

# Kapitel 6

## Präparation der (110) Oberfläche

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 MCT<sup>1</sup> liegt je nach Zusammensetzung zwischen der von HgTe (670 °C) und CdTe (1090 °C, nach [46], Seite 56).

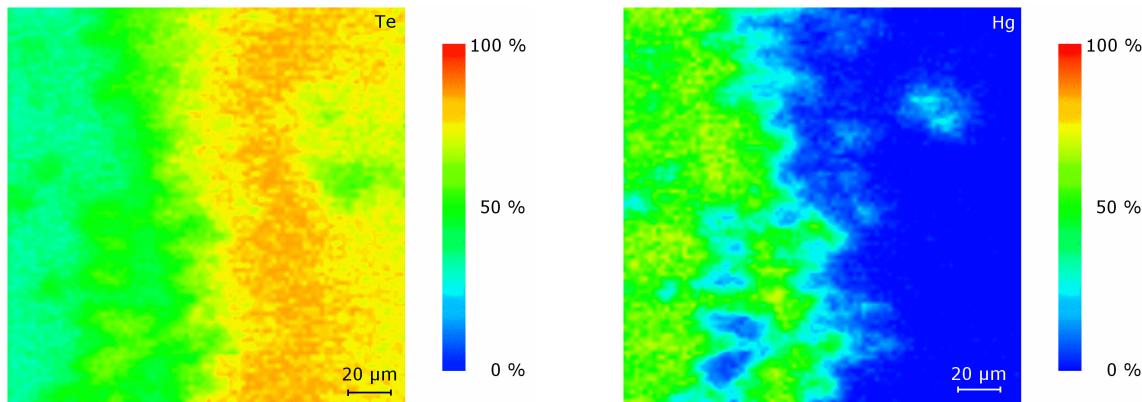


Abbildung 6.1: Mikrosondenanalyse einer erwärmten HgTe Oberfläche (rechte Bildhälfte) [50]. In der jeweils linken Bildhälfte ist der Sputterkrater zu sehen, dort wird der Sollwert des Hg-Anteils gemessen. In der linken Abbildung wurde die Oberfläche auf Tellur untersucht, rechts auf Quecksilber.

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.

<sup>1</sup>Mercury Cadmium Telluride, übliche Abkürzung für HgCdTe in englischsprachiger Literatur

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  $2 \mu\text{m}$ , die Bilder haben eine Kantenlänge von  $180 \mu\text{m}$ . 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  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  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, Tesafilm 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 STM<sup>2</sup> saubere Oberflächen.

Bei Kristallen, die durch kovalente oder ionische Bindungen zusammengehalten werden, gelingt das Spalten jedoch nicht so einfach. Es ist notwenig, 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 Edelstahlrohres, 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.

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 beweg-

---

<sup>2</sup>Scanning Tunnel Microscope

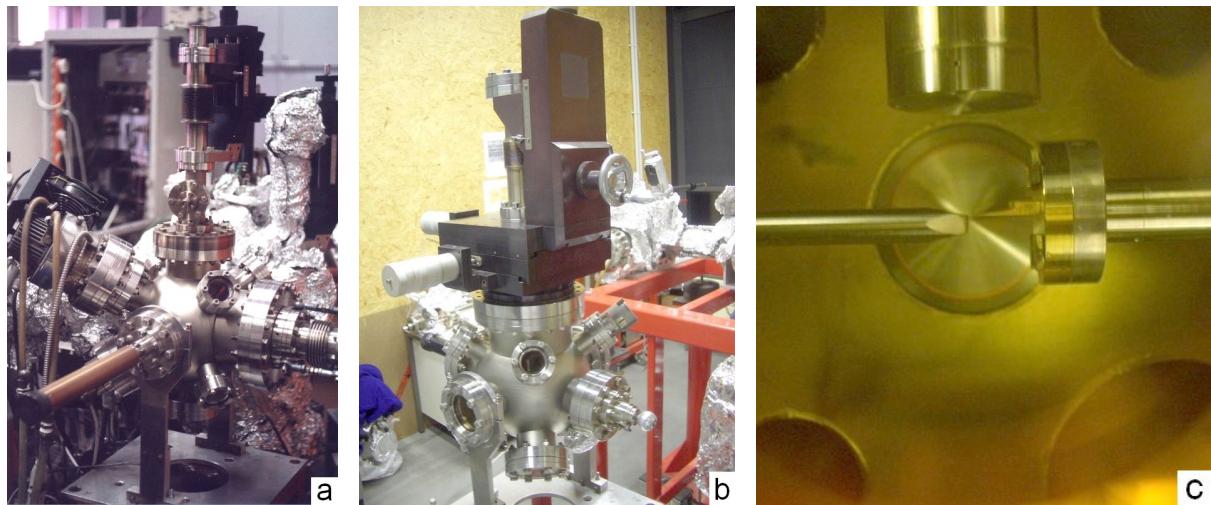


Abbildung 6.2: Links die Spaltkammer von N. Orlowski [7], in der Mitte die im Rahmen dieser Diplomarbeit gebaute Spaltkammer. Rechts ein Blick in die Spaltkammer: Links ist der Amboss zu erkennen, rechts der Spaltkeil und oben die Aufnahmeplatte für den Probenhalter.

lichen 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 Wärmebehandlung innerhalb einer Stunde aus. Danach wird ein passender Spalthebel auf die Oberseite der Probe geklebt. Zuvor wird eine Nut von 1 Millimeter Breite in den Aluminiumspalthebel 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 Spalthebel verkleinert, um die Kräfte auf die Proben durch die Massenträgheit des Hebels zu minimieren.

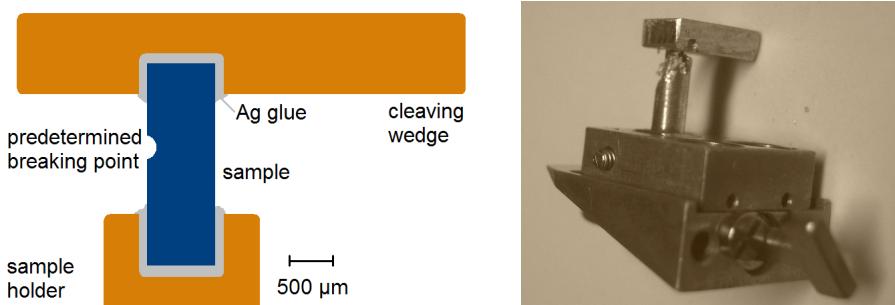


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Spaltmechanik direkt im Probenhalter. Rechts ist ein Probenhalter mit Probe und Spaltkeil photographiert.

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  $100 \mu\text{m}$  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  $100 \mu\text{m}$  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 SEM<sup>3</sup> 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.

<sup>3</sup>Scanning Electron Microscope

Die linke Aufnahme zeigt das gespaltete Kristall im Probenhalter. Für das rechte Bild wurde ein Ausschnitt um den Faktor 10 vergrößert.

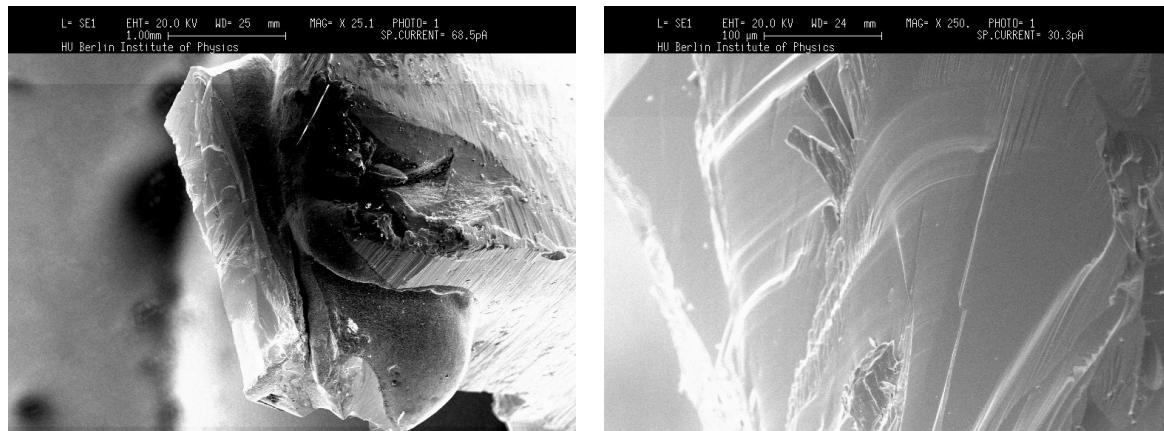


Abbildung 6.5: Elektronenmikroskopaufnahme einer gekühlten Spaltung einer HgCdTe-Probe. Deutlich sind Stufen von einigen  $\mu\text{m}$  Höhe zu erkennen. Das Kristall zeigt innere Spannungen. Der Maßstab der Aufnahme beträgt links 1 mm, rechts 100  $\mu\text{m}$ .

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 LEED<sup>4</sup>. 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

<sup>4</sup>Low Energy Electron Diffraction

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.

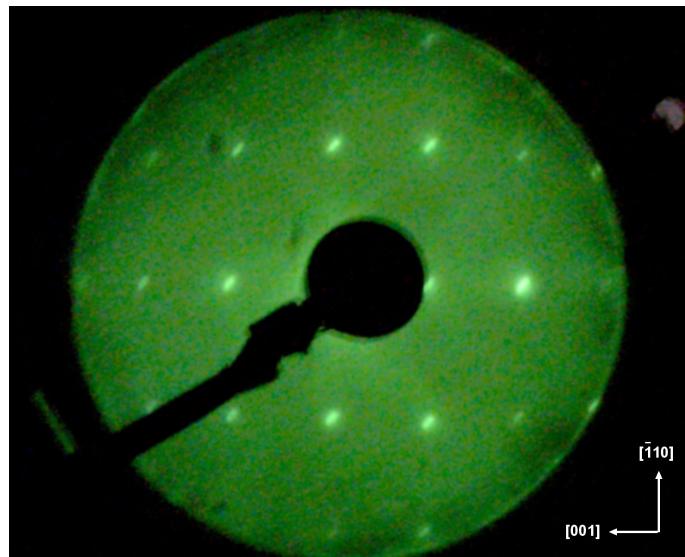


Abbildung 6.6: Erstes erfolgreiches LEED-Beugungsbild nach einer gekühlten Spaltung bei 100 Kelvin. Die Elektronenenergie beträgt 156 eV.

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 diagonal durch diese, ist eine Gitterkonstante um den Faktor  $\sqrt{2}$  verkürzt. Die Relationen der Oberflächenperiodizität zur Gitterkonstante betragen:

$$b_1 = \frac{1}{2}a \quad b_2 = \frac{1}{\sqrt{8}}a$$

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:

$$b_1 = (3,5 \pm 0,2)\text{\AA} \quad b_2 = (2,4 \pm 0,2)\text{\AA}$$

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 Phosphorschirmes 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.