

3 Durchführung der Experimente

Die in dieser Arbeit gezeigten Photoemissionsmessungen wurden am Undulator-Strahlrohr 7.0.1 der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley durchgeführt. In Kapitel 3.1 wird zunächst auf die Spezifikationen von Strahlrohr 7.0.1 und des dort zur Verfügung stehenden Elektronenspektrometers, der sog. „*Electronic Structure Factory*“ (ESF), eingegangen. Das Herzstück der ESF-Kammer ist ein sechsachsiges, vollständig schrittmotorgesteuertes Goniometer, auf das die Proben montiert werden. Kapitel 3.2 beschäftigt sich mit der Probenpräparation. Untersucht wurden 10–20 nm dicke einkristalline Metallfilme aus Y, Gd, Tb und Dy, die epitaktisch auf ein W(110)-Substrat aufgewachsen wurden.

Die experimentelle Vorgehensweise bei der Aufnahme von Bandstrukturen und Fermiflächen mittels Photoemission wird in Kapitel 3.3 beschrieben. Hierbei werden ausgedehnte Bereiche des \mathbf{k} -Raums abgebildet, die zum Teil mehrere komplette Brillouinzonen abdecken, welches einen erheblichen technischen Aufwand nach sich zieht. Datenmengen von bis zu mehreren Gigabyte pro Einzelmessung müssen erfasst und später in einem vierdimensionalen Puzzle an der richtigen Stelle eingefügt werden. Dies erfordert den Einsatz moderner *high-end* PCs und Massenspeichersysteme und bringt erheblichen Programmieraufwand mit sich, sowohl bei der Datenaufnahme als auch bei deren Analyse. Hierzu steht den Nutzern ein Software-Basispaket zur Verfügung. Spezifische, für die vorliegenden Experimente erforderliche Erweiterungen wurden von mir implementiert.

3.1 Experimenteller Aufbau

3.1.1 Undulator-Strahlrohr 7.0.1 an der ALS

Als Photonenquelle für Strahlrohr 7.0.1 fungiert Undulator U5¹ der ALS, dessen horizontal polarisiertes weiches Röntgenlicht auf einen sphärischen Monochromator (SGM) gelenkt wird, welcher die Möglichkeit bietet, zwischen drei Gittern mit 150, 380 bzw. 925 Linien pro Millimeter zu wählen. Die Energieauflösung $E/\Delta E$ ist kleiner oder gleich 8000. Die Größe des Lichtpunkts im Fokus beträgt 50 μm . In Kombination mit der ersten, dritten und fünften Harmonischen der Undulatorstrahlung wird bei einer kinetischen Energie der Elektronen im Speicherring von 1.9 GeV der Photonenenergiebereich von 80 eV bis 1200 eV abgedeckt. Von mir genutzt wurde das 150-Linien-Gitter zusammen mit der ersten Harmonischen des Undulators; die so erreichbaren Energien liegen in etwa zwischen 80 eV und

¹Periodenlänge 5 cm, Anzahl der Perioden 89, Undulatorgap 14–45 mm, Feldstärken 0.85–0.1 T

200 eV. Der errechnete Photonenfluss beträgt 10^{12} Photonen pro Sekunde und 0.1% Bandbreite.

Wird der Speicherring im 1.6 GeV-Modus betrieben, sind Energien von 60 eV aufwärts einstellbar. Aufgrund des dann von den meisten Nutzern unerwünschten insgesamt niedrigeren Photonenflusses wird der 1.6 GeV-Modus nur noch während weniger Schichten im Jahr angeboten, weshalb eine Messzeit währenddessen nicht durchgeführt werden konnte. Photoemissionsspektren unterhalb von $h\nu = 80$ eV, die den Zugang zu einem Δ_1 -artigen Γ -Punkt (s. Kap. 2.4.4) ermöglichen, der außerhalb der $N_{4,5}$ -Lanthanidresonanzen liegt, konnten daher nicht aufgenommen werden.

3.1.2 ESF-Vakuumkammer

Die von uns verwendete UHV-Anlage am Strahlrohr 7.0.1 der ALS (s. Abb. 3.1) ist ein dreigeteiltes System aus Präparationskammer, Probentransferbereich und Vakuumschleuse (mit Möglichkeit, mehrere Proben unter UHV-Bedingungen zu lagern) sowie der Analysatorkammer. Die einzelnen Kammern sind durch Ventile voneinander getrennt und lassen sich unabhängig voneinander nutzen bzw. belüften.

In der Präparationskammer steht zur Probencharakterisierung neben einem LEED (*low-energy electron diffraction*) ein winkelauflösender PES-Detektor und eine Röntgenröhre zur Verfügung. Mehrere Verdampfer können an wassergekühlten CF-35 Flanschen so montiert werden, dass sie auf den Kammermittelpunkt gerichtet sind, der vom Manipulator erreicht wird und in dessen Nähe sich ein Schwingquarz zur Schichtdickenmessung befindet (s. hierzu auch Abb. 3.2).

Alle in diesem UHV-System zum Einsatz kommenden Proben sind auf mobilen Pucks von 2.54 cm (1 Zoll) Durchmesser befestigt. In diesem Experiment wurden Molybdänpucks verwendet; sie ermöglichen das *Flashen* eines Wolframsubstrats auf 2000°C (s. Kap. 3.2). Abbildung 3.2 zeigt einen solchen Puck. Zum Proben-transfer kann dieser mittels einer Gabel, die am Transferschlitten angebracht ist, aus dem Manipulator der Präparationskammer herausgezogen werden.

Auf Seiten der Analysatorkammer befindet sich eine analoge Anordnung am Transferschlitten. Sie bringt den Puck in die Haltevorrichtung am Goniometerkopf (s. Abb. 3.3(b)), in die er zur besseren Wärmeankopplung mit Klammern hineingedrückt wird (hier in geöffneter Stellung zu sehen). Mittels seines Differentialgetriebes ermöglicht der Goniometerkopf die Drehung um die Probennormale ϕ sowie ihre Verkipfung um die Horizontale β , indem die beiden links und rechts von der Probe befindlichen Zahnräder gegenläufig bzw. in selbiger Richtung gedreht werden (zur Definition der Drehwinkel s. Abb. 3.7). Die Drehung um die vertikale Achse des Manipulators sowie die Translationen in x -, y - und z -Richtung sind außerhalb des Vakuums realisiert. Alle Bewegungen werden von Schrittmotoren angetrieben, die vom Messrechner angesteuert werden. Das Goniometer ist auf einen Durchflussskryostaten montiert. Zur Kühlung ist die Probe über eine breite Kupferlitze thermisch an den Kryostaten gekoppelt. Strahlungsschilde, wie

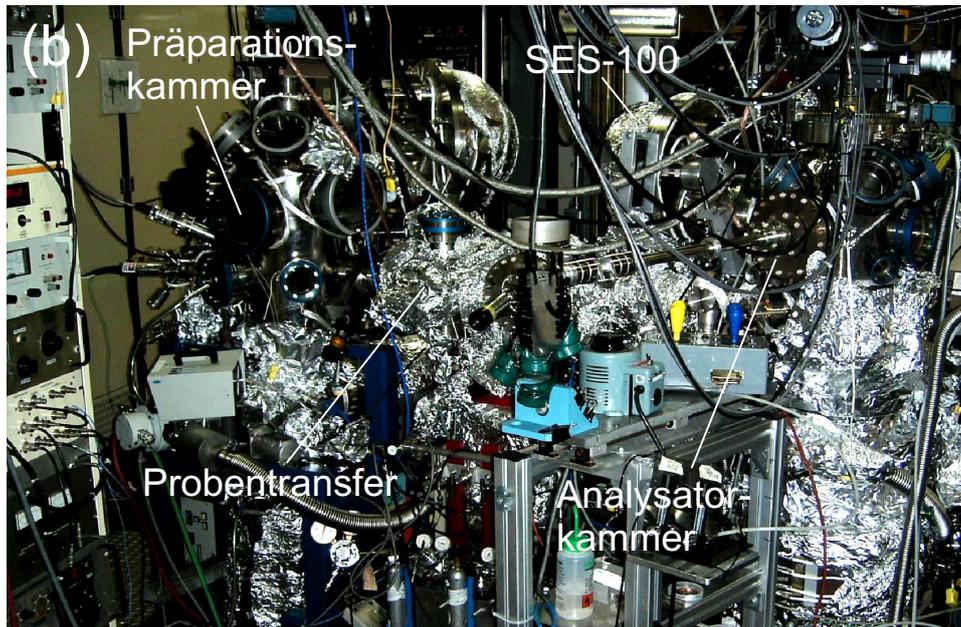
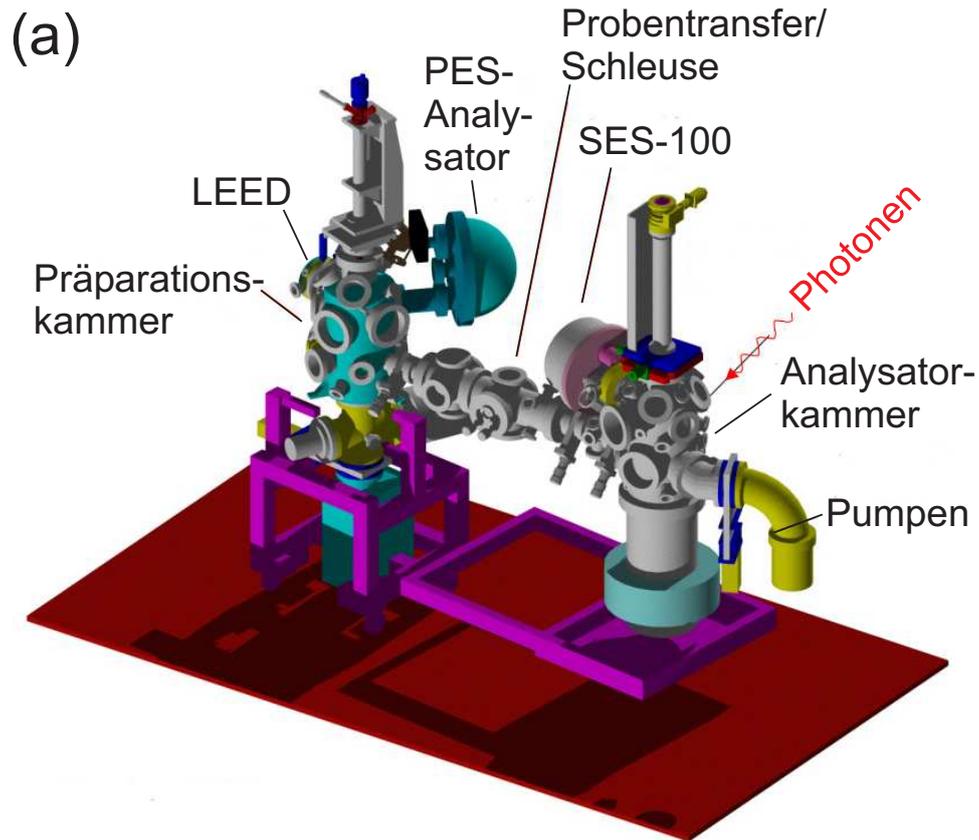


Abbildung 3.1: UHV-System am Strahlrohr 7.0.1, bestehend aus Präparationskammer, Transferkammer mit UHV-Schleuse und Aufbewahrungsmöglichkeiten für weitere Proben sowie Analysatorkammer. (a) Schematische Zeichnung (aus Ref. [ALS 06]) und (b) Fotografie des Aufbaus.

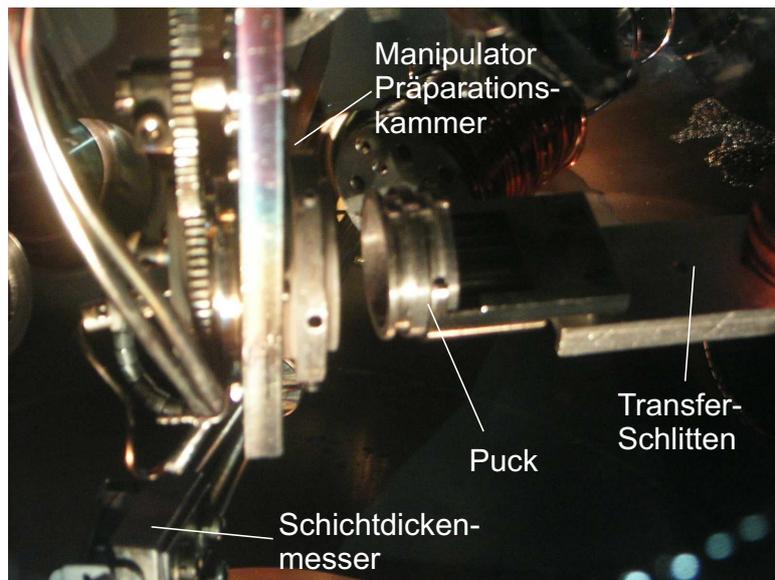


Abbildung 3.2: Zum Transfer der Probe von der Präparationskammer in die Analysatorkammer wird der Puck mithilfe einer Gabel, die am Transferschlitten angebracht ist, aus dem Manipulator herausgezogen. Während der Probenpräparation zeigt der Manipulator in die entgegengesetzte Richtung, in der sich links außerhalb des Bildes die Verdampfer befinden.

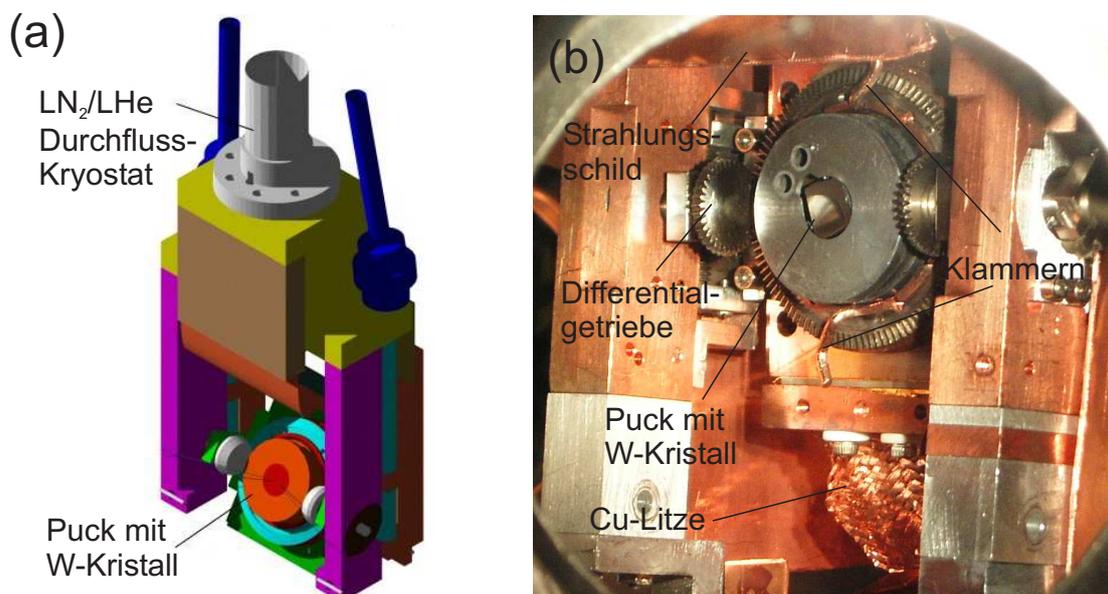


Abbildung 3.3: (a) Skizze des auf einen Durchflusskryostaten montierten Goniometerkopfs (aus Ref. [ALS 06]) und (b) Photographie des Goniometers. Neben dem Molybdänpuck mit W(110)-Einkristall ist das Differentialgetriebe zur Probendrehung zu erkennen. Die thermische Ankopplung wird über eine Kupferlitze gewährleistet. Strahlungsschilde (oben im Bild) ermöglichen Temperaturen von etwa 15 K.

im oberen Teil von Abbildung 3.3(b) zu sehen, schirmen die Probe von der Umgebungswärme ab und ermöglichen es, tiefe Temperaturen im Bereich von 15 K zu erreichen.

Der größte Teil der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgte mithilfe eines hemisphärischen Photoelektronenanalysators des Typs Scienta SES-100 der Firma Gammadata mit einem Hemisphärenradius von 100 mm (in Abb. 3.1 zu sehen), der ein zweidimensionales Detektionssystem besitzt. Damit liefert er im winkelauflösenden Modus Bilder der Photoelektronenverteilung, die in der einen Dispersionsebene nach ihrem Austrittswinkel und in der andern bezüglich ihrer Bindungsenergie separiert sind. Die Winkelakzeptanz des SES-100 beträgt ca. $\pm 3.5^\circ$ bei einer Auflösung von $\leq 0.3^\circ$ im Bereich außerhalb von $\pm 1.5^\circ$ bezüglich der Detektorachse und $\leq 0.12^\circ$ innerhalb dieses Bereichs. Im Frühjahr 2005 wurde der SES-100 Analysator durch einen des Typs Scienta R-4000 ersetzt, dessen Hemisphärenradius 200 mm beträgt. Seine Winkelakzeptanz beträgt mehr als $\pm 15^\circ$, sodass sich nunmehr größere Bereiche der Bandstruktur gleichzeitig abbilden lassen, ohne dabei den Manipulator drehen zu müssen. Dies stellt einen erheblichen Zeitgewinn dar. Einige der in dieser Arbeit gezeigten Datensätze zu Gadolinium wurden mithilfe des R-4000 gemessen.

In allen für die Probenqualität relevanten Kammern des UHV-Systems ist der Basisdruck besser als 1×10^{-10} mbar. Durch Verdampfen von Gd in der Präparations- sowie in der Analysatorkammer — hier ist extra zu diesem Zweck ein Gd-Verdampfer eingebaut — beträgt der Druck sogar nur ca. 1×10^{-11} mbar und besser, da an die Kammerwände angelagertes, sehr reaktives Gd eine hervorragende Getterpumpe für Restgas darstellt.

3.2 Probenpräparation

3.2.1 Aufdampfen der Metallfilme

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metallfilme wurden auf ein einkristallines W(110)-Substrat aufgedampft, das hierfür aus folgenden Gründen in hohem Maße geeignet ist. Seine bcc-(110)-Oberfläche weist eine pseudo-hexagonale Struktur auf, deren Gitterfehlpassung an die hcp-(0001)-Oberfläche der hier verwendeten Seltenen Erden nur wenige Prozent beträgt; die von ihr induzierten Gitterverspannungen relaxieren innerhalb der ersten Monolagen der aufgedampften Filme. Die W(110)-Oberfläche ist in hohem Maße glatt². Sie besitzt eine hohe Oberflächenenergie, sodass sich mit den Seltenen Erden keine störenden intermetallischen Legierungen bilden und keine Interdiffusion ins Substrat stattfindet. Reinigen lässt sich der W(110)-Einkristall durch kurzzeitiges Aufheizen auf

²Eine geringe verbleibende Fehlorientierung des Einkristalls bedingt eine terrasierte Oberfläche, mit Stufenhöhen von einer Monolage. Die Terrassenbreiten betragen einige hundert Å (s. Ref. [Wegn 04]). Eine solche Terrassierung ist für die Photoemissionsmessungen unproblematisch.

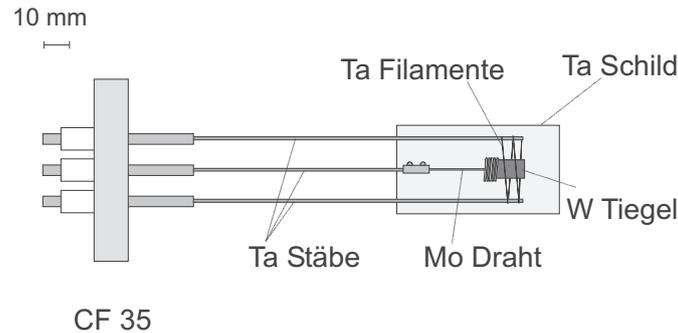


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der von uns konzipierten Verdampfer für Lanthanidmetalle (nach Ref. [Star 00]). Da diese nicht mit Wolfram legieren, können sie aus einem W-Tiegel verdampft werden, der dazu auf eine positive Hochspannung von 300–500 V gelegt wird. Das Heizen erfolgt mittels Elektronenstößen. Hierzu wird das Filament mit einem Strom von 10 A zum Glühen gebracht und auf einer Seite geerdet.

ca. 2000°C (*Flashen*) – eine Prozedur, die im Gegensatz zum zeitaufwendigeren Ionenätzen nur wenige Minuten beansprucht. Bei diesen Temperaturen desorbieren Verunreinigungen — ebenso nicht mehr benötigte Lanthanidmetallfilme — von der Oberfläche. Eine Ausnahme stellt die Verunreinigung mit Kohlenstoff dar, der aus dem Volumen des W-Kristalls an die Oberfläche diffundiert und dort eine, die Präparation von einkristallinen Metallfilmen behindernde Oberflächenrekonstruktion ausbildet. Der Kohlenstoff kann jedoch entfernt werden, indem man den W-Kristall wiederholt bei einer Temperatur von ca. 1000°C in Sauerstoffatmosphäre mit einem O_2 -Partialdruck von ca. 1×10^{-7} mbar glüht. Hierbei wird der Kohlenstoff zu gasförmigem CO bzw. CO_2 oxidiert und verlässt die W-Oberfläche.

Wolfram bietet sich nicht nur als Substrat sondern auch als Tiegelmateriale an, und kommt in den von mir für die Messzeiten an der ALS gebauten UHV-Verdampfern zum Einsatz. Verdampfer dieses Typs sind in unserer Arbeitsgruppe seit einigen Jahren im Einsatz und zeichnen sich durch eine hohe Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Betriebsparameter aus; mit einer einzigen Füllung lassen sich zahlreiche Metallfilme mit einer Gesamtdicke von insgesamt mehreren μm dampfen, ein Befüllen während einer Messzeit kann somit vermieden werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Auf einer elektrischen CF-35-Vakuumdurchführung (drei bzw. vier Kontakte) sind Stäbe aus Tantal befestigt. Zwischen zweien dieser Stäbe befinden sich Ta-Filamente, die kreisförmig um den Tiegel angeordnet sind. An je einem weiteren Stab ist der W-Tiegel und ein ihn seitlich umschließendes Ta-Schild angebracht. Dieses nach vorne hin offene Design bringt den Vorteil mit sich, dass während der Probenpräparation chemisch reaktives Lanthanidmaterial nicht nur aufs Substrat gelangt, sondern auch Teile der Vakuumkammer bedampft. Dort fungiert es als sehr effektive Getterpumpe für Restgas und bewirkt eine signifikante Verbesserung der Vakuumbedingungen.

In Betrieb genommen werden die Verdampfer durch Anlegen einer positiven Hochspannung an den Tiegel (ca. 300–500 V) bei gleichzeitigem Glühen des auf

einer Seite auf Erdpotential gelegten Filaments durch einen Strom von typischerweise 10 A. Der Tiegel wird dabei durch Elektronenstöße aufgeheizt. Dampfstraten im Bereich von weniger als 1 Å bis mehr als 15 Å pro Minute lassen sich durch den Emissionsstrom einstellen. Zur Schichtdickenmessung wird ein Schwingquarz eingesetzt. Im Vorfeld der Messungen werden Tiegel und Ta-Schild (Hochspannung zwischen Schild und Filament) ausgegast. Danach lässt sich der Verdampfer bei einem Druck von ca. 5×10^{-10} mbar betreiben.

In den Materialstrom des Verdampfers wird das W(110)-Substrat eingebracht, bis die gewünschte Bedeckung erreicht ist. Die auf diese Weise epitaktisch aufgewachsenen Lanthanidmetallfilme sind nach dem Tempern von hoher einkristalliner Qualität und chemischer Reinheit. In dieser Hinsicht sind sie Volumen-Einkristallen überlegen, bei denen aus dem Volumen in die Oberflächenregion diffundierende Verunreinigungen manche Untersuchungen erschweren. Ein Beispiel hierfür ist die Photoemissionsstudie an einem Tb-Einkristall [Wu 90], bei der eine Verunreinigung mit Fe zu einer Verschiebung der Bänder zu niedrigeren Energien relativ zum Fermi-niveau führte. Die Untersuchung wurde später an einem Tb-Einkristall wiederholt [Wu 92], der keine Fe-Verunreinigungen zeigte.

Die hier untersuchten Filmdicken betragen zwischen 100 Å und 200 Å (ungefähr 35–70 Monolagen) und wurden bei Raten um die 5–10 Å pro Minute innerhalb von 20–30 Minuten bei Raumtemperatur aufgedampft. Filme dieser Dicken stellen sicher, dass die substratbedingten Gitterverzerrungen der ersten Monolagen für die Messungen keine Rolle spielen. Des Weiteren bildet sich die elektronische Volumenbandstruktur aus, die in den folgenden Kapiteln untersucht werden soll. Eine Quantisierung der Zustände in Richtung senkrecht zur Oberfläche (Quantentrogzustände) tritt bei den vorliegenden Filmdicken nicht auf.

Entscheidend für die kristalline Qualität der Filme und damit auch für das Ausbilden der Bandstrukturen ist das dem Aufdampfen folgende Tempern. Hierzu stehen an den Manipulatoren in der Präparationskammer sowie in der Analysatorkammer Filamente zur Verfügung, die so angebracht sind, dass sie sich mittig hinter den von ihnen elektrisch isolierten Pucks befinden. Auf positive Hochspannung gelegt, kann der W-Kristall mittels Elektronenstößen aufgeheizt werden.

Metallische Filme unterschiedlicher Dicken aus Seltenen Erden sind seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe, weshalb uns Standardrezepte zur Präparation solcher Proben vorliegen³. Sie beinhalten die optimalen Anlasstemperaturen für die jeweiligen Metalle, die wir üblicherweise mittels eines W-Re-Thermoelements messen, welches fest am W-Substrat angebracht ist. Beim Probentransfersystem am Strahlrohr 7.0.1 hingegen ist ein solches Thermoelement nicht vorhanden und damit eine direkte Temperaturmessung nicht vorgesehen. Um trotzdem einkristalline Metallfilme in gewohnter Qualität zu erhalten, wurden die Filme bei verschiedenen, jeweils konstant gehaltenen Leistungen (Produkt aus Emissionsstrom und Hochspannung am W-Kristall) über jeweils fünf Minuten getempert. Nach dieser Zeit befinden sich die beteiligten Komponenten

³s. beispielsweise Ref. [Star 00, Schu 99, Heig 05]

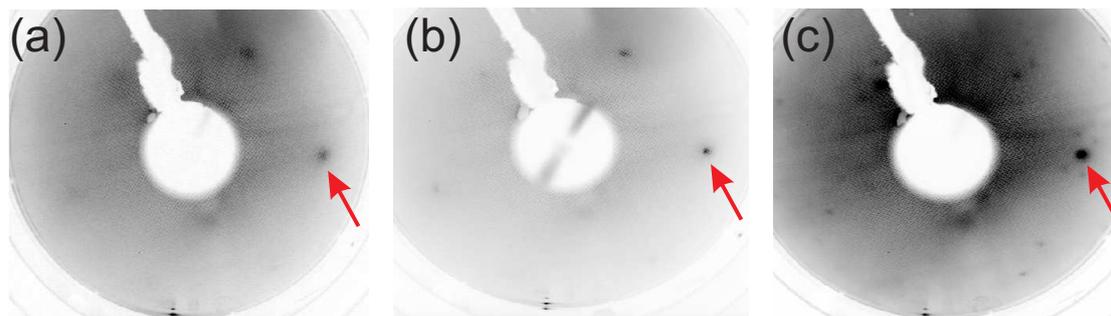


Abbildung 3.5: LEED-Aufnahmen (invertierter Kontrast) von 150 Å dicken Dy-Filmen, kinetische Energie der Elektronen 160 eV. (a) Direkt nach dem Aufdampfen, (b) optimal getempert, erkennbar an der Helligkeit und Schärfe der Maxima, und (c) zu hoch getempert; zusätzliche Muster um die Intensitätsmaxima sind erkennbar. Breite und Intensität des mit dem Pfeil gekennzeichneten Maximums werden genauer untersucht.

wie Puck und Manipulator im thermischen Gleichgewicht. Die Resultate der so realisierten unterschiedlichen Anlassschritte wurden mittels LEED und Rumpf-niveauphotoemissionsspektren untersucht.

3.2.2 LEED-Aufnahmen und Rumpfniveauspektren

Aufgrund seiner niedrigen Anlasstemperatur von 200°C reagiert Dy besonders empfindlich auf ein nicht optimales Tempern. An dessen Beispiel wird im Folgenden gezeigt, wie man anhand einer Analyse von LEED-Aufnahmen Rückschlüsse auf die kristalline Ordnung ziehen kann. Abbildung 3.5 zeigt drei an einem 150 Å dicken Dy-Film gemessene LEED-Bilder, die Teil einer Temperserie bei verschiedenen Temperaturen sind. Als ein Maß für die Filmqualität kann das Verhältnis der Helligkeit eines Intensitätsmaximums zum Untergrund herangezogen werden⁴. Es beträgt im Fall des ungetemperten Films (Abb. 3.5(a)) ungefähr 2.5 und bei optimaler Anlasstemperatur 6.25 (b). Bei einer weiteren Erhöhung der Leistung während des Temperns nimmt das Verhältnis wieder ab, was auf ein beginnendes Aufreißen des Films und eine damit rauere Oberfläche zurückzuführen ist. Die Breite des Maximums nimmt von (a) nach (b) ab und steigt hin zu (c) wieder an. Zusätzlich führen zu hohe Temperaturen zum Ausbilden von Überstrukturen, die Grund für die in (c) erkennbaren Nebenmaxima sind. Bei zu hoch getemperten Tb-Filmen wurden in Referenz [Heig 05] analoge Überstrukturen beobachtet.

Des Weiteren kann man anhand von Photoemissionsspektren Informationen über den Anlasszustand und die kristalline Qualität der Filme erlangen. Dies wird am Beispiel von Tb im Folgenden diskutiert, das nach unserem Standardrezept bei 650°C angelassen wird. Das hierbei bereits dunkelrot glühende Substrat erleichtert ein Abschätzen der Temperatur. Abbildung 3.6(a) zeigt bei einer Pho-

⁴Ein hypothetisches ideales System zeigt auf einem Untergrund von Null liegende δ -förmige Maxima; das Intensitäts- zu Untergrundverhältnis geht gegen unendlich.

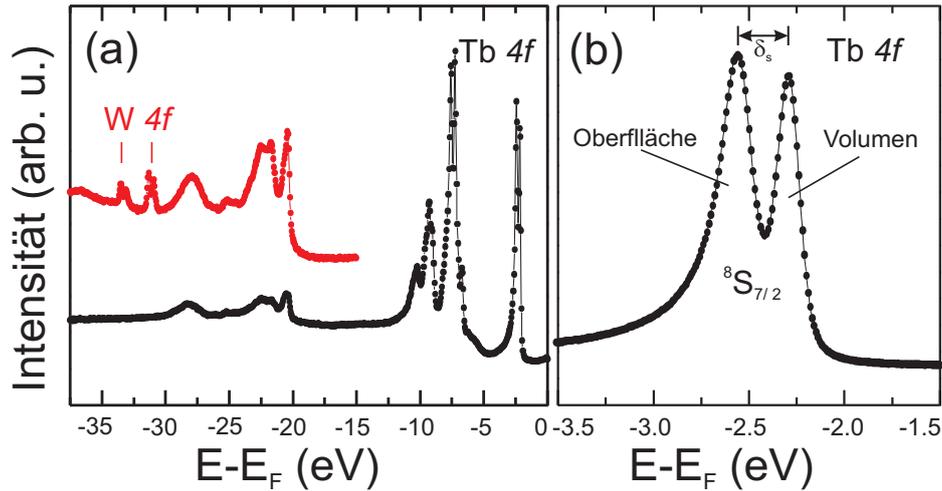


Abbildung 3.6: Photoemissionsspektren von 100 Å Tb auf W(110), $h\nu = 80$ eV. (a) Der zu hoch getemperte Film (rot) weist Maxima bei den Energien -33 eV und -31 eV auf, die eindeutig dem W-4*f*-Multipllett zuzuordnen sind; der Film ist aufgerissen. Im optimal getemperten Fall (schwarz) sind keine W-bedingte Maxima vorhanden. Oberhalb von -12 eV ist das Tb-4*f*-Multipllett zu erkennen. Es zeigt eine Aufspaltung in einen Oberflächen- und einen Volumenbeitrag von $\delta_s = 0.26 \pm 0.01$ eV, die anhand der in (b) mit kleineren Energieschritten gemessenen ${}^8S_{7/2}$ -Komponente gut zu erkennen ist.

tonenenergie von $h\nu = 80$ eV aufgenommene Photoemissionsspektren an 100 Å dickem Tb auf W(110) in einem Energiebereich von 0 eV bis 37.5 eV unterhalb der Fermienergie, in dem sich sowohl Rumpfniveaus von Tb als auch von W befinden. Ein zu hoch getemperter Film reißt auf und zeigt Inselbildung. Gibt es Stellen niedriger Tb-Bedeckung, so können Photoelektronen detektiert werden, die aus den W-4*f*-Zuständen stammen und die im Photoemissionsspektrum zu charakteristische Intensitätsmaxima führen. Dies ist bei dem roten Spektrum der Fall, das bei ca. -33 eV und -31 eV eindeutig W-bedingte Maxima zeigt. Photoelektronen haben bei den hier involvierten kinetischen Energien eine mittlere freie Weglänge von etwa 10 Å (vgl. Ref. [Seah 79]). Im Zusammenhang mit dem sehr großen Wirkungsquerschnitt der 4*f*-Elektronen bei 80-eV-Photonen⁵ lässt sich folgern, dass der Film noch nicht vollständig aufgerissen ist – die W-4*f*-Zustände wären sonst deutlicher ausgeprägt. Im optimal getemperten Zustand (schwarz) sind keine W-basierten Intensitätsmaxima zu erkennen.

Oberhalb von -12 eV befindet sich das Tb-4*f*-Multipllett. Die Komponenten sind in einen Oberflächen- und einen Volumenbeitrag aufgespalten. Mit kleineren Energieschritten gemessen, ist in Abbildung 3.6(b) die energetisch am dichtesten am Fermi-niveau gelegene ${}^8S_{7/2}$ -Komponente gezeigt. Das auf die an der Oberfläche befindlichen Tb-Atome zurückzuführende Intensitätsmaximum liegt

⁵Der maximale Photoemissionswirkungsquerschnitt für Tb-4*f*-Zustände liegt bei $h\nu = 100$ eV (vgl. S. 85 von Ref. [Yeh 85]).

bei -2.56 ± 0.01 eV, der Volumenbeitrag bei -2.30 ± 0.01 eV. Daraus bestimmt sich die chemische Verschiebung δ_S zu 0.26 ± 0.01 eV; sie stimmt damit exakt überein mit dem in Referenz [Nava 93] beobachteten Wert von $\delta_S = 0.26 \pm 0.04$ eV für optimal getemperte einkristalline Tb-Filme. Auch die Form der $^8\text{S}_{7/2}$ -Intensitätsmaxima zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit Referenz [Nava 93].

Als weiteres Kriterium für eine glatte Oberfläche kann das Auftreten des d -artigen Oberflächenzustands herangezogen werden. Bei tiefen Temperaturen ist dessen Majoritätsanteil im Fall von Tb besetzt und mittels Photoemission zu beobachten. Valenzbandspektren, die den Oberflächenzustand zeigen, sind in Kapitel 4 zu finden (s. z.B. Abb. 4.9). Verfährt man bei Gd- und Y-Filmen analog zu den oben diskutierten Beispielen (optimale Anlasstemperaturen 500°C bzw. 350°C), so wird eine hohe einkristalline Qualität sichergestellt.

3.3 Charakterisierung von Bandstruktur und Fermifläche mittels ARPES

3.3.1 Messungen mit der ESF-Endstation

Wie in Kapitel 2.4 diskutiert, weisen die von Photonen aus einem metallischen Film herausgeschlagenen Elektronen eine energie- und winkelabhängige Intensitätsverteilung auf. Zu deren Untersuchung ist die Analysatorkammer mit einem hemisphärischen Elektronenenergieanalysator ausgestattet (SES-100 bzw. R-4000). Für eine hohe Energieauflösung werden die Photoelektronen zunächst in einem elektrostatischen Feld abgebremst, sodass sie mit einer geringeren kinetischen Energie in die Hemisphäre eintreten. Diese Energie wird üblicherweise als die Passenergie bezeichnet und lässt sich am Analysator einstellen. Abhängig von der Passenergie kann ein bestimmter Energiebereich der Photoelektronen gleichzeitig abgebildet werden. Dieser beträgt etwa 10% der Passenergie. Das zweidimensionale Detektionssystem besteht aus *Channelplates*, die die Intensität der Photoelektronen verstärken und einem Phosphorschirm, auf den die Elektronen nach der Verstärkung auftreffen. Dabei wird sichtbares Licht ausgesendet, dessen Intensität (näherungsweise) proportional zur Anzahl der Photoelektronen ist. Eine CCD-Kamera nimmt die auf dem Schirm abgebildete Intensitätsverteilung in Abhängigkeit der kinetischen Energie und des Emissionswinkels auf. In Referenz [Hufn 95] wird die Funktionsweise von hemisphärischen und von weiteren Photoelektronenanalysatoren erläutert, weshalb hier nicht genauer darauf eingegangen werden soll.

Bei der verwendeten Messapparatur ist die Richtung der Winkelakzeptanz des Analysators so gewählt, dass sie senkrecht zur Manipulatorendrehachse θ (s. Abb. 3.7) ausgerichtet ist. Eine Drehung des Manipulators um Vielfache von 6° ermöglicht somit trotz der relativ kleinen Winkelakzeptanz von $\pm 3.5^\circ$ des SES-100 das Abrastern und Abbilden eines größeren Bereichs des \mathbf{k} -Raums. Dabei wurde ein Winkelüberlapp von 1° berücksichtigt, der der Vereinfachung des späteren di-

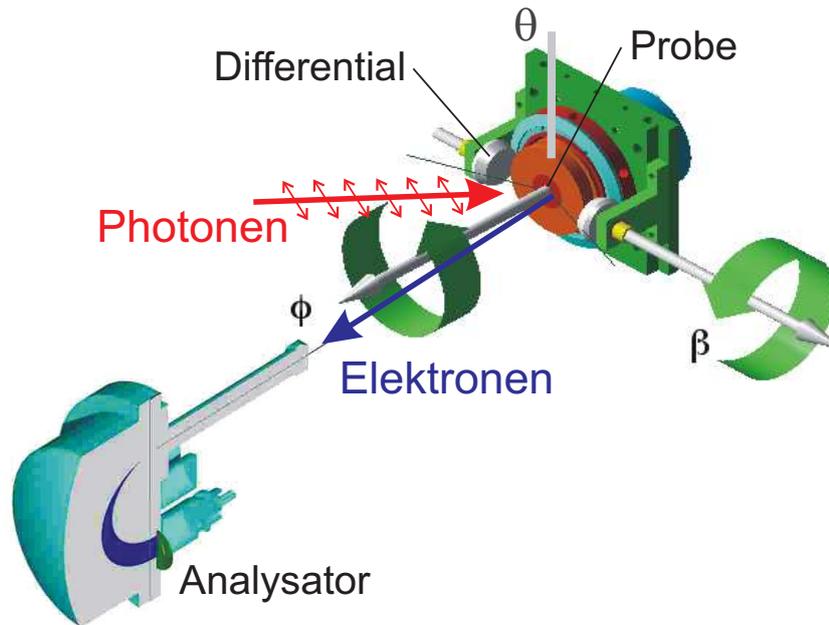


Abbildung 3.7: Messgeometrie und Definition der Drehwinkel für die Photoemissionsmessungen. Die Drehung der Probe um die Oberflächennormale ϕ sowie um den Kippwinkel β erfolgen durch das Differentialgetriebe des Goniometerkopfs; die Drehung des Manipulators um die Senkrechte θ ist außerhalb des Vakuums realisiert. Der Photoelektronenanalysator des Typs SES-100 (bzw. R-4000) wird nicht bewegt.

gitalen Zusammensetzens der Einzelbilder dient. Beim Messen mit dem R-4000 Analysator ist aufgrund seiner Winkelakzeptanz von $\pm 15^\circ$ eine Probendrehung um θ üblicherweise nicht notwendig.

Senkrecht zu θ erfolgt die Verkippung β der Probe um die Horizontale. Photoelektronen können somit in einem großen (θ, β) -Bereich gemessen werden, der mehrere Brillouinonen umfasst. Von der Probennormalen aus gesehen reicht der einstellbare θ -Bereich von ca. -7° bis 45° . Der Winkel β kann von ca. -10° bis 60° variiert werden. Die Drehung um die Probennormale ϕ (fast die kompletten 360° sind zugänglich) wird eingesetzt, um die Probe so zu orientieren, dass die Winkelakzeptanz des Detektors (θ -Richtung) parallel zu einer Hochsymmetrie-richtung des einkristallinen Films liegt. In vorliegendem Fall ist diese entlang ΓK (s. Abb. 2.2) und allen dazu parallelen Richtungen.

Bei den mit dem SES-100 durchgeführten Messungen für Y, Tb und Dy wurde eine Passenergie von 20 eV verwendet, woraus sich die Energiebreite des Detektorfensters zu 1.8 eV ergibt. Die Messungen an Gd erfolgten mit dem R-4000, mit einer Passenergie von 50 eV und einem Energiefenster von 5 eV Breite. Um Photoelektronen in einem größeren Bereich kinetischer Energien zu messen, wird üblicherweise die Abbremsspannung des Detektors variiert (*Sweep*-Modus). Die vorliegenden Messungen umspannen einen großen Winkel- und Photonenenergiebereich, weshalb die Verwendung des *Sweep*-Modus zu zeitaufwendig wäre. Es wird

daher bei jeder Photonenenergie die Abbremsspannung konstant gehalten (*Fixed-Modus*) und so eingestellt, dass sich die Fermienergie im abgebildeten Energiefenster befindet. Nach Veränderung der Photonenenergie wird die Abbremsspannung entsprechend nachgeregelt.

Abbildung 3.8(a) zeigt zwei bei verschiedenen Winkeln β aufgenommene Detektorbilder eines Tb-Films bei 240 K (paramagnetische Phase) bei einer Photonenenergie $h\nu = 100$ eV. Die Abbremsspannungen des Detektors wurden so gewählt, dass bei der jeweiligen Photonenenergie die elektronischen Zustände zugänglich sind, die im Bereich von E_F bis zu 1.6 eV unterhalb von E_F liegen (SES-100). Die gestrichelte Linie im Zentrum des vorderen Bildes in (a) gibt die Richtung senkrechter Emission an, d.h. parallel zur Probenormalen ($\theta = 0^\circ$ und $\beta = 0^\circ$). Die hellen Bereiche geben Positionen hoher Photoemissionsintensität wieder; hier befinden sich elektronische Zustände von Tb. Links und rechts der Linie ist ein aufwärts dispergierendes Band zu erkennen, das am Bildrand auf ein weiteres trifft, welches von oben das Fermienergielevel kreuzt und somit lochartig ist. Dieselben Bänder sind im hinteren Bild in (a) zu sehen, das bei einem Winkel $\beta = 4.5^\circ$ gemessen wurde; das obere Band reicht hier in seinem energetisch höchsten Punkt gerade noch an die Fermienergie heran. Misst man nun solche Bilder für viele Winkel (θ, β) und trägt, wie in (b) abgebildet, die detektierte Intensität bei $E = E_F$ in Abhängigkeit von θ und β auf, so erhält man einen Schnitt durch die Fermifläche bei konstanter Photonenenergie. Das in (b) gezeigte Bild ist aus insgesamt einigen hundert Einzelaufnahmen zusammengesetzt. Die hellen Bereiche geben Kreuzungen elektronischer Zustände mit der Fermienergie wieder; die Positionen der Beiträge aus (a) sind durch rote Linien gekennzeichnet. Der Zusammenhang zwischen den im Experiment direkt einstellbaren Größen und dem vierdimensionalen Raum (drei Impulskoordinaten k_x, k_y und k_z sowie die Bindungsenergie E_B), der die elektronischen Zustände eines Festkörpers widerspiegelt, soll im Folgenden hergestellt werden.

3.3.2 Transformation in den Impulsraum

Für die Photoelektronen, die ihren Ursprung in Zuständen am Fermienergielevel haben (deren Energie im Festkörper also $E = E_F$ beträgt), lässt sich unter Vernachlässigung der Austrittsarbeit⁶, die in den hier untersuchten Systemen weniger als 4 eV beträgt⁷, näherungsweise der Zusammenhang

$$E_{kin} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m_e \approx h\nu \quad (3.1)$$

herstellen. Hierbei bezeichnet $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ den Wellenvektor und m_e die Masse des Elektrons. Die Energie des absorbierten Photons $h\nu$ wurde nahezu vollständig in kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons umgewandelt. Durch

⁶Diese Näherung setzt die Vakuumenergie $E_{vac} = E_F$ (s. Abb. 2.7).

⁷Die Austrittsarbeit von Gd wurde in Ref. [Himp 83b] zu 3.3 ± 0.1 eV bestimmt (s. auch Ref. [Fome 94]).

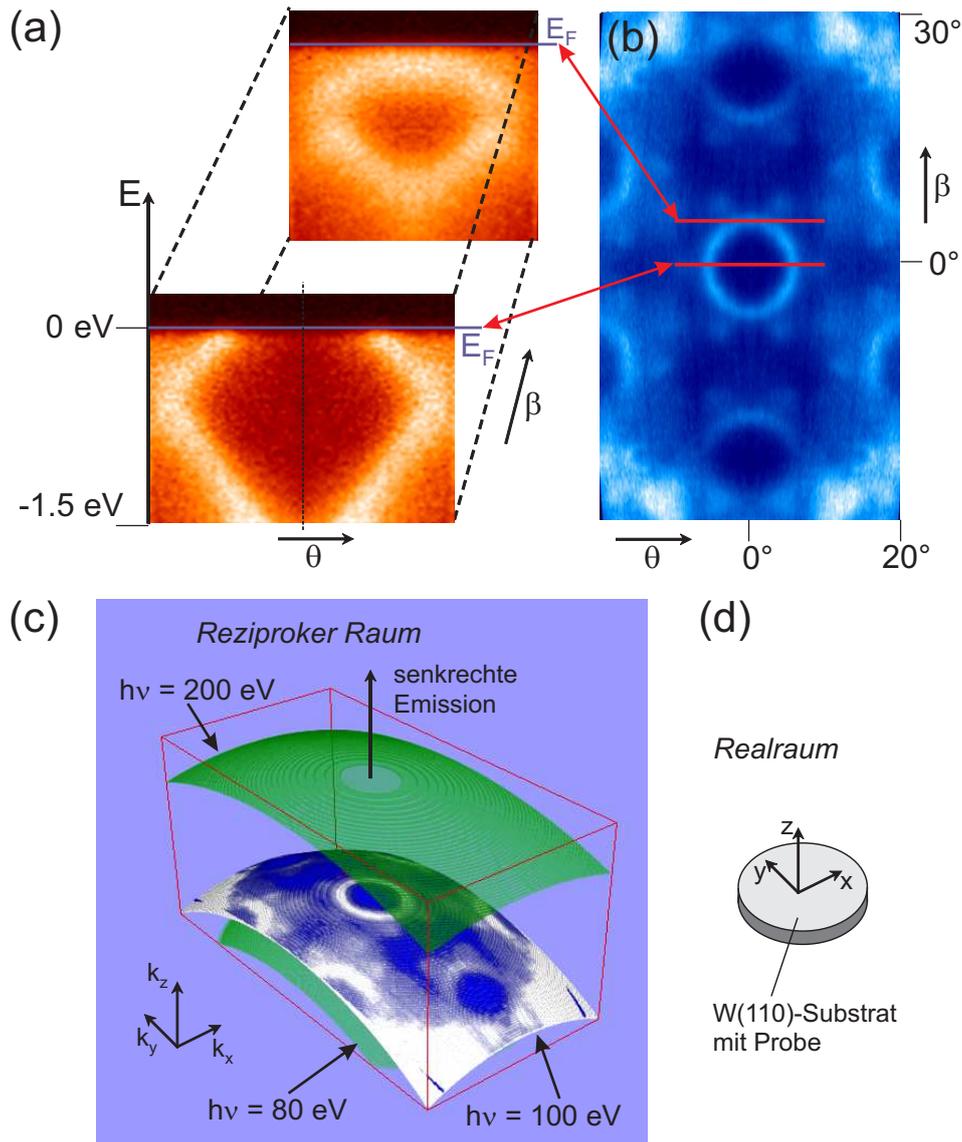


Abbildung 3.8: (a) Zur Messung von Bandstrukturen und Fermiflächen werden winkelaufgelöste Photoemissionsspektren bei verschiedenen Kippwinkeln β der Probe aufgenommen; helle Bereiche zeigen Positionen elektronischer Zustände in Abhängigkeit der kinetischen Energie bei verschiedenen Winkeln (θ, β) . Das Beispiel zeigt an Terbium bei einer Temperatur von 240 K aufgenommene Spektren. (b) Aus den Photoemissionsintensitäten bei $E = E_F$ einiger hundert solcher Bilder lässt sich die Fermifläche konstruieren; die hellen Bereiche markieren Kreuzungen der Bänder mit der Fermienergie. (c) Die Intensitätsverteilung aus (b) wird mittels einfacher trigonometrischer Transformationen in \mathbf{k} -Raumkoordinaten überführt (s. Text). Durch Wiederholungen solcher Messungen bei verschiedenen Photonenergien im Bereich von 80 eV bis 200 eV lassen sich Bänder und Fermiflächen über mehrere Brillouinzonen abbilden. (d) Die Koordinatenachsen im reziproken Raum sind zu den entsprechenden im Realraum parallel. Die z -Richtung wird so definiert, dass sie normal zur (0001)-Oberfläche der Probe ist; die k_z -Richtung liegt dann entlang der senkrechten Emission.

Auflösen von (3.1) nach den einzelnen Impulskomponenten k_i in Kugelkoordinaten erhält man die folgenden einfachen trigonometrischen Transformationen, welche die durch das Experiment gegebenen Größen θ , β und Photonenenergie $h\nu$ in \mathbf{k} -Raumkoordinaten überführen:

$$k_z = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} h\nu \sin \theta, \quad (3.2)$$

$$k_y = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} h\nu \cos \theta \sin \beta, \quad (3.3)$$

$$k_x = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} h\nu \cos \theta \cos \beta. \quad (3.4)$$

Wie allgemein üblich zeigt hierbei die z -Achse entlang der Probenormalen. Die k_z -Richtung liegt damit entlang der senkrechten Emission und ist parallel zur ΓA -Hochsymmetrierichtung (vgl. Koordinatensystem in Abb. 3.8(c) und (d)). Sowohl die k_x - als auch die k_y -Richtung liegen parallel zur Oberflächenebene der Probe, k_x entlang ΓK und k_y entlang ΓM . In Abbildung 2.2 ist die hexagonale Brillouinzone mit Bezeichnungen der Hochsymmetriepunkte und -linien gezeigt.

Bei den in (3.2–3.4) angegebenen Transformationen wird die Austrittsarbeit (wie auch ein inneres Potential) vernachlässigt. Diese Näherung ist für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Photonenenergien jedoch unproblematisch und zieht zweierlei Auswirkungen nach sich: Sie führt erstens zu einer Verschiebung der absoluten Photonenenergien bzw. Impulskordinaten, bei denen die Hochsymmetriepunkte der elektronischen Bandstrukturen beobachtet werden (im Vergleich zu theoretischen Überlegungen). Die Lage der Hochsymmetriepunkte wird jedoch aus den Symmetrien der gemessenen Fermikonturen und Bänder bestimmt (nicht errechnet). Es zeigt sich, dass ihre Positionen dabei relativ zum erwarteten Wert um den festen Betrag von ca. 0.2 \AA^{-1} verschoben sind. Zweitens können streng genommen für die bei einer Photonenenergie gemessenen Photoemissionsintensitäten keine kugelförmigen Transformationen verwendet werden; sie liegen im Impulsraum auf einer leicht elliptischen Fläche. Die elliptische Verzerrung der Kugel ist jedoch im vorliegenden Photonenenergiebereich kleiner als die Winkelschrittweite des Experiments $\Delta\beta$ und somit vernachlässigbar.

Der mit (3.2–3.4) wiedergegebene Zusammenhang verdeutlicht, dass alle bei konstanter Photonenenergie gemessene Elektronen, die aus besetzten Zuständen bei $E = E_F$ stammen, im reziproken Raum auf einer Kugeloberfläche mit Radius $R = 0.51 \text{ \AA}^{-1} \sqrt{h\nu/eV}$ liegen. Die Lage im \mathbf{k} -Raum der in Abbildung 3.8(b) gezeigten Fermifläche, gemessen bei $h\nu = 100 \text{ eV}$, ist in (c) dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet sind die Sphären, die Photonenenergien von 80 eV bzw. 200 eV entsprechen, welche den diesem Experiment zugänglichen Bereich begrenzen. Zur Übertragung der gemessenen Photoemissionsintensitäten für Bindungsenergien $E \neq E_F$ in \mathbf{k} -Raumkoordinaten, werden zu (3.2–3.4) analoge Transformationen verwendet.

Wiederholt man nun systematisch solche θ -, β - und bindungsenergieabhängigen Messungen bei verschiedenen Photonenenergien, so lässt sich die vierdimensionale elektronische Bandstruktur des Festkörpers über mehrere Volumenbrillouinzone abbilden. Der Zugang zu mehreren angrenzenden Brillouinzone ist von Interesse, da unterschiedliche Photoemissionswirkungsquerschnitte in den einzelnen Brillouinzone das Beobachten bestimmter Bänder in der einen Brillouinzone erlauben, in einer anderen hingegen die gemessene Intensität stark unterdrückt sein kann. Des Weiteren hängt die gemessene Intensität vom Einfallswinkel der Photonen ab, der während des Experiments ständig variiert wird, sodass es im Einzelfall vorteilhaft sein kann, zwischen mehreren Brillouinzone wählen zu können.

Um hierbei den reziproken Raum äquidistant in k_z -Richtung abzurastern, werden die $\Delta h\nu$ -Schritte so gewählt, dass sie die parabolische Abhängigkeit der Photonenenergie von der z -Komponente des Impulses widerspiegeln; d.h. die Variation der Photonenenergie erfolgt in kleineren $\Delta h\nu$ bei 80 eV bis hin zu größeren $\Delta h\nu$ bei 200 eV. Bei den vorliegenden Experimenten wurde eine Schrittweite Δk_z von 0.1 \AA^{-1} verwendet. Sie entspricht in etwa der intrinsischen k_z -Auflösung der PES, die von der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen (s. Kap. 2.4.3) bestimmt wird. Die Winkelschrittweite $\Delta\beta = 0.25^\circ$ ist über die gesamte Messung konstant, woraus sich bei 80 eV ein $\Delta k_y = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ und bei 200 eV ein $\Delta k_y = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt. In θ -Richtung beträgt der Winkelabstand zweier benachbarter Pixel der vom Detektor (SES-100) aufgenommenen Bilder 0.031° . Bei der Datenauswertung werden jedoch immer drei benachbarte Pixel zusammengefasst (*Binning*), um das Datenvolumen zu reduzieren. Die Schrittweite $\Delta\theta$ beträgt also 0.093° , wodurch man eine Schrittweite Δk_x von weniger als 0.01 \AA^{-1} bei 80 eV bzw. 0.015 \AA^{-1} bei 200 eV erhält.

Auf die oben beschriebene Weise wird bei einer Messung der β -Bereich von -7° bis 30° und der k_z -Bereich von 4.5 \AA^{-1} bis 7.5 \AA^{-1} (in normaler Emission) abgerastert. Der Manipulator wird so gedreht, dass der SES-100-Detektor den θ -Bereich von -1° bis $+6^\circ$ abdeckt. Ein solcher Datensatz enthält einige tausend θ - und E_B -auflösende Einzelbilder, welche einer Datenmenge von zwei bis drei Gigabyte entsprechen. Die hohe Zahl an Einzelbildern pro Scan setzt eine kurze Belichtungszeit pro Bild voraus. Wählt man sie zu 3 s, kann eine Messreihe in etwa vier Stunden durchgeführt werden. Eine aussagekräftige Statistik erreicht man, indem man Eintritts- und Austrittsspalt des Monochromators so einstellt, dass man einen hohen Photonenfluss erhält. Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, welche Energieauflösung δE für die geplanten Messungen erforderlich ist. Es zeigte sich ein δE von 60 bis 80 meV FWHM (abhängig von der Photonenenergie) als praktikabel.

Der dem Experiment zugängliche Parameterraum wird von vier unabhängigen Koordinaten aufgespannt. Es handelt sich hierbei um die Emissionswinkel θ und β der Photoelektronen und deren kinetische Energie sowie die Photonenenergie $h\nu$. Ein so gemessener Datensatz spiegelt die Photoemissionsintensität I in Abhängigkeit dieser vier Parameter wieder. Die Intensität $I(\theta, \beta, E_{kin}, h\nu)$ wird mittels der oben beschriebenen einfachen Transformationen in den Impuls-Energieraum der

Probe $I(k_x, k_y, k_z, E_B)$ überführt. Die experimentellen Beobachtungen lassen sich mit Ergebnissen theoretischer und anderer experimenteller Arbeiten vergleichen, indem man gerinderdimensionale Unterräume von $I(k_x, k_y, k_z, E_B)$ betrachtet.

Photoemissionsspektren, wie sie in Abbildung 4.12 gezeigt sind, stellen einen eindimensionalen Unterraum dar. Hierbei werden alle Impulskomponenten k_x , k_y und k_z konstant gehalten und I in Abhängigkeit der Bindungsenergie aufgetragen. Für die in diesem Experiment verwendeten Photonen- und Bindungsenergien entsprechen solche Spektren in sehr guter Näherung *Energy Distribution Curves* (EDC).

Bei zweidimensionalen Unterräumen kann entweder die Bindungsenergie und eine Impulskomponente konstant gehalten werden oder aber zwei Impulskomponenten. Letzteres führt beispielsweise bei konstanten k_x und k_z zu einem $I(k_y, E_B)$ (Γ M-Richtung). Man erhält Abbildungen der elektronischen Bandstruktur, wie sie in Kapitel 4 für Hochsymmetrierichtungen der Brillouinzone dargestellt sind (s. z.B. Abb. 4.6). Bei konstanten $E_B = E_F$ und k_z ergibt sich ein $I(k_x, k_y)$, welches die Fermikonturen widerspiegelt (Kap. 5). Ein solcher Datensatz für die Γ MK-Hochsymmetrieebene der hexagonalen Brillouinzone zeigt beispielsweise Fermikonturen von Gd (Abb. 5.2).

In Kapitel 6 werden dreidimensionale Unterräume der ursprünglichen Datensätze gezeigt, nämlich $I(k_x, k_y, k_z)$ für die konstante Energie $E_B = E_F$. Solche Abbildungen spiegeln die Fermiflächen der untersuchten Metalle wieder (z.B. Abb. 6.9).

Anhand der gerinderdimensionalen Unterräume des vollständigen Datensatzes lassen sich die Periodizitäten und Symmetrien der gemessenen Bänder und Fermikonturen untersuchen und die Lage der Hochsymmetriepunkte bestimmen. Bei Y, Gd, Tb und Dy liegen in senkrechter Emission (d.h. $\beta = \theta = 0^\circ$ bzw. $k_x = k_y = 0 \text{ \AA}^{-1}$) ein Δ_2 -artiger Γ -Punkt bei $k_z = 5.24 \text{ \AA}^{-1}$ ($h\nu = 105.6 \text{ eV}$), ein A-Punkt bei $k_z = 5.79 \text{ \AA}^{-1}$ ($h\nu = 128.9 \text{ eV}$) und ein Δ_1 -artiger Γ -Punkt bei $k_z = 6.34 \text{ \AA}^{-1}$ ($h\nu = 154.5 \text{ eV}$).

Für die Darstellung der Bandstruktur, beispielsweise in Γ M-Richtung, sind k_x und k_z konstant mit $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_z = 5.24 \text{ \AA}^{-1}$. Um ein konstantes k_z entlang Γ M zu gewährleisten, wurde bei der Messung die Photonenenergie um 5 eV variiert. Der Γ -Punkt bei $\mathbf{k} = (0, 0, 5.24) \text{ \AA}^{-1}$ ist gemäß (3.2–3.4) bei der Photonenenergie von 105.6 eV zu beobachten (senkrechte Emission). Der M-Punkt liegt bei $\mathbf{k} = (0, 1.01, 5.24) \text{ \AA}^{-1}$ und wird bei $h\nu = 109.5 \text{ eV}$ unter dem Emissionswinkel $\beta = 10.9^\circ$ beobachtet ($\theta = 0^\circ$).

Zur Abrasterung des \mathbf{k} -Raums mit äquidistanten Schritten von $\Delta k_z = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ wurden Photoemissionsdaten bei den Photonenenergien 103.0 eV 107.0 eV und 111.1 eV aufgenommen. Für die Darstellung der Bandstrukturen wurde zwischen den bei diesen $h\nu$ gemessenen Photoemissionsintensitäten interpoliert; analog wird bei den Abbildungen der Fermikonturen verfahren.

3.3.3 Verwendete Software

Die zur Datenaufnahme benötigte Software (in LabView⁸ realisiert), wie auch ein auf der kommerziellen Software Igor⁹ aufbauendes Basispaket zur Analyse der Messungen, wurde zum größten Teil von E. Rotenberg unter Mitwirkung von A. Bostwick (beide an der ALS beschäftigt) entwickelt und auf die Spezifikationen und Anforderungen am Strahlrohr 7.0.1 abgestimmt. Die Hilfsmittel zur Datenanalyse werden den Nutzern der dortigen Messapparaturen zur Verfügung gestellt. Sie leisten beispielsweise die oben diskutierten Transformationen der experimentellen Daten, die in $(\theta, \beta, E_{kin}, h\nu)$ -Koordinaten vorliegen, in den (k_x, k_y, k_z, E_B) -Raum und die damit verbundenen Interpolationen zwischen den einzelnen Photoemissionsmesswerten. Es können damit auch ein-, zwei- und dreidimensionale Schnitte der elektronischen Struktur extrahiert werden.

Darüber hinausgehende, für die Darstellung und Auswertung der elektronischen Bandstrukturen und Fermiflächen benötigte Anwendungen, wurden von mir in der Igor-Umgebung implementiert. Meine Routinen bauen dabei teilweise auf den Programmen von Rotenberg und Bostwick auf. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Prozeduren zur Erzeugung vollständiger vierdimensionaler Abbildungen der elektronischen Struktur, Autokorrelations- und Symmetrisierungsoperationen, wie auch aufwendige Normierungen (s. Kap. 5.2.3 und Anh. A), die eine Darstellung der gemessenen Bänder und Fermiflächen, zum Teil auch in 3D-Bildern¹⁰, ermöglichen. Die Entwicklung der benötigten Software stellt einen wichtigen Bestandteil des in meiner Dissertation beschriebenen Projekts dar.

⁸Software zur Ansteuerung verschiedenster Messgeräte (s. <http://www.ni.com/labview>)

⁹Entwicklerrumgebung zur Darstellung und Analyse von Daten
(s. <http://www.wavemetrics.com>)

¹⁰Die dreidimensionalen Abbildungen der Fermiflächen in Kap. 6 wurden mithilfe der kommerziellen 3D-Visualisierungssoftware VGStudio erstellt (s. <http://www.volumegraphics.com>).

