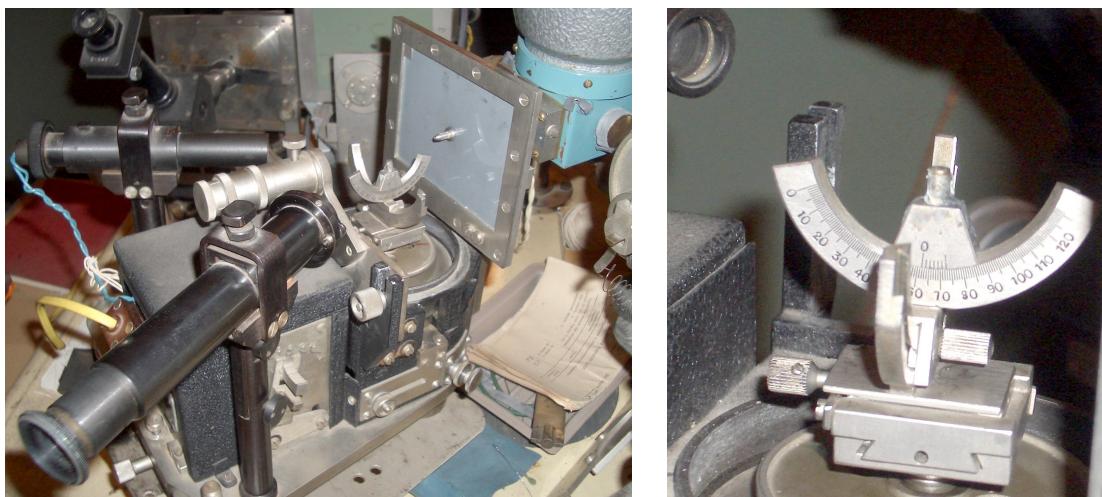


Abbildung 4.5: Röntgenkamera PKB-86A in Moskau. Zu erkennen sind die Röntgenröhre, Mikroskop, Goniometer, Photoplate, Absorber und Kapillare.

In Abbildung 4.5 erkennt man den typischen Aufbau für ein Epigramm. Im Vordergrund ist das Mikroskop mit Lichtquelle zu sehen, zwischen beiden befindet sich ein Absorber. Hinter dem Goniometer ist das Gehäuse für die Photoplate befestigt. In der Mitte enthält es eine Bohrung für die Kapillare, durch welche die Röntgenstrahlung kollimiert wird. Am rechten Bildrand erkennt man schließlich die Röntgenröhre. Die Abmessungen der Epigramme (80×100 mm) sind etwas geringer als die der Lauegramme (120×100 mm). Letztere besitzen kein charakteristisches Loch in der Mitte.

Das rechte Bild von Abbildung 4.5 zeigt das Goniometer, auf dem die zu untersuchende Probe montiert wird. Wie man erkennen kann, lässt sich die relative Positionierung auf ein zehntel Grad genau in beiden Achsen vornehmen. Auch in den Translationsfreiheitsgraden lässt sich die Probe sehr genau (ca. 0.1 mm) im Röntgenstrahl positionieren. Damit ist es auch möglich, eine ortsaufgelöste Laueuntersuchung durchzuführen. Dies wird in einigen Fällen gewünscht.