

Kapitel 6

Tieftemperaturmeßplatz

6.1 Aufbau

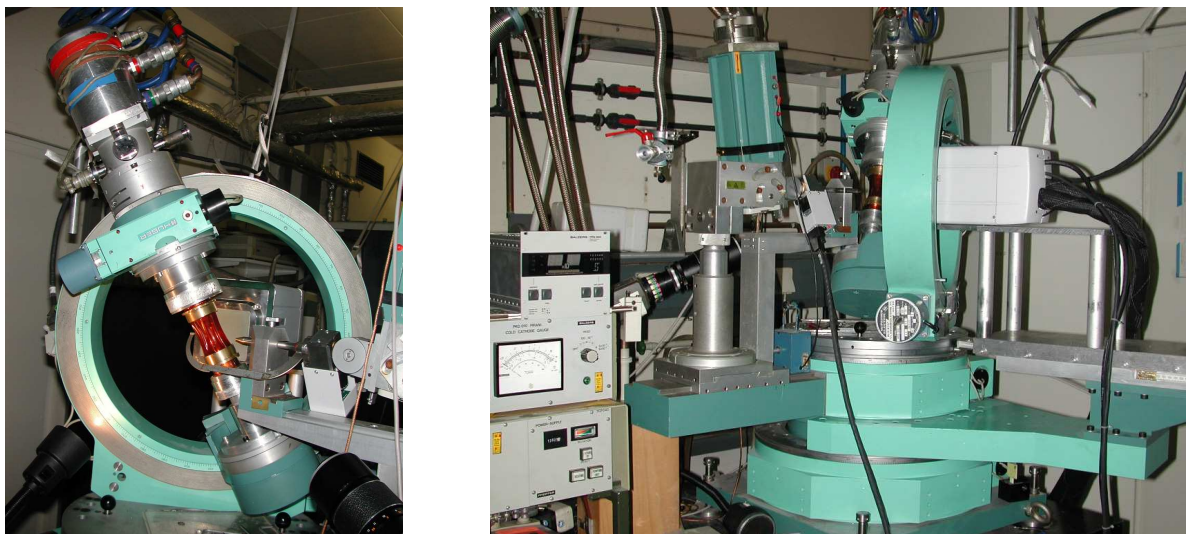
Der verwendete Meßplatz ist mit einem Standard-Röntgengenerator ausgerüstet und kann mit Mo- und Ag-Röntgenröhren betrieben werden. Cu-Strahlung kommt wegen der zu geringen möglichen Auflösung nicht in Frage. Da die Primärstrahlintensität bei Ag-Röhren aber deutlich geringer ist, wurden damit bisher nur Testmessungen durchgeführt, so daß bisher nur Experimente mit Mo-K α -Strahlung durchgeführt wurden. Es wurde ein Huber 4-Kreis-Diffraktometer benutzt, da dieses die nötige Stabilität für den 12 kg schweren Kryostaten, der direkt in der Eulerwiege befestigt ist, besitzt. Zur weiteren Steigerung der Primärstrahlintensität wurde vor kurzem noch ein fokussierender Kollimator in das System integriert.

Die Steuerung des kompletten Systems läuft dabei über die zum APEX CCD-Flächendetektor [23] gehörende Motorsteuerung und Software. Der Detektor zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit und Geschwindigkeit aus. Die Auflösung des 63x63mm großen Chips beträgt 2048x2048 Pixel, wobei nur eine Auflösung von 512x512 für die Datenauswertung verwendet wird, da sich bereits bei dieser Auflösung die Reflexpositionen und Reflexintensitäten hinreichend genau bestimmen lassen. Aufgrund der Größe des Chips wird keine Glasfaseroptik für die Vergrößerung der aktiven Detektorfläche benötigt, was auch die Empfindlichkeit steigert. Durch die Auslesegeschwindigkeit von 400MHz und die Verwendung von 4 Ausleseports kann damit ein Bild innerhalb von 3.5s komplett verarbeitet und auf den Meßrechner übertragen werden. Die komplette Digitalisierung des Bildes läuft dabei intern im Detektor ab.

6.2 Kryostat mit neu entwickeltem Kaptonzylinder

Wie schon erwähnt, benötigt man bei der Verwendung eines geschlossenen Kryostaten ein Vakuum zur Wärmeisolation des Kristalls. Da das Vakuum über mehrere Tage bei 10^{-6} mbar konstant gehalten werden muß, wird ein Mantel mit möglichst kleiner Leckrate benötigt. Da dieser sich im Strahlengang befindet, ist die Auswahl möglicher Materialien stark eingeschränkt. Daraus folgen üblicherweise Beryllium oder Kohlenstoffzylinder für

Abbildung 6.1: Diffraktometeraufbau



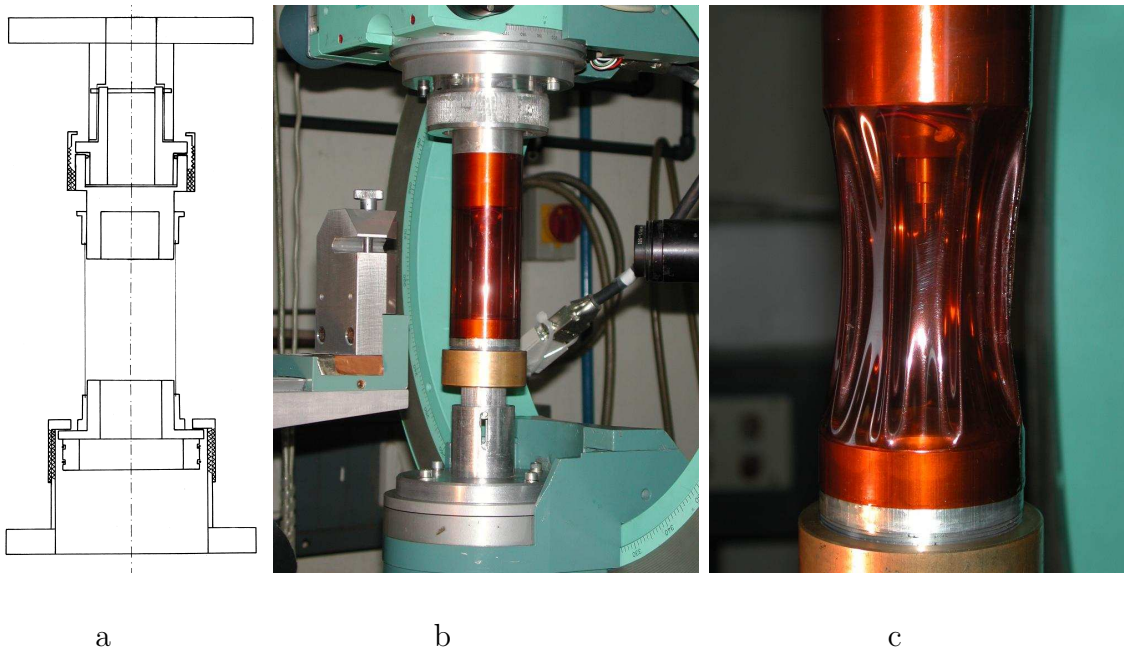
Kaptonzylinder in Kombination mit CCD-Detektor für eine Tieftemperaturmessung

Röntgenbeugungsuntersuchungen, die sich durch eine relativ geringe Absorption auszeichnen, aber leider deutliche Streustrahlung produzieren. Durch Verwendung eines Sekundärkollimators vor dem Detektor kann man bei einem Punktzähler diesen Einfluß weitestgehend minimieren. Bei flächenhafter Detektion ist ein solcher Kollimator aufgrund der geometrischen Gegebenheiten nicht verwendbar, so daß Notwendigkeit bestand, diese Streustrahlung so weit wie möglich zu reduzieren.

Dementsprechend wurde am Anfang der Arbeit ein neuer Vakuumzylinder konstruiert, der den Untergrund merklich reduziert. Da nur wenig Material im Strahl sein durfte und die Beweglichkeit des Diffraktometers nicht eingeschränkt werden sollte, wurde eine nur 0.1mm dicke Kapton-Folie verwendet. Kapton zeichnet sich durch eine extreme mechanische Stabilität aus. Durch Verklebung mit 2-Komponenten Epoxidharz läßt sich eine einfache Folie in die gewünschte Form bringen. Die Konstruktion wurde so gewählt, daß keinerlei Halterung in den Strahlengang kommt. Zur Stabilisierung genügt eine Verspannung des Zylinders innerhalb der Eulerwiege mittels Verschraubungen. Die Größe des Zylinders wurde dabei an die Gegebenheiten des Meßaufbaus angepaßt. Wie in Abb. 6.2 zu sehen ist, kommt es bei der Evakuierung zu einer leichten Deformation des Zylinders, die aber auf dessen Haltbarkeit keinen großen Einfluß hat, da dieser nach dem ersten Evakuieren weitgehend formstabil bleibt. Die mittlere Darstellung zeigt dabei einen Zylinder vor der ersten Evakuierung.

Die Haltbarkeit der Zylinderkonstruktion kann momentan nicht abgeschätzt werden. Die anfängliche Konstruktion, die schon nach wenigen Minuten zum Reißen der Folie führte, konnte so optimiert werden, daß bisher nur 2 Zylinder verwendet wurden. Die Konstruktion des zweiten Zylinders war nur nötig, um Abschattungen für den kompletten meßbaren Bereich zu umgehen. Der wesentliche Unterschied ist eine geringe Ver-

Abbildung 6.2: Kapton-Zylinderkonstruktion



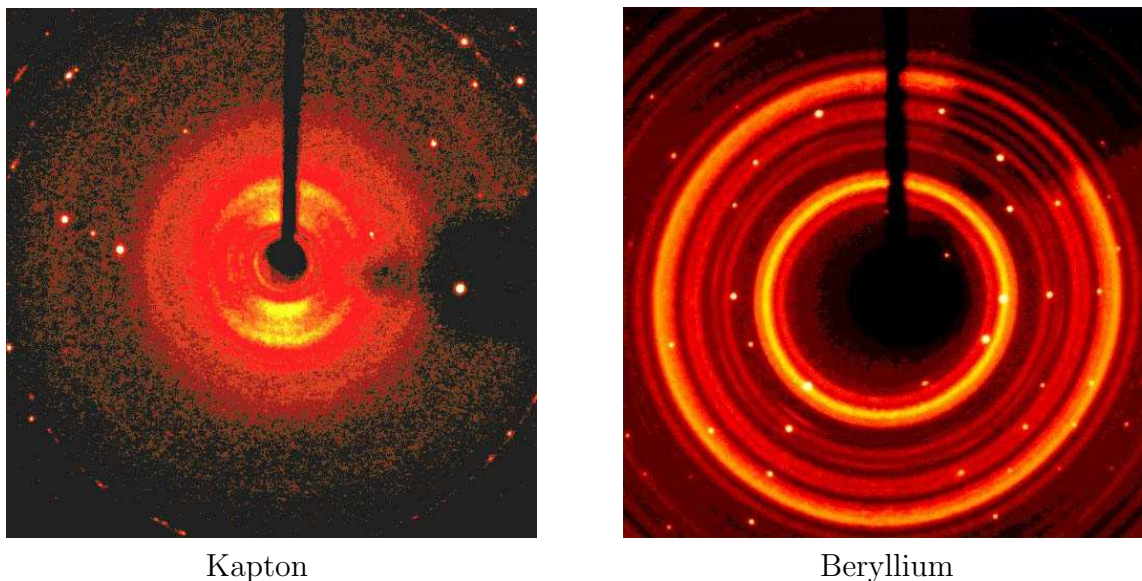
- a- schematische Darstellung des Aufbaus
 b- Kaptonzylinder vor dem ersten Evakuieren
 c- Kaptonzylinder im evakuierten Zustand

größerung. Beide Konstruktionen wurden in der Zeit meiner Doktorarbeit etliche Male evakuiert und zeigen bisher keine Abnutzungserscheinungen.

Mit der Verwendung von Kapton-Folie wurde, wie aus Abb. 6.3 zu erkennen ist, eine deutliche Verminderung der Streustrahlung erreicht und somit eine hochaufgelöste CCD-Messung bei 20K möglich. Um die Genauigkeit und Temperaturstabilität der Konstruktion zu überprüfen, wurde der Phasenübergang von TbVO_4 bei 32K untersucht. Wie schon 1971 berichtet [24], findet unterhalb 32K die Phasenumwandlung vom tetragonalen zum orthorhombischen Kristallsystem statt. Da dabei einzelne Reflexe aufspalten, kann man die Temperatur am Kristallort mit Hilfe dieser Kristalle bestimmen. Da die Phasenumwandlung sich über einen Temperaturbereich von 35-30K beobachten lässt, kann man die Meßtemperatur als ausreichend genau ansehen. Der Einfluß von Wärmestrahlung scheint zumindest bei dieser Temperatur gering zu sein, da selbst eine recht nah herangestellte Glühbirne zwar einen deutlichen Einfluß auf die Heizleistung der Temperaturregelung hatte, aber keine Veränderung des Beugungsbildes beobachtet werden konnte.

Ein zusätzlicher Vorteil des Kapton-Zylinders liegt in der Möglichkeit, den Kristall nach dem Abkühlen weiterhin optisch zu zentrieren, was bei den gängigen Konstruktionen nicht möglich war. Eine Nachzentrierung ist in jedem Fall nötig, da sich die Kristallposition beim Abkühlen um ≈ 0.75 mm aufgrund des Expansionskoeffizienten des Kryostaten ändert. Diese, hauptsächlich die Höhe betreffende Änderung, wirkt sich auch

Abbildung 6.3: Streustrahlung der verschiedenen Vakuumzylinder



Im Gegensatz zu den stark strukturierten und intensiven Pulverlinien von Beryllium zeigt Kapton kaum Streustrahlung.

in geringem Maße auf die seitliche Zentrierung des Kristalls aus, so daß eine Zentrierung nach dem Abkühlen, d.h. im evakuierten Zustand, essentiell ist. Eine Möglichkeit dies auch ohne optische Hilfsmittel zu tun, liegt in Zentrierrouninen, die in der üblichen Art aber nicht mit CCD-Detektoren zu bewerkstelligen sind.

Aufgrund einer sehr ähnlichen Diffraktometergeometrie am Meßplatz D3 des Hasy-lab(Desy-Hamburg) läßt sich der neu konstruierte Vakuumzylinder auch am Synchro-tron verwenden. Somit sind auch Synchrotronmessungen bei 20K mit CCD-Detektion möglich. Allerdings gibt es mehrere Synchrotronmeßplätze, die inzwischen mit den bereits erwähnten He-Gasstromanlagen ausgestattet sind, was bei kurzen Meßzeiten schein-bar unproblematisch ist.

6.3 Meßstrategien und erreichbare Auflösung

Die Meßstrategie bei festgelegter Auflösung wird hauptsächlich durch Symmetrie, Zell-größe, Meßzeit und gewünschte Redundanz bestimmt. Da die Meßzeit stark von der Auflösung und dem Kristall abhängig ist, läßt sich nur schwer eine allgemeingültige Aussage treffen. Durch den Aufbau ergeben sich einige geometrische Beschränkungen, die dazu führen, daß hauptsächlich ϕ -scans bei diesem Aufbau verwendet werden, da der mögliche ω -Bereich stark von 2θ abhängt. Außerdem schränkt die Kombination aus einem großen Flächendetektor und dem verwendeten Kryostaten bei hohem 2θ erheblich den verfügbaren χ -Bereich ein.

Eine mögliche Meßstrategie, die in den meisten Fällen eine gute Redundanz bei verträglicher Meßzeit liefert, sieht für den beschriebenen Aufbau folgendermaßen aus:

Tabelle 6.1: Meßstrategie einer hochaufgelösten Messung

Run	2θ	ω	ϕ	χ	ϕ -Inkrement	Frames	Meßzeit
1	-28.0	-28.0	-173.0	55.0	0.3	1150	5s
2	-28.0	-28.0	-173.0	20.0	0.3	1150	5s
3	-28.0	-28.0	-173.0	0.0	0.3	1150	5s
4	-58.0	-49.0	-173.0	55.0	0.3	1150	30s
5	-58.0	-49.0	-173.0	30.0	0.3	1150	30s
6	-58.0	-49.0	-173.0	10.0	0.3	1150	30s
7	-80.0	-65.0	-173.0	30.0	0.3	1150	120s
8	-80.0	-65.0	-173.0	5.0	0.3	1150	120s

Standardstrategie in der nur ϕ -scans benutzt werden

Diese Strategie liefert innerhalb einer Woche bei einem Kameraabstand von 5.5cm eine Auflösung von $\sin\theta/\lambda = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$. Meßstrategien lassen sich recht gut mit zwei vorhandenen kommerziellen Programmen planen. Die Verwendung von Astro ermöglicht dabei eine schnelle Kontrolle einer bestehenden Meßstrategie, wobei eine Optimierung nur manuell möglich ist. Zeitlich aufwendiger läßt sich eine Meßstrategie komplett mit dem Programm Cosmo optimieren. Dazu benötigt man eine Liste aller möglichen scans, die durch die geometrischen Limitierungen des Aufbaus bestimmt sind. Desweiteren sind nur Detektorabstand, Orientierung des Kristalls und Meßzeit neben der gewünschten Auflösung nötig. Der relativ große Zeitaufwand von einigen Stunden für eine solche Optimierung stellt für eine Ladungsdichtebestimmung keine Meßzeitverlängerung dar, da in dieser Zeit schon mit Hilfe einer Standardstrategie die niedrig aufgelösten Daten gemessen werden können. In diesem wichtigen Bereich für die Dichteinformation ist eine hohe Redundanz und Vollständigkeit leicht ohne allzu großen zeitlichen Aufwand zu erreichen, da die Belichtungszeiten, wie in 6.1(Zeile 1-3) zu sehen, deutlich kürzer sind.

Die sich aus einer solchen Verfeinerung ergebenden Strategien liefern eine recht gleichmäßige Abdeckung des reziproken Raumes. Dazu werden allerdings sehr viele verschiedene 2θ -Stellungen, die alle unterschiedliche Meßzeiten haben, benötigt. Das steigert den manuellen Meßaufwand erheblich. Desweiteren ist eine optimale Integration und Datenreduktion von so vielen Stellungen auch deutlich aufwendiger. Die Ergebnisse aus ersten Tests waren vergleichbar mit denen einer Strategie mit nur drei 2θ -Positionen. Somit ist die Verwendung der Standardstrategie in den meisten Fällen zweckmäßig.

Da auch das Auffinden einer Art Standard-Strategie wesentlich zur Vereinheitlichung der Datensammlung führt, wurden in den letzten Jahren fast ausschließlich Strategien wie in 6.1 verwendet. Dies ermöglicht auch den direkten Vergleich verschiedener Datensätze zu einem sehr frühen Zeitpunkt, noch während der Messung. Das kann bei der nötigen Datenqualität für Ladungsdichtebestimmung sehr hilfreich sein, da die Auswahl eines geeigneten Kristalls wesentlich ist.

