3 Experimentelle Grundlagen

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Meßapparaturen benutzt: ein IPE-Spektrometer (IPES) für IPE- und XE-Experimente und die ARIES (Angle-Resolved Ion and Electron Spectrometer) für PE-Experimente. Zunächst wird in Kapitel 3.1 die IPES vorgestellt und danach in Kapitel 3.2 die PE-Messungen. In Kapitel 3.3 werden die zur Energie-Eichung notwendigen Messungen der Austrittsarbeit der Elektronenkanone bzw. des Elektronen-Analysators (siehe Abb. 2.1) und in Kapitel 3.4 die Proben präparation beschrieben.

3.1 IPE-Spektrometer

Das IPE-Spektrometer wurde während der Doktorarbeit von *Lange* [Lan88] in unserer Arbeitsgruppe aufgebaut. Es besteht aus zwei Kammern, die durch einen beweglichen Faltenbalg verbunden sind (Abb. 3.1). Die beiden durch ein Ventil vakuumtechnisch voneinander trennbaren UHV-Kammern sind die Probenpräparationskammer und die Monochromatorkammer. Die Monochromatorkammer muß von der Probenpräparationskammer getrennt sein,

um das Monochromatorgitter vor Bedampfung zu schützen, wenn in der Probenpräparationskammer Verdampfer benutzt werden. Außerdem muß in der Probenpräparationskammer öfters etwas ausgetauscht oder repariert werden. In diesen Fällen braucht dann das Vakuum nur in einer der Kammern gebrochen werden: das insbesondere für die Monochromatorkammer wichtig, da man diese nur bei niedrigen Temperaturen ausheizen darf (< 60° C). In der Präparationskammer befinden sich der Probenhalter. die Elektronenkanone und alles zur Probenpräparation notwenwie dige, Verdampfer, Quarzkristall zur Filmdicken-

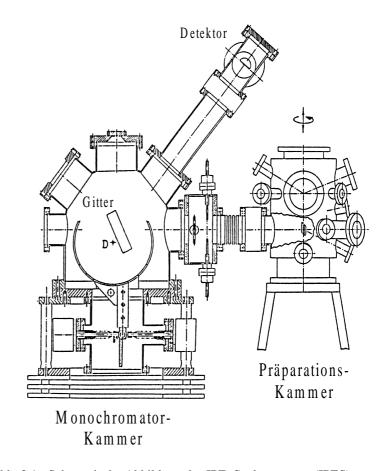


Abb. 3.1: Schematische Abbildung des IPE -Spektrometers (IPES)

Messung sowie ein LEED-System zur Überprüfung der Oberflächenbeschaffenheit der Probe. Der Basis-Druck in der Präparationskammer lag bei $5...8\cdot 10^{-11}$ mbar und in der Gitterkammer bei ~ $8\cdot 10^{-10}$ mbar .

3.1.1 Probenhalter

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer Probenhalter aufgebaut, der Temperaturen von 20.. 2500 K ermöglicht. Er wurde an einen x-y-z-Manipulator montiert, um die Probe für Probenpräparation und Messung positionieren zu können, wobei eine Drehung um die z-Achse möglich ist. Am unteren Ende eines kommerziellen He-Durchfluß-Kryostaten wurde ein komplexer Probenhalter befestigt, der viele Funktionen gleichzeitig erfüllt; er ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Ein Wolframkristall dient als Substrat für die Lanthanidfilme und soll auf tiefe Temperaturen (bis 20 K) gekühlt werden können. Gleichzeitig muß er jedoch elektrisch isoliert sein. Dazu wurde in den Wolframkristall (per Funkenerosion) eine Nut eingebracht und mit einem Wolframdraht in ein passend geschnittenes Wolfram-Blech eingespannt. Das Wolfram-Blech wird zur thermischen Verbindung mit zwei Saphir-Plättchen in den Grundkörper des Probenhalters (aus OFHC-Kupfer) eingespannt. Dadurch besteht bei tiefen Temperaturen eine gute thermische Ankopplung des Wolframkristalls bei gleichzeitiger elektrischer Isolierung. Soll der Wolframkristall auf ~ 2500 K gebracht werden ('Flash'), um die Lanthanidfilme wieder abzudampfen, dient der Saphir als Wärme-Isolator, so daß der Probenhalter während des

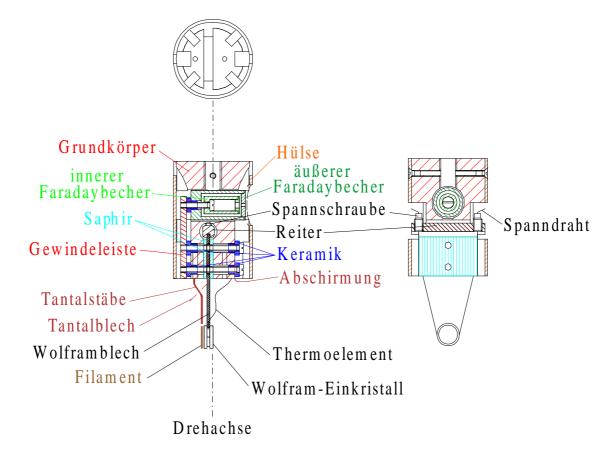


Abb. 3.2: Probenhalter in der IPES für XE- und IPE-Messungen an Lanthanidmetall-Filmen

kurzen Flashs kaum aufgewärmt wird. Hinter dem Kristall wurde zur Elektronenstoß-Heizung ein schneckenförmiges Filament (0.25 mm Tantaldraht) angebracht. Die Schneckenform minimiert das magnetische Feld bei angelegtem Heizstrom (während der Messung); gleichzeitig hat es gegenüber der Wendel den Vorteil, daß alle Teile des Filaments zum W-Kristall etwa den gleichen Abstand haben, sich also für die Elektronenstoß-Heizung ein nahezu homogenes (Plattenkondensator-) Feld ausbilden kann, womit das Filament optimal genutzt ist. Zum Flash wurde bei typischen Emissionsströmen von ~ 200 mA der Wolframkristall auf +750 Volt gelegt. Hinter dem Filament wurde eine Box aus Tantal angebracht, um die Elektronen-Flugrichtungen weiter zu begrenzen (nicht in Abb. 3.2). Zur Temperatur-Messung wurde ein $W_{95}Re_5/W_{74}Re_{26}$ -Thermoelement in ein Loch des Kristalls eingeführt.

Im oberen Teil des Probenhalters wurde ein Faraday-Becher eingebaut, um die Richtungs-Charakteristik der Elektronenkanone zu kontrollieren. Die elektrischen Zuführungen wurden durch die vier Kanäle zur Probe geleitet, die im Schnitt (Abb. 3.2 oben) zu sehen sind. Durch die Versetzung des Wolframblechs liegt die Drehachse auf der Probenoberfläche. Eine dünne Hülse aus Kupfer wurde um den Probenhalter gelegt, um ihn vor Bedampfung zu schützen.

Gleichzeitig wirkt diese Hülse bei tiefen Temperaturen als Wärmestrahlungsschild gegenüber der 'warmen' Kammer. Sämtliche Bestandteile aus Kupfer wurden zum Schluß noch mit einer dünnen Goldschicht bedampft, um sie vor Oxydation (potentielle Aufladung) zu bewahren.

Die Lanthan-Chalkogenid-Proben (LaS, LaSe, LaTe) wurden an einem einfacheren Kupfer-Probenhalter (Abb. 3.3) mit Silberleit-Kleber angeklebt. Dieser Probenhalter wurde an den Kryostaten mit einer Saphirscheibe - zur elektrischen Isolierung - angebracht.

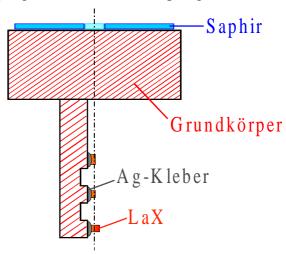


Abb. 3.3: Probenhalter für die Messungen an den Lanthan-Chalkogeniden

3.1.2 Elektronenkanone

Ein wichtiger Bestandteil der IPES ist die Elektronenkanone. Für IPE sind möglichst hohe Ströme bei guter Parallelität der Elektronen notwendig, damit winkelaufgelöste Messungen durchgeführt werden können. Dafür wird eine Elektronenkanone nach *Pierce* [Pie40] eingesetzt, welche auf beschleunigende und fokussierende Elektroden verzichtet. Die Idee ist, daß alle Elektronen innerhalb des elektrischen Feldes einer gesättigten Raumladungswolke parallel entlang eines äußeren Feldes fliegen. Die Elektrodenform ist dabei so gewählt, daß die von einer indirekt geheizten BaO-Kathode emittierten Elektronen durch das Feld einer simulierten gesättigten Raumladungswolke gebündelt werden. Dies gilt natürlich nur innerhalb der Kanone. Die Kathode und das Loch in der Austrittselektrode der haben einen Durchmesser von 2 mm.

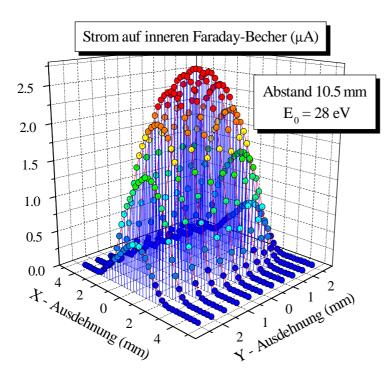


Abb. 3.4: Typisches Strahlprofil der Elektronenkanone

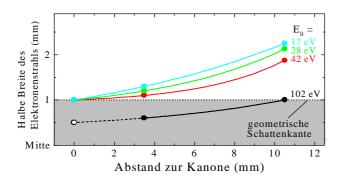


Abb. 3.5: Halbe Breite des Elektronenstrahls in Abhängigkeit von E₀

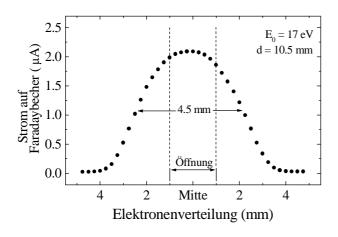


Abb. 3.6: Elektronenstrahlprofil in Meßposition bei $E_0 = 17 \text{ eV}$

Die Strahl-Charakteristik wurde mit dem Faraday-Becher des Probenhalters gemessen; eine typische Charakteristik zeigt Abbildung 3.4.

Aus mehreren Charakteristiken wurden die Halbwertsbreiten (FWHM) des Elektronenstrahls extrahiert und für zwei Abstände (d = 3.5mm und 10.5 mm) von der Austritts-Elektrode für vier verschiedene Elektronenergien (E_0) Abbildung 3.5 eingetragen. Wie man sieht, ist die Divergenz erheblich, nimmt aber - wie zu erwarten - mit steigender E₀ ab. Die Entfernung von 10.5 mm entspricht in etwa dem Abstand der Probe von der Elektronenkanone im Meßprozeß.

Strahlprofil Das $E_0 = 17 \text{ eV}$ ist für diese Entfernung in Abbildung eingetragen. Die Strahlbreite (FWHM) beträgt hier ≈ 4.5 mm. Geht man davon aus, daß die Bereich Elektronen im von $\pm 1 \text{ mm}$ in Fortsetzung Elektronenkathode noch parallel fliegen und die weiter außen anzutreffenden Elektronen einen Winkel bezüglich ihres Abstands von der parallelen Flugbahn haben. beträgt (bei $d = 10.5 \text{ mm}, E_0 = 17 \text{ eV}$ die mittlere Divergenz $\approx \pm 3$ °. Dies hat eine Impuls-Ungenauigkeit von $\Delta k \cong \pm 0.1 \text{ Å}^{-1}$ bei winkelaufgelösten IPE-Messungen zur Folge, $\sim \pm 10 \%$ was der Brillouinzone eines Lanthanidmetalls entspricht.

Mit steigender Elektronenenergie nimmt die Intensität der Elektronenkanone und damit der Probenstrom erheblich zu. Abbildung 3.7 zeigt, daß dies nahezu linear geschieht, wie es nach *Child* [Chi11] für raumladungsgesättigte Ströme auch sein sollte.

Die Elektronen verlassen die geheizte BaO-Kathode in der Elektronenkanone leider nicht monoenergetisch, sondern besitzen eine Maxwell-ähnliche Energie-Verteilung:

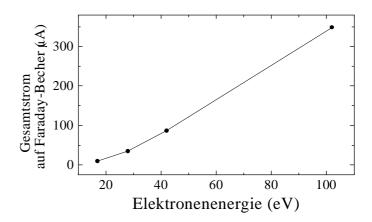


Abb. 3.7: Zunahme des Elektronenstroms mit wachsender Energie

$$P(E) dE = (k_B T)^{-2} \cdot E \cdot exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE \qquad , \tag{3.1}$$

deren maximale Intensität bei ~ k_BT über der Vakuumenergie liegt und eine energetische Streuung von ~ $2.5~k_BT$ haben. Bei einer typischen Emissionstemperatur der BaO-Kathode von T=1200~K ist die Halbwertsbreite der Energieverteilung $\Delta E\cong 0.25~eV$.

3.1.3 Gitterspektrometer

Das Detektorsystem beruht auf dem Prinzip eines Toroidgitters in einem *Rowlandkreis* [Row83]. Dabei tritt Licht durch einen Eintrittsspalt (Abb. 3.8), der - wie das Gitter - auf dem Rowlandkreis liegt; es wird in erster Beugungsordnung mit einem ortsauflösenden Detektor (MCP) nachgewiesen. In unserem Aufbau besteht ein fester Winkel zwischen dem auf das Gitter einfallenden und dem reflektierten Strahl. Daher muß das Gitter, nach einer von *Seya* [Sey52] vorgeschlagenen Vorgehensweise, um seinen Scheitelpunkt gedreht werden, damit verschiedene Energien in die Ausfallsrichtung gebeugt werden.

Zur Detektion der Photonen wird eine Mikro-Kanal-Platte (micro channel plate, MCP) verwendet, welche nahezu tangential auf dem Rowlandkreis eingebaut ist. Das MCP ist eine parallele Anordnung von vielen kleinen röhrenähnlichen Sekundärelektronenvervielfachern, wobei die Ansprechwahrscheinlichkeit im benötigten Photonenenergiebereich (10 .. 30 eV) durch Bedampfen mit CsI erhöht wurde. Ein zweites direkt dahinter montiertes MCP gleicher Bauart dient zur weiteren Verstärkung des Signals. Die vom primär auftreffenden Photon erzeugte Elektronenlawine wird mit einer Widerstandsanode nach *Gear* [Gea69] ortsempfindlich nachgewiesen.

Greiner und *Schäffer* [GrS59] gaben eine Methode zur Bestimmung der Krümmungsradien des Toroidgitters an, wobei die leichte Verkippung des MCP aus der Tangentiallage berücksichtigt ist. Dadurch ist es möglich, die Defokussierung der Photonenenergien auf dem MCP für einen eingeschränkten Energiebereich zu minimieren - in Abhängigkeit vom Winkel 2Θ zwischen Einfalls- und Ausfallsstrahl.

Die von *Lange* [Lan88] angegebenen Werte sind: $2\Theta = 50$ °, d = 8000 Å (Linienabstand des Gitters), die Krümmungsradien R = 878.4 mm und $\rho = 718.6$ mm des Toroids, wobei R dem Radius des *Rowlandkreis*es entspricht. Der Abstand des Gitters vom MCP bzw. vom Eintrittsspalt (r) beträgt demnach 794.5 mm. (Eine Beschreibung weiterer Details befindet sich in [Lan88].)

Wir möchten noch erwähnen, daß zwischen der Elektronenkanone und der Detektorebene (Eintrittsspalt, Gitter, MCP's) ein fester Winkel von 60° besteht. Daher ändert sich der *detektierte* Emissionswinkel der Photonen, wenn der Elektronen-Einfallswinkel durch Drehen des Probenhalters geändert wird, um den gleichen Betrag.

3.1.3.1 Energieeichung des Gitterspektrometers

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Eichung der Energiewerte (Gitterkalibrierung) sowie eine Bestimmung der Auflösung des Detektorsystems durchgeführt. Zunächst wird die Kalibrierung besprochen.

Zur Abbildung eines bestimmten Energiebereichs auf das MCP wird das Gitter um den Winkel δ aus der Normalposition $\alpha = \beta = 25$ ° gedreht (gepunktete Linie in Abb. 3.8), so daß $\alpha = 25$ ° + δ und $\beta = 25$ ° - δ gilt. Die Interferenzbedingung lautet für diesen Fall:

$$\mathbf{m} \cdot \mathbf{N} \cdot \lambda = \sin \alpha - \sin \beta$$
, (3.2)

wobei m die Ordnung (m=-1) und N die Anzahl der Gitterstriche pro

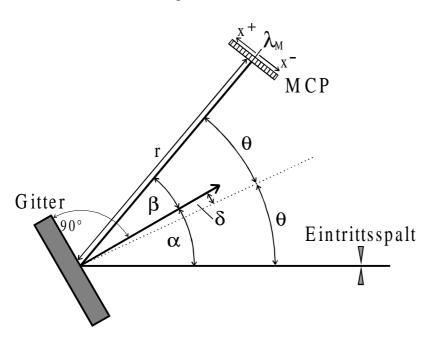


Abb. 3.8: Strahlengang im Detektorsystem

werden (entspricht der Photonenenergie h $v_{\rm M} = hc/\lambda_{\rm M}$):

$$\delta = \arcsin\left(-\frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{N} \cdot \lambda_{\mathbf{M}}}{2\cos\Theta}\right). \tag{3.3}$$

Im Anhang B sind einfache Formeln zur Berechnung von δ angegeben.

(N = 1/d = 1250/mm)Zur Berechnung kann das planare Gitter, anstatt des Toroidgitters angenommen werden, da der Radius R (des Rowlandkreises) nur die Abbildung des Eintrittsspaltes auf dem Detektor bereitstellt [GrS59]. (Für einen unendlich dünnen Eintrittsspalt gilt für das Toroidgitter die Abbildungsgleichung des planaren Gitters.) Aus Gleichung (3.2) kann dann der Drehwinkel δ für die Wellenlänge $\lambda_{\rm M}$ in der *Mitte* des MCP's bestimmt

Die minimalen und maximalen Werte für die Energie, d.h. der Photonenenergiebereich ΔE der gleichzeitig gemessen werden kann, wird durch die Abmessungen des MCP bestimmt. ΔE ist abhängig von δ und beträgt $\Delta E = 2.75$ eV bei $h\nu_M = 12$ eV und $\Delta E = 11.25$ eV bei $h\nu_M = 24$ eV, da die Abstände zwischen den Energien bei steigender Photonenenergie zwangsläufig abnehmen. Will man über einen größeren Energiebereich als ΔE messen, so müssen mehrere, sich teilweise überlappende *Energiefenster* ($\Delta E(h\nu_M)$) gemessen werden. Alle anderen Energiewerte in einem Fenster um $h\nu_M$ werden dann über folgende Gleichung (3.4) berechnet:

$$\lambda(x^{\pm},h\nu_{M}) = (mN)^{-1} \left\{ \sin[\Theta - \delta(h\nu_{M}) \mp \arctan(|x^{\pm}|/r)] - \sin[\Theta + \delta(h\nu_{M})] \right\}.$$

Durch Gleichung 3.4 ist die Position auf dem MCP (x^{\pm} , vgl. Abb. 3.8) mit der Wellenlänge λ verknüpft.

Zur Energieeichung wurde eine Heliumlampe eingesetzt. $He(1\alpha)$ -Linie wurde in verschiedenen Energiefenstern (bei verschiedenen $h\nu_M$) gemessen, so daß die Linie auf jeden Bereich des MCP abgebildet einmal wurde. Mittelwert für sechs δ - bzw. hv_M-Werte ist in Abbildung 3.9a gezeigt. Für die He(1α)-Linie finden wir (21.22 ± 0.03) eV bei einer theoretischen Vorgabe von 21.218 eV. (Zur Bestimmung der Energie wurde die Nullstelle der ersten Ableitung verwendet.) Die Abweichungen vom theoretischen Wert sind für die einzelnen in der Mitte des **MCP** $(h\nu_{\rm M})$ eingestellten Photonenergien in Abbildung 3.9b dargestellt. Die Streuung perimtellen Werte kommt durch Fehler bei der Einstellung der Drehwinkel δ des Gitters und bei der Berechnung der Energiewerte

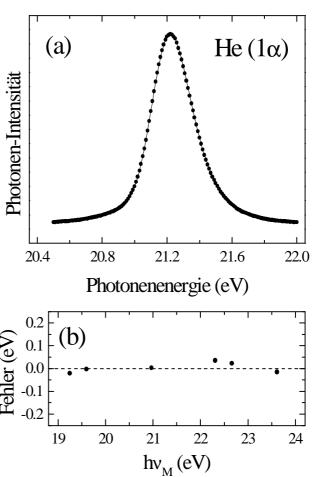


Abb. 3.9: Messung der He(1α)-Linie zur Kontrolle der Energie-Eichung des IPE-Spektrometers

innerhalb des 'Fensters' zustande. Die Übereinstimmung ist sehr gut und die Kalibrierung des Spektrometers damit erreicht.

3.1.3.2 Spektrometer-Auflösung

In Abbildung 3.9a ist die experimentelle Breite (FWHM) der Helium-Linie mit 0.32 eV gemessen worden. Dieser Wert ist in guter Näherung gleich der experimentellen Auflösung des

Detektorsystems, da die natürliche Lebensdauerbreite der Helium-Linie nur wenige meV beträgt. Die hier bestimmte experimentelle Auflösung von 320 meV bei 21.2 eV ($E/\Delta E \approx 66$) ist nicht so groß, wie von *Lange* [Lan88] (< 0.2 eV bei 20 eV $\rightarrow E/\Delta E > 100$) angegeben wurde. Daher haben wir die operative Auflösung eingehender untersucht.

Zunächst ist klar, daß der Winkel zwischen zwei Energien mit steigender Photonenenergie abnehmen muß; dies ist eine unvermeidbare Konsequenz der Beugung. Da der Mikro-Kanal-Abstand über die gesamte MCP-Fläche konstant ist, nimmt ΔE mit E zu.

Die experimentelle Auflösung ist primär durch den Eintrittsspalt begrenzt, der hier für alle Experimente 0.5 mm breit war. *Greiner* und *Schäffer* [GrS59] geben ein Verfahren an, mit dem über einen gewissen Energiebereich eine Defokussierung sehr klein gehalten wird. Allerdings wird der Eintrittsspalt nur für eine Photonenenergie exakt auf das MCP abgebildet; daraus ergibt sich dann die beste Auflösung. Da das Gitter in einem Ray-Tracing-Verfahren bei der Herstellerfirma optimiert wurde und die genauen Werte ein Firmen-Geheimnis blieben [Lan88], sind wir auf plausible Rekonstruktion angewiesen. Ein Blaze-Winkel von $\gamma = 2.48$ ° (siehe Abb. 3.12) sollte eine optimale Reflektivität bei hv $\cong 19.8$ eV liefern; ferner ist das Gitter (gemäß Hersteller-Angabe) für das Intervall 10 .. 30 eV optimiert. Daher ist es sicher nicht falsch anzunehmen, daß die beste Auflösung - und damit die exakte Abbildung des Eintrittsspaltes - bei etwa 20 eV liegt. Wir gehen also davon aus, daß der Eintrittsspalt bei 20 eV mit 0.5 mm Breite auf dem MCP abgebildet wird. Das MCP hat in jeder Richtung 1024 Vervielfacher-Kanäle, wobei jeweils vier zu einem Meß-Kanal zusammengefaßt werden. Bei einem MCP-Durchmesser von 25 mm hat jeder Meß-Kanal eine Breite von 0.098 mm, das heißt, der Eintrittsspalt beleuchtet ~ 5 Kanäle.

Als erstes wurde nun die maximale Defokussierung abgeschätzt, die entstehen kann, wenn das Gitter gedreht wird, um in einem anderen Energiefenster zu messen. Bei 20 eV ist $\delta(h\nu_M)=2.45\,^\circ$ und die maximalen Auslenkungen sind nach Gleichung (3.3) $\delta(10\text{eV})=4.9\,^\circ$ und $\delta(30\text{eV})=1.6\,^\circ$. Für diese beiden Extremfälle wurde der Ort berechnet, an dem der Eintrittsspalt abgebildet wird: die Verbreiterung der Ausleuchtung des MCP im Strahlengang

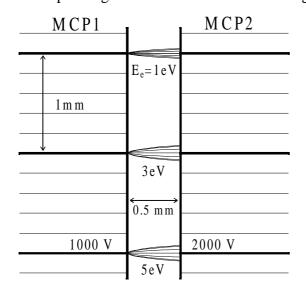


Abb. 3.10: Aufweitung der Elektronenlawinen zwischen den MCP's im Detektorsystem für drei verschieden kinetische Energien der Sekundärelektronen

erhöht sich maximal auf $\Delta x = 0.54$ mm. Die Auflösung verschlechtert sich damit auf ~ 6 Meß-Kanäle. (Eine Rechnung mit einem 'ray-tracing'-Computerprogramm, das bei BESSY zur Konstruktion der Monochromatoren benutzt wird, bestätigt, daß das Abbild des Eintrittsspaltes auf dem ~ 0.55 mm **MCP** beträgt.) Für die Photonenenergie der $He(1\alpha)$ -Linie (21.2 eV) ergibt sich mit $\Delta x = 0.54$ mm eine hypothetische Auflösung von nur 0.17 eV. Der Vergleich mit dem experimentell bestimmten 0.32 eV zeigt aber, daß es noch weitere Effekte geben muß, die die Auflösung verschlechtern.

Dazu betrachten wir noch einmal den

Nachweis der Photonen in den MCP's und der Widerstandsanode. Die Photonen lösen in den Sekundärelektronenvervielfachern Elektronenlawinen aus. Diese Sekundärelektronen haben keine Vorzugsrichtung und besitzen nur wenige eV an kinetischer Energie. Wir haben in der räumlichen Anordnung, bestehend aus den beiden MCP und der Widerstandsanode, den Weg der Sekundärelektronen mit einem Ray-Tracing-Programm simuliert (Abb. 3.10) und finden, daß die Lawinen um ~ 0.2 mm aufweiten. Nimmt man nun die gleiche Verbreiterung auch auf dem Weg vom zweiten MCP zur Widerstandsanode an, so erreichen wir eine Gesamtbreite von ca.~ 0.95 mm, was ~ 10 MCP-Meßkanälen entspricht. Berechnet man die Auflösung mit $\Delta x \approx 0.95$ mm nach Gleichung (3.4), so erhält man bei hv = 21.2 eV eine experimentelle Auflösung von ~ 0.31 eV, was der experimentell gemessenen (0.32 eV) sehr nahe kommt. Dieser Verbreiterungsmechanismus läßt sich experimentell leider nicht verhindern, da das zweite MCP zur Intensitätsverstärkung notwendig ist. Wir können also schließen, daß die experimentelle Auflösung - in Abbildung 3.11 für den gesamten Energiebereich des Spektrometers dargestellt - theoretisch gut nachvollziehbar ist. (In Anh. B ist eine Formel zur einfachen Bestimmung der experimentellen Auflösung des Detektorsystems angegeben.)

In Abbildung 3.11 ist die experimentelle Auflösung des Detektorsystems (durchgezogene dargestellt. IPE-Kurve) Messungen kommt jedoch noch die energetische Streuung der Elektronen aus der Elektronenkanone von ≈ 0.25 eV hinzu, was bei einer Photonenenergie von 20 eV eine experimentelle Gesamtauflösung von 0.38 eV ergibt (gestrichelt in Abb. 3.11).

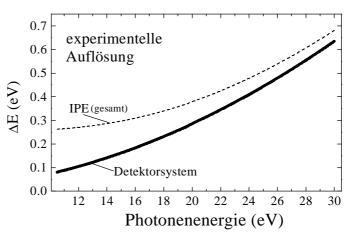


Abb. 3.11: Experimentelle Auflö sung des IPE-Spektrometers

3.1.3.3 Normierung auf konstante Detektorempfindlichkeit

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die *Normierung* der IPE- und XE-Spektren, da das emittierte Licht bei verschiedenen Energien im Nachweissystem nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit registriert wird. Das Meßspektrum M(E) kann als Linearkombination dargestellt werden:

$$M(E) = (S(E) + BM(E)) \cdot IPES(E) . (3.5).$$

S(E) bezeichne die eigentlich gewünschte Information, also das im IPE-Übergang oder beim XE-Prozeß emittierte Licht. $B_M(E)$ ist ein Bremsstrahlungsspektrum, das in den XE-Messungen, z.B. durch die Streuung der Primärelektronen, zur eigentlichen Fluoreszenzstrahlung hinzu kommt. IPES(E) sei die sogenannte Spektrometerfunktion; man würde sie messen, wenn man ein 'weißes' Lichtspektrum (I(E) = const.) durch den Eintrittsspalt auf das Gitter werfen könnte. Da im Labor keine Synchrotronstrahlung zur Verfügung steht, verwenden wir Elektronen ausreichend hoher Energie, die in der Probe Bremsstrahlung erzeugen. Dabei muß die Energie so groß gewählt werden, daß keine direkten Übergänge in gebundene Zustände oberhalb von E_E im gewünschten Photonenenergiebereich auftreten. Auf

diese Weise wird ein Normierungsspektrum:

$$N(E) = B_{N}(E) \cdot IPES(E)$$
 (3.6)

gemessen. Wir nehmen an, daß die bei Elektronenbeschuß erzeugte diffuse Bremsstrahlung B(E) eine lineare Funktion der Energie ist [KLS96]:

$$B_{\mathbf{X}}(\mathbf{E}) = \mathbf{m}_{\mathbf{X}} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{b}_{\mathbf{X}} \quad . \tag{3.7},$$

(Dies ist nur für Energien > 10 eV gut erfüllt, wenn der Anstieg an Bremsstrahlung im Bereich der Sekundärelektronenenergien nicht mehr im Spektrum erscheint.) Dieses Normspektrum muß außerdem an einem Material erzeugt werden, daß im gewünschten Energiebereich (10...30 eV) keine Fluoreszenzstrahlung erzeugt. Der Quotient aus Meß- und Normierungsspektrum

$$\frac{M(E)}{N(E)} = \frac{S(E)}{m_N \cdot E + b_N} + const.$$
 (3.8)

geht unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs der von verschiedenen Materialien erzeugten diffusen Bremsstrahlung

$$B_{M}^{E_{0}} = \alpha^{E_{0}} \cdot B_{N}^{E_{0}} , \qquad (3.9)$$

über in:

$$\frac{M(E)}{N(E)} \approx \frac{1}{b_N} \cdot S(E) + \text{const.}$$
 (3.10)

wenn wir $m_N \approx 0$ annehmen ($m_N = 0$ bedeutet weißes Licht). (Der Index E_0 zeigt eine Abhängigkeit von E_0 an.)

Zunächst möchten wir die Spektrometerfunktion IPES(E) theoretisch beschreiben: das von der Probe emittierte Licht wird durch die Reflektivität des Gitters in erster Beugungsordnung verändert. Die Linien sind auf das 'blazed' Toroidgitter im Sägezahn-Muster aufgebracht worden, wobei der Blaze-Winkel γ die Neigung der Oberfläche zwischen den Linien beschreibt, siehe Abbildung 3.12. Für γ ist in erster Beugungsordnung der Einfalls- und

Ausfallswinkel genau gleich groß und somit die Reflektivität für diesen Winkel (nach Gleichung 3.4 für $hv = 19.76 \, eV$) am größten. In Abbildung 3.13a ist die berechnete Gitter-

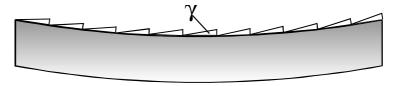


Abb. 3.12: Schematische Darstellung eines Toroidgitters mit Blaze-Winkel γ

reflektivität (R_G) dargestellt. Die Berechnung wurde wieder mit dem BESSY-ray-tracing-Computerprogramm durchgeführt; dabei sind die Parameter für das Toroidgitter verwendet worden. Die Reflektivität hat ein Maximum bei etwa 20 eV - wie erwartet.

Den nächsten Einfluß erfährt das emittierte Licht durch die Reflektivität der Gold-Beschichtung des Gitters, siehe Abb. 3.13b. Da sich die Gold-Reflektivität (R_{Au}) im Intervall von 10 .. 30 eV nur wenig ändert, ist ihr Einfluß auf die Spektrometerfunktion IPES(E) relativ gering.

Das gebeugte Licht wird dann auf das MCP geworfen und soll dort Elektronenlawinen auslösen. Diese Lawinen werden in erster Linie aus den Sekundärelektronen gebildet, die in den Relaxationsprozessen nach der Absorption der Photonen erzeugt werden. Die Intensität der Sekundärelektronen ist direkt proportional zur Absorption der Photonen und damit zum Absorptionkoeffizienten der CsI-Beschichtung des MCP (μ_{CsI} , Abb. 3.13c). Dabei werden experimentelle Absorptionskoeffizienten von Cs und I_2 verwendet [HGD93], da μ für Cs $^+$ und I^- nicht verfügbar ist.

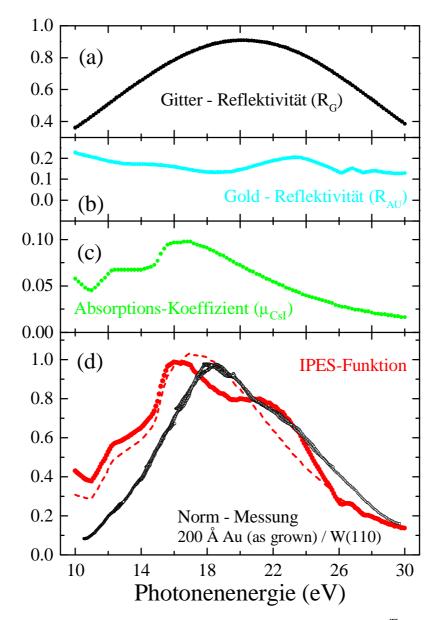


Abb. 3.13: Zusammensetzung der theoretischen Spektrometerfunktion IPES $^{Th}(E)$ (a .. c), Vergleich mit der gemessene Norm-Funktion bei E_0 =152 eV (schwarz) (d), ohne Einfluß der Gold-Reflektivität (rot gestrichelt) (d)

Um Unterschiede zwischen den MCP-Kanälen klein zu halten, wurden MCP in 'imaging' Qualität eingebaut. Trotzdem findet sich in allen Spektren ein kleiner Dip nahe der mittleren Energie, was auf Produktionsschwankungen hinweist, da er in allen Energiefenstern bei der gleichen Kanalzahl auftritt.

Die theoretische Spektrometerfunktion (Sensitivität) setzt sich also aus drei Anteilen zusammen:

$$IPES_{Th}(E) = R_G(E) \cdot R_{Au}(E) \cdot \mu_{CsI}(E)$$
 (3.13).

Sie ist als rotes (durchgezogenes) Spektrum in Abbildung 3.13d gezeigt und mit dem an ungeordneten Gold-Filmen gemessenen Normspektrum mehrerer Energiefenster (schwarz) verglichen. Zusätzlich wurde eine theoretische IPES $_{Th}$ -Funktion eingetragen, bei der der Einfluß der Goldreflektion (R_{Au}) weggelassen wurde (rot gestrichelt).

Die grundsätzliche Übereinstimmung zwischen theoretisch zu erwartender und gemessener Nominierung ist gut. Das Maximum ist leicht zu kleineren Photonenenergien verschobenen, möglicherweise ein Einfluß von Verunreinigungen im CsI-Film oder Adsorbaten auf dem Gitter. Das Maximum von μ_{CsI} verschiebt sich für eine hypothetische CsIO-Beschichtung auf fast 20 eV, d.h., sind Sauerstoff-Verunreinigungen im CsI auf dem MCP, so paßt die berechnete besser zur gemessenen Normkurve. Eine partielle Oxidation ist bei der Rauheit der CsI-Beschichtung auf dem MCP durchaus wahrscheinlich. Desweiteren sind im angenommenen μ_{CsI} die Veränderungen durch die Bildung der CsI-Verbindung nicht enthalten, was gerade im Bereich kleinerer Photonenenergien Unterschiede bewirken kann.

Der Einfluß der Bremsstrahlung auf die Normspektren scheint sehr klein zu sein, da in der Theorie kein zusätzlicher linearer Anstieg benötigt wird, um zu den gemessenen Normspektren zu passen ($m_N \approx 0$, vgl. Gln. 3.8, 3.10); wir können also annehmen, daß das normierte Messungspektrum M / N (Gleichung 3.10) der eigentlich emittierten Strahlung S(E) sehr nahe kommt.

Abbildung 3.13d zeigt außerdem, daß die Detektorsensitivität außerhalb von \sim 14 eV und \sim 26 eV erheblich nachläßt und an den Enden nur noch \sim 10 % des Maximalwertes beträgt.

Messungen die sich über einen größeren Energiebereich als ΔE (hv_M) erstrecken, müssen für verschiedene δ_M , das heißt in mehreren Energiefenstern durchgeführt werden (siehe oben). Danach müssen sie erst einzeln normiert und dann durch Multiplikation mit einem, für jedes Energiefenster konstanten Faktor, auf gleiche Intensität in den überlappenden Energiebereichen gebracht werden. Die Normierung muß zuerst durchgeführt werden, da sich dadurch Intensitätsveränderungen in Abhängigkeit vom Auftreffort der Photonen auf dem MCP ausschließen lassen. Damit erhält man ein über einen großen Energiebereich zusammenhängendes Normspektrum N(E).

Zum Abschluß noch zwei Aussagen, die auf unseren langjährigen Erfahrungen an der IPES beruhen.

Früher wurden Normpektren vom reinen Wolframkristall benutzt. Bei diesen liegt das Maximum bei ~ 19 eV, d.h. um 1 eV höher als bei den hier verwendeten Au-Spektren, ansonsten sind sie einander sehr ähnlich. Es hat sich jedoch bei XE-Messungen, die sich über mehrere Energiefenster erstrecken, herausgestellt, daß die Normierung zwischen den Energiefenstern mit den Wolfram-Normspektren nicht gut war. Offenbar gibt es bei der Bremsstrahlungserzeugung am Wolframeinkristall einen 'nicht-diffusen' Anteil, der das Maximum der Normkurve verschiebt und die eigentlichen Messungen dadurch verfälscht. Die in Abbildung 3.13d dargestellten Au-Normspektren sind den Wolfram-Normspektren vorzuziehen.

Bei den XE-Messungen für verschiedene Primärelektronenenergien (E_0) zwischen ~ 20 und $\sim 200 \text{ eV}$ beobachteten wir, daß Normspektren, die bei gleicher E_0 (wie in der Messung) aufgenommen wurden, die beste Normierung zwischen den Spektren für verschiedene, sich überlappende Energiefenster ermöglichten. Normspektren für verschiedene E₀ zeigen zwar prinzipiell die gleiche Form, unterscheiden sich jedoch in der Intensität in der Mitte der Energiefenster. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der Abhängigkeit der Breite des Elektronenstrahls von der Primärelektronenenergie. Da der Eintrittsspalt die von der Probe kommenden Emissionen nur in 'Energie-Richtung' (in der Ebene des Rowlandkreises) beschränkt, senkrecht dazu jedoch sehr breit (25 mm) ist, kommt es bei unterschiedlicher Breite des Elektronenstrahls zu unterschiedlich breiter Abbildung (senkrecht zur Energie-Auflösung) auf dem MCP. Dies führt bei unterschiedlichen Primärelektronenenergien zu leicht variierender Nachweiswahrscheinlichkeit (pro Energieintervall), da die MCP nicht überall exakt Sensitivität besitzen. Es ist daher zu empfehlen, ieweils dieselbe Primärelektronenenergie bei der eigentlichen XE-Messung und der Messung des Normspektrums zu verwenden.

3.2 Photoemissionsmessungen

Die PE-Messungen sind zwar in einer anderen UHV-Kammer, jedoch mit den gleichen Probenhaltern durchgeführt worden. Als Elektronenenergie-Analysator kam ein kommerzieller Halbkugelanalysator zum Einsatz, der die Elektronen erst abbremst, um sie dann bei Passenergien von 5 bzw. 10 eV durch die Halbkugel fliegen zu lassen. Die Passenergie ist die Energie, bei der die Elektronen in der Mitte zwischen den beiden Halbkugeln auf der Sollbahn den Analysator passieren. Aus der notwendigen Abbremsspannung kann dann auf die kinetische Energie der Elektronen zurückgeschlossen werden. Am Ende des Analysators werden die Elektronen in einem Channeltron nachgewiesen, wobei jede Elektronenlawine im Channeltron den Zähler um eins erhöht.

Die experimentelle Auflösung beträgt bei einer Elektronenenergie von $E_{kin} = 30 \text{ eV}$ bei 5 eV (10 eV) Passenergie nach Hersteller-Angaben $\Delta E \approx 52 \text{ meV}$ ($\approx 95 \text{ meV}$). Alle PE-Spektren sind bei fester Photonenenergie aufgenommen worden; die Spektren zeigen also die Verteilung der kinetischen Energie der Elektronen.

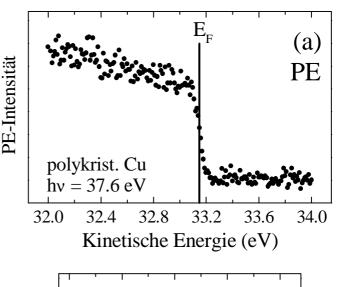
3.3 Bestimmung der Austrittsarbeiten

Nach Abbildung 2.1 ist die Bestimmung der Austrittsarbeit des Elektronenanalysators Φ_A (PE) und der Elektronenkanone Φ_K (IPE) zur Ermittlung der Bindungsenergie (E_B) notwendig. Nach den Gleichungen 2.2 und 2.6 können die Austrittsarbeiten aus der Messung der Fermikante ($E_B = E_F$, mit $E_F = 0$) gewonnen werden.

In der PE wurde die Messung der Fermikante an gefeiltem polykristallinem Kupfer durchgeführt (Abb. 3.14a) und die Austrittsarbeit des Analysators mit $\Phi_A = (4.45 \pm 0.05) \text{ eV}$

bestimmt. Bei der durchgeführten Fitanalyse wurde eine nahezu konstante Zustandsdichte mit der Fermi-Funktion multipliziert und der Wendepunkt an der Kante dem Ferminiveau zugeordnet.

In der IPE wurde die Fermikante an ungeordneten Au-Filmen gemessen und die Austrittsarbeit der BaO-Kathode der Elektronenkanone auf $\Phi_{K} = (2.20 \pm 0.10) \text{ eV}$ bestimmt (Abb. 3.14b). Die Austrittsarbeit der BaO-Kathode mußte nach jeder Initialisierung [Lan88] neu bestimmt werden und schwankte um ± 0.05 eV. Außerdem traten bei der Bestimmung der Fermikantenenergie (Photonenenergie die zur Fermikante gehört) innerhalb eines Energiefensters Abweichungen von bis zu ± 40 meV auf. Die Ursache liegt in der Ungenauigkeit der Energie-Eichung innerhalb des Energiefensters; der Fehler ist daherin großen Fenstern erheblich größer als in kleineren. (Bei $hv_M = 24 \text{ eV}$ betrug die maximal beobachtete eines Abweichung innerhalb Energiefensters $\pm 40 \text{ meV}$, bei $hv_M = 15 \text{ eV}$ dagegen nur $\pm 10 \text{ meV}$, vgl. Kap. 3.1.3.1) Wir vermuten, daß dies auf die nicht genaue Einstellung des Gitter-



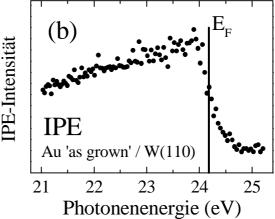


Abb. 3.14: PE- (a) und IPE- (b) Messungen der Fermikante zur Bestimmung der Austrittsarbeiten von Elektronen- Analysator (a) und Elektronenkanone (b)

Drehwinkels δ , eine nicht exakte Tangentiallage des MCP und / oder auf Abbildungsfehler des Toroidgitters zurückzuführen ist.

Ein Fehler von $\Delta E \approx \pm\,0.1$ eV bei der Bestimmung der Austrittsarbeit Φ_K der BaO-Kathode bewirkt in IPE-Spektren, die nicht die Fermikante enthalten, daß das gesamte Spektrum um diesen Fehler verschoben sein kann und somit bei der Ermittlung der Bindungsenergie berücksichtigt werden muß. Dieser Fehler, der ja ein Fehler bei der absoluten Bestimmung der Photonenenergie ist, wirkt sich natürlich auch entsprechend auf XE-Spektren aus, da in XE absolute Photonenenergien ermittelt werden.

3.4 Probenpräparation

Zur Herstellung der Lanthanidmetall-Filme auf einem Wolframkristall wurde ein Elektronenstoßverdampfer eingesetzt, der in unserer Gruppe entwickelt wurde [Mei99]. Bei diesem Verdampfer liegt das Dampfgut in einem Tiegel, der in unserem Fall aus 0.1 mm Tantalblech gewickelt wurde. Um den Tiegel wird ein Filament (0.25 mm Tantaldraht) gelegt, das den Tiegel nicht berührt. Zum Heizen wird das Filament resistiv zum Glühen gebracht und die dabei thermisch emittierten Elektronen durch eine Hochspannung (~ +350 V) auf den Tiegel beschleunigt. Als Dampfgut wurden hochreine Lanthanidmetalle verwendet (die zuvor unter Argon-Schutzgas gelagert wurden). Vor dem Einsatz wurde das Dampfgut gründlich gefeilt und im UHV mehrfach aufgeschmolzen, um Verunreinigungen aus dem Volumen (insbesondere Wasserstoff) zu entfernen.

Das Aufdampfen wurde mit einem kommerziellen Schichtdickenmesser ('Schwingquarz') kontrolliert. Die Filme wurden mit Dicken zwischen 100 und 200 Å und Dampfraten von 4...8 Å/min aufgedampft. Der Druck stieg während des Aufdampfens in der Regel auf $2...8\cdot 10^{-10}$ mbar an.

Zur Erzeugung einkristalliner Lanthanidmetall-Filme mit glatter Oberfläche mußten sie nach dem Aufdampfen getempert werden. Dabei variieren Dauer und Temperatur von Element zu Element, was von individuellen Eigenschaften, wie der Schmelztemperatur (Festkörper-Kohäsion), abhängt. Ein zu geringes Tempern führt im allgemeinen nicht zur Ausbildung einer glatten einkristallinen Oberfläche, zu erkennen am charakteristischen hexagonalen LEED-Beugungsbild der hcp(0001)-Oberfläche. Wird zu hoch getempert, kann der Film 'aufreißen', d.h. es bilden sich Inseln aus. Auf die Filmqualität hat auch die Dampfrate einen Einfluß, wobei sich zeigte, daß zu schnell aufgedampfte Filme schlecht ausheilen. In diesen Fällen wurde die Dampfrate reduziert. Durch systematisches Verändern der Aufdampfrate und der Temperbedingungen wurden die günstigsten Herstellungsbedingungen für die verschiedenen Elemente ermittelt. Von Samarium war bei Raumtemperatur kein LEED-Bild zu beobachten, da die Oberfläche schon geschmolzen ist [SAB89]. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht der Parameter zur Herstellung der Seltenerd-Filme.

Element	Film dicke (Å)	Dampfrate (Å/min)	Tempern
La	120 160	4	600 K / 4 m in
Sm	120 200	4 5	350 K / 5 m in
Lu	100 150	4	950 K / 10 s

Tab. 3.1: Parameter zur Erzeugung einkristalliner Lanthanidmetall -Filme

Die Lanthan-Chalkogenid-Proben LaS, LaSe und LaTe haben wir als Einkristalle von der ETH Zürich bezogen (Gruppe Prof. Wachter). Es konnten uns nur sehr wenige Exemplare zur Verfügung gestellt werden (4 LaS, 5 LaSe, 1 LaTe), da die Herstellung sehr aufwendig* ist.

Die Lanthan-Chalkogenid-Proben wurden dann mit Silberleit-Kleber auf einen speziellen Probenhalter (siehe Abb. 3.3) geklebt und mit einer Diamantstaubfeile gefeilt, um sie von ihrer oxidierten Oberfläche zu reinigen. Beim Feilen mußte darauf geachtet werden, daß die Proben von unten nach oben verbraucht wurden, damit nicht Späne von oberen Proben auf die unteren herunterfallen. Eine detaillierte Erläuterung der beim Feilen entstehenden Oberflächen wird in Kapitel 5.2 anhand von IPE-Spektren vorgenommen.

^{*}Zunächst werden an einer Drehmaschine Stäbe von reinem Lanthanmetall in gleichmäßig (~ 0.02 mm) dünne Späne abgdreht. Dann werden sie zusammen mit der stoichiometrischen Menge an Chalkogen-Pulver in ein evakuiertes Quarz-Röhrchen gebracht. Durch vorsichtiges Heizen wird die chemische Reaktion in Gang gesetzt. Dabei wird mit einer Temperatur von ~ 300 °C begonnen und dann langsam über einen Zeitraum von zwei bis drei Wochen auf ~ 600 .. 800 °C erhöht. Danach liegt die Verbindung als feines schwarzes Pulver vor, wobei die kleinen Kristallite schon die NaCl-Struktur besitzen. Dieses Pulver wird dann zu Pillen gepreßt und unter Vakuum-Bedingungen in einen Wolfram-Tiegel eingeschweißt. Dieser Tiegel wird bei Temperaturen von ~ 2500 °C nochmals mehrere Wochen bis etwa 50 ° unter die Schmelztemperatur des Kristalls durch Elektronenstoß erhitzt. Dabei entstehen dann Einkristalle der gewünschten Lanthan-Chalkogenide von wenigen mm Kantenlänge [MSV84].