

# 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 Photonenergien 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 Photoenergie 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  $E_F = (17,085 \pm 0,004) \text{ eV}$  bestimmt. Daraus ergibt sich eine gemessene Austrittsarbeit  $\Phi = (4,135 \pm 0,005) \text{ eV}$ . 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 eines 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  $\Phi = (3,92 \pm 0,03)$  eV bestimmt. Dieser Wert unterscheidet sich um 260 meV von dem Ergebnis im August desselben Jahres.

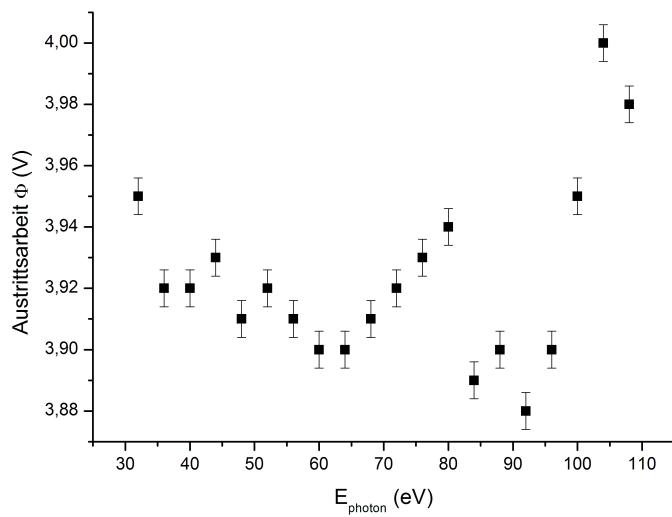


Abbildung 7.1: Gemessene Austrittsarbeit der AR65 in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Sie wurde durch die Lage der Fermi-Kante von polykristallinem Gold bei verschiedenen Anregungsenergien im Januar 2007 bei BESSY gemessen. Mittelwert:  $\Phi = (3,92 \pm 0,03)$  eV.

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.

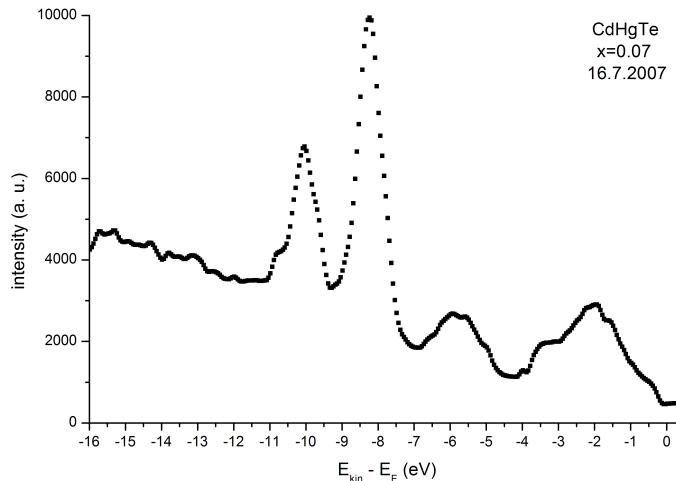


Abbildung 7.2: Aus diesem Spektrum wurden nur die Spikes entfernt. Deutlich ist ein Valenzbandmaximum erkennbar. Die Anregung erfolgte mit der He-Lampe. Es wurde Probe I ( $x=0,07$ ) untersucht.

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.

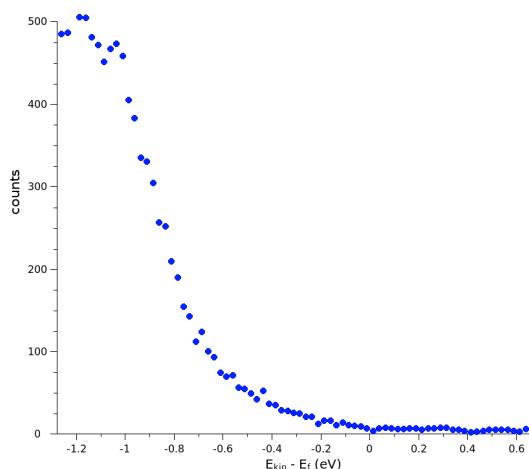


Abbildung 7.3: Valenzband HgCdTe: Intensität der Photoemission beim  $\Gamma$ -Punkt (Anregungsenergie 115 eV).

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 Energien über die Fermi-Energie erfolgt. Zuvor wurde die Energie des Valenzenbandmaximums (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 Te $4d_{5/2}$ -Level liegt bei 40,1 eV, während das Te $4d_{3/2}$ -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 Energiebereich ist noch einmal extra in Abbildung 7.5 gezeigt.

Sehr nahe am Valenzenband 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  $E(Hg5d_{5/2}) = 8,27$  eV bzw.  $E(Hg5d_{3/2}) = 10,08$  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  $E(Cd4d_{5/2}) = 10,92$  eV bzw.  $E(Cd4d_{3/2}) = 11,49$  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.

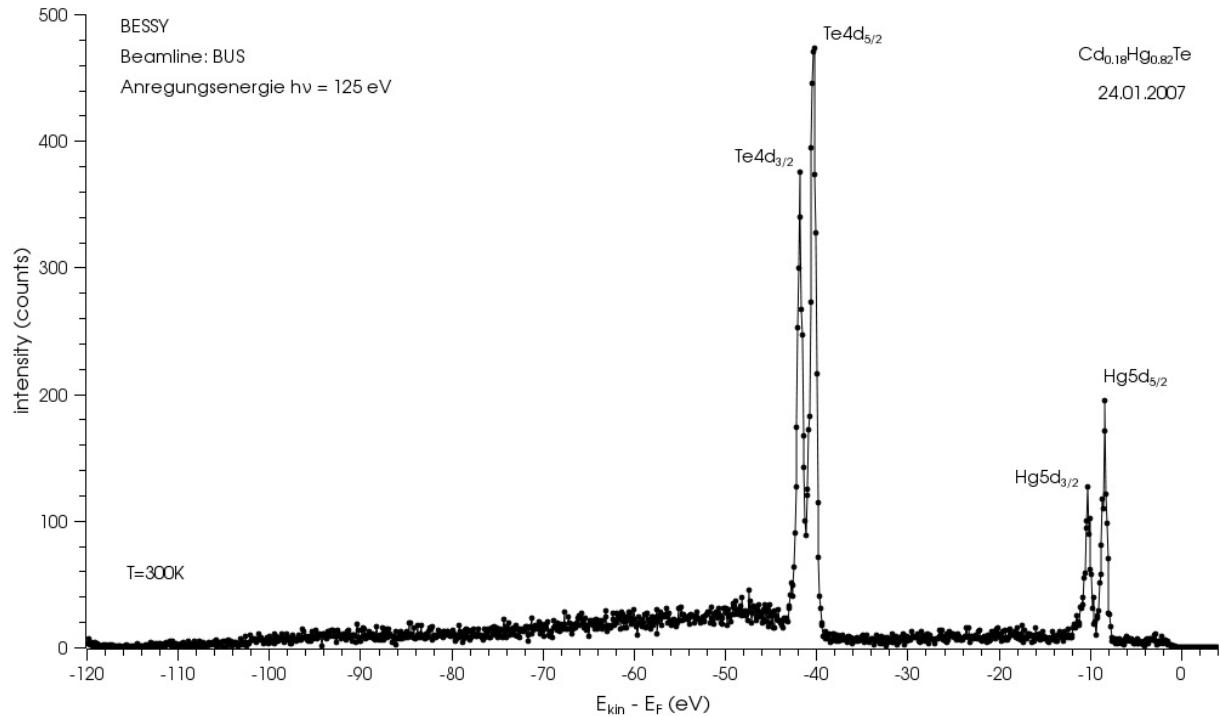


Abbildung 7.4: Übersichtsspektrum einer Probe HgCdTe mit 125 eV Anregungsenergie bei BESSY.

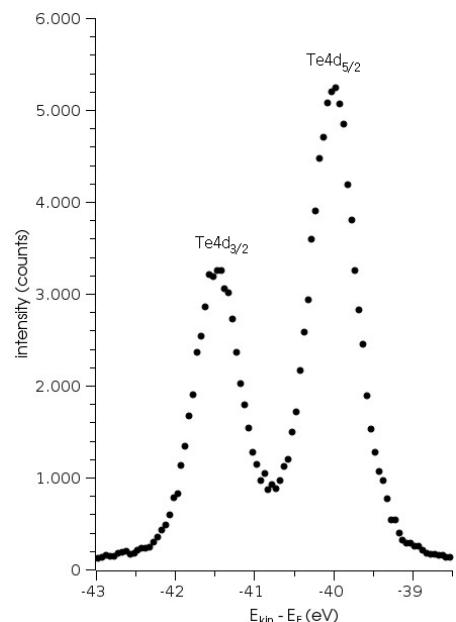


Abbildung 7.5: Durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltene 4d-Kernniveaus des Tellur.

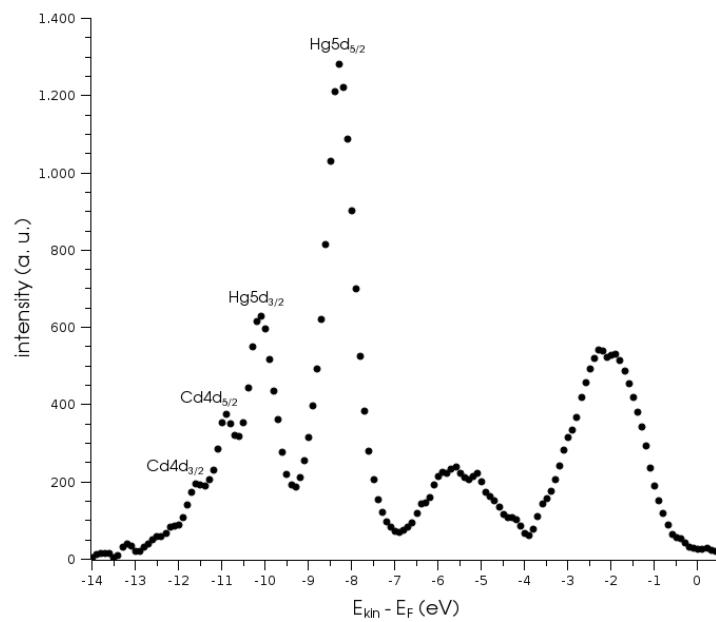


Abbildung 7.6: Valenzbandspektrum von Probe V ( $x=0,1955$ ) mit den Kernniveaus von Quecksilber und Cadmium.

## 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.

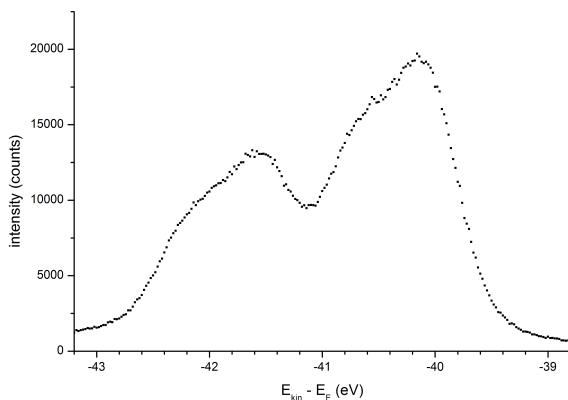


Abbildung 7.7: Doppelstruktur des Te4d-Kernniveaus bei einer Messung von Probe I ( $x=0,07$ ). Offensichtlich liegt eine veränderte chemische Umgebung vor.

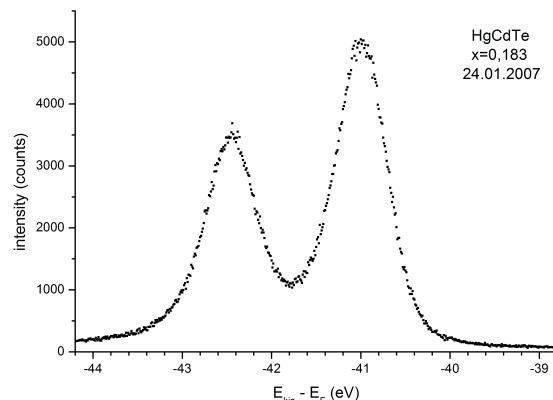


Abbildung 7.8: Spin-Bahn-aufgespaltesenes Kernniveau Te4d von Probe IV ( $x=0,183$ ) in ungestörter Umgebung. Die Energie der Aufspaltung beträgt  $(1,46 \pm 0,01)$  eV.

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	Hg5d <sub>5/2</sub>	Hg5d <sub>3/2</sub>	Cd4d <sub>5/2</sub>	Cd4d <sub>3/2</sub>
0,40	8,35	10,15	10,68	11,37
0,18	8,30	10,09	10,69	11,38
0,07	8,28	10,04	10,66	
0,06	8,05	9,87		

Tabelle 7.1: Lage der Kernniveaus von Cadmium (Cd4d) und Quecksilber (Hg5d) in Abhängigkeit 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.

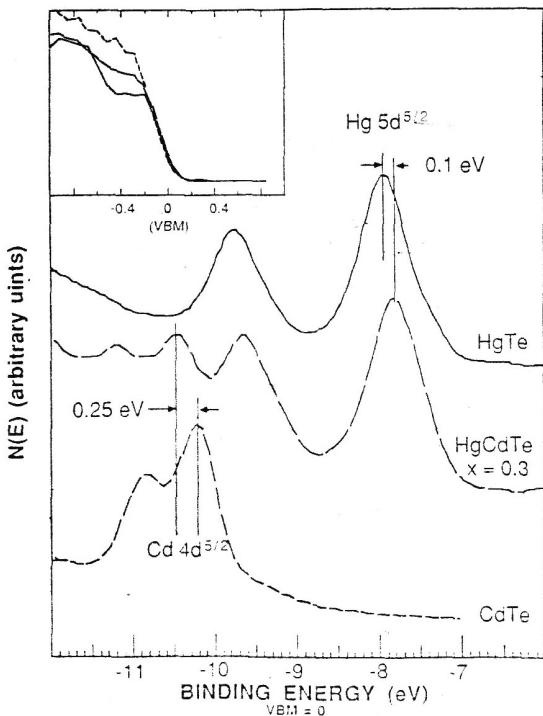


Abbildung 7.9: Die Hg5d und Cd4d Kernniveaus für HgTe,  $Hg_{0.7}Cd_{0.3}Te$  und CdTe, bezogen auf das VBM. Das Hg 5d Level verschiebt sich um 0.1 eV zu kleineren Bindungsenergien und das Cd 4d Level um 0.25 eV zu höheren Bindungsenergien in ternären Mischungen [54].

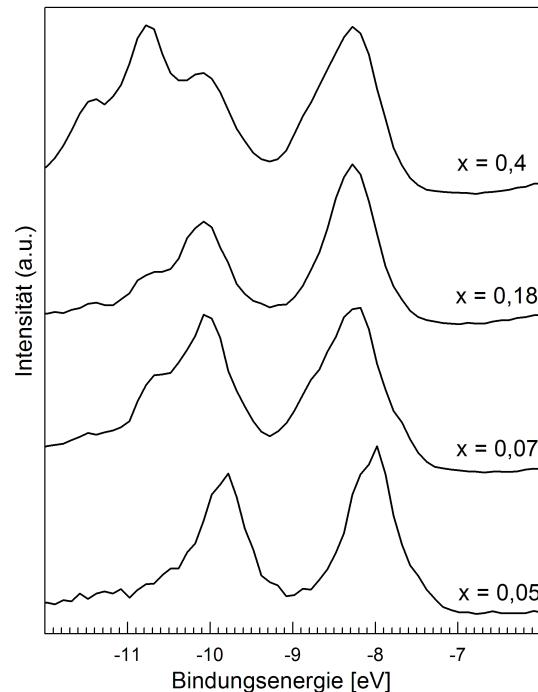


Abbildung 7.10: Die Hg5d und Cd4d Kernniveaus für  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  (Werte für x zwischen 0,05 und 0,4) bezogen auf die Fermi-Energie. Das Hg 5d Level verschiebt sich um 0.3 eV zu größeren Bindungsenergien, Cd 4d Level um 0.12 eV ebenfalls zu höheren Bindungsenergien.

## 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 Messung in normaler Emission oder  $k_{\perp}$ -Messung bezeichnet. Die Parallelkomponente des Wellenvektors ist daher null (siehe Formel (3.8)). Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden vier solcher Messungen an unterschiedlichen Proben durchgeführt.

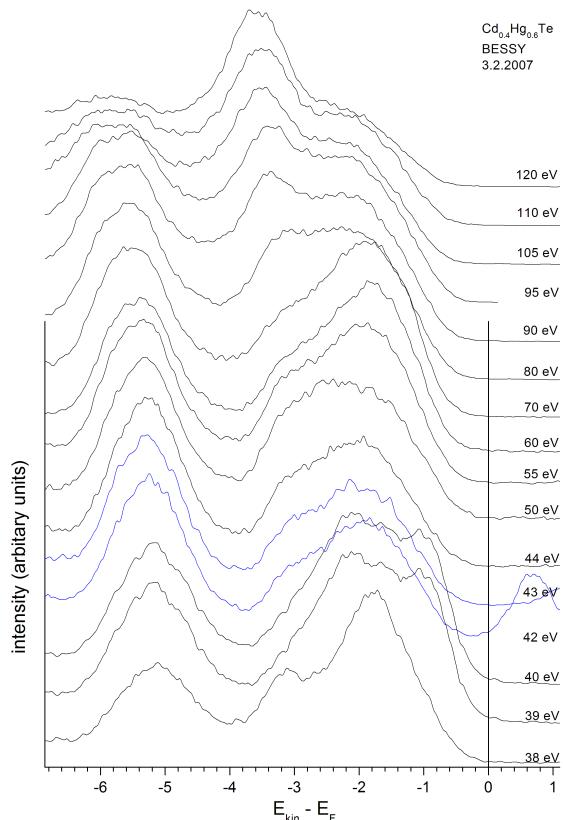


Abbildung 7.11: Erste Messung in normaler Emission. Es wurde Probe II ( $x=0,4$ ) untersucht. Die Spaltung erfolgte bei Raumtemperatur.

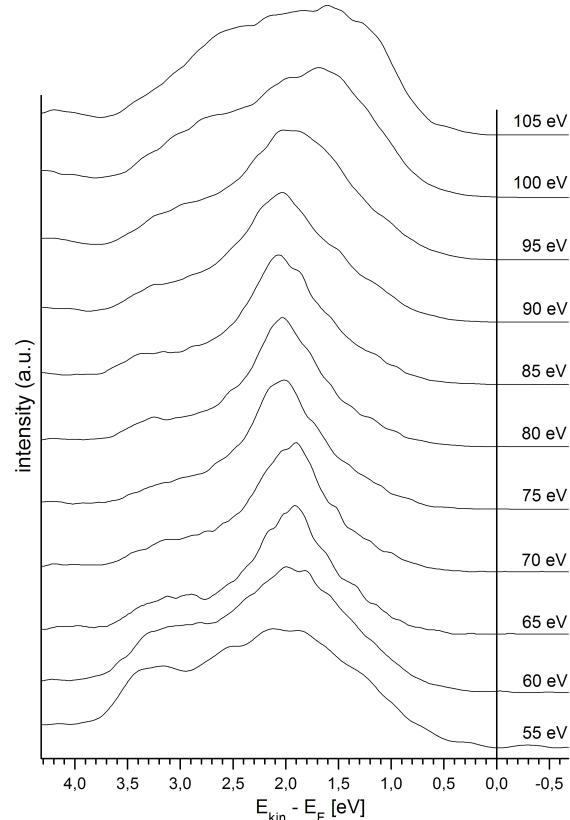


Abbildung 7.12: Valenzbandspektrum von Probe V ( $x=0,1955$ ) in normaler Emission nach gekühlter Spaltung.

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.

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 Symmetrieverbindungen 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.

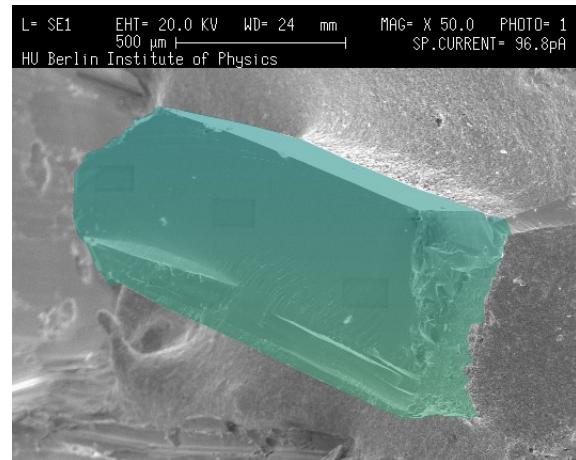


Abbildung 7.13: Bild der gelungenen Spaltung von Probe I. Die  $k_{\perp}$ -Messung an dieser Probenoberfläche findet sich in Abbildung 7.14.

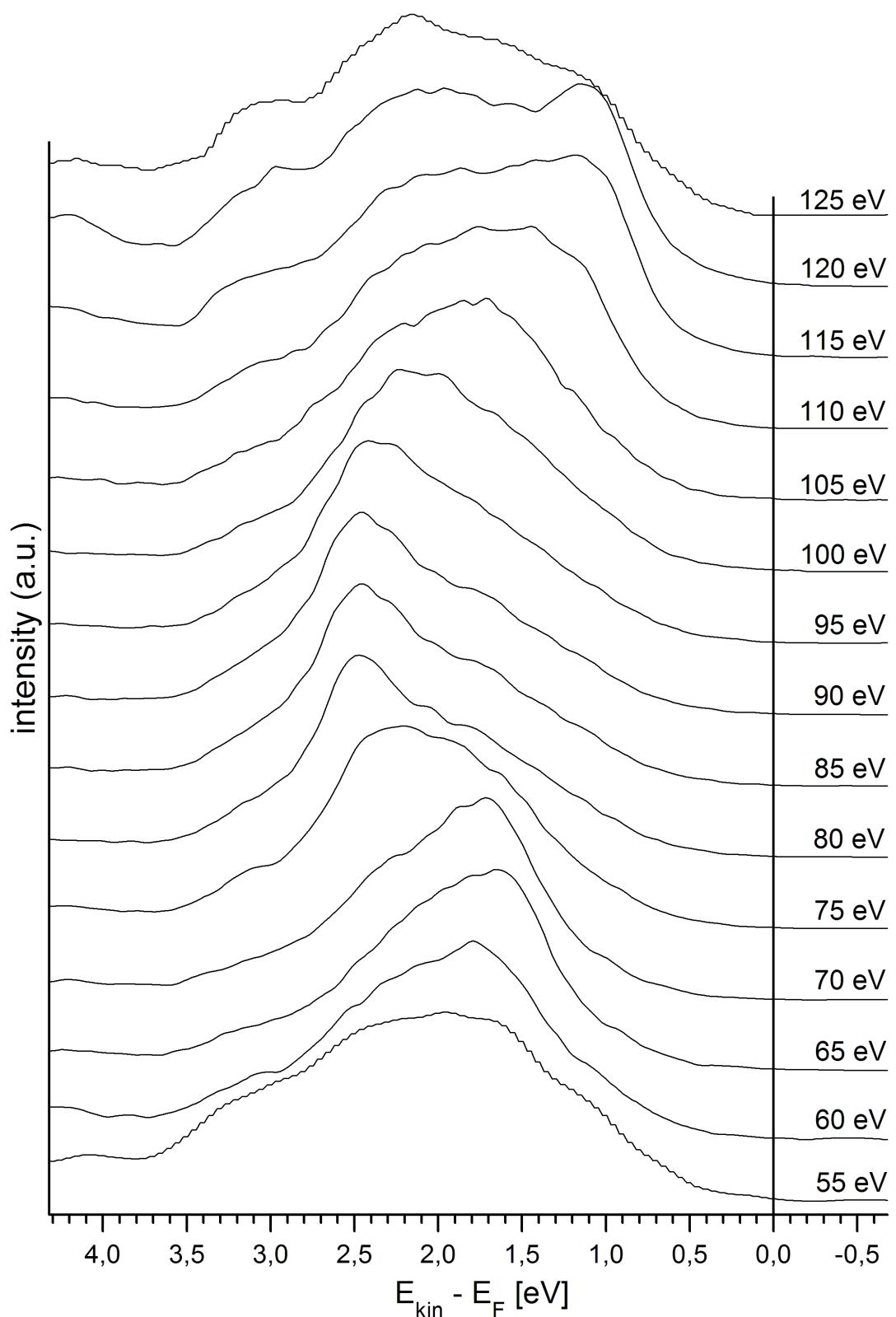


Abbildung 7.14: Messung in  $k_{\perp}$  an Probe I ( $x=0.07$ ). Deutlich ist die Dispersion des VBM zu erkennen mit symmetrischen Punkten bei 120 und 65 eV Anregungsenergie. Durch Anpassung können diese dem  $\Gamma$ -Punkt bzw.  $X$ -Punkt zugeordnet werden.

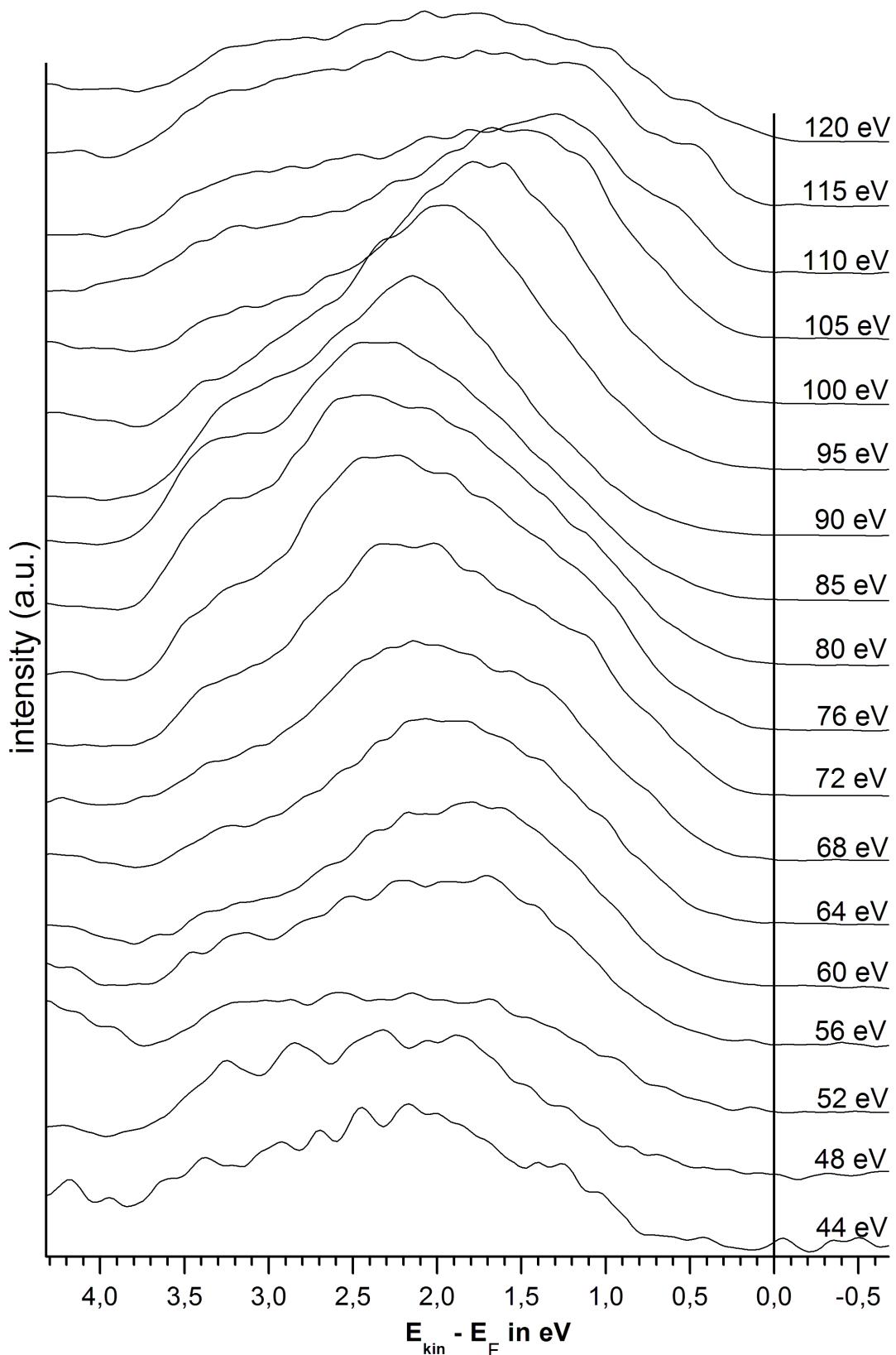


Abbildung 7.15: Messung in  $k_{\perp}$  an Probe I ( $x=0.16$ ). Das Valenzbandmaximum bei 115 eV Anregungsenergie kann dem  $\Gamma$ -Punkt zugeordnet werden. Die Dispersion bestätigt diese Zuordnung.

## 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.

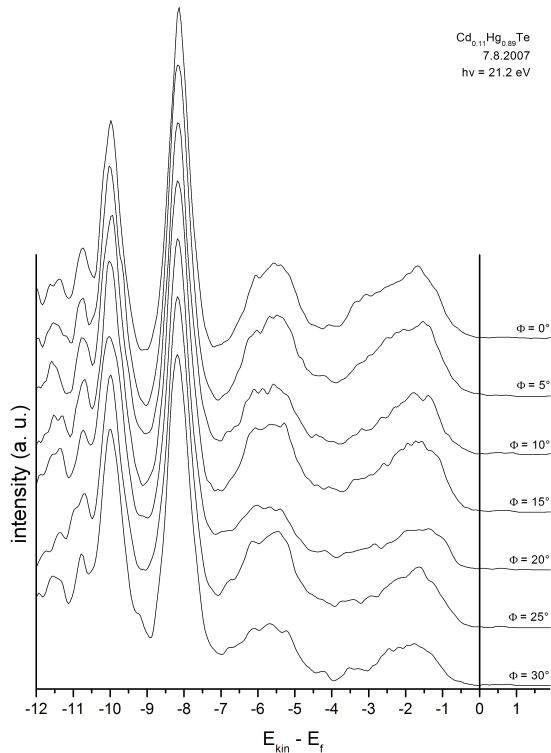


Abbildung 7.16: Winkelabhängige Messung des Valenzbandes und von Kernniveaus. Es zeigt sich keine Dispersion.

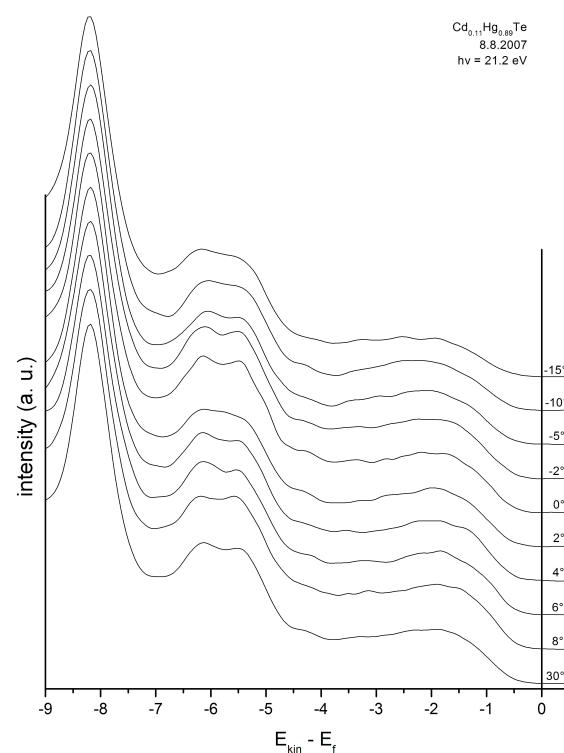


Abbildung 7.17: Messung der Winkelabhängigkeit in größerer Genauigkeit und über einen weiteren Winkelbereich.

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.

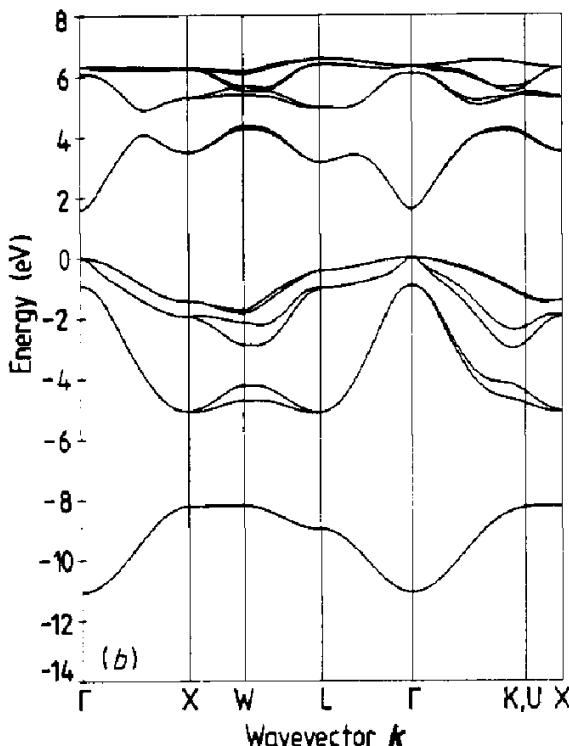


Abbildung 7.18: Bandstruktur von CdTe [61]

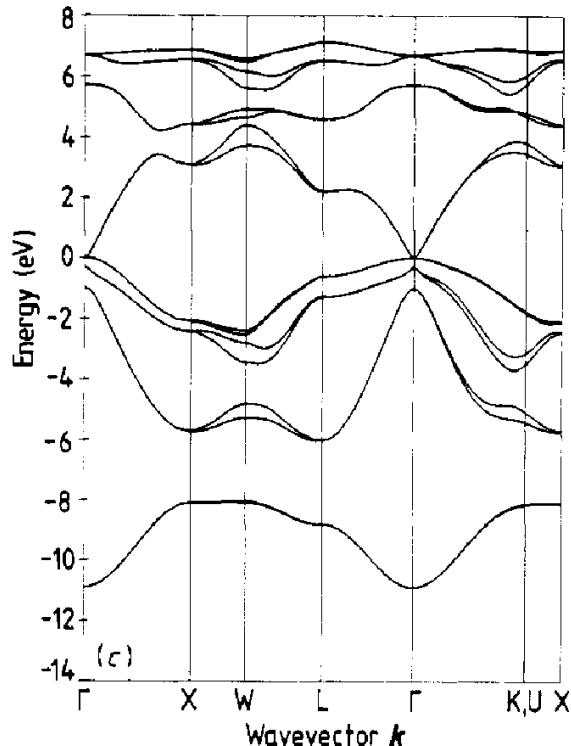


Abbildung 7.19: Bandstruktur von HgTe [61]

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]. Diese Zustände liefert das Tellur, daher ist die Ähnlichkeit nicht verwunderlich. Erst ab einem Kompositionssverhältnis 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 Photoelektronenspektroskopie 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.

Neben den schon beschriebenen Problemen, überhaupt ein Valenzbandmaximum zu bestimmen, war auch das rechnerische Anpassen der gemessenen Spektren an eine Verteilung

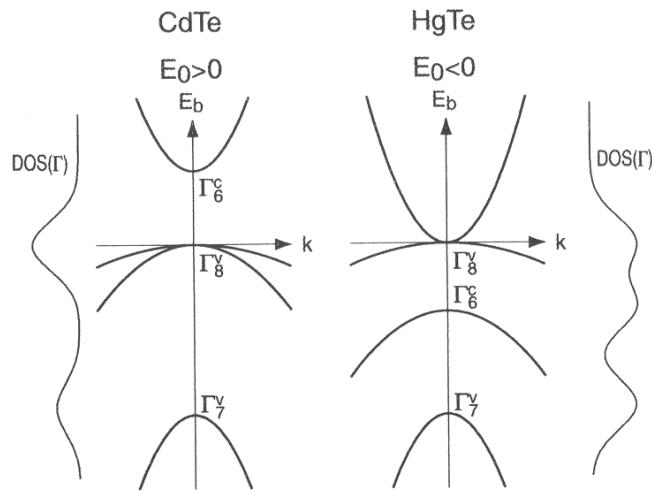


Abbildung 7.20: Schematische Darstellung der Bandstruktur von CdTe und HgTe am  $\Gamma$ -Punkt.

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.

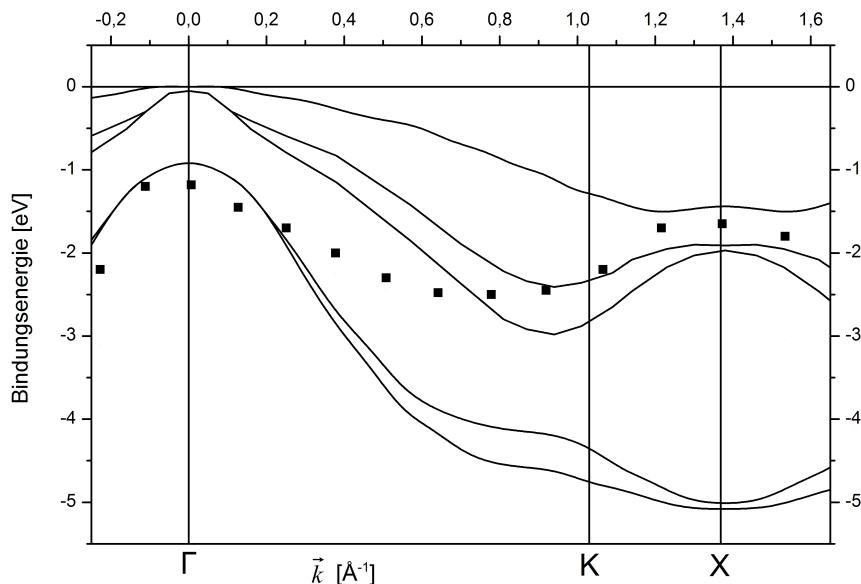


Abbildung 7.21: Dispersion des Punktes maximaler Intensität aus der  $K_{\perp}$ -Messung an Probe I, eingetragen in eine Bandstrukturrechnung.

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  $\vec{G}_1 = \frac{2\pi}{a}(4, 4, 0)$  angewendet und im zweiten Fall  $\vec{G}_2 = \frac{2\pi}{a}(3, 3, 1)$ . Damit ist die Energie von 115 eV dem  $\Gamma$ -Punkt zugeordnet und die Energie von 65 eV dem  $X$ -Punkt.

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.