

# Elektronische Struktur der ternären II/VI-Halbleiter $Cd_{1-x}Hg_xTe$

Diplomarbeit



HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN  
INSTITUT FÜR PHYSIK  
AG ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN UND SUPRALEITUNG

eingereicht von

Matthias Kreier  
geb. am 3.10.1975 in Nauen

Berlin, 24. 1. 2008



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Eigenschaften von II-VI Halbleitern</b>	<b>3</b>
2.1 Kristallstruktur . . . . .	3
2.2 Volumen-Brillouin-Zone . . . . .	4
2.3 Oberflächeneigenschaften . . . . .	5
<b>3 Theoretische Grundlagen der Photoemission</b>	<b>6</b>
3.1 Messprinzip der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	6
3.2 Das Drei-Stufen-Modell . . . . .	7
3.3 Auswertung der Messdaten und Spektren . . . . .	10
3.3.1 Konstanter Untergrund . . . . .	10
3.3.2 Subtraktion des inelastischen Untergrundes . . . . .	10
3.3.3 Glättung der Spektren nach Savitzky-Golay . . . . .	11
3.4 Trennung von Oberflächen und Volumenbandstruktur . . . . .	11
<b>4 Experimentelles</b>	<b>13</b>
4.1 Die Photoemissionsanlage AR65 . . . . .	13
4.2 Heliumlampe Focus HIS 13 . . . . .	14
4.3 Automatische N <sub>2</sub> Nachfüllanlage . . . . .	14
4.4 BUS-Beamline bei BESSY . . . . .	14
4.5 Röntgenuntersuchung mittels Laue . . . . .	14
<b>5 Das Material Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te und Charakterisierung der Proben</b>	<b>16</b>
5.1 Eigenschaften . . . . .	16
5.2 Herstellungsverfahren . . . . .	16
5.3 Übersicht der untersuchten Proben . . . . .	16
5.4 Laue-Aufnahmen zur Kristallqualität . . . . .	16
5.5 Bestimmung der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie . . . . .	17
5.6 Überprüfung der Kristalle mit dem Atomkraftmikroskop . . . . .	18
<b>6 Präparation der (110) Oberfläche von HgCdTe</b>	<b>19</b>
6.1 Sputtern und Annealen . . . . .	19
6.2 Spalten der Proben im Vakuum . . . . .	20
6.2.1 Konstruktion einer Spaltkammer . . . . .	21
6.2.2 Spaltmechanismus im Probenhalter . . . . .	21
6.3 Aufnahmen der Spaltungen mit dem Rasterelektronenmikroskop . . . . .	22
6.4 Prüfung der Oberflächenqualität durch die Beugung langsamer Elektronen . . . . .	23

<b>7 Ergebnisse der Photoemission</b>	<b>24</b>
7.1 Energie der gemessenen Zustände . . . . .	24
7.2 Allgemeine Charakteristika . . . . .	26
7.3 Energie der Kernniveaus . . . . .	26
7.3.1 Tellur 4d . . . . .	26
7.3.2 Quecksilber 5d und Cadmium 4d . . . . .	27
7.4 Das Valenzband - Messung in normaler Emission . . . . .	27
7.5 Winkelauflöste Photoemissionsmessungen . . . . .	29
7.6 Bandstruktur und Theorie . . . . .	29
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>32</b>
<b>A Anhang</b>	<b>33</b>
A.1 Messdaten EDX April 2007 . . . . .	33
A.2 Messdaten EDX August 2007 . . . . .	33

# Kapitel 1

## Einleitung

Aufgrund militärischer Anforderungen war man in den 40er und 50er Jahren des 20. Jahrhunderts intensiv auf der Suche nach einem direkten intrinsischen Halbleiter für den langwelligen Infrarot-Wellenlängenbereich (LWIR, 8-14 µm). Ein Ergebnis dieser Bemühungen war die Synthese der ternären Legierung HgCdTe im Jahre 1958 von der Lawson Forschungsgruppe [1] am Royal Radar Establishment in England. Die Bedeutung dieser Arbeit wurde schon früh erkannt. Das führte zu einer intensiven Entwicklung in zahlreichen Ländern wie England, Frankreich, Polen, Deutschland, der Sowjetunion sowie den USA [2]. Doch wurde über die Entwicklung in den ersten Jahren wenig veröffentlicht. Die Arbeiten in den USA zum Beispiel unterlagen der Geheimhaltung bis in die späten 60er Jahre. Die ersten Photodetektoren wurden in den USA bereits 1964 von Texas Instruments hergestellt.

Verschiedene Eigenschaften machen HgCdTe zum idealen Material als IR Detektor. Einige von diesen sind eine einstellbare Bandlücke von 0,7 to 25 µm, die direkte Bandlücke mit hohem Absorptionskoeffizienten, moderate Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex sowie einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Weiterhin gibt es eine Auswahl passender Substrate für epitaktisches Wachstum über einen großen Wellenlängenbereich (z. B.  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$ )

Aufgrund seiner Eigenschaften ist HgCdTe im Bereich der IR-Detektoren das Material der Wahl [3], [4]. In Abbildung 1.1 ist das 2x2 2Kx2K Infrarotarray Hawaii-2RG (16 Megapixel) zu sehen. Es wurde für das 6,5 m James Webb Space Telescope (JWST), den Nachfolger des Hubble-Teleskopes, entwickelt. Es wird unter anderem im Very Large Telescope (VLT) der ESO

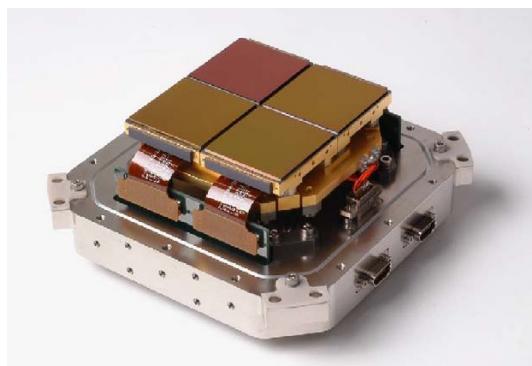


Abbildung 1.1: Abbildung 1.1: HgCdTe in Infrarotkameras: Das Rockwell 2x2 2Kx2K Infrarot-Array Hawaii-2RG

im Experiment SINFONI verwendet [5]. Das Material wird schon seit langem bei Weltraummissionen für die Infrarotastronomie eingesetzt. Zu erwähnen wäre hier das Experiment NICMOS (Near Infrared Camera and Multi-Object Spectrometer), welches aus Kameras und Spektrometern für das nahe Infrarot bis 2,5 µm Wellenlänge am Hubble-Weltraumteleskop besteht und seit 1997 im Einsatz ist.

Seine besonderen Eigenschaften erhält die ternäre Verbindung HgCdTe durch eine Mischung der Eigenschaften seiner beiden Bestandteile CdTe und HgTe. Beide Materialien lassen sich in beliebigen Verhältnissen mischen. Das Verhältnis von Cd zu Hg wird mit  $0 < x < 1$  in  $\text{Hg}_1\text{-Cd}_x\text{Te}$  angegeben. Bei CdTe handelt es sich um einen klassischen Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 1,6 eV. Die Legierung HgTe hingegen ist nicht einfach einzuordnen. Sie besitzt metallische Eigenschaften, weshalb einige sie als Semimetall bezeichnen. Andererseits zeigt sie Halbleitereigenschaften, die allerdings nur richtig erklärt werden können, wenn man von einer negativen Bandlücke ausgeht. Gemäß der Definition der Bandlücke als Energiedifferenz zwischen  $\Gamma_8$  und  $\Gamma_6$  beträgt die Bandlücke daher -0.283 eV. Dies ist in Übereinstimmung mit magnetooptischen Transportmessungen [6].

Ziel dieser Diplomarbeit ist die Untersuchung der elektronischen Struktur von  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  mit x-Werten von 0,07 bis 0,4. Uns interessiert, wie sich die elektronische Bandstruktur beim Übergang vom Halbleiter zum 'zero-gap'-Halbleiter zum Halbleiter mit negativer Bandlücke verhält. Als verheißungsvoll erwies sich die Arbeit von N. Orlowski [7] an HgTe, in der das unter das VBM geklappte  $\Gamma_6$ -Band spektroskopisch aufgelöst werden konnte. Seine Ergebnisse von 2000 motivierte zweifellos zur Ausschreibung der folgenden Diplomarbeit im Jahre 2004:

#### **Elektronische Eigenschaften der II-VI-Halbleiterverbindungen $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ und $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$**

Die in der Arbeit zu untersuchenden ternären Halbleiterverbindungen erlauben in Abhängigkeit von der Zusammensetzung eine weite Variation der fundamentalen Bandlücke, die nicht nur zu Null sondern sogar auch negativ gemacht werden kann (wird bei Nachfrage näher erläutert). Dabei wird das prinzipielle Auftreten einer negativen Bandlücke bei verschiedenen Halbleitern heute noch kontrovers diskutiert und eine direkte Untersuchungsmethode wie die winkelaufgelöste Photoemission könnte hier die Klärung bringen.

Die Aufgabe der/des Diplomandin/en besteht u.a. darin, die in einem kooperierenden Mos- kauer Institut hergestellten Einkristalle zu charakterisieren (z.B. SEM/Röntgenemission, Laue- Beugung, LEED) und anschließend mit winkelaufgelöster Photoemission und evtl. auch inverser Photoemission die experimentelle Bandstruktur zu bestimmen und die Ergebnisse mit Rechnungen verschiedener Modelle zu vergleichen und zu diskutieren. Die Messungen sollen sowohl im Berliner Institut als auch teilweise mit Synchrotronstrahlung (BESSY in Berlin oder HASYLAB in Hamburg) durchgeführt werden.

# Kapitel 2

## Eigenschaften von II-VI Halbleitern

### 2.1 Kristallstruktur

Die Struktur von kristallinen Festkörpern wird durch das Gitter und die Basis beschrieben. Das Gitter ist eine dreidimensionale Anordnung von Punkten, deren kleinste Einheit die Elementarzelle ist. Es wird durch die entsprechenden Gitterkonstanten sowie primitive Vektoren beschrieben. Die Basis definiert die Anordnung der Atome in der Elementarzelle. Zu jeder Struktur gibt es ein entsprechendes reziprokes Gitter im reziproken Raum. In diesem wird die elektronische Struktur beschrieben. Die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters heißt erste Brillouin-Zone.

Die räumliche Struktur von HgCdTe wird als „Zinkblende-Struktur“ bezeichnet (Abbildung 2.1). Diese Struktur wird durch zwei kubisch-flächenzentrierte (fcc) Elementarzellen gebildet, die um ein Viertel ihrer Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind. Hier bildet ein Tellur-Atom die Basis des ersten Gitters. Die Basis des zweiten Gitters wird zu  $x$  aus Cadmiumatomen gebildet und zu  $1 - x$  aus Atomen von Quecksilber.

d	$d_f / \pi/a$	d(HgTe) / Å	d(CdTe) / Å	d(X) / Å
$ \Gamma\Lambda L $	$\sqrt{3}/2$	1,478	1,485	1,4815
$ \Gamma\Delta X $	$1/2$	1,204	1,209	1,2065
$ \Gamma\Sigma K $	$\sqrt{2}/2$	1,703	1,711	1,707
$ \Gamma W $	$\sqrt{11}/4$	1,482	1,489	1,4855
$ \Gamma U $	$\sqrt{2}/4$	0,852	0,856	0,854
$ \Gamma KX $	$\sqrt{3}/4$	1,043	1,048	1,0455

Tabelle 2.1: Entferungen der hochsymmetrischen Punkte vom Zentrum der Volumen-Brillouin-Zone des fcc-Gitters. Die formalen Werte für  $d_f$  sind angegeben, um aus einer beliebigen Gitterkonstante  $a$  die Entferungen berechnen zu können.

In dieser Kristallstruktur ist jedes Atom tetraedrisch von vier nächsten Nachbarn der anderen Atomsorte umgeben. Die Ursache ist die Hybridisierung der s- und p-Orbitale der Valenzelektronen zu sp<sub>3</sub>-Hybridorbitalen. Sie schließen einen Bindungswinkel von 109,5° ein.

Die Gitterkonstanten von HgTe und CdTe unterscheiden sich um weniger als 0,7% voneinander. Für die ternären Verbindung Hg<sub>1-x</sub>CdxTe folgt sie entsprechend dem Kompositionsparameter  $x$  der empirischen Formel  $a = 6,4614 + 0,00084x + 0,0168x^2 - 0,0057x^3$  [8].

Das Kristallgitter wird durch folgende primitive Vektoren beschrieben:

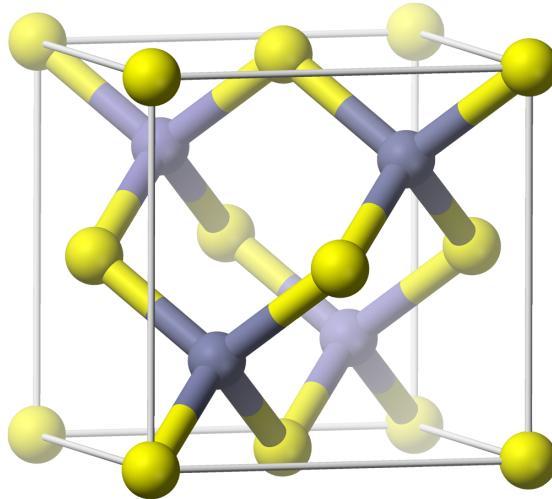


Abbildung 2.1: Zinkblendestruktur von HgCdTe. Die gelben Punkte repräsentieren das Tellur. An den grauen Plätzen befindet sich Cadmium mit einem Anteil von „x“ oder Quecksilber mit einem Anteil „1-x“.

Substanz	$a / \text{\AA}$
HgTe	6,445 [9]
$\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$	6,464 [10]
CdTe	6,488 [9]

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Gemäß Definition ergeben sich daraus die zugehörigen reziproken Gittervektoren:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

## 2.2 Volumen-Brillouin-Zone

Aus diesen reziproken Gittervektoren resultiert ein reziprokes Gitter, das kubisch raumzentriert (bcc, body centered cubic) ist. Die erste Brillouin-Zone ist das in Abbildung 2.2 dargestellte abgestumpfte Oktaeder. Die Abbildung zeigt einen Schnitt durch die Volumen-Brillouin-Zone sowie die Oberflächen-Brillouin-Zonen, die den Flächen (110) und (001) entsprechen.

Ebenfalls eingezeichnet sind die hochsymmetrischen Punkte  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$ ,  $K$ ,  $W$  und  $U$ . Es finden sich auch die drei hochsymmetrischen Richtungen  $\Delta$ ,  $\Sigma$  und  $\Lambda$ . Sie entsprechen den Richtungen [001], [110] und [111]. Die jeweiligen Abstände können in Tabelle 2.1 abgelesen werden.

Abbildung 2.2: Volumen-Brillouin-Zone des fcc-Gitters sowie Oberflächen-Brillouin-Zonen der idealen (001) und (110) Oberflächen. Einige hochsymmetrische Punkte sind eingezeichnet. Die Richtungen  $\Delta$ ,  $\Sigma$  und  $\Lambda$  entsprechen jeweils der Richtung [001], [110] und [111].

## 2.3 Oberflächeneigenschaften

An der Oberfläche kommt es zu einem Bruch der Translationssymmetrie des Volumenkristalls. Man kann daher die Oberfläche als eine Störung auffassen; das Kristall nimmt einen Zustand minimaler Energie an. In der idealen Oberfläche besetzen die Oberflächenatome eine wohldefinierte Gitterebene des Volumenkristalls, ihre Periodizität wäre somit festgelegt. Dieser Zustand ist jedoch äußerst selten der Fall.

Die einfachste Abweichung von der idealen Oberfläche wird als Relaxation bezeichnet. Hierbei treten einheitliche Verschiebung der obersten oder der oberen Lagen gegenüber dem Volumen auf. Von einer Rekonstruktion spricht man, wenn die Atome der obersten Lage periodisch gegeneinander verschoben sind und eine Überstruktur bilden [11].

Die natürliche Spaltfläche der II-VI-Halbleiter (wie auch HgCdTe) ist die (110)-Fläche. Durch ein Spalten der Probe im Vakuum lässt sich diese Oberfläche am einfachsten generieren. Alle Messungen dieser Arbeit wurden daher an dieser Oberfläche durchgeführt. Andere Oberflächen sind weitaus schwieriger herzustellen, wie zum Beispiel die (001)-Oberfläche [7].

Abbildung 2.3: Geometrie der (110)-Oberfläche der Zinkblende-Struktur [12] im Querschnitt und in der Draufsicht. Die Parameter der Oberfläche sind  $a_x = a$

Die (110)-Oberfläche enthält ebenso viele Anionen wie Kationen und ist daher energetisch begünstigt. Es handelt sich um eine unpolare Oberfläche. Bei der Spaltung relaxiert die (110)-Oberfläche. Die Anionen entfernen sich von der Oberfläche, während sich die Kationen auf das Kristall zu bewegen. Für diese Oberfläche wurde ein universelles Modell entwickelt, das unabhängig von der Substanz gültig ist [13]. Hierbei bleiben die Bindungslängen nahezu erhalten, die Symmetrie parallel zur Oberfläche wird nicht geändert.

An der Oberfläche wird die Anion-Kation-Bindung aufgebrochen. Bei der Relaxation kommt es zu einem Ladungstransfer vom Kation-'dangling bond' zum Anion-'dangling-bond'. Das 'dangling-bond' am Kation wird vollständig geleert und am Anion entsprechend vollständig besetzt. Jedes Oberflächenatom besitzt nur noch drei der ursprünglich vier Nachbarn. So hat jedes Anion (Kation) der Oberfläche zwei Bindungen zu einem Oberflächen-Kation (Anion), eine zu einem Kation (Anion) im Volumen gerichtete Bindung sowie eine ins Vakuum gerichtete freie Valenz ('dangling bond'). Es kommt daher zu einer Dehybridisierung der  $sp^3$ -Orbitale. Die Anionen nehmen eine  $s^2p^3$  Koordination an, die Kationen erhalten eine planare  $sp_2$  Koordination. Das vom Anion-'dangling-bond'-abgeleitete Band senkt sich energetisch ab. Es verschiebt sich zum oberen Rand des Volumen-Valenzbandes.

## Kapitel 3

# Theoretische Grundlagen der Photoemission

Um geeignete Materialien in Bauelementen wie Solarzellen, Detektoren oder integrierten Schaltkreisen verwenden zu können, muss ihre elektronische und strukturelle Charakteristik bekannt sein. Dazu gehören ebenfalls die Transporteigenschaften des Materials. Die Bestimmung der elektronischen Bandstruktur ist hierzu eines der wichtigsten Hilfsmittel.

Eine leistungsfähige Methode, die direkte Zustandsdichte und die impulsaufgelöste Energiebandstruktur zu bestimmen, ist die Photoelektronspektroskopie. Im Rahmen dieser Diplomarbeit findet insbesondere die winkelaufgelöste Photoelektronspektroskopie oder ARPES<sup>1</sup> Anwendung. Im Folgenden werden ihre physikalischen Grundlagen erläutert.

### 3.1 Messprinzip der Photoelektronspektroskopie

Die Photoelektronspektroskopie basiert auf dem so genannten äußeren Photoeffekt. Dieses physikalische Phänomen wurde bereits 1887 von H. Hertz [14] und 1888 von W. Hallwachs [15] entdeckt und untersucht. Die richtige Deutung erfolgte durch A. Einstein im Jahre 1905 ([16], Nobelpreis 1921). Der Effekt wird durch die folgende Formel beschrieben:

$$E_{kin}^{max} = h\nu - \Phi.$$

Sie gibt die maximale kinetische Energie  $E_{kin}^{max}$  an, mit der Elektronen bei Anregung mit Strahlung der Energie  $h\nu$  aus einem Metall austreten. Hier ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Frequenz des ionisierenden Photons und  $\Phi$  die Austrittsarbeit des angeregten Materials.

Abhängig von der Energie der anregenden Photonen spricht man in der Photoelektronspektroskopie von UPS<sup>2</sup> oder XPS<sup>3</sup>, wobei UPS Photonenenergien im UV-Bereich (10 bis 100 eV) bezeichnet und XPS Photonen im Röntgenbereich ( $> 1000$  eV). Auf Grund ihrer höheren Energie werden durch XPS auch Rumpfelektronen angeregt. In Abhängigkeit der chemischen Umgebung zeigen XPS-Spektren Unterschiede in den Bindungsenergien eines Rumpfelektrons. In vielen Fällen kann aus der Form der Spektren Aufschluss über den Valenzzustand eines Elementes gegeben werden. Diese chemische Analyse ist unter der Bezeichnung ECSA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bekannt.

<sup>1</sup>ARPES - Angle Resolved Photo Electron Spectroscopy

<sup>2</sup>UPS - Ultraviolet Photoemission Spectroscopy, UV-Photoemission

<sup>3</sup>XPS - X-Ray Photoemission Spectroscopy, Röntgenphotoemission

Demgegenüber werden in UPS nur Valenzelektronen und Elektronen aus hochgelegten Rumpfniveaus angeregt. UPS eignet sich daher zur Untersuchung der Valenzbandstruktur von Halbleitern. In ARPES werden die emittierten Elektronen winkel- und energieaufgelöst detektiert. Das Prinzip wird in Abbildung 3.1 verdeutlicht.

## 3.2 Das Drei-Stufen-Modell

Es gibt eine Vielzahl erfolgreicher theoretischer Beschreibungen des Photoemissionsprozesses. In der Praxis hat sich das anschauliche Drei-Stufen-Modell [17] durchgesetzt. Im Einteilchenbild gliedert sich der Prozess damit in die folgenden drei unabhängigen Schritte [18]:

- Absorption des Photons und Anregung eines Elektrons aus einem Anfangszustand im Valenzband in einen Endzustand im Leitungsband
- Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche des Festkörpers
- Austritt des Elektrons durch die Oberfläche ins Vakuum

Die einzelnen Schritte dieses Modells werden im Folgenden einzeln beschrieben.

### Schritt 1: Anregung des Elektrons

Der erste Schritt beschreibt die Photoionisation. Lokal wird ein Photon absorbiert und ein Elektron angeregt. Dieser Prozess lässt sich mit der zeitabhängigen Störungstheorie erklären [19].

Die Übergangsrate  $T_{fBi}$  für ein Elektron von einem Anfangszustand  $|\Phi_i\rangle$  mit einer Anfangsenergie  $E_i$  in einen Endzustand  $|\Phi_f\rangle$  mit der Energie  $E_f$  ist durch Fermis Goldene Regel gegeben:

$$T_{fBi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_f | H_{int} | \Phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

Hierbei bezeichnet  $\hbar\nu$  die Energie des Photons. Die Wechselwirkung zwischen Elektron und Photon wird durch den Hamiltonoperator  $H_{WW}$  beschrieben. In Coulomb-Eichung und linearer Näherung lautet dieser

$$H_{WW} = \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p}$$

Das Vektorpotential der einfallenden elektromagnetischen Strahlung ist durch (cid:126)A gegeben und beinhaltet Eigenschaften wie Frequenz, Phase und Polarisation. (cid:126)p ist der quantenmechanische Impulsoperator (cid:126)p = i(cid:126). Die Energieerhaltung fordert, dass nur Übergänge vorkommen, die der Relation Ef = Ei + (cid:126) genügen. Diese Bedingung wird in Formel 3.2 durch die -Funktion berücksichtigt.

Es seien die Wellenvektoren des Anfangs- und Endzustandes mit (cid:126)ki und (cid:126)kf gegeben. Der Photonenimpuls kann bei den geringen Anregungsenergien von ARPES gegenüber dem Elektronenimpuls vernachlässigt werden. Wir erhalten daher wellenvektorerhaltende direkte Übergänge. Die Impulserhaltung lautet somit:

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{k}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird im wesentlichen durch das Betragsquadrat des Übergangsmatrixelementes in Gleichung 3.2 bestimmt. Dieses hängt sowohl vom Anfangszustand |i(cid:105) als auch vom Endzustand |f (cid:105) ab. In der Photoemission wird daher eine Kombination aus beiden Zustandsdichten gemessen.

## Schritt 2: Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche

Die Photonen dringen mehrere 100 Å in den Festkörper ein und regen Elektronen an. Beim Transport zur Oberfläche verlieren einige Elektronen durch inelastische Stöße kinetische Energie. Dabei geht die Information über den Anfangszustand verloren. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Diese „universelle Kurve“ ergibt sich aus Messungen, die an verschiedenen Materialien durchgeführt wurden. Die eingetragenen Messpunkte verdeutlichen, dass die mittlere freie Weglänge weitgehend unabhängig vom Material ist.

Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die mittlere freie Weglänge bei den in UPS üblichen Anregungsenergien nur einige Angström beträgt. Damit ist der Transport zur Oberfläche der limitierende Schritt der PES und begründet seine Oberflächensensitivität. Messungen der Photoemission repräsentieren nur die obersten Atomschichten. Sie erfordern ein gutes Vakuum, um eine Bedeckung der Oberfläche mit Fremdatomen zu verhindern. Weiterhin werden besondere Anforderungen gestellt, um zuvor eine geeignete Oberfläche zu erhalten.

Abbildung 3.2: Photoemissionsprozess und zugehörige Energieverhältnisse für Probe und Analysator. Die einzelnen Energien werden im Text erläutert.

Abbildung 3.3: Energieabhängige mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper [20].

Abbildung 3.4: Brechung der Elektronen an der Kristalloberfläche. (cid:126)K Wellenvektor im Vakuum, (cid:126)kf Wellenvektor des Endzustandes im Kristall

Der dominierende Stoßprozess ist die Elektron-Elektron Streuung. Durch diesen Prozess wird ein Spektrum von niederenergetischen Sekundärelektronen generiert, die später im Photoemissionsspektrum sichtbar sind (siehe Abbildung 3.2). Die Elektron-Phonon Wechselwirkung hat nur bei sehr geringen Energien eine Bedeutung [18].

## Schritt 3: Durchtritt des Elektrons vom Festkörper ins Vakuum

Der dritte Schritt ist mit einer Brechung verbunden. Wir können das angeregte Elektron innerhalb des Kristalls als quasi-frei betrachten. Die Energie-Impuls-Beziehung für den Endzustand (cid:126)kf vor dem Durchtritt durch die Oberfläche lautet daher

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} - |E_0|$$

Der Wellenvektor (cid:126)kf zerlegt sich in seine Anteile (cid:126)kf (cid:107) parallel zur Probenoberfläche und (cid:126)kf senkrecht zur Oberfläche (siehe Abbildung 3.4). Aufgrund der Translationsinvarianz bleibt die parallele Komponente beim Durchtritt bis auf einen reziproken Gittervektor oder Oberflächen-gittervektor (cid:126)g(cid:107) erhalten:

$$\vec{k}_{||} = \vec{k}_f || + \vec{g}$$

Die Addition eines solchen reziproken Gittervektors bezeichnet man als Umklappprozess. Betrachten wir die Emission unter einem Winkel  $\vartheta$  zur Probennormalen und vernachlässigen Umklappprozesse (d. h. (cid:126)g(cid:107) = 0), so erhalten wir für die Parallelkomponente des Wellenvektors:

$$k_{||} = k_f \sin \vartheta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{kin} + |E_0|)} \sin \vartheta$$

Die senkrechte Komponente bleibt nicht erhalten, da das Kristallpotential V0 außerhalb des Festkörpers nicht vorhanden ist. Dies führt zu einer Verkürzung der senkrechten Komponente.

Dennoch können wir über sie eine Aussage machen, wenn wir als Endzustände freie Elektronenparabeln annehmen. Die kinetische Energie ist dann wie folgt gegeben:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2(k_{||}^2 + k_{\perp}^2)}{2m} - |E_0|$$

Die reziproken Volumengittervektoren (cid:126)G repräsentieren die jeweiligen Elektronenparabeln. Der Wellenvektor (cid:126)kf lässt sich in seine Komponenten (cid:126)kf = (cid:126)kf (cid:107) + (cid:126)kf<sub>⊥</sub> zerlegen. Das Ergebnis von Gleichung (3.6) kann in diesen Ansatz eingesetzt werden. In senkrechter Emission ( $\vartheta = 0$ ) erhalten wir:

$$k_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{kin} + |E_0|)}$$

Hier wurde der Volumengittervektor (cid:126)G in seine Komponenten zerlegt. Jedoch kann (cid:126)G(cid:107) auch ein reziproker Oberflächengittervektor sein. Aufgrund der Impulserhaltung (3.4) kann so aus (3.6) und (3.8) die gemessene Zustandsdichte einem bestimmten Punkt in der Brillouin-Zone zugeordnet werden. Durch ein systematisches Abrastern des k-Raumes kann auf diese Weise die Bandstruktur E((cid:126)k, (cid:126)k(cid:107)) = E((cid:126)k) bestimmt werden. In der Praxis erfolgt dies entlang hoch-symmetrischer Richtungen.

Ei Ef EV BM Valenzbandmaximum Evac,S Vakuumenergie der Probe Evac,A Vakuumenergie des Analysators (cid:126) $\omega$  Ub Ethr Ekin,S kinetische Energie der Elektrons

Energie des Photons Bindungsenergie Photoemissionsschwellwert  
bezüglich der Probe (Sample)

Ekin,A kinetische Energie des Elektrons bezüglich des Analysators Kontaktpotential Austrittsarbeit der Probe Austrittsarbeit des Analysators Fermi-Energie

Abbildung 3.5: Energieniveauschema für die Photoemission an Probe und Analysator

Aus der kinetischen Energie der emittierten Elektronen lassen sich Informationen über die Bindungsenergien im Kristall erhalten. Ist die Energie Uthr des Photoemissionsschwellwertes bekannt, so kann die Bindungsenergie bezüglich des Valenzbandmaximums durch folgende Formel bestimmt werden:

$$E_B = h\nu - (E_{kin,S} + U_{thr})$$

Hier muss zwischen der kinetischen Energie bezüglich der Probe Ekin,S und bezüglich des Analysators Ekin,A unterschieden werden. Die relativen Energieverhältnisse sind in Abbildung 3.5 noch einmal gesondert dargestellt. Der Unterschied zwischen den beiden kinetischen Energien entspricht dem Kontaktpotential UK. Es ergibt sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Probe und Analysator

$$E_{kin,S} = E_{kin,A} - U_K$$

In den Gleichungen (3.6), (3.8) und (3.9) bezeichnet Ekin die kinetische Energie bezüglich der Probe. Letzten Endes wird die kinetische Energie jedoch im Analysator bestimmt. Die maximal gemessene kinetische Energie hängt damit nur von der Energie der anregenden Photonen und der Austrittsarbeit des Analysators ab - siehe auch die eingangs erwähnte Formel (3.1). Im Falle eines untersuchten Metalls entspricht diese der Fermi-Energie. Somit ist die gemessene energetische Lage der Fermi-Kante unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe.

Dieser spezielle Umstand des elektrostatischen Elektronenanalysators wird z. B. in der Untersuchung von HTSCs<sup>4</sup> genutzt. Es werden die Spektren einer Probe aufgenommen, die von besonderem Interesse sind. Anschließend wird die Probe an einer speziellen Stelle der Vaku-

---

<sup>4</sup>HTSC - High Temperature SupraConductor, Hochtemperatursupraleiter oder High-T<sub>C</sub>-Supraleiter

umkammer mit amorphen Gold bedampft. Danach wird die Fermi-Kante der so präparierten Oberfläche gemessen. Dies dient als Referenzpunkt für Bindungsenergien. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die gemessenen Spektren ebenfalls auf die Fermi-Energie bezogen, deren Lage mit einer amorphen Goldprobe bestimmt wurde.

Außerdem ist es möglich, auf diese Weise die Austrittsarbeit der untersuchten Probe selbst zu bestimmen. Die bestimmte Fermi-Energie ist bei jeder Messung an derselben Stelle, weil das gesamte Spektrum beim Eintritt in den Analysator verschoben wird. Der Betrag der Verschiebung ist durch die Kontaktspannung gegeben (Abbildung 3.5). Die meisten Analysatoren sind innen mit Graphit beschichtet, welches eine geringe Austrittsarbeit von 4,14 eV besitzt. Die minimale kinetische Energie der Sekundärelektronen beim Austritt aus der Probe beträgt 0 eV. Diese Kante wird ebenfalls um die Kontaktspannung UK verschoben. Aus der mit dem Analysator bestimmten niederenergetischen Grenze der Sekundärelektronen kann damit die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden.

### 3.3 Auswertung der Messdaten und Spektren

#### 3.3.1 Konstanter Untergrund

Die zur Detektion der Elektronen eingesetzten elektronischen Bauelemente (u. a. Channeltron, Operationsverstärker) besitzen ein charakteristisches Eigenrauschen. Dieses Rauschen verursacht einen energieunabhängigen konstanten Untergrund  $I_B$ . Betrachten wir die Intensität  $I_i$  an einem Messpunkt oder Kanal  $i$ . Dieser Wert  $I_i$  kann der Intensität bei einer bestimmten Energie  $I(E)$  zugeordnet werden. Diese Intensität sollte bei kinetischen Energien oberhalb der Fermi-Energie Null betragen. Damit lässt sich der konstante Untergrund  $I_B$  bestimmen und von den Messdaten abziehen [21]:

$$I'_{i,corr} = I_i - I_B$$

In den letzten Jahrzehnten sind große Fortschritte in der Technologie der Detektoren sowie ihrer Elektronik gemacht worden. Oftmals besitzen sie eine Einstellmöglichkeit für die Rauschunterdrückung [19]. So kann dieser Anpassungsschritt heute meist entfallen.

#### 3.3.2 Subtraktion des inelastischen Untergrundes

Insbesondere bei Anregung durch die He-Gasentladungslampe ist das gemessene Spektrum von einem deutlichen inelastischen Untergrund überlagert (siehe Abbildung 3.6 im Vergleich zu Abbildung 7.4). Ein wichtiger Unterschied ist die Größe des Fokus, in dem die Anregung erfolgt. An der BUS5-Beamline liegt der Durchmesser des bestrahlten Fleckes im Bereich von 100  $\mu\text{m}$ . Das ermöglicht bei empfindlichen Proben ein „Abrastern“ der Oberfläche [23]. Demgegenüber regen die Photonen der He-Lampe HIS 13 trotz Fokussierspiegel einen Bereich von ca. 1mm Durchmesser an [19].

Abbildung 3.6: Valenzbandspektrum von HgCdTe mit inelastischem Untergrund, berechnetem Untergrundsignal und dem Spektrum ohne Untergrund.

Wir betrachten wieder die Intensität  $I$  (cid:48)

i an einem Messpunkt i. Zur Korrektur der inelastischen Streuung wird von der Intensität  $I$  (cid:48) i ein Betrag abgezogen, der proportional zur integrierten Intensität des Valenzbandspektrums bei höheren Energien  $E > E(i)$  ist. Die korrigierte Intensität  $I$  (cid:48)(cid:48) i ergibt sich daher wie folgt:

$$I''_{i,corr} = I_i - \kappa \int_{E(i)}^{E_{max}} I(E') dE'$$

Die Intensität  $I'_0$  in Kanal 0 steht für eine Energie unterhalb des Valenzbandes und wurde mit  $I''_0 = I'_{i_{max}}$  festgelegt.

### 3.3.3 Glättung der Spektren nach Savitzky-Golay

Wie jedes andere analoge Signal sind die gemessenen Intensitäten mit einem statistischen Fehler behaftet, der sich in einem Rauschen des Messsignals äußert. Dieses lässt sich selbstverständlich durch eine Erhöhung der Statistik verringern. Damit ist aber auch ein Anstieg der nötigen Messzeit verbunden; der möglichen Zählrate sind Grenzen gesetzt. In der Praxis muss ein Kompromiss zwischen akzeptabler Messzeit und hoher Zählrate gefunden werden.

Die Spektren der Photoemission werden meist mit sehr hoher Auflösung aufgenommen, so dass die einzelnen Werte von Datenpunkt zu Datenpunkt nur wenig variieren. Diese sind mit einem Rauschen überlagert. Für diese Art Daten eignet sich der Glättungsalgorithmus nach Savitzky-Golay [24] sehr gut. Hierbei ergibt sich der geglättete Wert  $I$  (cid:48)  $i$  eines Messpunktes aus der gewichteten Mittelung über seine Nachbarwerte:

$$I_{i,glatt} = \sum_{n=-m}^m C_n I_{i+n}$$

Die Mittelung im Intervall  $k \in [i - nL, i + nR]$  soll gerade dem Wert des Least-Square-Polynomfits durch die Punkte  $I_k$  am Punkt  $I_i$  entsprechen, die Koeffizienten  $c_n$  werden entsprechend gewählt. Zur Auswertung der Spektren wurde die Software Origin 7.5 verwendet [25]. Sie bietet einen eingebauten Algorithmus zur Datenglättung nach Savitzky-Golay. Er fand bei den ausgewerteten Spektren Anwendung.

## 3.4 Trennung von Oberflächen und Volumenbandstruktur

Im Allgemeinen interessiert bei Photoemissionsmessungen die elektronische Struktur des Volumens. Bedingt durch die starke Oberflächensensitivität dieser Messmethode spielen energetische Zustände der Oberfläche in den gemessenen Spektren eine große Rolle. Die Wellenfunktion dieser Zustände fällt auf beiden Seiten der Oberfläche exponentiell ab. Im Fall einer Entartung mit Volumenzuständen fällt sie im Kristall nur auf einen endlichen Wert ab, man spricht von einer Oberflächenresonanz.

Der Ursprung dieser abweichenden Zustände liegt in der abweichenden Bindungsstruktur der Oberfläche. Dazu zählen sogenannte 'dangling bonds' - freie Valenzen - sowie Brückenbindungen ('bridge bonds') und Rückbindungen ('back bonds'). Oberflächenabgeleitete Zustände besitzen einige Eigenschaften, die sie von Volumenzuständen unterscheiden. In der folgenden Liste sind einige aufgeführt [7]. Dabei ermöglicht ein einzelner Punkt allein keine eindeutige Zuordnung [11]. Vielmehr sollten immer mehrere dieser Kriterien erfüllt sein:

- Die energetische Lage von Oberflächenzuständen ist unabhängig von der Photonenergie. Bei einer Messung in normaler Emission (auch:  $k \perp$ -Messung,  $k \parallel = 0$ ) zeigen sie keine Dispersion.
- Ihre Periodizität ist an die Oberflächen-Brillouin-Zone gekoppelt. Sie zeigen daher ein anderes Dispersionsverhalten bezüglich  $k \parallel$ .

- Oberflächenzustände liegen teilweise in einer Energielücke des Volumens. Oberflächenresonanzen fallen dagegen mit Volumenzuständen zusammen.
- Oberflächenzustände reagieren empfindlich auf Adsorbate. Sie verschwinden vielfach bei Adsorption von weniger als einer Monolage.
- Volumenzustände können häufig durch den Vergleich mit Volumenbandstrukturrechnungen identifiziert werden.
- Wenn ebenso Bandstrukturrechnungen für die Oberfläche vorliegen, kann ein Vergleich weitere Hinweise auf Oberflächenzustände liefern.
- Teilweise besitzen Oberflächenzustände Orbitalcharakter. Durch gezielte Variation des Übergangsmatrixelementes oder der Symmetrieeigenschaften in Abhängigkeit vom Azimutalwinkel kann dieser Charakter untersucht werden.

# Kapitel 4

# Experimentelles

Alle Photoemissionsmessungen wurden mit der hochauflösenden AR65-Anlage durchgeführt. Sie ist transportabel gestaltet, daher konnten Messungen sowohl im Labor mit einer He-Lampe als auch bei BESSY an einem Synchrotronmessplatz durchgeführt werden.

## 4.1 Die Photoemissionsanlage AR65

Die UHV-Anlage AR65 wurde in unserer Arbeitsgruppe bis 1999 aufgebaut [26], um hochauflösende Messungen am neu gebauten Synchrotron BESSY II zu ermöglichen [27]. Die 750kg schwere Anlage wurde kompakt und fahrbar aufgebaut, damit an verschiedenen Beamlines oder auch im Labor gemessen werden kann. Sie besteht aus einer Hauptkammer, in der die eigentlichen Messungen durchgeführt werden, und einer Einschleuskkammer.

In Kapitel 2 wurde die hohe Oberflächensensitivität der Photoemission erläutert. Weitere Aspekte HgCdTe betreffend werden in Kapitel 6 erörtert. Um diesen hohen Anforderungen gerecht zu werden, ist die Hauptkammer mit einer Vielzahl unterschiedlicher Pumpen verbunden. Diese laufen an der Pumpkammer zusammen, dort findet auch die Druckmessung statt. Die Pumpkammer ist über ein 200mm-Pumprohr von 1 Meter Länge mit der Messkammer verbunden. Auf diese Weise sollen störende Einflüsse der Pumpsysteme und des Druckmesskopfes auf die Photoemissionsmessung minimiert werden. Insbesondere magnetische Streufelder der Ionengetterpumpe könnten das Messergebnis beeinflussen.

An die Pumpkammer sind eine 500l-Turbomolekularpumpe, eine 500l-Ionengetterpumpe, eine 1200l-Titansublimationspumpe sowie eine 1500l-Kryopumpe angeschlossen. Die angegebenen Pumpleistungen pro Sekunde beziehen sich mit Ausnahme der TSP (hier H<sub>2</sub>) auf Stickstoff. Mit ihnen kann am Pumpenkreuz ein Druck von  $p = 1.310^{-10} \text{ mbar}$  erreicht werden (2007), ohne Kryopumpe werden noch  $p = 310^{-10} \text{ mbar}$  erreicht. Der entsprechende Druck in der Hauptkammer liegt um den Faktor 2 höher [26]. Die Druckmessung der IGP unterschreitet im ersten Fall ihren Grenzbereich von  $6.410^{-11} \text{ mbar}$  und zeigt low pressure... an.

Um störende Magnetfelder (wie auch das Erdmagnetfeld) vom Messort fernzuhalten, ist die Messkammer innen mit einer Abschirmung aus  $\mu$ -Metall versehen. Dadurch können äußere Magnetfelder auf 0,5 % reduziert werden.

Die winkelaufgelöste Untersuchung der emittierten Photonen erfolgt mit dem Photoelektronenanalysator AR65 der Firma Omicron. Er besitzt einen 180° Kugelkondensator oder SDA1 mit einem Sollbahnradius von 65 Millimetern und ist damit der Namengeber der gesamten Anlage. Dieser ist auf einem 2-Achsen-Goniometer montiert. Damit können Winkel im Bereich von  $10^\circ < \Phi < -90^\circ$  in der Vertikalen und  $0^\circ < \theta < 350^\circ$  in der Horizontalen angefahren werden.

Allgemein kann die spektrale Auflösung  $\Delta E_A$  eines Kugelkondensators mithilfe der folgenden Formel [28] bestimmt werden:

$$\Delta E_A = \frac{E_P \Delta R}{2R_0} + E_P \frac{\Delta \alpha^2}{4} + \Delta E_{det}$$

Sie hängt für eine Passenergie  $E_{pass}$  der eintretenden Elektronen unter einem Öffnungswinkel  $\alpha$  vom Radius  $r_0$  des Kondensators sowie der Breite  $s$  des Eingangs- und Ausgangsspaltes ab. Für die AR65 sind die Spaltbreiten mit  $s = 1\text{mm}$  gegeben, die Winkelakzeptanz beträgt  $\alpha = \pm 1$ . Für eine standardmäßig verwendete Passenergie von  $E_{pass} = 10\text{eV}$  ergibt sich damit eine Energieauflösung von  $\Delta E_A \approx 80\text{meV}$ .

## 4.2 Heliumlampe Focus HIS 13

## 4.3 Automatische N<sub>2</sub> Nachfüllanlage

## 4.4 BUS-Beamline bei BESSY

## 4.5 Röntgenuntersuchung mittels Laue

photon energy	kink at [eV]	vec	transmission
22.12	3.546	12.1	14.3
22.12	6.543	12.4	35.3

The slight shift in intensity is connected to the thin bilayer splitting in HTSC based on YBCO. Bi2212 doesn't shows this behavior.

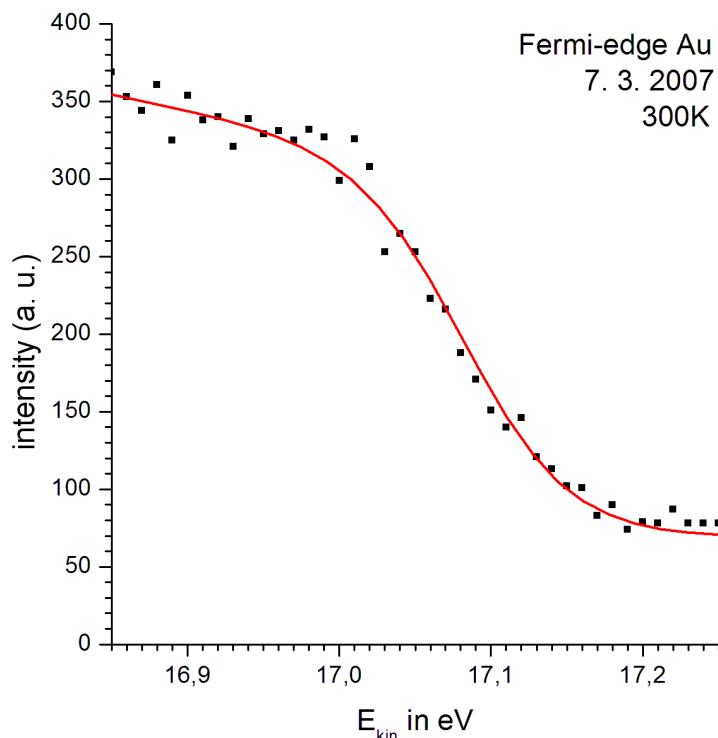


Abbildung 4.1: Aufbau der Meßkammer

1,5 mGauß nachgewiesen(vgl. Erdmagnetfeld: max 500 mGauß). Wichtig für die Experimente ist die Unterteilung der Kammer in mehrere Ebenen: Transferebene, Zusatzebene, Meßebebene und Pumpebene (von oben nach unten, siehe auch Abb. 3.2 und 3.1) In der Transferebene können die Proben eingeschleust, manipuliert und orientiert werden. Der Probentransfer zwischen Probenschleuse und Meßkammer wird mit einer sog. Transferstange realisiert, die mit einem speziellen Gabelkopf zur Aufnahme der Probenhalter ausgerüstet wurde (zu den Probenhaltern siehe Kap. 5.5) Der Kryostat, der von oben auf die Kammer aufgesetzt ist, nimmt die Proben auf. In die Transferebene wurde ein Vakuum-Manipulierarm (engl. *wobble stick*) eingebaut, um bestimmte Arbeitsgänge im Vakuum, zum Beispiel das Betätigen der Kühlsschildklappe (Kap. 3.5) oder das Abreißen der Spalthebel (siehe Kap. 5.5), zu ermöglichen. Mit der Zweitrotation des Kryostaten, d.h. die Rotation um die Probennormale, können die Proben optimal orientiert werden.

Ebenfalls wurde in diese Ebene ein LEED/Auger-System (Kap. 3.4) eingebaut. Dadurch können strukturelle wie chemische Eigenschaften der Proben in situ untersucht werden. Insbesondere kann die Probenorientierung durch LEED überprüft werden. Ist die Probe einmal orientiert, wird sie mit dem Kryostaten in die untere Ebene, die Meßebebene, gefahren. In der Meßebebene fallen (ein genau einjustiertes Experiment vorausgesetzt) der Fokus der Synchrotronstrahlung aus dem Monochromator und

# Kapitel 5

## Das Material $Hg_{1-x}Cd_xTe$ und Charakterisierung der Proben

### 5.1 Eigenschaften

All measurements were taken with the SCIENTA SES 100 and the WESPHOA I at the laboratory in Adlershof, Newtonstr. 14. Very useful for interpretation of the measurement data was all GPL-software and so on.

### 5.2 Herstellungsverfahren

### 5.3 Übersicht der untersuchten Proben

Grundlage dieser Diplomarbeit, deren Thema 2004 ausgeschrieben wurde, waren drei Kristalle von  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  mit x-Werten zwischen 0,07 und 0,4. Sie sind in Abbildung 5.4 mit I bis III gekennzeichnet. Diese Proben wurden vom Institut für Tieftemperaturphysik an der Staatlichen Moskauer Lomonossow-Universität zur Verfügung gestellt. Insbesondere besteht eine enge Zusammenarbeit mit Dr. Nikiforov, er hatte die Beschaffung dieser Proben organisiert. Im Dezember 2006 wurden uns drei weitere Proben zur Verfügung gestellt. Sie sind mit IV bis VI bezeichnet.

### 5.4 Laue-Aufnahmen zur Kristallqualität

Ausgehend von den Besonderheiten des Herstellungsverfahrens der  $HgCdTe$ -Proben ist es notwendig, die Kristallqualität zu prüfen. Insbesondere kann nicht davon ausgegangen werden, dass es sich um Einkristalle handelt. Vielmehr sollten polykristalline Proben mit Korngrößen von einigen Mikrometern erwartet werden [47].

Die Röntgenbeugung nach Laue ist gut geeignet, um die Kristallinität und Orientierung eines ganzen Volumens zu bestimmen. Dazu wird ein Lauegramm aufgenommen, also eine Transmissionsaufnahme erstellt. Damit jedoch auf dem Film hinter der Probe eine ausreichende Intensität der gebeugten Strahlung detektiert werden kann, müssen die Proben hinreichend dünn sein. Mit der verwendeten Anlage (Kapitel 4.5) konnte noch eine Probendicke von 600  $\mu m$  untersucht werden.

Abbildung 5.5: Transmissionsaufnahme der Röntgenbeugung nach Laue von Probe I ( $x=0,07$ ). Die scharfen Beugungsmaxima in diesem Lauegramm deuten auf eine homogene Orientierung

der Kristalle hin. Die sichtbaren Ringe hingegen erinnern an die Pulvermethode von Debye-Scherrer und zeigen deutlich, dass kein Einkristall vorliegt. Diese Ringe werden an den Gitterebenen der Korngrenzen in dieser polykristallinen Probe erzeugt.

Das Ergebnis der Transmissionmessung zeigt Abbildung 5.5. Wie zu erwarten enthält die Aufnahme ringförmige Schwärzungen von den polykristallinen Anteilen der Probe. Es handelt sich demnach bei den zur Verfügung gestellten Kristallen nicht um Einkristalle, wie es im Thema der Diplomarbeit angegeben wurde. Allerdings besitzen die Körner eine einheitliche Orientierung, wie aus den punktförmigen und relativ scharfen Reflexen hervorgeht. Die weniger scharfen Punkte der intensiven Reflexe ergeben sich aus der Dimension und Intensitätsverteilung des kollimierten Röntgenstrahls.

Die Reflexionsaufnahmen hingegen zeigen eine sehr klare Struktur und weder Ringe von polykristallinen Anteilen noch Punkte anderer Kristallorientierungen. Bei der Herstellung der Proben wurden diese aus den Blockkristallen herausgesägt und die Oberfläche poliert. So konnte der Röntgenstrahl der Röntgenapparatur mit einem speziellen Mikroskop (Abbildung 4.5) exakt senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet werden. Die Orientierung der Kristallstruktur ist nicht immer parallel zur Probenoberfläche, sondern auch gedreht (Abbildung 5.6) oder um einen gewissen Winkel (Abbildung 5.7) verkippt.

Abbildung 5.6: Epigramm von Probe II ( $x=0,4$ ). Deutlich ist die gedrehte, doch gut zentrierte 110-Orientierung zu erkennen.

Abbildung 5.7: Die Kristallstruktur von Probe V ( $x=0,1855$ ) ist um 4 Grad zur Oberflächennormalen verkippt (Orientierung 110).

Mit den Laueaufnahmen wurde die Orientierung aller sechs Proben überprüft. Auch diese Messungen wurden mit der Anlage in Moskau durchgeführt. Die Aufnahmen wurden in 40mm Abstand mit 32 kV bei 30mA in 10 Minuten Belichtungszeit aufgenommen. Exemplarisch dienen die Aufnahmen 5.6 und 5.7.

Aus den entwickelten Photos konnte abgelesen werden, dass die ursprünglichen Blockkristalle in Längsrichtung [111]-orientiert waren. Senkrecht dazu wurden sie in Scheiben geschnitten. Die Oberflächen dieser Scheiben sind demnach (111)-Flächen. Sie wurden poliert und bilden jeweils die Flächen unserer Proben mit den größten Abmaßen. Bei unseren Proben handelt es sich somit um Bruchstücke oder Restmaterial dieser Scheiben. Die Seitenflächen schließen einen Winkel von  $90^\circ$  zur Oberfläche ein und sind (110)-orientiert. Da dies auch die natürliche Spaltfläche von ZnS-Kristallen ist, lassen sich die Proben parallel zu den Seitenflächen sehr gut spalten.

## 5.5 Bestimmung der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie

Jeweils nach den Photoemissionsmessungen im März und August 2007 wurde die Zusammensetzung der gemessenen Proben mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie oder EDX1 untersucht. Diese Messungen wurden von Dr. Schäfer in unserem Institut durchgeführt.

Das Ergebnis von 15 untersuchten Proben, die an jeweils drei Punkten der Probenoberfläche spektroskopiert wurden, finden sich im Anhang A in den Tabellen A.1 und A.2. Aus der Vielzahl der verfügbaren Daten wurde das statistische Mittel gebildet und in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Probe III wurde weder per Photoemission noch per EDX untersucht, daher liegen hierzu keine Daten vor.

Probe Referenzwert x

Tabelle 5.2: Ergebnisse der EDX-Messungen an fünf der verfügbaren Proben. Die gemessenen relativen Intensitäten wurden auf 2 Atome pro Einheitszelle renormiert.

Zunächst fällt der Tellur-Anteil in der Einheitszelle ins Auge. Ausgehend von der Summenformel  $Hg_{1-X}Cd_XTe$  sollte dieser stets 1 betragen. Jedoch wird er in EDX wiederholt und reproduzierbar zu gering gemessen. Der statistische Mittelwert des Telluranteils aus 45 Messungen beträgt  $0,9176 \pm 0,0005$ . Die Genauigkeit jeder Einzelmessung beträgt 8 Fehlers für Tellur (siehe Anhang A) und genügt nicht, um die Abweichung zu erklären.

Offensichtlich liegt ein systematischer Fehler vor. Mangels Vergleichsmessung kann nicht gesagt werden, ob dieser Fehler durch die EDX-Anlage hervorgerufen wird oder die Proben tatsächlich einen geringen Tellur-Anteil aufweisen. Allerdings geben eine Vielzahl anderer Messungen mit der EDX-Anlage keinen Anlass zur Beanstandung. Mit großer Wahrscheinlichkeit weisen daher die Kristalle einen Mangel an Tellur auf.

Die anderen Messwerte bestätigen recht gut die angegebenen Daten der Zusammensetzung. Aufgrund der Normierung kann der relative Anteil Cadmium direkt mit dem Referenzwert für  $x$  verglichen werden. Doch wie bereits erwähnt wurde, ist die Methode, mit der die Referenzwerte bestimmt wurden, unbekannt. Ein weiterer Vergleich mit den Messwerten ist daher nicht sinnvoll. Zudem liegen keine Angaben zur Genauigkeit der Referenzwerte vor.

## 5.6 Überprüfung der Kristalle mit dem Atomkraftmikroskop

Im Moskauer Institut ABMR (Advanced BioMedical Research) stand uns ein Atomkraftmikroskop oder AFM2 zur Verfügung. So wurde die Oberfläche aller sechs Proben auch mit dieser

EDX - Energy Dispersive X-ray spectroscopy 2AFM - Atomic Force Microscope

Methode untersucht. Die Messungen erfolgten an den (111)-Flächen, die beim Zertrennen der Blockkristalle durch Sägen und Polieren präpariert worden waren (siehe Kap. 5.4).

In Abbildung 5.8 sieht man die parallelen Strukturen, die beim Trennen der Kristalle mittels Elektroerosion entstehen. Man erkennt in der linken Bildhälfte einen „Kanal“ von  $3 \mu\text{m}$  Breite und  $50 \text{ nm}$  Tiefe. Die verbliebenen Spuren erscheinen nur aufgrund der starken Vergrößerung bzw. des kleinen Ausschnittes parallel, relativ zum Blockkristall sind sie natürlich rund.

Wenn wir nun einen Ausschnitt von  $3 \times 3 \mu\text{m}$  näher betrachten, so erkennt man noch weitere feine parallele Strukturen innerhalb des Kanals, die eindeutig mit der Säge erzeugt wurden (Abbildung 5.9). Sie besitzen eine Höhe von  $5-10 \text{ nm}$ . Jedoch sind zwischen diesen parallelen Strukturen deutlich kleine Erhebungen oder „bumps“ zu sehen. Ihre Höhe beträgt  $10-20 \text{ nm}$  und ihr Durchmesser ca.  $150 \text{ nm}$ .

Abbildung 5.8: AFM-Bild der (111)-Oberfläche von  $HgCdTe$ . Sie wurde durch Elektroerosion gesägt (parallele Strukturen).

Abbildung 5.9: Ausschnitt von  $3 \times 3 \mu\text{m}$  aus der linken Aufnahme. Deutlich sind die Fehlstellen im „Graben“ zu erkennen.

Diese kleinen Erhebungen weisen auf Fehlstellen des Gitters hin. Anhand der Fragmente der Oberflächenpräparation (parallele Strukturen von der Säge) wird deutlich, dass diese Fehlstellen erst nach dem Zertrennen der Blockkristalle an diese Stelle gelangt sind. Die Beweglichkeit von Fehlstellen wurde von Spicer et. al.[48] berichtet. Er erwähnt, dass sich diese Gitterfehler bereits bei Raumtemperatur im Kristall bewegen können. Sie gelangen so aus dem Volumen bis an die Oberfläche. Die Ursache dieser Beweglichkeit liegt in der schwachen Hg-Bindung innerhalb des Volumenkristalls.

Ebenso schreibt er die hohe Oberflächenempfindlichkeit gegenüber mechanischen Einflüssen dieser schwachen Bindung zu. Auch dieser Aspekt wird mit einem Atomkraftmikroskop deutlich. Bei vielen Messungen konnten wir kleine Kratzer auf der Oberfläche entdecken. Als Beispiel diene hier Abbildung 5.8.

## Kapitel 6

# Präparation der (110) Oberfläche von HgCdTe

In Kapitel 3 wurde gezeigt, dass die Photoelektronenspektroskopie eine oberflächensensitive Untersuchungsmethode ist. Ursache hierfür ist die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen im Kristall (siehe Abbildung 3.3). In den meisten Fällen soll die elektronische Struktur des Volumenkristalls bestimmt werden. Dies setzt eine Oberfläche voraus, die sich möglichst wenig vom Volumen unterscheidet. Eine unvermeidliche Veränderung im Falle der II/VI-Halbleiter ist die Relaxation der (110)-Oberfläche (siehe Kapitel 2.3).

Darüber hinaus ist die Oberfläche unter normalen Umgebungsbedingungen der Wechselwirkung mit den jeweiligen Gasen der Luft ausgesetzt. Diese können die Oberfläche bedecken, physikalisch verändern oder eine chemische Bindung eingehen. Ebenso können Flüssigkeiten (z. B. Wasser) an der Oberfläche kondensieren. Für die Untersuchung mittels ARPES ist es also notwendig, die Veränderungen der Oberfläche zu entfernen. Weiterhin ist sicherzustellen, dass es nicht zu erneuten Bedeckungen und Reaktionen kommt. Daher werden Photoemissionmessungen unter UHV (Ultra High Vacuum,  $p < 10^{-9}$  mbar) durchgeführt. Anhand eines einfachen Modells lässt sich mithilfe der kinetischen Gastheorie zeigen, dass unter UHV-Bedingungen Messungen an der ungestörten Oberfläche von mehreren Stunden möglich sind.

Zu Beginn der Messungen ist deshalb eine saubere Oberfläche sicherzustellen. In einigen Experimenten wird die zu untersuchende Oberfläche direkt im Vakuum erzeugt (z. B. mittels MBE) und dann ohne Unterbrechung des Vakuums zur UPS Messung transferiert. Andere Herstellungsverfahren für die zu untersuchenden Materialien ermöglichen diese Vorgehensweise leider nicht. In diesem Fall muss die Oberfläche im Vakuum vor der eigentlichen Messung gereinigt oder präpariert werden. Zwei häufig verwendete Verfahren werden im folgenden vorgestellt und auf ihre Anwendbarkeit bei HgCdTe geprüft.

### 6.1 Sputtern und Annealen

Bei dem Verfahren des Sputterns (aus dem englischen to sputter = zerstäuben) werden Atome aus dem Festkörper (Target) durch Beschuss mit energiereichen Ionen herausgelöst. Für den Beschuss eignen sich besonders Edelgase wie Argon, da sie keine chemische Reaktion mit dem Target eingehen. Die chemische Zusammensetzung des Targets wird daher durch das Sputtern nicht verändert. Die in einem Niederdruckplasma generierten positiven Edelgasionen werden durch eine Gleichspannung zum Target beschleunigt. Die herausgeschlagenen Atome des Targets gehen in die Gasphase über und kondensieren auf den Wänden der Vakuumkammer oder werden durch das Pumpensystem aus dem System entfernt.

Durch den Sputterprozess werden die obersten Schichten des Targets abgetragen. Dabei entsteht eine sehr raue Oberfläche. Für die Messungen muss diese daher wieder geglättet werden. Dazu wird die Probe auf eine Temperatur nahe unter der Schmelztemperatur erwärmt. Durch die Oberflächenspannung des Probenmaterials glättet sich die Oberfläche wieder. Dieser Prozess wird Annealen (engl. für tempern, anlassen) genannt. Währenddessen erhöht sich der Druck in der Vakuumkammer signifikant, da der partielle Dampfdruck aller Elemente mit der Temperatur ansteigt. Das Restgas setzt sich allerdings fast ausschließlich aus den Elementen der Probe zusammen, die mit der erwärmten Probenoberfläche in einem dynamischen Gleichgewicht steht. Durch die Oberflächenspannung des Probenmaterials glättet sich die Oberfläche wieder. Die Kombination aus Sputtern und Annealen wird häufig bei der Untersuchung von Metalloberflächen angewendet.

Die Kombination dieser beiden Methoden kann oftmals nicht angewendet werden, wenn sich die Schmelztemperaturen der einzelnen Komponenten des zu untersuchenden Materials stark voneinander unterscheiden. Im Falle von HgCdTe betragen die Unterschiede fast 500 Kelvin. Cadmium besitzt eine Schmelztemperatur von 594 K (321 °C) und Tellur von 723 K (450 °C). Quecksilber hingegen geht bereits bei 234 K (-39 °C) in die flüssige Phase über. Die Siedetemperatur von Quecksilber liegt bei 630 K (357 °C), noch unterhalb der Schmelztemperatur von Tellur. Man sollte erwarten, dass das Quecksilber aufgrund seines hohen Dampfdruckes aus einer erwärmten Probe herausdiffundiert [49]. Bei Raumtemperatur hingegen ist HgCdTe stabil und behält seine Komposition bei. Die Schmelztemperatur für MCT1 liegt je nach Zusammensetzung zwischen der von HgTe (670 °C) und CdTe (1090 °C, nach [46], Seite 56).

Abbildung 6.1: Mikrosondenanalyse einer erwärmten HgTe Oberfläche (rechte Bildhälfte) [50]. In der jeweils linken Bildhälfte ist der Sputterkrater zu sehen, dort wird der Sollwert des Hg-Anteils gemessen. In der linken Abbildung wurde die Oberfläche auf Tellur untersucht, rechts auf Quecksilber.

Eine experimentelle Untersuchung in unserer Arbeitsgruppe [50] zeigt, dass die Methode des Annealens bei HgCdTe tatsächlich nicht angewendet werden kann. Es wurde die Oberfläche von HgTe untersucht. Die in dieser Diplomarbeit untersuchten Proben haben einen relativ hohen Anteil Quecksilber, so dass sich die Ergebnisse von HgTe direkt übertragen lassen. Zunächst wurde eine Probe von HgTe erhitzt. Dann wurde ein Teil der Oberfläche durch Sputtern mit Argonionen gereinigt. Dadurch wurde eine Schicht von einigen Nanometern abgetragen und somit eine durch das Annealen veränderte Oberfläche entfernt.

Danach wurde die Oberfläche mit der Mikrosondenanalyse untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Bei dieser Untersuchung erfolgte die Anregung mit 10 keV Röntgenstrahlen. Die Auflösung der Elektronenstrahlmikrosonde beträgt 2 µm, die Bilder haben eine Kantenlänge von 180 µm. Die rechte Bildhälfte zeigt die erwärmte HgTe-Oberfläche. Es ist deutlich zu sehen, dass die Probe fast kein Quecksilber mehr an der Oberfläche enthält. In der linken Bildhälfte erkennt man den Sputterkrater. Dort messen wir wieder das erwartete Verhältnis von Quecksilber zu Tellur.

Damit eignet sich die Methode des Sputterns und Annealens nicht, um die Oberfläche der zu untersuchenden Proben von Hg<sub>1-X</sub>Cd<sub>X</sub>Te für eine ARPES-Messung vorzubereiten. Das ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Spicer et. al. [48], [51].

## 6.2 Spalten der Proben im Vakuum

Eine weitere Möglichkeit, eine saubere Oberfläche im Hochvakuum zu erzeugen, ist das Spalten der Kristalle. Besonders Schichtkristalle sind für diese Methode der Oberflächenpräparation geeignet. Da ihre Ebenen nur mit einer schwachen Van-der-Waals-Bindung zusammengehalten werden, ist die zur Spaltung benötigte Kraft sehr gering. Auf diese Weise werden zum

Beispiel die Oberflächen von Hochtemperatursupraleitern für Messungen im Vakuum vorbereitet. Dazu genügt es, Tesafilem auf die Probe aufzukleben und diesen im Vakuum abzuziehen. Die kovalenten Bindungen innerhalb der Ebenen sorgen für die nötige mechanische Stabilität des Restkristalles. Man erhält sehr ebene Oberflächen von wenigen Angström Rauigkeit (siehe [52], Seite 43). Neben der Photoelektronenspektroskopie benötigen auch Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop oder STM2 saubere Oberflächen.

Bei Kristallen, die durch kovalente oder ionische Bindungen zusammengehalten werden, gelingt das Spalten jedoch nicht so einfach. Es ist notwendig, eine spezielle Spaltvorrichtung zu konstruieren (siehe [53], [54] und [55]). Dr. C. Jannowitz hat eine solche Spaltkammer zur Untersuchung der elektronischen Struktur von CdTe konstruiert. Im Rahmen seiner Doktorarbeit konstruierte auch N. Orlowski eine Spaltkammer, um die Oberflächen von HgTe für die Untersuchung mittels PES vorzubereiten. Daher wurde erneut ein Spaltmechanismus konstruiert, um die Proben von HgCdTe für die Photoemissionsmessung zu präparieren.

### 6.2.1 Konstruktion einer Spaltkammer

In Abbildung 6.2 sind die Spaltkammer von N. Orlowski und die neu aufgebaute Spaltkammer zu sehen. Aus früheren Spaltversuchen war bekannt, dass nur gekühlte Spaltungen erfolgreich sind. Eine Anforderung an die Spaltkammer war daher die Möglichkeit, die Probe vor der eigentlichen Spaltung hinreichend zu kühlen. Der Ansatz ist in Bild (c) zu sehen. Im Zentrum ist eine Adapterplatte zu erkennen, auf die ein Probenhalter geschraubt werden kann. Für einen optimalen thermischen Kontakt ist die Oberfläche poliert. Diese Platte bildet den Abschluss eines Edelstahlrohrs, das mit einem CF63-Flansch in einen Manipulator geschraubt ist und oben eine Öffnung zum Einfüllen einer Kühlflüssigkeit bietet. Das Rohr wurde von der Werkstatt für UHV-Umgebungen passend verschweißt.

Abbildung 6.2: Links die Spaltkammer von N. Orlowski [7], in der Mitte die im Rahmen dieser Diplomarbeit gebaute Spaltkammer. Rechts ein Blick in die Spaltkammer: Links ist der Amboss zu erkennen, rechts der Spaltkeil und oben die Aufnahmeplatte für den Probenhalter.

Von links ragt ein Amboss in die Vakuumkammer hinein. Er ist auf einer schraubbaren Lineardurchführung befestigt. Ihm gegenüber ist der eigentliche Spaltkeil auf einer frei beweglichen Lineardurchführung befestigt. Der Manipulator erlaubt eine exakte Positionierung der Probe in x-, y- und z-Richtung. Am Probenhalter kann ein PT100 zur Temperaturmessung befestigt werden. Mit einer vergleichbaren Apparatur von N. Orlowski wurde bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff innerhalb weniger Minuten eine Temperatur von 80K erreicht. Der direkte und großflächige Kontakt zwischen Kühlbehälter und Probenhalter bietet demnach deutliche Vorteile gegenüber einer Kühlung in einem gewöhnlichen Manipulator. Bei letzterem erfolgt der Wärmetransport vornehmlich über Kupferlitze. Der Kühlmittelbedarf ist ebenfalls bedeutend höher [7].

### 6.2.2 Spaltmechanismus im Probenhalter

Es stellte sich heraus, dass die von Moskau zur Verfügung gestellten Proben nur sehr klein waren. Insbesondere wiesen sie eine Dicke von weniger als einem Millimeter auf. Dieser Umstand stellt besondere Anforderungen an die genaue Positionierung der Proben im Spaltmechanismus. Während der Präparation zeigte sich, dass sie aufgrund ihrer geringen Größe mechanisch nicht sehr stabil sind. Das bedeutet, dass die zur Spaltung notwendige Kraft trotz der kovalenten Bindungen recht gering ist.

Es wurde daher der Versuch unternommen, die Kristalle mit einer bei Schichtkristallen üblichen Methode zu spalten. Dazu werden die Kristalle mit leitfähigem Silberkleber in einem speziell vorbereiteten Stempel des Probenhalters geklebt. Dieser härtet bei 120 °C Wärmebe-

handlung innerhalb einer Stunde aus. Danach wird ein passender Spaltthebel auf die Oberseite der Probe geklebt. Zuvor wird eine Nut von 1 Millimeter Breite in den Aluminiumspaltthebel gesägt, um ihn während des Aushärtens besser auf der Probe zu positionieren. Darüber hinaus steht so eine größere Fläche für die Kraftübertragung beim eigentlichen Spaltprozess zur Verfügung (siehe Abbildung 6.3).

Die so präparierten Proben wurden über das Probenkarussell in das Vakuumsystem transferiert. Mit dem Wobbelstick konnten die Proben sehr einfach gespalten werden, während sie sich im Kryostatmanipulator (Kapitel 4.1) befinden. Die benötigten Kräfte sind so gering, dass einige Proben bereits beim Einbau gespalten wurden (siehe Anhang A). Daher wurden die Spaltthebel verkleinert, um die Kräfte auf die Proben durch die Massenträgheit des Hebels zu minimieren.

Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Spaltmechanik direkt im Probenhalter. Rechts ist ein Probenhalter mit Probe und Spaltkeil photographiert.

Allerdings spalteten die Kristalle an unvorhersagbaren Stellen und neigten zur Splitterbildung. Daher wurden die Kristalle an Hr. Sölle gegeben, der sie in kleinere Einzelkristalle zersägte. Außerdem sägte er mit der Fadensäge einen 100 µm tiefen Graben in eine Seite der Kristalle. Dies sollte als Sollbruchstelle dienen. Schematisch ist der finale Aufbau zum Spalten der Probe in Abbildung 6.3 gezeigt. In der Praxis ließen sich die Kristalle erfolgreich entlang dieser Sollbruchstelle teilen. Eine Aufnahme ist in Abbildung 6.4 links zu sehen.

Abbildung 6.4: Die linke Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop zeigt eine Spaltung entlang der Sollbruchstelle. Diese ist als 100 µm tiefer Graben im Vordergrund zu erkennen. Das mittlere Bild zeigt die fragmentierte Oberfläche nach einer Spaltung im Vakuum. Rechts ist die Photographie eines bei der Spaltung zersplitterten Kristalls zu erkennen.

### 6.3 Aufnahmen der Spaltungen mit dem Rasterelektronenmikroskop

Die weiteren Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop oder SEM3 an den gespaltenen Proben legen deutlich offen, dass die Proben keinesfalls einkristallinen Charakter besitzen. Dies wurde schon durch die Laue-Transmissionsaufnahme (Abbildung 5.5) gezeigt. Makroskopisch weisen die Proben eine einheitliche Orientierung auf, sind aber in jedem Fall polykristallin. Darauf weisen auch die beiden Aufnahmen des Elektronenmikroskopes in Abbildung 6.5 hin. Die linke Aufnahme zeigt das gespaltete Kristall im Probenhalter. Für das rechte Bild wurde ein Ausschnitt um den Faktor 10 vergrößert.

Abbildung 6.5: Elektronenmikroskopaufnahme einer gekühlten Spaltung einer HgCdTe-Probe. Deutlich sind Stufen von einigen µm Höhe zu erkennen. Das Kristall zeigt innere Spannungen. Der Maßstab der Aufnahme beträgt links 1 mm, rechts 100 µm.

Schon bei der Auflösung des Elektronenmikroskopes wird eine uneinheitliche Oberflächenstruktur sichtbar. Man kann nicht von einer homogenen Spaltung entlang einer (110)-Ebene sprechen. Vielmehr sind Stufen von einigen Mikrometern Höhe erkennbar sowie innere Spannungen des Kristalls. Diese Spannungen haben den Verlauf der Spaltung entscheidend bestimmt. Bei der Interpretation winkelaufgelöster Messungen von Photoelektronenspektren benötigt man natürlich eine Referenzebene. Offensichtlich ist diese nur bedingt gegeben, man sollte in den Spektren Anteile unterschiedlicher Oberflächenorientierungen erwarten. Neben Effekten der Oberflächen-Relaxation werden zusätzliche Anregungen von weiteren Oberflächenzuständen zu sehen sein.

Die Anforderungen an die Oberflächenqualität für eine Photoemissionsmessung gehen über den Mikrometerbereich weit hinaus. Es sind gute Eigenschaften auf atomarer Ebene erforderlich. Diese werden mit der nächsten Methode überprüft.

## 6.4 Prüfung der Oberflächenqualität durch die Beugung langsamer Elektronen

Eine übliche Methode, periodische Strukturen (z. B. Kristalloberflächen) auf atomarem Niveau zu untersuchen, ist die sogenannte Beugung langsamer Elektronen oder LEED4. Die wenig verheißungsvollen Ergebnisse des Elektronenmikroskopes bestätigten sich auch bei der Untersuchung mittels LEED. Mehrere Oberflächen wurden im Vakuum präpariert, indem sie unter normalen Bedingungen gespalten wurden. Mit diesen Probenoberflächen war es nicht möglich, ein Beugungsbild auf dem Phosphorschirm zu erhalten.

Aus der Untersuchung ähnlicher Kristalle [7] war bekannt, dass eine gekühlte Spaltung weitaus bessere Ergebnisse liefern kann. So wurde eine Probe im Kryostat-Manipulator der AR65 auf 100 K (-170 °C) gekühlt und mit dem Wobbelstick gespalten. Danach war es erstmals möglich, das typische Beugungsmuster einer LEED-Aufnahme zu erkennen. Bei einer Anregungsenergie von 156 eV entstand das Bild, welches in Abbildung 6.6 gezeigt ist.

Abbildung 6.6: Erstes erfolgreiches LEED-Beugungsbild nach einer gekühlten Spaltung bei 100 Kelvin. Die Elektronenenergie beträgt 156 eV.

Aus dem Beugungsbild kann man die Periodizität des Oberflächengitters berechnen. Für die Berechnung benötigt man außerdem die Geometrie der Apparatur sowie die Elektronenenergie. Es sind zwei unterschiedliche Gitterkonstanten zu erkennen, obwohl für HgCdTe stets nur eine Gitterkonstante angegeben wird. Das liegt daran, dass eine (110)-Oberfläche untersucht wurde. Da diese Ebene nicht parallel zu Flächen des Basisgitters verläuft, sondern dia-2 verkürzt. Die Relationen der gonal durch diese, ist eine Gitterkonstante um den Faktor Oberflächenperiodizität zur Gitterkonstante betragen:

Mit der bekannten Anregungsenergie von 156 eV und der Geometrie der LEED-Apparatur können die zugehörigen Längenwerte für  $b_1$  und  $b_2$  aus Abbildung 6.6 berechnet werden:

$$b_1 = (3, 5 \pm 0, 2) \text{ Å}$$

$$b_2 = (2, 4 \pm 0, 2) \text{ Å}$$

Aus den Werten  $b_1$  und  $b_2$  ergibt sich eine Gitterkonstante von 7,0 Å bzw. 6,8 Å. Der Sollwert für diese Probe ( $x=0,2$ ) beträgt  $a = 6,464$  Å. Die Ergebnisse der Beugung langsamer Elektronen weichen somit um 10 % von den realen Werten ab. Bei der Berechnung hat die Geometrie bzw. deren exakte Einhaltung einen großen Einfluss auf das Endergebnis. In unserem Experiment genügt bereits eine Abweichung der Probenposition um 7 mm vom Zentrum des Phosphorschirms für einen relativen Fehler von 10 % [23].

In Abbildung 6.6 ist zu erkennen, dass die Beugungsreflexe nicht exakt auf einer Linie liegen. Offensichtlich befindet sich die Probe also nicht an der Referenzposition. Mit dem Manipulator der AR65 kann die Probe sehr genau relativ positioniert werden, über die absolute Positionierung kann jedoch keine Aussage gemacht werden. Eine weitere Ungenauigkeit liegt in der Höhe des Probenstempels sowie der Position des Kristalls in diesem.

## Kapitel 7

# Ergebnisse der Photoemission

### 7.1 Energie der gemessenen Zustände

In typischen Photoemissionsexperimenten bestimmt ein Analysator die Intensitäten der emittierten Elektronen bei verschiedenen Energien. Ein angeregter Zustand des Festkörpers erscheint in diesen Spektren bei einer definierten kinetischen Energie. Der absolute Wert der gemessenen kinetischen Energie für diesen Zustand ist allerdings von der Anregungsenergie der Photonen abhängig (siehe Abbildung 3.2). In der Praxis werden daher diese Energien relativ zu einem gemeinsamen Bezugspunkt angegeben, um Spektren und Energiewerte leichter miteinander vergleichen zu können. Damit befinden sich gleiche Zustände in unterschiedlichen Messungen bei unterschiedlichen Photonenenergien bei der gleichen relativen Energie.

In den üblichen Arbeiten zur Photoemission finden insbesondere zwei Referenzpunkte Verwendung. In vielen Fällen werden die kinetischen Energien auf die Fermi-Energie bezogen. Bei Halbleitern ist es auch üblich, sich auf das Valenzbandmaximum (VBM) zu beziehen.

Es ist mit einigen Besonderheiten verbunden diese Bezugspunkte zu bestimmen. Der Energieanalysator ist innen mit Graphit beschichtet (siehe Seite 13). Normalerweise würde man erwarten, die Fermi-Kante stets bei exakt derselben Energie im Abstand von der Photoenenergie zu messen. Ausgehend von der einfachen Beziehung (3.1) erwartet man daher:

$$E_f = h\nu - \Phi_{Graphit} = h\nu - 4,14\text{eV}$$

In der Realität stimmt diese Gleichung jedoch nicht mit den Messergebnissen überein. Die Spannungsversorgungen der Elektronenlinsen und des Halbkugelanalysators besitzen eine Spannungsstabilität von wenigen  $\mu\text{V}$ . Dennoch sind die gemessenen Energiewerte von den Umgebungsbedingungen abhängig. Diese driften im Verlauf von Tagen um einige Millivolt. Daher wird bei hochauflösenden Messungen, wie sie bei Hochtemperatursupraleitern durchgeführt werden, jedes Mal vor oder nach der Messung die exakte Position der Fermi-Energie bestimmt.

Diese Kalibrierung sollte auch bei weniger genauen Messungen regelmäßig durchgeführt werden. Unbedingt erforderlich ist eine solche Messung, wenn die Anlage abgebaut und an anderer Stelle (z. B. am Synchrotron) wieder aufgebaut wird. So wurde im Frühjahr 2007 mit der Heliumlampe ( $h\nu = 21.22\text{eV}$ ) eine Fermi-Energie von  $EF = (17, 085 \pm 0, 004)$  eV bestimmt. Daraus ergibt sich eine gemessene Austrittsarbeit  $\Phi = (4, 135 \pm 0, 005)$  eV. Die Messungen im August 2007 bei BESSY ergaben jedoch eine Austrittsarbeit von  $\Phi = (4, 180 \pm 0, 005)$  eV. Diese Angaben beziehen sich auf eine Passenergie von 10 eV. Für eine Passenergie von 5 eV verschiebt sich die Fermi-Kante um weitere 130 meV (Messung Januar 2007).

Ein großer Vorteil der Messung an der Beamline eines Synchrotrons ist die einstellbare Photonenenergie. Aus dem kontinuierlichen Spektrum der Synchrotronstrahlung wird mittels ei-

nes Gittermonochromators die gewünschte Wellenlänge ausgewählt. Die relativen Energiepositionen des Monochromators werden reproduzierbar mit einer Genauigkeit von 5 meV angefahren [56]. Für die BUS-XUV-Beamline wurde diese Angabe im Jahre 2007 nochmals überprüft. Allerdings bezieht sich diese Genauigkeit nicht auf die absoluten Energiewerte. So wurde im Januar 2007 mit der AR65 eine Austrittsarbeit von  $\Phi = (3,92 \pm 0,03)\text{eV} = (3,92 \pm 0,03) \text{ eV}$  bestimmt. Dieser Wert unterscheidet sich um 260 meV von dem Ergebnis im August desselben Jahres.

Abbildung 7.1: Gemessene Austrittsarbeit der AR65 in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Sie wurde durch die Lage der Fermi-Kante von polykristallinem Gold bei verschiedenen Anregungsenergien im Januar 2007 bei BESSY gemessen. Mittelwert:  $\Phi = (3,92 \pm 0,03) \text{ eV}$ .

Die gemessene Fermi-Energie ist außerdem sehr stark von der Photonenenergie abhängig (siehe Abbildung 7.1), einzelne Werte weichen um 100 meV ab. Für die Auswertung der Spektren haben wir daher den Wert verwendet, der bei der jeweiligen Photonenenergie empirisch bestimmt worden war.

Eine Vielzahl von Arbeiten bezieht ihre Energieangaben auf das Valenzbandmaximum. Bei Halbleitern tritt dieses Maximum jedoch nur am  $\Gamma$ -Punkt auf. Um diesen Energiewert bestimmen zu können, muss die exakte Position des  $\Gamma$ -Punktes bekannt sein. Außerdem muss es möglich sein, diesen Punkt mit der Messung zu erreichen. Diese Bedingung schließt sowohl den richtigen Winkel relativ zur Oberfläche als auch die passende Anregungsenergie ein. Durch die Dispersion der Energiebänder liegen die Maxima von anderen Punkten der Brillouin-Zone bei niedrigeren Energien. (siehe Abbildung 7.14). Dieser Abstand kann mehr als ein Elektronenvolt betragen. Bei Materialien mit einer geringen effektiven Masse der Löcher ist die Position des  $\Gamma$ -Punktes sehr scharf begrenzt.

Bei den Messungen an HgCdTe ist es nur sehr selten gelungen, eine klar definierte Kante als Maximum des Valenzbandes zu messen. Als Beispiel diene die Messung vom 16. 7. 2007 in Abbildung 7.2 an Probe I ( $x=0,07$ ). Es ist die erste Messung mit der neuen Stickstoff-Nachfüllanlage. Daher war das Spektrum mit unzähligen „Spikes“ von den Schaltvorgängen des Magnetventils übersät. Der typische inelastische Untergrund hingegen trat vergleichsweise schwach in Erscheinung. Die sichtbare Kante liegt bei einer Energie von -0,23 eV relativ zur Fermi-Energie. Mit der Anpassung an eine Gaußfunktion lässt sich dem Valenzbandmaximum ein Zustand bei -0,44 eV zuordnen.

Abbildung 7.2: Aus diesem Spektrum wurden nur die Spikes entfernt. Deutlich ist ein Valenzbandmaximum erkennbar. Die Anregung erfolgte mit der He-Lampe. Es wurde Probe I ( $x=0,07$ ) untersucht.

Bei den meisten anderen Messungen war es nicht möglich, einen Energiewert für das Valenzbandmaximum zu bestimmen. Zwar war es möglich, eine gut sichtbare Dispersion der Volumenzustände zu detektieren. Das trifft zum Beispiel auf die  $k_{\perp}$ -Messung an Probe I ( $x=0,07$ ) zu, die in Abbildung 7.14 gezeigt ist. Aufgrund der Dispersion lässt sich der  $\Gamma$ -Punkt der Energie von 115 eV zuordnen, der X-Punkt liegt bei 65 eV. Doch im Gegensatz zu Abbildung 7.2 kann am  $\Gamma$ -Punkt kein klares Maximum ausgemacht werden. Einen Ausschnitt des Spektrums an diesem Messpunkt zeigt Abbildung 7.3.

Abbildung 7.3: Valenzband HgCdTe: Intensität der Photoemission beim  $\Gamma$ -Punkt (Anregungsenergie 115 eV).

Wie deutlich erkennbar ist, nimmt die Zustandsdichte oberhalb von 0,9 eV Bindungsenergie stetig ab, um bei der Fermi-Energie (hier als 0 definiert) ihr Minimum zu erreichen. Im weiteren ist daher bei allen Auswertungen von Spektren die zuvor bestimmte Energie der Fermi-Kante als Referenzwert („Null“) angesetzt.

Aus anderen Arbeiten geht hervor, dass auch dort die Relativierung der kinetischen Energi-

en über die Fermi-Energie erfolgt. Zuvor wurde die Energie des Valenzbandmaximums (VBM) relativ zu dieser Energie bestimmt. Dieser Abstand entspricht einer konstanten Energie, die der Fermi-Energie abgezogen werden kann. In der Auswertung der Spektren wird dann das VBM als Nullpunkt gesetzt. Der Nullpunkt kann damit durchaus ein Elektronenvolt unterhalb der Fermi-Energie liegen. Somit könnten auch Zustände mit positiver Bindungsenergie auftauchen ([7], Seite 46). Das ist aber kein Widerspruch, die Energie liegt noch deutlich unterhalb der Fermi-Energie. Es handelt sich um Zustände in der Energielücke, die zum Beispiel von Oberflächenzuständen (siehe Seite 6) hervorgerufen werden.

## 7.2 Allgemeine Charakteristika

Bei unseren Messungen an der BUS-XUV-Beamline bei BESSY standen uns Photonenenergien bis zu 125 eV zur Verfügung (Gitter 1 - 500 Linien). Mit dieser Anregungsenergie haben wir Probe IV ( $x=0,183$ ) bestrahlt. Die emittierten Elektronen besitzen ein für HgCdTe typisches Spektrum, wie es in Abbildung 7.4 gezeigt wird. Auf die einzelnen Bestandteile möchten wir zunächst kurz eingehen.

In diesem Übersichtsspektrum erkennt man zunächst die Spin-Bahn-aufgespaltenen Kernniveaus des Tellur bei ca. 40 eV Bindungsenergie. Das Te4d5/2-Level liegt bei 40,1 eV, während das Te4d3/2-Level um 1,5 eV abgespalten bei 41,6 eV liegt. Der Unterschied in den Intensitäten entspricht der Besetzung der jeweiligen Orbitale mit 10 bzw. 6 Elektronen. Dieser Energierbereich ist noch einmal extra in Abbildung 7.5 gezeigt.

Sehr nahe am Valenzband befinden sich weitere Kernniveaus des Quecksilber und Cadmium. In den untersuchten Proben dominierte der Quecksilberanteil. Die 5d-Level sind ebenfalls Spin-Bahn aufgespalten und befinden sich bei den Energien  $E(Hg5d5/2) = 8,27$  eV bzw.  $E(Hg5d3/2) = 10,08$  eV. Auch hier ergeben sich die relativen Intensitäten aus der Besetzung der Orbitale. Mit steigendem Cadmium-Anteil sind auch die Cd4d-Level im Spektrum sichtbar. Ihre Energien betragen  $E(Cd4d5/2) = 10,92$  eV bzw.  $E(Cd4d3/2) = 11,49$  eV.

Das Photoemissionsspektrum bis zu 13 eV Bindungsenergie ist in Abbildung 7.6 genauer dargestellt. Diese Messung erfolgte an Probe V ( $x=0,1955$ ). Im Energiebereich von 4 bis 6,5 eV überlagern sich s-artige [48] Valenzelektronen vom Quecksilber und Cadmium. Der Zustand des Cadmium besitzt eine Energie von 5,17 eV und das Quecksilber-Level 5,95 eV. Die Lage sowie der Abstand von 780 meV stimmen mit den Ergebnissen von Silberman et. al. [53] überein. Anzumerken ist, dass sich diese Arbeit auf das VBM bezog und daher Energiewerte erhält, die 0,5 eV geringer sind.

Im Bereich zwischen 4 eV Bindungsenergie und der Fermi-Energie liegen p-artige Zustände [48], [57], die eine starke Dispersion aufweisen (siehe Abbildung 7.14). Die Messung in normaler Emission wird sich hauptsächlich auf diesen Bereich konzentrieren.

Abbildung 7.4: Übersichtsspektrum einer Probe HgCdTe mit 125 eV Anregungsenergie bei BESSY.

Abbildung 7.5: Durch Spin-Bahn- Kopplung 4d-Kern- aufgespaltene niveaus des Tellur.

Abbildung 7.6: Valenzbandspektrum von Probe V ( $x=0,1955$ ) mit den Kernniveaus von Quecksilber und Cadmium.

## 7.3 Energie der Kernniveaus

### 7.3.1 Tellur 4d

Kernniveaus zeichnen sich durch eine hohe Zustandsdichte aus, daher sind die gemessenen Elektronenintensitäten bei diesen Energien besonders hoch. Das Tellur-4d-Niveau bei 40 eV

Bindungsenergie ist ein solcher charakteristischer Zustand. Während der Messungen am Synchrotron war dieses Niveau gut geeignet, eine optimale Position der zu untersuchenden Probe in der Messapparatur zu finden.

Abbildung 7.7: Doppelstruktur des Te4d- Kernniveaus bei einer Messung von Probe I ( $x=0,07$ ). Offensichtlich liegt eine veränderte chemische Umgebung vor.

Abbildung 7.8: Spin-Bahn-aufgespaltenes Kern- niveau Te4d von Probe IV ( $x=0,183$ ) in ungestör- ter Umgebung. Die Energie der Aufspaltung be- trägt  $(1,46 \pm 0,01)$  eV.

Neben der Positionierung eignen sich die Te4d-Kernniveaus auch, um die chemische Umgebung zu überprüfen. Bei einer Messung (Abbildung 7.7) zeigten sich eine Überlagerung von zwei Spin-Bahn-aufgespaltenen Kernniveaus mit einer Energiedifferenz von  $\Delta = (0,53 \pm 0,02)$  eV. Dieser sogenannte „chemical shift“ deutet auf eine veränderte chemische Umgebung hin [58]. Die untersuchte Probe weist also keine idealen Eigenschaften auf. In manchen Fällen ist eine solche Verdopplung ein Hinweis auf eine Gitteränderung (z. B.  $\beta\text{-MoTe}_2$ ).

### 7.3.2 Quecksilber 5d und Cadmium 4d

Bereits in früheren Photoemissionsmessungen von Shih et. al. wird von einer Verschiebung der Kernniveaus Hg5d und Cd4d in Abhängigkeit von der Zusammensetzung beobachtet [54]. Auch unsere Messungen zeigen unterschiedliche energetische Lagen der Kernniveaus in den verschiedenen Proben. Einige Messwerte sind in Tabelle 7.1 zusammengetragen.

X Hg5d5/2	Hg5d3/2	Cd4d5/2	Cd4d3/2
0,40	0,18	0,07	0,06
8,35	8,30	8,28	8,05
10,15	10,09	10,04	9,87
10,68	10,69	10,66	
11,37	11,38		

Tabelle 7.1: Lage der Kernniveaus von Cadmium (Cd4d) und Quecksilber (Hg5d) in Ab- hängigkeit von der Komposition. Der absolute Fehler beträgt 10 meV.

In unseren Messungen beobachten wir mit steigendem Cd-Anteil eine Verschiebung des Hg5d-Niveaus um 300 meV zu größeren Bindungsenergien . Allerdings bezieht sich die Messung von Shih auf das VBM (siehe linke Ecke in Abbildung 7.9), während wir die Fermi-Energie als Referenz verwenden. Der Unterschied könnte darin begründet liegen.

Abbildung 7.9: Die Hg5d und Cd4d Kernniveaus für HgTe, Hg0.7Cd0.3Te und CdTe, be- zogen auf das VBM. Das Hg 5d Level verschiebt sich um 0.1 eV zu kleineren Bindungsenergien und das Cd 4d Level um 0.25 eV zu höheren Bin- dungsenergien in ternären Mischungen [54].

Abbildung 7.10: Die Hg5d und Cd4d Kernniveaus für  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (Werte für  $x$  zwischen 0,05 und 0,4) bezogen auf die Fermie-Energie. Das Hg 5d Level verschiebt sich um 0.3 eV zu größe- ren Bindungsenergien, Cd 4d Level um 0.12 eV ebenfalls zu höheren Bindungsenergien.

#### Spin-Bahn-Aufspaltung

Aus mehreren Messungen haben wir die Spin-Bahn-Aufspaltung der erwähnten Kernniveaus bestimmt. Sie entsprechen den Ergebnissen von Silberman et. al. [53].

#### Tellur 4d

Cadmium 4d Quecksilber 5d  $(1,47 \pm 0,02)$  eV  $(0,65 \pm 0,05)$  eV  $(1,79 \pm 0,08)$  eV

## 7.4 Das Valenzband - Messung in normaler Emission

Die Photoelektronenspektroskopie in senkrechter Richtung zur Kristalloberfläche wird als Mes- sung in normaler Emission oder  $k_{\perp}$ -Messung bezeichnet. Die Parallelkomponente des Wellen-

vektors ist daher null (siehe Formel (3.8)). Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden vier solcher Messungen an unterschiedlichen Proben durchgeführt.

Abbildung 7.11: Erste Messung in normaler Emission. Es wurde Probe II ( $x=0,4$ ) untersucht. Die Spaltung erfolgte bei Raumtemperatur.

Abbildung 7.12: Valenzbandspektrum von Probe V ( $x=0,1955$ ) in normaler Emission nach gekühl- ter Spaltung.

Unsere erste Messung erfolgte mit Probe II ( $x=0,4$ ). Das Ergebnis der ungekühlten Spaltung ist in Abbildung 7.11 zu sehen. Bei einer Anregungsenergie von 42 und 43 eV erscheinen Intensitäten oberhalb der Fermi-Energie. Dabei handelt es sich um Anregungen der Te4d-Kernniveaus durch die zweite Beugungsordnung des Gittermonochromators. Die kinetische Energie dieser Kernanregungen entspricht den kinetischen Energien der Valenzelektronen, die durch die erste Beugungsordnung des Gitters angeregt werden. Störende zusätzliche Intensitäten treten auch noch bei niedrigeren Energien auf.

Auf die Schwierigkeiten der Oberflächenpräparation geht bereits Kapitel 6 ein. Da die Probe bei Raumtemperatur gespalten wurde, ist mit einer uneinheitlichen Oberfläche zu rechnen. Die Photoemissionsmessung bestätigt dies, denn es sind keine scharfen Intensitätsmaxima zu erkennen. Vielmehr scheint es sich um eine Überlagerung vieler Zustände zu handeln. Das Spektrum verliert damit seine Richtungsinformation und summiert unterschiedliche Wellenvektorwerte aufgrund der Oberflächenstruktur auf. Das Valenzband enthält im Bereich von 0 bis 4 eV keine auswertbare Dispersion.

Im Spektrum ist ein Band zwischen 4 und 6 eV Bindungsenergie sichtbar. Wir können es s-artigen Zuständen der Kationen zuordnen [48], [11]. Dieses Band zeigt keine erkennbare Dispersion, nur eine geringe Intensitätsmodulation ist zu sehen. In theoretischen Bandstrukturrechnungen (siehe Abbildung 7.18 und 7.19) finden sich in diesem Energiebereich die Spin-Bahn-abgespaltenen Lochbänder für die X, W und L-Punkte der Brillouinzone. Zum  $\Gamma$ -Punkt hin weisen sie eine sehr starke Dispersion auf. Aufgrund der daraus folgenden geringen Zustandsdichte sind diese nur sehr schwer aufzulösen.

Da die Zustände im Energiebereich von 4 bis 6 eV offensichtlich keine Dispersion zeigen (oder diese noch nicht aufgelöst werden kann), haben wir uns im Folgenden entschlossen, nur den Energiebereich von der Fermi-Energie bis zu 4 eV Bindungsenergie zu untersuchen.

Eine zweite Messung in normaler Emission erfolgte nach nunmehr gekühlter Spaltung an Probe V ( $x=0,1955$ ). Das Ergebnis zeigt Abbildung 7.12. In diesem Spektrum ist deutlich ein Zustand bei 2 eV Bindungsenergie zu erkennen. Aufgrund seiner fehlenden Dispersion können wir davon ausgehen, dass es sich um einen Oberflächenzustand handelt (siehe Kapitel 2.3 auf Seite 6). Ein weiterer dispersionsloser Zustand findet sich bei ca. 3,4 eV in allen Spektren in normaler Emission. Bei seiner Untersuchung von HgTe stellte N. Orlowski [7] einen solchen Zustand bei 3,8 eV fest.

Abbildung 7.13: Bild der gelungenen Spaltung von Probe I. Die  $k_{\perp}$ -Messung an dieser Proben- oberfläche findet sich in Abbildung 7.14.

Da der Oberflächenzustand die Messung überdeckt, kann das Spektrum nicht weiter ausgewertet werden. Die beiden nachfolgenden Spaltungen und Messungen waren hingegen erfolgreich. Zunächst wurde Probe IV ( $x=0,183$ ) gekühlt gespalten. Die Dispersion der Zustände ist in Abbildung 7.15 zu sehen. Man erkennt zum Beispiel ein Maximum des Valenzbandes bei einer Energie von 115 eV. Auch die Dispersion weist auf einen hochsymmetrischen Punkt hin. In Verbindung mit der folgenden Auswertung kann dieser Energie dem  $\Gamma$ -Punkt zugeordnet werden.

Die letzte Messung erfolgte an Probe I ( $x=0,07$ ). Die gekühlte Spaltung war erfolgreich, wie die Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop in Abbildung 7.13 erkennen lässt. In diesem Fall wählten wir Anregungsenergien bis zu 125 eV, obwohl die Intensität an dieser Stelle

durch die Beamline bereits stark eingeschränkt ist. Aufgrund von Symmetrieverhältnissen ist es klar, dass sich der  $\Gamma$ -Punkt bei 115 - 120 eV befindet. Ein weiteres lokales Maximum findet sich bei 65 eV. Diese Energie entspricht dem X-Punkt.

Insgesamt konnten die Messungen den hohen Erwartungen nicht gerecht werden. Verglichen mit den Ergebnissen von N. Orlowski [34] an HgTe [59] und C. Janowitz an CdTe [63] fällt sofort die geringe erreichte Auflösung an der Valenzbandkante auf. Bedingt durch die geringe Anzahl Proben und die eingeschränkten Möglichkeiten zur Messung kann auch die Auswertung (Abschnitt 7.6) nur begrenzt stattfinden.

Abbildung 7.14: Messung in  $k_{\perp}$  an Probe I ( $x=0.07$ ). Deutlich ist die Dispersion des VBM zu erkennen mit symmetrischen Punkten bei 120 und 65 eV Anregungsenergie. Durch Anpassung können diese dem  $\Gamma$ -Punkt bzw. X-Punkt zugeordnet werden.

Abbildung 7.15: Messung in  $k_{\perp}$  an Probe I ( $x=0.16$ ). Das Valenzbandmaximum bei 115 eV Anregungsenergie kann dem  $\Gamma$ -Punkt zugeordnet werden. Die Dispersion bestätigt diese Zuordnung.

## 7.5 Winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen

Die Photoemissionsanlage AR65 wurde gebaut, um winkelaufgelöste Messungen in hoher Auflösung zu ermöglichen. Daher wurde auch mit HgCdTe versucht, winkelabhängige Spektren der Photoelektronen zu messen. Die ersten Ergebnisse zeigen die folgenden Abbildungen.

Abbildung 7.16: Winkelabhängige Messung des Valenzbandes und von Kernniveaus. Es zeigt sich keine Dispersion.

Abbildung 7.17: Messung der Winkelabhängigkeit in größerer Genauigkeit und über einen weiten Winkelbereich.

Der Energiebereich von der Fermi-Energie bis zu 12 eV Bindungsenergie deckt die Kernniveaus von Quecksilber und Cadmium ab. Das in Abbildung 7.16 gezeigte Ergebnis der winkelaufgelösten Messung zeigt erwartungsgemäß keine Dispersion für die Kernniveaus. Auch das s-artige Band von 4 bis 6,5 eV zeigt keine Abhängigkeit vom Wellenvektor. Für das Valenzband ist eine leichte Dispersion zu erkennen. Allerdings reicht die Auflösung nicht aus, um eine Auswertung durchzuführen.

Eine weitere Messung wurde über einen Winkelbereich von  $-15^\circ < \phi < 30^\circ$  durchgeführt. Dabei wurden nur Energien bis 9 eV untersucht, um insbesondere das Verhalten der Valenzelektronen zu untersuchen. Jedoch ist keine Dispersion erkennbar. Wahrscheinlich sind durch eine schlechte Oberflächenqualität sämtliche Richtungsinformationen verlorengegangen und ergeben somit eine winkelintegrierte Intensität.

Auch weitere winkelaufgelöste Messungen waren nicht erfolgreich. Selbst nach gekühlter Spaltung konnten keine besseren Ergebnisse als die gezeigten erzielt werden. Eine Messung an der Ausbildungsbeamline BESSY mit dem neuen Scienta der Arbeitsgruppe EES würde weitaus schnellere winkelabhängige Ergebnisse liefern und könnte so auch schneller über erfolglose Spaltungen Auskunft geben.

## 7.6 Bandstruktur und Theorie

Die Bandstrukturrechnungen zu CdTe und HgTe weisen große Ähnlichkeiten auf [61]. Zwar unterscheiden sich diese beiden Halbleiter im Betrag ihrer fundamentalen Lücke. Mit der Photoelektronenspektroskopie sind jedoch nur besetzte Zustände einer Probe sichtbar. Diese liegen unterhalb der Fermi-Energie und bilden das Valenzband. In den Abbildungen 7.18 und 7.19

sind es die Zustände negativer Energie. In diesem Bereich gibt es auch die meisten Gemeinsamkeiten im wellenvektorabhängigen Verhalten der Zustände.

Abbildung 7.18: Bandstruktur von CdTe [61]

Abbildung 7.19: Bandstruktur von HgTe [61]

Die drei Materialien CdTe, HgTe und HgCdTe sind sich in ihrem Tellur-Anteil von 50% gleich. Das Valenzband wird an der Fermi-Energie von p-artigen Elektronen gebildet [57]. Die- se Zustände liefert das Tellur, daher ist die Ähnlichkeit nicht verwunderlich. Erst ab einem Kompositionsverhältnis unter 0,07 für  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  erreicht das s-artige Leitungsbandniveau des Kations die Fermi-Energie und invertiert sein Verhalten. Es klappt unter die Fermi-Energie. Mit der Photoelektronspektroskopie war es möglich, diese invertierte Bandstruktur direkt zu beobachten [59].

Insofern sollte man bei Untersuchungen von HgCdTe mittels Photoemission keine großen Veränderungen innerhalb des Valenzbandes erwarten, sondern das Auftauchen eines zusätzlichen Bandes zwischen den  $\Gamma_8$ - und  $\Gamma_7$ -Bändern (siehe Skizze 7.20). Eine Besonderheit der so genannten „small-gap“-Halbleiter ist das veränderte Dispersionsverhalten direkt am  $\Gamma$ -Punkt. Das Kane-Modell [62] beschreibt dieses nicht-parabolische Verhalten bei Halbleitern, deren Bandlücke kleiner als 0,35 eV ist.

Abbildung 7.20: Schematische Darstellung der Bandstruktur von CdTe und HgTe am  $\Gamma$ -Punkt. - on page 54

Neben den schon beschriebenen Problemen, überhaupt ein Valenzbandmaximum zu bestimmen, war auch das rechnerische Anpassen der gemessenen Spektren an eine Verteilung von Zuständen keineswegs trivial. Da die Spektren nicht aus einzelnen, separaten Peaks bestanden, konnten die automatischen Funktionen („Fit Multi-peaks“) von Origin [25] nicht verwendet werden. Jeder Versuch, mit dieser Automatik dennoch die Messergebnisse anzupassen, führte zu wertlosen und nicht reproduzierbaren Ergebnissen.

Daher musste die anzupassende Funktion selbst geschrieben („Non-linear Curve Fit - Advanced Fitting Tool“) und manuell mit Werten versehen werden. Die automatische Anpassung der Fitparameter mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus führte wieder zu unbrauchbaren Ergebnissen. Die Anpassung musste zum großen Teil „von Hand“ erfolgen. Erst in der Feinabstimmung konnten Automatiken eingesetzt werden. Allerdings war es nicht möglich, mit den drei erwarteten Bändern eine befriedigende Anpassung der gemessenen Spektren zu erreichen.

Abbildung 7.21: Dispersion des Punktes maximaler Intensität aus der  $k_{\perp}$ -Messung an Probe I, eingetragen in eine Bandstrukturrechnung.

Zum Vergleich mit der Bandstrukturrechnung wurden daher nur die Ergebnisse der  $k_{\perp}$ -Messungen von Probe I herangezogen. Man beobachtet in Abbildung 7.14 für Photonenergien von 120 bis 85 eV eine Dispersion zu höheren Bindungsenergien. Im Bereich von 80 bis 65 eV sieht man hingegen eine Dispersion zu niedrigeren Bindungsenergien. Dieses Verhalten kann mithilfe unterschiedlicher reziproker Gittervektoren in Formel (3.8) erklärt werden. Im ersten Fall wird  $(cid:126)G1 = 2\pi a (3, 3, 1)$ . Damit ist die Energie von 115 eV dem  $\Gamma$ -Punkt zugeordnet und die Energie von 65 eV dem X-Punkt.

$a (4, 4, 0)$  angewendet und im zweiten Fall  $(cid:126)G2 = 2\pi$

In den Einzelspektren der Messung in normaler Emission findet sich jeweils ein Punkt maximaler Intensität, der sehr genau bestimmt werden kann. Dieser Punkt weist außerdem eine starke Dispersion auf. Er repräsentiert daher mit großer Wahrscheinlichkeit ein Volumenband. Unabhängig vom der weiteren Intensitätsverteilung im gemessenen Spektrum wurde die Energie dieses Punktes bestimmt. Mit den gefundenen passenden reziproken Gittervektoren wurde jeder dieser Punkte einem Punkt im reziproken Raum zugeordnet. In Abbildung 7.21 sind diese Punkte mit einer Bandstrukturrechnung überlagert. Das Intensitätsmaxima kann demnach

nicht nur einem einzigen Band zugeordnet werden.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit bestand die Aufgabe, die elektronische Struktur einiger Proben (Abbildung 5.4) von  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  zu bestimmen. Die Zusammensetzung der Kristalle variiert zwischen  $x=0,07$  und  $x=0,4$ .

In einem ersten Schritt mussten die Proben charakterisiert werden. Die Orientierung konnte mit der Röntgenbeugung nach Laue (Epigramm) sehr genau bestimmt werden. Eine Transmissionsmessung mit dieser Methode legte deutlich den polykristallinen Charakter der Proben dar. Jedoch ist die makroskopische Orientierung der Kristalle einheitlich. Die Untersuchungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie ergab einen noch ungeklärten Mangel an Tellur. Doch die Daten der Zusammensetzung konnten bestätigt werden.

Die nächste Herausforderung ist die Präparation einer Oberfläche, die für Photoemissionmessungen geeignet ist. Das Verfahren des Sputterns und Annealens kann nicht verwendet werden. Entlang der (110)-Richtung lassen sich die Kristalle hingegen sehr gut spalten. Diese Spaltrichtung ist allgemein von Kristallen in Zinkblendestruktur bevorzugt. Noch bessere Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn die Proben vor dem Spalten gekühlt wurden. Die Qualität einer durchgeführten Spaltung wurde mit der Beugung langsamer Elektronen sowie mit einem Rasterelektronenmikroskop überprüft und bestätigt. Weiterhin zeigte die Untersuchung der Probenoberflächen mit einem Atomkraftmikroskop, dass sich Fehlstellen in  $\text{HgCdTe}$  schon bei Raumtemperatur aus dem Volumen an die Oberfläche bewegen können.

Auch die eigentliche Photoemissionsmessung war erfolgreich. Bei der Untersuchung der energetischen Lage der Kernniveaus wurden Einflüsse der chemischen Umgebung sichtbar. So konnte zum Beispiel eine Verdopplung der Spin-Bahn-aufgespaltenen  $\text{Te}4d$ -Niveaus gemessen werden (Abbildung 7.7). Des weiteren ließ sich eine Verschiebung der Kernniveaus nahe dem Valenzband in Abhängigkeit von der Zusammensetzung messen.

Die Messungen an gut präparierten (110)-Oberflächen in normaler Emission zeigten eine gut sichtbare Dispersion, die sich eindeutig symmetrischen Punkten der Brillouin-Zone zuordnen lassen. In einigen Punkten stimmte der Verlauf dieser Dispersion mit den theoretischen Rechnungen überein. Die Kernniveaus zeigten erwartungsgemäß keinerlei Dispersion. Ihre energetische Lage ist winkelunabhängig.

# Anhang A

## A.1 Messdaten EDX April 2007

Nr.	Cd	0.07	1	0.06	0.05	0.13	0.11	0.15	0.39	0.40	0.38	0.20	0.18	0.17	0.16	0.16	0.16	
5																		
4																		
rel.Fehler	Hg	1.00	1.02	1.05	0.99	0.99	0.93	0.67	0.65	0.69	0.89	0.90	0.90	0.90	0.89	0.91		
29.6%	40.6%	45.5%	17.9%	20.5%	16.1%	10.4%	9.9%	10.1%	15.2%	16.3%	19.0%	19.7%	19.0%					
18.4%																		
rel. Fehler		18.9%	19.6%	19.1%	19.3%	19.3%	18.5%	21.9%	22.2%	21.2%	20.3%	20.3%	21.7%					
20.8%	23.1%	22.8%																
Te	0.93	0.92	0.90	0.89	0.90	0.92	0.94	0.95	0.93	0.91	0.92	0.93	0.93	0.95	0.93			
rel.Fehler Probe																		
I																		
V																		
II																		
V																		
V																		
8.2%	8.5%	8.8%	8.8%	8.7%	7.8%	8.4%	7.8%	7.9%	8.6%	8.6%	8.8%	8.8%	8.8%	8.9%				
x (soll)	0.07																	
0.1955																		
0.4																		
0.1955																		
0.1955																		

Tabelle A.1: Zusammensetzung ausgewählter fünf Proben, Ergebnisse von EDX. Es wurden je drei unterschiedliche Punkte der Proben untersucht. An den Proben wurde zuvor mittels Photoemission gemessen.

Weitere Messungen in Photoemission wurden im Juli und August 2007 vorgenommen. Bei der Präparation ist eine Probe bereits vor der Messung gespalten. Sie ist auf der folgenden Seite mit Probe 10 bezeichnet. Unter der Tabelle finden sich zwei SEM-Aufnahmen dieser Probe.

## A.2 Messdaten EDX August 2007

Nach Beendigung der Messungen bei BESSY im August 2007 wurden auch diese Proben zur Untersuchung mittels EDX gegeben:

rel.Fehler Probe
5
4
2

Tabelle A.2: EDX-Ergebnisse an den Proben, die im Juli und August 2007 per ARPES untersucht wurden.

Two images at the bottom!!!

# Literaturverzeichnis

- [1] W. D. Lawson, S. Nielson, E. H. Putley, and A. S. Young. Preparation and properties of HgTe and mixed crystals of HgTe-CdTe. *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 325-329 (1959).
- [2] D. Long and J. L. Schmit. Mercury-cadmium telluride and closely related alloys. *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 5, pp. 175-255, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, Academic Press, New York (1970).
- [3] Gert Finger, J. Garnett, N. Bezawada, R. Dorn, L. Mehrgan, M. Meyer, A. Moorwood, J. Stegmeier, G. Woodhouse. Performance evaluation and calibration issues of large format infrared hybrid active pixel sensors used for ground- and space-based astronomy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **565** (2006) 241-250.
- [4] Derek Ives, Nagajara Bezawada. Large area near infra-red detectors for astronomy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **573** (2007) 107-110.
- [5] S. Gillessen, et. al. *The Messenger* **120** (2005) 26-32.
- [6] S. H. Groves, R. N. Brown. C. R. Pidgeon. Interband Magnetoreflection and Band Structure of HgTe. *Phys. Rev.* **161** (1967), 779.
- [7] N. Orlowski. Untersuchung der elektronischen Struktur von HgSe und HgTe mittels win-kelaufgelöster Photoemission. *Diplomarbeit*, AG EES, (2000).
- [8] W. M. Higgins, G. N. Pultz, R. G. Roy, R. A. Lancaster, J. L. Schmit. Standard relationships in the properties of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ . *Vakuum Science and Technology A* **7** (1989), p 271-275.
- [9] E. Preuss, B. Krahn-Urban, R. Butz. *Laue Atlas. Plotted Laue Back-Reflection Patterns of the Elements, the Compounds RX and RX<sub>2</sub>*. Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf, 1974.
- [10] A. Tanaka, Y. Masa, S. Seto, T. Kawasaki. Zinc and selenium co-doped CdTe substrates lattice matched to HgCdTe. *J. Cryst. Growth* vol. 94 (1989) p. 166-70.
- [11] K.-U. Gawlik. Untersuchung der elektronischen Struktur von II-VI-Verbindungshalbleitern mit direkter und inverser Photoemission. *Dissertation*, (1996).
- [12] W. K. Ford, T. Guo, D. L. Lessor, C. B. Duke. Dynamical low-energy electron-diffraction analysis of bismuth and antimony epitaxy on GaAs(110). *Phys. Rev. B* **42**, 14 (1990), 8952.
- [13] C. B. Duke. Structure and bonding of tetrahedrally coordinated compound semiconductor cleavage faces. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**(4), 2032 (1992).
- [14] H. Hertz. Über den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Ann. Phys.* **31**, 983 (1887).

- [15] W. Hallwachs. Über den Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper. *Ann. Phys.* **33**, 303 (1888).
- [16] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* **17** (1905), 132-148.
- [17] W. E. Spicer. Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds *Phys. Rev.* **112**, 117 (1958).
- [18] Stefan Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications, Third Edition.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 2003.
- [19] R. Heimburger. Elektronische Eigenschaften und Phasentransformation von  $\beta$  - MoTe<sub>2</sub>. *Diplomarbeit*, AG EES, (2007).
- [20] M. P. Seah, W. A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surface: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surface and Interface Analysis*, Vol. 1, Issue 1, p 2-11 (1979).
- [21] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* **5**, 4709-4714 (1972).
- [22] S. Tougaard. Deconvolution of loss features from electron spectra. *Surface Science* **139** (1984) pp. 208-218.
- [23] M. Kauert. Vanadiumoxide. Herstellung, Charakterisierung und elektronische Struktur. *Diplomarbeit*, AG EES, (2007).
- [24] A. Savitzky, Marcel J.E. Golay. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 36: 1627-1639 (1964). doi:10.1021/ac60214a047
- [25] Softwarepaket: Origin 7.5 SR5, <http://www.OriginLab.com> (2004)
- [26] T. Plake. Aufbau und Inbetriebnahme des Photoemissionsexperimentes HIRE-PES: Charakterisierung und erste Untersuchungen an Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub>-Hochtemperatursupraleitern. *Diplomarbeit*, AG EES, (1998).
- [27] C. Janowitz, R. Müller, T. Plake, Th. Böger, R. Manzke. New high-resolution photoemission station for synchrotron radiation at BESSY. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **105**, 43-49 (1999).
- [28] E. Purcell. *Phys. Rev.* **54** (1938) 818.
- [29] G. Mante. *Doktorarbeit*, Universität Kiel (1992).
- [30] *Instruction Manual VUV Discharge Lamp HIS 13.* Omicron Vakuumphysik GmbH ([www.omicron.de](http://www.omicron.de)).
- [31] Platin-Widerstandsthermometer Pt100 nach IEC 751 / DIN EN 60751.
- [32] AR65view. Java-Software zur Analyse und Manipulation der Messdaten von AR65 und WESPHOA. [sourceforge.net/projects/ar65view/](http://sourceforge.net/projects/ar65view/).
- [33] M. Martins, G. Kaindl, N. Schwentner. Design of the high-resolution BUS XUV-beamline for BESSY II. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **101-103**, 965-969 (1999).

- [34] N. Orlowski, J. Augustin, Z. Golacki, C. Janowitz, R. Manzke. Direct evidence for the inverted band structure of HgTe. *Phys. Rev. B, Rapid Communications*, 61, R5058-R5061, (2000).
- [35] J. C. Brice. Properties of Mercury Cadmium Telluride. *EMIS Datareviews Series No 3*. INSPEC, IEE, p. 3 (1994).
- [36] G. L. Hansen, J. L. Schmit, and T. N. Casselman. Energy gap versus alloy composition and temperature in  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ . *J. Appl. Phys.* **53**, 7099-7101 (1982).
- [37] P. Norton. HgCdTe infrared detectors. *Opto-Electronics Review* **10**(3), 159-174 (2002).
- [38] A. W. Vere, B. W. Straughan, D. J. Williams, N. Shaw, A. Royle, J. S. Gough, J. B. Mullin. Growth of  $Cd_xHg_{1-x}Te$  by a pressurised cast-recrystallise-anneal technique, *J. Cryst. Growth* vol. 59 (1982) p. 121-129.
- [39] L. Colombo, A. J. Syllaios, r. W. Perlaky, M. J. Brau. Growth of large diameter (Hg,Cd)Te crystals by incremental quenching. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**(1), 100-104 (1985).
- [40] Yue Wang, Quanbao Li, Qinglin Han, Qinghua Ma, Bingwen Song, Wanqi Jie, Yaohe Zhou, Yuko Inatomi. A two-stage technique for single crystal growth of HgCdTe using a pressurized Bridgman method. *Journal of Crystal Growth* **263** (2004) 273-282.
- [41] L. Colombo, R. R. Chang, C. J. Chang, B. A. Baird. Growth of Hg-based alloys by the traveling heater method. *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**(4), 2795-2799 (1988).
- [42] T. C. Harman. Optically pumped LPE-grown  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  lasers. *J. Electron. Mater.* vol. 8 (1979) p. 191-200.
- [43] B. H. Koo, Y. Ishikawa, J.F. Wang, M. Isshiki. Growth of  $Hg_{1-x}(Cd_{1-y}Zn_y)_xTe$  epilayers on (100)  $Cd_{1-y}Zn_yTe/GaAs$  substrates by ISOVPE. *Materials Science and Engineering*, B66, 70-74, (1999).
- [44] Yue Wang, Quanbao Li, Qinglin Han, Qinghua Ma, Rongbin Ji, Bingwen Song, Wanqi Jie, Yaohe Zhou, Yuko Inatomi. Growth and properties of 40 mm diameter  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  using the two-stage Pressurized Bridgman method. *Journal of Crystal Growth* **263** (2004) 54-62.
- [45] Vladimir Nikiforov (Никифоров Владимир Николаевич), MSU, Private communication.
- [46] P. Capper. *Properties of narrow gap Cadmium-based compounds*. INSPEC, the Institution of Electrical Engineers (1994).
- [47] D. J. Williams, A. W. Vere. Sub-grain boundaries in  $Cd_xHg_{1-x}Te$  and CdTe. *J. Cryst. Growth* vol. 83 (1987) p. 341-352.
- [48] W. E. Spicer, J. A. Silberman, and I. Lindau. Band gap variation and lattice, surface, and interface "instabilities" in  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  and related compounds. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**(3) pp. 1735-1743 (1983).
- [49] P. Morgen, J. Silberman, I. Landau, W. E. Spicer, J. A. Wilson. Stability of an atomically clean  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  surface in vacuum and under  $O_2$  exposure. *Journal of Crystal Growth* **56**, 493-497 (1982).
- [50] R. Mitdank. Mikrosondenanalyse. Beispiele für Untersuchungen an der Elektronenstrahl-mikrosonde. <http://htc.physik.hu-berlin.de/~mitdank/semq.htm>.

- [51] M. A. Berding, A. Sher, A-B Chen and R. Patrick. Vacancies and surface segregation in HgCdTe and HgZnTe. *Semicond. Sci. Technol.* vol. 5 pp. S86-S89 (1990).
- [52] C. Ribbat. Aufbau einer MBE-Anlage zur Herstellung von Molybdändichalkogenid-Schichtkristallen für photovoltaische Anwendungen. *Diplomarbeit*, AG EES, (1998).
- [53] J. A. Silberman, P. Morgen, I. Lindau, and W. E. Spicer. UPS study of the electronic structure of  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ : Breakdown of the virtual crystal approximation. *J. Vac. Sci. Technol.* 21(1) pp. 142-145 (1982).
- [54] C. K. Shih and W. E. Spicer. Photoemission studies of core level shifts in HgCdTe, CdMnTe, and HgZnTe. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(5) pp. 3031-3034 (1987).
- [55] C. K. Shih, J. A. Silberman, A. K. Wahi, G. P. Carey, I. Lindau, and W. E. Spicer. Angle resolved photoemission study of the alloy scattering effect in  $Hg_{1-x}Cd_xTe$ . *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5(5) pp. 3026-3030 (1987).
- [56] Dr. Ralph Püttner, FU Berlin. Beamlinebetreuer BUS. Private communication.
- [57] Chang-Youn Moon, Su-Huai Wei. Band gap of Hg chalcogenides: Symmetry-reduction-induced band-gap opening of materials with inverted band structures. *Phys. Rev. B* 74:045205 (2006).
- [58] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [59] C. Janowitz, N. Orlowski, R. Manzke, Z. Golacki. On the band structure of HgTe and HgSe - view from photoemission. *Journal of Alloys and Compounds*, 328, 84-89, (2001).
- [60] A. Fleszar, W. Hanke. Electronic structure of II<sup>B</sup>-VI semiconductors in the GW approximation. *Phys. Rev. B* 71:045207 (2005).
- [61] A-B Chen, Y-M Lai-Hsu, S. Krishnamurthy, M. A. Berding, and A. Sher. Band structures of HgCdTe and HgZnTe alloys and superlattices. *Semicond. Sci. Technol.* vol. 5 pp. S100-S102 (1990). doi:[10.1088/0268-1242/5/3S/021](https://doi.org/10.1088/0268-1242/5/3S/021)
- [62] E. O. Kane. Band structure of indium antimonide. *J. Phys. Chem. Solids* 1 (4), 249-261 (1957)
- [63] C. Janowitz, L. Kipp, R. Manzke. Experimental surface band structure of CdTe(110). *Surface Science* 231 (1990) 25-31.

# Danksagung

Die Mitarbeit in einem wissenschaftlichen Team stellt den krönenden Abschluss meines Studiums dar. Daher möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe EES für die freundliche Aufnahme und gute Zusammenarbeit bedanken. Neben ARPES konnte ich so viele andere Geheimnisse näher kennen lernen, die sich hinter Abkürzungen wie STM, XUV, LEED, EDX, SEM, AFM, EPR und BESSY verbergen. Mein Dank gilt insbesondere:

- Prof. Manzke für die Bereitstellung des interessanten Themas und die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe ein so umfassendes Forschungsthema eigenständig bearbeiten zu können.
- Dr. Krapf für die Unterstützung, den dreimonatigen Forschungsaufenthalt in Moskau zu organisieren.
- Hr. Sölle für die Präparation und Zerteilung der Proben.
- Der Werkstatt (insbesondere Hr. Rausche, Hr. Fahnauer und Frau Rosinska) für die gute Zusammenarbeit, die Hilfe beim Herstellen zahlloser Kleinteile und die Unterstützung bei der Reparatur einiger Gerätschaften.
- Телегина Инна Васильевна für die umfassende Laue-Untersuchung meiner Kristalle.
- Никифоров Владимир Николаевич für die Betreuung während des Moskauer Forschungsaufenthaltes.
- den Korrekturlesern Gabi, Rahela, Susan und Horst für die große Mühe, all die kleinen Fehler zu entdecken, die sich eingeschlichen hatten. Danke auch für die guten Vorschläge zu besseren Formulierungen.
- auch meiner Familie, die mit Geduld mein Studium begleitet hat und ohne deren Unterstützung das alles hier nicht möglich gewesen wäre.

# **Erklärung**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt zu haben. Es sind keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt worden. Ich gestatte Einsichtnahme in diese Diplomarbeit in der Fachbereichsbibliothek.

Berlin, Januar 2008

Matthias Kreier