

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## Schlussbericht

Verbund: nein

Zuwendungsempfänger: Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Projektleitung: Prof. Dr. Lutz Kipp  
E-Mail: kipp@physik.uni-kiel.de  
Förderkennzeichen: 05K12FK1  
Förderzeitraum: 01.07.2012 - 31.12.2015  
Zuwendung: 561.934,80 €  
Projektträger: Projektträger DESY  
  
Zusätzlicher Kontakt: kallaene@physik.uni-kiel.de  
Zusätzlicher Name: Dr. Matthias Kalläne

Genutzte Großgeräte:	Labor DESY	Gerät PETRA III	Experiment
Diplomarbeiten:	0		
Dissertationen:	1		
Habilitationen:	0		
Publikationen:	1		
Konferenzbeiträge:	18		
Patente:	0		
Bachelorarbeiten:	2		
Masterarbeiten:	1		

Dieser Bericht wurde beim Projektträger über einen individuellen Online-Zugang vom Projektleiter eingereicht und am 30.06.2016 20:34 für eine Veröffentlichung freigegeben.

## Schlussbericht

### *Nanoscience endstation for in-situ combined photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy at the soft X-ray beamline of PETRA III*

Zuwendungsempfänger: *Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*

Projektleitung: *Prof. Dr. Kai Roßnagel, Prof. Dr. Lutz Kipp*

## Zusammenfassung

Im Verbundprojekt *Nanowissenschafts-Messplatz für in-situ-kombinierte Photoelektronenspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie am Weichröntgen-Strahlrohr P04 des Speicherrings PETRA III* wurde das winkel- und spinauflösende Goniometer-Photoelektronen-Spektrometer ASPHERE III zu einem kombinierten Spektroskopie- und Mikroskopie-Messplatz ausgebaut. Durch die Erweiterung von ASPHERE III um das Rastertunnelmikroskop *STM 150 Aarhus* der Firma SPECS, welches bei Probertemperaturen zwischen 90 K und 400 K betrieben werden kann, sind kombinierte *In-situ*-Untersuchungen zur geometrischen, elektronischen und magnetischen Struktur an derselben Festkörperprobe möglich.

Das Gesamtsystem wurde nach einer Testphase bereits erfolgreich bei der Herstellung und Charakterisierung opto-spintronischer Molekülfilme eingesetzt, die sowohl auf Au(111)- als auch auf Wolfram-Nickel-Graphen-Substraten deponiert werden. Hierbei zeigten sich bereits die Stärken des Messplatzes: So konnten ohne Verlassen der Ultrahochvakuumumgebung kombinierte mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen sukzessive an den Substraten sowie den adsorbierten Molekülfilmen durchgeführt werden. Nach eingehenden Studien der Substratoberflächen mittels niederenergetischer Elektronenbeugung, Rastertunnelmikroskopie und winkelauflösender Photoelektronenspektroskopie und einer darauffolgenden Optimierung der Präparationsbedingungen konnten die Molekülfilme auf die weitgehend mikroskopisch und spektroskopisch charakterisierten Substrate aufgebracht und anschließend auf ihre Spinschalteigenschaften spektroskopisch untersucht werden.

Durch diese Vielfalt an verschiedenen komplementären Messmethoden im selben Ultrahochvakuumssystem und den weiten Photonenenergiebereich bei vollständiger Polarisationskontrolle der am Strahlrohr P04 verfügbaren Synchrotronstrahlung ist ein Nanowissenschaftsmessplatz realisiert worden, der kombinierte Studien der geometrischen, elektronischen und magnetischen Struktur von Festkörperoberflächen insbesondere im Hinblick auf deren Wechselwirkungen ermöglicht und damit ein detailliertes Verständnis der Eigenschaften von Festkörperoberflächen zulässt.

## Bericht

Im Verbundprojekt *Nanowissenschafts-Messplatz für in-situ-kombinierte Photoelektronenspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie am Weichröntgen-Strahlrohr P04 des Speicherrings PETRA III* wurde das winkel- und spinauflösende Goniometer-Photoelektronen-Spektrometer ASPHERE III zu einem kombinierten Spektroskopie- und Mikroskopie-Messplatz ausgebaut [siehe Abb. 1]. Durch die Erweiterung von ASPHERE III um ein robustes Rastertunnelmikroskop (STM: Scanning Tunneling Microscope) sind kombinierte *In-situ*-Untersuchungen der geometrischen Struktur mittels STM und LEED (Low Energy Electron Diffraction) sowie der elektronischen und magnetischen Struktur mittels diverser Photoelektronenspektroskopiemethoden wie ARPES (Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy), XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), XMCD (X-Ray Magnetic Dichroism) oder NEXAFS (Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure) an derselben Festkörperprobe möglich.

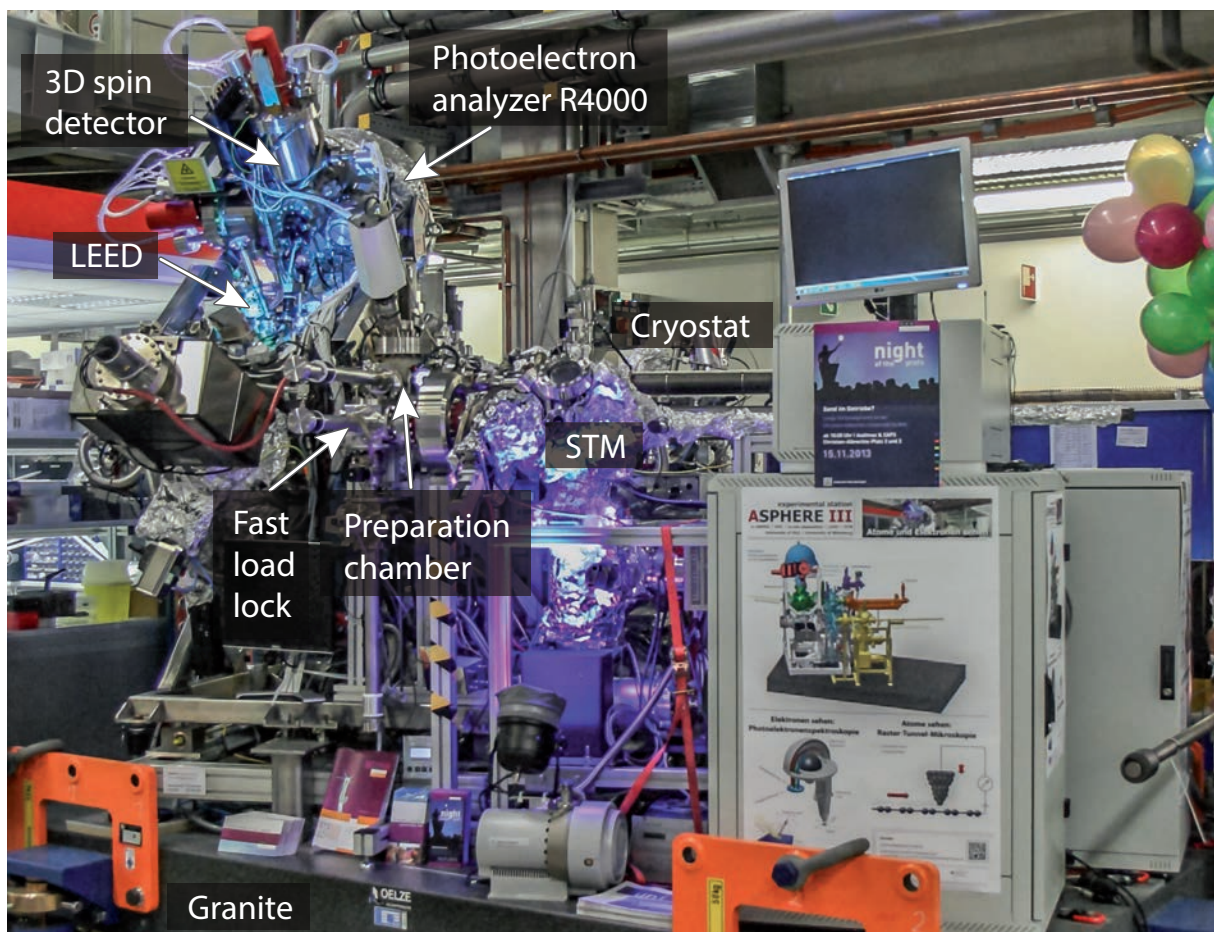


Abbildung 1: Goniometer-Photoelektronen-Spektrometer ASPHERE III mit adaptiertem Rastertunnelmikroskop STM 150 Aarhus der Firma SPECS, Dämpfungsbalg und angepasstem UHV-Transfer und Einschleusbereich am Tag der offenen Tür des DESY im November 2013.

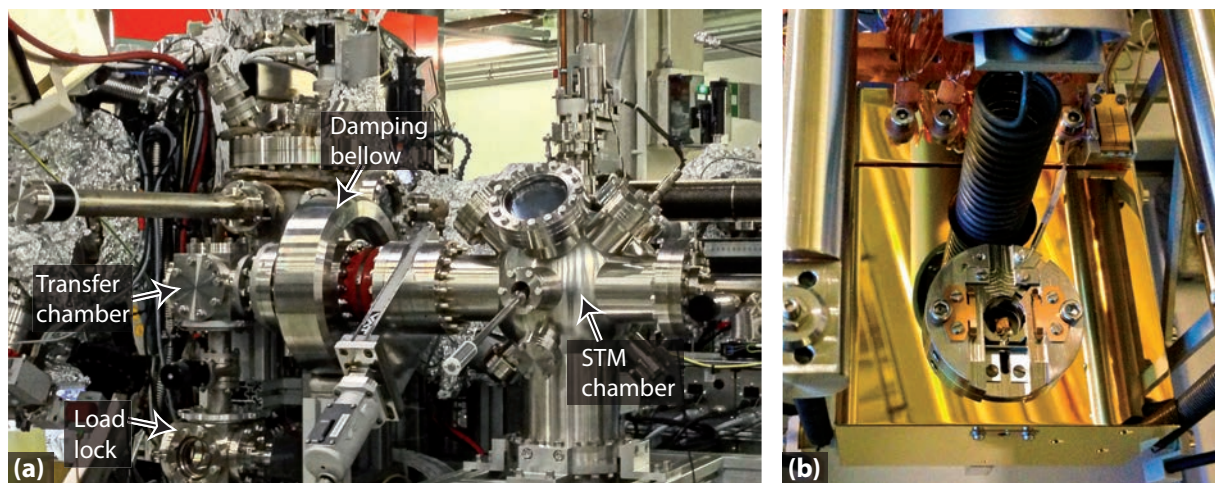


Abbildung 2: (a) Goniometer-Photoelektronen-Spektrometer ASPHERE III mit adaptiertem Rastertunnelmikroskop STM 150 Aarhus der Firma SPECS, Dämpfungsbalg und angepasstem UHV-Transfer und Einschleusbereich. (b) Eingebauter STM-Scanner.

Nach eingehender Marktanalyse haben wir uns für das magnetfeldfrei gedämpfte, atomar auflösende Rastertunnelmikroskop *STM 150 Aarhus* der Firma SPECS entschieden [siehe Abb. 2(b) und Inset in Abb. 3], das über einen integrierten Badkryostaten sowie eine Probenheizung verfügt und so bei Temperaturen zwischen 90 K und 400 K betrieben werden kann. Das Mikroskop verfügt außerdem über eine Sputterstation zur Präparation der STM-Spitze im Ultrahochvakuum (UHV), wodurch das UHV-System nur selten (Wechselintervall mehrere Monate) für einen Spitzenwechsel belüftet werden muss.

Durch das kompakte und robuste Design konnte das STM nach unserem Umbau des Spektrometer-Einschleusbereichs [siehe Abb. 2 (a) und Abb. 3] auf der transportablen Messplattform von ASPHERE III in das UHV-Gesamtsystem integriert werden, so dass das Gesamtsystem auch weiterhin ohne Belüftung des UHV-Systems mit dem Hallenkran zum PETRA III-Synchrotronmessplatz P04 transportiert werden kann. Durch die kompakte Bauform und den hohen Pumpquerschnitt der neuen Schnelleinschleuskammer konnten Einschleuszeiten neuer Proben in das UHV-System von etwa 15 Minuten (probenabhängig) erreicht werden, um insbesondere dem erhöhten Probendurchsatz durch die Erweiterung der Experimentiermöglichkeiten durch das STM Rechnung zu tragen.

Zur Schwingungsentkopplung des STM-Bereichs vom Spektrometer-Bereich wurde ein speziell gedämpfter Balg mit Schwungmasse [siehe Abb. 2(a)] als UHV-Verbindung installiert, welcher Störfrequenzen effizient abschwächt. Dies war nötig, um trotz der räumlichen Nähe zu den auf der Granitplattform dauerhaft betriebenen Vorvakuum- und Turbomolekularpumpen eine schwingungstechnische Entkopplung des STMs zu erreichen.

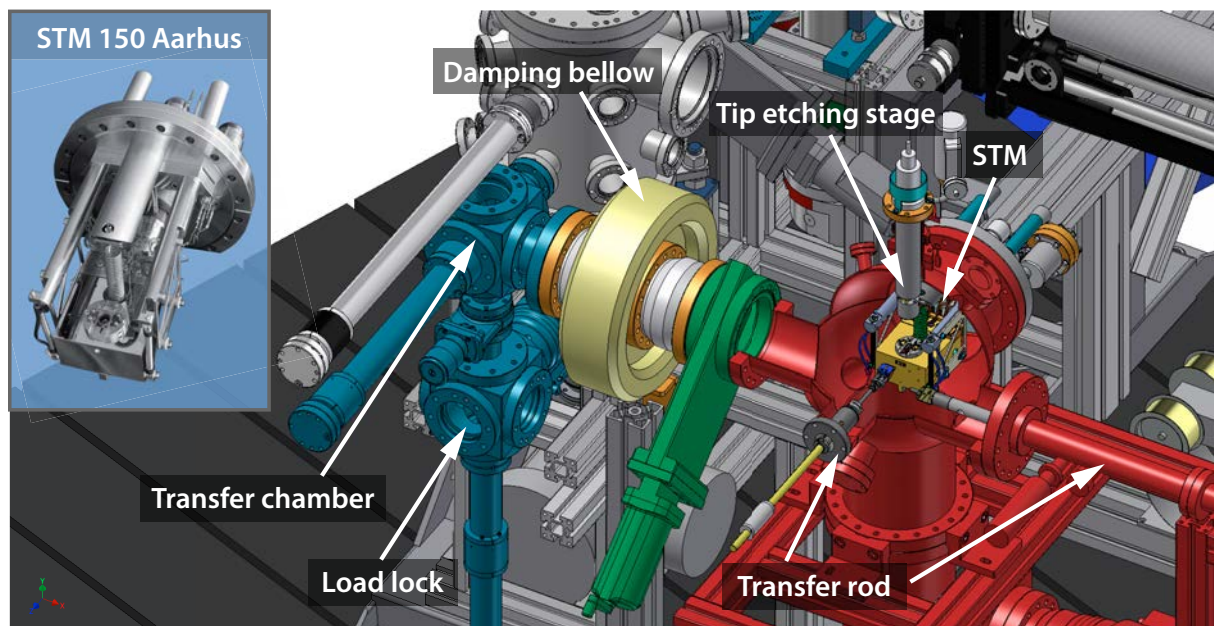


Abbildung 3: Rastertunnelmikroskop STM 150 Aarhus der Firma SPECS mit den in Kiel gebauten Transferstangen, Schwingungsentkopplung und dem neu konstruierten Einschleus- und Transferbereich. [Quelle des Insets: Katalog SPECS]

Nach der Integration des STMs konnte bereits in ersten Messungen an schichtartigen, hochpyrolytischen Graphitkristallen (HOPG) eine räumliche Auflösung nachgewiesen werden, die eine Identifikation einzelner Atome ermöglicht. So lassen sich beispielsweise die Oberflächenatome einer HOPG-Probe mit und ohne direkte Nachbarn in der nächst tieferen Schicht klar unterscheiden [siehe Site A bzw. Site B in Abb. 4(a)].

Bei weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass – insbesondere nach Modifikationen am Spektrometer oder bei gleichzeitigem Betrieb von Spektrometer und STM – das Lokalisieren und Unterdrücken neuer Störfrequenzen sehr aufwendig ist. Mit dem neu angeschafften Interferometer *attoFPS3010* konnten in Kombination mit einer Interferenz-Messkopfaufnahme die externen UHV-Kammerschwingungen direkt mit den für eine STM-Messung stark störenden eingekoppelten Schwingungen im Tunnelstrom korreliert werden [siehe Abb. 5]. Dadurch ließen sich Störquellen wie Vakuumpumpen- oder Lüftervibrationen sowie eine unzureichende mechanische Entkopplung der STM-Kammer von den UHV-Kammern des Spektrometers direkt identifizieren und die Tunnelstromfluktuationen auf weniger als 5 pm im gesamten Frequenzbereich ( $f \leq 20$  kHz) reduzieren.

Zur Messung von Probensystemen, die eine Oberflächenpräparation mittels Sputtern und Annealen bei hohen Temperaturen ( $T \leq 2000$  K) benötigen, wurde das STM für die Aufnahme eines hochtemperaturtauglichen Probenaufnehmers umgebaut [siehe Abb. 6]. Dieser von der Feinmechanikwerkstatt des Physikzentrums der Universität Kiel gebaute Aufnehmer wurde bereits im Zuge der Präparation

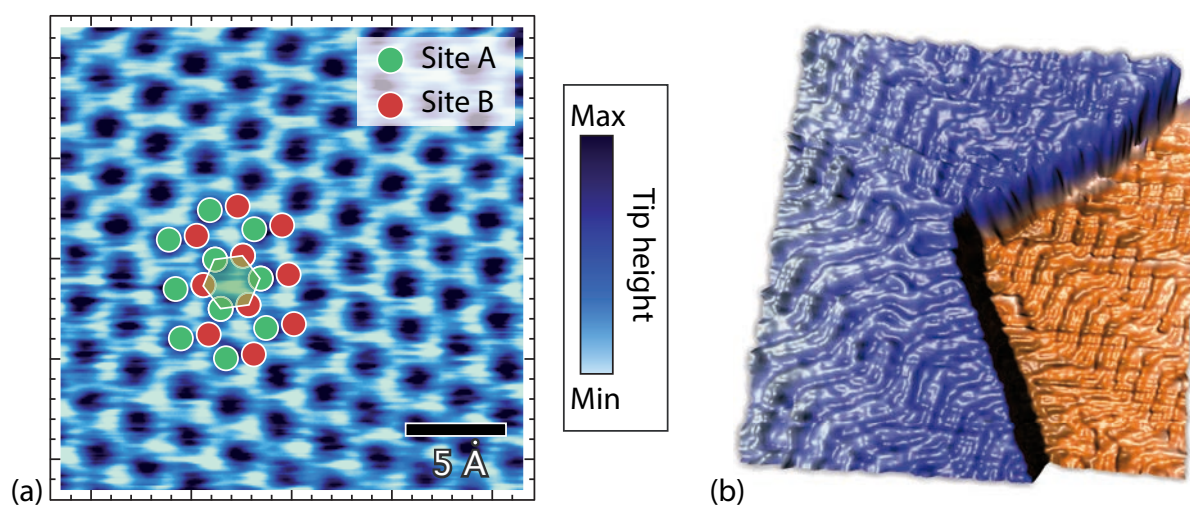


Abbildung 4: (a) Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer HOPG-Oberfläche mit Piktogramm der Atome mit (Site A) und ohne (Site B) nächste Nachbarn in der nächst tieferen Kristallschicht. (b) 3D-Darstellung der gemessenen Herringbone-Rekonstruktion einer Au(111)-Oberfläche nach Sputtern und Annealen.

eines Gold- und eines Wolframkristalls erfolgreich getestet und kann sowohl im Goniometer-Photoelektronen-Spektrometer als auch im STM kombiniert verwendet werden. Trotz seiner Fertigung aus Molybdän weicht die Oberflächentemperatur des Probenaufnehmers bei moderaten Kühlraten von etwa 3 K/min während des Kühlens höchstens um 4 K von der gemessenen Temperatur der Probenschublade ab. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegt die Differenz bei maximal 2 K [siehe Abb. 7]. Damit wurde das STM mit einem vielseitigen Probensystem ausgestattet, dass kombinierte STM-, LEED- und ARPES-Messungen ohne Verlassen des UHV-Systems an derselben Probenoberfläche über einen weiten Temperaturbereich ermöglicht.

Das Gesamtsystem wurde nach ersten Testmessungen an einer Au(111)-Oberfläche [siehe Abb.4(b)] bereits erfolgreich bei der Herstellung und Charakterisierung eisen-basierter opto-spintronischer Molekülfilme eingesetzt. Die Wahl und Charakterisierung eines geeigneten Substrats ist bei diesen Systemen von besonderer Bedeutung, da die Moleküle bei einer starken magnetischen Molekül-Substrat-Wechselwirkung nur schwach elektronisch gebunden sein sollen, um ihre Funktionalität (optisch induziertes Spinschalten) nicht zu verlieren. Das hier verwendete Substrat-Schichtsystem besteht aus einer wenige Nanometer dicken Ni(111)-Schicht, die geordnet auf ein W(110)-Substrat aufgebracht wird. Zur elektronischen Entkopplung wird die Ni-Schicht mit einer Graphen-Monolage bedeckt, bevor die Moleküle deponiert werden. Die Substrate wurden dabei *in vacuo* mit den verschiedenen oberflächensensitiven Methoden von ASPHERE III charakterisiert. In Abb. 8 sind die Daten dreier komplementärer Messungen des Substrates nach der abgeschlossenen Präparation dargestellt. Abgebildet sind (a) die mittels ARPES ( $h\nu = 40,8$  eV) aufgenommene elektronische Valenzbandstruktur, (b) eine LEED-Aufnahme ( $E = 100,2$  eV) und (c) zwei STM-Karten

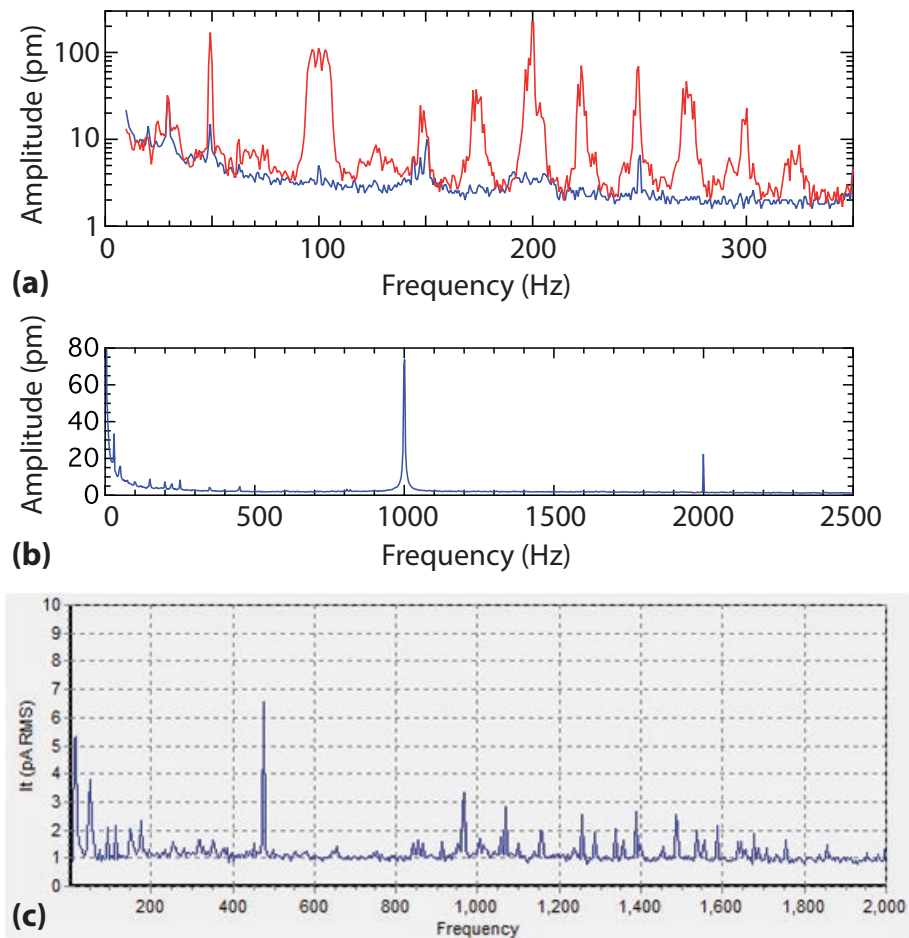


Abbildung 5: Mit dem Interferometer gemessene Schwingungen des UHV-Kammergestells bei eingeschalteten Vorvakuum-, Turbomolekular- und Ionengerätspumpen am Experimentierplatz ASPHERE III (a) im niedrigen Frequenzbereich vor (rot) und nach (blau) Entfernen der Kopplung zwischen STM und Spektrometerebereich und (b) im höheren Frequenzbereich bei entfernter Kopplung. (c) Frequenzanalyse des Tunnelstroms bei entfernter Kopplung. [M. Lautzas, Bachelorarbeit (2015)].

( $U = 21,4 \text{ mV}$ ,  $I = 1,2 \text{ nA}$ ) eines  $(30 \text{ nm})^2$  bzw.  $(10 \text{ nm})^2$  großen Bereichs der Oberfläche. Die ARPES-Daten zeigen deutlich die Ni  $3d$ -Bänder und das  $\pi$ -Band der Graphen-Monolage, die – wie aus der Literatur bekannt – durch die Bindung zur Ni-Schicht eine um  $2,3 \text{ eV}$  höhere Bindungsenergie als ungebundenes Graphen besitzt. In der LEED-Aufnahme sind allerdings drei hexagonale Gitterstrukturen zu erkennen: Zum einen eine dominierende hexagonale Struktur (i), die dem Nickelsubstrat zugeordnet werden kann. Zusätzlich lassen sich zwei hexagonale Gitter im Beugungsbild erkennen, die zu den Nickelreflexen verdreht und radial verbreitert sind. Da bei einer vollständigen Bedeckung der Ni(111)-Oberfläche mit einer einzigen Graphenschicht die hexagonalen Beugungsreflexe beider Systeme deckungsgleich sein sollten, lässt sich auf eine unvollständige Bedeckung schließen, die drei Vorzugsrichtungen aufweist. Die Verbreiterung der LEED-Reflexe deutet außerdem auf Unregelmäßigkeiten in der Gra-

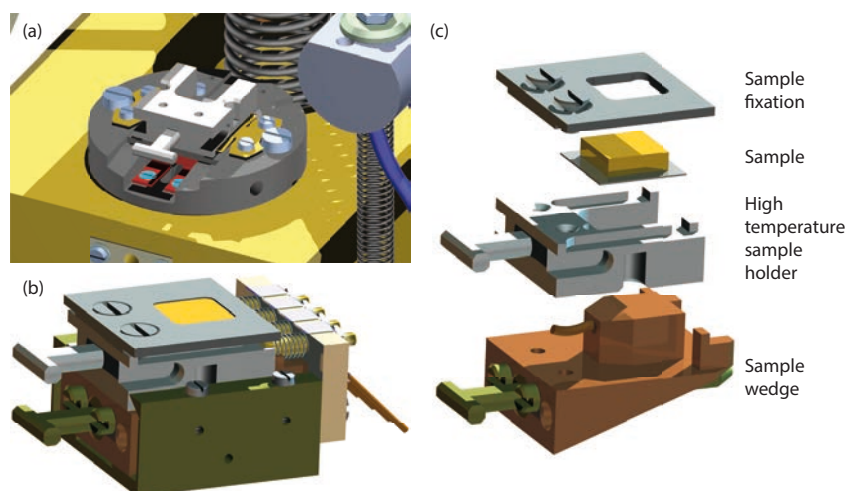


Abbildung 6: (a) Hochttemperatur-Probenhalter im STM und (b) auf einem Kupfer-Probenkeil in der Kryostatenschublade des Photoelektronenspektrometers sowie (c) „Explosionszeichnung“ des Proben-systems, bestehend aus Kupfer-Probenkeil, Hochttemperaturprobenaufnehmer, Probe und Klemmblech.

phenschicht auf atomarer Skala hin. Allerdings konnten erst STM-Aufnahmen zeigen, dass die Graphenschicht bei den bisher gewählten Präparationsparametern leicht gewellt gewachsen ist. Die Ursachen hierfür liegen wahrscheinlich in einer nicht optimal gewachsenen Ni(111)-Schicht, so dass für die nächste Präparation die Parameter entsprechend angepasst werden können, um die Qualität des erzeugten Systems weiter

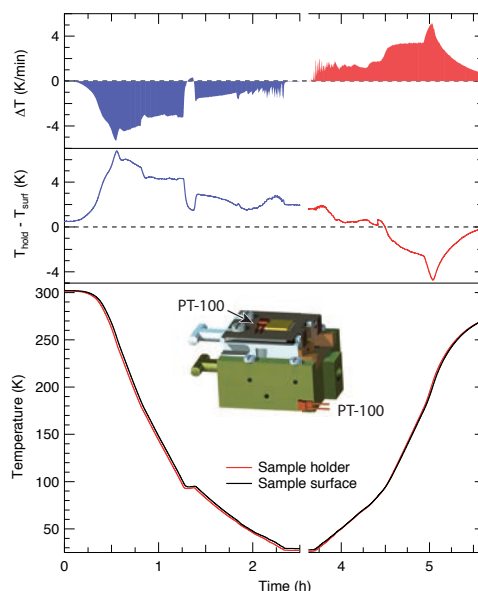


Abbildung 7: Vergleich der Temperaturverläufe an der Probenschublade und der Probenkeiloberfläche des Hochttemperatur-Probenhalters bei einer Messung im Kryostaten des ASPHERE III-Spektrometers. Inset: Anbringungsorte der PT-100-Messwiderstände.



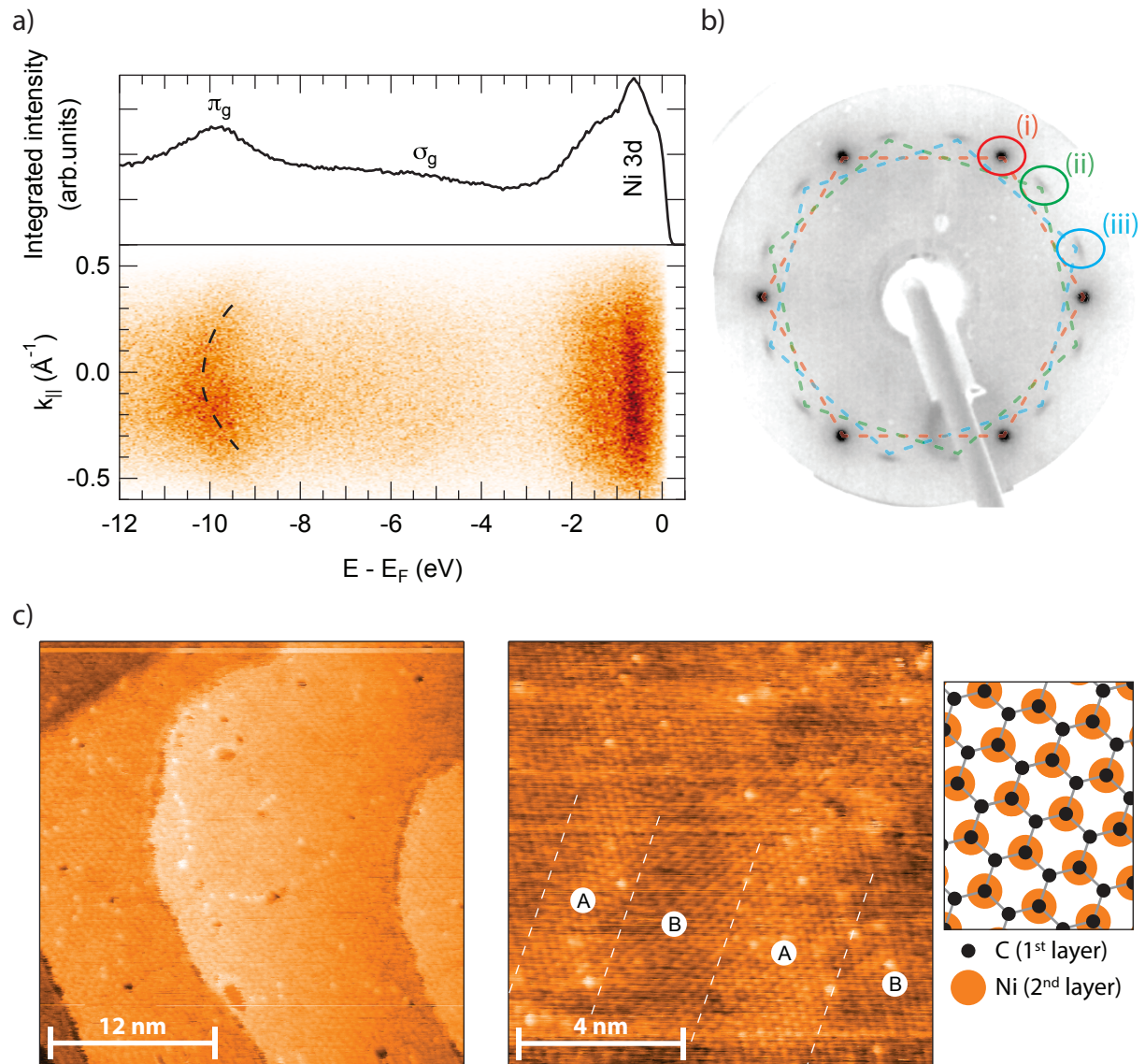


Abbildung 8: Messdaten dreier komplementärer Messmethoden zur Beurteilung der Qualität eines W(110)-Ni(111)-Graphen-Substrates. (a) Die ARPES-Daten ( $h\nu = 40,8$  eV) zeigen die Ni 3d-Bänder sowie das  $\pi$ -Band der Graphenlage. (b) In einer LEED-Aufnahme ( $E = 100,2$  eV) ist zu erkennen, dass die Graphenlage in drei Vorzugsrichtungen orientiert ist. (c) Zusätzlich ist anhand der STM-Karten ( $U = 21,4$  mV,  $I = 1,2$  nA) die Stufengröße der Ni(111)-Oberfläche und die wellenförmige Beschaffenheit der Graphenlage sichtbar.

zu verbessern.

Mit der hier illustrierten Vielfalt an verschiedenen komplementären Messmethoden im selben Ultrahochvakuumssystem und dem weiten Photonenenergiebereich bei vollständiger Polarisationskontrolle der am Strahlrohr P04 verfügbaren Synchrotronstrahlung ist ein Nanowissenschaftsmessplatz realisiert worden, der umfassende, kombinierte Studien der elektronischen, magnetischen und geometrischen Struktur von Festkörperoberflächen insbesondere im Hinblick auf deren Wechselwirkungen ermöglicht und damit ein detailliertes Verständnis der Eigenschaften von Festkörperoberflächen zulässt.

## Publikationen

### Paper:

*E. Kröger, A. Petraru, A. Quer, R. Soni, M. Kalläne, N. A. Pertsev, H. Kohlstedt, and K. Rossnagel: In situ hard x-ray photoemission spectroscopy of barrier-height control at metal/PMN-PT interfaces, Phys. Rev. B* **93**, 235415 (2016).

### Abschlussarbeiten:

*S. Rohlf: Photoelektronenspektroskopie des thermischen und lichtinduzierten Spin-Übergangs eines Fe(II)-Komplexes in dünnen Schichten auf Au(111), Bachelorarbeit, Universität Kiel (2013).*

*E. B. Ludwig: Elektronenspektroskopie an dünnen Filmen schaltbarer Moleküle: Azobenzol auf Übergangsmetalldichalkogeniden und ein Spincrossover-Komplex auf Gold, Doktorarbeit, Universität Kiel (2014).*

*M. Lautzas: Inbetriebnahme eines Rastertunnelmikroskops am Beispiel der Präparation und Charakterisierung einer Gold(111)-Oberfläche, Bachelorarbeit, Universität Kiel (2015).*

*S. Rohlf: Photoelektronenspektroskopie der lichtinduzierten Spin-Übergänge einer Eisen(II)-Komplexverbindung auf Gold, Masterarbeit, Universität Kiel (2015).*

### Vorträge:

*Kai Rossnagel: Chasing Electrons at Surfaces and Interfaces with Synchrotron Radiation, Mini-Symposium on Materials Science by Photoelectron Spectroscopy, Humboldt-Universität zu Berlin, Germany (January 2013).*

*Kai Rossnagel: ARPES on Layered Compounds: From Millielectron Volts to Femtoseconds, invited talk, V. V. Nemoshkalenko Memorial Conference and Workshop: Electronic Structure and Electron Spectroscopies, Kyiv, Ukraine (May 2013).*

*Kai Rossnagel: ARPES on Layered Compounds: From Millielectron Volts to Femtoseconds, Science with Photons Seminar, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, BESSY II, Germany (May 2013).*

*Kai Rossnagel: Chasing Electrons with XUV Radiation: Momentum-Resolved Femto-Stroboscopic Nano-Spectroscopy, PIER Photon Science Colloquium, DESY, Hamburg, Germany (June 2013).*

*Kai Rossnagel: Chasing Electrons with XUV Radiation: Momentum-Resolved Femto-Stroboscopic Nano-Spectroscopy, Peter Grünberg Institute "Electronic Properties" Seminar (Prof. C. M. Schneider), Forschungszentrum Jülich, Germany (July 2013).*

*Kai Rossnagel: SPEM and PEEM of Layered Compounds and Efforts toward Sub- $\mu\text{m}$  ARPES, invited talk, International Workshop on Scanning Photoemission Microscopy SPEM 2014, Diamond Light Source, Oxfordshire, United Kingdom (March 2014).*

*Kai Rossnagel: Winkelauflösende Photoemission an korrelierten Materialien: Von meV zu fs und nm, Special Colloquium, I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen, Germany (May 2014).*

*Kai Rossnagel: Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy: From Millielectron Volts and Milli-Reciprocal Angstroms to Femtoseconds and Nanometers, COST Training School: Advanced Experimental Methods for Energy Materials Characterization, Hanse Wissenschaftskolleg, Delmenhorst, Germany, (September 2014).*

*Kai Rossnagel: Photoemission an Quantenmaterialien: Von meV zu fs und nm, Special Colloquium, University of Potsdam, Campus Golm, Germany, (February 2015).*

*Kai Rossnagel: Soft X-ray Nano-Spectroscopy, invited talk, Workshop: Science at PETRA IV, DESY, Hamburg, Germany (March 2015).*

*Kai Rossnagel: Photoelectron Spectroscopy of Correlated Materials and Functional Interfaces, Special Colloquium, Humboldt-Universität zu Berlin, Germany (June 2015).*

*Sebastian Rohlf: Reversible light-induced spin-state switching in Fe(II) spin-crossover films on Au(111) studied with NEXAFS and PES, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, Germany (March 2016).*

## **Poster:**

*A. Quer, E. Kröger, M. Kalläne, H. Bentmann, C. Seibel, L.-P. Oloff, K. Hanff, H. Maaß, J. Viefhaus, L. Glaser, M.-A. Nielsen, T. Haase, F. Reinert, L. Kipp, and K. Rossnagel: ASPHERE III: A momentum and spin resolving photoelectron spectrometer at the variable polarization soft X-ray beam line P04, DESY Users' Meeting, DESY, Hamburg, Germany (2014).*

*E. Kröger, A. Quer, L.-P. Oloff, T. Riedel, H. Bentmann, C. Seibel, H. Maaß, T. Haase, J. Viefhaus, F. Reinert, L. Kipp, K. Rossnagel: SPEM at the variable polarization soft X-ray beamline at PETRA III (DESY), International Workshop on Scanning Photoemission Microscopy SPEM 2014, Diamond Light Source, Oxfordshire, United Kingdom (2014).*

*M. Kalläne, E. Kröger, A. Quer, L.-P. Oloff, T. Riedel, H. Bentmann, C. Seibel, H. Maaß, T. Haase, J. Viefhaus, F. Reinert, L. Kipp, and K. Rossnagel: Angle-, spin-, and position-resolving photoelectron spectroscopy at the variable polarization soft X-ray beamline of PETRA III, Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten SNI 2014, Bonn, Germany (2014).*

*S. Rohlf, E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp, and F. Tuczek: ARPES study of the electronic structure and light-induced spin-state switching in Fe(II) spin-crossover films on Au(111), DPG Frühjahrstagung, Berlin, Germany (2015).*

*A. Quer, M. Kalläne, A. Petraru, K. Hanff, L.-P. Oloff, S. Rohlf, L. Kipp, H. Kohlstedt, and K. Rossnagel: Electronic structure of in-situ strained Vanadium dioxide thin films, DESY Users' Meeting, DESY, Hamburg, Germany (2016).*

*M. Kalläne, E. Kröger, A. Quer, S. Rohlf, K. Hanff, L.-P. Oloff, T. Riedel, H. Bentmann, C. Seibel, J. Viefhaus, F. Reinert, L. Kipp, and K. Rossnagel: Angle-, spin-, and position-resolving photoelectron spectroscopy at the variable polarization soft X-ray beamline of PETRA III, Users' Meeting of Beamline P04, DESY, Hamburg, Germany (2016).*