

**Untersuchung der elektronischen
Struktur
flüssiger Metalle mittels
zeitaufgelöster
Photoelektronenspektroskopie**

INAUGURALDISSERTATION

zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Ralf Wahrenberg
aus Saarbrücken (Deutschland)

Basel, Februar 2001

**Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät
auf Antrag von**

Prof. Dr. sc. nat P. Oelhafen

Prof. Dr. phil E. Meyer

Basel, den 13.02.2001

Prof. Dr. phil. A. D. Zuberbühler

Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Grundlagen	3
2.1	Grundlagen der Photoemission	3
2.1.1	Theorie der Photoemission	6
2.2	tr-Photoemission während Laserbeschuß	9
2.2.1	Warum gepulstes Laserheizen ?	9
2.2.2	Das Heizen mit Lasern	11
2.2.3	Das “Problem” der Probertemperatur	14
3	Experimentelle Voraussetzungen	17
3.1	Apparative Komponenten	17
3.1.1	VG Scientific ESCALAB210	17
3.1.2	Cynosure LFDL-8 Laser	18
3.1.3	TOF-Massenspektrometer	20
3.1.4	SPECS ErLEED 150	23
3.2	Versuchsanordnung	24
3.3	Verwendete Proben und Präparation	26
4	Experimentelle Ergebnisse	31
4.1	Flüssige Übergangsmetalle (l-ÜM)	31
4.1.1	Die 3d-ÜM	31
	Titan	31
	Vanadium	38
	Cobalt	43
4.1.2	Die 4d-ÜM	47
	Zirkon	47
	Niob	53
4.1.3	Die 5d-ÜM	58
	Hafnium	59
4.2	Tellur	62
5	Vergleich der gemessenen ÜM	73

6 Zusammenfassung	83
Conclusions	87
A Materialparameter	89
Literaturverzeichnis	103
Danksagung	111

Kapitel 1

Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der elektronischen Struktur flüssiger Übergangsmetalle mittels Photoelektronenspektroskopie (PES). Sie ist somit eine Fortsetzung und Erweiterung früherer Arbeiten auf diesem Gebiet [32, 33, 41]. Insgesamt konnten so 16 verschiedene Übergangsmetalle in der flüssigen Phase untersucht werden, von denen in Kapitel fünf 13 zusammenfassend und vergleichend dargestellt werden.

Die Untersuchung der elektronischen Struktur flüssiger Metalle ist sowohl unter theoretischen wie auch unter praktischen Gesichtspunkten von großem Interesse. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit ermöglichen den Vergleich mit verschiedenen theoretischen Modellen des flüssigen Zustands. Der flüssige Zustand, besonders die elektronische Struktur dieses Zustandes, entzieht sich nämlich bisher erfolgreich einer vollständigen theoretischen Beschreibung. Dies liegt an den mathematischen Schwierigkeiten, die ungeordnete Systeme zwangsläufig mit sich bringen. Obwohl durch die Isotropie des flüssigen Zustandes die grundlegenden physikalischen Eigenschaften einfach verstanden werden können, ist die Berechnung der elektronischen Zustände genau aus demselben Grund sehr schwierig. Durch die Unordnung kann man die Elektronen nicht durch Blochwellen beschreiben, womit der grundlegende Ansatz aus der Festkörpertheorie hier nicht einsetzbar ist. Das praktische Interesse an den elektronischen Zuständen der flüssigen Phase kommt vor allem aus dem Bereich der Materialforschung. Viele Verbindungen werden zumindest über einen Zwischenschritt aus der flüssigen Phase synthetisiert. Da hierbei die Valenzelektronen eine bedeutende Rolle spielen, ist die Kenntnis ihrer Zustände natürlich ebenfalls von Interesse.

Aus diesen Gründen wurde schon früh mit der Untersuchung der elektronischen Struktur flüssiger Metalle begonnen ([27, 28]). Allerdings unterlagen diese Experimente einigen Beschränkungen. Zum einen wurde meist nicht die Reinheit der Oberfläche bestimmt. Bei erhöhter Temperatur diffundieren im Bulk gelöste Verunreinigungen leicht an die Oberfläche und beeinträchtigen so die Messung. Zum anderen beschränken die Gleichgewichtsdampfdrücke der Elemente die Anzahl der experimentell zugänglichen Elemente. Dies erklärt sich sehr leicht, wenn

man bedenkt, daß zur Durchführung des Experiments Ultrahochvakuum- (UHV) Bedingungen erforderlich sind und die Dampfdrücke vieler Elemente am Schmelzpunkt zu hoch sind, um in diesen Druckbereichen arbeiten zu können. Das Problem der Oberflächenverunreinigung konnte durch die Einführung der Drahtreinigungsmethode ([31,32]) und unter gleichzeitiger Bestimmung der Oberflächenverunreinigungen mittels Röntgen-PES (XPS) entschärft werden.

Ein weiterer Schritt zur Erforschung der flüssigen Phasen war die Einführung der in dieser Arbeit verwendeten zeitaufgelösten PES während gepulstem Laserheizen (tr-PES) durch G. Gantner und P. Oelhafen ([33–35]). Bei dieser Methode wird nur ein kleiner Teil der Probenoberfläche für eine kurze Zeit durch einen Laserpuls aufgeschmolzen. Dadurch kann sich der Gleichgewichtsdampfdruck über der Probe nicht einstellen. Hier ist nur noch die Zeit von Interesse, die benötigt wird, um eine Monolage des entsprechenden Materials zu verdampfen. Diese Abdampfzeiten liegen bei den Übergangsmetallen zwischen $3 \mu\text{s}$ (Cr) und 10^4 s (La). Da bei dem verwendeten Laser (Halbwertsbreite $2.1 \mu\text{s}$) typischerweise Schmelzzeiten zwischen 3 und $5 \mu\text{s}$ erreicht wurden, wurde also weit weniger als eine Monolage des zu untersuchenden Materials pro Schuß des Lasers verdampft. Diese Methode erlaubt nun die Untersuchung der elektronischen Struktur vieler Elemente, deren Gleichgewichtsdampfdruck zu hoch für die Durchführung eines “klassischen” PES Experiments ist.

Die Elemente Ti, V, Zr, Nb und Hf wurden für diese Arbeit gewählt, da in [41] die Elemente Mo, Ta und W untersucht wurden. Durch diese Wahl konnte die elektronische Struktur acht früher Übergangsmetalle in der flüssigen Phase miteinander verglichen werden und somit die Veränderungen im Valenzband bei steigender Elektronenzahl innerhalb einer Periode, bzw. die Veränderungen innerhalb einer Gruppe (bei konstanter Zahl der Valenzelektronen) direkt beobachtet werden. Co wurde in dieser Arbeit ausgewählt, um einen Vergleich mit dem in [41] gemessenen Fe anstellen zu können. Diese beiden Elemente zeichnen sich dadurch aus, daß sie in der festen Phase ferromagnetisch sind. Als letztes Element wurde das Tellur gewählt. Das Interesse an diesem Material ist auf die Eigenheiten der Chalkogene beim Schmelzen zurückzuführen. S und Se bilden in der Schmelze Ringe aus, die erst bei höheren Temperaturen zerfallen. Dabei ändert sich beim Selen die elektronische Struktur mit der Temperatur, wodurch die Zustandsdichte an der Fermikante erhöht wird [1,2]. Das Tellur hingegen bildet beim Schmelzen lange Ketten aus und ist in der flüssigen Phase metallisch. Diese Gruppe von Elementen stellt eine neue Herausforderung an das Experiment. Zwar sind die Schmelztemperaturen sehr niedrig, aber der Gleichgewichtsdampfdruck ist mit ca. 0.5 mbar am Schmelzpunkt sehr hoch.

Kapitel 2

Experimentelle Grundlagen

Das Verfahren der Photoelektronenspektroskopie (PES) ist heute eine weitverbreitete Methode in den Bereichen Physik, Chemie und Materialwissenschaften. Aus diesem Grund gibt es auch eine große Anzahl Lehrbücher (siehe z.B. [3–7]), die diese Methode beschreiben. Im ersten Teil dieses Kapitels wird deswegen nur das Prinzip der PES erläutert. Der zweite Teil des Kapitels dient dazu, die Besonderheiten darzulegen, die bei zeitaufgelöster PES (tr-PES) während gepulstem Laserheizen zu beachten sind.

2.1 Grundlagen der Photoemission

Die PES beruht auf dem sogenannten Photoeffekt, der schon 1887 von H. Hertz [8] und 1888 von W. Hallwachs [9, 10] beobachtet wurde. Unter dem Photoeffekt, schematisch skizziert in Abb. 2.1 (links), versteht man die Elektronenemission aus einem Festkörper, ausgelöst durch Bestrahlung desselben mit Licht. Weitere Untersuchungen zeigten (Thompson [11] (1897), Lenard [12–14](1899)), daß die Energie der ausgelösten Elektronen nur von der Frequenz und nicht von der Intensität des eingestrahnten Lichts abhängt. Die Erklärung für diesen Umstand konnte erst 1905 von A. Einstein [15] gegeben werden, indem er der Quantennatur des Lichts Rechnung trug. Somit ergibt sich für die Energiebilanz beim Photoeffekt :

$$h\nu = |E_B| + E_{kin}^* + \Phi_{Sp} \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet $h\nu$ die Energie des eingestrahnten Lichts, Φ_{Sp} ist die Austrittsarbeit des Spektrometers, E_{kin}^* die gemessene kinetische Energie und $|E_B|$ der Betrag der Bindungsenergie der Elektronen im Festkörper. Zur Verdeutlichung sind die energetischen Verhältnisse in Abb. 2.1 (rechts) nochmals grafisch dargestellt. Dabei wählt man die konstante Fermienergie (E_F) als Referenzenergie. Sie wird durch die Messung der Einsatzkante des Spektrums eines Metalls (zumeist Gold) bestimmt. Diese Einsatzkante liegt bei einem Metall bei $h\nu - \Phi_{Sp}$, also bei der höchstmöglichen kinetischen Energie der ausgelösten Elek-

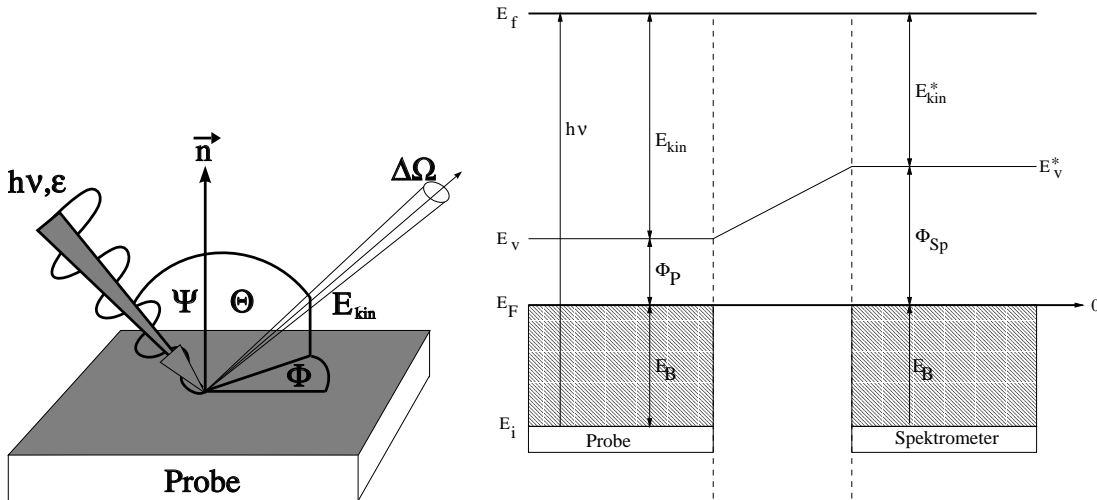


Abbildung 2.1: links: Prinzip eines Photoemissionsexperiments. Ψ , Θ und Φ sind Einfalls- bzw. Ausfallswinkel des einfallenden Lichts bzw. der Photoelektronen; rechts: Energiebilanz bei der Photoemission. E_i und E_f bezeichnen den Anfangs- bzw. Endzustand des Photoelektrons, E_v , E_v^* , E_{kin} , E_{kin}^* , Φ_P und Φ_{Sp} sind das Vakuumniveau, die kinetische Energie und die Austrittsarbeit der Probe bzw. des Spektrometers

tronen (dies entspricht einer Bindungsenergie von 0 eV). Hat man nun einmal E_F bestimmt, so kann man in Formel 2.1 $h\nu - \Phi_{Sp}$ durch E_F ersetzen, wodurch sich für die Bindungsenergie einer beliebigen anderen Probe $|E_B| = E_F - E_{kin}^*$ ergibt. Somit läßt sich durch Messung der kinetischen Energie der ausgelösten Elektronen ihre Bindungsenergie bestimmen. Je nach Anregungsenergie unterscheidet man Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS, $h\nu \approx 5 - 100$ eV), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, $h\nu > 1000$ eV) und Soft-XPS ($h\nu \approx 100 - 1000$ eV). UPS wird hauptsächlich zur Untersuchung der elektronischen Struktur im Bereich des Valenzbandes eingesetzt. Da die Valenzelektronen viele physikalische und chemische Eigenschaften der Festkörper bestimmen, ist die genaue Kenntnis der elektronischen Zustandsdichte von großem Interesse. Bei XPS können wegen der höheren Energie der anregenden Strahlung auch stärker gebundene Elektronen, sogenannte Rumpfelektronen, ausgelöst werden. Die Rumpfelektronen eines jeden Elementes haben ganz bestimmte Bindungsenergien, weshalb man XPS zur Identifizierung der Atome verwendet. Aus diesem Grund bezeichnet man dieses Verfahren auch häufig als **Electron Spectroscopy for Chemical Analysis** oder kurz ESCA. Wegen der geringen Austrittstiefe der angeregten Elektronen (≈ 1 nm bei UPS, ≈ 5 nm bei XPS) muß das Experiment unter Ultrahochvakuum (UHV) Bedingungen durchgeführt werden, um eine Bedeckung der Oberfläche durch Atome oder Moleküle des Restgases zu minimieren. In Tab. 2.1 sind exemplarisch die Zeiten t_{mono} angegeben, in denen bei gegebener

Druck [mbar]	1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-11}$
t_{mono}	$3,6 \cdot 10^{-6}$ s	$3,6 \cdot 10^{-3}$ s	36s	~ 100 h

Tabelle 2.1: Monolagenzeiten für verschiedene Drücke (aus [16])

nem Druck eine Monolage aus dem Restgas auf der Probe adsorbiert wird. Da diese Werte allerdings für eine Haftwahrscheinlichkeit von 1 angegeben wurden, ist es durchaus üblich, auch noch in Druckbereichen von 10^{-9} mbar zu arbeiten. Ein weiterer Grund für die Notwendigkeit von UHV-Bedingungen in der Meßkammer ist die druckabhängige mittlere freie Weglänge der Elektronen, die nach dem Austritt aus der Probe in den Analysator gelangen müssen.

Zur Erzeugung der anregenden Strahlung kommen je nach Anregungsenergie ultraviolett (UV)-Lampen, Synchrotrons oder Röntgenquellen zur Anwendung, von denen im Labor hauptsächlich Vakuum UV-Gasentladungslampen und Röntgenröhren (zumeist mit Magnesium- bzw. Aluminiumanoden) verwendet werden. So wurde auch in dieser Arbeit eine Gasentladungslampe mit Helium als Betriebsgas zur Aufnahme der UPS-Spektren verwendet. Neben den gewünschten Hauptlinien (bei Helium je nach Gasdruck HeI mit 21.2 eV oder HeII mit 40.8 eV) gibt es eine Zahl weniger intensiver Nebenlinien, die bei der Interpretation des Spektrums berücksichtigt werden müssen. In Tab. 2.2 aus [4] sind die relativen Intensitäten der einzelnen Linien angegeben. Da die in der Entladungslampe verwendete Kapillare differentiell gepumpt wird, kann in der Meßkammer ein Druck

Strahlungsart	Energie [eV]	relative Intensität
He I	21.22	100
Satelliten	23.09; 23.75; 24.05	< 2
He II	40.82	20
	48.38	2
Satelliten	51.0; 52.32; 53.00	< 1
$MgK_{\alpha_{1,2}}$	1253.6	100
Satelliten		
MgK_{α_3}	1262.1	9
MgK_{α_4}	1263.7	5
$AlK_{\alpha_{1,2}}$	1486.6	100
Satelliten		
AlK_{α_3}	1496.3	7
AlK_{α_4}	1498.3	3

Tabelle 2.2: Photonenenergien und die jeweiligen Satellitenanregungen der am meisten verwendeten Laborquellen

von ca. $3 \cdot 10^{-9}$ aufrecht erhalten werden. Auch bei den Röntgenröhren zur Aufnahme von XPS-Spektren treten neben den Hauptlinien (bei Magnesium $MgK_{\alpha 1,2}$ mit 1253.6 eV, bei Aluminium $AlK_{\alpha 1,2}$ mit 1486.6 eV) diverse Nebenlinien (sogenannte Satellitenlinien) auf, wie in Tab. 2.2 ebenfalls gezeigt ist. Durch die Verwendung geeigneter Monochromatoren kann der Anteil dieser Nebenlinien am Spektrum jedoch eliminiert werden.

2.1.1 Theorie der Photoemission

Grundlegend für die quantitative Beschreibung des Photoeffekts ist die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie. Man muß zu diesem Zweck den Hamiltonoperator \hat{H} für einen Festkörper unter Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes aufstellen und dann die sich daraus ergebende Schrödingergleichung lösen. In einer ersten Näherung, in der man die Ionen und nur die Valenzelektronen als unabhängige Bestandteile des Festkörpers betrachtet (die stark gebundenen Rumpfelektronen zählen zum Ion), ergeben sich folgende Beiträge zum Hamiltonoperator [17, 18] :

1. $\hat{H}_{el} = \hat{H}_{el,kin} + \hat{H}_{el-el}$, kinetische Energie und Wechselwirkung der Valenzelektronen untereinander
2. $\hat{H}_{ion} = \hat{H}_{ion,kin} + \hat{H}_{ion-ion}$, kinetische Energie und Wechselwirkung der Gitterionen untereinander
3. \hat{H}_{el-ion} , Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen und Gitterionen
4. \hat{H}_{ex} , Energiebeiträge durch externe Felder

In einer nächsten Näherung betrachtet man die Ionen als ortsfest (adiabatische Näherung) und erhält so bei Abwesenheit externer Felder den Hamiltonoperator für Elektronen, eingebettet in eine positive Hintergrundladung der Ionen (Jellium Modell) :

$$\hat{H} = \hat{H}_{el,kin} + \hat{H}_{el-el} + \hat{H}_+ \quad (2.2)$$

Somit kommt man nun unter Berücksichtigung der einfallenden elektromagnetischen Strahlung zu dem gesuchten Wechselwirkungsoperator,

$$\hat{H}_{WW} = \left[\frac{1}{2m} (\hat{p} + e\vec{A})^2 + V(\vec{r}) \right] \quad (2.3)$$

wobei in $V(\vec{r})$ sowohl die Elektron-Elektron- wie auch die Elektron-Ion-Wechselwirkung berücksichtigt ist. Dieser Operator kann weiter vereinfacht werden, wenn man die Klammer ausmultipliziert.

$$\frac{1}{2m} (\hat{p} + e\vec{A})^2 = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{e}{2m} (\hat{p}\vec{A} + \vec{A}\hat{p}) + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 \quad (2.4)$$

Bei Einführung der Coulomb-Eichung ($\vec{\nabla} \vec{A} = 0$, woraus folgt $[\hat{p}, \vec{A}] = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \vec{A} = 0$) und unter Vernachlässigung des Terms in \vec{A}^2 , was bei laborüblichen Lichtquellen mit geringer Intensität keinen großen Fehler bedingt, folgt aus den Gleichungen 2.3 und 2.4 nun die verwendete Form des Hamiltonoperators :

$$\hat{H}_{PE} = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \right) + \frac{e}{m} \vec{A} \hat{p} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{st} \quad (2.5)$$

Somit kann die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit den Elektronen des Festkörpers störungstheoretisch mit \hat{H}_{st} als kleiner Störung, behandelt werden. Zur expliziten Berechnung der Photoströme bedient man sich hauptsächlich zweier Modelle, nämlich zum einen des sogenannten Drei-Stufen-Modells von Berglund und Spicer [19] und zum anderen des Ein-Stufen-Modells.

- Das Drei-Stufen-Modell

In diesem Modell wird der Prozeß der Photoemission in drei unabhängige Teilprozesse zerlegt.

1. Anregung eines Elektrons im Kristall durch Absorption eines Photons
2. Transport des Elektrons vom Innern des Kristalls an die Oberfläche
3. Austritt des angeregten Elektrons durch die Oberfläche ins Vakuum

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron durch Absorption eines Photons vom Anfangszustand (Wellenfunktion Ψ_i , Energie E_i) in einen angeregten Endzustand (Wellenfunktion Ψ_f , Energie E_f) zu bringen, ist proportional zu $|M_{fi}|^2$, wobei

$$M_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{H}_{st} | \Psi_i \rangle = \frac{e}{m} \langle \Psi_f | \vec{A} \hat{p} | \Psi_i \rangle \quad (2.6)$$

\hat{H}_{st} ist hierbei aus 2.5 entnommen, Ψ_f und Ψ_i sind die Lösungen der ungestörten Schrödingergleichung $\hat{H}_0 \Psi = E_0 \Psi$. Als Wellenfunktionen werden zumeist Einelektronen-Wellenfunktionen verwendet, die mittels der Hartree-Fock-Approximation (Ein-Elektron-Näherung) berechnet werden. Sie sind Lösungen des ungestörten, unendlich ausgedehnten Kristalls, genügen also der Bloch-Bedingung. Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung ist die Verteilung der angeregten Elektronen im Festkörper gegeben durch [20] :

$$N_{int}(E, \hbar\omega) \propto \sum_{i,f} \int d^3\mathbf{k} |M_{fi}|^2 \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega) \delta(E - E_f(\vec{k})) \quad (2.7)$$

Dabei sorgt die erste δ -Funktion für die Energieerhaltung, d.h. die eingestrahlte Energie $\hbar\omega$ entspricht gerade der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand ($E_f - E_i$). In der zweiten δ -Funktion bedeutet E die Energie, die gerade vom

Spektrometer gemessen wird. Zu beachten ist noch, daß durch Gleichung 2.7 nur direkte Übergänge beschrieben werden, da für Anfangs- und Endzustand derselbe Wellenvektor \vec{k} verwendet wurde (adiabatische Näherung \Rightarrow keine Phononen).

Das so angeregte Elektron muß nun zur Oberfläche des Kristalls gelangen. Auf diesem Weg kann es zu Energieverlusten durch Elektron-Elektron- (e^-e^-) und Elektron-Phonon- Wechselwirkungen kommen, wobei die e^-e^- -Wechselwirkung die dominierende ist. Die Phononen werden in diesem Schritt berücksichtigt, indem man die Bewegung der Gitterionen wieder als kleine Störung einführt. Die e^-e^- -Wechselwirkung besteht hauptsächlich aus zwei Anteilen, den Plasmonen, kollektive Elektronenanregungen diskreter Energien, die im Spektrum zum Auftreten von Satelliten führen, und der Anregung einzelner Elektronen, die zu einem quasi-kontinuierlichen Energieverlust führt (Elektronenüberschuß bei niedrigen kinetischen Energien). Diesem Energieverlust kann man durch die Einführung eines Transportkoeffizienten $D(E, \vec{k})$ Rechnung tragen. Einen experimentellen Zugriff auf diese sogenannte Elektronenenergie-Verlustfunktion hat man mittels **Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)**.

Der letzte Schritt im Drei-Stufen-Modell ist der Durchtritt des Elektrons ins Vakuum. Um ins Vakuum zu gelangen, müssen die Elektronen noch die Austrittsarbeit überwinden, die material- und oberflächenabhängig ist. Somit können nur Elektronen ab einer bestimmten minimalen senkrechten Komponente des Wellenvektors außerhalb des Kristalls detektiert werden. Die Bedingung lautet also $E(k_\perp) \geq e\Phi_P$. Hierbei ist k_\perp die senkrechte Komponente des Wellenvektors des Elektrons im Kristall. Zu beachten ist, daß die parallele Komponente des Wellenvektors beim Durchtritt ins Vakuum erhalten bleibt. Um zu einer geschlossenen Formel für die Verteilung der Photoelektronen zu kommen, trägt man dieser Tatsache durch einen Transmissionskoeffizienten $T(E, \vec{k})$ Rechnung, wodurch sich nun für die Verteilung der Photoelektronen außerhalb des Festkörpers folgender Ausdruck ergibt :

$$N(E, \vec{K}, \hbar\omega) \propto \sum_{f,i} \int d^3\mathbf{k} |M_{fi}|^2 D(E, \vec{k}) T(E, \vec{k}) \cdot \delta(E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega) \delta(E - E_f(\vec{K})) \delta(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{G}_\parallel - \mathbf{K}_\parallel) \quad (2.8)$$

Außer der Einführung von $D(E, \vec{k})$ und $T(E, \vec{k})$ wurde hier im Vergleich zu Gleichung 2.7 noch die Erhaltung der Parallelkomponente des Wellenvektors durch die letzte δ -Funktion berücksichtigt. Zu erwähnen bleibt noch, daß die \vec{k} -Erhaltung für amorphe bzw. flüssige Proben vernachlässigbar ist.

- Das Ein-Stufen-Modell

Auch in diesem Modell behandelt man die Wechselwirkung des Feldes mit dem Kristall störungstheoretisch. Die Anregungswahrscheinlichkeit für ein Elektron im Innern des Kristalls ist wie in Gleichung 2.6 gegeben durch :

$$M_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{H}_{st} | \Psi_i \rangle = \frac{e}{m} \langle \Psi_f | \vec{A} \hat{p} | \Psi_i \rangle \quad (2.9)$$

Die Anfangszustandswellenfunktion Ψ_i ist auch hier wieder die Lösung der ungestörten Schrödingergleichung $\hat{H}_0\Psi_i = E_i\Psi_i$. Um den Prozeß der Photoemission in einem Schritt beschreiben zu können, unterscheidet sich Gleichung 2.9 von Gleichung 2.6 jedoch in der Wahl der Endzustandswellenfunktion Ψ_f . Diese ist die Wellenfunktion eines Elektrons im Vakuum, muß also nicht mehr der Blochbedingung genügen. Die Schwierigkeit bei diesem Modell besteht hauptsächlich in der Wahl der Endzustandswellenfunktionen Ψ_f . Hier wird häufig vom “Inversen LEED¹ Formalismus” Gebrauch gemacht, bei dem die LEED Wellenfunktion Ψ^L als Wellenfunktion der ausgelösten Elektronen Ψ_f verwendet wird. Mittels dieses Modells konnten Spektren, die eine Anregung von Elektronen in die Bandlücke zeigten, erklärt werden, da die Endzustandswellenfunktionen ja keine Eigenfunktionen der ungestörten Schrödingergleichung mehr sind. Diesem Erfolg steht ein größerer mathematischer Rechenaufwand entgegen, weshalb auch für eine genauere Beschreibung dieses Formalismus auf die Literatur [3, 20–26] verwiesen werden muß.

2.2 tr-Photoemission während Laserbeschuß

Im nun folgenden zweiten Teil dieses Kapitels werden die Besonderheiten der zeitaufgelösten PES (tr-PES) während gepulstem Laserheizen genauer diskutiert. Dazu gehören die grundlegenden Ideen dieses Experiments, die Wechselwirkung von Licht mit Materie (Laserheizen) und schließlich das Problem der Bestimmung der Proben temperatur.

2.2.1 Warum gepulstes Laserheizen ?

Das Interesse an der elektronischen Struktur flüssiger Metalle führte schon sehr früh zu dem Versuch, diese mittels PES zu ermitteln [27, 28]. Diese ersten Messungen hatten allerdings mit mehreren Problemen zu kämpfen. Zum einen benötigt man, wie in Kapitel 2.1 erläutert, für PES- Experimente UHV-Bedingungen. Aus diesem Grund konnte man nur Elemente im flüssigen Zustand untersuchen, deren Gleichgewichtsdampfdruck nicht wesentlich höher ist als ca. 10^{-6} mbar. Ein weiteres Problem ist das Bereitstellen von Heizern, die die hohen Temperaturen, die zum Schmelzen der Übergangsmetalle (z.B. 3695K für Wolfram) benötigt werden, liefern können, ohne mit den Proben zu reagieren. Als weitere Schwierigkeit stellte sich die Reinigung der Oberfläche heraus, da durch die hohen Temperaturen die Verunreinigungen sehr schnell wieder an die Oberfläche diffundieren können. Das Problem der Oberflächenreinigung konnte von Indlekofer durch das Drahtreinigungsverfahren [31, 32] entschärft werden. Trotzdem konnten von den Übergangsmetallen (ÜM) nur die Elemente Lanthan, Gold und Quecksilber im

¹LEED = Low Energy Electron Diffraction

flüssigen Zustand gemessen werden. Die restlichen ÜM konnten wegen zu hoher Dampfdrücke und fehlender UHV-Heizer nicht gemessen werden. Das Mitte der neunziger Jahre von Oelhafen und Gantner entwickelte Verfahren der zeitaufgelösten PES während gepulstem Laserheizen beseitigt sowohl das Problem UHV-kompatibler Heizer wie auch das Problem der Dampfdrücke. Zum Heizen wird in diesem Verfahren ein Farbstoff-Laser verwendet, dessen Pulsdauer im Bereich von $2\mu\text{s}$ liegt. Durch die kurze Pulsdauer ist nicht mehr der Gleichgewichtsdampfdruck eines Elements von Interesse, sondern die Abdampfrate, also die Zeit für das Verdampfen einer Monolage t_{abd} . Diese Abdampfzeit kann nach [29] wie folgt aus dem Gleichgewichtsdampfdruck berechnet werden :

$$t_{abd} = \frac{22.86 \cdot \rho^{2/3} \cdot T^{1/2}}{N_A^{1/3} \cdot M^{1/6} \cdot p_{GG}(T)} \quad (2.10)$$

In Gleichung 2.10 ist die Dichte ρ_{fest} in g/cm^3 , die Temperatur T in K, die Stoffmenge N_A ohne Einheit, die molare Masse M in g und der Sättigungsdampfdruck p_{GG} in mbar einzusetzen. Berechnet man nun die Zeiten t_{abd} (am Schmelzpunkt) für die 3d, 4d und 5d Übergangsmetalle, so liegen sie zwischen $3.1 \cdot 10^{-6}$ s für Chrom und $1.1 \cdot 10^4$ s für Lanthan. Da bei der Bestrahlung mit dem Laser die Probe nur für wenige μs verflüssigt wird, verdampft nur Material in der Größenordnung einer Monolage. Somit kommt es zu keinem merklichen Druckanstieg in der Meßkammer und damit auch nicht zu einer Verkleinerung der mittleren freien Weglänge der Elektronen. Außerdem wird durch die geringen Abdampfraten eine starke Bedampfung des Kammerinneren und aller angebauten UHV-Komponenten vermieden. Auf diese Weise ist auch das Problem des Probenheizers gelöst. Der Laser schmilzt die Probe nur über einen kleinen Bereich ($\varnothing \approx 1,8\text{mm}$) und eine geringe Tiefe. Somit kann die Probe auf einem handelsüblichen Heizer (Button Heater X-367 von Heat Wave) montiert und auf eine bestimmte Basistemperatur vorgeheizt werden. Dies ist aus zwei Gründen notwendig. Zum einen ist es bei einigen Materialien nicht möglich, sie mit dem verwendeten Laser von Raumtemperatur zum Schmelzpunkt zu erwärmen (man beachte Reflexionskoeffizient, spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit). Zum anderen benötigt man sehr glatte Oberflächen, um die Probe möglichst gleichmäßig schmelzen zu können. Die Oberfläche sollte also nach dem Erstarren wieder möglichst glatt werden. Im allgemeinen wird die Oberfläche um so glatter erstarren, je kleiner die Temperaturdifferenz zwischen der Basistemperatur und der durch den Laser erreichten Maximaltemperatur ist (geringe thermische Spannungen). Somit muß für jede Probe eine möglichst gute Kombination zwischen Basistemperatur und Laserleistung gefunden werden, die es ermöglicht, die Probe ca. 100000 mal zu schmelzen, ohne daß die Oberfläche zu rauh wird.

Ein weiterer Vorteil ist, daß pro Laserschuß nicht nur ein, sondern acht Spektren aufgenommen wurden. Dazu wurde mit acht Zeitfenstern variabler Länge gearbeitet, deren zeitliche Lage bezüglich des Laserpulses ebenfalls gewählt werden konnte (genauere Beschreibung s. Kapitel 3.2). Somit war man in der Lage,

zeitlich aufeinanderfolgende Spektren der sich abkühlenden Probe aufzuzeichnen und dadurch Spektren der Probe zu erhalten, die verschiedenen Temperaturen entsprechen.

All diese Vorteile erkauft man sich allerdings auf Kosten der Zählrate. Während man bei einer konventionellen Messung 100ms pro Kanal messen kann, ist die Meßdauer während des zeitaufgelösten Experiments natürlich durch die Zeit festgelegt, in der die Probe in der flüssigen Phase vorliegt. Die Meßzeit pro Kanal verringert sich somit auf 2-3 μ s. Um bei einer zeitaufgelösten Messung dieselbe Statistik zu erreichen wie bei einem konventionellen Experiment in einer Minute, müßte man ca. 28 Tage messen.

2.2.2 Das Heizen mit Lasern

Um einen Laser als Heizquelle verwenden zu können, muß man sich mit der Wechselwirkung von Laserstrahlen mit Festkörpern beschäftigen (z.B. [30]), damit man den für das Experiment am besten geeigneten Laser (Leistung, Pulsdauer) auswählen kann. Dabei darf der Laser das Photoemissionsexperiment natürlich nicht beeinflussen. Es hat sich gezeigt [33], daß für diese Anwendung ein Farbstofflaser mit einer Pulsdauer von wenigen μ s am besten geeignet ist.

Der an der Probenoberfläche ankommende Laserstrahl der Intensität $I(t)$ wird zum Teil reflektiert, d.h. zum Schmelzen der Probe steht nur noch ein Bruchteil $(1-R)$ der vorhandenen Laserleistung zur Verfügung. Der Reflexionskoeffizient R ist nicht nur materialabhängig, sondern hängt zusätzlich noch von der Proben-temperatur, der Oberflächenbeschaffenheit, den Verunreinigungen und der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts ab. Der Anteil des Laserstrahls, der in die Probe eindringt, wird durch Absorption exponentiell abgeschwächt. Somit ist der Energieeintrag in einer Schicht der Dicke Δz in einem Zeitintervall Δt dann gegeben durch:

$$\Delta E(\vec{r}, t) = \int_z^{z+\Delta z} \int_t^{t+\Delta t} (1-R)I(t)\alpha \exp^{-\alpha z'} dt dz' \quad (2.11)$$

Hierbei bezeichnet α den Absorptionskoeffizienten, der wiederum nicht nur vom Material, sondern auch von den schon beim Reflexionskoeffizienten genannten Parametern abhängt. Außerdem wurde die Laserintensität als konstant über die gesamte bestrahlte Fläche angenommen, was durch das verwendete "flat top profile" recht gut realisiert ist (Abhängigkeit der Energie nur von z). Dabei ist zu beachten, daß die absorbierte Energie zunächst hauptsächlich die kinetische Energie der Elektronen erhöht, die Probe sich also keineswegs im thermischen Gleichgewicht befindet. Die Umwandlung in Wärme vollzieht sich über mehrere Schritte mit verschiedenen Zeitkonstanten. Die Thermalisierungszeit liegt allerdings bei Metallen in der Größenordnung von 10^{-13} s [36–39], so daß man während der Messung vollständig thermalisierte Elektronen beobachtet. Dies ist wichtig, da dann die Elektronentemperatur mit der Gittertemperatur übereinstimmt. Trotz-

dem befindet sich die Probe noch nicht im thermischen Gleichgewicht, denn die Wärme ist immer noch im wesentlichen im Bereich des bestrahlten Flecks konzentriert. Der weitere zeitliche Verlauf der Temperatur wird nun beschrieben durch die Wärmeflußgleichung:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla}(\kappa \vec{\nabla} T) + \Delta E(z, t) \quad (2.12)$$

Hierbei bezeichnet ρ die Dichte, c die spezifische Wärme und κ die Wärmeleitfähigkeit der bestrahlten Probe. Auch diese Größen sind keine Konstanten, sondern hängen von der Temperatur ab. Die Lösung von 2.11/2.12 ist nur numerisch möglich, da es sich um ein gekoppeltes Differential-Integral-Gleichungssystem handelt. Die genaue Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Temperatur wäre von großem Interesse, da man dann die variablen Zeitfenster der Messung so anpassen könnte, daß ein Zeitfenster gerade so lang gewählt wird, daß es komplett in der flüssigen Phase liegt. Das numerische Verfahren zur Lösung der Wärmeflußgleichung unterteilt die Probe in Schichten der Dicke Δz und die Zeit in Intervalle Δt . Die Verwendung des "flat top profiles" erlaubt eine eindimensionale Behandlung des Problems, da die auftreffende Energiedichte räumlich konstant ist. Die Wahl der Schichtdicken und Zeitintervalle beeinflusst die Genauigkeit der Simulation, allerdings muß immer folgende Konvergenzbedingung erfüllt sein (2. Hauptsatz der Thermodynamik) :

$$\frac{\kappa \Delta t}{c_p \rho (\Delta z)^2} < \frac{1}{2} \quad (2.13)$$

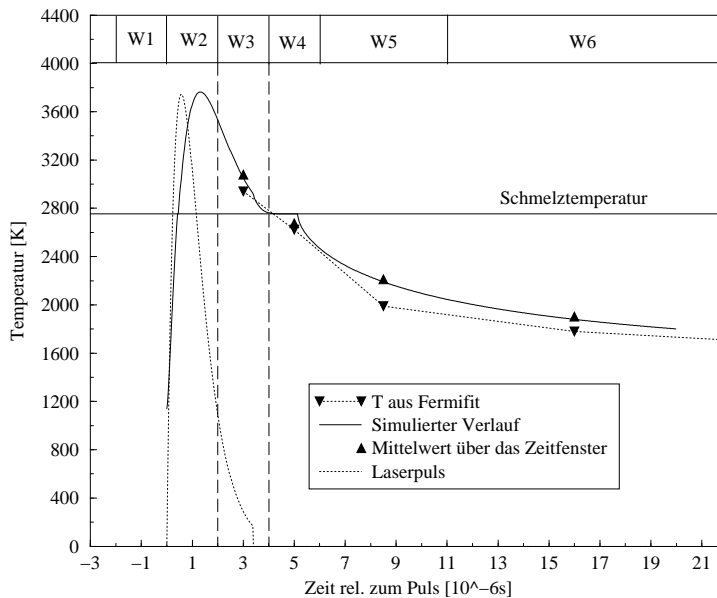


Abbildung 2.2: Simulation eines Temperaturverlaufs von Niob. Die Basistemperatur beträgt 1140K, die Laserleistung ist 14.54 J/cm². Gerechnet wurde mit $\Delta t=0.05$ ns und $\Delta z=100$ nm. Ebenfalls eingezeichnet sind der Laserpuls, die Lage der Zeitfenster, die aus dem Fermifit bestimmte Temperatur und die aus der Simulation gemittelte Temperatur innerhalb des jeweiligen Zeitfensters.

Bei der Simulation wird bei jedem Zeitschritt die entsprechende Energie absorbiert, und danach wird mit Hilfe der Wärmeflußgleichung der Energieaustausch unmittelbar benachbarter Schichten berechnet. Daraus ergibt sich die jeweils aktuelle Temperaturverteilung. Dabei muß natürlich berücksichtigt werden, daß viele Größen temperaturabhängig sind. Desweiteren kann ein Element verschiedene fest-fest-Übergänge machen, die ebenfalls eine bestimmte Energiemenge beanspruchen. Schließlich muß die Temperatur am Schmelzpunkt konstant gehalten werden, bis genügend Wärme in diese Schicht geflossen ist, sodaß die latente Schmelzwärme ΔH_m energetisch überschritten ist. Den zeitlichen Verlauf der Temperatur des ÜM Niob, wie er mit einem von P. Oelhafen implementierten Simulationsprogramm berechnet wurde, zeigt Abb.2.2. Die Übereinstimmung zwischen dem simulierten Temperaturverlauf und den experimentell ermittelten Temperaturen innerhalb der einzelnen Zeitfenster ist sehr gut. Bei einem Vergleich der Werte muß beachtet werden, daß sowohl die Simulation wie auch das Experiment mit einigen Unsicherheiten behaftet sind. Auf der Seite der Simulation wären hier zum einen die physikalischen Größen des Probenmaterials zu nennen, deren genaue Temperaturabhängigkeit zumeist nicht bekannt ist (siehe Anhang A). Zum anderen muß die Laserleistung in die Simulation eingegeben werden. Um diese zu bestimmen, muß der Fleckdurchmesser des Laserspots aus rasterelektronenmikroskopischen (REM-) Aufnahmen (Bsp. siehe Abb. 4.17 und 4.31) bestimmt werden, was wiederum mit einer Unsicherheit behaftet ist. Bei einer eingestrahnten Energie von 370 mJ pro Schuß kommt man so zu Laserleistungen zwischen 17.1 J/cm^2 und 14.54 J/cm^2 . Auf Seiten des Experiments ist zu sagen, daß die Temperatur aus einem Fermifit bestimmt wird, der ebenfalls eine Unsicherheit der Werte bedingt (siehe Kapitel 2.2.3). Weitere Faktoren, die das Experiment beeinflussen können, sind :

- Wärmeabstrahlung
- Elektronenemission

Um den Energieverlust durch Wärmeabstrahlung abschätzen zu können, führe man sich vor Augen, daß eine Probe der Temperatur 4000K gemäß dem Stefan-Boltzman-Gesetz ($\epsilon=1$, $A=0.025\text{cm}^2$) eine Strahlungsleistung von ca. 37W hat, was im Vergleich zu den eingestrahnten Leistungen im Bereich von MW vernachlässigbar ist.

Durch die hohen erreichten Temperaturen kommt es außerdem zur thermoemission von Elektronen, beschrieben durch die Richardson-Dushman-Gleichung:

$$j = A \cdot T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (2.14)$$

A ist der Richardson-Koeffizient, T die Temperatur und Φ die Austrittsarbeit der Probe. Die Elektronenemission kann dabei so groß werden, daß sich oberhalb der Probe eine Elektronenwolke bildet, welche als Zerstreuungslinse wirkt.

Dies ist dann im Spektrum durch eine dramatische Zählratenreduktion in den folgenden Zeitfenstern zu beobachten. Des Weiteren kann man im Zeitfenster mit der höchsten Temperatur bei den höchsten Bindungsenergien den Einsatz der Thermoemission beobachten. Da hier sehr hohe Stromdichten erreicht werden, beschränkt natürlich der energetische Einsatzpunkt der Thermoemission den meßbaren Bereich des Spektrums.

2.2.3 Das “Problem” der Probestemperatur

Das Problem der Probestemperatur, genauer das Problem der Bestimmung der Probestemperatur, ergibt sich zwangsläufig aus dem Aufbau des Experiments. Während man die Basistemperatur noch mit Thermoelementen und Pyrometern bestimmen kann, fallen diese Methoden für das dynamische Experiment aus, da die Länge der Zeitfenster im Bereich weniger μs liegen (Thermoelement zu träge, schnelles Pyrometer bei uns nicht vorhanden). Die einzige Möglichkeit, einen Zugriff auf die Probestemperatur während eines Zeitfensters zu bekommen, ist in unserem Fall also das gemessene Spektrum selbst. Dabei kann man ausnutzen, daß die Fermiverteilungsfunktion eine Funktion der Temperatur ist. Das gemessene Spektrum ergibt sich nämlich aus einer Überlagerung der Fermifunktion $f(E)$ mit der Zustandsdichte $\text{DOS}(E)$. Die Zustandsdichte kann hierbei an das Material insofern angepaßt werden, daß man beim Fit für die Zustandsdichte ein Polynom bis zum Grad 3 angeben kann. Das Fitprogramm “GuiFit” von C. Ellenberger [40] zeigt nach dem Fit auch die verwendete Zustandsdichte an, sodaß man diese mit der Literatur vergleichen kann. Zunächst wird als Vergleich das Referenzspektrum W8 gefittet, da dieses mit der besten Statistik aufgenommen werden kann. Die so berechnete Position der Fermikante (E_F) wird dann für die übrigen Zeitfenster konstant gehalten. Ein Beispiel für einen solchen Fermifit zeigt Abb.2.3. Jedes Zeitfenster wird mehrmals gefittet, und von den so gewonnenen Temperatur-

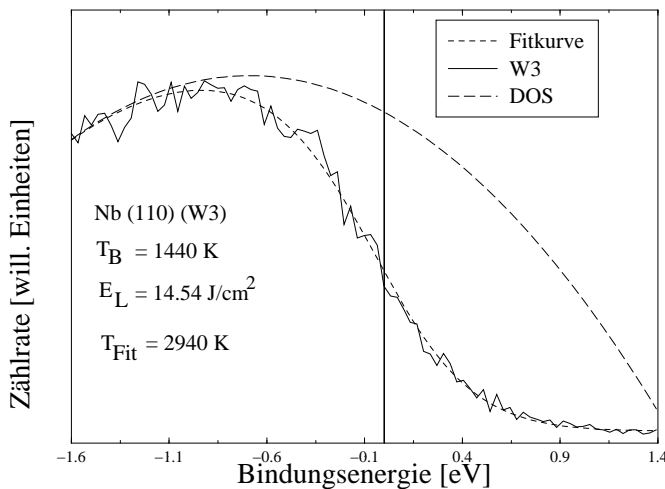


Abbildung 2.3: Beispiel eines Fermifits anhand des Zeitfensters 3 für einen Niob (110) Einkristall. Die Basistemperatur betrug 1140K und die Laserleistung $14.54\text{J}/\text{cm}^2$

ren wird der Mittelwert verwendet. Die Genauigkeit des Verfahrens wurde durch einen Vergleich der so erhaltenen Temperaturen mit den Messungen des Thermoelements und des Pyrometers für verschiedene Basistemperaturen ermittelt. Dabei hat sich gezeigt, daß die Abweichungen bei maximal 50K lagen [41]. Dies gilt natürlich nur für die kontinuierlichen Messungen. Die Genauigkeit bei den zeitaufgelösten Spektren ist schlechter, da zum einen die Statistik aufgrund der kurzen Zeitfenster schlechter ist. Zum anderen muß ja auch die Zustandsdichte verwendet werden, die ebenfalls nicht genau bekannt ist.

Kapitel 3

Experimentelle Voraussetzungen

Die für die Durchführung benötigte Apparatur soll im folgenden Kapitel genauer beschrieben werden. Dabei stehen im ersten Teil des Kapitels die einzelnen Komponenten im Vordergrund wohingegen im zweiten Teil der Versuchsaufbau und die Schaltung des zeitaufgelösten Experiments beschrieben wird. Zuletzt wird noch ein Überblick über die verwendeten Proben und deren Vorbehandlung gegeben.

3.1 Apparative Komponenten

3.1.1 VG Scientific ESCALAB210

Alle in dieser Arbeit gezeigten PES-Spektren wurden mit einer ESCALAB210 von VG Scientific aufgenommen (Skizze siehe Abb. 3.1). Diese Anlage ist mit einem 157° -Analysator ausgestattet. Die ausgelösten Elektronen passieren die Elektrooptik und werden dann vom Analysator auf fünf Channeltrons abgebildet, die der Detektion der Elektronen dienen. Die fünf Channeltrons sind geometrisch so eingebaut, daß sie einen energetischen Abstand von 2.5% der Passenergie¹ haben. Somit können also fünf Kanäle auf einmal detektiert werden. Der energetische Abstand der Channeltrons muß immer wieder überprüft und bei Bedarf neu kalibriert werden, um die Auflösung des Spektrometers nicht zu verschlechtern. Zum Auslösen der Elektronen stehen drei verschiedene Photonenquellen zur Verfügung. Eine VUV-Gasentladungslampe, die der Aufnahme der UPS-Spektren dient (Betriebsgas ist Helium) und zwei Röntgenröhren. Eine nicht monochromatisierte Röntgenröhre (XPS) mit Dualanode und eine monochromatisierte Röntgenröhre (MXPS) mit Aluminiumanode. Für die Messungen dieser Arbeit wurde nur das MXPS verwendet. Die Größe des Anregungsflecks der MXPS-Röhre ist in vier Stufen zwischen 60 μm und 800 μm Durchmesser einstellbar. Die kleinen Spotgrößen waren zur Durchführung des zeitaufgelösten Experiments von großer Bedeutung, da der Laserfleck nur einen Durchmesser von ca. 1.8 mm hat. Somit

¹benötigte Energie der Elektronen, um den Analysator passieren zu können

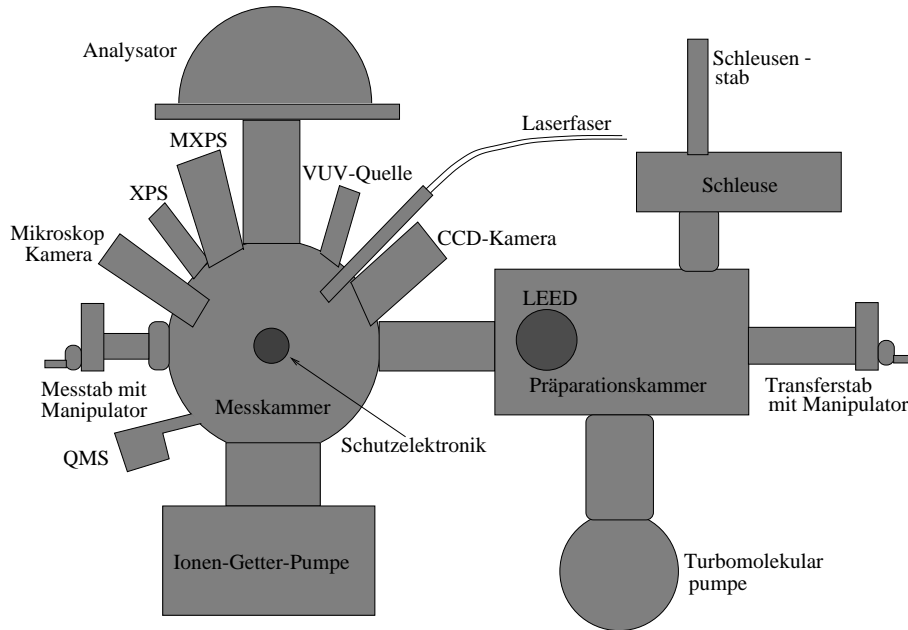


Abbildung 3.1: Skizze der ESCALAB210 mit den wichtigsten Komponenten. Die Schleuse wurde nachträglich angebaut, um den Probenwechsel zu beschleunigen.

mußten Laserfleck, MXPS-Fleck und UPS-Spot auf diesen kleinen Bereich justiert werden (Verwendung der Mikroskopkamera). Zusätzlich muß darauf geachtet werden, daß dieser Spot mit dem Meßfleck des Spektrometers übereinstimmen muß. Gepumpt wird die Meßkammer mit einer Ionen-Getter-Pumpe. Zusätzlich ist noch ein Quadrupol-Massenspektrometer angebaut. Weitere Komponenten wie Mikroskopkamera und Channeltronschutzelektronik werden im Kapitel 3.2 genauer beschrieben. An die Meßkammer schließen eine Präparationskammer, an die ein LEED angebaut ist, und eine Schleuse an. So war es möglich, innerhalb ca. 3h die Probe zu wechseln. Die Proben wurden auf einem heizbaren Probenklotz montiert, mit dem es möglich war, Temperaturen um 1200K zu erreichen.

3.1.2 Cynosure LFDL-8 Laser

Zum Schmelzen der Proben wurde in dieser Arbeit ein blitzlampengepumpter Farbstoff-Laser (Cynosure LFDL-8) verwendet. Betrieben wurde dieser Laser mit dem Farbstoff Rhodamin 6G, gelöst in einem Gemisch aus Ethylenglykol (50%) und entionisiertem Wasser (50%). Mit dieser Farbstofflösung konnte im 10Hz Betrieb eine Pulsenergie von 1.2J (Wellenlänge $595\text{nm} \approx 2.08\text{eV}$ Photonenenergie) bei einer Halbwertszeit des Laserpulses von $2.1 \pm 0.2\mu\text{s}$ erreicht werden (vergl. Abb.3.2 links). Aufgrund der Degradation des Farbstoffs steht diese Ma-

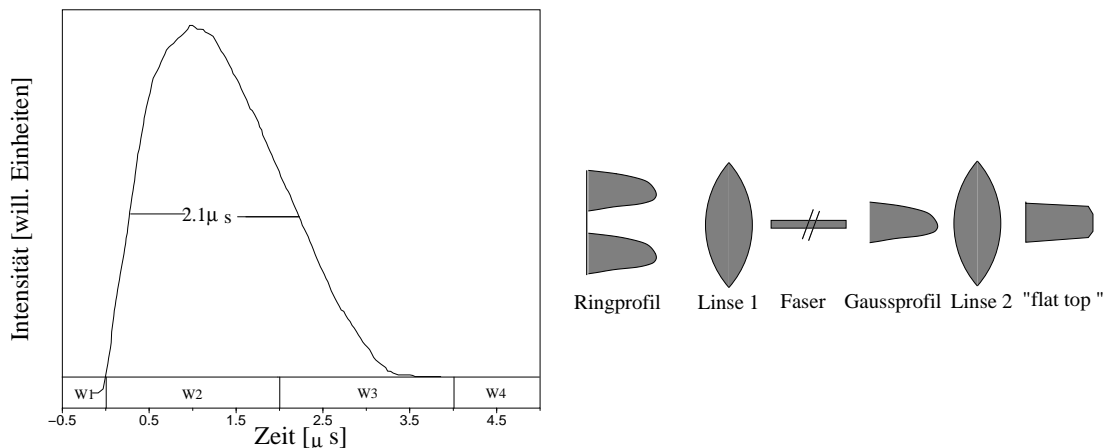


Abbildung 3.2: Links: Zeitlicher Verlauf eines Laserpulses. Eingezeichnet ist auch die typische Lage der ersten vier Zeitfenster. Rechts: Änderungen des Laserprofils auf dem Weg zur Probe.

ximalleistung nur für einen kurzen Zeitraum zur Verfügung. Zumeist wurde aber bei mittleren Leistungen gemessen, sodaß man mit einer Lösung zwischen 30 Minuten und 1 Stunde arbeiten konnte. Das aus dem Laserkopf ausgekoppelte Laserlicht wurde mittels einer vergüteten Linse in eine Multimode-Quarzfaser ($\emptyset = 600 \mu\text{m}$) eingekoppelt. Nach dem Durchgang durch die Faser hat sich das Laserprofil von einer ringförmigen Intensitätsverteilung (typisch für Farbstoff-Laser, wegen der Absorption des Blitzlampenlichts im äußeren Bereich des durchflossenen Rohrs) zu einer gaußförmigen Verteilung geändert. Danach wurde es mittels einer weiteren vergüteten Linse über ein UHV-Fenster auf die Probe fokussiert. Das Strahlprofil wurde dabei zu einem "flat top" Profil (Abb.3.2 rechts). Dadurch war gewährleistet, daß die Laserintensität über die bestrahlte Fläche als konstant angenommen werden konnte. Durch die Verwendung der Spiegel, der Quarzfaser und des UHV-Fensters verringerte sich natürlich die Leistung, die auf der Probe zur Verfügung stand, durch Absorption in einem nicht unerheblichen Maße. Wieviel Prozent der erzeugten Laserstrahlung tatsächlich auf der Probe ankommt, hängt dabei von der Güte der Spiegel und Fenster, der Güte der Einkopplung des Lichts in die Faser und nicht zuletzt von der Laserleistung selbst ab. In der Regel gelangen 50-60% der erzeugten Strahlung auf die Probe.

Da der Farbstoff auch bei mittleren Leistungen degradiert, muß während des Betriebs immer wieder die ausgekoppelte Leistung überprüft werden. Da man während der Messung mit dem Laser das dafür geeignete Powermeter (Ophir DGX) nicht in den Strahlengang bringen möchte, verwendet man eine Photodiode (Siemens SFH 202A) hinter einem der Laserspiegel. Das von der Photodiode kommende Signal wird mittels eines Oszilloskops dargestellt. So kann man, wenn man das Signal vorher mit dem Powermeter geeicht hat, während der Messung die Leistung konstant halten, ohne das Experiment unterbrechen zu müssen.

3.1.3 TOF-Massenspektrometer

Zum Einsatz kam außerdem ein time-of-flight (TOF) Massenspektrometer, welches an einer separaten UHV-Kammer installiert war. Mit einem Massenspektrometer ist es möglich, die von der Probe emittierten Teilchen, wie z.B. Elemente, Verunreinigungen oder Cluster genau zu bestimmen. Dies war im Fall des Tellurs von großer Bedeutung für die Interpretation der UPS Spektren. Der Aufbau eines solchen Massenspektrometers ist schematisch in Abb. 3.3 gezeigt. Durch Laserbeschuss können Teilchen von der Probenoberfläche abgelöst werden (z. B. thermische Desorption). Diese Teilchen können z.B. Verunreinigungen der Oberfläche sein, die durch die starke Temperaturerhöhung abgedampft werden (H_2O , CO , CO_2). Es können aber auch Atome oder Cluster des untersuchten Probenmaterials abgelöst werden. Die ausgelösten Teilchen haben an der Probenoberfläche eine von der Laserleistung bestimmte thermische Anfangsgeschwindigkeit. Zu einer definierten Zeit nach dem Laserschuss, im folgenden Delay-Zeit genannt, erreichen die Teilchen den Eintrittsspalt des Spektrometers (Strecke T). Die leichten Teilchen erreichen dabei das TOF schneller als die schwereren. Dies kommt daher, daß die mittlere thermische Energie aller Teilchen gleich ist, die Teilchen mit kleinerer Masse also eine höhere Geschwindigkeit aufweisen. Öffnet man nun den Eintrittsspalt des Spektrometers nur zu einer bestimmten Delay-Zeit, so kann man zu Anfang des Experiments schon entscheiden, ob man bevorzugt die schnell-

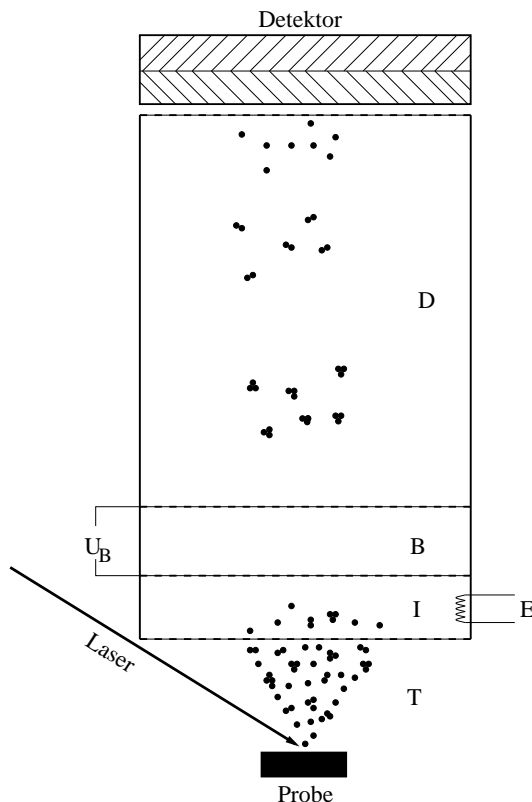


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der verwendeten TOF Apparatur. Vom Laser werden Teilchen von der Oberfläche abgelöst, diese durchlaufen mit ihrer thermischen Geschwindigkeit die Strecke T und werden dann in I ionisiert (durch Elektronenquelle E). Die Ionen werden im nächsten Schritt durch die angelegte Spannung U_B (Beschleunigungsstrecke B) beschleunigt. Nach der Beschleunigung durchlaufen die Ionen eine feldfreie Driftstrecke D bevor sie detektiert werden. Die Flugzeit, die die einzelnen Teilchen für die Strecke D benötigen, hängt von ihrer Masse ab, die somit bestimmt werden kann (siehe Text).

len oder die langsameren Teilchen untersuchen möchte. In der Praxis beginnt man mit kurzen Delay-Zeiten und erhöht diese dann schrittweise.

Die Teilchen, die eine der Delay-Zeit entsprechende Geschwindigkeit aufweisen und in das Spektrometer gelangen, werden zunächst im Ionisationsbereich I ionisiert. Die Ionisation der Teilchen geschieht mittels einer Elektronenkanone, also durch Stöße energiereicher Elektronen. Die so erhaltenen Ionen werden dann nach Verlassen des Ionisationsbereichs beschleunigt. Dies geschieht mittels einer Beschleunigungsspannung U_B , die über eine definierte Strecke B angelegt ist. Nach dem Verlassen des Beschleunigungsbereichs durchqueren die Ionen nun eine feldfreie Driftstrecke D. Die Zeit, die die Ionen zum Durchqueren dieser Driftstrecke benötigen, hängt natürlich von ihrer Geschwindigkeit ab. Ihre Geschwindigkeit hängt wiederum von zwei Faktoren ab, ihrer Masse und ihrem Ionisationsgrad. Die Geschwindigkeit der Ionen hängt von ihrer Masse ab, da die Ionen die gleiche Potentialdifferenz durchlaufen, also dieselbe Energie aufnehmen können (wenn sie die gleiche Ladung besitzen). Somit haben schwerere Ionen eine kleinere Geschwindigkeit und benötigen eine längere Zeit, um im Detektor anzukommen. Das Meßsignal ist schließlich die Anzahl der Ionen, die nach einer bestimmten Zeit den Detektor erreichen. Eichet man das Massenspektrometer mit bekannten Massen, so kann man die Flugzeit in Massen umrechnen und so die gewünschte Massenverteilung erhalten. Bei der Interpretation dieser Spektren muß man natürlich berücksichtigen, daß von einem untersuchten Element M verschiedene Spezies auftreten können. Man kann einzelne Atome, aber auch M_x Cluster ($x = 2, 3, 4, \dots$) bekommen. All diese Teilchen können einfach oder mehrfach ionisiert werden. Dieser Ionisationsgrad ist der zweite Faktor, der die Geschwindigkeit der Ionen festlegt. Mehrfach ionisierte Teilchen erhalten beim Durchlaufen einer Potentialdifferenz U natürlich eine höhere Energie als ihre einfach ionisierten Gegenstücke. Dies ergibt bei gleicher Masse eine höhere Geschwindigkeit. Ein Teilchen, das zweifach ionisiert ist, erscheint somit nach Umrechnung der Flugzeit in Massen bei der halben Masse des einfach ionisierten Teilchens, ein dreifach ionisiertes Teilchen bei einem Drittel der Masse des einfach ionisierten Teilchens usw. Nach der Eichung des Spektrometers kann aus dem Auftreten von nicht ganzzahligen Isotopenmassen also auf den Ionisationsgrad des entsprechenden Teilchens geschlossen werden.

Abb. 3.4 zeigt zwei Ausschnitte eines Xenon Eichspektrums. Zur Aufnahme dieses Spektrums wurde in der Meßkammer ein Xe Partialdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar eingestellt. Im Xe-Spektrum treten mehrere Peaks auf, die auf die zwei in Abb. 3.4 gezeigten Regionen verteilt sind. Durch das Auftreten halber Massen in der unteren Abbildung können diese Peaks zweifach ionisierten Xe-Atomen zugeordnet werden. Zur genauen Bestimmung der Massen integriert man die einzelnen Peaks der oberen Abbildung auf und vergleicht ihre relativen Intensitäten mit der relativen Häufigkeit der einzelnen Xe-Isotope. Somit kann jedem der sieben Peaks (es gibt sieben Xe-Isotope mit einer meßbaren relativen Häufigkeit) eine genaue Masse zugeordnet werden, so daß die Massenskala des TOF's geeicht ist.

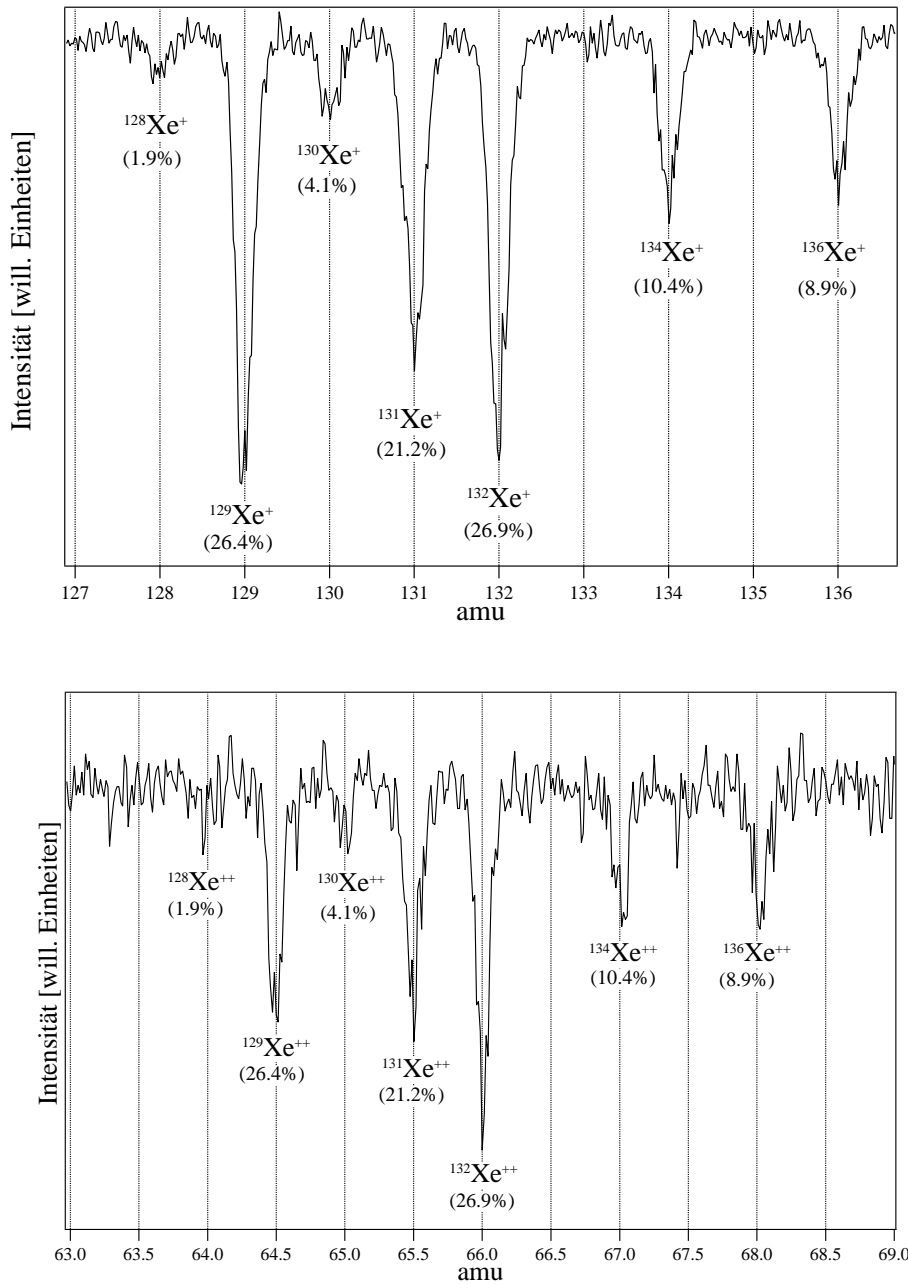


Abbildung 3.4: Diese Abbildung zeigt zwei Ausschnitte aus einem zur Eichung des Spektrometers gemessenen Spektrums. Bei den sieben Peaks der oberen Abbildung handelt es sich um die sieben häufigsten Xe-Isotope (einfach ionisiert). Die untere Abbildung zeigt die entsprechenden Peaks der zweifach ionisierten Isotope. In Klammern ist die natürliche Häufigkeit des entsprechenden Isotops angegeben. Die Eichung wurde so vorgenommen, daß ^{132}Xe genau bei 132 amu erscheint.

3.1.4 SPECS ErLEED 150

Im Verlaufe dieser Arbeit wurde die Anlage noch um ein "Reverse View" LEED erweitert. Es handelt sich hierbei um ein ErLEED 150 mit 100mm z-Retract (Fa. SPECS). Bei der **Low Energy Electron Diffraction** [42] nutzt man die Welleneigenschaften der Elektronen aus. Die de-Broglie-Wellenlänge langsamer Elektronen (20-500 eV) liegt zwischen 0.5 und 3 Å und eignet sich deswegen zur Strukturbestimmung von einkristallinen Festkörpern. Man beschießt die Probe dazu senkrecht mit Elektronen einer bestimmten Primärenergie und beobachtet auf einem fluoreszierenden Schirm die Verteilung der elastisch gestreuten Elektronen. Dabei ist zu beachten, daß die dritte Laue-Bedingung wegen der geringen Eintrittstiefe der Elektronen nur noch sehr geringe Bedeutung hat. Die Wahl der Primärenergie entspricht hier der Wahl der Wellenlänge der Elektronen ($\lambda = \frac{h}{mv}$). Auf diese Weise bekommt man für bestimmte Primärenergien (Wellenlängen) konstruktive Interferenz und somit ein Beugungsbild auf dem Schirm. Als Beispiel ist in Abb. 3.5 ein LEED Bild einer Si (100) Oberfläche bei einer Primärenergie von 41.1 eV gezeigt. Deutlich zu sehen ist zum einen die quadratische Struktur der Probe

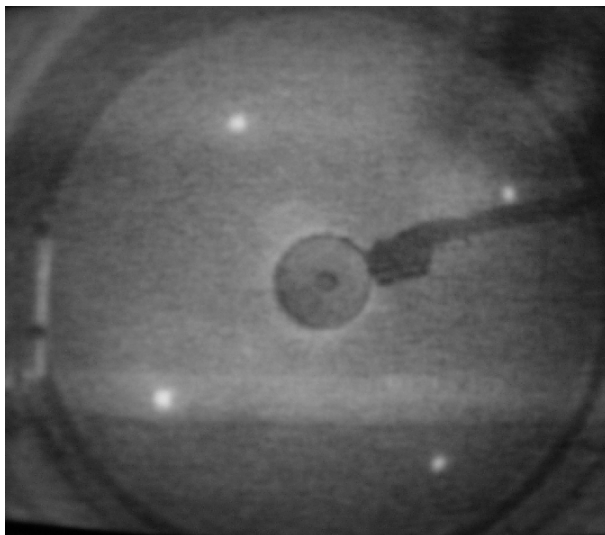


Abbildung 3.5: LEED Aufnahme von Si100 bei einer Primärenergie von 41.1eV. Deutlich zu sehen ist auch die Elektronenkanone.

(100-Oberfläche). Zum anderen sieht man in der Mitte des Bildes die Elektronenkanone, die einen Teil des Beugungsbildes verdeckt.

In Abb. 3.6 ist der schematische Aufbau einer LEED-Optik dargestellt. In der Elektronenkanone werden die Elektronen durch Glühemission (hier Thoriumoxid-Iridium-Kathode) bereitgestellt und auf die Probe fokussiert. Je nach Primärenergie ändert sich die Größe des Spots auf der Probe. Bei der von uns verwendeten Optik hat man Spotgrößen zwischen 0.85 und 1mm Durchmesser. Somit kann auch ein vom Laser bestrahlter Bereich untersucht werden, um Veränderungen eines Einkristalls in Abhängigkeit der Laserleistung oder Pulszahl zu untersuchen. Die an der Probenoberfläche elastisch gestreuten Elektronen müssen nun auf ihrem Weg zum fluoreszierenden Schirm drei Gitter passieren. Dabei liegen

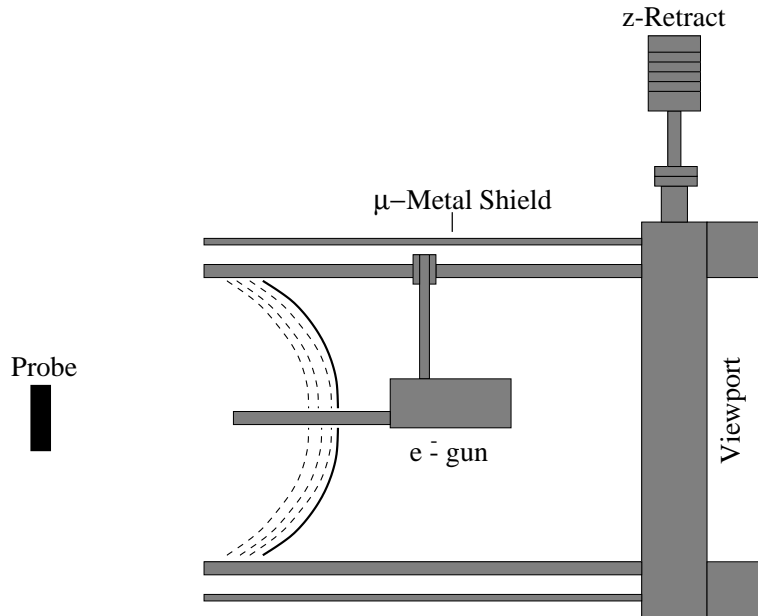


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung einer LEED-Optik (Reverse View).

die Gitter eins und drei (von der Probe aus gesehen) auf demselben Potential wie die Probe, zumeist auf Erdpotential. Das mittlere Gitter befindet sich auf einem negativen Potential, dessen Betrag knapp unterhalb der verwendeten Primärenergie liegt. Somit durchqueren die Elektronen bis zum ersten Gitter einen feldfreien Raum, während das zweite Gitter nur die elastisch gestreuten Elektronen passieren können. Das dritte Gitter dient dazu, Feldverzerrungen und somit Abbildungsfehler zu vermeiden, die durch Überlagerung des Feldes des zweiten Gitters und des stark positiven Schirms (+7kV) auftreten könnten.

3.2 Versuchsanordnung

Die Steuerung der ESCALAB210, d.h. das Einstellen der Linsenspannungen und die Datenerfassung wird im "normalen" PES-Betrieb von einem PC übernommen. Dieser stellt zunächst alle Spannungen so ein, daß nur Elektronen der gewünschten Energie detektiert werden. Danach wird üblicherweise für 100 ms bei dieser Energie gemessen. Dabei werden gleichzeitig fünf Kanäle gemessen, die den fünf eingebauten Channeltrons entsprechen. Um nun zeitaufgelöst messen zu können, wurde ein zusätzlicher Computer (Apple) verwendet. Der PC übernimmt hierbei unbeeinflusst dieselben Aufgaben wie bei der herkömmlichen Messung. Allerdings wird ein Vorpuls des PCs, der jeder Messung vorausgeht, zum Starten der zeitauf-

gelösten Messung verwendet. Dieser Puls wird vom zweiten Computer registriert. Er bedeutet, daß alle Spannungen korrekt anliegen und die Messung gestartet werden kann. Daraufhin sendet der zweite Computer einen Steuerpuls (mit einstellbarer Verzögerung) an den Laser, der seinerseits dann den Laserpuls auslöst und die Datenerfassung startet. Dazu werden im zweiten Computer 5 NB-TIO-10-Zählerkarten von National Instruments verwendet. Die 8 verwendeten Kanäle auf den Zählerkarten entsprechen hierbei den 8 Zeitfenstern, deren relative Lage zum Laserpuls variabel ist. Auf einem Zwei-Kanal-Oszilloskop werden hierzu das Zeitfenster zwei und der Laserpuls dargestellt. Die Lage des zweiten Zeitfensters wird meistens so gewählt, daß Zeitfenster eins vor dem Puls liegt (Abb. 3.2 links und Abb. 2.2). Die ersten sieben direkt aufeinanderfolgenden Zeitfenster haben eine typische Länge zwischen 2-10 μs . Das achte Zeitfenster, das 2 ms lang ist, beginnt dagegen erst ca. 5 ms nach Ende des siebten Zeitfensters. Es dient als Referenzspektrum mit guter Statistik (1000x längere Meßzeit), an dem die Basistemperatur und die Lage der Fermikante bestimmt werden kann. Für die zeitaufgelöste Messung wird also insgesamt nur ein Zeitraum von etwa 10 ms benötigt. Um die Lebensdauer der Channeltrons zu erhöhen, werden während der restlichen 90 ms der Standardmessung die ausgelösten Elektronen abgesaugt. Dazu wird ein in der Nähe der Probe befindliches Kupferblech auf +200 V gelegt. Diese Absaugspannung liegt ca. 500 μs nach dem achten Zeitfenster an, und das Kupferblech wird ca. 2 μs vor dem Beginn des ersten Zeitfensters wieder geerdet. Somit können 90% der ausgelösten Elektronen, die nicht zur zeitaufgelösten Messung beitragen, abgesaugt werden. Die Lage der Fenster, des Pulses und der Absaugspannung ist in Abb. 3.7 dargestellt.

Natürlich ist nicht nur die genaue Lage der Zeitfenster entscheidend für das zeitaufgelöste Experiment, sondern auch die genaue Justage von Laserspot und VUV-Spot. Dazu wurde zunächst das sehr höhenempfindliche MXPS (1/10 mm) verwendet, um den exakten Meßabstand zwischen Probe und Eingang der Elektronenoptik zu ermitteln. Die genaue Position des Meßflecks wurde durch das Abfahren der scharfen Kanten einer Goldreferenzprobe ermittelt und auf dem

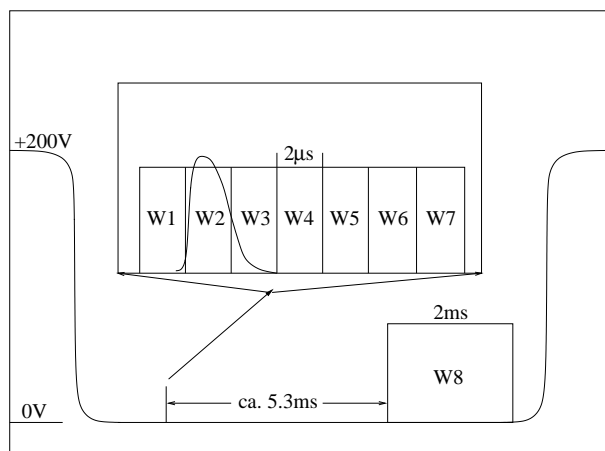


Abbildung 3.7: Zeitliche Lage der Zeitfenster und der Absaugspannung relativ zum Laserpuls.

Beobachtungsbildschirm der Mikroskopkamera aufgezeichnet. Danach wurde die VUV-Lampe solange justiert, bis der UV-Spot nach Abfahren der Goldkante innerhalb des MXPS-Spots lag. Auch die Lage des UV-Spots wurde auf dem Monitor vermerkt. Als Abschneidekanten dienten 5 und 95% der höchsten Intensität, so daß ca. 99% des bestrahlten Bereichs berücksichtigt werden. Als letztes wurde der Laserspot so ausgerichtet, daß der UV-Spot komplett innerhalb des bestrahlten Bereichs lag.

3.3 Verwendete Proben und Präparation

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Die polykristallinen Proben wurden zunächst mechanisch mit Schleifpapier behandelt und dann mit Aceton und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Die so vorbehandelten Proben wurden dann nach dem Einbau in die UHV-Kammer zunächst durch Argonionenbeschuß (zwischen 2.5 und 4 kV) und dann durch Heizen auf ca. 1170K weiter gereinigt, um so die thermische Desorption von Verunreinigungen zu beschleunigen. Bei dem verwendeten Niob-Einkristall wurde auf die Behandlung mit Schleifpapier verzichtet, ansonsten aber dieselbe Prozedur durchgeführt. Auch beim Tellur wurde von der normalen Reinigungsprozedur abgewichen. Es wurde nur im Ultraschallbad mit Aceton und Ethanol gereinigt.

Element	Orientierung	Reinheit	Bezugsquelle
Titan	polykristallin	99.99+	[43]
Vanadium	polykristallin	99.8	[44]
Cobalt	polykristallin	99.99+	[43]
Zirkon	polykristallin	99.8	[44]
Niob	poly. + 110	99.9	[43]
Hafnium	polykristallin	99.99+	[43]
Tellur	polykristallin	99.99+	[43]

Tabelle 3.1: Bezugsquellen, Reinheit und Orientierung der verwendeten Elemente.

Die Sauberkeit der Oberflächen wurde nach der Reinigungsprozedur durch MXPS-Messungen überprüft. In Abb. 3.8 sind MXPS-Übersichtsspektren von Titan gezeigt, die verschiedenen Stadien des Reinigungsprozesses entsprechen. Am Beispiel von Titan soll nun die Auswirkung der einzelnen Schritte der Reinigung genauer erklärt werden. Dies ist möglich, da für jedes Material das gleiche Verfahren angewendet wurde und die beobachteten Veränderungen auch in jedem der untersuchten Materialien große Ähnlichkeit hatten. Spektrum 1 wurde an einer Probe aufgenommen, die nur geschliffen und anschließend im Ultraschallbad gesäubert wurde. Die Hauptverunreinigungen, die in diesem Spektrum zu sehen sind, sind Sauerstoff und Kohlenstoff, die natürlich durch den Kontakt mit Luft

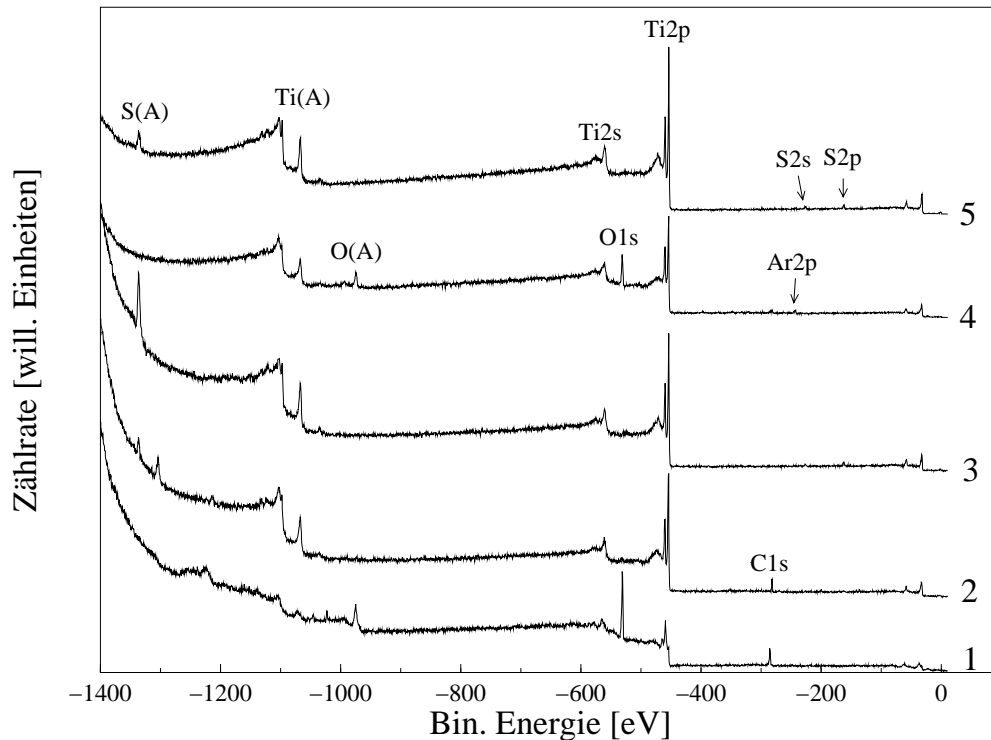


Abbildung 3.8: MXPS Übersichtsspektren von Titan, in verschiedenen Stadien der Reinigung. Die unterschiedliche Vorbehandlung der Spektren 1-5 wird im Text beschrieben.

an der Oberfläche adsorbiert wurden. Um die Oberfläche von diesen Adsorbaten zu befreien, wurde die Probe zunächst für 1.5 h auf 810K geheizt. In Spektrum 2 sehen wir, daß nach diesem Heizen der Sauerstoffanteil merklich abnimmt (siehe auch Abb. 3.9) und das Spektrum nun von Titan dominiert wird. Anders verhält es sich beim Kohlenstoff. Man kann deutlich erkennen, daß hier keine merkliche Abnahme der Intensität zu sehen ist. Bei genauerer Untersuchung des Kohlenstoffpeaks zeigt eine energetische Verschiebung, siehe Abb. 3.9, die Bildung von TiC an. Außerdem wird durch die erhöhte Temperatur die Diffusion der Verunreinigungen an die Oberfläche begünstigt. Dies erkennt man am Auftreten von Schwefel im Spektrum, der durch seinen sehr intensiven Auger Peak bei ca. 1337 eV gut zu erkennen ist. Spektrum 3 zeigt die Probe nach weiteren 40 Minuten Heizen bei 1120K. Nun sind alle Adsorbate völlig verschwunden. Man kann weder Sauerstoff noch Kohlenstoff nachweisen. Allerdings wird das Schwefelsignal immer deutlicher, da bei diesen hohen Temperaturen sehr viel des im Titan gelösten Schwefels an die Oberfläche diffundiert. Eine andere Möglichkeit der Reinigung ist das Sputtern, also das Beschießen der Oberfläche mit Argonionen. In Spektrum 4 erkennt man deutlich den Reinigungseffekt des Sputterns. Diese Probe wurde ebenfalls vor dem Einbringen ins UHV geschliffen und im Ultraschallbad

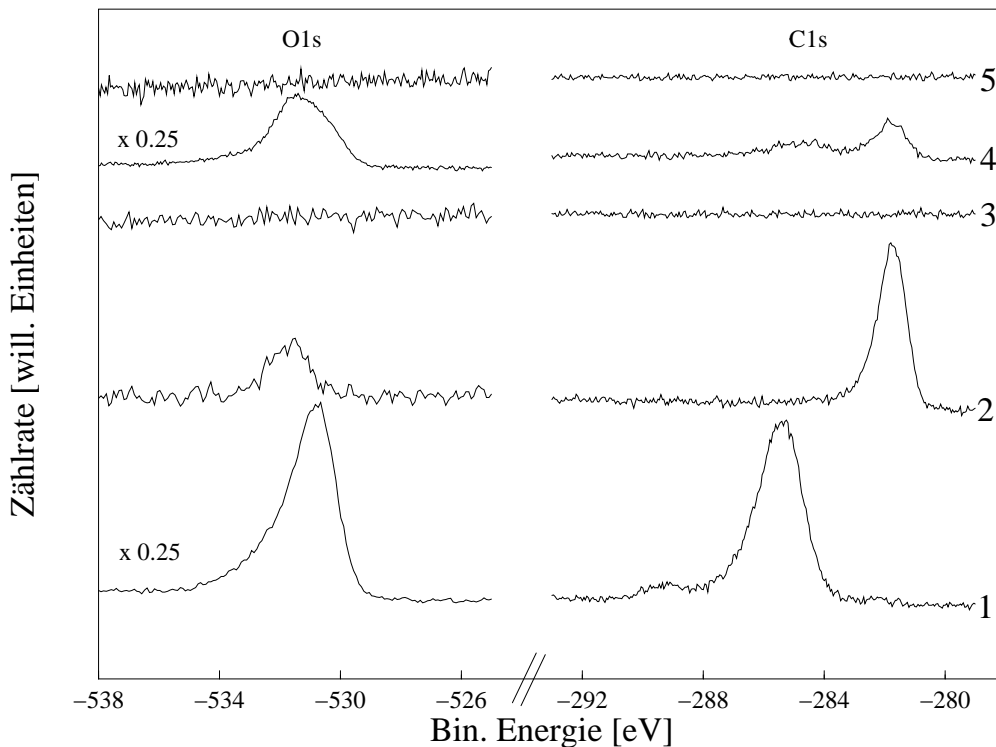


Abbildung 3.9: Sauerstoff und Kohlenstoff 1s Rumpfniveaus. Durch Heizen auf 1120K können alle adsorbate beseitigt werden (Spektren 3).

gesäubert, aber dann vor der Messung für 45 Minuten gesputtert. Man erkennt deutlich den Unterschied zu Spektrum 1. Nun ist das Kohlenstoffsignal merklich verringert, ebenfalls unter Bildung von TiC. Obwohl das Spektrum vom Titan dominiert wird, ist noch ein hoher Anteil von Sauerstoff zu sehen. Außerdem erhält man nun auch Peaks von in der Probe eingebauten Argonatomen. Nun muß man wieder heizen, um auch diese Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Dies ist in Spektrum 5 zu sehen. Dieses Spektrum wurde nach dem Sputtern und dem zusätzlichen Heizen für 40 Minuten bei 1120K aufgenommen und ist nun vergleichbar mit Spektrum 3, welches ebenfalls bei 1120K aufgenommen wurde. Durch das zusätzliche Sputtern bei Spektrum 5 ist der Schwefelanteil jedoch ein wenig geringer. Somit wurde nun die folgende Reinigungsprozedur vor der jeweiligen Messung durchgeführt. Zuerst wurden die Proben bei Raumtemperatur gesputtert und anschließend durch Erhitzen weiter gereinigt. Auf diese Weise gelang es, die Oberfläche von den Adsorbaten zu befreien. Ein Nachteil des Heizens ist, daß gelöste Verunreinigungen durch die erhöhte Diffusion vermehrt an der Oberfläche angetroffen werden (hier vor allem der Schwefel). Durch mehrmaliges Sputtern und Variation der Heiztemperatur kann man zwar auch den Schwefelanteil meist noch stark reduzieren. Da wir für unsere Messungen aber immer eine erhöhte Basistemperatur benötigen, wurde auf diese aufwendige

Behandlung verzichtet. Durch das Vorheizen der Probe auf die Basistemperatur vor dem Laserbeschuß würde wieder Schwefel an die Oberfläche gelangen.

Kapitel 4

Experimentelle Ergebnisse

4.1 Flüssige Übergangsmetalle (l-ÜM)

4.1.1 Die 3d-ÜM

Von den 3d-ÜM wurde die elektronische Struktur der Elemente Titan, Vanadium und Cobalt im flüssigen Zustand untersucht. Im Falle des Titan konnten in den UPS-Spektren außerdem Anzeichen eines bekannten fest-fest-Phasenübergangs (hcp→bcc) beobachtet werden. Mit den in [41] untersuchten 3d-ÜM Eisen, Nickel und Kupfer wurde somit die elektronische Zustandsdichte für sechs verschiedene flüssige 3d-ÜM bestimmt. Ein Vergleich aller bisher gemessenen Elemente dieser Reihe wird in Kapitel 5 gezogen.

Titan

Nach der Reinigung der Probe (s. Kapitel 3.3) konnte mit dem eigentlichen Experiment begonnen werden. Zunächst hat sich durch Heizen auf verschiedene Temperaturen und durch die Aufnahme von XPS-Spektren bei diesen Temperaturen gezeigt, daß bei höheren Basistemperaturen der Schwefelgehalt der Oberfläche steigt. Die reinsten Titanoberflächen konnten durch Sputtern und Heizen auf ca. 900K erreicht werden. Beim Erhöhen der Temperatur auf ca. 1100K stieg der Schwefelgehalt der Oberfläche stark an. Andererseits wurde der Schwefelgehalt der Oberfläche durch den Laserbeschuß bei niedrigeren Basistemperaturen und die damit verbundene Temperaturerhöhung ebenfalls vergrößert. Da es beim Titan äußerst schwierig war, nach dem Laserbeschuß glatte Oberflächen zu erreichen, wurden die meisten Experimente trotz der höheren Schwefelkonzentration bei hohen Basistemperaturen durchgeführt. Dadurch konnte das Aufrauen der Oberfläche verlangsamt und somit die Intensität des Signals erhöht werden. Hier kommt ein weiterer Vorteil der dynamischen Methode zum Tragen. Der Laser heizt die bestrahlte Fläche so stark auf, daß die Verunreinigungen (in diesem Fall Schwefel) von der Oberfläche desorbieren. Da die Diffusion von im Bulk gelöstem

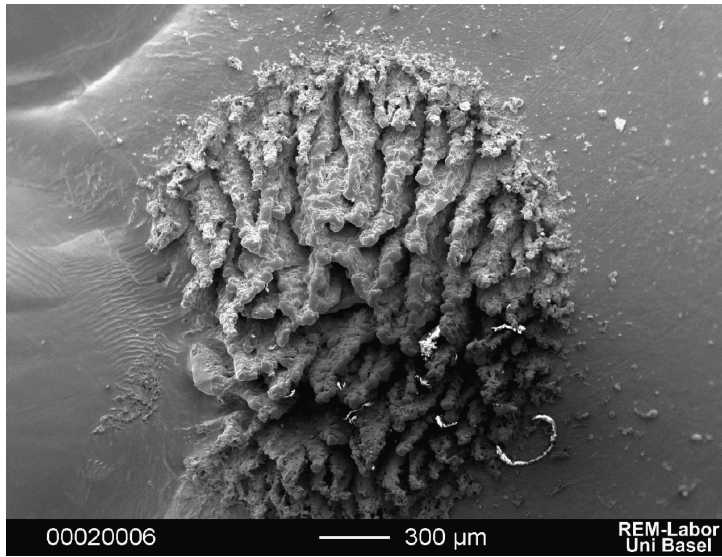


Abbildung 4.1: REM-Bild eines Meßflecks auf Titan. Die Basistemperatur betrug 960K und die Laserenergiedichte 8.5 J/cm^2 . Man erkennt deutlich Nadeln, die aus der Oberfläche herauswachsen. An dieser Stelle wurde die Probe ca. 41000 mal geschmolzen.

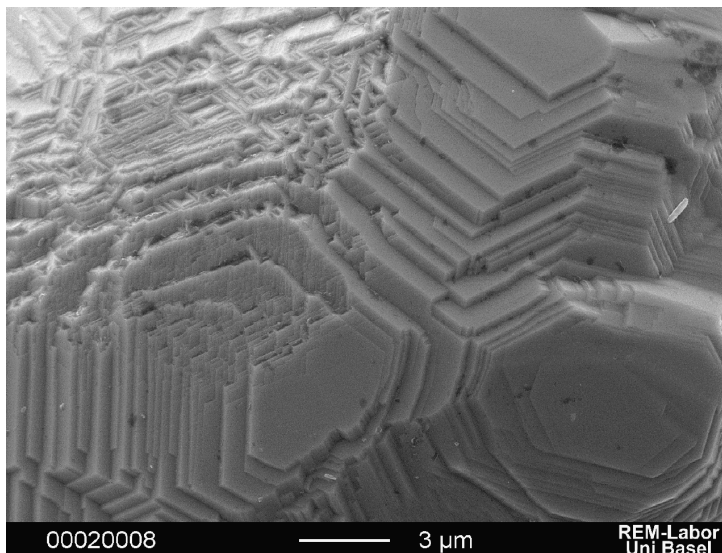


Abbildung 4.2: Vergrößerung einer solchen Nadel aus Abb. 4.1. Schön zu erkennen ist das terrassenartige Wachstum einer solchen Nadel.

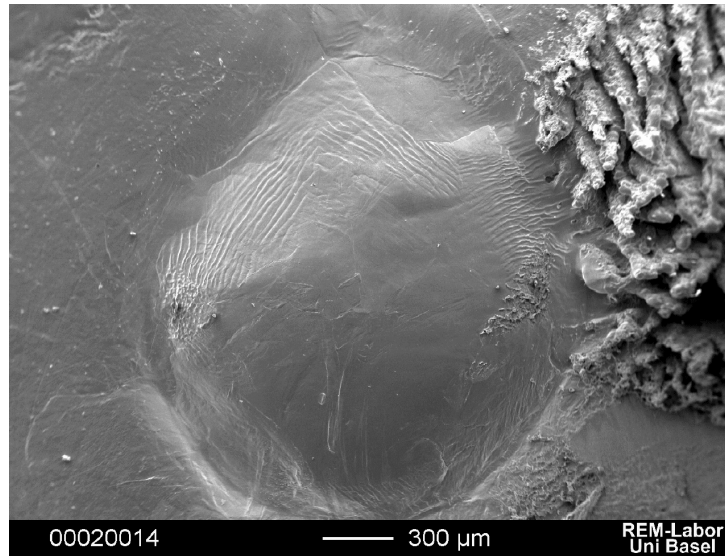


Abbildung 4.3: REM-Bild eines anderen beschossenen Bereichs auf Titan. Die Basistemperatur betrug 1200K und die Laserenergiedichte 6.3 J/cm^2 . Man erkennt deutlich die glattere Oberfläche bei diesen Parametern im Gegensatz zu Abb. 4.1, obwohl die Probe an dieser Stelle ca. 100000 mal geschmolzen wurde.

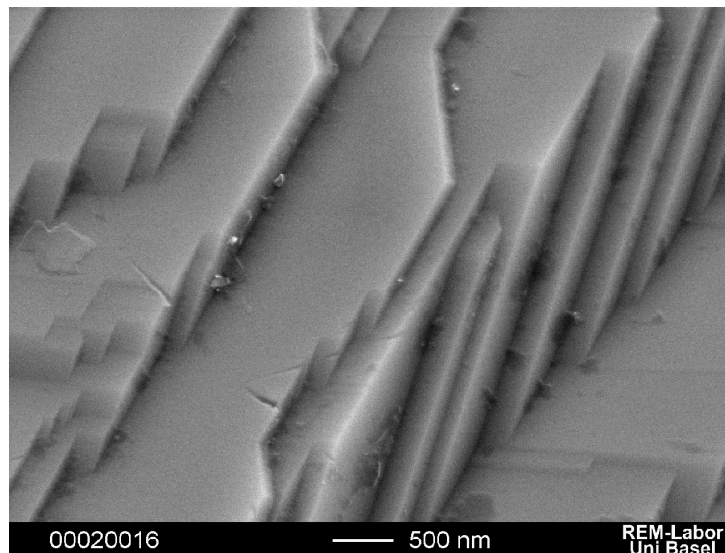


Abbildung 4.4: Vergrößerung einer Stelle in dem Spot von Abb. 4.3.

Schwefel an die Oberfläche eine bestimmte Zeit in Anspruch nimmt, erkennt man in den Spektren (Abb. 4.5), die der größten Temperatur der Probe entsprechen, eine deutliche Reduktion des Schwefelsignals. In der flüssigen Phase ist der Schwefel kaum noch zu identifizieren. Danach erkennt man ein kontinuierliches Anwachsen des Peaks bei ca. -5.2 eV (Zeitfenster W3-W7), der dem Schwefel zuzuordnen ist. Somit konnten also die Basistemperatur und die Laserleistung so gewählt werden, daß die Oberfläche möglichst glatt erstarrt. Die Auswirkung dieser Parameter zeigen die Abb.4.1 bis 4.4.

Für Titan wurden zeitaufgelöste Valenzbandspektren (Anregungsenergie He I mit 21.2 eV) für zwei verschiedene Passenergien und drei verschiedenen Schrittweiten¹ gemessen. In Abb. 4.5 ist eine Meßreihe für Titan gezeigt. Für diese Messung wurden eine Basistemperatur von 1200K und eine Laserenergiedichte von 7.3 J/cm^2 gewählt. Mit diesen Parametern konnte auch nach den 110000 fest-flüssig-fest-Übergängen, die zur Aufnahme der Daten nötig waren, noch eine glatte Oberfläche erreicht werden (ähnlich Abb. 4.3). Diese Spektren wurden

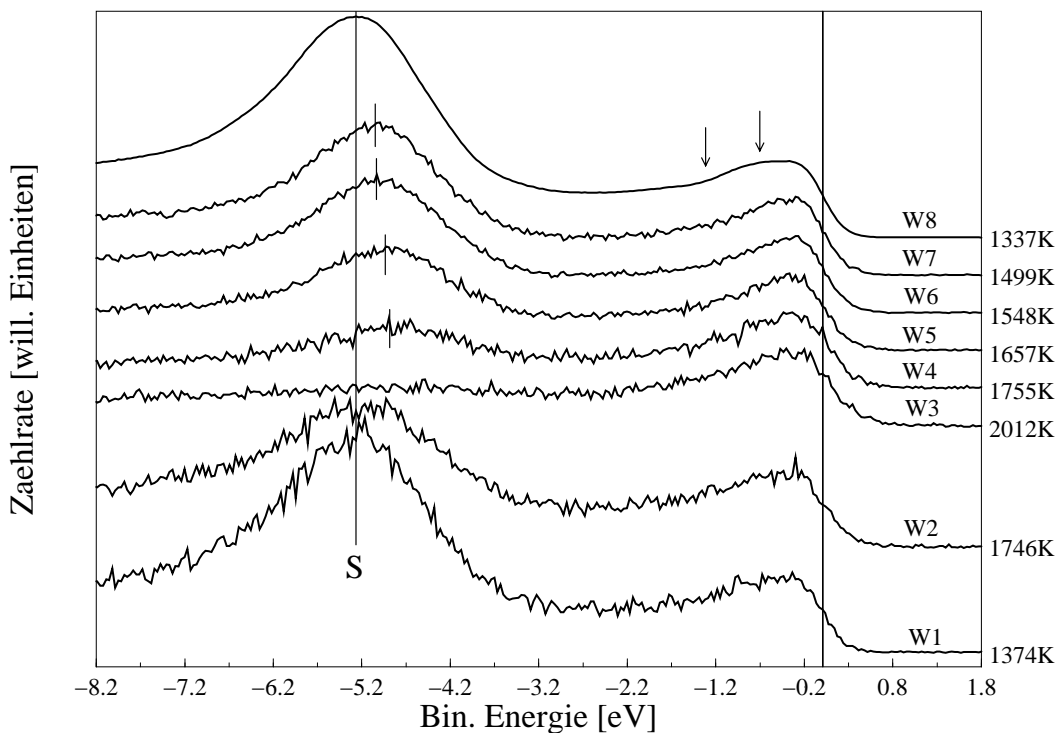


Abbildung 4.5: Spektren der acht Zeitfenster einer Titan Meßreihe. Die Basistemperatur betrug 1200K und die Laserenergiedichte war 7.3 J/cm^2 . Gut zu beobachten ist hier der Reinigungseffekt während des Laserbeschusses. Der Schwefelpeak ist in Zeitfenster 3 (W3) fast völlig verschwunden. In den folgenden Zeitfenstern kann man sehr schön das Anwachsen dieses Peaks erkennen.

¹energetischer Abstand zweier aufeinanderfolgender Meßpunkte

mit einer Passenergie des Analysators von 4 eV und einer Schrittweite von 35 meV gemessen. Die Länge der Zeitfenster betrug 2 μ s für die ersten vier Zeitfenster, 5 μ s für das fünfte Zeitfenster, 10 μ s für die Zeitfenster sechs und sieben und schließlich 2 ms für das achte Zeitfenster. Die ersten sieben Zeitfenster sind direkt aufeinander folgend, wohingegen zwischen dem Ende des siebten und dem Anfang des achten Zeitfensters eine Pause von 5.3 ms besteht. Zeitfenster acht dient mit seiner etwa 1000 mal längeren Meßzeit und seinem großen zeitlichen Abstand zum Laserpuls als Referenzspektrum. Die ersten sieben Zeitfenster liegen relativ zum Laserpuls so, daß der Beginn des zweiten Zeitfensters ca. 250ns nach dem Beginn des Laserpulses liegt. Da Lage und Länge der Zeitfenster für alle Messungen ähnlich waren, wird im Folgenden nur noch auf die Änderungen bezüglich der eben genannten Werte eingegangen. Außerdem ist noch zu erwähnen, daß die Spektren bei ca. -0.4 eV Bindungsenergie auf 1 normiert sind.

Was in Abb. 4.5 am auffälligsten ist, ist das Verschwinden des Peaks bei ca. -5.2 eV in Zeitfenster drei. In den anschließenden Zeitfenstern vier bis sieben erkennt man eine kontinuierliche Zunahme dieses Peaks. Dieser Peak ist auf die Schwefelverunreinigung der Oberfläche zurückzuführen. Spektrum W3 mit einer Temperatur der Probe von 2012K (bestimmt durch einen Fermifit) entspricht dem Spektrum der flüssigen Phase (Schmelztemperatur $T_M = 1944$ K). Bei diesen Temperaturen ist der Schwefel vollständig desorbiert. In den folgenden Zeitfenstern kühlt die Probe wieder ab, und der desorbierte Schwefel wird durch Diffusion (des im Bulk gelösten Schwefels) an die Oberfläche wieder angereichert. Außerdem schön zu erkennen ist eine energetische Verschiebung dieses Peaks hin zu niedrigeren Bindungsenergien mit steigender Temperatur (Striche in Abb. 4.5). Die Änderungen bei den Valenzelektronen des Titans beim Übergang von der festen in die flüssige Phase sind nicht ganz so auffällig. Sie sind in Abb. 4.5 durch Pfeile gekennzeichnet. Insgesamt wird das Valenzband in der flüssigen Phase strukturlos. Die Schulter bei ca. -0.8 eV Bindungsenergie bzw. der leichte Knick bei ca. -1.4 eV in Spektrum W8 (fest) sind in W3 (flüssig) nicht mehr zu erkennen.

Da aufgrund des Aufrauhsens des mit dem Laser bestrahlten Bereichs eine maximale Anzahl von Einzelmessungen von der Probe vorgegeben wird, wurden in Abb. 4.6 alle mit gleichen Parametern gemessenen Spektren, die der flüssigen Phase entsprechen (W3), aufsummiert, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Um die Änderungen beim Übergang von der festen in die flüssige Phase zu verdeutlichen, wurde in Abb. 4.6 auch noch Spektrum W8 aus Abb. 4.5 dargestellt. Auch hier erkennt man das Verschwinden des Schwefels und den Verlust der Strukturen im flüssigen Zustand. Gleichzeitig konnte durch Vergleich der verschiedenen Messungen die Reproduzierbarkeit gewährleistet werden. Es sei auch hier erwähnt, daß alle später gezeigten Ergebnisse mehrmals gemessen wurden, aus Platzgründen aber nur repräsentative Spektren gezeigt werden können. Außerdem wurde für jedes Spektrum separat die Temperatur mittels Fermifit bestimmt. Danach wurde die Temperatur der aufsummierten Spektren bestimmt

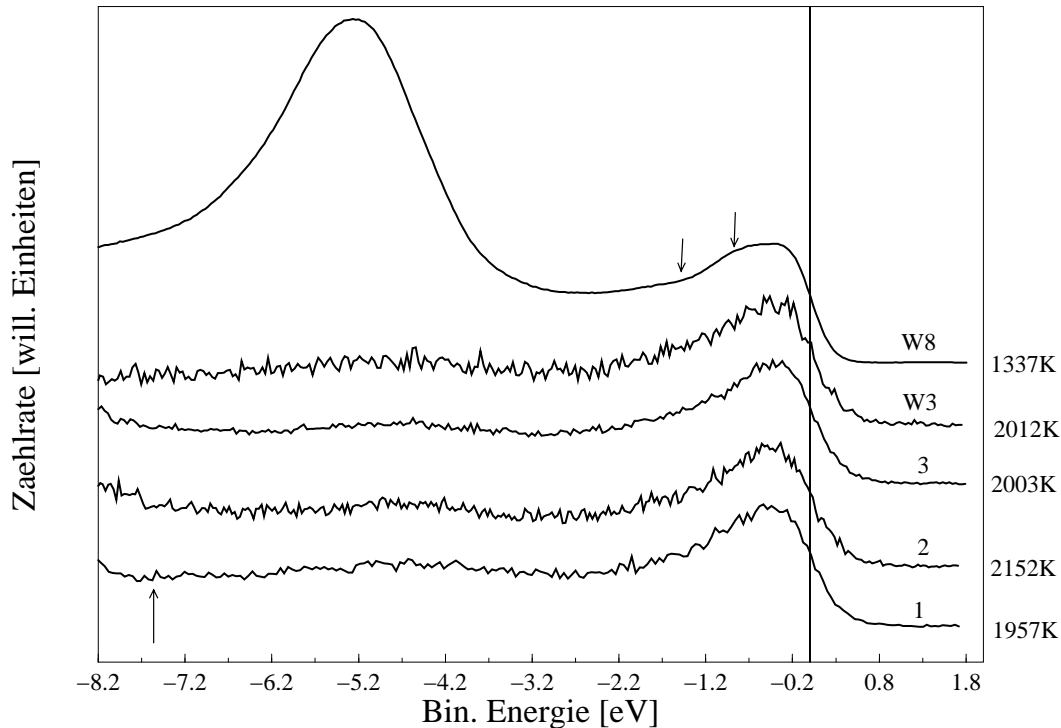


Abbildung 4.6: In dieser Abbildung sind die Spektren W3 und W8 aus Abb. 4.5 zusammen mit den aufsummierten Spektren der flüssigen Phase gezeigt. Die Verbesserung der Statistik ist gut zu erkennen.

und mit den Temperaturen aus den einzelnen Spektren verglichen. In Abb. 4.6 ist ebenfalls Spektrum W3 aus Abb. 4.5 gezeigt, um zum einen die Verbesserung der Statistik gegenüber den Einzelmessungen zu zeigen. Zum anderen zeigt der Vergleich des Spektrums W3 mit den Summen 1 (Schrittweite 46 meV), 2 (Schrittweite 31 meV) und 3 (Schrittweite 35 meV), daß die Form des Spektrums unbeeinflusst bleibt. Durch die Verbesserung der Statistik kann man nun auch den Einsatz der Thermoemission bei ca. -8 eV Bindungsenergie bei den Spektren 1, 2 und 3 in Abb. 4.6 erkennen (angedeutet durch einen Pfeil). Bei den hohen Temperaturen der Probe in Zeitfenster drei kann die Thermoemission von Elektronen nicht mehr vernachlässigt werden. Der Einsatz der Emission thermisch angeregter Elektronen, deren Intensität exponentiell zunimmt (siehe Gl. 2.14), beschränkt außerdem den der Messung zugänglichen Energiebereich.

Aus der Literatur [45–47] ist bekannt daß die Übergangsmetalle der Gruppe IVb, Titan, Zirkon und Hafnium, einen fest-fest-Phasenübergang durchlaufen. Im Falle des Titans liegt die Übergangstemperatur (hcp→bcc) bei 1153K bei 1bar. Mit diesem Phasenübergang ist auch eine Änderung der elektronischen Struktur verbunden. In Abb. 4.7 sind Valenzbandspektren (He I) von Titan bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die beiden unteren Spektren zeigen außer einer

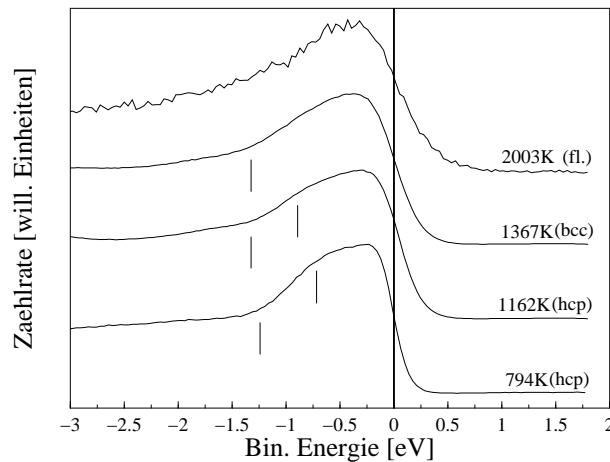


Abbildung 4.7: He I Valenzbandspektren von Titan bei verschiedenen Temperaturen. Die Striche deuten das Verschwinden der jeweiligen Struktur beim Phasenübergang an.

thermischen Verbreiterung die gleichen Strukturen. Bei diesen Spektren liegt offensichtlich die hcp-Phase vor. Hierbei ist zu beachten daß die Temperatur von 1162K mittels Fermifit bestimmt wurde und deswegen nicht exakt ist (oberhalb der angegebenen Umwandlungstemperatur). Erhöht man nun die Temperatur weiter (drittes Spektrum von unten), so kann man erkennen, daß die Schulter bei ca. -0.8 eV Bindungsenergie verschwindet. Der Knick bei ca. -1.4 eV Bindungsenergie bleibt jedoch noch erhalten. Diese kleinen Änderungen im Spektrum deuten darauf hin, daß dieses Spektrum aufgenommen wurde, während sich die Probe in der Hochtemperaturphase (bcc) befand. Erhöht man die Temperatur über den Schmelzpunkt hinaus, dann verschwindet auch noch der Knick bei ca. -1.4 eV Bindungsenergie.

Für Titan gibt es theoretisch berechnete elektronische Zustandsdichten für die vier festen Phasen (hcp, bcc, fcc und die sogenannte ω Phase), siehe z.B.

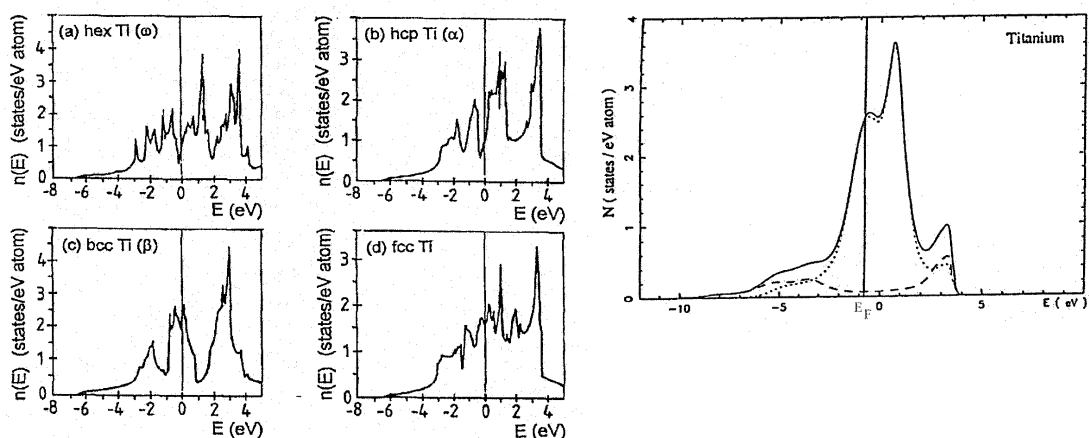


Abbildung 4.8: Theoretische Zustandsdichten der vier festen Phasen von Titan (links) aus [45] und der flüssigen Phase (rechts) aus [52].

[45, 48–51] und eine Rechnung der Zustandsdichte von flüssigem Titan in [52]. Die gemessenen Spektren können nun anhand der in Abb. 4.8 gezeigten theoretischen Zustandsdichten interpretiert werden. Man erkennt in dieser Abbildung, daß der Hauptunterschied zwischen hcp und bcc Titan im Bereich der Fermienergie (angedeutet durch den Strich bei 0 eV) liegt. Im Fall der hcp-Phase liegt E_F im Bereich eines Minimums der Zustandsdichte, während bei der bcc-Phase die Fermienergie in einem Maximum liegt. In der hypothetischen fcc-Phase liegt die Fermienergie wie in der bcc-Phase im Bereich eines Maximums der Zustandsdichte, zeigt ansonsten aber in diesem Bereich einen Verlust an Struktur (scharfe Maxima). Zusammenfassend kann man die Änderungen der Zustandsdichte beim Titan von hcp über bcc nach fcc durch einen Verlust an Struktur beschreiben (4 Maxima bei hcp, 3 Maxima bei bcc und quasi strukturlos bei fcc). Die Zustandsdichte der flüssigen Phase ähnelt sehr stark der der fcc-Phase. Auch hier gibt es wenig Struktur. In diesem Sinne lassen sich auch die gemessenen Spektren interpretieren. Die Spektren, die der hcp-Phase entsprechen, zeigen am meisten Strukturen. Das Spektrum, das der bcc-Phase entsprechen könnte, zeigt weniger Strukturen, und schließlich zeigt das Spektrum der flüssigen Phase keine Strukturen mehr. Die große Ähnlichkeit der Zustandsdichten der flüssigen und der fcc-Phase kann an anderer Stelle ausgenutzt werden, wo keine Rechnungen für die flüssige Phase vorliegen. In diesen Fällen kann man die gemessenen Spektren der flüssigen Phase mit den Rechnungen für die fcc-Phase vergleichen. Dies ist mit der Beobachtung, daß flüssige Metalle eine Koordinationszahl nahe 12 und eine fcc-artige Nahordnung besitzen, gut zu erklären. Somit ergibt sich für das Titan eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Vanadium

Auch beim Vanadium war es nicht möglich, eine saubere Oberfläche bei erhöhten Temperaturen zu bekommen. Durch Heizen und Sputtern konnten zwar Sauerstoff und Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt werden, aber wie beim Titan wurde durch erhöhte Diffusion Schwefel und Sauerstoff aus dem Bulk an die Oberfläche transportiert. Somit waren in den Valenzbandspektren (He I) von Vanadium bei den erhöhten Temperaturen immer Anzeichen von Sauerstoff und Schwefel zu sehen. Aber auch in diesem Fall konnte das dynamische Experiment den Anteil der Verunreinigungen in den Spektren, die der flüssigen Phase entsprechen, sehr stark verringern. Im Falle des Vanadiums war es allerdings im Gegensatz zum Titan sehr gut möglich, auch nach häufigen fest-flüssig-fest-Übergängen sehr glatte Oberflächen zu bekommen. Dadurch konnten bei der Wahl von Basistemperatur und Laserleistung auch die Effekte der Verunreinigung berücksichtigt werden. Die Abb. 4.9 bis 4.12 zeigen verschiedene Vergrößerungen zweier Laserspots auf Vanadium. Obwohl sich die Basistemperaturen um ca. 200K und die Laserleistungen um ca. $4\text{J}/\text{cm}^2$ unterscheiden, kann man keine nennenswerten Unterschiede der beiden Spots erkennen. Somit war die Wahl dieser Parameter zur Durchführung

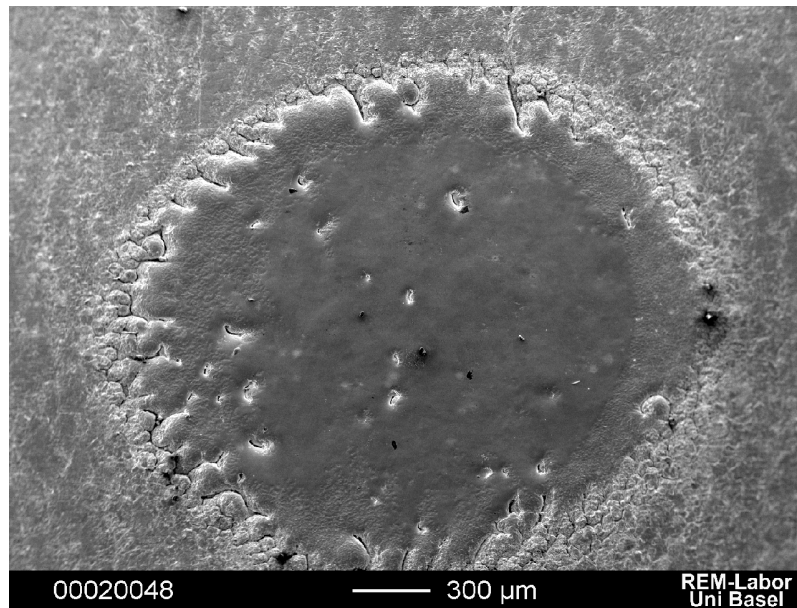


Abbildung 4.9: REM-Bild eines Laserspots auf Vanadium. Die Basistemperatur betrug 1200K und die Laserenergiedichte 12.8 J/cm^2 . Man erkennt sehr schön, wie glatt die Oberfläche auch nach den ca. 85000 Schmelzvorgängen ist. Nur am Rand des Spots kann man Risse erkennen, die durch thermische Spannungen erzeugt werden.

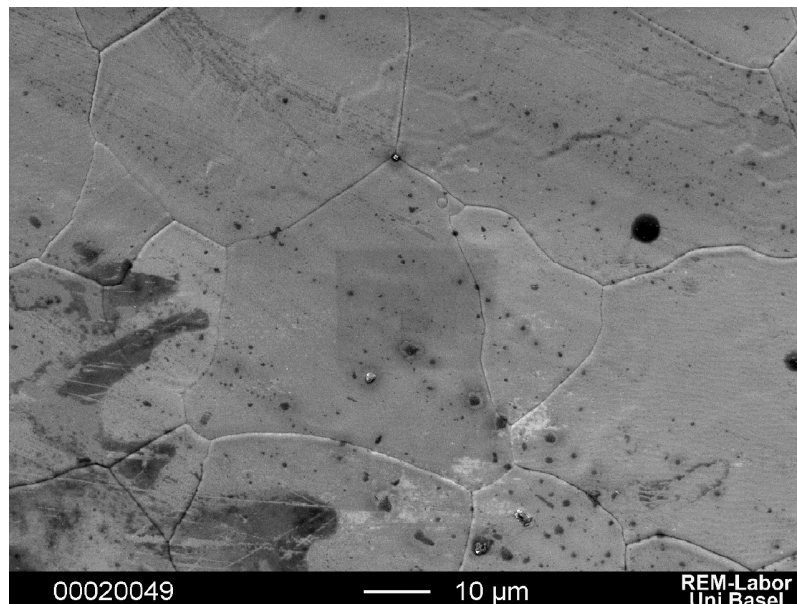


Abbildung 4.10: Vergrößerte Darstellung eines Bereichs aus Abb. 4.9. Deutlich zu erkennen sind einzelne, glatte, scharf getrennte Bereiche.

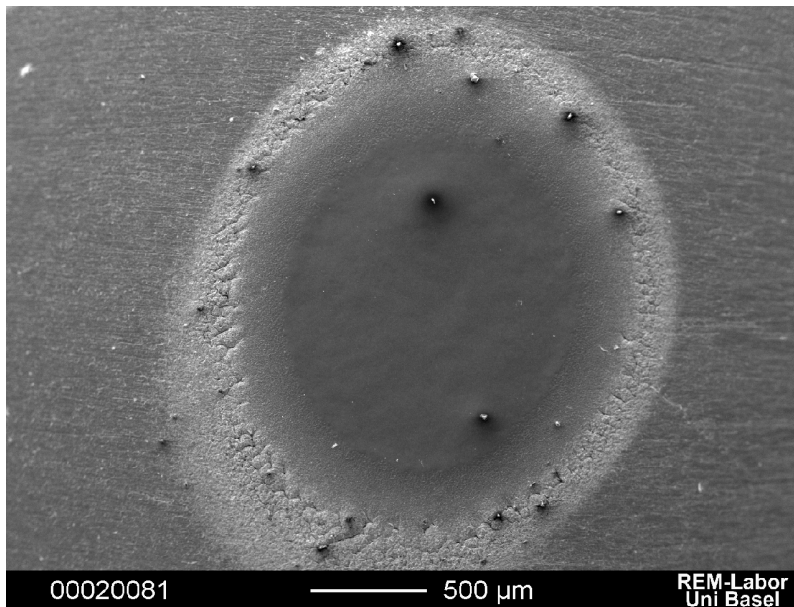


Abbildung 4.11: REM-Bild eines anderen Laserspots auf Vanadium. Die Basistemperatur betrug 1040K und die Laserenergiedichte 16.7 J/cm^2 . Man erkennt deutlich auch bei diesen Parametern eine glatte Oberfläche wie in Abb. 4.9. Dieser Spot wurde nach 73000 Verflüssigungen aufgenommen.

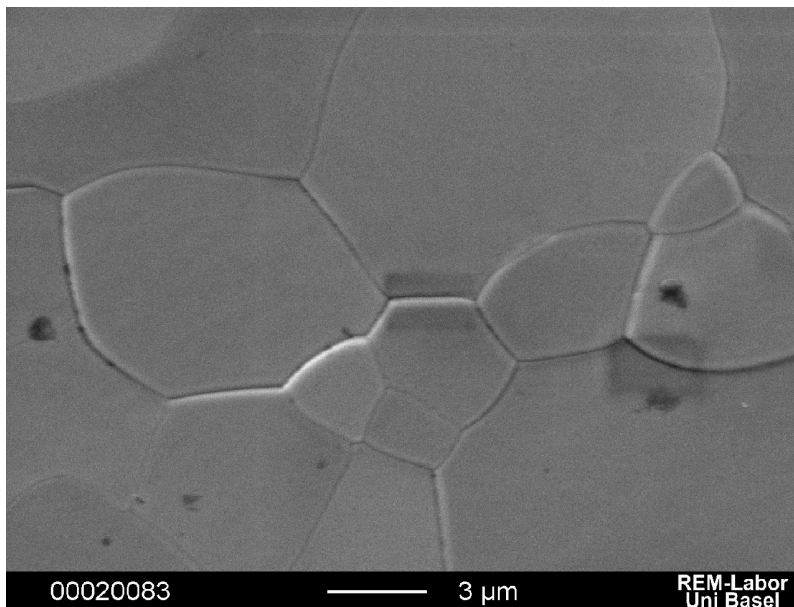


Abbildung 4.12: Vergrößerung einer Stelle aus dem Spot von Abb. 4.11. Auch hier sind deutlich einzelne glatte Bereiche zu erkennen.

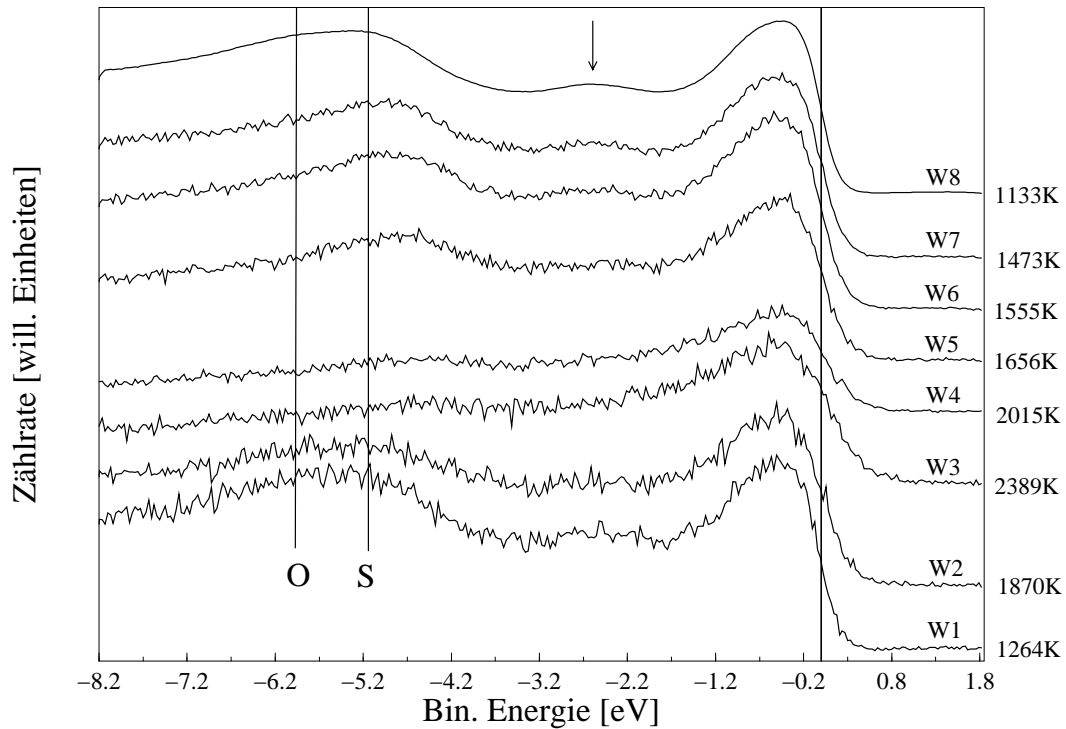


Abbildung 4.13: Spektren der acht Zeitfenster einer Meßreihe von Vanadium. Die Basistemperatur betrug 1050K und die Laserenergiedichte war 14.8 J/cm^2 . Auch hier ist der Reinigungseffekt während Laserbeschuß gut zu beobachten. Die Verunreinigungspeaks sind in W3 nicht mehr zu sehen.

des Experiments von keiner so großen Bedeutung wie beim Titan.

Für Vanadium wurden zeitaufgelöste Valenzbandspektren für zwei verschiedene Passenergien (4 und 5 eV) und drei verschiedene Schrittweiten aufgenommen. Als Beispiel für diese Messungen ist in Abb. 4.13 eine Meßreihe für Vanadium gezeigt. Bei diesen Messungen wurde eine Basistemperatur von 1050K und eine Laserenergiedichte von 14.8 J/cm^2 verwendet. Außer Zeitfenster vier (nun $3 \mu\text{s}$ lang) hat sich bezüglich der Zeitfenster des Titans nichts geändert. Auch diese Spektren sind bei ca. -0.5 eV Bindungsenergie auf 1 normiert. Man erkennt, daß im Unterschied zum Titan der Verunreinigungspeak nicht so ausgeprägt ist und außerdem aus zwei Anteilen besteht. Beim Vanadium haben wir es nicht nur mit Schwefel zu tun, sondern zusätzlich noch mit Sauerstoff. Somit besteht der Verunreinigungspeak aus einem Sauerstoffanteil bei ca. -6 eV Bindungsenergie und einem Schwefelanteil bei ca. -5 eV . Im Spektrum W3, welches wieder der flüssigen Phase entspricht (Schmelztemperatur des Vanadiums $T_M=2178\text{K}$), sind diese Verunreinigungen vollständig desorbiert. Auch hier kann man in den folgenden Zeitfenstern erneut eine Zunahme der Verunreinigung beobachten. Interessant ist hierbei, daß der Schwefel wieder schneller an Intensität gewinnt als der Sauer-

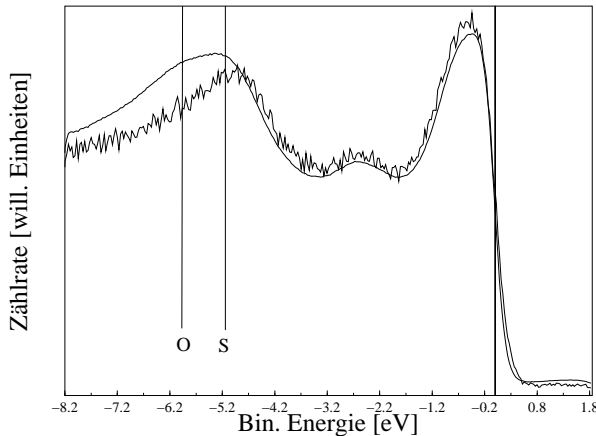


Abbildung 4.14: Zeitfenster W7 und W8 aus Abb. 4.13. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied beim Verunreinigungspeak in sonst identischen Spektren.

stoff. Gut zu erkennen ist das in Abb. 4.14. Hier sind die Spektren der Zeitfenster W7 und W8 aus Abb.4.13 direkt übereinander dargestellt. Man sieht deutlich, daß in Spektrum W7 hauptsächlich der Schwefel als Verunreinigung auftritt, wohingegen in W8 deutlich wieder beide Verunreinigungen zu erkennen sind. Dies könnte zum einen daran liegen, daß der Sauerstoff schon bei niedrigeren Temperaturen, vollständig desorbiert (W7 wurde bei 1473 K, W8 bei 1133 K gemessen). Wahrscheinlicher ist, daß der Schwefel eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit in Vanadium hat als der Sauerstoff und somit wieder schneller an der Oberfläche angereichert wird.

Die Spektren der flüssigen Phase (W3) und der festen Phase (W8) unterscheiden sich außerdem durch das Verschwinden des Peaks bei ca. -2.3 eV Bindungsenergie in der flüssigen Phase (angedeutet durch den Pfeil). Wir beobachten also

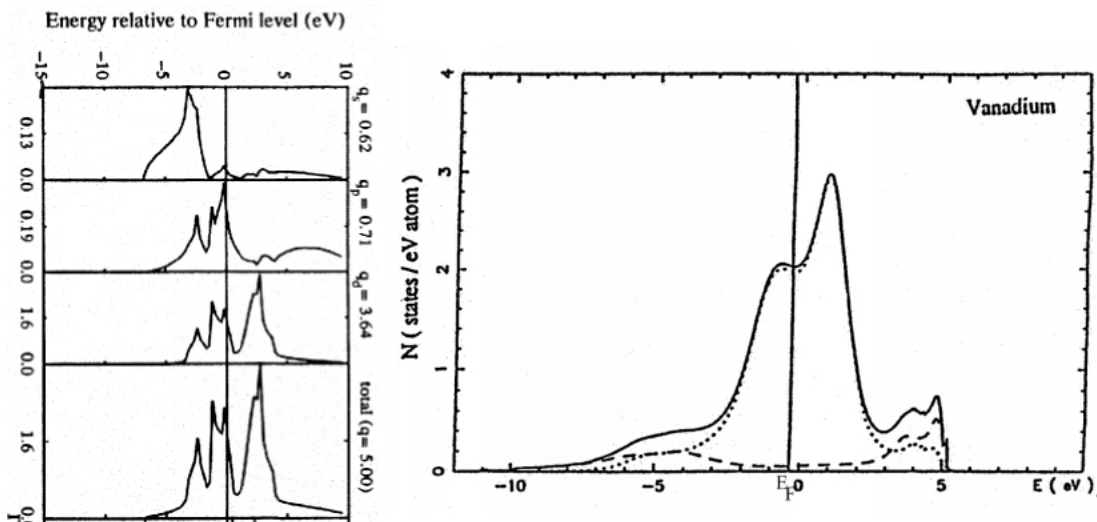


Abbildung 4.15: Berechnete Zustandsdichten für bcc (links) aus [53] und flüssiges Vanadium (rechts) aus [52].

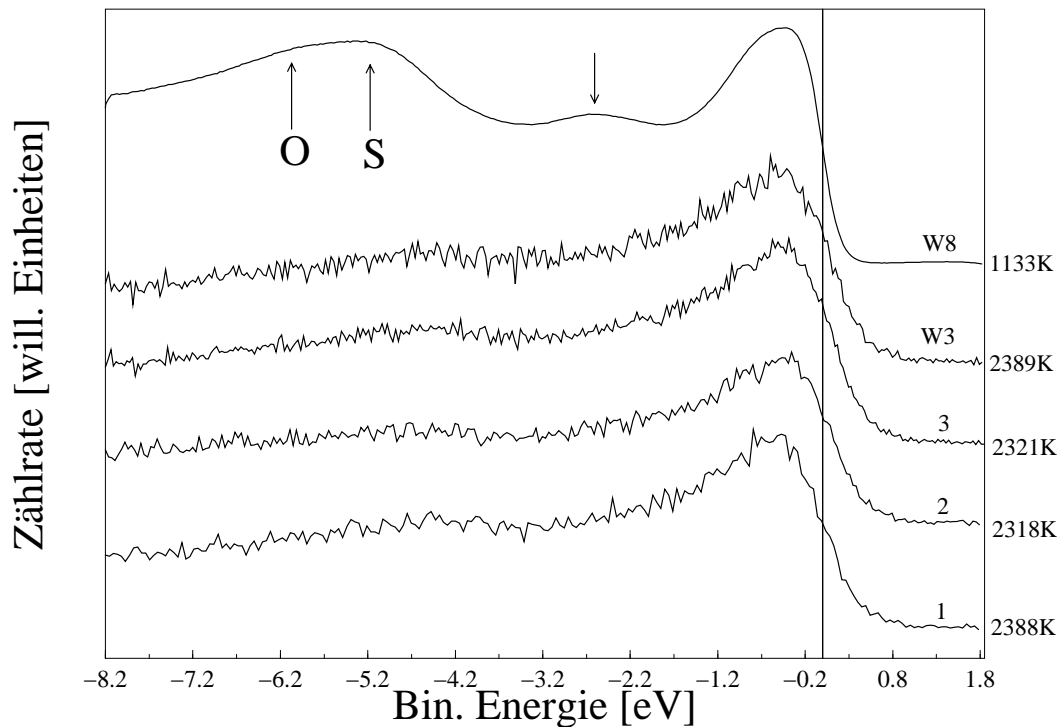


Abbildung 4.16: Gezeigt sind hier die Spektren W3 und W8 aus Abb. 4.13, sowie die Summen der Zeitfenster W3 (flüssige Phase) der verschiedenen Messungen

die gleiche Tendenz hin zu weniger Struktur wie im Titan. In Abb.4.15 sind theoretisch berechnete Zustandsdichten für Vanadium gezeigt. Für die feste Phase gibt es mehrere Rechnungen [53–57], wohingegen für die flüssige Phase nur eine Rechnung vorliegt [52]. In Abb. 4.16 sind die Spektren W3 und W8 (aus Abb. 4.13) sowie die Summe der Zeitfenster W3 der verschiedenen Messungen (1 entspricht 46 meV, 2 entspricht 37 meV und 3 entspricht 31 meV Schrittweite) gezeigt. Die Strukturen in der gerechneten Zustandsdichte für Vanadium (bcc) spiegeln sich in Spektrum W8 wider, wobei die beiden Peaks nahe E_F nicht aufgelöst werden konnten. Die Spektren, die der flüssigen Phase entsprechen, zeigen hingegen eine gute Übereinstimmung mit der Rechnung für flüssiges Vanadium. Auch hier wird das strukturlose Spektrum der flüssigen Phase sehr gut wiedergegeben.

Cobalt

Als letztes der 3d Übergangsmetalle wurde das Cobalt untersucht. Cobalt konnte sehr gut durch Sputtern und Heizen von Sauerstoff und Kohlenstoff befreit werden. Ein Nachteil des Heizens ist auch hier die Diffusion von Schwefel an die Oberfläche (siehe z.B. [58]). Obwohl die Diffusion von Schwefel bei ca. 900 K einsetzt, mußten als Basistemperatur für das Experiment 1073 K gewählt werden.

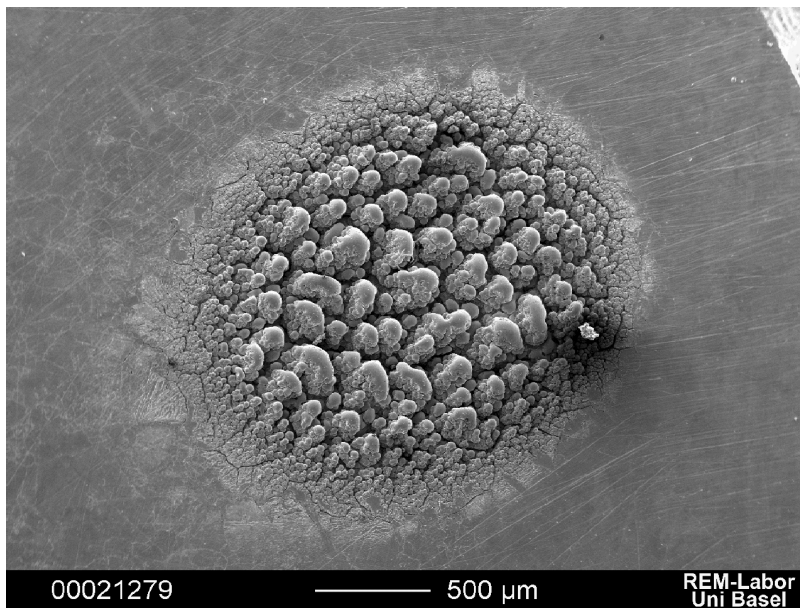


Abbildung 4.17: REM-Bild eines Laserspots auf Cobalt. Die Basistemperatur betrug 1073K und die Laserenergiedichte 8.6 J/cm^2 . Der Laserbeschuß führt zu sehr unebenen Oberflächen.

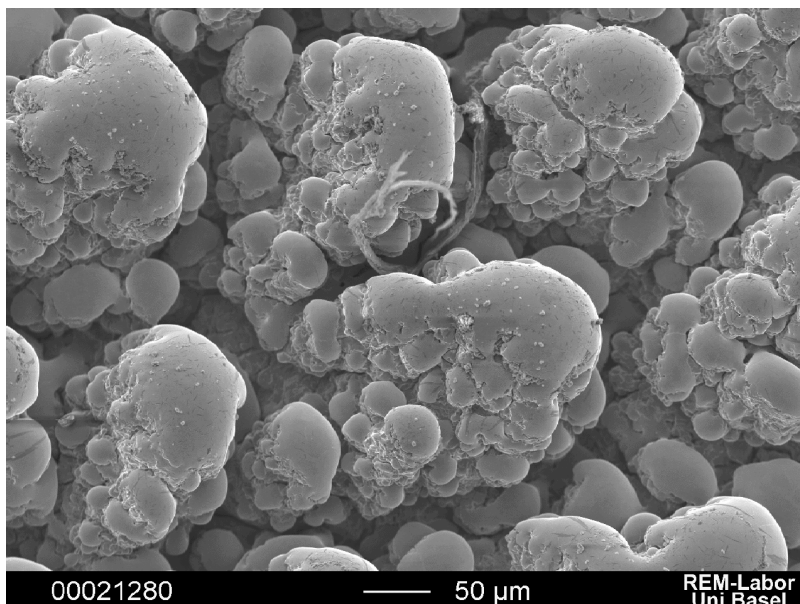


Abbildung 4.18: Vergrößerte Darstellung eines Bereichs aus Abb. 4.17. Die Spitzen selbst sind wiederum sehr glatt.

Dies liegt daran, daß beim Cobalt die Oberfläche nach wenigen Laserschüssen schon sehr rauh wurde und somit die Intensität der Photoelektronen abnahm. Auch bei dieser erhöhten Basistemperatur war es nur möglich, maximal 100 Scans (ungefähr 25000 Schmelzvorgänge) durchzuführen, bevor die Anfangsintensität halbiert wurde. REM-Aufnahmen eines Laserspots auf Cobalt zeigen die Abb. 4.17 bis 4.18. Sehr schön zu erkennen ist das Aufrauhnen der Oberfläche, die ähnliche Strukturen zeigt wie das Hafnium (Abb. 4.38). Um eine möglichst hohe Zählrate zu bekommen, wurden alle Spektren mit einer Passenergie von 5 eV und einer Schrittweite von 46 meV gemessen. Die so gemessenen 11 Serien wurden dann addiert, um die Statistik weiter zu verbessern. An Länge und Lage der Zeitfenster wurde im Vergleich zum Vanadium nichts geändert.

In Abb. 4.19 ist eine einzelne Meßreihe auf Cobalt gezeigt (wieder normiert auf 1 bei ca. -0.4 eV Bindungsenergie). Man sieht deutlich die schlechtere Statistik aufgrund der geringen Anzahl von Scans. Aus diesem Grund ist auch die Temperaturangabe in der Abbildung relativ ungenau, da sie ja durch Fermifit aus dem Spektrum bestimmt wird. Gut zu sehen ist die deutlich geringere Verunreinigung der Probe im Vergleich zu Titan und zu Vanadium. Der Verunreinigungspeak

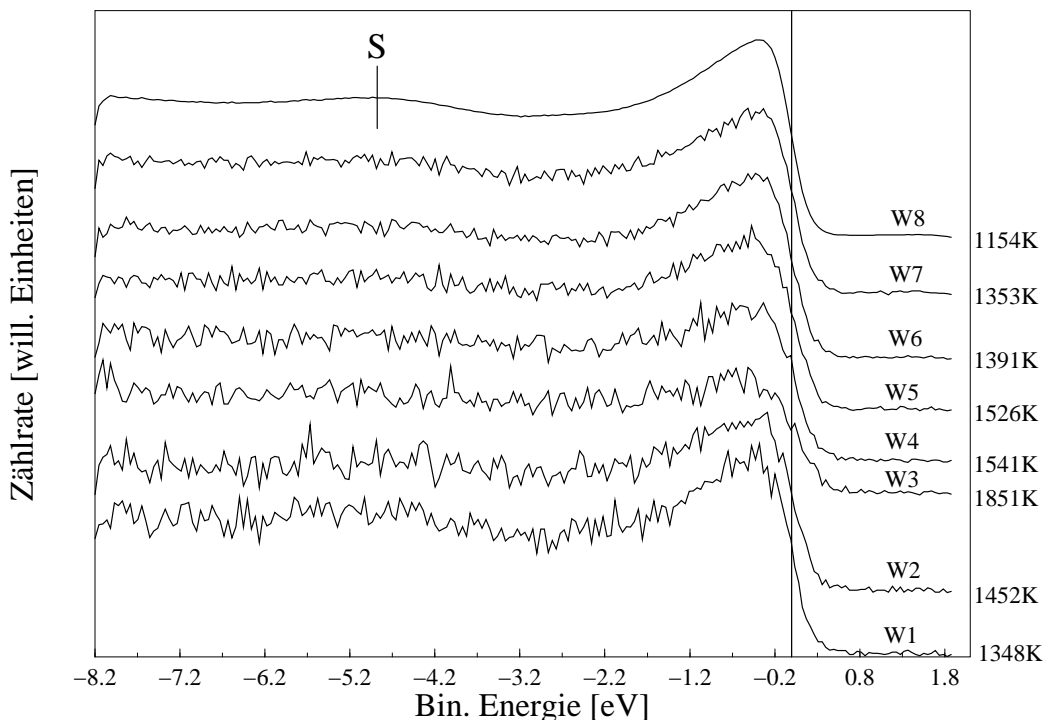


Abbildung 4.19: Spektren der acht Zeitfenster einer Meßreihe von Cobalt. Die Basistemperatur betrug 1073K und die Laserenergiedichte war 9.1 J/cm^2 . Der Reinigungseffekt während Laserbeschuß ist hier durch die geringe Anfangsverunreinigung nur schlecht zu erkennen.

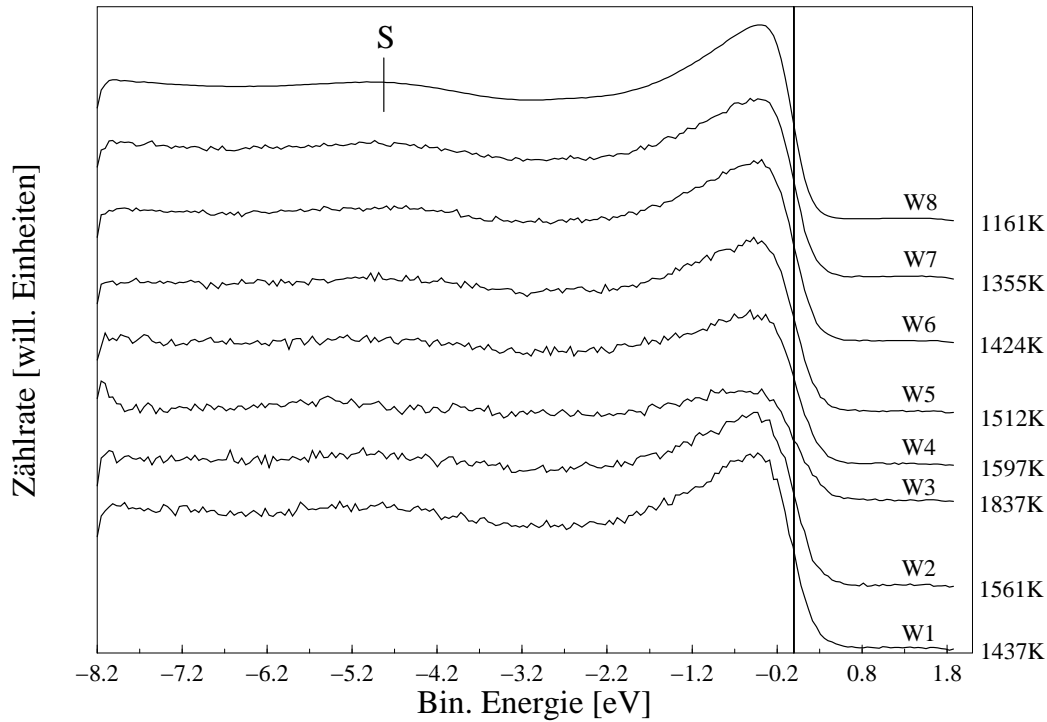


Abbildung 4.20: Spektren der Summen aller Messungen mit gleichen Parametern. Im Vergleich zu Abb. 4.19 ist die Anzahl der Scans vervielfacht worden.

bei -5 eV Bindungsenergie ist auch in Spektrum W8 nur schwach zu sehen. In Abb. 4.20 sind die Summen der acht Zeitfenster für die 11 verschiedenen Messungen gezeigt. Die Basistemperatur betrug bei allen Messungen 1073 K und die Laserenergiedichte war ebenfalls konstant 9.1 J/cm², damit in den einzelnen Zeitfenstern der verschiedenen Messungen auch die gleichen Temperaturen erreicht werden. Man kann die wesentlich verbesserte Statistik erkennen, die sich aufgrund der effachen Anzahl der Scans ergibt. In Abb. 4.21 sind die berechneten Zustandsdichten für fcc- und für flüssiges Cobalt gezeigt. Cobalt liegt bei Raumtemperatur zwar in der hexagonalen hcp-Struktur vor, allerdings zeigen die Rechnungen nur sehr geringe Unterschiede in der elektronischen Struktur dieser beiden Phasen (vergl. hierzu z.B. [53, 59–61]). Wie man schon an den Spektren erkennen kann, ist der Unterschied zwischen der festen Phase (W8) und der flüssigen Phase (W3) sehr gering. In der flüssigen Phase ist das Valenzband nicht so scharf und hat bei E_F an Intensität verloren (bzgl. W8). Auch in den berechneten Zustandsdichten dieser beiden Phasen kann man nur einen geringen Unterschied feststellen. Diese minimalen Änderungen in den Spektren lassen sich verstehen, wenn wir beachten, daß sowohl in der hcp- wie auch in der fcc-Phase die gleiche Koordinationszahl (12) vorliegt. Die direkte Umgebung eines bestimmten Atoms ändert sich also nicht stark. Auch in der flüssigen Phase haben wir eine Koordinations-

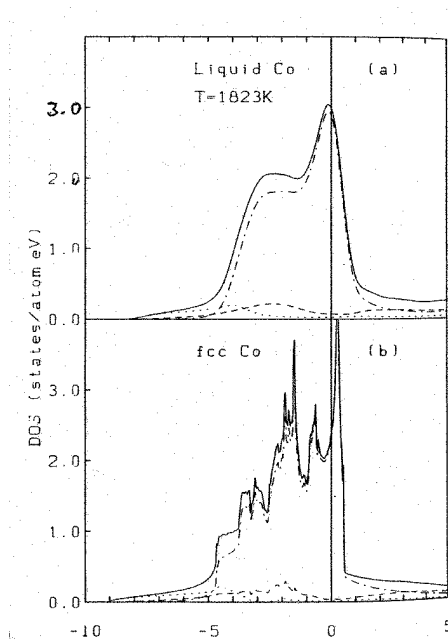


Abbildung 4.21: Berechnete Zustandsdichten für fcc (unten) und flüssiges Cobalt (oben) aus [59].

zahl wenig unter 12 [62,63] (normal für flüssige Metalle [64–66]), was die geringen Unterschiede zwischen der festen und der flüssigen Phase erklären kann. Da auch für das Cobalt Zustandsdichterechnungen der hcp-, fcc- und der flüssigen Phase vorhanden sind und nur geringe Unterschiede zu beobachten sind, ist es gerechtfertigt, bei anderen Übergangsmetallen die flüssige Phase mit fcc-Rechnungen zu vergleichen, sofern keine Rechnungen der flüssigen Phase vorliegen.

4.1.2 Die 4d-ÜM

Von den 4d Übergangsmetallen wurden das Zirkon und das Niob gemessen. Beim Zirkon konnten wie beim Titan Anzeichen für einen bekannten fest-fest-Phasenübergang (hcp→bcc) beobachtet werden. Mit den zwei in [41] gemessenen Übergangsmetallen Molybdän und Palladium wurde somit die elektronische Struktur von vier ÜM in der flüssigen Phase bestimmt. Einen Vergleich der einzelnen Elemente wird in Kapitel 5 gegeben.

Zirkon

Das Zirkon steht im Periodensystem der Elemente direkt unter dem Titan. In mancher Hinsicht verhalten sich beide Elemente ähnlich. Beide durchlaufen einen fest-fest-Phasenübergang und weisen im Experiment jeweils ähnliche Schwefelverunreinigung auf. Aber im Gegensatz zum Titan war es beim Zirkon sehr gut möglich, glatte Oberflächen zu erhalten, wenn man auch hohe Basistemperaturen von ca. 1200 K wählen mußte. Trotz dieser hohen Basistemperaturen konnte die Probe durch Laserbeschuß wieder kurzzeitig von Schwefel befreit werden, so daß

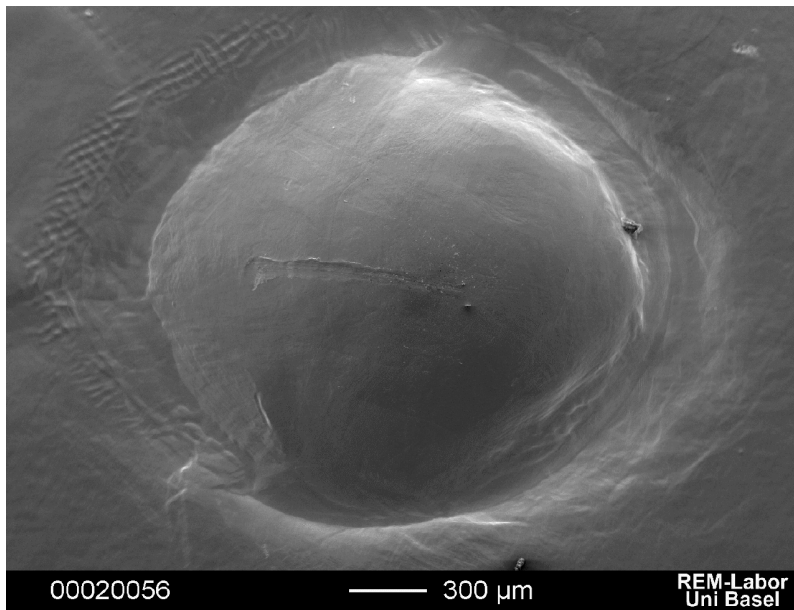


Abbildung 4.22: REM-Bild eines Laserspots auf Zirkon. Die Basistemperatur betrug 1270 K und die Laserenergiedichte 11.2 J/cm^2 . Die Oberfläche ist selbst nach 60000 Schmelzvorgängen sehr glatt. Nicht einmal am Rand des Spots kann man Risse erkennen.

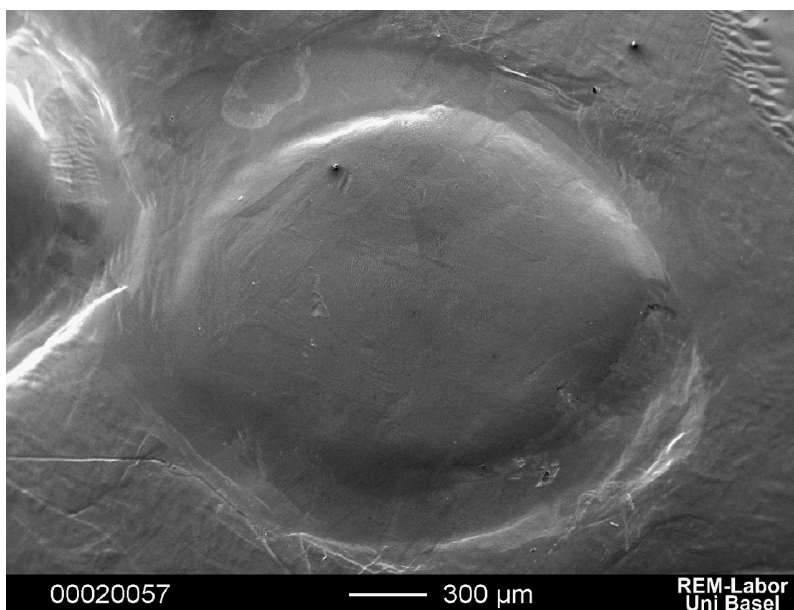


Abbildung 4.23: Ein anderer Laserspot auf Zirkon mit derselben Basistemperatur (1270 K) und einer Laserenergiedichte von 10.6 J/cm^2 . Auch diese Stelle wurde ca. 60000 mal geschmolzen.

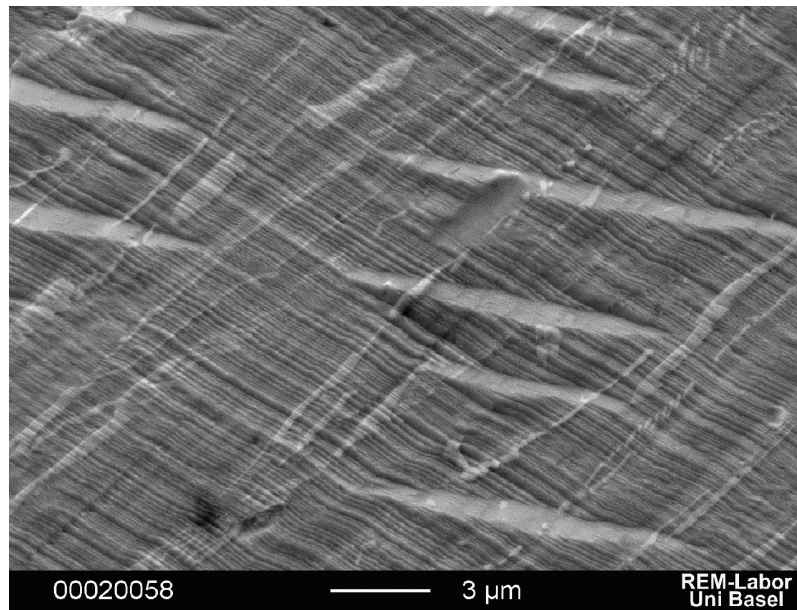


Abbildung 4.24: Vergrößerte Darstellung eines Bereichs des Spots aus Abb. 4.22. Auch auf dieser Skala ist die Oberfläche noch recht glatt, obwohl man eine wellenartige Struktur beobachten kann.

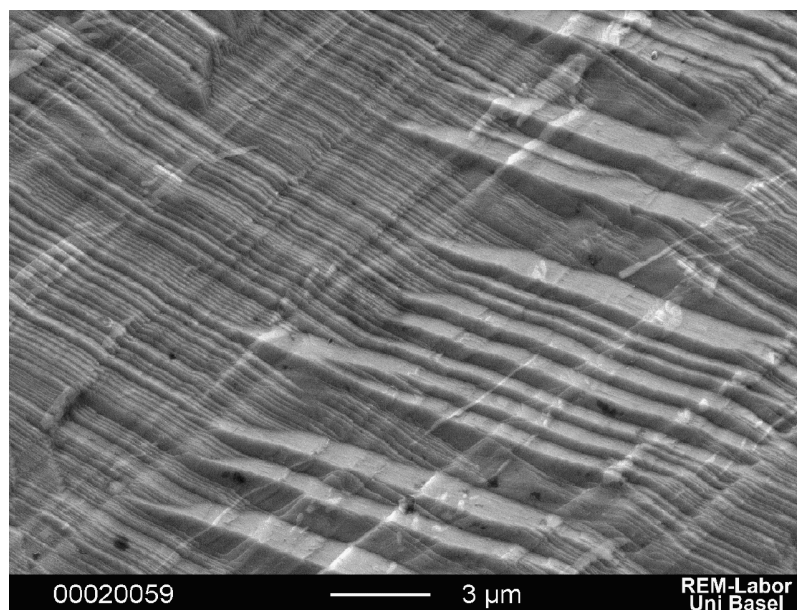


Abbildung 4.25: Vergrößerung eines Bereichs des Zirkons, der nicht mit dem Laser beschossen wurde. Es gibt kaum Unterschiede zu Abb. 4.24, obwohl hier die Oberfläche sogar etwas rauher aussieht.

die Spektren der Zeitfenster W3-W5 keine Verunreinigungen zeigten. In den Abb. 4.22 bis 4.25 sind 4 REM-Aufnahmen einer Zirkonoberfläche gezeigt. Die ersten beiden Bilder zeigen zwei Meßflecke, die mit unterschiedlichen Laserleistungen bestrahlt wurden. Man kann sehr schön erkennen wie glatt die Oberfläche erstarrt. Selbst am Rand der Spots kommt es nicht zur Ribbildung. Abb. 4.24 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Spots aus Abb. 4.22. Sehr schön zu erkennen ist, wie glatt die Oberfläche selbst nach den 60000 fest-flüssig-fest-Übergängen geblieben ist. Vergleicht man die Oberfläche des Spots (Abb. 4.24) mit einer Aufnahme gleicher Vergrößerung neben einem Spot (Abb. 4.25), so kann man sogar erahnen, daß der Laserbeschuß die Probenoberfläche noch geglättet hat.

Für Zirkon wurden Spektren mit einer Passenergie von 5 eV und zwei verschiedenen Schrittweiten (31 meV und 46 meV) aufgenommen. Abb. 4.26 zeigt die acht Zeitfenster einer Meßreihe auf Zirkon (entspricht Spot in Abb. 4.22). Gut zu erkennen ist wieder der Reinigungseffekt durch den Laserbeschuß. Das Spektrum der flüssigen Phase ($T_M = 2120$ K) entspricht W3, obwohl auch ein großer Anteil an W4 noch in der flüssigen Phase aufgenommen wurde. Im Vergleich zu den bisherigen Messungen fällt auf, daß die Statistik in Zeitfenster W5 wesentlich schlechter ist als in allen anderen Zeitfenstern, obwohl es mit einer

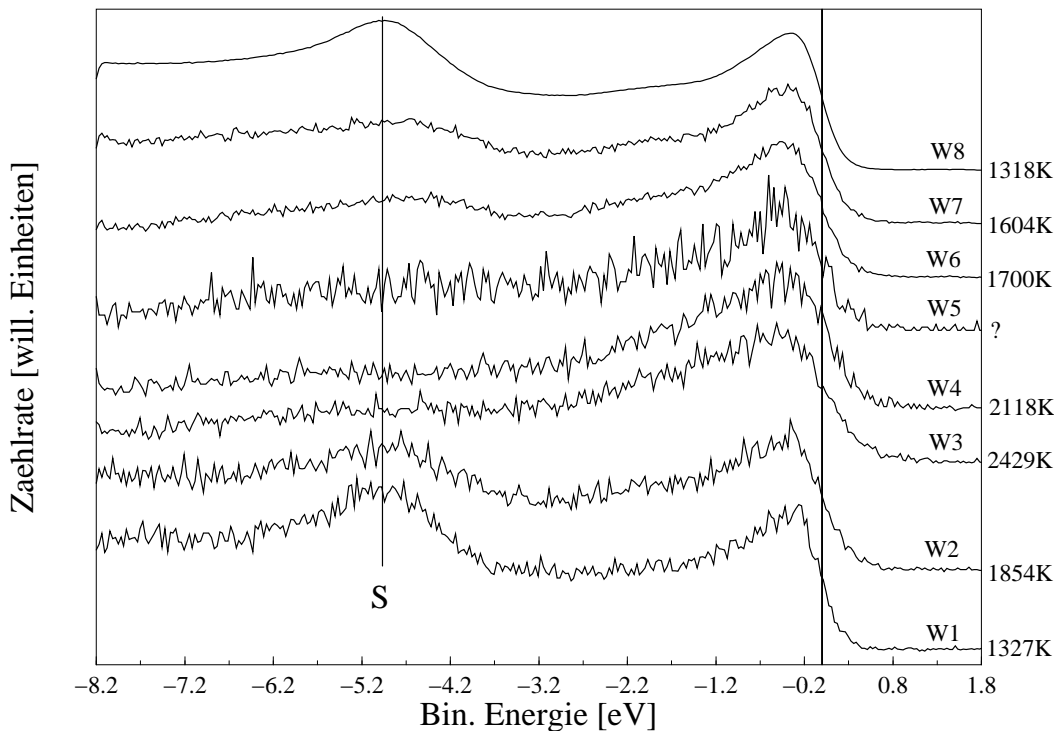


Abbildung 4.26: Spektren der acht Zeitfenster einer Meßreihe von Zirkon. Die Basistemperatur betrug 1270K und die Laserenergiedichte war 11.2 J/cm^2 . Der Reinigungseffekt während Laserbeschuß ist hier wieder gut zu erkennen.

Länge von $5 \mu\text{s}$ zweieinhalb mal so lang ist wie W3. Dies liegt an den thermisch emittierten Elektronen. Diese bilden oberhalb der Probe eine Elektronenwolke, die für die Photoelektronen wie eine Zerstreulinse wirkt. Somit erreichen nur sehr wenige Photoelektronen den Detektor. Nachdem die Temperatur der Probe wieder abgenommen hat, werden keine thermisch emittierten Elektronen mehr nachgeliefert und die Elektronenwolke löst sich auf. Die genaue zeitliche Lage und auch die Intensität dieser Elektronenwolke hängen stark von der Probe ab (Austrittsarbeit, Schmelztemperatur). Besser zu sehen ist der Effekt der Zählratenreduktion in Abb. 4.27. In diesem Bild wurden die Spektren nicht wie in Abb. 4.26 auf 1 normiert, sondern auf die Länge der Zeitfenster. Gut zu sehen ist, daß in Spektrum W4 bereits eine Zählratenreduktion eintritt, die dann während W5 voll zum Tragen kommt. Während der Aufnahme von W6 scheint sich die Elektronenwolke dann schon wieder aufgelöst zu haben. Aufgrund der schlechten Statistik in Zeitfenster W5 konnte kein verlässlicher Temperaturfit durchgeführt werden. Auch für das Zirkon wurden mehrere Messungen durchgeführt und die entsprechenden Zeitfenster addiert. Abb. 4.28 zeigt Zeitfenster W8 aus 4.26 zusammen mit den Summen der Zeitfenster W3 (1 entspricht 46 meV, 2 entspricht

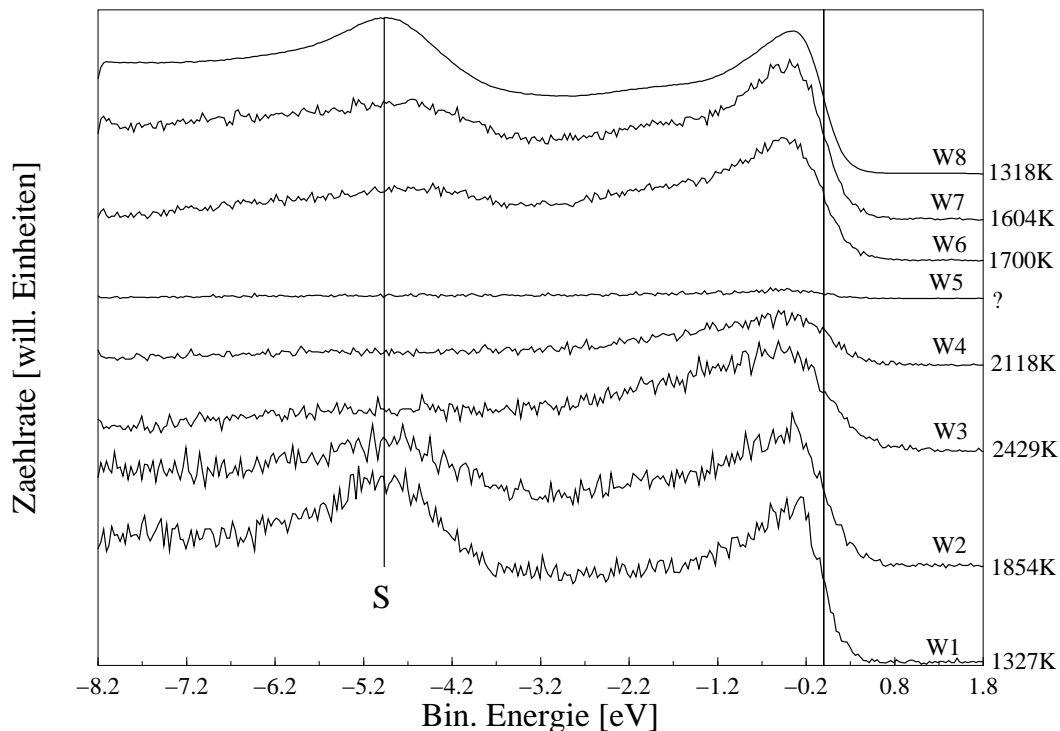


Abbildung 4.27: Dieselben Spektren wie in Abb. 4.26, aber nun auf die Länge der Zeitfenster normiert. Deutlich zu erkennen sind das Einsetzen der Zählratenreduktion in W4 und das Maximum der Elektronenunterdrückung während W5.

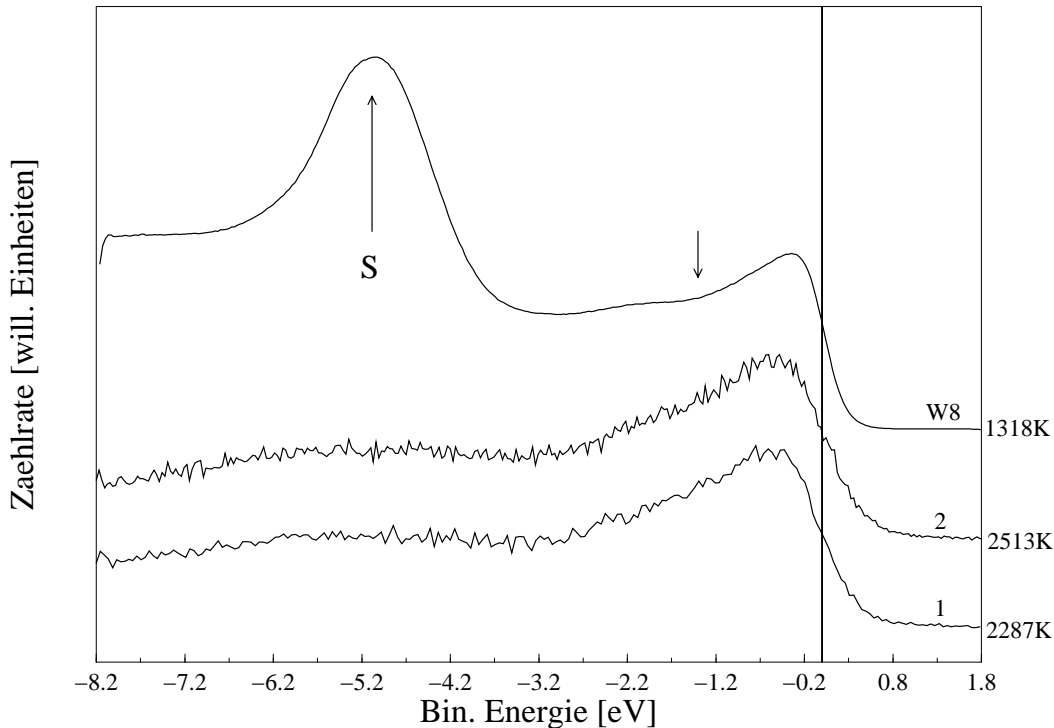


Abbildung 4.28: Vergleich der festen (bcc) Phase von Zirkon (W8) mit der flüssigen Phase (1 und 2). Gut zu erkennen ist das Auffüllen des Minimums bei ca. -1.3 eV Bindungsenergie.

31 meV Schrittweite). Die Spektren der flüssigen Phase unterscheiden sich von dem Spektrum der festen Phase durch das Auffüllen des Minimums bei ca. -1.3 eV Bindungsenergie (Pfeil). Dabei ist zu beachten, daß es sich bei der festen Phase in Abb. 4.28 wohl um die bcc-Phase von Zirkon handelt (siehe hierzu Abb. 4.29).

Auch beim Zirkon konnte der bekannte fest-fest-Phasenübergang (hcp \rightarrow bcc) mit einer Übergangstemperatur von 1135 K ([45, 67]) in den UPS-Spektren erkannt werden. In Abb. 4.29 sind Valenzbandspektren der Zirkonprobe bei 1075 K (also unterhalb der Übergangstemperatur), 1318 K (oberhalb der Übergangstemperatur) und der flüssigen Phase gezeigt. Der schon bekannte Verlust an Struktur ist durch Striche gekennzeichnet. Zum Vergleich der Spektren mit der Theorie kann auf Abb. 4.8 zurückgegriffen werden, denn die Form der berechneten Zustandsdichten für Titan und Zirkon ist identisch. Besser als beim Titan kann man nun den Übergang von der hcp- zur bcc-Phase durch das Verschwinden des Peaks bei ca. -1 eV Bindungsenergie beobachten (untere Spektren), was in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen ist. Für Zirkon gibt es wie für das Cobalt eine Zustandsdichterechnung für die flüssige Phase ([59]), die in Abb. 4.30 zusammen mit einem berechneten Photoemissionsspektrum (für 21.2 eV)

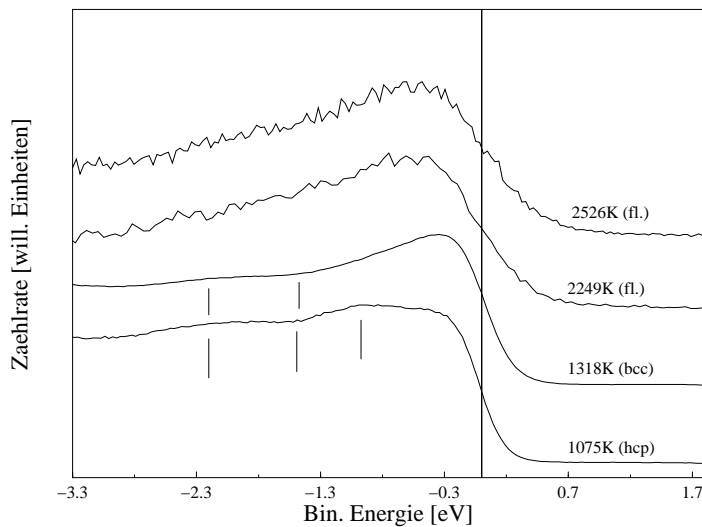


Abbildung 4.29: Zirkon Valenzbandspektren bei verschiedenen Temperaturen. Deutlich sind die Veränderungen bei den einzelnen Phasenübergängen zu sehen.

gezeigt ist. Wie zu erwarten war, gibt es keine großen Unterschiede zwischen den Rechnungen für flüssiges und fcc-Zirkon. Außerdem kann man sehen, daß in den Rechnungen beider Phasen weiter Struktur verloren geht. Die Rechnungen sagen in Übereinstimmung mit unseren Messungen für diese Phasen ein strukturloses Valenzband voraus. Beim Zirkon zeigt sich zusammenfassend eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wenn man auch sagen muß, daß aus den verschiedenen Spektren der geheizten Probe unterschiedliche Konzentrationen der Verunreinigungen abzulesen waren. Trotzdem stimmt die berechnete Valenzbandbreite von ca. 3 eV sehr gut mit der experimentell bestimmten von ca. 3.3 eV überein. Allerdings ist es sehr schwierig, aus dem Experiment die genaue Breite des Valenzbandes anzugeben.

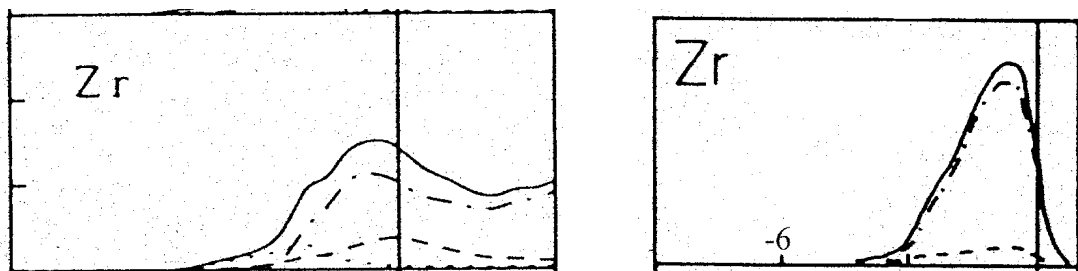


Abbildung 4.30: Berechnete Zustandsdichte für flüssiges Zirkon (links) und das berechnete Photoemissionsspektrum für 21.2 eV (rechts) aus [59]. Der Strich kennzeichnet die Fermienergie. Die Breite des Valenzbandes beträgt ca. 3 eV.

Niob

Zur Untersuchung des Niob standen zwei Proben zur Verfügung, ein polykristallines Blech und ein Einkristall (110). Beide Proben lieferten identische Ergebnisse,

so daß im Folgenden nur noch Spektren der einkristallinen Probe gezeigt werden. Auch beim Niob gelang es nicht, bei den erhöhten Basistemperaturen eine saubere Oberfläche zu präparieren, da der Sauerstoff aus dem Bulk an die Oberfläche diffundiert. Auch in diesem Fall konnten die Proben durch den Laserbeschuß kurzzeitig gereinigt werden, so daß die interessierenden Spektren der flüssigen Phase keine Verunreinigungen zeigen. Es gelang sogar, den Reinigungseffekt mittels zeitaufgelöster MXPS-Messungen des O1s Rumpfniveaus direkt zu bestätigen. Leider ist die Intensität des Signals zu gering, um quantitative Aussagen machen zu können. Beim Niob war das Aufrauen der Oberfläche kein Problem. Auch mit verschiedenen Basistemperaturen und unterschiedlichen Laserleistungen konnten nach 110000 Schmelzvorgängen noch sehr glatte Oberflächen nachgewiesen werden Abb. 4.31. Vergrößert man eine Stelle des Spots, so erkennt man wie beim Vanadium einzelne glatte Bereiche (Abb. 4.32). Auf diesen Bereichen sind deutlich sternartige Strukturen zu erkennen, von denen eine in Abb. 4.33 gezeigt ist. Interessanterweise kann man diese Sterne auch auf Stellen der Probe beobachten, die nicht mit dem Laser bestrahlt wurden. Sie werden also weder durch die Laserbestrahlung gebildet noch von ihr zerstört. In diesen Sternen liegt auch der einzige Unterschied zwischen den polykristallinen Proben, die diese Sterne zeigen und der einkristallinen Probe, die diese Sterne nicht gezeigt hat.

Die zeitaufgelösten Spektren für Niob wurden mit einer Passenergie von 4 eV und einer Schrittweite von 34 meV aufgenommen. Als Beispiel für die Messungen

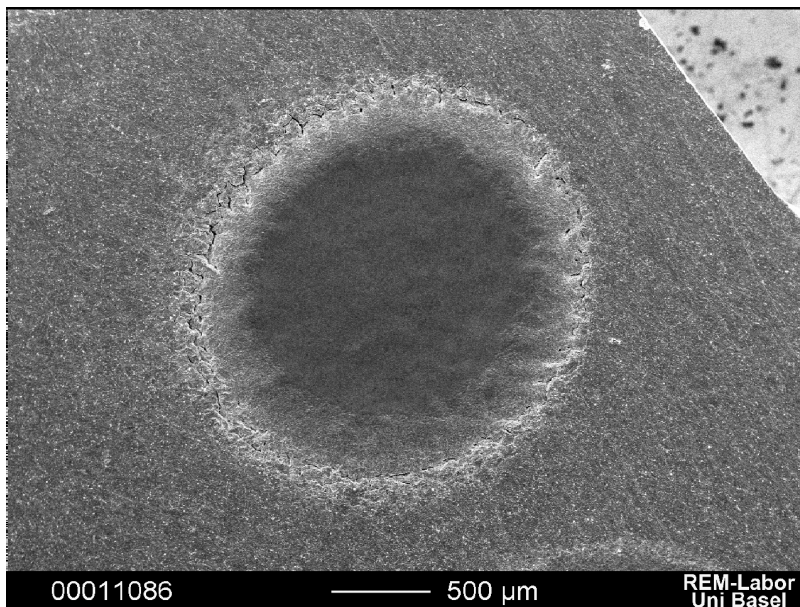


Abbildung 4.31: REM-Bild eines Laserspots auf Niob. Die Basistemperatur betrug 1300 K und die Laserenergiedichte 16.1 J/cm^2 . Die Oberfläche ist selbst nach 110000 Schmelzvorgängen sehr glatt. Nur am Rand des Spots sind Risse zu erkennen.

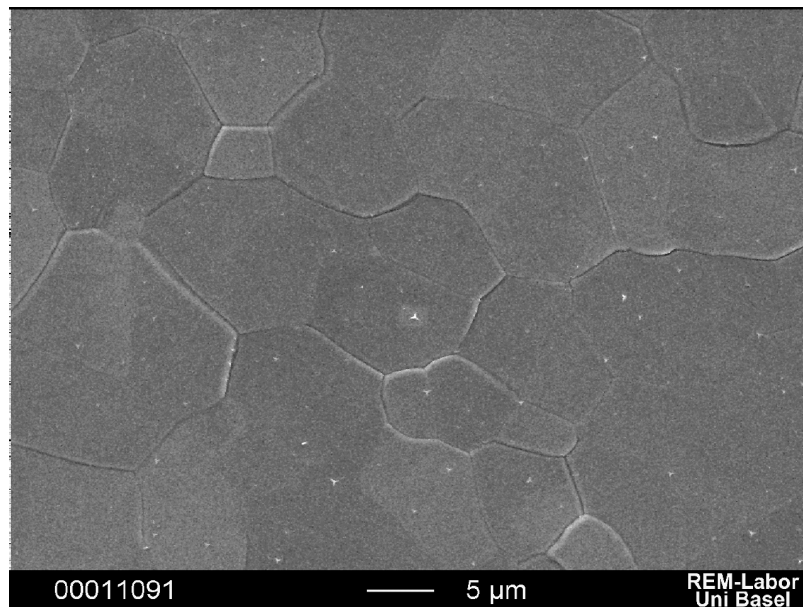


Abbildung 4.32: Vergrößerte Darstellung eines Bereichs des Spots aus 4.31. Gut zu erkennen sind einzelne glatte Bereiche, auf denen Sterne zu sehen sind.

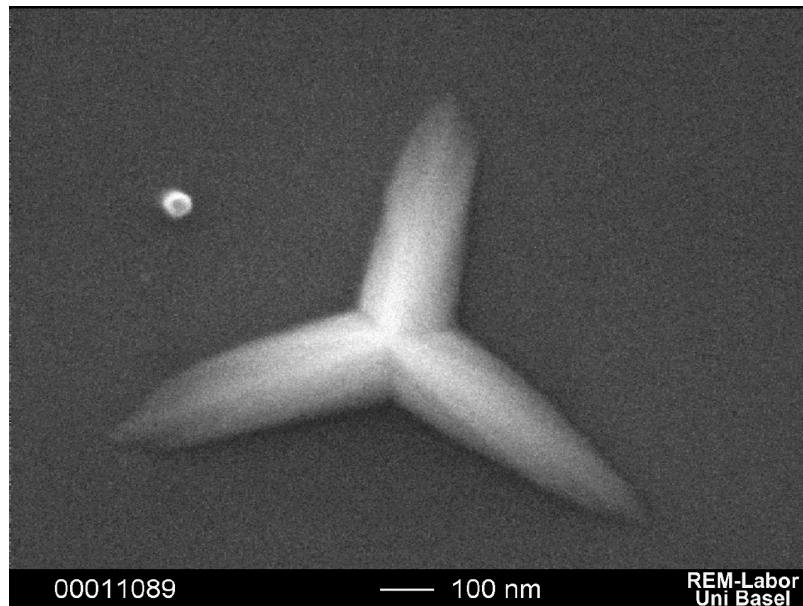


Abbildung 4.33: Vergrößerte Darstellung eines Sterns aus 4.32. Diese Sterne konnten auch auf Stellen beobachtet werden, die nicht mit dem Laser beschossen wurden.

ist in Abb. 4.34 eine Meßreihe am Einkristall gezeigt, die bei einer Basistemperatur von 1150 K und einer Laserenergiedichte von 17.5 J/cm^2 aufgenommen wurde. Die Länge der Zeitfenster war hierbei $2 \mu\text{s}$ für die ersten vier Zeitfenster, $5 \mu\text{s}$ für das fünfte, $10 \mu\text{s}$ für die Zeitfenster 6 und 7 und wieder 2 ms für Zeitfenster W8. Deutlich zu erkennen ist der Reinigungseffekt durch das Verschwinden des Peaks bei ca. -6.2 eV Bindungsenergie (Sauerstoff). Auch hier entspricht Spektrum W3 der flüssigen Phase von Niob ($T_M = 2760 \text{ K}$), obwohl noch ein großer Teil des Spektrums W4 in der flüssigen Phase aufgenommen wurde. Außer dem Reinigungseffekt sind auch deutlich die Änderungen des Niob-Valenzbandes zu sehen. In Zeitfenster W3 haben wir es wieder mit einem unstrukturierten Spektrum zu tun. Der Peak bei ca. -3.2 eV Bindungsenergie, das Minimum bei ca. -1.7 eV Bindungsenergie sowie die Schulter bei ca. -1.2 eV Bindungsenergie (Pfeile in Abb. 4.34) sind in W3 verschwunden. In Abb. 4.35 ist ein direkter Vergleich der festen Phase (W8) mit der flüssigen Phase von Niob dargestellt. Auch hier wurden, um die Statistik zu verbessern, alle unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Spektren der flüssigen Phase aufsummiert (1). In Abb. 4.36 sind theoretisch berechnete Zustandsdichten für bcc ([53, 68–70]) und flüssiges ([59]) Niob gezeigt. Der Vergleich mit den gemessenen Spektren aus Abb. 4.35 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

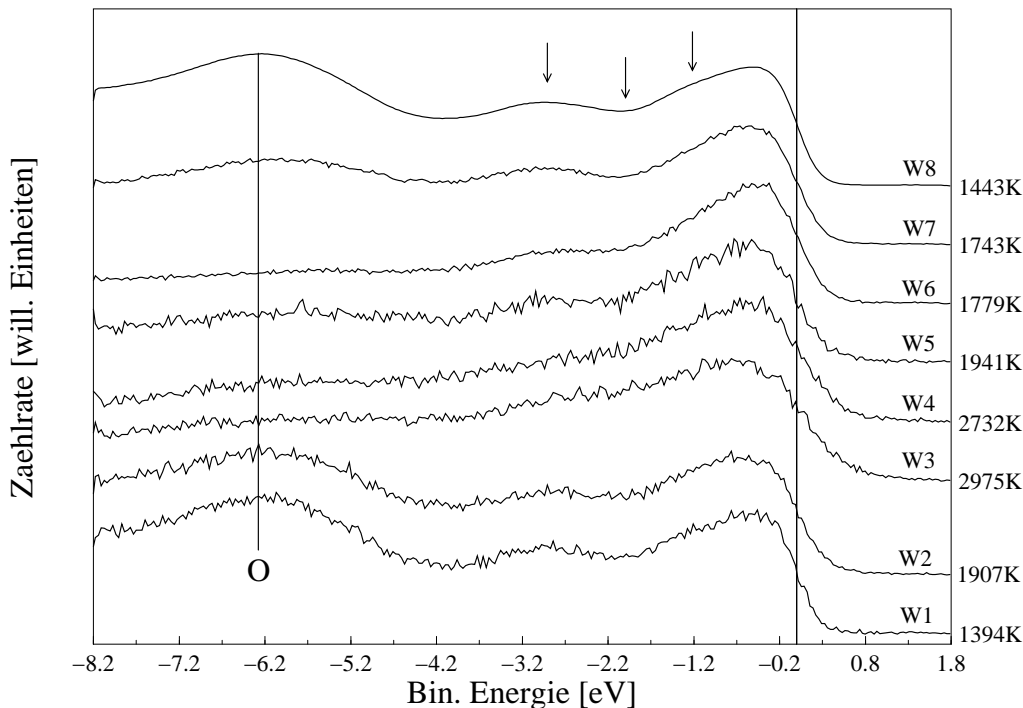


Abbildung 4.34: Spektren der acht Zeitfenster einer Meßreihe von Niob. Die Basistemperatur betrug 1150 K und die Laserenergiedichte war 17.5 J/cm^2 . Der Reinigungseffekt während des Laserbeschusses ist hier gut zu erkennen.

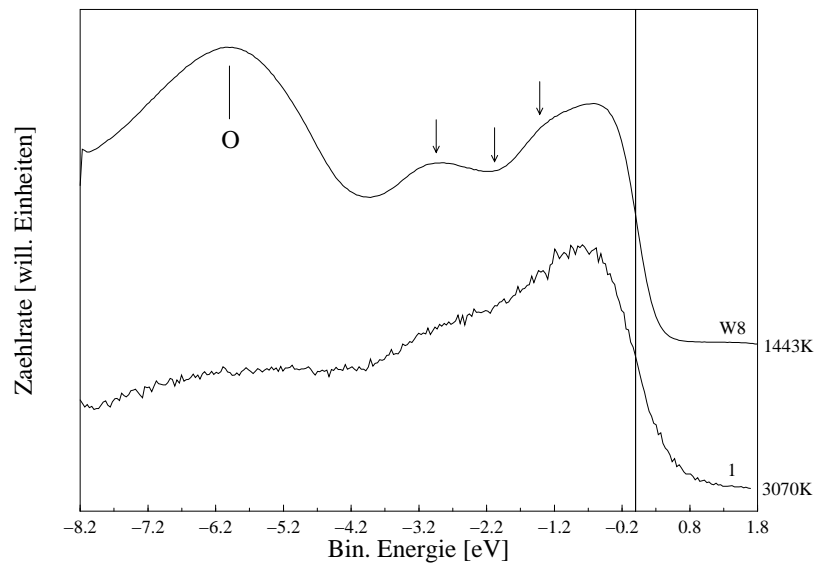


Abbildung 4.35: Vergleich der Spektren der festen Phase (W8) mit der Summe der Spektren der flüssigen Phase. Deutlich zu erkennen sind die Unterschiede, die durch Pfeile angedeutet wurden.

Für Niob war es auch möglich, zeitaufgelöste MXPS Spektren des Sauerstoff 1s Rumpfniveaus zu messen. Aufgrund der ca. 20 mal kleineren Intensität des Signals im Vergleich zu UPS-Messungen mußten die Zeitfenster stark modifiziert werden. Die ersten beiden Zeitfenster blieben bei einer Länge von $2 \mu\text{s}$ und spielten bei der Auswertung keine Rolle. Die Zeitfenster 3, 4, und 5 wurden auf $20 \mu\text{s}$ verlängert.

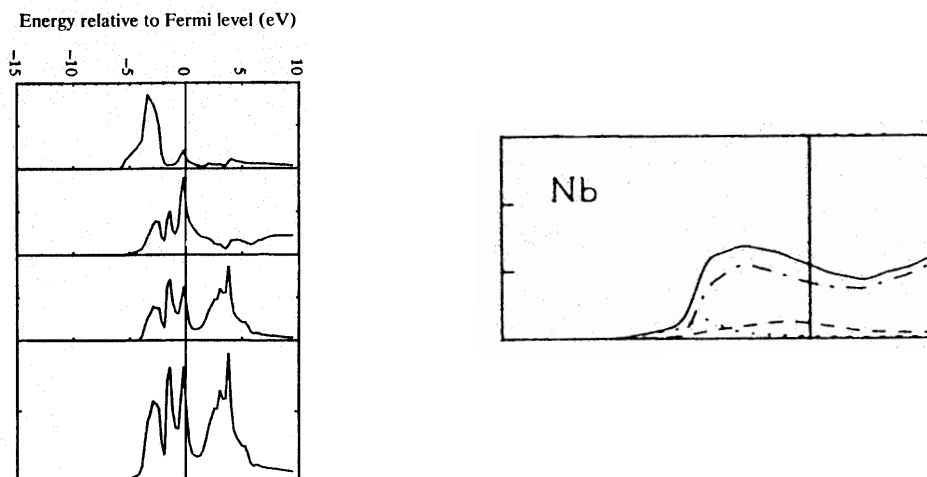


Abbildung 4.36: Berechnete Zustandsdichten für bcc (links) [53] und flüssiges Niob (rechts) [59]. Deutlich zu sehen ist der Übergang hin zu einer strukturlosen Zustandsdichte in der flüssigen Phase.

Um eine verlässliche Angabe der Bindungsenergie und eines eventuellen Shifts zu bekommen, hatte Zeitfenster 6 eine Länge von $800 \mu\text{s}$, Zeitfenster 7 eine Länge von $600 \mu\text{s}$ und Zeitfenster 8 eine Länge von 40 ms . In Abb. 4.37 sind die Spektren der Zeitfenster W3 bis W8 gezeigt. Dabei wurden die Spektren auf ihre Meßzeit normiert. Man sieht sofort die sehr schlechte Statistik der Zeitfenster W3 bis W5 im Vergleich zu den zeitaufgelösten UPS-Spektren, obwohl sich die Meßzeit verzehnfacht hat. Trotzdem kann man erkennen, daß in den Zeitfenstern W3 und W4 nur der Untergrund gemessen wurde, wohingegen in Zeitfenster W5 ein schwacher Peak zu sehen ist. Vergleicht man nun die Position dieses Peaks mit der Lage des O1s Rumpfniveau Peaks der Zeitfenster W6 bis W8, so kann man den Peak in Zeitfenster W5 eindeutig dem Sauerstoff zuordnen. Somit kann man nun direkt die Diffusion des Sauerstoffs aus dem Bulk an die Oberfläche beobachten. Der Laserschuß hat die Oberfläche des Niob temporär vom Sauerstoff befreit.

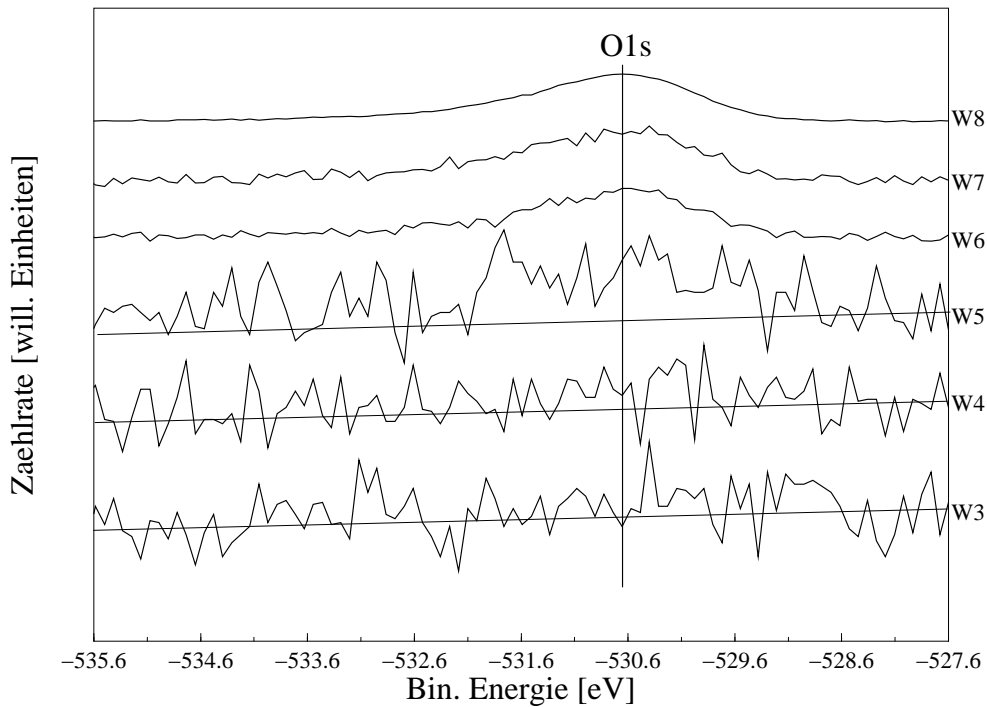


Abbildung 4.37: Zeitaufgelöste MXPS-Spektren des O1s Rumpfniveaus. Die Basistemperatur betrug hierbei 1170K und die Laserenergiedichte 17.5 J/cm^2 .

4.1.3 Die 5d-ÜM

Aus dieser Periode wurde das Hafnium gemessen, womit nun mit den in [41] gemessenen Elementen Tantal und Wolfram drei der frühen 5d Übergangsmetalle in der flüssigen Phase untersucht wurden. Wie Titan und Zirkon erfährt auch

das Hafnium einen fest-fest- (hcp→bcc) Phasenübergang. Aufgrund der höheren Umwandlungstemperatur (2050 K) und der wesentlich geringeren Intensität für diese Probe konnten allerdings keine Anzeichen für einen solchen Übergang beobachtet werden. Für einen Vergleich der einzelnen Elemente muß wieder auf Kapitel 5 verwiesen werden.

Hafnium

Das Hafnium war im Gegensatz zu den im Periodensystem über ihm stehenden Elementen Titan und Zirkon sehr gut zu reinigen. Auch bei den hohen erforderlichen Basistemperaturen konnten in den Spektren nur leichte Verunreinigungspeaks identifiziert werden (Striche in Abb. 4.42). Andererseits war es nicht möglich, glatte Oberflächen nach dem Laserbeschuß zu erhalten, so daß nach ca. 150 Sweeps (≈ 45000 Verflüssigungen) die Messung abgebrochen werden mußte. Die Abb. 4.38 bis 4.40 zeigen einen Laserspot auf Hafnium. Aufgenommen wurden diese Bilder nach ca. 45000 Laserbestrahlungen mit 11.5 J/cm^2 Laserenergiedichte bei einer Basistemperatur der Probe von ca. 1100K. Abb. 4.38 und speziell die Abb. 4.39, die bei einer um 60° gedrehten Probe aufgenommen wurde, zeigen deutlich die Bildung von tiefen Gräben und Erhöhungen. Schaut man sich eine vergrößerte Darstellung einer solchen Erhöhung aus Abb. 4.38 an (Abb. 4.40), so erkennt man wieder deutlich das Vorhandensein einzelner glatter Bereiche wie

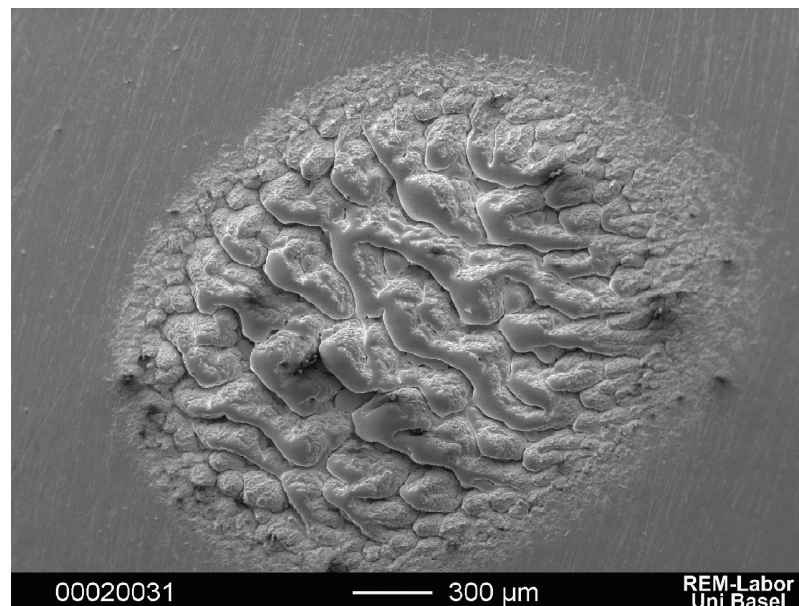


Abbildung 4.38: REM-Bild eines Laserspots auf Hafnium. Die Basistemperatur betrug 1080 K und die Laserenergiedichte 11.5 J/cm^2 .

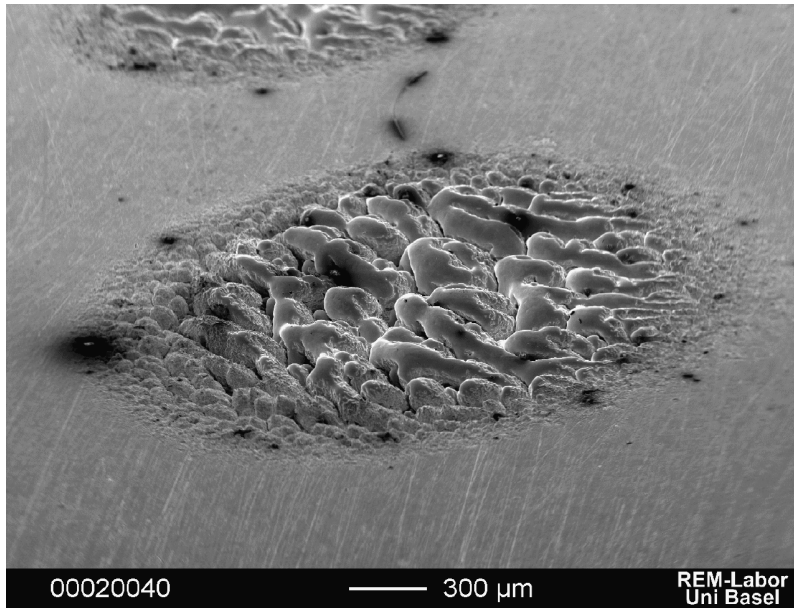


Abbildung 4.39: Laserspot auf Hafnium nach der gleichen Vorbehandlung wie der Spot aus 4.38, nun aber um 60° gedreht.

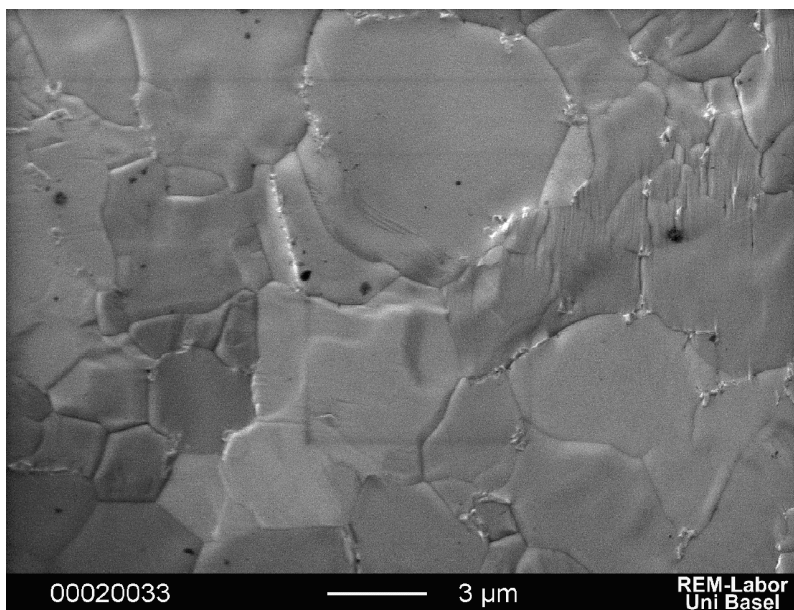


Abbildung 4.40: Vergrößerter Ausschnitt einer Erhöhung aus 4.38. Trotz der hügeligen Struktur besteht die Oberfläche doch aus einzelnen glatten Bereichen wie etwa beim Vanadium oder auch Niob.

etwa beim Vanadium und beim Niob.

Auch beim Hafnium wurden wegen der niedrigen Zählrate² nur Spektren mit einer Passenergie des Spektrometers von 5 eV und einer Schrittweite von 31 meV aufgenommen. Abb. 4.41 zeigt eine Meßreihe auf Hafnium, aufgenommen bei einer Basistemperatur von 1230 K und einer Laserenergiedichte von 11.3 J/cm². Deutlich zu sehen ist die schlechte Statistik der Messung aufgrund der niedrigen Zählrate. Aus diesem Grund wurde wieder die Summe der Spektren der Zeitfenster W3 gebildet, um die Änderungen beim Übergang in die flüssige Phase besser sichtbar zu machen. In Abb. 4.42 ist diese Summe (1) zusammen mit Spektrum W8 aus 4.41 gezeigt. Besser zu erkennen ist nun das Verschwinden des Peaks bei ca. -2.7 eV Bindungsenergie und das Auffüllen des Minimums bei ca. -1.7 eV Bindungsenergie. Nur zu erahnen sind die Verunreinigungspeaks bei ca. -5 eV Bindungsenergie (Schwefel) und bei ca. -6.1 eV Bindungsenergie (Sauerstoff). Leider gibt es für das Hafnium keine theoretisch berechneten Zustandsdichten der flüssigen Phase. Die Zustandsdichten der festen Phasen sind sehr ähnlich denen des Titans und des Zirkons ([45, 48]) und können mit Abb. 4.8 verglichen werden. Der allgemeine Trend ist der gleiche wie bei Titan und Zirkon, hin zu einem strukturlosen Spektrum. Somit verhalten sich die drei Elemente Titan, Zirkon und Hafnium, die alle zu einer Gruppe des Periodensystems gehören, ähnlich

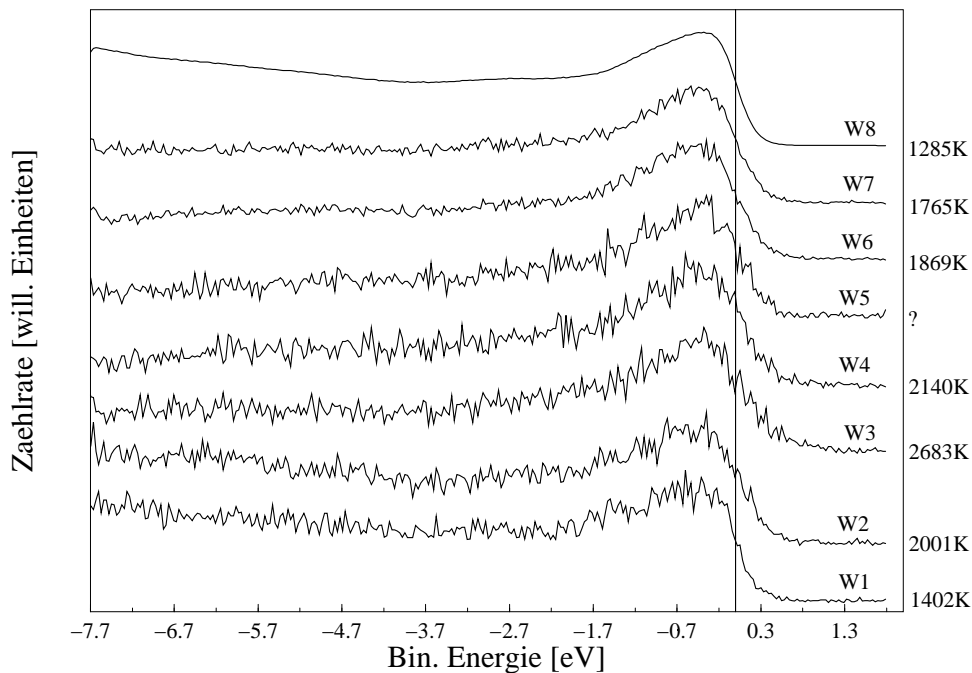


Abbildung 4.41: Spektren der acht Zeitfenster einer Meßreihe von Niob. Die Basistemperatur betrug 1150K und die Laserenergiedichte war 17.5 J/cm². Der Reinigungseffekt während Laserbeschuß ist hier wieder gut zu erkennen.

²je höher die Passenergie ist, um so höher ist die Zählrate (bei verschlechterter Auflösung)

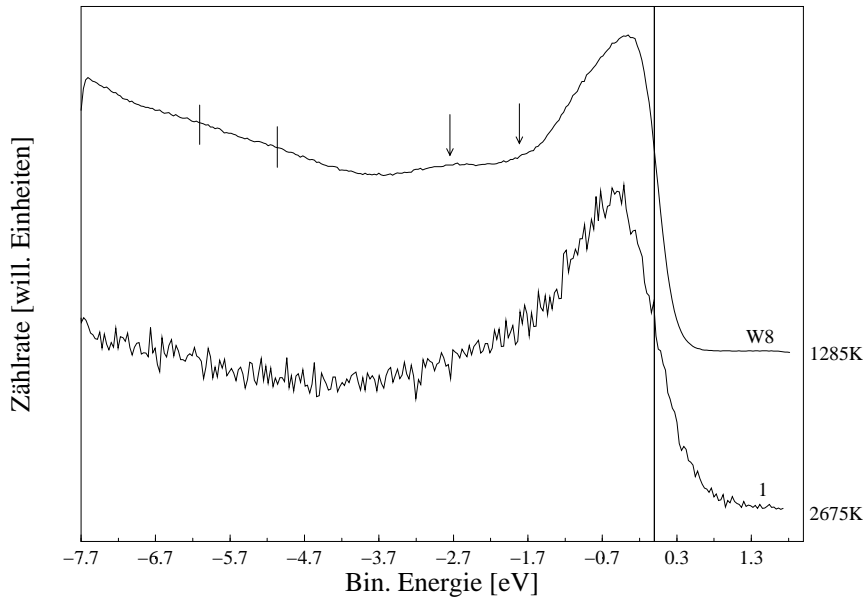


Abbildung 4.42: Vergleich der Spektren der festen Phase (W8) mit der Summe der Spektren der flüssigen Phase. Deutlich zu erkennen sind die Unterschiede, die durch Pfeile angedeutet wurden.

beim Übergang von der festen in die flüssige Phase. Für eine weitere Diskussion der beobachteten Effekte beim Übergang von der festen in die flüssige Phase aller hier präsentierten Elemente sei auf Kapitel 5 verwiesen.

4.2 Tellur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal versucht, eine weitere Gruppe von Elementen in der flüssigen Phase zu untersuchen, nämlich die Chalkogene (O, S, Se, Te und Po). Interessant an dieser Gruppe von Elementen ist ihr Verhalten in der Schmelze [106–109]. So besteht z.B. der Schwefel oberhalb des Schmelzpunktes hauptsächlich aus Ringen mit acht Atomen (λ -Schwefel). Bei weiterer Temperaturerhöhung bilden sich lange Ketten aus (μ -Schwefel), was den flüssigen Schwefel immer zähflüssiger macht. Ähnlich verhält sich das Selen. Knapp oberhalb des Schmelzpunktes dominieren Ringe aus sechs oder acht Atomen. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Konzentration der Ringe ab, und es werden mehr Ketten gebildet. Interessant ist hierbei, daß das Selen beim Übergang in die flüssige Phase seine elektronische Struktur nicht stark ändert, es bleibt halbleitend. Erst bei weiterer Temperaturerhöhung erhöht sich die Zustandsdichte an der Fermienergie, was mit einer Zunahme des metallischen Charakters einhergeht. Das Tellur schließlich bildet beim Schmelzen ebenfalls Ketten aus. Allerdings ist das Tellur in der flüssigen Phase ein Halbmetall und vollführt somit beim Schmelzen

einen Halbleiter-Halbmetail-Übergang [110–115].

Von diesen drei Elementen wurde das Tellur gewählt, da es beim Schmelzen direkt in eine metallische Phase übergeht [71] und somit die Temperaturbestimmung mittels Fermifit durchführbar ist. Außerdem sollte man in den Spektren aufgrund dieses Halbleiter-Halbmetail-Übergangs eine deutliche Änderung sehen (Vergleiche der elektronischen Strukturen siehe z.B. [71, 76–78]). Aufgrund des sehr niedrigen Schmelzpunktes von 449.5°C und des hohen Dampfdrucks bei dieser Temperatur (≈ 0.5 mbar) wurde zur Durchführung des zeitaufgelösten Experiments eine Basistemperatur von 24°C , also Raumtemperatur, gewählt. Es wurden Laserleistungen zwischen 1.4 und 3.5 J/cm^2 verwendet, um die Probe zu schmelzen. Alle im Folgenden gezeigten Spektren des Tellurs wurden auf dem Fleck aus Abb. 4.43 gemessen. Es wurden insgesamt vier Messungen mit unterschiedlichen Laserleistungen durchgeführt. Begonnen wurde mit einer Laserenergiedichte von 1.4 J/cm^2 . Danach wurden auf demselben Fleck, also ohne die Probe zu bewegen, Messungen mit einer Laserenergiedichte von 2.2 , 3.2 und schließlich mit 3.5 J/cm^2 durchgeführt. Es war im Falle des Tellurs möglich, die unterschiedlichen Messungen auf demselben Fleck durchzuführen, da trotz des Aufrauhsens der Oberfläche (siehe Abb. 4.43 und 4.44) die Intensität des Photoemissionssignals kaum verringert wurde. Wir waren so in der Lage, das Tellur mit vier verschiedenen Laserleistungen unter sonst identischen Bedingungen zu messen.

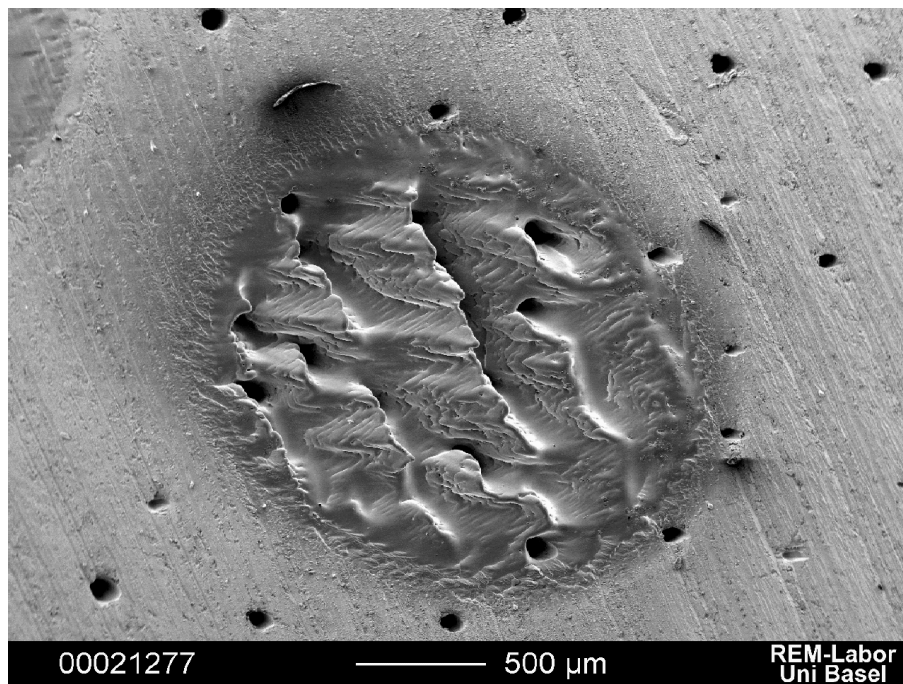


Abbildung 4.43: Laserspot auf Tellur, aufgenommen nach ca. 130000 Schmelzvorgängen. Diese Stelle wurde bei Raumtemperatur mit Laserenergiedichten zwischen 1.4 und 3.5 J/cm^2 geschmolzen.

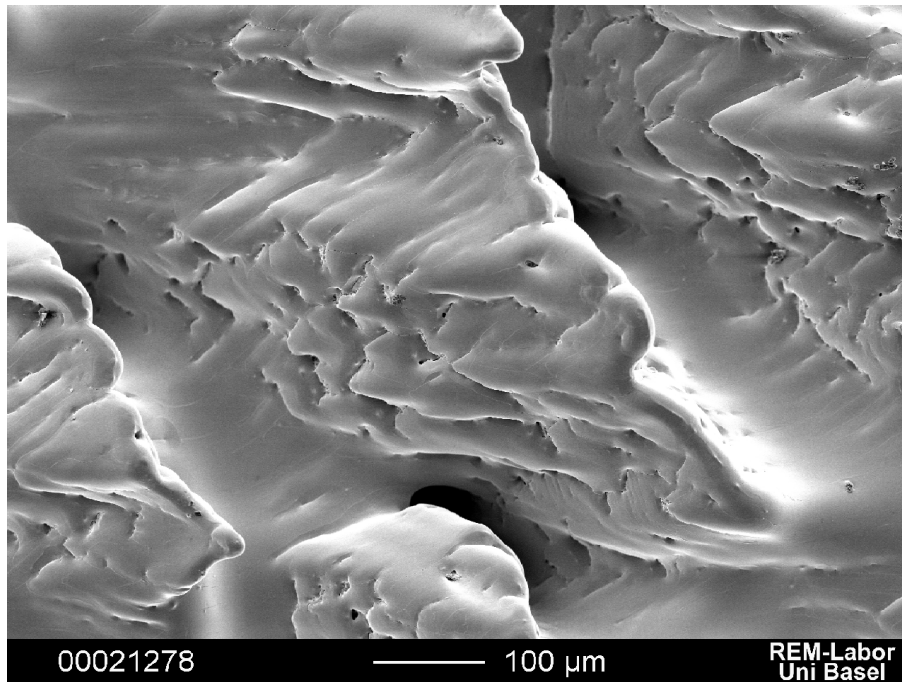


Abbildung 4.44: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 4.43.

In Abb. 4.45 ist eine Meßreihe gezeigt, die auf dem Tellur mit einer Laserenergiedichte von 2.2 J/cm^2 durchgeführt wurde. Die Länge der Zeitfenster blieb unverändert $2 \mu\text{s}$ für die ersten drei, $3 \mu\text{s}$ für das vierte, $5 \mu\text{s}$ für das fünfte, $10 \mu\text{s}$ für die Zeitfenster sechs und sieben und schließlich 2 ms für das achte Zeitfenster. Zeitfenster zwei begann 300 ns nach dem Beginn des Laserpulses. Somit war wieder Zeitfenster drei das Zeitfenster, welches der höchsten Proben temperatur entsprach. Man erkennt deutliche Unterschiede zu den bisher gezeigten Meßreihen der Übergangsmetalle. Zunächst sei darauf hingewiesen, daß Spektrum W8, welches der festen Phase entspricht, keine Fermikante zeigt. Dies liegt natürlich daran, daß Tellur in der festen Phase ein Halbleiter ist. Die Lage der eingezeichneten Referenzlinie bei 0 eV Bindungsenergie wurde durch Messung der Fermikante einer Goldprobe bestimmt und die Bindungsenergien der Tellurprobe wurden auf diesen Referenzwert bezogen. Schaut man sich nun das Spektrum an, das während des dritten Zeitfensters aufgenommen wurde, so sieht man sehr große Unterschiede zu dem erwarteten Spektrum von flüssigem Tellur. Zunächst sollte Tellur in der flüssigen Phase eine deutlich erhöhte Zustandsdichte an der Fermienergie haben und somit eine Fermikante zeigen. Doch auch im Spektrum des Zeitfensters W3 ist von einer Fermikante nichts zu sehen. Des weiteren kann man deutlich drei relativ scharfe Peaks bei -3.35 , -4.6 und -6 eV Bindungsenergie erkennen. Diese Strukturen sind noch bis in das fünfte Zeitfenster zu sehen. Auch diese Peaks werden in der flüssigen Phase nicht erwartet (vergl. [71]). Man beobachtet im

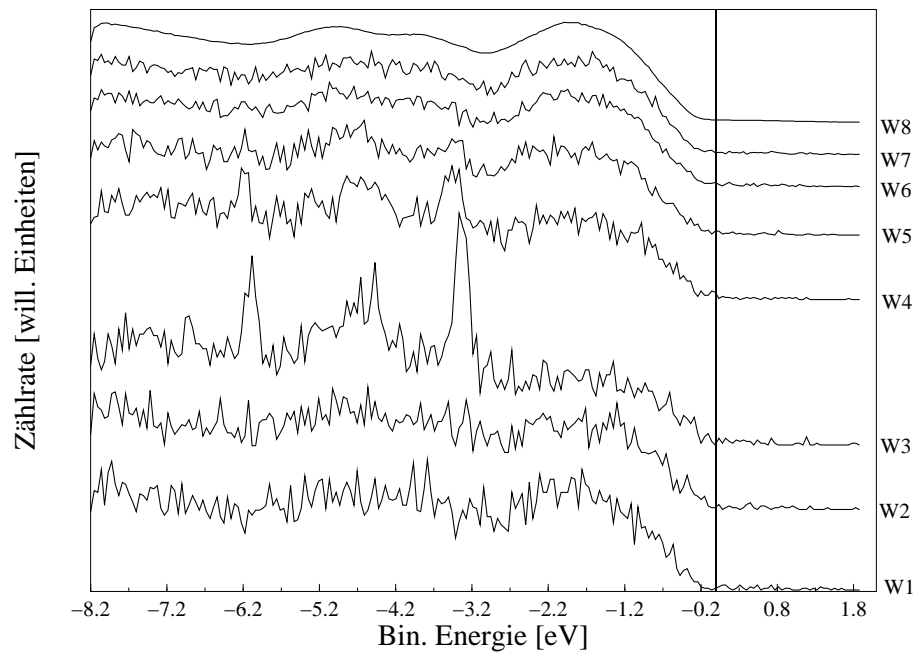


Abbildung 4.45: Spektren der acht Zeitfenster einer Meßreihe von Tellur, geheizt mit einer Laserenergiedichte von 2.2 J/cm^2 .

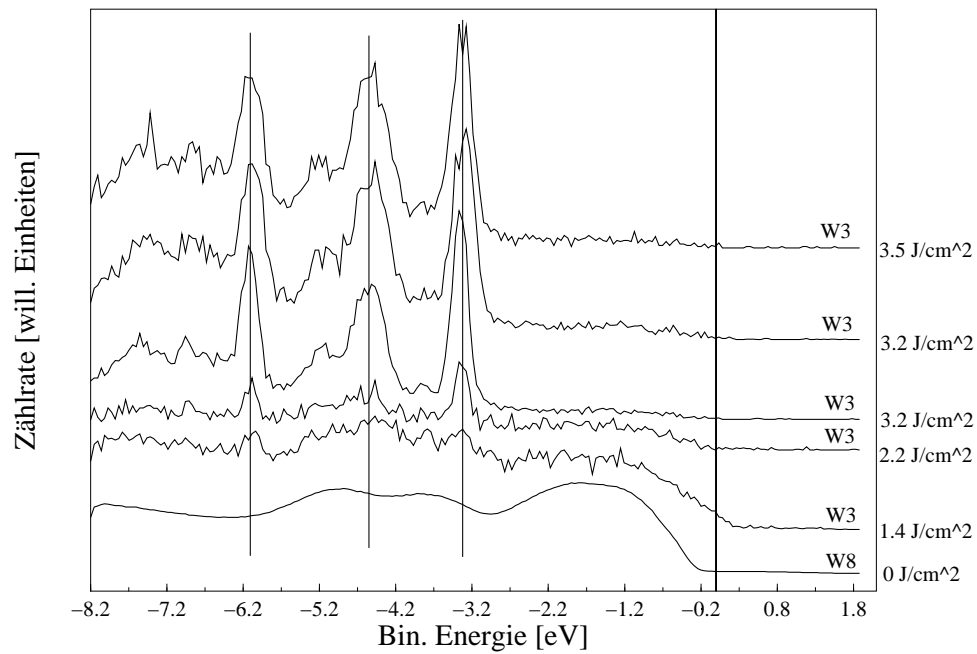


Abbildung 4.46: Spektren der jeweils heißesten Probe (W3) der verschiedenen Messungen zusammen mit einem Referenzspektrum (W8).

Gegensatz zu den bisherigen Messungen also mehr Struktur in den der höchsten Temperatur entsprechenden Zeitfenstern als in den der kühleren Probenoberflächen. Um diese Peaks besser zu verstehen, wurden nun Messungen mit verschiedenen Laserleistungen durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 4.46 zusammengefaßt. Hier wurden die Spektren der Zeitfenster W3 zusammen mit einem Referenzspektrum W8 dargestellt. Bei der Aufnahme des Referenzspektrums wurde ein Powermeter in den Strahlengang des Lasers gestellt. Somit konnte ausgeschlossen werden, daß die beobachteten Peaks durch Störungen der Messung durch den Laser verursacht wurden. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde die Messung mit einer Laserleistung von 3.2 J/cm^2 zweimal durchgeführt. Man erkennt in Abb. 4.46, daß die Spektren dieser beiden Messungen identisch sind. Außerdem kann man der Darstellung entnehmen, daß die Peaks für alle Laserleistungen bei den gleichen Bindungsenergien auftreten. Die Peaks sind auch schon bei den kleinsten verwendeten Laserleistungen zu erkennen und werden durch Erhöhung der Leistung intensiviert. Neben diesen Peaks ist im Spektrum des Zeitfensters W3, aufgenommen für die kleinste verwendete Laserleistung von 1.4 J/cm^2 , eine Erhöhung des Signals an der Fermienergie zu beobachten. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf das Vorhandensein einer metallischen flüssigen Phase. Leider konnte nur für die Messung mit der kleinsten Laserleistung Intensität an der Fermienergie gefunden werden. Eine mögliche Erklärung dieses Umstands wird im Folgenden gegeben.

Die scharfen intensiven Peaks erinnern an ein Molekülspektrum, denn in Molekülen befinden sich die Elektronen in Orbitalen fester Energie und nicht wie in einem Festkörper in "kontinuierlichen" Energiebändern. Elektronenemission aus diesen besetzten Orbitalen ergibt dann in einem Photoemissionsexperiment sehr scharfe Peaks. Es liegt somit die Vermutung nahe, daß die Spektren der höchsten Proben Temperaturen in den Abb. 4.45 und 4.46 einer Überlagerung von solchen Molekülspektren und Spektren von festem oder flüssigem Te entsprechen. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Ergebnis ist, daß durch den Laserbeschuß sehr viel Probenmaterial abgetragen wird (Ablation). Das abgetragene Material, das in Form von Clustern verschiedener Größe vorliegen sollte, bildet dann eine sehr dichte Wolke oberhalb der Probe. Je höher die Laserleistung ist, um so mehr Material wird von der Probe abgetragen werden. Damit wird das Signal, das von der Probe kommt, auch mehr geschwächt und die Spektren werden immer mehr von den Molekülen dominiert.

Um diese Interpretation der Spektren zu untermauern, wurde eine Tellurprobe mit dem TOF-Massenspektrometer untersucht. Es wurden zwei verschiedene Laserenergiedichten verwendet (1.5 J/cm^2 und 2.1 J/cm^2). Diese Energien entsprechen gerade den niedrigsten Energien, die zur Durchführung des zeitaufgelösten Experiments verwendet wurden. Anhand der Spektren aus Abb. 4.46 ist zu erkennen, daß diese Energien schon ausreichen sollten, um Te-Cluster beobachten zu können, wenn die vorgeschlagene Interpretation richtig ist. In Abb. 4.47 ist ein Massenspektrum der Tellurprobe gezeigt. Es wurde eine Laserenergiedichte

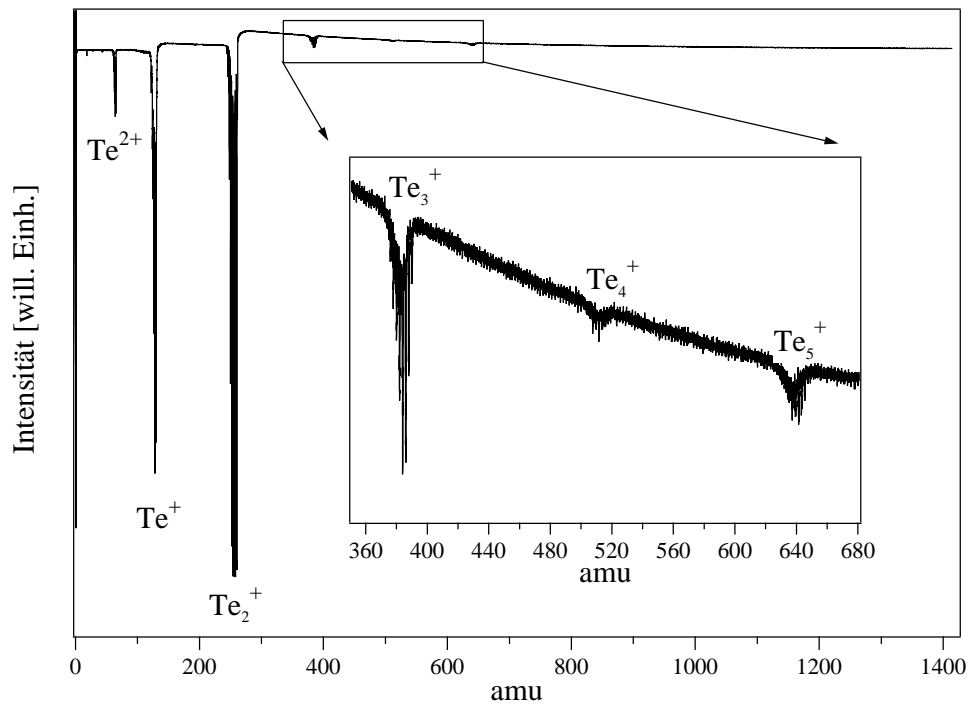


Abbildung 4.47: TOF-Massenspektrum einer Te-Probe, die mit Laserpulsen der Energiedichte 2.1 J/cm^2 bestrahlt wurde. Die Delay-Zeit für diese Messung betrug $94 \mu\text{s}$, um auch die schwereren Cluster detektieren zu können.

von 2.1 J/cm^2 zur Erzeugung der Cluster verwendet. Außerdem wurde bei einer Delay-Zeit von $94 \mu\text{s}$ gemessen, um auch die schwersten Cluster sehen zu können. Die Delay-Zeit ist die Zeitspanne vom Beginn des Laserpulses bis zum Start der TOF-Messung, also dem Start der Ionisation. In dieser Zeit müssen die abgelösten Teilchen von der Probenoberfläche in den Eintrittspalt des Massenspektrometers gelangen. Je kürzer diese Delay-Zeit ist, um so größer muß die Anfangsgeschwindigkeit der Teilchen sein, damit sie detektiert werden. Somit kann man mit der entsprechenden Wahl der Delay-Zeit eine Auswahl der bevorzugt detektierten Geschwindigkeiten und somit Massen treffen. Dies wird in Abb. 4.48 sehr schön graphisch dargestellt. Die Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Intensität zweier ausgesuchter Peaks von der Delay-Zeit. Es wurde ein Peak des Te^+ bei 128 amu und einer des Te_2^+ bei 258 amu ausgewählt. Zur Darstellung der Intensität wurde über den jeweiligen Peak integriert und dieser Wert als Maß für die Häufigkeit gegen die Delay-Zeit aufgetragen. Da die Messung aus drei Einzelmessungen zusammengesetzt ist, stimmen die Meßwerte an den Nahtstellen nicht überein. Da aber jeweils mit $10 \mu\text{s}$ Überlapp gemessen wurde, konnte sichergestellt werden, daß der Verlauf der Intensitäten richtig wiedergegeben wird. Man sieht in der Abbildung, daß zunächst bei kurzen Delay-Zeiten der Te^+ Peak etwas intensi-

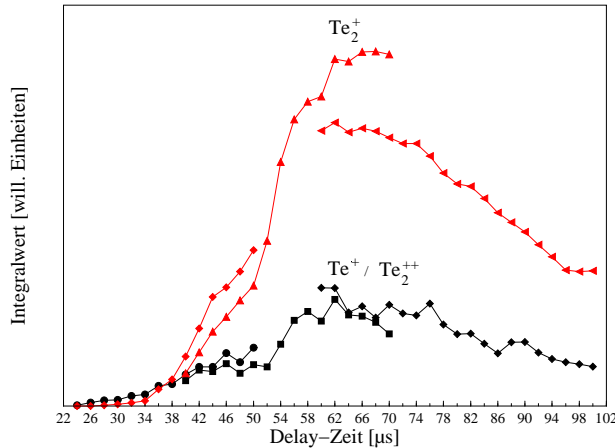


Abbildung 4.48: Abhängigkeit der Intensität zweier bestimmter Peaks unterschiedlicher Masse von der Delay-Zeit. Der Graph ist aus drei Einzelmessungen zusammengesetzt und aus diesem Grund passen die Nahtstellen nicht genau zusammen (Laserenergiedichte 1.5 J/cm^2).

ver ist als der Te_2^+ -Peak. Allerdings gibt es bei ca. $37 \mu\text{s}$ eine Überschneidung und die Intensität des Te_2^+ -Peaks nimmt stark zu. Der Anstieg des Te^+ -Peaks ab ca. $54 \mu\text{s}$ ist auf doppelt ionisierte Te_2 -Cluster zurückzuführen, die, wie man in Abb. 4.49 erkennt, das Te^+ -Signal überlagern. Der Graphik kann man außerdem entnehmen, daß die meisten Te_2 -Cluster zwischen ca. $60 - 70 \mu\text{s}$ Delay-Zeit im Spektrometer ankommen. Bei genauer Kenntnis des Abstandes der Probe zum Eintrittsspalt des Spektrometers könnte man also die Anfangsgeschwindigkeit der Cluster abschätzen und somit auf die Temperatur zurückschließen.

Aufgrund der hohen Delay-Zeit von $94 \mu\text{s}$, die zur Aufnahme des Spektrums in Abb. 4.47 gewählt wurde, können Te-Cluster bis zu einer Größe von fünf Atomen nachgewiesen werden. Deutlich zu erkennen ist aber, daß die meisten Telluratome einzeln (Te^+) bzw. als Cluster bestehend aus zwei Atomen (Te_2^+) von der Probe abdampfen. Berücksichtigt man noch, daß das Te^+ Signal durch zweifach ionisierte Te_2 -Cluster (Te_2^{++}) überlagert wird, die bei denselben Massen erscheinen, kann man schließen, daß der größte Anteil der Teilchen, der von der Probe abdampft, aus Te_2 -Clustern besteht. Besser kann man dies noch in Abb. 4.49 erkennen, deren Spektrum bei einer Delay-Zeit von $64 \mu\text{s}$ aufgezeichnet wurde. In der Abbildung oben ist der Ausschnitt des Spektrums wiedergegeben, in dem sowohl die Te^+ -Ionen wie auch die Te_2^+ -Cluster zu sehen sind (von 100 bis 290 atomaren Masseneinheiten). Hier kann man deutlich erkennen, daß das Te_2^+ Signal um ein Vielfaches intensiver ist, als das Te^+ Signal. Die rechte untere Abbildung von 4.49 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Te_2^+ -Bereichs. Es gibt acht Te-Isotope mit für das Experiment relevanten natürlichen Häufigkeiten. Zu sehen sind hier 14 Kombinationsmöglichkeiten dieser Isotope, beginnend bei 244 amu, was einem Cluster aus zwei ^{122}Te -Atomen entspricht, bis hin zu 260 amu, was einer Kombination aus zwei ^{130}Te -Atomen entspricht. In der linken unteren Abbildung ist der Bereich der einfach ionisierten Te-Atome wiedergegeben. Deutlich zu erkennen sind hier die schlechtere Statistik aufgrund der geringeren Intensität

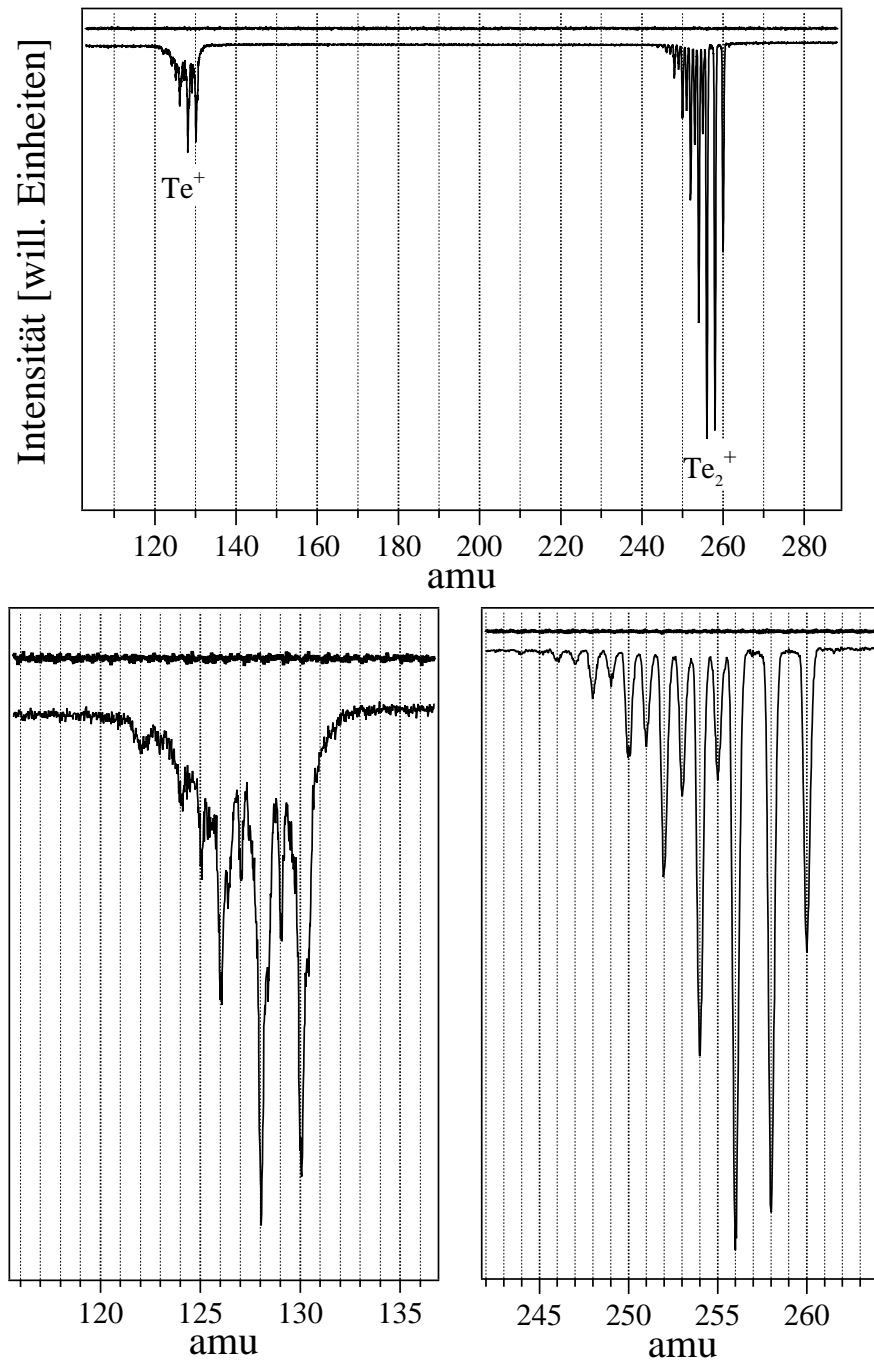


Abbildung 4.49: oben: Massenspektrum von Te zwischen 100 und 290 amu. unten: vergrößerte Darstellung der oberen Abb. in den Bereichen des Te^+ und des Te_2^+ (aufgenommen bei einer Delay-Zeit von $64 \mu\text{s}$ und einer Laserenergie-dichte von 1.5 J/cm^2). Außerdem eingezeichnet ist ein Spektrum ohne Ionisationsquelle (oberstes Spektrum in allen Abb.), das keine Peaks zeigt.

und das Auftreten von Te_2^{++} -Ionen. Das Auftreten doppelt ionisierter Te_2 -Cluster erkennt man gut, wenn man die linke untere Abbildung (von Abb. 4.49) mit Abb. 4.50 vergleicht. Zur Aufnahme des Spektrums in Abb. 4.50 wurde die Delay-Zeit so optimiert, daß fast ausschließlich Te^+ -Ionen im TOF ankommen. Man erkennt deutlich die typische Isotopenverteilung für Tellur, wobei die Häufigkeiten der einzelnen Isotope (Werte in Klammern) aus [72] entnommen wurden. Wichtig ist hier das Fehlen von Peaks bei den Massen 127 und 129 wegen der fehlenden Te-Isotope mit dieser Masse. Schaut man sich hingegen die linke untere Abbildung aus 4.49 genauer an, so erkennt man, daß hier bei den beiden Massen 127 und 129 ein nicht zu vernachlässigendes Signal auftritt. Dies kann man den doppelt ionisierten Te_2 -Clustern der Massen 254 und 258 zuschreiben. Somit kann man also schließen, daß bei den zeitaufgelösten UPS- Messungen die Te_2 -Cluster mit Abstand am häufigsten anzutreffen waren. Ein weiterer interessanter Punkt ist in Abb. 4.49 zu sehen. Über den hier diskutierten Spektren ist ein weiteres Spektrum eingezeichnet. Es wurde bei identischen Bedingungen, aber ohne Ionisationsquelle aufgenommen. Das Fehlen jeglichen Peaks bedeutet, daß die Te-Cluster ausschließlich als neutrale Teilchen von der Probe abdampfen.

Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen von

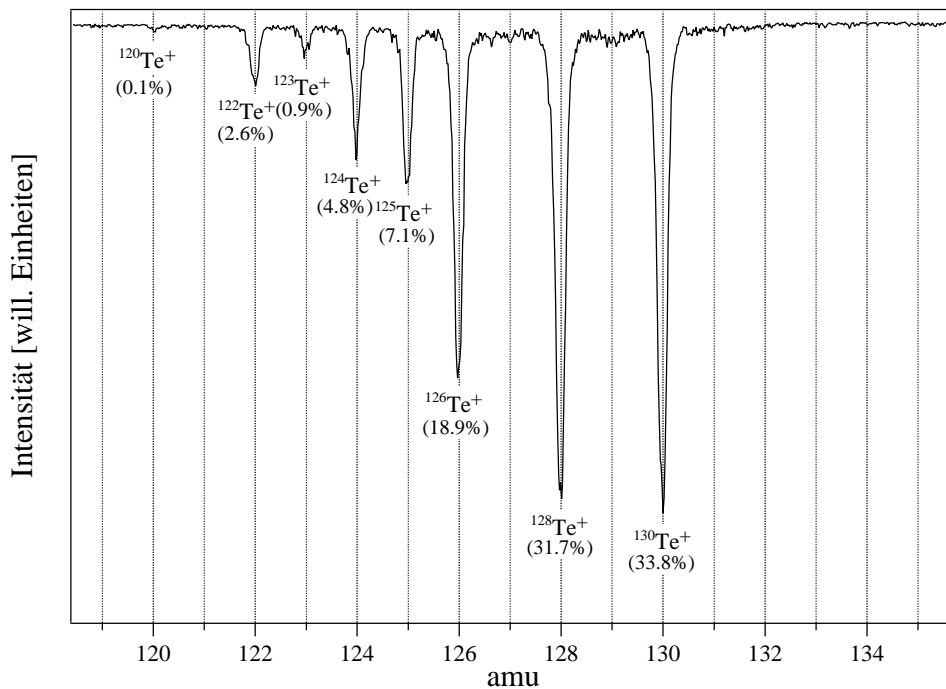


Abbildung 4.50: Diese Abb. zeigt einen Ausschnitt eines Te-Massenspektrums, aufgenommen nach einer Delay-Zeit von $20 \mu\text{s}$ und einer Laserenergiedichte von 1.5 J/cm^2 . Man erkennt deutlich die natürliche Isotopenverteilung (in Klammern Werte aus [72]).

Pruett et al. [73]. Auch in dieser Arbeit wurden Te-Cluster bis zu einer Größe von sechs Atomen gefunden. Ein Unterschied zu unseren Messungen ist allerdings die fast gleiche Intensität der Cluster mit 1, 2, 3 und 5 Atomen. Dies konnte in unserem Experiment nicht beobachtet werden. Allerdings werden in [73] die Cluster durch konventionelles Verdampfen erzeugt, was natürlich einen Unterschied in der Größenverteilung zu unserem Experiment erklären kann. Weitere Untersuchungen [74, 75] zeigen ebenfalls die Dominanz kleiner Cluster bei Tellur.

Dieses Ergebnis kann nun zur Interpretation der UPS-Spektren herangezogen werden. Das Auftreten von Te-Clustern, hauptsächlich Te_2 -Cluster, führt in den Spektren zu den beobachteten scharfen Peaks. Durch Erhöhung der Laserleistung werden mehr Cluster von der Probe abgelöst und die Peaks werden somit intensiver. Außerdem wird das Signal abgeschwächt, das von der Probenoberfläche kommt. Die Photoelektronen, die an der festen oder flüssigen Probe ausgelöst werden, können nämlich nur noch zum Teil die Wolke aus Te-Clustern durchdringen. Somit messen wir eine Überlagerung von verschiedenen Phasen des Tellurs. Da die Te-Cluster mit der Photoelektronenspektroskopie nahe der Oberfläche untersucht werden, kann man in den Spektren keine Zeitauflösung bezüglich der Clustergröße erwarten. Um die flüssige Phase des Tellurs mit besserer Statistik messen zu können, werden im Moment weitere TOF-Messungen durchgeführt, um ein besseres Bild der Energieabhängigkeit des Auftretens der Cluster zu bekommen. Im Anschluß daran werden wieder zeitaufgelöste UPS-Messungen an Te durchgeführt. Dabei muß versucht werden, die Laserleistung weiter zu vermindern, um möglichst wenig Te-Cluster oberhalb der Probenoberfläche zu bekommen.

Kapitel 5

Vergleich der gemessenen ÜM

In diesem Kapitel werden die gemessenen flüssigen Phasen der Übergangsmetalle miteinander verglichen. Dazu werden in den einzelnen Abbildungen die flüssigen und die festen Phasen des jeweiligen Elements zusammen dargestellt. So kann man das Verhalten der Elemente beim Übergang von fest nach flüssig direkt miteinander vergleichen.

Zunächst wenden wir uns den 3d-Übergangsmetallen zu. Aus dieser Gruppe wurden sechs verschiedene Metalle gemessen: Titan, Vanadium, Cobalt in dieser Arbeit und Eisen, Nickel, Kupfer in [41]. Somit stehen zum Vergleich Elemente mit niedriger Anzahl von d-Elektronen (Titan, Vanadium), mit mittlerer d-Elektronenzahl (Eisen, Cobalt) und mit hoher d-Elektronenzahl (Kupfer) zur Verfügung. Die Abbildungen 5.1 bis 5.3 zeigen die Spektren der festen und der flüssigen Phasen dieser Elemente. Die Veränderungen in den Spektren zwischen fester und flüssiger Phase sind durch Pfeile gekennzeichnet. Man sieht sehr schön den allgemeinen Trend hin zu weniger Struktur im flüssigen Zustand, wobei natürlich auch die großen Temperaturunterschiede zu einer thermischen Verbreiterung führen. Ebenfalls zu beobachten ist, daß die verschiedenen Elemente sich bezüglich der Verunreinigungen unterschiedlich verhalten. Man beachte, daß mit steigender d-Elektronenzahl die Intensität des Verunreinigungspeaks bei ca. -5 eV Bindungsenergie abnimmt. Die Elemente Eisen und Cobalt zeigen in der flüssigen Phase Spektren, die sich von denen aller anderen gemessenen Elemente unterscheiden. Der Hauptpeak bei E_F verläuft flacher und ist nicht so ausgeprägt wie bei den anderen Elementen. Dies könnte auf den beobachteten hohen Untergrund im Vergleich zu den anderen gemessenen Elementen zurückzuführen sein. Dies gilt nicht nur für die Gruppe der 3d Übergangsmetalle, wie ein Vergleich der frühen 3d, 4d und 5d Übergangsmetalle zeigt (5.11), die alle einen ähnlichen Verlauf der Spektren der flüssigen Phasen zeigen. Ein solches Verhalten wird von den Rechnungen nicht vorhergesagt, obwohl der Hauptpeak aufgrund der steigenden d-Elektronenzahl vom Eisen über das Cobalt zum Nickel tatsächlich intensiver wird (vergl. Abb. 5.4). Die berechneten Zustandsdichten der flüssigen Phasen der 3d Übergangsmetalle sehen sehr ähnlich aus (Abb. 5.4). Die steigende Anzahl der

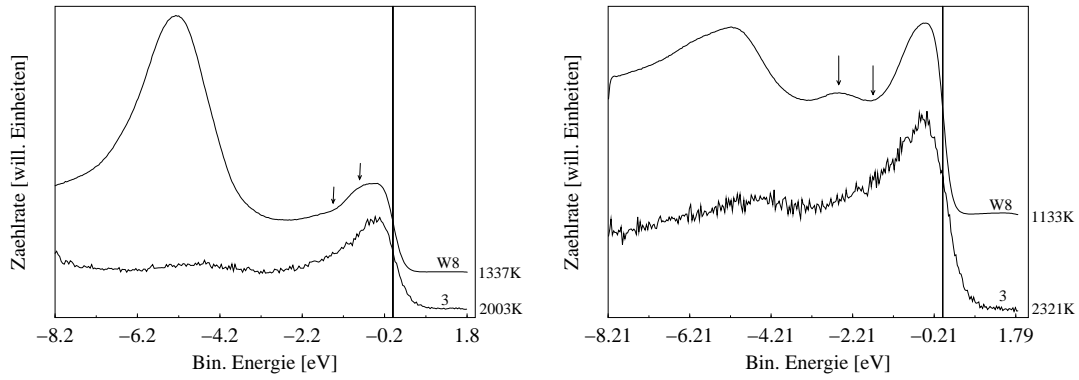


Abbildung 5.1: Titan (links) und Vanadium (rechts)

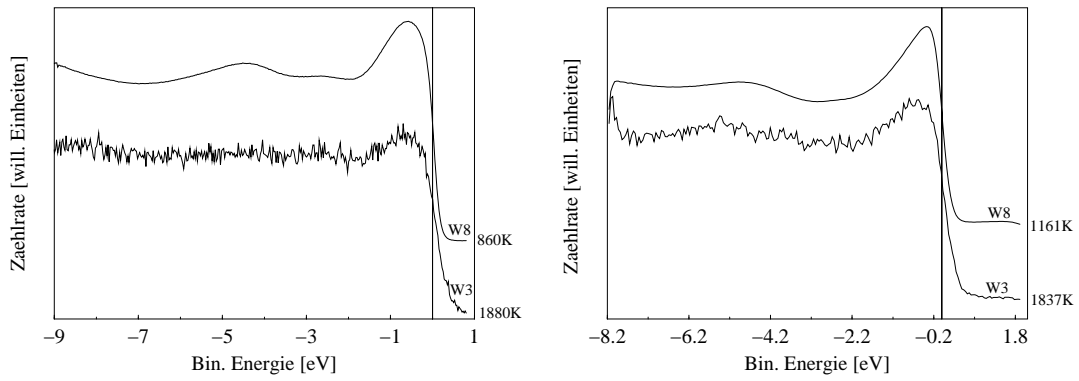


Abbildung 5.2: Eisen (links) und Cobalt (rechts)

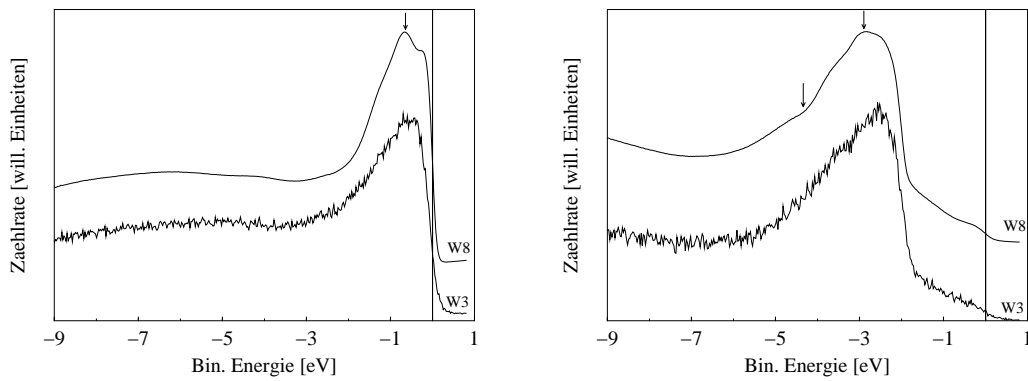


Abbildung 5.3: Nickel (links) und Kupfer (rechts)

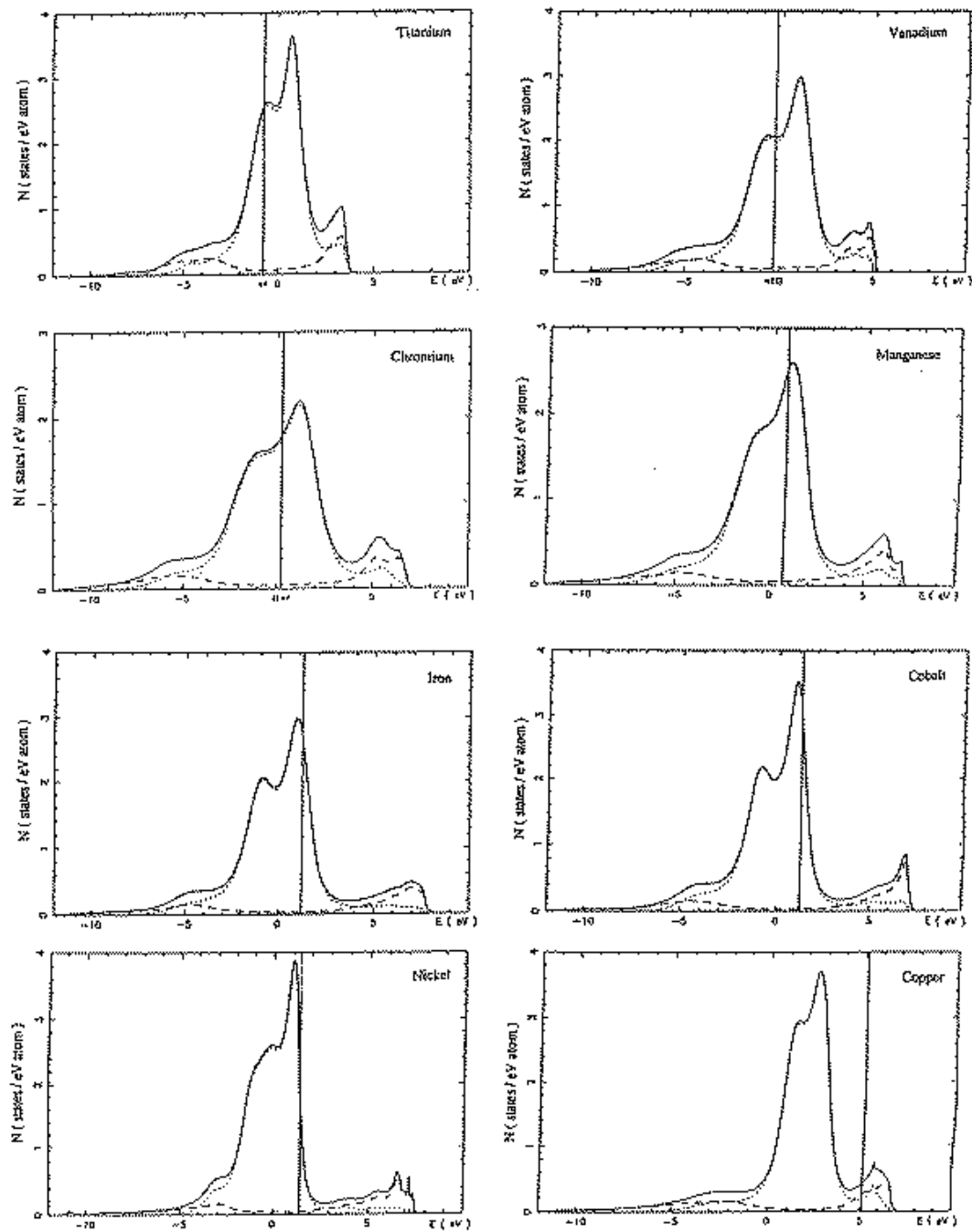


Abbildung 5.4: Berechnete Zustandsdichten der flüssigen 3d-Übergangsmetalle aus [52].

d-Elektronen drückt sich durch die veränderte Lage der Fermikante aus. Interessant wären nun natürlich die Spektren von flüssigem Chrom und Mangan, die bisher noch nicht gemessen wurden. Bis auf das Eisen stimmen somit Theorie und Experiment gut überein.

Die 4d-Übergangsmetalle zeigen ein ähnliches Verhalten beim Übergang von der festen in die flüssige Phase. Auch hier zeigen die Spektren in der flüssigen Phase einen Verlust an Struktur, angezeigt durch die Pfeile in den Abbildungen 5.5 und 5.6. Allerdings kann man, außer beim Molybdän, in der flüssigen Phase neben dem Hauptpeak noch eine Schulter sehen. Diese Schulter wird zwar in dieser Intensität von den Rechnungen nur für das Palladium vorhergesagt, dennoch sagen auch hier die Rechnungen den Trend der Spektren in der flüssigen Phase sehr gut voraus. Insbesondere die Breite der Valenzbänder wird sehr gut vorhergesagt, wie an den Strichen in den Abbildungen 5.5 und 5.6 zu sehen ist. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist im Falle der 4d-

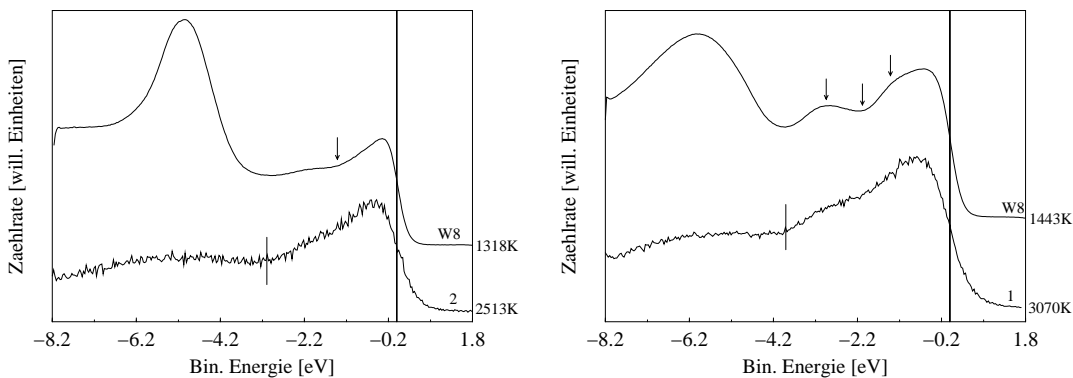


Abbildung 5.5: Zirkon (links) und Niob (rechts). Die senkrechten Striche geben die berechnete Breite des Valenzbandes der flüssigen Phase an ([59]).

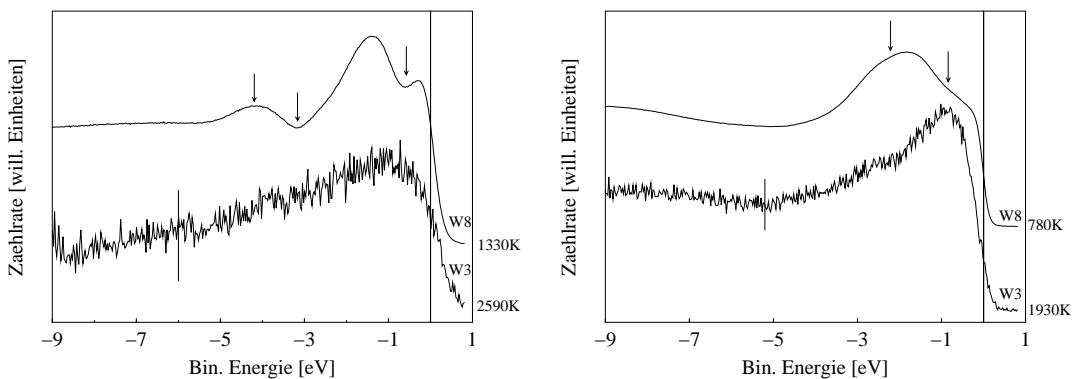


Abbildung 5.6: Molybdän (links) und Palladium (rechts). Auch hier geben die senkrechten Striche die berechnete Breite des Valenzbandes der flüssigen Phase an (vergl. 5.7).

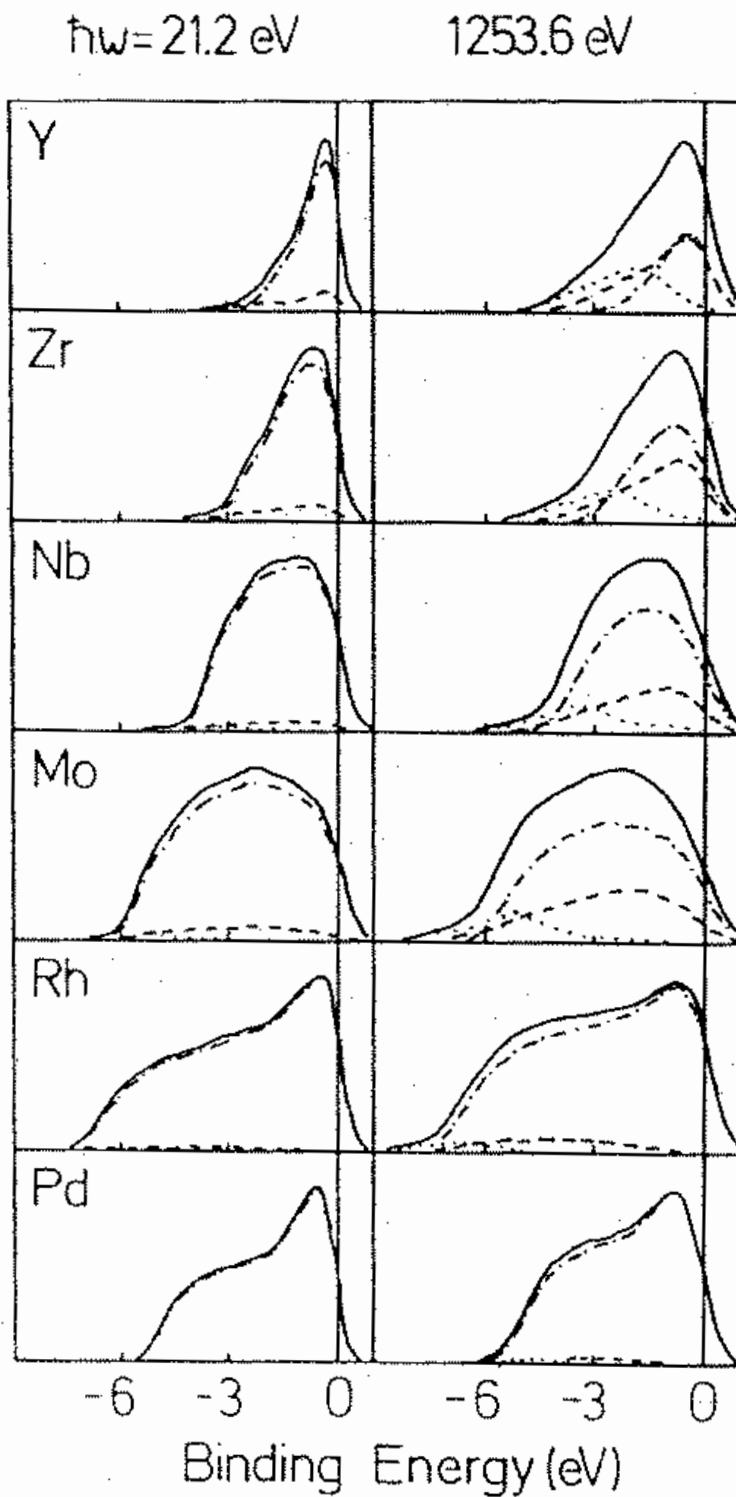


Abbildung 5.7: Berechnete Photoemissionsspektren der flüssigen Phasen einiger 4d-Übergangsmetalle aus [59]. Berechnet wurden die Spektren für 21.2 eV und 1253.6 eV Anregungsenergie.

Übergangsmetalle sehr gut. Es wird nicht nur die Breite der Valenzbänder richtig vorhergesagt, sondern auch die Form. Dies ist am offensichtlichsten für das Palladium.

Auch die 5d- Übergangsmetalle zeigen ein ähnliches Verhalten beim Schmelzen. Ebenfalls ist hier deutlich ein Verlust an Struktur zu beobachten, wie in den Abbildungen 5.8 und 5.9 zu erkennen ist. Auffällig ist ebenfalls, daß diese Elemente sehr gut zu reinigen waren. Nur beim Hafnium kann man noch Verunreinigungen erahnen (vergl. 4.42). Für die 5d-Übergangsmetalle gibt es keine theoretischen Arbeiten zur elektronischen Struktur der flüssigen Phasen. Aus diesem Grund kann man die gemessenen Spektren nur mit Zustandsdichterechnungen der fcc- Phase vergleichen, was in Kapitel 4.1 schon angedeutet wurde. Für das Hafnium sei hierzu auf Abb. 4.8 verwiesen. Für Tantal liegen keine Rechnungen der fcc-Phase vor. Da sich die Rechnungen für bcc-Tantal und bcc-Wolfram aber nur in der Lage der Fermienergie relativ zum d-Band-Maximum unterscheiden (vergl. [56] und [79]), wird zur Interpretation der Tantalspektren auf die theoretischen Arbeiten für Wolfram zurückgegriffen. Für Wolfram gibt es mehrere Arbeiten ([79–81]), wobei Abb. 5.10 aus [79] entnommen wurde. Der Vergleich der bcc-Rechnung mit Spektrum W8 zeigt die perfekte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Nach dem Einsatz des Spektrums bei E_F kann

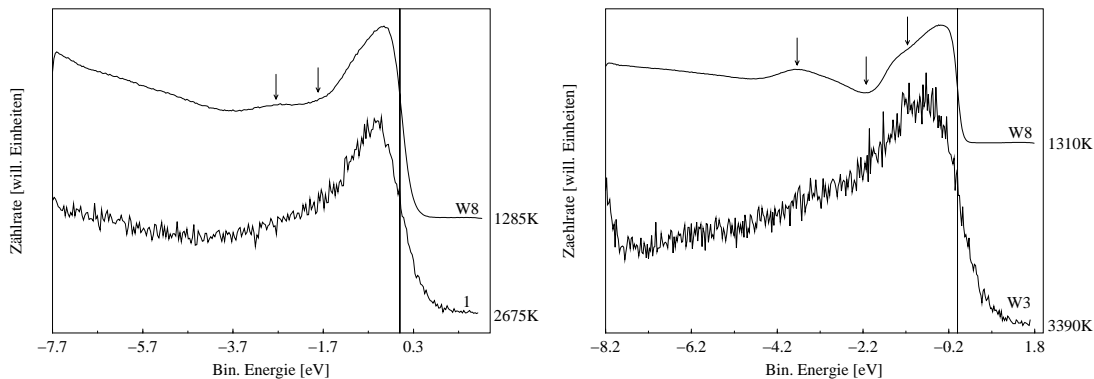


Abbildung 5.8: Hafnium (links) und Tantal (rechts).

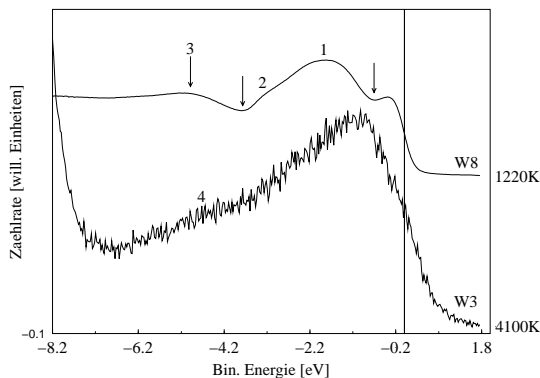


Abbildung 5.9: Spektren der festen und flüssigen Phase von Wolfram. Sehr deutlich ist hier der Verlust an Struktur zu erkennen.

man in diesem Spektrum drei Peaks erkennen (bezeichnet mit 1, 2 und 3 in 5.9). Die experimentell bestimmten Lagen dieser Peaks (1 bei -1.9 eV, 2 bei -3.2 eV und 3 bei -5.1 eV Bindungsenergie) stimmen sehr gut mit denen der Rechnung überein (1 bei -1.8 eV, 2 bei -3.3 eV und 3 bei -4.8 eV Bindungsenergie). Betrachten wir nun die Rechnung für fcc-Wolfram, so erkennen wir deutlich, daß die Fermienergie nun in einem Maximum der Zustandsdichte liegt. Außerdem kann man im weiteren Verlauf nur noch einen Peak in der Zustandsdichte sehen. Dabei handelt es sich um den Peak 3 bei -4.8 eV Bindungsenergie in der festen Phase. Ansonsten verläuft die Zustandsdichte strukturlos. Auch dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Man kann im Spektrum W3 eine Verschiebung des Maximums des Valenzbandes zur Fermienergie beobachten. Außerdem ist das Valenzband strukturlos bis auf eine Schulter bei -4.7 eV Bindungsenergie (4 in 5.9), die mit dem einzigen Peak der fcc Zustandsdichte bei -4.8 eV Bindungsenergie sehr gut zu erklären ist. Hafnium und Tantal zeigen im Prinzip dieselben Änderungen, wenn auch beim Hafnium nicht so ausgeprägt. Aufgrund der sehr ähnlichen Zustandsdichterechnungen für bcc-Tantal und Wolfram und der sehr ähnlichen Veränderungen beim Übergang in die flüssige Phase, kann zur Erklärung dieses Effekts beim Tantal ebenfalls auf Abb. 5.10 zurückgegriffen werden, wenn man berücksichtigt, daß die Fermienergie für das Tantal an einer anderen Stelle liegt. Zusammenfassend kann man sagen, daß der Übergang von der festen in die flüssige Phase durch einen Verlust an Struktur gekennzeichnet ist. Außerdem hat sich gezeigt, daß ein Vergleich der Spektren der flüssigen Phasen mit einer Zustandsdichterechnung für die fcc-Phase gute Übereinstimmungen bringt. Dies konnte vor allem anhand der Elemente gerechtfertigt werden, für die beide Phasen theoretisch berechnet wurden. Die Nützlichkeit dieses Verfahrens hat sich bei der Behandlung des Wolframs gezeigt. Für dieses 5d-Übergangsmetall ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Insgesamt kann man den allgemeinen Trend in der elektronischen Struktur der Übergangsmetalle in den Rechnungen wiederfinden. Somit kann eine zufrieden-

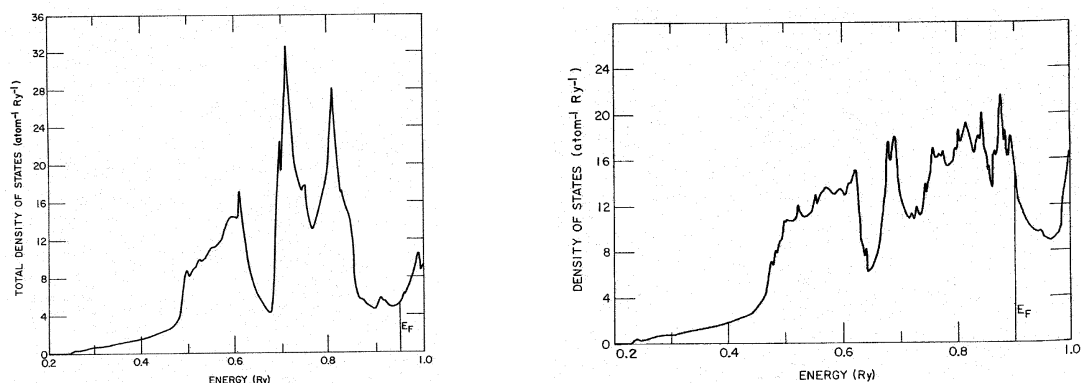


Abbildung 5.10: Berechnete Zustandsdichten für bcc- (links) und fcc-Wolfram (rechts). Die Bindungsenergie ist hier in Rydberg angegeben.

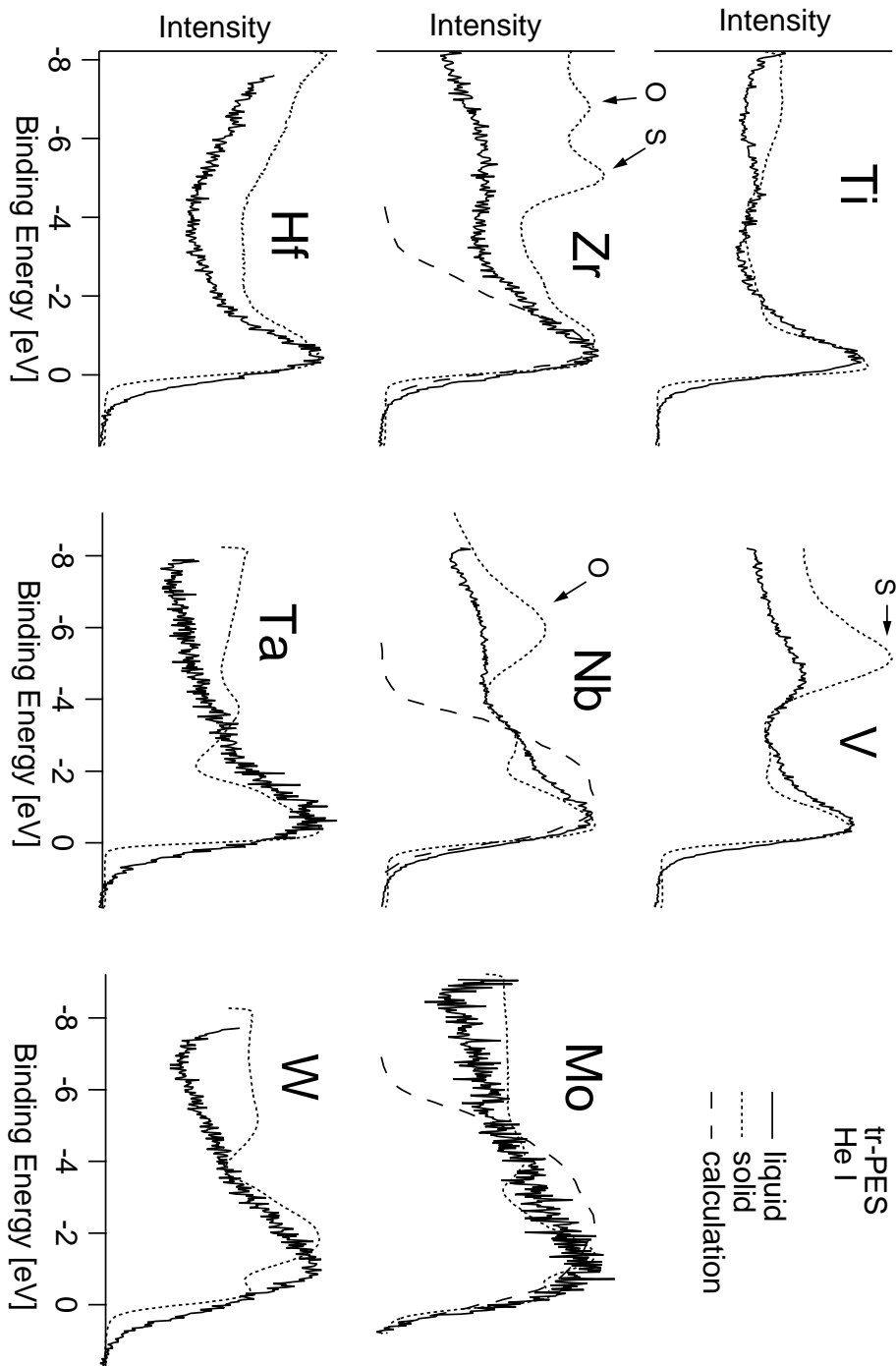


Abbildung 5.11: Spektren der festen und flüssigen Phase der gemessenen frühen Übergangsmetalle.

stellende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festgestellt werden (vergl. auch [82–84]). Um einen Überblick über die elektronische Struktur der flüssigen Übergangsmetalle zu bekommen, sind in Abb. 5.11 die 8 gemessenen frühen Übergangsmetalle Titan, Vanadium, Zirkon, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal und Wolfram zusammen dargestellt. Dabei sind neben den Spektren der flüssigen Phase auch die Spektren der festen Phase gezeigt, um die Veränderungen beim Übergang in die flüssige Phase nochmals zu verdeutlichen. Für die 4d-Übergangsmetalle sind außerdem die berechneten Spektren aus [59] eingezeichnet. Gut zu erkennen in diesem Überblick ist der allgemeine Verlust an Struktur durch das Auffüllen der Minima. Außerdem erkennt man, daß sowohl in einer Gruppe wie auch in einer Periode die Valenzbänder immer breiter werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Untersuchung der elektronischen Zustände flüssiger Systeme, insbesondere der flüssigen Übergangsmetalle, weiter vorangetrieben. Um einen experimentellen Zugang zu der elektronischen Struktur dieser Elemente in der flüssigen Phase zu bekommen, wurde das von G. Gantner und P. Oelhafen entwickelte Verfahren der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie während gepulstem Laserheizen verwendet. Dieses Verfahren ermöglicht das Aufschmelzen kleiner Bereiche der Probenoberfläche und deren Untersuchung auf einer Zeitskala von wenigen μs . Dieses Verfahren mußte aufgrund der Notwendigkeit von UHV Bedingungen in der Meßkammer und der dafür zu hohen Gleichgewichtsdampfdrücke der gemessenen Elemente gewählt werden. Die Anzahl der bisher untersuchten Übergangsmetalle konnte dadurch von 10 auf 16 erhöht werden. Durch die Wahl der zu messenden Elemente und der bereits in [41] gemessenen konnten zwei interessante Vergleiche angestellt werden.

Zum einen wurden von den zehn 3d Übergangsmetallen sechs in der flüssi-

1814 Sc $1.0 \cdot 10^{-1}$	1941 Ti $5.2 \cdot 10^{-3}$	2183 V $3.5 \cdot 10^{-2}$	2180 Cr 7.2	1519 Mn 1.7	1811 Fe $3.2 \cdot 10^{-2}$	1768 Co $9.1 \cdot 10^{-3}$	1728 Ni $4.3 \cdot 10^{-3}$	1358 Cu $5.2 \cdot 10^{-4}$	693 Zn $2.0 \cdot 10^{-1}$
1799 Y $3.0 \cdot 10^{-3}$	2128 Zr $1.8 \cdot 10^{-5}$	2750 Nb $1.3 \cdot 10^{-3}$	2896 Mo $3.3 \cdot 10^{-2}$	2430 Tc $5.9 \cdot 10^{-4}$	2607 Ru $3.4 \cdot 10^{-2}$	2237 Rh $5.7 \cdot 10^{-3}$	1828 Pd $2.0 \cdot 10^{-1}$	1235 Ag $3.5 \cdot 10^{-3}$	594 Cd $1.4 \cdot 10^{-1}$
1193 La $1.2 \cdot 10^{-9}$	2506 Hf $5.2 \cdot 10^{-4}$	3290 Ta $1.0 \cdot 10^{-2}$	3695 W $4.3 \cdot 10^{-2}$	3459 Re $3.2 \cdot 10^{-2}$	3306 Os $5.6 \cdot 10^{-1}$	2719 Ir $1.2 \cdot 10^{-2}$	2041 Pt $2.0 \cdot 10^{-4}$	1337 Au $2.8 \cdot 10^{-5}$	234 Hg $2.7 \cdot 10^{-6}$

Abbildung 6.1: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente. Zu sehen sind die 3d-, 4d- und 5d Übergangsmetalle mit ihren Schmelzpunkten in K und den zugehörigen Gleichgewichtsdampfdrücken in mbar. Die im Text erwähnten zwei Bereiche, die für einen Vergleich besonders interessant sind, sind dunkel schattiert und haben einen dickeren Rand.

gen Phase gemessen. Somit konnte der Einfluß der wachsenden d-Elektronenzahl innerhalb einer Periode auf die elektronische Struktur der flüssigen Phase untersucht werden (siehe Abb. 6.1). Da für diese Periode auch elektronische Zustandsdichten berechnet wurden, konnten die Ergebnisse mit der Theorie verglichen werden, was eine gute Übereinstimmung in der allgemeinen Form ergab. In Details jedoch gibt es Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten Zustandsdichten.

Zum anderen wurden sowohl von den 3d-, den 4d- wie den 5d Übergangsmetallen die frühen Elemente in der flüssigen Phase untersucht (siehe Abb. 6.1). Somit kann man durch einen direkten Vergleich der Spektren der flüssigen Phasen nicht nur die Veränderungen in den Spektren mit wachsender Elektronenzahl (innerhalb einer Periode), sondern auch mit wachsender Hauptquantenzahl (innerhalb einer Gruppe) untersuchen. Durch diesen direkten Vergleich, siehe Abb. 5.11, können auch Gemeinsamkeiten einer Gruppe oder einer Periode sehr gut beobachtet werden.

Ein weiterer Vorteil der verwendeten Meßmethode trat ebenfalls wieder deutlich zu Tage, nämlich die repetitive Reinigung der Probenoberfläche. Insbesondere am Beispiel des Nb, bei dem zeitaufgelöste MXPS-Spektren des O1s Rumpfniveaus gemessen werden konnten, konnte die Diffusion der Verunreinigung (hier O) an die Oberfläche direkt beobachtet werden. Leider ist die Intensität des MXPS Signals ca. einen Faktor 20 schwächer als das des UPS Signals. Deswegen mußte die Länge der heißesten Zeitfenster auf ca. 20 μs verlängert werden, um überhaupt ein Signal zu bekommen. Wegen der geringen Intensität wurden diese Messungen nur an einem Element durchgeführt.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal versucht, ein Element der Chalkogengruppe, das Tellur, in der flüssigen Phase zu untersuchen. Das Tellur durchläuft beim Schmelzen einen Halbleiter-Halbmetail-Übergang, was mit deutlichen Veränderungen in den Spektren der flüssigen Phase einhergehen sollte. Bei der Durchführung des zeitaufgelösten Experiments zeigte sich jedoch ein völlig neues Verhalten. In den Zeitfenstern, die der höchsten Temperatur der Probe entsprechen, wurden Spektren beobachtet, die sehr scharfe Peaks enthalten, welche an ein Molekülspektrum erinnern. Nur bei der Messung mit der geringsten Laserenergie konnte eine Erhöhung der Intensität an der Fermienergie gemessen werden, was ein eindeutiger Hinweis für die metallische flüssige Phase ist. Dieses Ergebnis konnte durch massenspektrometrische (TOF) Untersuchungen des Tellur erklärt werden. Es hat sich gezeigt, daß durch die Laserbestrahlung Tellur-Cluster (hauptsächlich Te_2 -Cluster) von der Probe abdampfen. Diese Cluster bilden eine Wolke oberhalb der Probe. Diese Wolke ist so dicht, daß Photoelektronen, die an der Probenoberfläche ausgelöst werden, sie nur schwer durchdringen können. Photoelektronen, die in der Wolke selbst ausgelöst werden, erreichen das Spektrometer hingegen ungehindert. Die gemessenen UPS-Spektren des zeitaufgelösten Experiments entsprechen somit einer Überlagerung von Molekülspektren und Spektren des Tellurs in der festen oder flüssigen Phase. Das Verhältnis der

beiden Anteile wird durch die verwendete Laserenergie bestimmt. Das größte Problem bei diesen Untersuchungen ist die im Vergleich zu den Übergangsmetallen kleine thermische Leitfähigkeit. Dadurch kann die durch den Laser zugeführte Wärme nur schlecht abgeleitet werden, wodurch wahrscheinlich die obersten Schichten abdampfen (siehe Anhang A). Durch weitere TOF-Messungen soll nun die Abhängigkeit des Auftretens der Te-Cluster von der Laserleistung untersucht werden. Um bessere Spektren der flüssigen Phase des Tellurs zu erhalten, wird anschließend versucht, erneut zeitaufgelöste Messungen am Tellur durchzuführen. Dabei muß versucht werden, die Laserenergiedichte möglichst klein zu wählen, um so wenig Cluster wie möglich zu erzeugen. Dabei werden die vorausgehenden TOF-Messungen wichtige Erkenntnisse für die richtige Wahl der Laserleistung liefern.

Conclusions

In this work we study the electronic density of states of liquids, especially liquid transition metals (TM). The method of choice for the determination of the electronic structure of the liquid phase is the time resolved PES during pulsed laser heating as introduced by G. Gantner and P. Oelhafen [33–35]. This method enables us to melt small parts of the sample surface that can then be measured on a μs time scale. This method had to be chosen because of the need of UHV conditions in the measuring chamber that makes a usual steady-state technique inappropriate due to the too high vapour pressures of the examined elements at the melting temperature. We measured six transition metals in the liquid state increasing the number of examined TM to 16. The samples measured for this work, added to the samples measured previously in [41], allows us to compare the liquid state of the TM in two different ways:

On the one hand six of the 3d-transition metals were measured in the liquid state. In this way the influence of the increasing number of d-electrons on the electronic structure of the liquid state in one period could be examined. Figure 6.1 shows a part of the periodic table of elements with the 3d-, 4d- and 5d-transition metals with their melting temperatures in K and the corresponding vapour pressures in mbar. Shaded in dark and with a thicker surrounding are the elements shown in this work. Because there are also density of states calculations available for these elements we were able to compare our results with the theory. This comparison showed a good agreement between theory and experiment in the general shape but in details there are still some differences (see chapter 5).

On the other hand the early elements of the 3d-, 4d- and 5d-transition metals were measured in the liquid state (Fig. 6.1). In this way we were able to see not only the changes in the electronic structure with increasing number of d-electrons (within one period) but also with increasing main quantum number (within one group). Due to this direct comparison (Fig. 5.11) all the common features in one group or in one period can be seen very clearly. It can be seen that we have a loss of structure and a broadening of the valence band within one period as well as within one group.

Furthermore another advantage of this method is the repetitive cleaning of the sample surface. With Nb we were able to measure time resolved MXPS-spectra of the O1s core line to monitor the diffusion of oxygen from the bulk to the surface.

Due to the lower intensity of the signal when measuring MXPS Nb was the only element whose contamination was monitored as an example.

In this work we also tried for the first time to measure a chalcogene, the tellurium, in the liquid state. The tellurium makes a semiconductor-semimetal-transition upon melting what should cause distinct changes in the spectra of the liquid phase. During the time resolved experiment a new behaviour was observed. In the spectra corresponding to the highest temperature of the sample sharp peaks were measured, looking like spectral features of a molecule. Only the measurement with the lowest laser power showed an increase of intensity at the fermi-edge indicating a metallic liquid phase. This result could be explained by time-of-flight measurements (TOF) of the tellurium sample. It showed that laser irradiation onto the sample causes the evaporation of Te clusters (mainly Te_2 cluster). These clusters form a dense cloud above the sample. This cloud is so dense, that photoelectrons ejected from the sample surface were no longer able to reach the spectrometer. Whereas, photoelectrons ejected by the clusters of the cloud could reach the spectrometer easily. The measured time resolved spectra correspond to a mixture of molecular spectra and spectra of tellurium in the solid or liquid phase. The relative intensity of these two components is determined by the laser energy. The different behaviour in the experiment in contrast to the transition metals is due to the low thermal conductivity of tellurium because the heat coming from the laser irradiation does not have time to propagate to the bulk and causes the first layers to evaporate. In further TOF-measurements the appearance of Te-cluster depending on the laser energy will be examined. To get better spectra of the liquid phase of tellurium the time resolved experiment will be repeated with optimized laser energy (a derived by TOF-experiments).

Anhang A

Materialparameter

Eigenschaft [Titan]	Quelle
$\rho=4.505$ [g/cm ³]	Handbook of Physical Quantities (1)
$\rho=4.52$ [g/cm ³]	Handbook of Chemistry and Physics (2)
$T_M=1946$ K	(1) [85]
$T_M=1668^\circ\text{C}$	(2)
$\Delta H_m=15.1$ [kJ/mol]	(1) [85]
$\Delta H_m=14.15$ [kJ/mol]	(2)
T [K]	Wärmeleitfähigkeit κ [W/(mK)] (1) [86–88]
150	27
200	25
300	22
400	20
600	19
800	20
1000	21
1100	22.1
1140	22.5
1156	20.6
1175	21.9
1200	23.5
1400	26.3
1600	29.3
1700	30.7
T [K]	spez. Wärme c_p [J/(kg K)] (1) [87, 89, 90]
400	554.8
600	597
1000	684
1500	687
1600	691
1700	716
1800	746
1900	779
Refl.koeff. (595nm) R=0.52	(2) [91, 92]
Absorp.koeff. $\alpha=58502263$ 1/m	(2)
$N=n+ik$, $n=2.01$, $k=2.77$	(2) [93]

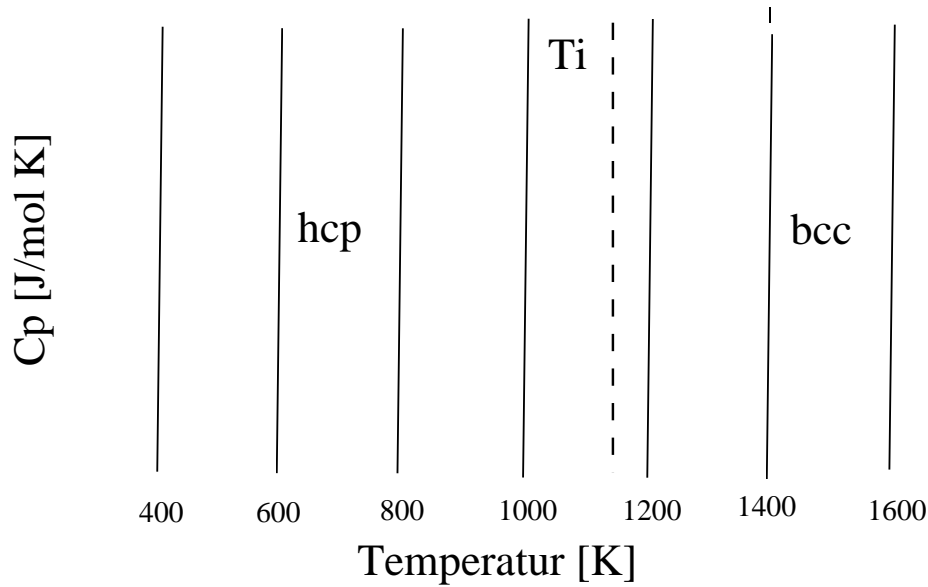


Abbildung A.1: Spezifische Wärme von Titan zwischen 400 und 1600K (gescannt aus [46]). Gut zu erkennen ist der hcp→bcc Übergang bei einer Temperatur von 1153K (gestrichelte Linie).

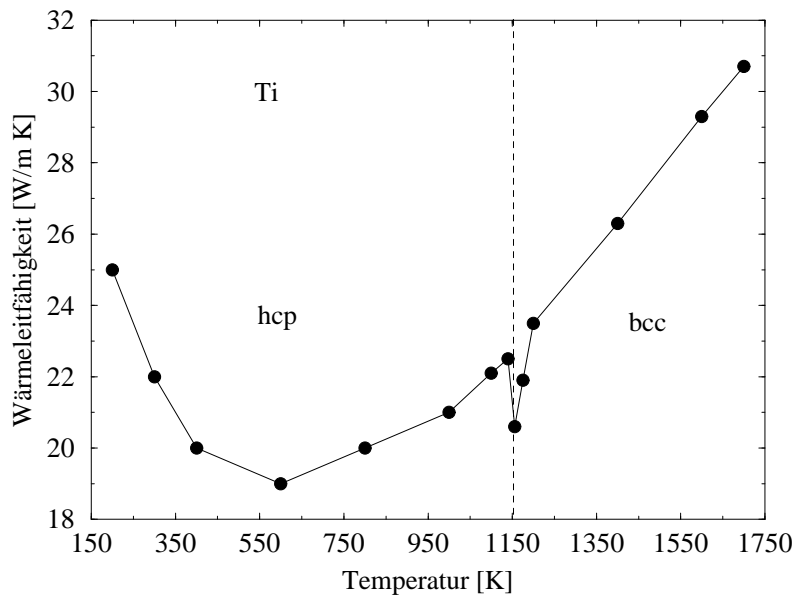


Abbildung A.2: Thermische Leitfähigkeit von Titan zwischen 200 und 1700K. Auch hier ist der fest-fest-Phasenübergang durch einen Einbruch in der Leitfähigkeit (gestrichelte Linie) deutlich zu erkennen.

Eigenschaft [Vanadium]	Quelle
$\rho_s=5.96$ [g/cm ³]	Handbook of Physical Quantities (1)
$\rho_m=5.5$ [g/cm ³]	Handbook of Chemistry and Physics (2)
$T_M=2178$ K	(1) [85]
$T_M=1910^\circ$ C	(2)
$\Delta H_m=17.6$ [kJ/mol]	(1) [85]
$\Delta H_m=21.5$ [kJ/mol]	(2)
T [K]	Wärmeleitfähigkeit κ [W/(mK)] (1) [87, 94–97]
200	31
300	30.7
400	31.3
600	33.3
800	36
1000	36
1200	42.4
1300	43.5
1400	44.5
1500	45.35
1600	45.25
1700	45
1800	44.75
T [K]	spez. Wärme c_p [J/(kg K)] (1) [46, 90, 98–103]
200	430
400	515
600	540
1000	597
1100	639
1200	655
1300	672
1400	689
1500	706
1600	722
1700	740
1800	756
1900	773
Ref. Koeff.(595nm) R=0.506	(2) [91, 104]
Absorpt. Koeff. $\alpha=58713462.7$ 1/m	(2)
N=n+ik, n=2.31, k=2.78	(2) [105]

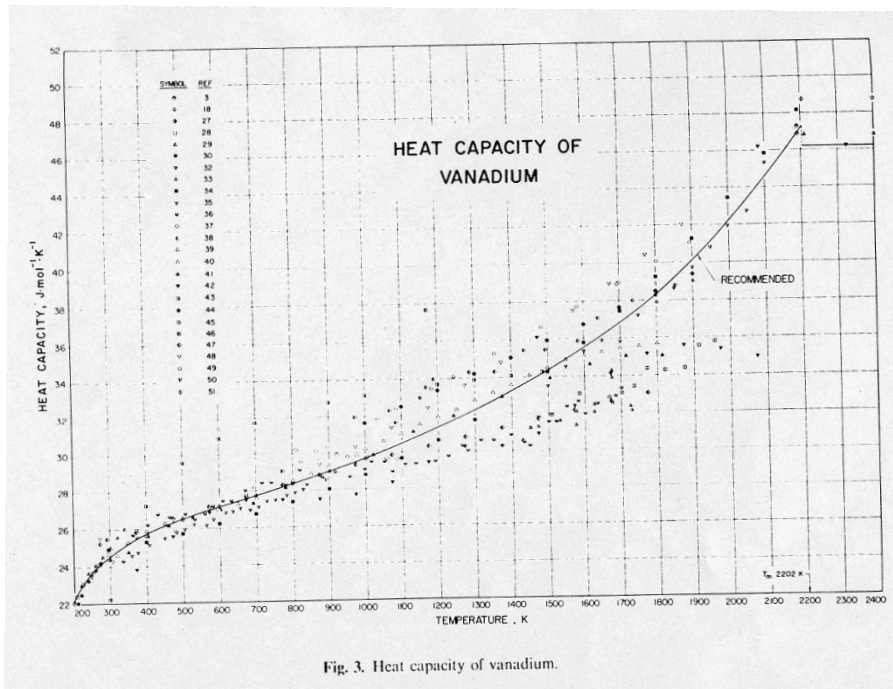


Fig. 3. Heat capacity of vanadium.

Abbildung A.3: Spezifische Wärme von Vanadium zwischen 200 und 2200K (gescannt aus [98]).

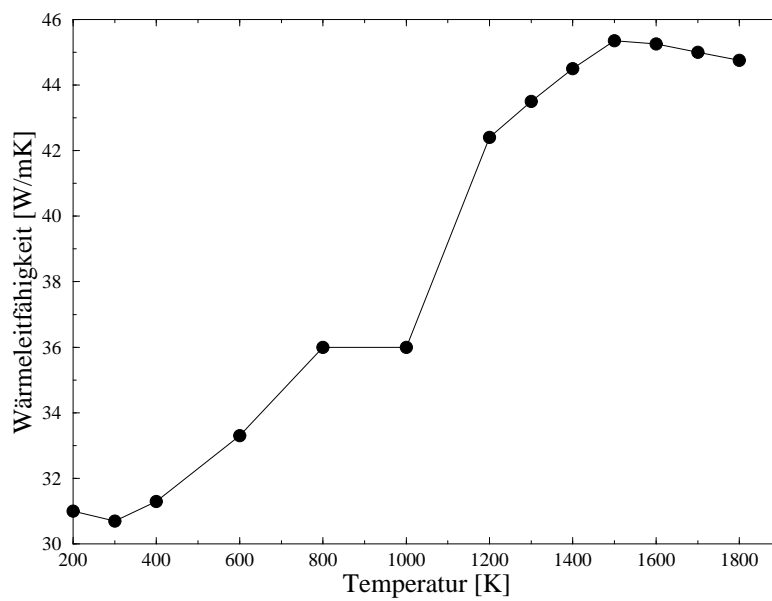


Abbildung A.4: Thermische Leitfähigkeit von Vanadium zwischen 200 und 1800K.

Eigenschaft [Cobalt]	Quelle
$\rho_s=8.89$ [g/cm ³]	[106]
$\rho_m=8.86$ [g/cm ³]	Handbook of Chemistry and Physics (2)
$T_M=1492^\circ\text{C}$	[106]
$T_M=1495^\circ\text{C}$	(2)
$\Delta H_m=16.2$ [kJ/mol]	[116]
$\Delta H_m=15.4$ [kJ/mol]	[119]
T [K]	Wärmeleitfähigkeit κ [W/(mK)] [120–124]
1060	42.46
1146	41.15
1240	40.86
1341	41.87
1379	41.29
1388	40.95
1396	40.58
1402	39.42
1410	38.51
1431	37.58
1506	35.77
1562	36.51
1612	37.50
T [K]	spez. Wärme c_p [J/(kg K)] [116–118]
300	423
500	480
700	521
900	585
1100	663
1200	718
1300	798
1340	848
1360	896
1370	933
1377	967
1390	764
1440	696
1500	679
1600	669
1700	670
Ref. Koeff.(595nm) $R=0.657$	(2)
Absorpt. Koeff. $\alpha=81734209$ 1/m	(2)
$N=n+ik$, $n=2.13$, $k=3.87$	(2)
$N=n+ik$, $n=1.86$, $k=4.02$	[125]

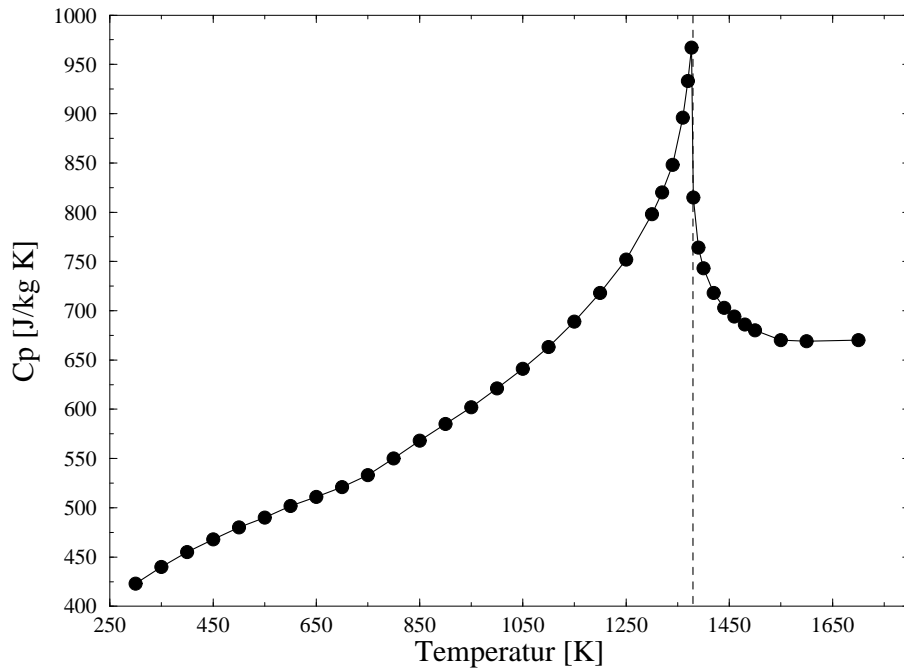


Abbildung A.5: Spezifische Wärme von Cobalt zwischen 300 und 1700K (aus [117]). Die gestrichelte Linie entspricht der Curie-Temperatur von Cobalt.

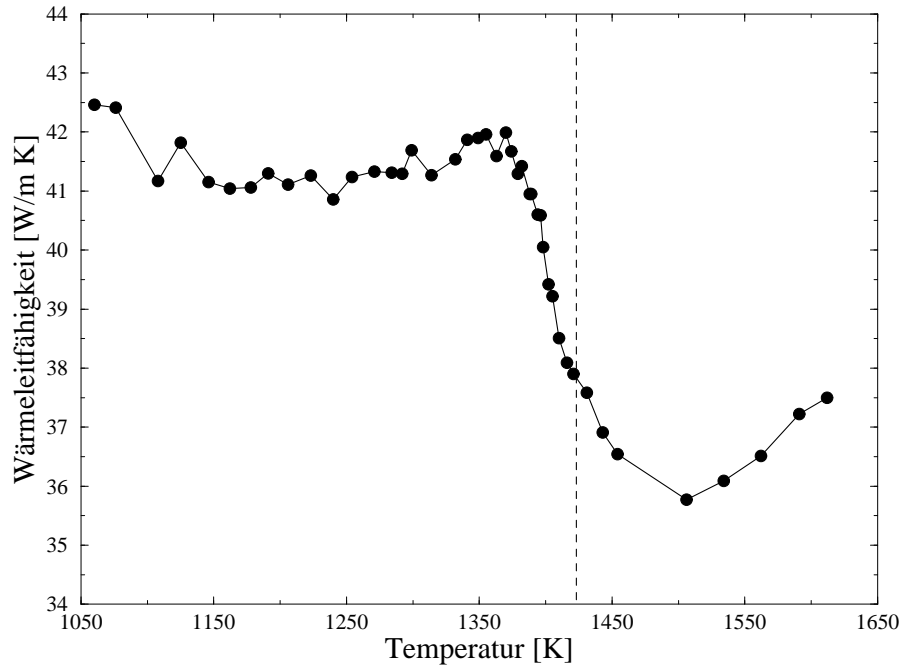


Abbildung A.6: Thermische Leitfähigkeit von Cobalt zwischen 1060 und 1612K (Werte entnommen aus [120]). Ebenfalls eingezeichnet ist die Curie-Temperatur des Cobalts (gestrichelte Linie).

Eigenschaft [Zirkon]	Quelle
$\rho_s=6.45$ [g/cm ³]	Handbook of Physical Quantities (1)
$\rho_m=5.8$ [g/cm ³]	Handbook of Chemistry and Physics (2)
$T_M=2120$ K	(1)
$T_M=1855$ °C	(2)
$\Delta H_m=14.6$ [kJ/mol]	(1)
$\Delta H_m=21$ [kJ/mol]	(2)
T [K]	Wärmeleitfähigkeit κ [W/(mK)] (1) [87, 88, 126]
200	25
300	23
400	22
600	21
800	22
1000	24
1100	27.2
1200	27.2
1300	29.6
1400	31.2
1500	32.5
1600	37.2
1700	37
1800	34.8
1900	35.6
2000	36.4
2100	37.3
T [K]	spez. Wärme c_p [J/(kg K)] (1) [87, 127, 128]
200	264
400	300
600	321
1000	362
1100	405
1200	388
1300	358
1400	358
1500	367
1600	372
1700	379
1800	386
1900	395
2000	401
2100	408
Ref. Koeff.(595nm) R=0.4	[91, 92, 129, 130]
Absorpt. Koeff. $\alpha=21119950$ 1/m	(2)
$N=n+ik$, $n=1.99$, $k=1.0$	(2) [131]

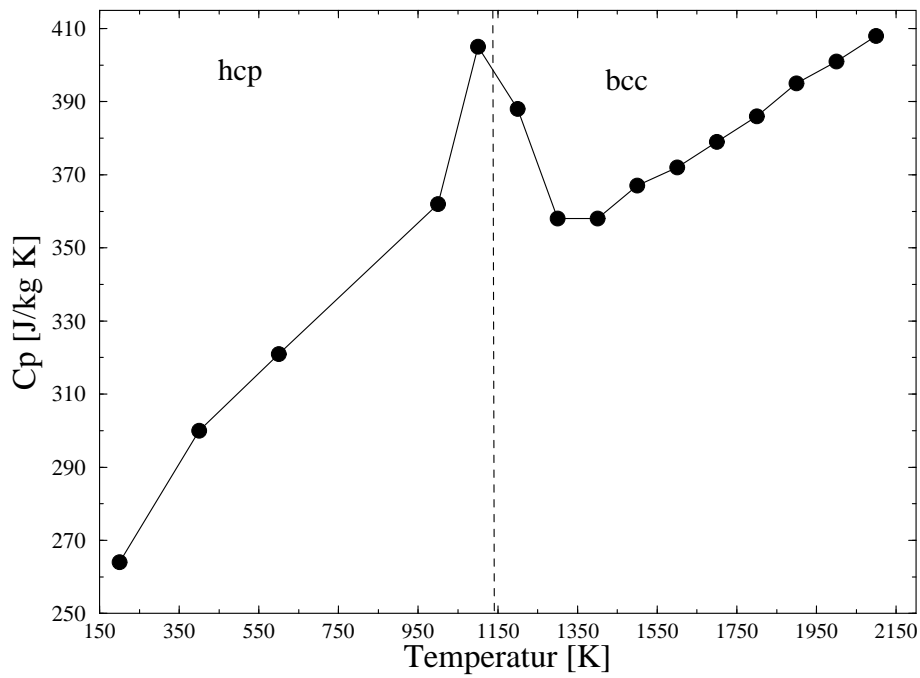


Abbildung A.7: Spezifische Wärme von Zirkon zwischen 200 und 2100K. Die Übergangstemperatur (hcp→bcc ist durch die gestrichelte Linie angedeutet.

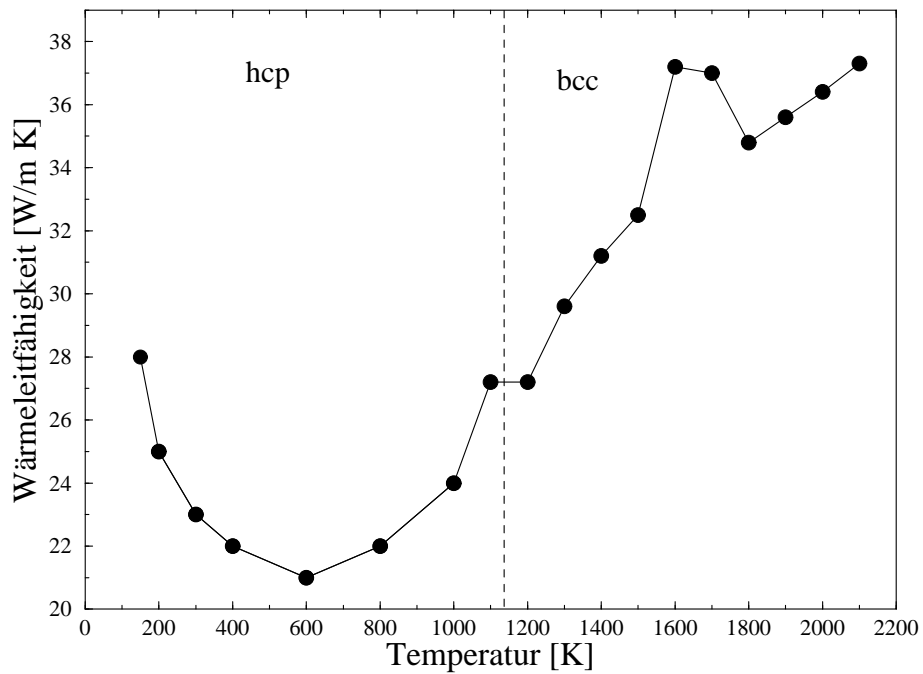


Abbildung A.8: Thermische Leitfähigkeit von Zirkon zwischen 150 und 2100K. Durch die gestrichelte Linie sind die beiden festen Phasen voneinander getrennt.

Eigenschaft [Niob]	Quelle
$\rho=8.57$ [g/cm ³]	Handbook of Physical Quantities (1)
$\rho=8.57$ [g/cm ³]	Handbook of Chemistry and Physics (2)
$T_M=2760$ K	(1)
$T_M=2477^\circ\text{C}$	(2)
$\Delta H_m=27.54$ [kJ/mol]	[85]
$\Delta H_m=30$ [kJ/mol]	(2)
T [K]	Wärmeleitfähigkeit κ [W/(mK)] (1) [87, 96]
300	54
400	55
600	58
800	61
1000	64
1100	67.9
1200	68.6
1300	69.2
1400	69.9
1500	70.6
1600	71.3
1700	71.9
1800	72.6
1900	73.3
2000	74
2100	74.7
2200	75.4
2300	76
2400	76.7
T [K]	spez. Wärme c_p [J/(kg K)] [99, 132]
300	265
400	274
600	283
800	292
1000	299
1200	307
1400	318
1600	328
1800	340
2000	357
2200	377
2400	404
2600	436
Refl.koeff. (595nm) R=0.505	(2) [56, 91, 133]
Absorp.koeff. $\alpha=60614258$ 1/m	(2)
N=n+ik, n=2.89, k=2.87	(2) [93, 105]

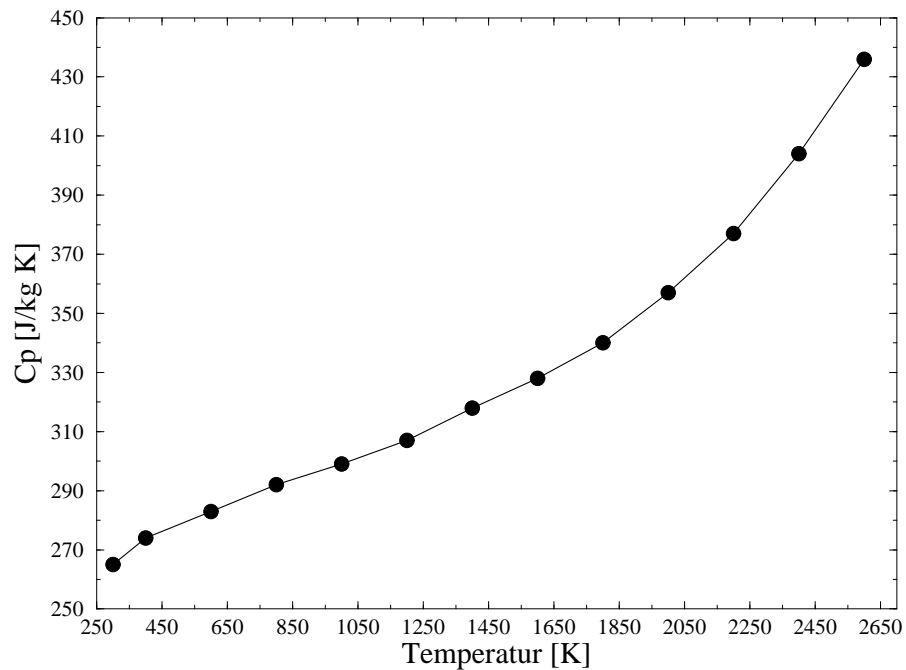


Abbildung A.9: Spezifische Wärme von Niob zwischen 300 und 2600K.

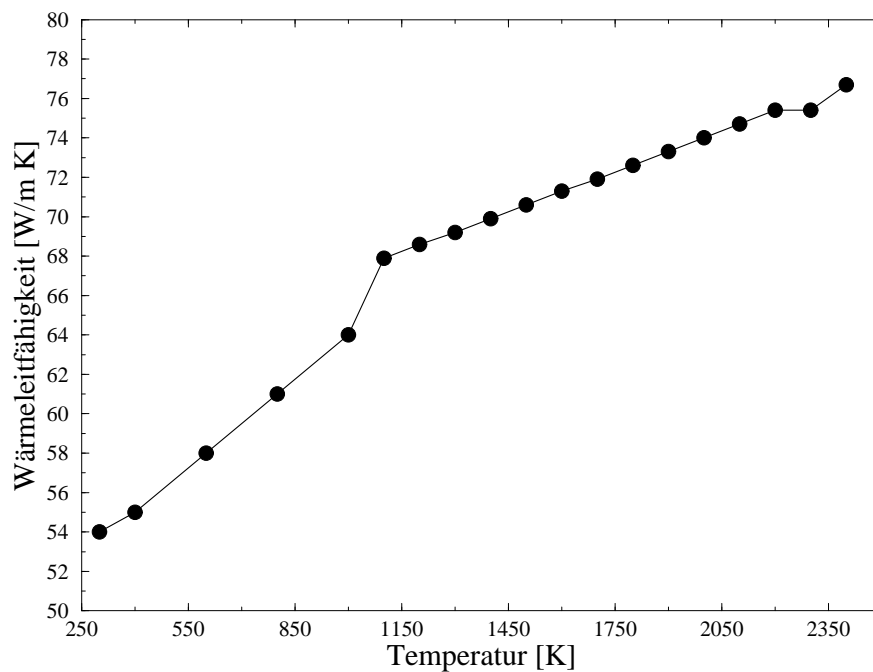


Abbildung A.10: Thermische Leitfähigkeit von Niob zwischen 300 und 2400K. Die unterschiedlichen Steigungen kommen daher, daß aus zwei verschiedenen Referenzen Werte entnommen wurden.

Eigenschaft [Hafnium]	Quelle
$\rho=13.31$ [g/cm ³]	Handbook of Physical Quantities (1)
$\rho=13.3$ [g/cm ³]	Handbook of Chemistry and Physics (2)
$T_M=2230^\circ$	(1)
$T_M=2233^\circ\text{C}$	(2)
$\Delta H_m=23.9$ [kJ/mol]	(1)
$\Delta H_m=27.2$ [kJ/mol]	(2)
T [K]	Wärmeleitfähigkeit κ [W/(mK)] (1) [87, 88]
300	23
400	22.3
600	21.3
800	20.8
1000	24
1100	25.6
1200	27
1300	28.4
1400	29.5
1500	30.6
1600	31.9
1700	33.2
1800	34.4
1900	35.6
2000	36.7
2100	27
T [K]	spez. Wärme c_p [J/(kg K)] (1) [87]
400	153
600	156
1000	189
1100	194
1200	198
1300	202
1400	206
1500	211
1600	215
1700	219
1800	223
1900	228
2000	232
2100	212
Refl.koeff. (595nm) R=0.558	(2) [91, 92]
Absorp.koeff. $\alpha=70329436$ 1/m	(2)
$N=n+ik$, $n=3.35$, $k=3.33$	(2) [105]

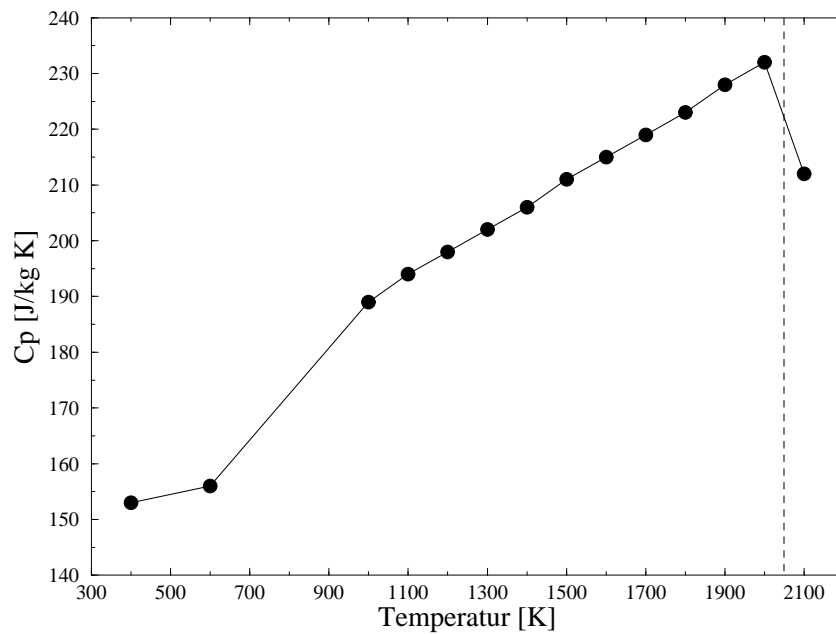


Abbildung A.11: Spezifische Wärme von Hafnium zwischen 400 und 2100K. Die gestrichelte Linie zeigt die hcp-bcc-Übergangstemperatur an.

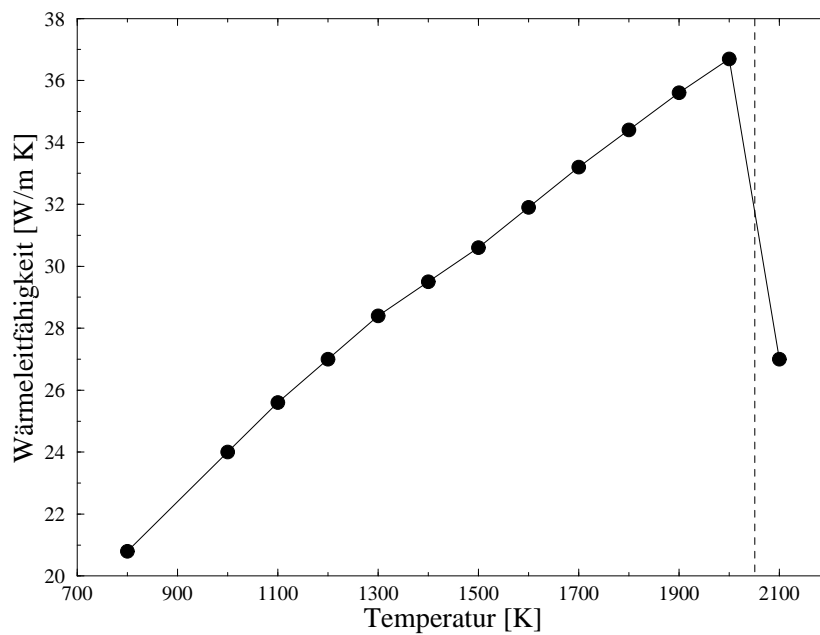


Abbildung A.12: Thermische Leitfähigkeit von Hafnium zwischen 800 und 2100K. Auch in der thermischen Leitfähigkeit kann man den fest-fest-Phasenübergang erkennen (gestrichelte Linie).

Eigenschaft [Tellur]	Quelle
$\rho=6.24 \text{ [g/cm}^3\text{]}$	Handbook of Chemistry and Physics (2) [134]
$T_M=449.51^\circ$	(2)
$T_M=449.8^\circ\text{C}$	[106]
$\Delta H_m=17.38 \text{ [kJ/mol]}$	[135]
$\Delta H_m=17.49 \text{ [kJ/mol]}$	(2)
T [K]	Wärmeleitfähigkeit $\kappa \text{ [W/(mK)]}$ [136, 137]
300	2.8
T [K]	spez. Wärme $c_p \text{ [J/(mol K)]}$ (1) [135, 138, 139]
300	25.73
Refl.koeff. (595nm) $R=0.623$	(2) [76]
Absorp.koeff. $\alpha=85324600 \text{ 1/m}$	(2)
$N=n+ik, n=5.15, k=4.04$	(2)

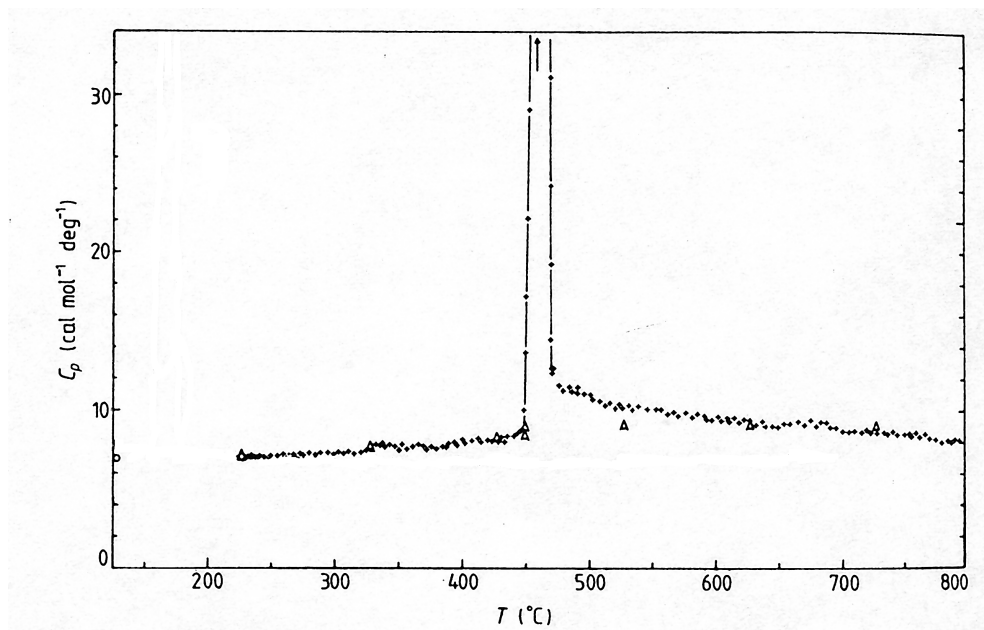


Abbildung A.13: Spezifische Wärme von Tellur zwischen 200 und 800°C (gescannt aus [140]).

Literaturverzeichnis

- [1] D. Molina, E. Lomba, G. Kahl, *Phys. Rev. B* **60**, 6372 (1999)
- [2] E. Lomba, D. Molina, M. Alvarez, *Phys. Rev. B* **61**, 9314 (2000)
- [3] S.Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 2nd edition (1995)
- [4] M. Cardona, L. Ley, *Photoemission in Solids I*, Springer-Verlag, Berlin (1978)
- [5] M. Cardona, L. Ley, *Photoemission in Solids II*, Springer-Verlag, Berlin (1979)
- [6] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, John Wiley & Sons (1983)
- [7] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, 2nd edition (1985)
- [8] H. Hertz, *Wied. Ann.* **31**, 983 (1887)
- [9] W. Hallwachs, *Wied. Ann.* **33**, 301 (1888)
- [10] W. Hallwachs, *Wied. Ann.* **37**, 666 (1889)
- [11] J. J. Thompson, *Phil. Mag.* **44**, 293 (1897)
- [12] P. Lenard, *Wien. Ber.* **108**, 649 (1899)
- [13] P. Lenard, *Ann. d Physik* **2**, 359 (1900)
- [14] P. Lenard, *Ann. d Physik* **8**, 149 (1902)
- [15] A. Einstein, *Ann. d. Physik* **17**, 132 (1905)
- [16] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik* Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig (1982)
- [17] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*, Springer-Verlag, Berlin (1978)

- [18] H. Haken, *Quantum Field Theory of Solids* North-Holland Pub. Comp. (1976)
- [19] C. N. Berglund, W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **136A**, 1030 (1964)
- [20] R. Courths, S. Hübner, *Physics Reports* **112**, 53 (1984)
- [21] G. D. Mahan, *Phys. Rev B* **2**, 4334 (1970)
- [22] B. Feuerbacher, R. F. Willis, *J. Phys. C* **9**, 169 (1976)
- [23] I. Adawi, *Phys. Rev.* **134A**, 788 (1964)
- [24] W. I. Schaich, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev B* **3**, 2452 (1971)
- [25] C. Caroli, D. Lederer-Rozenblatt, B. Roulet, D. Saint-James, *Phys. Rev B* **8**, 4552 (1973)
- [26] P. J. Feibelman, D. E. Eastman, *Phys. Rev B* **10**, 4932 (1974)
- [27] D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1108 (1971)
- [28] R. Y. Koyama, W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **4**, 4318 (1971)
- [29] W. Espe *Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1960)
- [30] M. von Allmen, A. Blatter, *Laser Beam Interactions with Materials* Springer-Verlag, Berlin (1995)
- [31] G. Indlekofer, P. Oelhafen, H.-J. Güntherodt, C. F. Hague, J. M. Mariot, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **157**, 575 (1988)
- [32] G. Indlekofer, *Dissertation*, Universität Basel (1987)
- [33] G. Gantner, *Dissertation*, Universität Basel (1995)
- [34] G. Gantner, P. Oelhafen, H.-G. Boyen, K. Rink *Helv. Phys. Acta.* **66**, 57 (1993)
- [35] G. Gantner, P. Oelhafen, H.-G. Boyen, K. Rink, *J. Vac. Sci. Tech. A* **14**, 2475 (1996)
- [36] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing, A. Cavalleri, D. von der Linde, *Phys. Rev. B* **58**, R11 805 (1998)
- [37] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, J. Bokor, *Phys. Rev. B* **46**, 13592 (1992)

- [38] S. Pawlik, M. Bauer, M. Aeschlimann, *Surf. Sci.* **377-379**, 206 (1997)
- [39] M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik, W. Weber, R. Burgermeister, D. Oberli, H. C. Siegmann, *Phys. Rev. Lett* **79**, 5158 (1997)
- [40] C. Ellenberger, *Anleitung zu GuiFit*, Basel (1999)
- [41] H. Stupp, *Dissertation*, Universität Basel (1998)
- [42] M. A. Van Hove, S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag (1979)
- [43] **Alfa Aesar** Johnson Matthey GmbH
- [44] Goodfellow
- [45] I. Bakonyi, H. Ebert, A. I. Liechtenstein, *Phys. Rev. B* **48**, 7841 (1993)
- [46] W. Bendick, W. Pepperhoff, *J. of Physics F* **12**, 1085 (1982)
- [47] C. Stassis, D. Arch, B. N: Harmon, N. Wakabayashi, *Phys. Rev. B* **19**, 181 (1979)
- [48] D. E. Eastman, *Sol. St. Com.* **7**, 1697 (1969)
- [49] O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **12**, 2988 (1975)
- [50] Zhi-Wei Lu, D. Singh, H. Krakauer, *Phys. Rev B* **36**, 7335 (1987)
- [51] Y. K. Vohra, S. K. Sikka, R. Chidambaram, *J. of Phys. F* **9**, 1771 (1979)
- [52] L. Do Phuong, A. Pasturel D. Nguyen Manh, *J. of Phys.: Cond. Mat.* **5**, 1901 (1993)
- [53] V. L. Moruzzi, *Dissertation*, Tech. Universität Wien (1985)
- [54] P. Pervan, T. Valla, M. Milun, *Sol. St. Com.* **99**, 393 (1996)
- [55] L. L. Boyer, D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **15**, 3685 (1977)
- [56] J. F. Alward, C. Y. Fong, C. G. Sridhar, *Phys. Rev B* **18**, 5438 (1978)
- [57] D. A. Papaconstantopoulos, J. R. Anderson, J. W. McCaffrey, *Phys. Rev. B* **5**, 1214 (1972)
- [58] A. P. Dementjev, O. P. Ivanova, *Vacuum* **45**, 901 (1994)
- [59] W. Jank, Ch. Hausleitner, J. Hafner, *J. Phys. Con. Mat.* **3**, 4477 (1991)

- [60] R. A. Ballinger, C. A. W. Marshall, *J. Phys. F: Met. Phys.* **3**, 735 (1973)
- [61] S. N. Khanna F. Cyrot-Lackmann, M. C. Desjonquères, *J. Phys. F: Met. Phys* **9**, 79 (1979)
- [62] A. L. Hines, H. A. Walls, K. R. Jethani, *Met. Trans A* **16A**, 267 (1985)
- [63] L. A. Zhukova, S. I. Popel, *Russian Metallurgy* **1**, 48 (1987)
- [64] Y. I. Maslennikov, S. I. Popel, *Russian Metallurgy* **2**, 53 (1983)
- [65] Y. Waseda, K. Suzuki, S. Tamaki, S. Takeuchi, *Phys. Stat. Sol.* **39**, 181 (1970)
- [66] S. Wei, H. Oyanagi, W. Liu, T. Hu, S. Yin, G. Bian *J. of Non-Crystall. Sol.* **275**, 160 (2000)
- [67] H. W. Myron, A. J. Freeman, S. C. Moss, *Sol. St. Com.* **17**, 1467 (1975)
- [68] J. F. Cooke, H. L. Davis, M. Mostoller, *Phys. Rev B* **11**, 706 (1975)
- [69] J. R. Anderson, D. A. Papaconstantopoulos, J. W. McCaffrey, J. E. Schirber, *Phys. Rev B* **7**, 5115 (1973)
- [70] A. R. Jani, N. E. Brener, J. Callaway, *Phys. Rev B* **38**, 9425 (1988)
- [71] C. Bichara, J. Y. Raty, J. P. Gaspard, *J. of Non-Crystall. Sol.* **205-207**, 361 (1996)
- [72] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC PRESS, Boca Raton 78nd edition (1998)
- [73] J. G. Pruett, H. Windischmann, M. L. Nicholas, P. S. Lampard, *J. Appl. Phys.* **64**, 2271 (1988)
- [74] J. Becker, K. Rademann, F. Hensel, *Z. Phys. D* **19**, 233 (1991)
- [75] K. H. Grupe, K. Hellwig, L. Kolditz, *Z. Phys. Chemie* **255**, 1015 (1974)
- [76] Th. Starkloff, J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **19**, 1077 (1979)
- [77] J. D. Joannopoulos, M. Schlüter, M. L. Cohen, *Phys. Rev B* **11**, 2186 (1975)
- [78] A. Vaidyanathan, S. S. Mitra, Y. F. Tsay, *Phys. Rev B* **21**, 2475 (1980)
- [79] H. J. F. Jansen, A. J. Freeman, *Phys. Rev B* **30**, 561 (1984)
- [80] J. W. Davenport, M. Weinert, R. E. Watson, *Phys. Rev B* **32**, 4876 (1985)
- [81] G. Grimvall, M. Thiessen, *Phys. Rev B* **36**, 7816 (1987)

- [82] R. Wahrenberg, H. Stupp, H.-G. Boyen, P. Oelhafen, *Europhys. Let* **49**, 782 (2000)
- [83] P. Oelhafen, R. Wahrenberg, H. Stupp, *J. Phys.: Cond. Mat.* **12**, A9 (2000)
- [84] R. Wahrenberg, H. Stupp, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *J. El. Spec. and Rel. Phenom.* **114-116**, 1083 (2001)
- [85] V. Ya Chekhovskoi, S. A. Kats, *High Temp.-High Press.* **13**, 611 (1981)
- [86] A. V. Arutyunov, S. N. Banchila, L. P. Filippov, *High Temperature* **9**, 487 (1971)
- [87] L. P. Filippow, *Int. J. Heat Mass Transfer* **16**, 865 (1973)
- [88] V. Y. Zinov'Yev, V. F. Polev, S. A. Il'Inykh, G. P. Zinov'Yeva, S. G. Tuluts *Phys. Met. Metall* **60**, 41 (1985)
- [89] A. Cezairliyan, A. Miiller, *High Temp. High Press.* **9**, 319 (1977)
- [90] M. Hoch, *High Temp. High Press.* **15**, 165 (1983)
- [91] R. Blickensderfer, D. K. Deardorff, R. L. Lincoln, *J. of Less-Common Met.* **51**, 13 (1977)
- [92] D. W. Lynch, C. G. Olson, J. H. Weaver, *Phys. Rev B* **11**, 3617 (1975)
- [93] S. Krishnan et al., *High Temp. Sci.* **30**, 137 (1991)
- [94] V. E. Peletskii, V. P. Druzhinin, Ya. G. Sobol', *High Temp. High Press.* **3**, 153 (1971)
- [95] V. E. Peletskii et al., *High Temp.* **15**, 1028 (1977)
- [96] V. E. Zinov'ev, V. F. Polev, S. G. Taluts, V. Gel'd, *Sov. Phys. Sol. St.* **28**, 1639 (1987)
- [97] L. K. Voronin, A. N. Merkul'ev, B. E. Neimark, *High Temp.* **8**, 737 (1970)
- [98] P. D. Desai *Int. J. of Thermophysics* **7**, 213 (1986)
- [99] B. Ya. Berezin, V. Ya. Chekhovskoi, *High Temp.* **15**, 651 (1977)
- [100] V. Ya. Chekhovskoi, R. G. Kalinkina, *High Temp.* **11**, 796 (1973)
- [101] B. Ya. Berezin, V. Ya. Chekhovskoi, A. E. Sheindlin, *High Temp. Sci.* **4**, 478 (1972)
- [102] Y. Takahashi, J. I. Nakamura, J. F. Smith, *J. Chem. Thermodynamics* **14**, 977 (1982)

- [103] A. Cezairliyan, F. Righini, J. L. McClure, *J. of Research of the Nat. Bureau of Standards-A* **78A**, 143 (1974)
- [104] J. H. Weaver, D. W. Lynch, C. G. Olson, *Phys. Rev B* **10**, 501 (1974)
- [105] G. P. Hansen, S. Krishnan, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Appl. Optics* **28**, 1885 (1989)
- [106] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin (1976)
- [107] D. Caprion, H. R. Schober, *Phys. Rev B* **62**, 3709 (2000)
- [108] J. Y. Raty, A. Saül, J. P. Gaspard, C. Bichara, *Phys. Rev B* **60**, 2441 (1999)
- [109] S. Munejiri, F. Shimojo, K. Hoshino, *J. Phys.: Cond. Mat.* **12**, 7999 (2000)
- [110] G. Tourand, *Phys. Lett.* **54A**, 209 (1975)
- [111] S. Takeda, M. Inui, S. Tamaki, K. Maryama, Y. Waseda, *J. of Non Cryst. Sol.* **156-158**, 683 (1993)
- [112] M. Misawa, *J. Phys.: Cond. Mat.* **4**, 9491 (1992)
- [113] J. Hafner, *J. Phys.: Cond. Mat.* **2**, 1271 (1990)
- [114] S. De Panfilis, A. Filipponi, *Europhys. Lett.* **37**, 397 (1997)
- [115] V. Y. Prokhorenko, B. I. Sokolovskii, V. A. Alekseev, A. S. Basin, S. V. Stankus, V. M. Sklyarchuk *Phys. Stat. Sol. B* **113**, 453 (1982)
- [116] O. Vollmer, R. Kohlhaas, M. Braun, *Z. Naturforschg.* **21a**, 181 (1966)
- [117] M. Braun, R. Kohlhaas, *Z. Naturforschg.* **19a**, 663 (1964)
- [118] A. S. Normanton, *Metal Science* **9**, 455 (1975)
- [119] J. A. Treverton, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **75**, 3737 (1971)
- [120] V. E. Peletskii, E. B. Zaretskii, *High Temp. High Press.* **13**, 661 (1981)
- [121] R. C. Tyagi, R. S. Mathur, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **3**, 1811 (1970)
- [122] V. E. Zinov'yev, R. P. Krentsis, L. N. Petrova, P. V. Gel'd, *Phys. of Met. and Metall.* **26**, 60 (1968)
- [123] S. C. Jain, V. Narayan, T. C. Goel, *Brit. J. Appl. Phys.* **2**, 101 (1969)
- [124] M. S. R. Chari, R. G. Sharma, *Phys. Stat. Sol. a* **116**, 377 (1989)

- [125] G. A. Bolotin, M. M. Noskov, I. I. Sasovskaya, *Phys. Met. Metall.* **35**, 699 (1973)
- [126] M. Murabayashi, S. Tanaka, Y. Takahashi, *J. of Nuc. Sci. and Tech.* **12**, 661 (1975)
- [127] C. Stassis, J. Zaretsky, D. Arch, O. D. McMasters, B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **18**, 2632 (1978)
- [128] A. Cezairliyan, F. Righini, *J. of Research of the Nat. Bureau of Standards-A* **78A**, 509 (1974)
- [129] S. Krishnan, G. P. Hansen, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *High Temp. Sci.* **26**, 143 (1990)
- [130] S. Krishnan, P. C. Nordine, *J. Appl. Phys.* **80**, 1735 (1996)
- [131] S. Krishnan, C. D. Anderson, P. C. Nordine, *Phys. Rev. B* **49**, 3161 (1994)
- [132] G. K. White, *Physica B* **149**, 255 (1988)
- [133] J. H. Weaver, D. W. Lynch, C. G. Olson, *Phys. Rev B* **7**, 4311 (1973)
- [134] G. Abowitz, *Scripta Metallurgica* **11**, 353 (1977)
- [135] A. V. Davydov, M. H. Rand, B. B. Argent, *Calphad* **19**, 375 (1995)
- [136] K. I. Amirkhanov, Y. B. Magomeddov, S. N. Émirov, *Sov. Phys. Sol. St.* **15**, 1015 (1973)
- [137] V. I. Fedorov, V. I. Machuev, *Sov. Phys. Sol. St.* **12**, 2935 (1971)
- [138] R. A. Medzhidov, S. M. Rasulov, *Inorganic Materials* **11**, 555 (1975)
- [139] Y. Tschiya, E. F. W. Seymour, *J. Phys. C : Sol. St. Phys.* **18**, 4721 (1985)
- [140] S. Takeda, H. Okazaki, S. Tamaki, *J. Phys. C : Sol. St. Phys.* **15**, 5203 (1982)

Danksagung

Als erstes möchte ich Herrn Prof. Dr. Peter Oelhafen ganz herzlich für die Überlassung des Themas sowie das rege Interesse an der Arbeit danken. Von ihm war auch das sehr angenehme Arbeitsklima geprägt.

Des weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Ernst Meyer für sein Interesse und die bereitwillige Übernahme des Koreferats.

Die REM-Aufnahmen verdanke ich dem Labor von Herrn Prof. Dr. R. Guggenheim und seinen Mitarbeitern, insbesondere Daniel Mathys und Marcel Düggelin.

Allen Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe schulde ich ebenfalls Dank für die kollegiale Zusammenarbeit. Es hat wirklich viel Spaß gemacht. Im einzelnen waren das: Dr. Holger Stupp, Alain Gremaud, Dr. Yvette Kuster, Dr. Andreas Schüler, Dr. Jürgen Geng, Dr. Thormen Wrase, PD Dr. Petra Reinke, PD Dr. Hans-Gerd Boyen, Christoph Ellenberger, Dr. Teresa de los Arcos, Dr. Gunnar Garnier, Ivan Videnovic, Shui Ching Ho und natürlich unserem Techniker Roland Steiner, ohne den einige Probleme wohl ungelöst geblieben wären.

Besonderer Dank gilt Matthias Töwe, der es nicht immer einfach mit mir hatte und trotzdem die Mühen des "Koreckthurlesens" auf sich genommen hat.

Natürlich gilt mein Dank auch allen anderen Mitarbeitern des physikalischen Instituts, die immer ein offenes Ohr für die diversen Probleme hatten. Hier sind speziell zu nennen: Michael Steinacher, Bernd Heimann, Werner Erni, François Erkadoo, Astrid Kalt, Barbara Kammermann, Andreas Tonin und Paul Cattin.

Meine Ausbildung an der Universität Saarbrücken verdanke ich hauptsächlich den Prof.: A. Holz, J. Petersson, K. Knorr, Th. Wichert und W. Siems. Besonderer Dank gilt Prof. Dr. S. Hufner, der mich durch meine Diplomarbeit geleitet hat.

Dank gebührt auch meinen neugewonnenen Freunden aus dem Tauchclub, die mir das "Einleben in der Regio" sehr erleichtert haben. Die schönen Tauchgänge in diversen Seen und Meeren waren ein perfekter Ausgleich zur Arbeit. Am meisten Arbeit mit mir hatten: Hajo Lehmann, Sabine Grigoleit und Frank Uhr.

Ohne meine Familie, und hier natürlich speziell ohne meine Eltern, die mir meine Ausbildung ermöglichten, wäre diese Arbeit niemals zustande gekommen. Dafür und für all die weitere Unterstützung bin ich ihnen sehr dankbar.

Besonders danken muß ich auch meiner Tante Elke Müller für die gründliche Überprüfung "meiner" Rechtschreibung.

Aber was wäre das alles ohne meine Frau Jenny. Ihr möchte ich im besonderen für die Geduld während des langen Studiums danken.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Ralf Wahrenberg
 Geburtsdatum: 01. Mai 1970
 Geburtsort: Saarbrücken (D)
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Adresse: Alemannenstr.8, D-79689 Maulburg
 Telefon-Nr.: D-(0)7622/671414
 e-mail: wahrenberg@gmx.de
 Familienstand: verheiratet

Schulbildung:

9/1976 - 6/1980 Grundschule am Dellengarten, Saarbrücken
 9/1980 - 6/1990 Gymnasium am Schloß, Saarbrücken
 6/1990 Abitur

Wehrdienst:

7/1990 - 6/1991 Funkaufklärung in Daun, Eifel

Studium:

ab 10/1991 Physikstudium an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
 4/1994 Vordiplom
 9/1995 Beginn der Diplomarbeit mit dem Thema
 "Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an WTe_2 "
 Parallel Anstellung als studentische Hilfskraft
 zur Betreuung des Praktikums (bis 9/1997)
 2/1997 Fertigstellung der Diplomarbeit (schriftlich)
 10/1997 Beendigung der Diplomarbeit mit der letzten Prüfung
 ab 12/1997 Beginn der Dissertation an der Universität Basel
 Thema : Untersuchung der elektronischen Struktur flüssiger
 Metalle mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie

Basel, den 6. März 2001