

Rastertunnelmikroskopie
an
Zinkoxidoberflächen

BACHELOR (OF SCIENCE) - ARBEIT

von

Thomas Kuschel



Institut für Experimentalphysik IV
Festkörperphysik/Oberflächenphysik
Ruhr-Universität Bochum

Bochum August 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Theorie	6
2.1	Theorie der Rastertunnelmikroskopie	6
2.1.1	Rechteckige eindimensionale Potentialbarriere	7
2.1.2	Kontinuierliche Potentialbarriere	8
2.1.3	Dreidimensionaler Tunneleffekt	9
2.1.4	Energieschema beim Tunnelvorgang	10
2.2	Ultrahochvakuum-Bedingungen	12
2.3	Der Zinkoxidkristall	13
2.3.1	Die fehlgeneigte (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene	16
3	Experimenteller Aufbau	19
3.1	Aufbau der UHV-Kammer	19
3.2	Rastertunnelmikroskop	21
3.2.1	Piezoscanner	22
3.2.2	Scansoftware STM AFM 2.0	23
3.3	Pumpsystem	24
3.3.1	Erzeugung von Ultrahochvakuum	24
3.4	LEED	25
3.5	Ionensputterquelle	26
3.6	Quadrupolmassenspektrometer	26
3.7	Zinkoxidprobenhalter	27
4	Versuchsdurchführung und Ergebnisse	29
4.1	Präparation der Zinkoxidoberfläche durch Sputtern unter 45° und anschließendem Heizen	29
4.2	Sputtern der Probe bei senkrechtem Argonionen-Einfall und gleichzeitigem Heizen	31
4.3	Präparation der Zinkoxidoberfläche durch Sputtern unter 45° und anschließendem Heizen nach Öffnen der UHV-Kammer	34
4.4	Ausheilung unter O ₂ -Atmosphäre bei T ≈ 600°C	36
4.5	Ausheilung unter O ₂ -Atmosphäre bei T ≈ 700°C	38

4.6	Präparation der Zinkoxidprobe durch Sputtern unter 45° und anschließen- dem Heizen nach Untersuchungen in Sauerstoffatmosphäre	39
4.7	Atomare Auflösung der fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene	41
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	42
A	Auswertung der STM-Bilder	44
B	Überblick über die am Zinkoxidkristall durchgeführten Messungen und Präparationen	46

Abbildungsverzeichnis

2.1	Eindimensionales Kastenpotential	7
2.2	Eindimensionale kontinuierliche Potentialbarriere	9
2.3	Punktförmige Geometrie der Spitze	10
2.4	Realteil der Wellenfunktion beim Tunnelprozess und Potentialverlauf . . .	11
2.5	Darstellung der Wurzitstruktur und Darstellung der primitiven Einheitszelle	14
2.6	Darstellung der verschiedenen Schnittebenen	15
2.7	Schematische Darstellung des gestuften Zinkoxidkristalls	16
2.8	Darstellung der Bindung bei Stufen und fraktionalen Stufen	18
2.9	Stufenhöhen und Terrassenbreiten eines um 5° fehlorientierten ZnO-Kristalls	18
3.1	Aufbau der Ultrahochvakuum-Kammer	20
3.2	Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops	21
3.3	Abbildung des Tubescanners	22
3.4	Scansoftware STM AFM 2.0	23
3.5	Aufbau eines LEED-Systems	25
3.6	Schematischer Aufbau des Massenspektrometers	27
3.7	Aufbau des Probenhalters	28
4.1	$3500\text{\AA} \times 3500\text{\AA}$ -STM-Bild: erste Auflösung der reinen, fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ - Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$ nach vier Reinigungszyklen	30
4.2	LEED-Bilder der reinen, fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene bei $83, 3eV$ und $20, 1eV$	31
4.3	$4200\text{\AA} \times 4200\text{\AA}$ -STM-Bild: Abbildung der reinen, fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ - Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$ nach sechs Reinigungszyklen	32

4.4	Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten sowie Verteilung der Stufenhöhen nach sechs Reinigungszyklen	33
4.5	4200Å × 4200Å-STM-Bild: senkrechtetes Sputtern bei gleichzeitigem Heizen; 2100Å × 2100Å-STM-Bild: reine Oberfläche nach fünf weiteren Reinigungszyklen ($U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$)	33
4.6	3300Å × 3300Å-STM-Bild: Abbildung der reinen, fehlgeneigten (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$ nach insgesamt 26 Reinigungszyklen; zugehörige Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten sowie Verteilung der Stufenhöhen	35
4.7	4200Å × 4200Å-STM-Bild: Abbildung der reinen, fehlgeneigten (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$ unter O_2 -Atmosphäre; zugehörige Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten sowie Verteilung der Stufenhöhen	37
4.8	3200Å × 3200Å-STM-Bild: Abbildung der (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene nach Heizen unter Sauerstoffatmosphäre bei $T \approx 700^\circ C$; 3500Å × 3500Å-STM-Bild: Abbildung der (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene nach drei weiteren Reinigungszyklen ($U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$)	38
4.9	4200Å × 4200Å-STM-Bild: Abbildung der reinen, fehlgeneigten (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$; zugehörige Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten sowie Verteilung der Stufenhöhen	40
4.10	66Å × 66Å-STM-Bild: Abbildung der Atomreihen auf einer Terrasse; 131Å × 66Å-STM-Bild: Abbildung der Atomreihen auf zwei Terrassen ($U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$)	41
5.1	Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten sowie Verteilung der Stufenhöhen	42
A.1	Verdeutlichung zur Bestimmung der Stufenhöhen und Terrassenlängen . . .	44

1 Einleitung

Zinkoxid ist ein Halbleiter, der in den vergangenen Jahren zunehmend an Interesse gewonnen hat.

Die wohl bekannteste Anwendung von Zinkoxid ist die Verwendung als Farbmittel für Malerfarbe, um ihr die weiße Farbe zu verleihen. Darüber hinaus wird Zinkoxid in der Medizin wegen der antiseptischen Wirkung bei Präparaten für Haut- und Wundbehandlungen eingesetzt.

In der Industrie wird Zinkoxid z.B. als Halbleiter bei der Herstellung von Leuchtstoffröhren, Leuchtdioden und TFT-Bildschirmen verwendet. In Zink-Luft-Batterien wird die Energie der Sonne in chemische Energie umgewandelt. Diese Batterien zeichnen sich durch eine lange Lagerfähigkeit im Vergleich zu herkömmlichen Batterien aus.

Im SFB¹ 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkung in der heterogenen Katalyse“ wird unter anderem das System Zinkoxid/Kupfer als Modell für die Methanolsynthese untersucht. Die Methanolausbeute kann dabei durch die Zugabe von Kupfer an die ZnO-Katalysatoren gesteigert werden, weil sich dadurch die katalytische Wirkung erhöht. In der industriellen Praxis werden ZnO-Pulver mit beliebigen Oberflächenorientierungen für die Katalyse verwendet. Bei den Untersuchungen des SFB 558 werden jedoch wohldefinierte Oberflächen von Einkristallen verwendet, um z.B. katalytisch aktive Zentren zu identifizieren. Die polaren Oberflächen des Zinkoxidkristalls sind katalytisch aktiver als die gemischtterminierten Oberflächen. Da sie jedoch intrinsisch instabil sind, lassen sie sich nur schwer theoretisch und experimentell betrachten. Da sich die gemischtterminierte $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche in diesem Zusammenhang einfacher untersuchen lässt und darüber hinaus theoretisch besser verstanden ist, wird sie bei vielen Untersuchungen bevorzugt verwendet. Der Teilbereich C „Festkörperoberflächen“ des SFB 558 beschäftigt sich unter anderem mit der Untersuchung der Oberflächen der verwendeten Materialien im Ultrahochvakuum. Dabei wird z.B. die Beschaffenheit der reinen Oberfläche, das Wachstum von Metallen oder die Wechselwirkung der Oberfläche mit Adsorbaten mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht. Da sich aktuelle Untersuchungen des SFB 558 auch mit Zinkoxidkristallen mit fehlorientierten $(10\bar{1}0)$ -Oberflächen befassen, besteht ein besonderes Interesse diese Oberfläche zu studieren.

¹Sonderforschungsbereich

Ziel der Bachelorarbeit war es, eine in die $[0001]$ -Richtung fehlgeneigte $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche eines Zinkoxidkristalls hinsichtlich der Stufenstruktur mit dem Rastertunnelmikroskop zu untersuchen. Mit dem Rastertunnelmikroskop wird eine direkte Abbildung der Oberfläche erstellt. Die Fehlneigung des verwendeten Zinkoxidkristalls wurde vom Hersteller MaTecK GmbH (www.mateck.de) mit 5° angegeben. Bei dieser Probe handelt es sich um einen $10\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ großen, einseitig polierten Kristall. Eine sorgfältige Präparation der Oberfläche war dabei sehr wichtig, um eine leitfähige und reine Probe zu gewährleisten. Der Zinkoxidkristall wurde auf verschiedene Weise präpariert, um die Auswirkung der Präparationsmethode auf die Morphologie der Oberfläche hinsichtlich der Stufenstruktur zu untersuchen.

Im zweiten Kapitel wird die Theorie der Rastertunnelmikroskopie und der Aufbau des Zinkoxidkristalls beschrieben. Außerdem werden theoretische Überlegungen zu Ultrahochvakuumbedingungen gemacht.

Das dritte Kapitel befasst sich mit dem experimentellen Aufbau. Dabei wird auf den Aufbau der Ultrahochvakuumkammer und die angebrachten, während der Bachelorarbeit verwendeten, Apparaturen eingegangen.

Im vierten Kapitel werden die durchgeführten Messungen und Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

Schließlich werden die wichtigsten Ergebnisse der verschiedenen Messungen zusammengefasst.

Außerdem ist eine Beschreibung der Auswertung der Rastertunnelmikroskopbilder und ein Überblick über die Messungen und Präparationen am Kristall angehängt.

2 Theorie

In diesem Kapitel wird der Hintergrund des Experiments erläutert. Im ersten Abschnitt wird die Funktionsweise des Rastertunnelmikroskops beschrieben. Im zweiten Abschnitt wird eine Abschätzung über den in der Ultrahochvakuum-Kammer nötigen Druck gemacht, um die zu untersuchende Probe für die Messdauer von Fremdatomen freizuhalten. Schließlich wird auf den Aufbau der Zinkoxid-Struktur eingegangen.

2.1 Theorie der Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop (nachfolgend mit STM² abgekürzt) wurde 1982 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer im IBM-Labor in Zürich entwickelt. Lichtmikroskope können nur Objekte mit einem Abstand von mehr als $0,2\mu\text{m}$ unterscheiden. Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie können jedoch atomare Strukturen der Festkörperoberflächen abgebildet werden. Deshalb hat sich das STM bei der Untersuchung von Oberflächen als unverzichtbar erwiesen und ist bis heute eines der leistungsfähigsten Mikroskope.

Die Funktionsweise des STM beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Werden zwei leitende Materialien in einen Abstand von etwa 3-10 Ångström gebracht, überlappen sich die Wellenfunktionen der Hüllenelektronen und die Elektronen können durch die Potentialbarriere tunneln. Beim STM dienen die sich auf dem Tubescanner (siehe Abschnitt 3.3) befindende Spitze sowie die zu untersuchende Probe als Leiter. Folglich lassen sich mit Hilfe eines STM nur leitfähige Materialien untersuchen. Wird zwischen Probenoberfläche und Spitze eine Spannung (Biasspannung) angelegt, können auf Grund der endlichen Tunnelwahrscheinlichkeit z.B. die Elektronen von der Spitze zur Probe gelangen und ein Tunnelstrom wird messbar. Der Tunnelstrom hängt vom Abstand der Spitze zur Probe und dem elektrischen Zustand der Oberfläche an der zugehörigen Stelle der Probe ab. Die Spitze wird zeilenweise über die Probe gerastert. Aus der Kenntniss des Tunnelstroms an jeder Position können somit Rückschlüsse auf die geometrische Beschaffenheit und den elektrischen Zustand der Oberfläche gezogen werden.

Nachfolgend soll die Theorie des quantenmechanischen Tunneleffekts erläutert werden. Zunächst wird vereinfachend von einer eindimensionalen, rechteckigen Potentialbarriere ausgegangen. Anschließend wird das Modell für den Fall der kontinuierlichen Tunnelbarriere-

²Abkürzung: engl. für **Scanning Tunneling Microscope**

re variiert und schließlich der bei der Rastertunnelmikroskopie wichtige dreidimensionale Tunneleffekt diskutiert.

2.1.1 Rechteckige eindimensionale Potentialbarriere

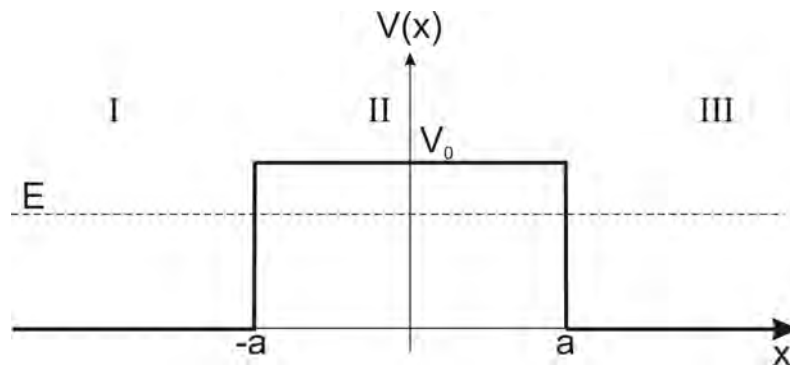


Abb. 2.1: Eindimensionales Kastenpotential

Der Tunneleffekt ist ein quantenmechanisches Phänomen und wird in zahlreichen Lehrbüchern der theoretischen Quantenmechanik behandelt, z.B in [Sch05].

Ein Teilchen der Masse m und der Energie $E < V_0$ bewegt sich auf eine Potentialbarriere der Höhe V_0 und Breite $2a$ zu (vgl. Abb. 2.1). Klassisch würde das Teilchen an der Barriere reflektiert. Quantenmechanisch besteht jedoch eine Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen in den verbotenen Bereich eindringt und auf der anderen Seite des Potentialwalls hinaus gelangt. Dieses Verhalten bezeichnet man als quantenmechanischen Tunneleffekt. Das Problem wird durch die zeitunabhängige Schrödingergleichung gelöst:

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1)$$

Unter Berücksichtigung des Hamiltonoperators für das Kastenpotential folgt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.2)$$

Als Lösungsansatz für die Wellenfunktion wählt man für die verschiedenen Bereiche mit den Wellenzahlen $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$:

$$\psi_I = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx} \quad (2.3)$$

$$\psi_{II} = B_1 e^{\kappa x} + B_2 e^{-\kappa x} \quad (2.4)$$

2.1 Theorie der Rastertunnelmikroskopie

$$\psi_{\text{III}} = C_1 e^{ikx} \quad (2.5)$$

Die Koeffizienten A_1, A_2, B_1, B_2, C_1 lassen sich aus der Normierungsbedingung und den Stetigkeitsbedingungen bei $-a$ und $+a$ berechnen:

$$\psi_{\text{I/II}}(\mp a) = \psi_{\text{II/III}}(\mp a) \quad (2.6)$$

$$\psi'_{\text{I/II}}(\mp a) = \psi'_{\text{II/III}}(\mp a) \quad (2.7)$$

Auflösen des sich ergebenden Gleichungssystems liefert für die Transmissionsamplitude:

$$S(E) = \frac{C_1}{A_1} = \frac{e^{-2ika}}{\cosh(2\kappa a) + (i\varepsilon/2)\sinh(2\kappa a)} \quad (2.8)$$

wobei ε definiert ist durch $\varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}$.

Die Wahrscheinlichkeit eines auf die Potentialbarriere treffenden Teilchens diese zu durchdringen wird durch den Durchlässigkeitskoeffizienten beschrieben:

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + (1 + \varepsilon^2/4)\sinh^2(2\kappa a)} \quad (2.9)$$

Für den Fall einer sehr hohen und breiten Barriere ist $\kappa a \gg 1$ und somit $\sinh(2\kappa a) \approx (1/2)e^{2\kappa a} \gg 1$. Damit ergibt sich für die Tunnelwahrscheinlichkeit einer sehr hohen und breiten Barriere folgende Näherung:

$$|S(E)|^2 \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-\frac{4a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (2.10)$$

Im Falle der rechteckigen eindimensionalen Potentialbarriere ergibt sich ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Abstand der Probe zur Spitze ($2a$) und der Tunnelwahrscheinlichkeit. Bei einem STM liegt allerdings keine rechteckige Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe vor, sondern eine kontinuierliche Potentialbarriere.

2.1.2 Kontinuierliche Potentialbarriere

Im Falle der kontinuierlichen Potentialbarriere lässt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit mit Hilfe von Formel (2.10) und zusätzlichen Überlegungen berechnen. Dazu wird die Potentialbarriere in N Kastenpotentiale der Breite dx zerlegt (siehe Abb. 2.2). Die Breite der Barriere $2a$ ist also durch dx zu ersetzen. Da das Teilchen durch jedes dieser Kastenpotentiale tunneln muss, ist die gesamte Tunnelwahrscheinlichkeit das Produkt der einzelnen

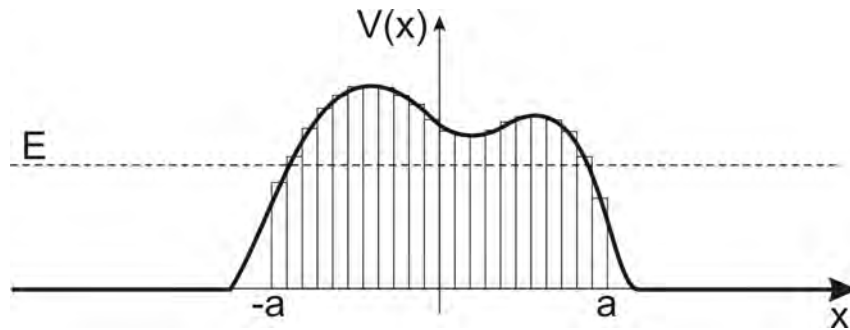


Abb. 2.2: Eindimensionale kontinuierliche Potentialbarriere

Tunnelvorgänge:

$$|S(E)^2| = \prod_{i=1}^N \exp \left(-\frac{\sqrt{2m(V(x_i) - E)}}{\hbar} 2dx \right) \quad (2.11)$$

$$= \exp \left(-2 \sum_{i=1}^N \frac{\sqrt{2m(V(x_i) - E)}}{\hbar} dx \right) \quad (2.12)$$

Für den Fall $N \rightarrow \infty$ geht die Summe in ein Integral über:

$$|S(E)^2| = \exp \left(-2 \int_{-a}^a \frac{\sqrt{2m(V(x) - E)}}{\hbar} dx \right) \quad (2.13)$$

Dieses Ergebniss wird durch die WKB³ Näherung bestätigt [Sch05]. Auch im Fall der kontinuierlichen Potentialbarriere besteht ein exponentieller Zusammenhang zwischen Tunnelwahrscheinlichkeit und Breite der Barriere.

2.1.3 Dreidimensionaler Tunneleffekt

Beim dreidimensionalen Tunneleffekt muss die reale Geometrie von Probe und Spitze berücksichtigt werden. Dazu wird die Annahme gemacht, dass die Spitze sphärisch ist (siehe Abbildung 2.3). R ist der Radius der Spitze, r_0 der Mittelpunkt der Spitze und d der Abstand zwischen Probe und Spitze. Für den Tunnelstrom einer sphärisch geformten Spitze gilt der Zusammenhang [Ter83]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu [1 - f(E_\mu + eU_b)]) [M_{\mu\nu}]^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.14)$$

³Wentzel-Kramers-Brillouin

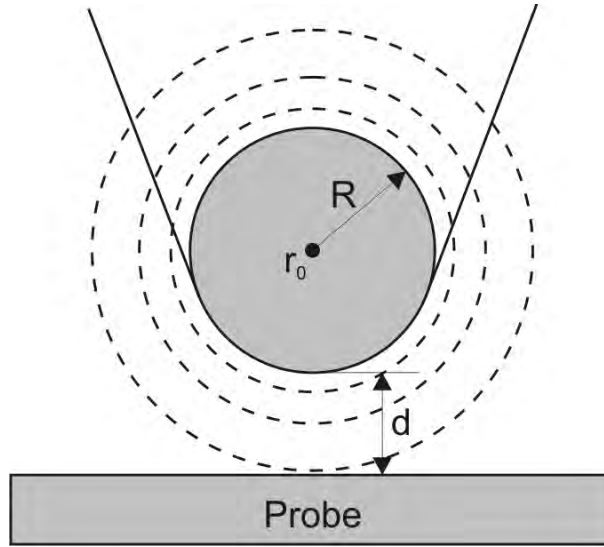


Abb. 2.3: Punktformige Geometrie der Spitze

Dabei beschreibt $f(E_\mu)$ die Fermi-Energie, U_b die angelegte Biasspannung, E_μ bzw. E_ν die Energieeigenwerte der Wellenfunktion an der Spitze μ bzw. an der Probe ν und $M_{\mu\nu}$ das Bardeensche Matrixelement:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\tilde{S} \cdot (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (2.15)$$

Es werden nur die s-Orbitale bei der Beschreibung der Wellenfunktion der Spitze ψ_μ berücksichtigt. Außerdem ist $f(E_f) \approx 1$, da bei Raumtemperatur gemessen wird. Im Falle der vorliegenden punktförmigen Spitzen-Anordnung wird das Bardeensche Matrixelement proportional zur Wellenfunktion an der Stelle r_0 angenommen. Für die Wellenfunktion ψ_μ der Spitze wird ein exponentieller Abfall angenommen. Mit diesen Überlegungen folgt aus Gleichung (2.14) für den Tunnelstrom:

$$I \propto U_b R^2 e^{-2kd} \quad (2.16)$$

Hierbei ist U_b die angelegte Biasspannung, R der Radius der Spitze und d der Abstand der Probe zur Spitze.

Wie bereits beim eindimensionalen Tunneleffekt ergibt sich zwischen Tunnelstrom und Abstand der Spitze zur Probe ein exponentieller Zusammenhang.

2.1.4 Energieschema beim Tunnelvorgang

Auf Grund verschiedener Austrittsarbeiten von Probe (ϕ_p) und Spitze (ϕ_s) müssen die Potentiale auf beiden Seiten nicht identisch sein. Befinden sich Probe und Spitze in Tun-

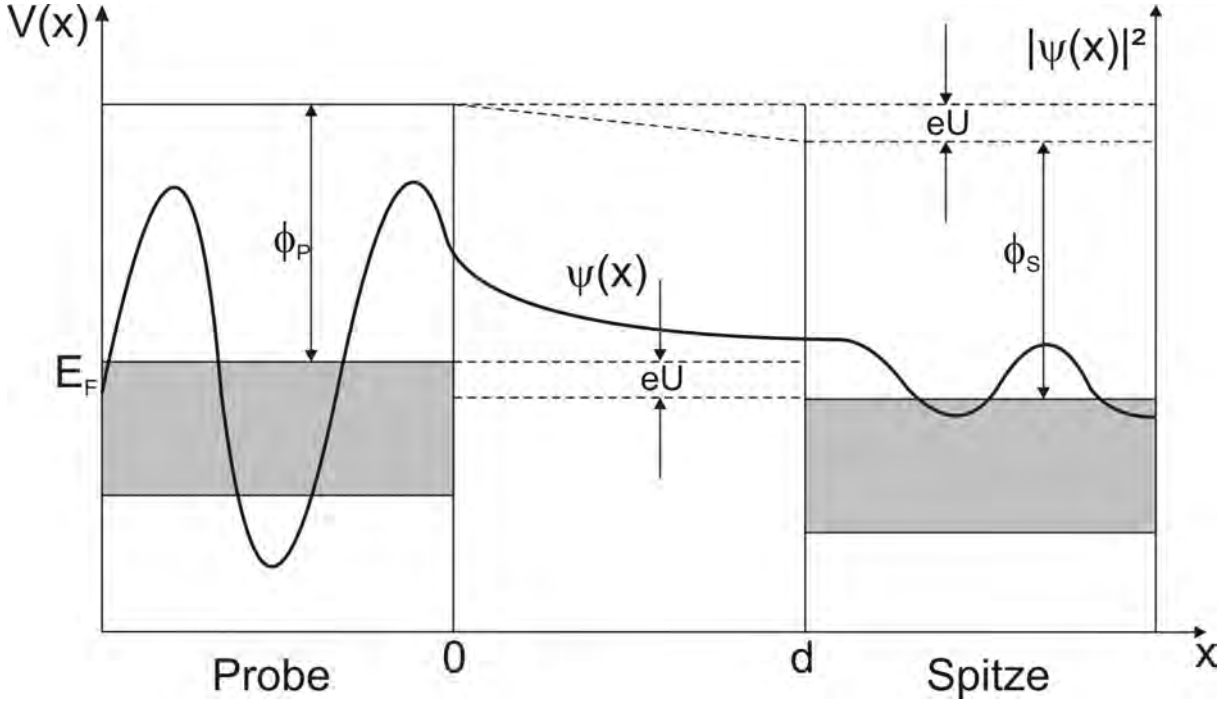


Abb. 2.4: Realteil der Wellenfunktion beim Tunnelprozess und Potentialverlauf

nelkontakt, tunneln Elektronen solange, bis sich die Fermi-niveaus von Spitze und Probe angeglichen haben und der Tunnelstrom verschwindet.

Wird eine Biasspannung zwischen Probe und Spitze angelegt, verschieben sich die Fermi-niveaus. Dadurch entsteht eine von Null verschiedene Tunnelwahrscheinlichkeit und ein Tunnelstrom wird messbar. Ein Beispiel für diesen Prozess ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Den besetzten Niveaus der Probe stehen unbesetzte Niveaus der Spitze gegenüber somit können Elektronen von der Probe zur Spitze tunneln.

Elektronen im n -ten Energiezustand $\psi_n(0)$ am Ort der Probe können mit einer Wahrscheinlichkeit von:

$$|S(E)^2| \propto |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa d} \quad (2.17)$$

zur Spitze tunneln (mit der Konstante $\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar$).

Da der Tunnelstrom proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit ist, ergibt sich für die Proportionalität des gesamten Tunnelstroms durch Aufsummieren über alle Energiezustände aus Gleichung (2.17):

$$|S(E)^2| \propto \sum_{E_n=E_F-eU_b}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa d} \quad (2.18)$$

2.2 Ultrahochvakuum-Bedingungen

Zur Vereinfachung wird die Elektronenzustandsdichte (LDOS, Local Density of States) [Ric01] eingeführt:

$$\rho(\mathbf{x}, E) = \frac{1}{\varepsilon} \int_{E-\varepsilon}^{E_F} |\psi_n(\mathbf{x})|^2 dE_n \quad (2.19)$$

$$\Rightarrow I \propto eU_b \rho(0, E_F) e^{-2\kappa d} \quad (2.20)$$

Der Tunnelstrom hängt also exponentiell vom Abstand d und von der Elektronenzustandsdichte ρ ab.

2.2 Ultrahochvakuum-Bedingungen

Bei der Untersuchung einer Probe mit dem STM darf diese nicht mit Fremdatomen verunreinigt sein. Deshalb ist das STM in eine UHV⁴-Kammer eingebaut, um Kontamination der Proben durch Restgas zu vermeiden. Nachfolgend wird eine Abschätzung für den in der UHV-Kammer nötigen Druck gemacht, um die Proben während der Untersuchungen von Fremdatomen freizuhalten.

Grundlage der Berechnung ist die kinetische Gastheorie [Hen94]. Dort ist die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens durch die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschrieben:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi \cdot m}} \quad (2.21)$$

Dabei ist m die Masse des Teilchens, k_b die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Der Teilchenfluß auf der Oberfläche des Körpers ist gegeben durch:

$$\Phi = \frac{1}{4} N_v \bar{v} \quad (2.22)$$

Die Teilchenzahl $N_v = \frac{N}{V}$ lässt sich über die ideale Gasgleichung bestimmen:

$$P \cdot V = N \cdot k_b \cdot T \quad (2.23)$$

Für die Adsorptionsrate R_{ads} gilt:

$$R_{ads} = \frac{dN_{ads}}{dt} = S \cdot \Phi \quad (2.24)$$

⁴Ultrahochvakuum

2.3 Der Zinkoxidkristall

Dabei beschreibt S den Haftkoeffizient und N_{ads} die Flächendichte der adsorbierten Teilchen. Aus Differentialgleichung (2.24) folgt durch Integrieren:

$$N_{\text{ads}} = S \cdot \Phi \cdot t \quad (2.25)$$

Durch Kombination der Gleichungen (2.21)-(2.25) ergibt sich für die Dauer, nach der eine bestimmte Anzahl an Teilchen auf der Oberfläche adsorbiert ist:

$$t = \frac{N_{\text{ads}}}{S \cdot P} \sqrt{2\pi k_b T m} \quad (2.26)$$

Zur Abschätzung dieser Zeit wird angenommen, dass der Haftkoeffizient S den maximalen Wert 1 hat, d.h. jedes auf die Oberfläche treffende Fremdatom bleibt an dieser haften. Da die Luft überwiegend aus Stickstoff besteht, kann für die Masse eines Teilchens näherungsweise $m \approx 4,7 \cdot 10^{-23}g$ angenommen werden. Wenn alle Oberflächenplätze belegt sind, nimmt N_{ads} den größt möglichen Wert $10^{15} \frac{1}{\text{cm}^2}$ an. Die Raumtemperatur liegt bei etwa $T \approx 300K$.

Bei Atmosphärendruck ($\approx 1000\text{mbar}$) ist die Oberfläche bereits nach $3,49 \cdot 10^{-9}s$ komplett mit Fremdatomen bedeckt. Bei einem Druck von $p = 1 \cdot 10^{-9}\text{mbar}$ ist die Oberfläche erst nach etwa einer Stunde vollständig bedeckt. Bei $p = 1 \cdot 10^{-10}\text{mbar}$ hingegen erst nach 9,7 Stunden.

Bei der Untersuchung einer reinen Oberfläche sind also Drücke in der Apparatur von $p \approx 1 \cdot 10^{-10}\text{mbar}$ nötig, um eine Besetzung von Fremdatomen während der Messungen auszuschließen.

2.3 Der Zinkoxidkristall

In diesem Abschnitt wird der Aufbau des Zinkoxidkristalls beschrieben. Besonders wird dabei auf die Struktur der fehlgeneigten (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene eingegangen, die während dieser Bachelorarbeit untersucht wurde.

Zinkoxid ist ein II-VI Halbleiter mit einer Bandlücke von $3,2 - 3,4eV$. Die Einheitszelle des Zinkoxidkristalls besteht aus je zwei Sauerstoff- und Zinkionen, die jeweils zweifach positiv bzw. negativ geladen sind. Auf Grund der elektrostatischen Anziehung zwischen den Ionen wird der Zinkoxidkristall durch eine starke ionische Bindung zusammengehalten. Die Gitterstruktur des Zinkoxidkristalls wird als Wurtzit bezeichnet (siehe Abbildung 2.5 links). Auf Grund der hexagonalen Struktur wird der Zinkoxidkristall mit vier Miller'schen Indizes beschrieben [Kop89].

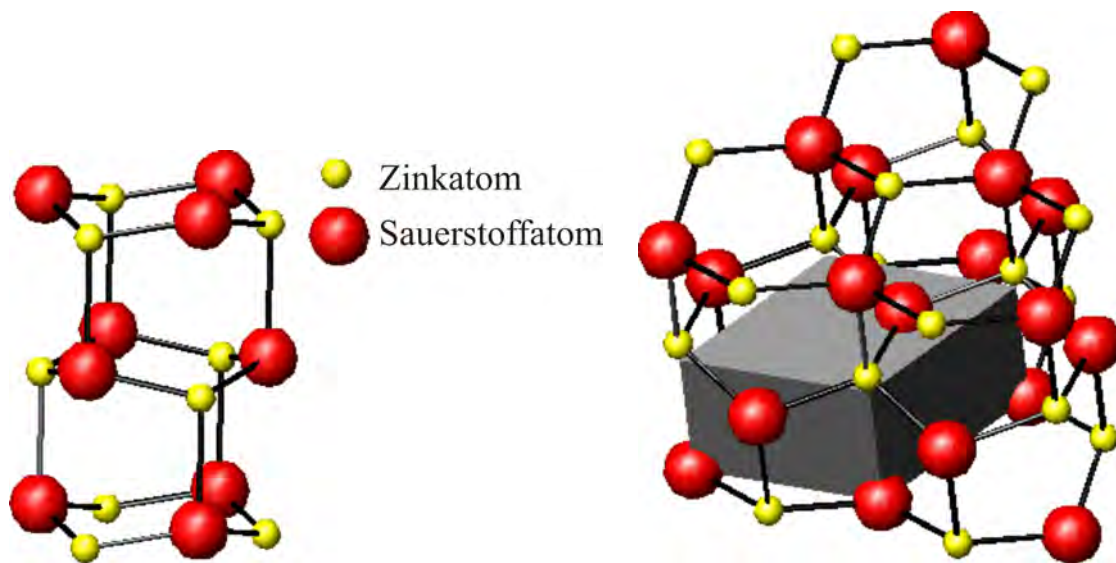


Abb. 2.5: Darstellung der Wurzitstruktur (links) und Darstellung der primitiven Einheitszelle (rechts)

Zwei identische Ebenen liegen um $c_0 = 5,2065\text{\AA}$ voneinander entfernt. Der Abstand eines Atoms zum Mittelpunkt des Hexagons beträgt $a = 3,296\text{\AA}$ [Wan04]. Da aufeinander folgende Ebenen um 120° gegeneinander verdreht sind, binden Sauerstoffionen immer mit Zinkatomen. Die Stapelfolge ist also ABABAB (vgl. Abbildung 2.5 links).

Die primitive Einheitszelle des Zinkoxidkristalls ist ein Parallelepiped und ist in Abbildung 2.5 rechts dargestellt.

Der Zinkoxidkristall ist durch folgende Oberflächen charakterisiert:

- **(0001)-Ebene**

Der Zinkoxidkristall wird senkrecht zur c -Achse durchgeschnitten und die Zinkatome liegen an der Probenoberfläche (siehe Abbildung 2.6 links oben). Es entsteht eine polare, zinkterminierte Oberfläche. Die Sauerstoffatome liegen nicht in der Schnittebene und befinden sich $u = 0,375\text{\AA}$ unterhalb der Probenoberfläche [Löb06]. Deshalb kommt es zu einer starken Wechselwirkung mit den Zinkatomen an der Oberfläche und die Oberflächenstruktur wird beeinflusst.

- **(000 $\bar{1}$)-Ebene**

Die polare, sauerstoffterminierte Oberfläche entsteht ebenfalls durch einen Schnitt senkrecht zur c -Achse. Jedoch liegen bei dieser die Sauerstoffatome an der Probenoberfläche (siehe Abbildung 2.6 rechts oben). Die (000 $\bar{1}$)-Ebene liegt parallel zur (0001)-Ebene. Bei dieser Ebene liegen die Zinkatome knapp unter der Probenober-

fläche, weshalb diese von ihnen beeinflusst wird.

- **(10 $\bar{1}$ 0)-Ebene**

Die gemischtterminierte (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene enthält Sauerstoffionen und Zinkatome. Sie entsteht durch einen Schnitt diagonal durch die Wurzitstruktur und steht senkrecht auf der (0001) und (000 $\bar{1}$)-Ebene (siehe Abbildung 2.6 links unten). Da im Rahmen dieser Arbeit eine fehlgeneigte (10 $\bar{1}$ 0)-Ebene untersucht wurde, wird im nachfolgenden Unterkapitel auf diese genauer eingegangen.

- **(1 $\bar{2}$ 10)-Ebene**

Diese Ebene weist ebenfalls Zink- und Sauerstoffatome auf (siehe Abbildung 2.6 rechts unten).

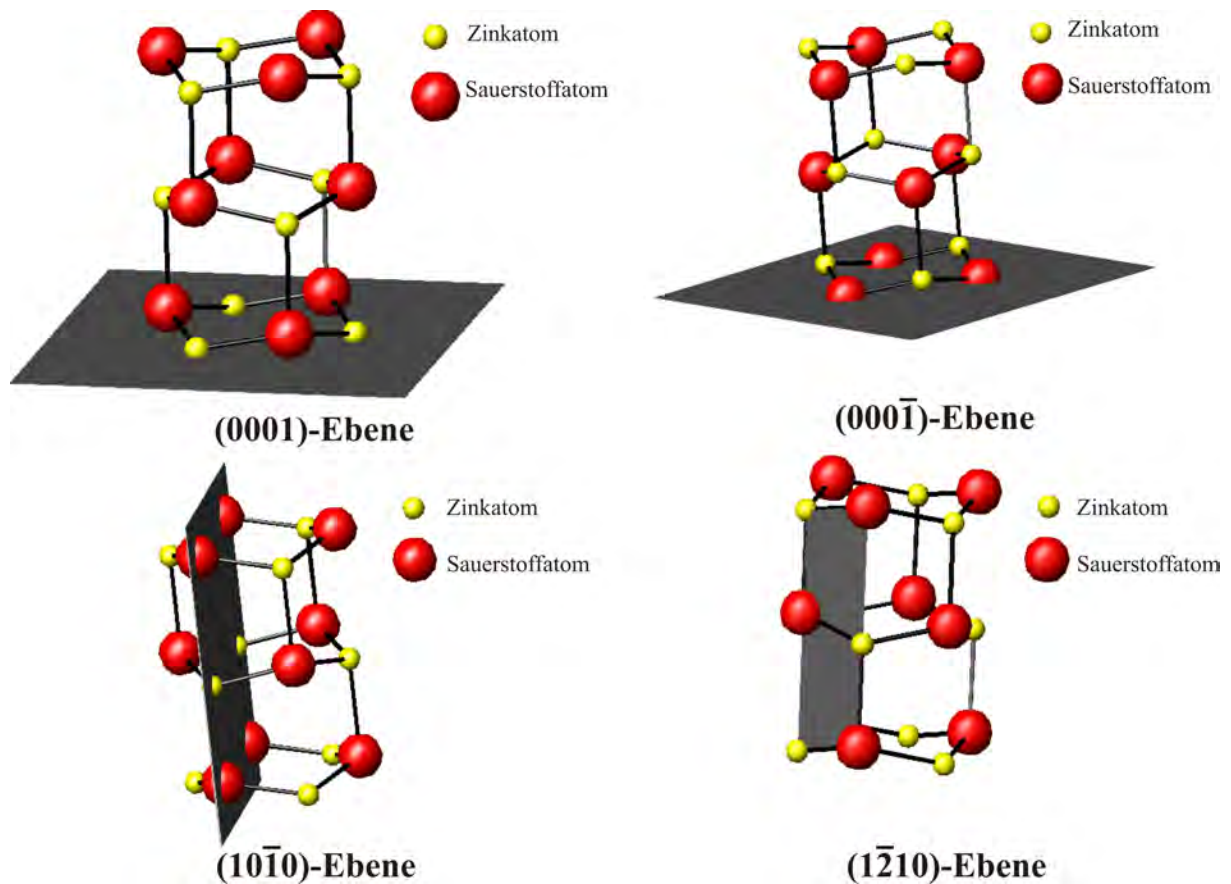


Abb. 2.6: Darstellung der verschiedenen Schnittebenen

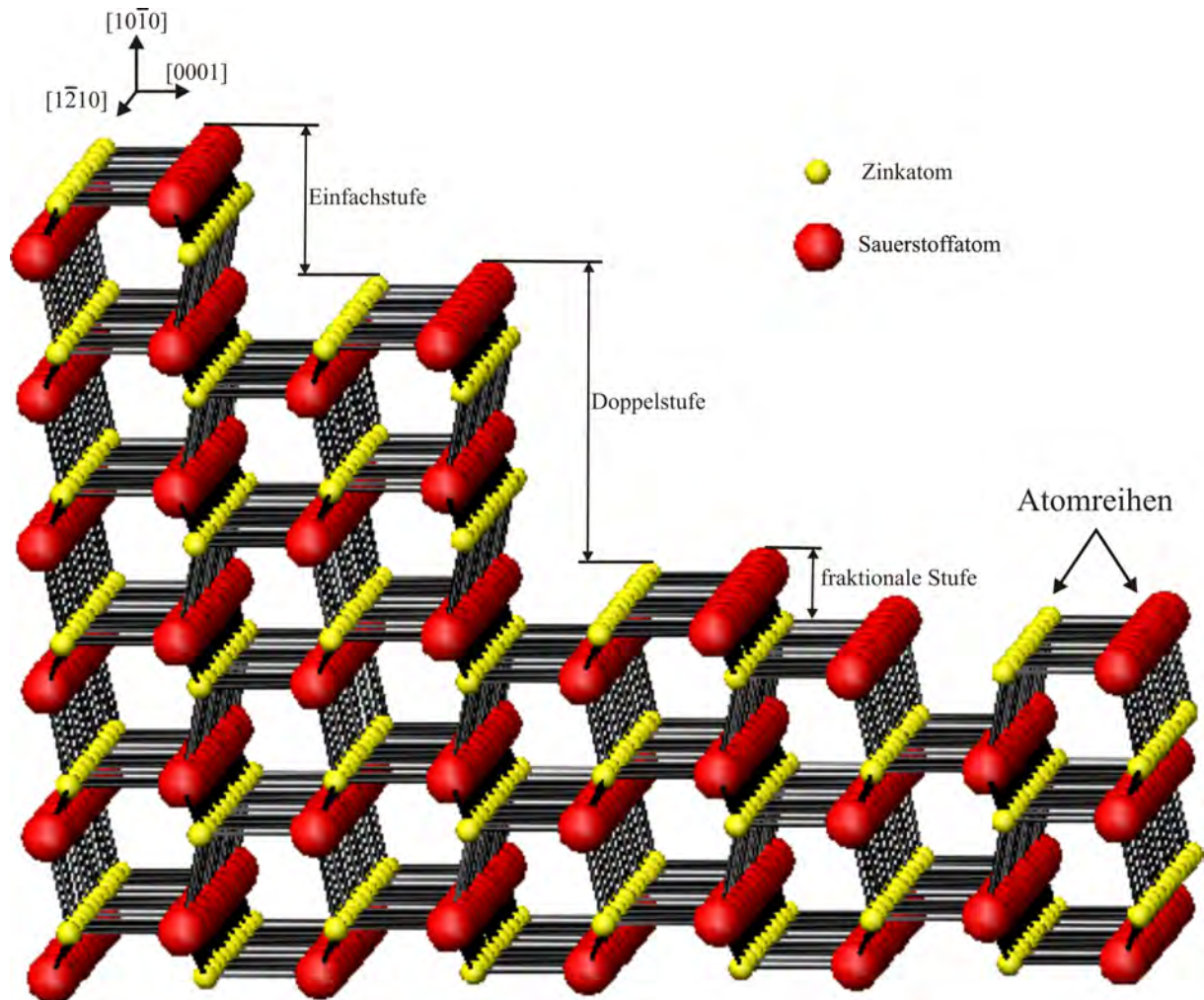
2.3.1 Die fehlgeneigte $(10\bar{1}0)$ -Ebene

Abb. 2.7: Schematische Darstellung des gestuften Zinkoxidkristalls

Eine schematische Darstellung der in die $[0001]$ -Richtung fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Es können sich auf Grund der Fehlorientierung Stufen und fraktionale Stufen (Erläuterung s.u.) bilden. Stufen beginnen und enden auf Sauerstoffatomen. Es können sich beliebige Vielfache der Einfachstufen ausbilden, deren Höhe $2,8\text{\AA}$ beträgt [Dul02]. Abbildung 2.7 zeigt Einfach- und Doppelstufen. Erst bei einer Doppelstufe liegen die Atome der oberen und unteren Terrassenfläche genau übereinander. Neben diesen Stufen können auch Stufen ausgehend von einem Sauerstoff- oder Zinkatom auf die jeweilige andere Atomsorte vorkommen. Dieser Stufentyp wird nachfolgend als fraktionale Stufe bezeichnet. Die dargestellte fraktionale Stufe hat eine Höhe von $0,935\text{\AA}$. Da für die

Ausbildung von fraktionalen Stufen jedes Oberflächenatom zwei freie Bindungen (siehe Abbildung 2.8 unten) haben muss, bei der Bildung von normalen Stufen (siehe Abbildung 2.8 oben) hingegen nur eine Einzige, ist die Ausbildung von Stufen energetisch günstiger als die Bildung von fraktionalen Stufen. Deshalb sind theoretisch überwiegend Stufen zu erwarten. Für den untersuchten 5° fehlgeneigten Zinkoxidkristall ist in Tabelle 2.9 eine Abschätzung der durchschnittlichen Terrassenbreiten angegeben, falls nur ein einziger Stufentyp auftritt.

Wie in Abbildung 2.7 zu erkennen ist, liegen die Atomreihen parallel zu den Stufenkanten senkrecht zur $[0001]$ -Richtung. Der Abstand zwischen zwei Atomreihen beträgt $c_0 = 5,2065 \text{ \AA}$ (vgl. Abbildung 2.6 links unten).

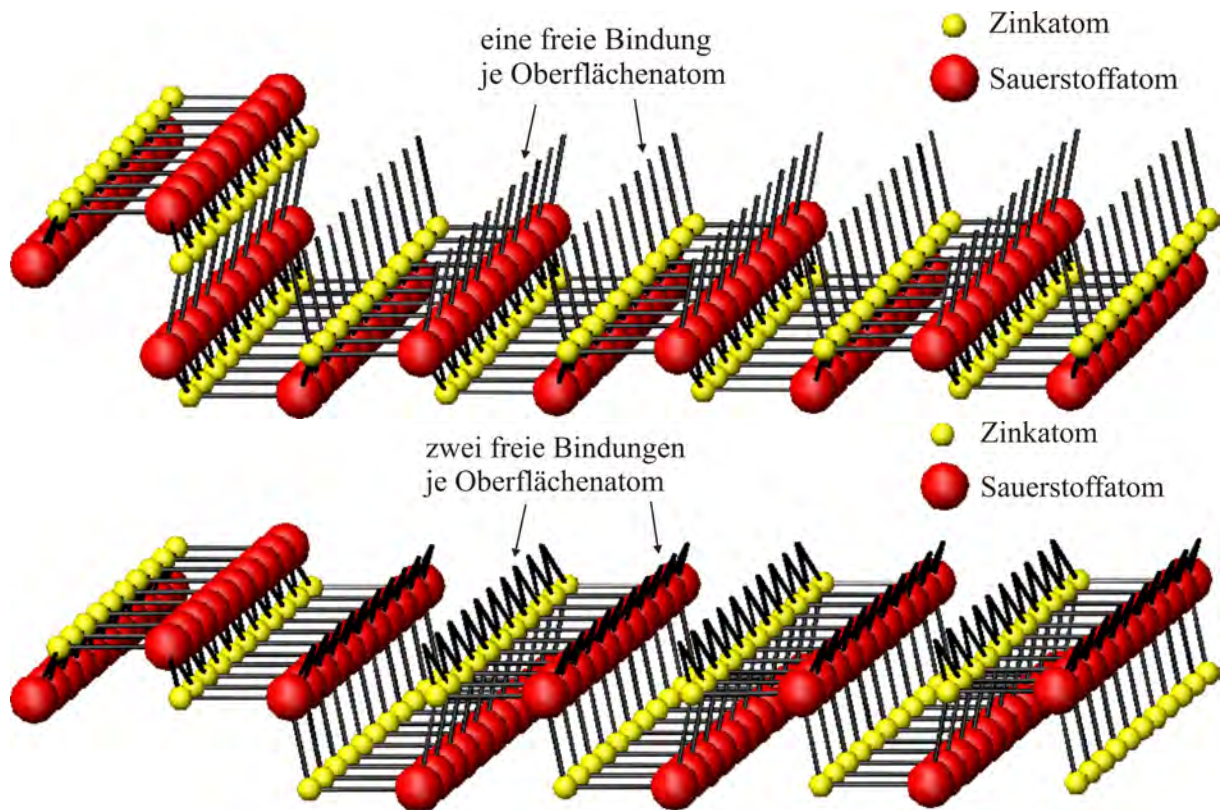


Abb. 2.8: Darstellung der Bindung bei Stufen (oben) und fraktionalen Stufen (unten)

Art	Höhe [\AA]	mittlere Terrassenbreite [\AA]
1x	2,8	32
2x	5,6	64
3x	8,4	96
4x	11,2	128

Abb. 2.9: Stufenhöhen und Terrassenbreiten eines um 5° fehlorientierten ZnO-Kristalls

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der Aufbau der während der Bachelorarbeit benutzten Apparatur beschrieben. Es wird dabei auf den generellen Aufbau der UHV-Kammer und die Funktionsweise der verwendeten Messapparaturen sowie auf die für die Untersuchung einer Zinkoxidprobe wichtigen Bauteile eingegangen.

3.1 Aufbau der UHV-Kammer

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt wurde, muss bei der Untersuchung von Oberflächen eines Festkörpers diese frei von Fremdatomen sein. Aus diesem Grund wurde das verwendete STM in eine UHV-Kammer eingebaut, um die Oberfläche für eine längere Zeit vor Bedeckung mit Fremdatomen zu schützen.

Der Aufbau der verwendeten UHV-Kammer ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Da das STM bereits auf leichte Schwingungen sehr empfindlich reagiert, ist die gesamte UHV-Kammer über einen pneumatischen Schwingungsdämpfer vor äußeren Erschütterungen geschützt (vgl. Abbildung 3.1 Nr.1).

Das Ultrahochvakuum wird durch ein Pumpsystem, bestehend aus einer mechanischen Vorpumpe in Verbindung mit einer Turbomolekularpumpe (3), Ionengetterpumpe (4) und Titansublimationspumpe (5) erzeugt (siehe Kapitel 3.3). Durch diese Anordnung können Drücke bis zu einigen 10^{-11} mbar realisiert werden.

Das verwendete STM (16) befindet sich innerhalb der UHV-Kammer und wird genauer in Kapitel 3.2 beschrieben.

Über die Schleuse (8) können Proben und Spitzen für das STM in die Kammer eingebracht werden, ohne diese zu belüften. Dazu ist die Kammer über ein Plattenventil von der Schleuse getrennt. Nachdem eine Probe auf die Transferstange (9) in die Schleuse gebracht wurde, wird die Schleuse über die Turbomolekularpumpe angepumpt. Anschließend kann die Probe vom Manipulator (10) aufgenommen werden. Das UHV wird durch diesen Einschleusungsvorgang nur für kurze Zeit gestört und der Druck steigt bis auf etwa 10^{-8} mbar an.

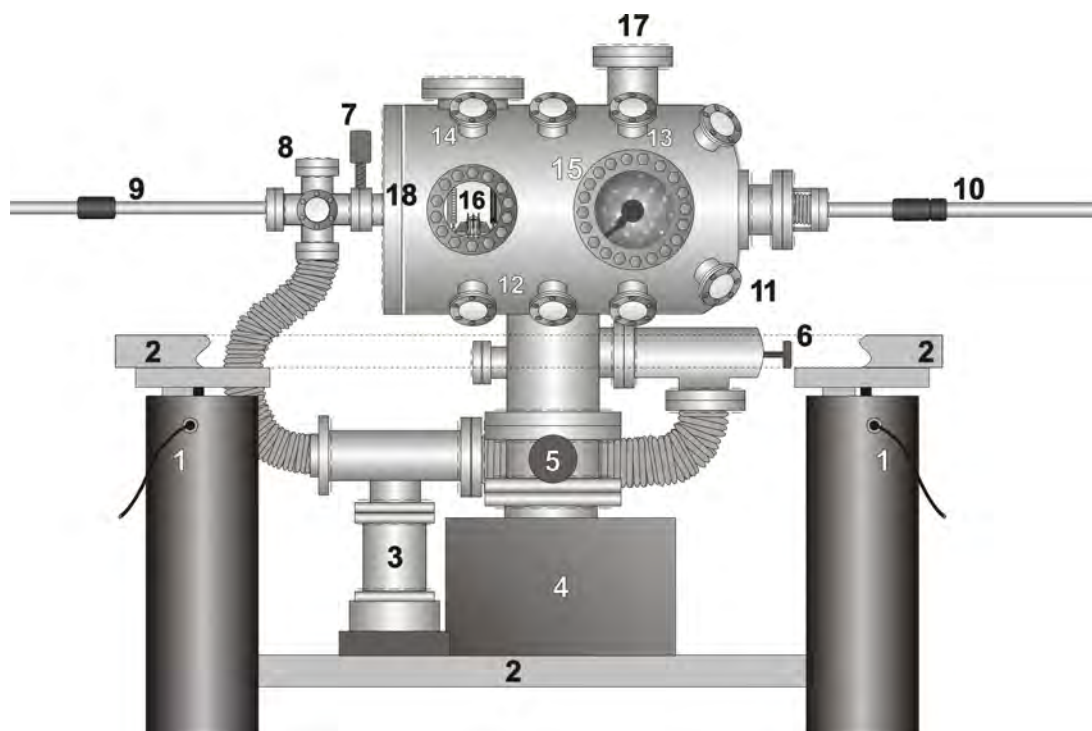
Der Kopf des Manipulators enthält einen Mittelkontakt sowie zwei seitlich angebrachte Bockchen. Diese drei Kontakte sind jeweils mit einer gegen die Kammermasse isolierten Stromdurchführung versehen. Der Manipulator bildet zusammen mit dem Probenhalter einen Bajonettverschluss [Löb06].

3.1 Aufbau der UHV-Kammer

Die Probe kann mit Hilfe einer Ionensputterquelle (14) von Fremdatomen bereinigt werden (siehe Abschnitt 3.5). Anhand eines angebrachten Quadropolmassenspektrometers kann das in der Kammer vorhandene Restgas analysiert werden.

Neben dem STM können die Proben auch mit Hilfe eines LEED-Systems⁵ (15) auf die an der Oberfläche vorhandene Gitterstruktur untersucht werden.

Über mehrere Leckventile (11) kann Gas in die Kammer eingelassen werden. Während der Bachelorarbeit war Sauerstoff (O₂) und Argon (Ar) angeschlossen. Das Argon wird für den Sputterprozess in die Kammer eingelassen (Kapitel 3.5).



- | | | | |
|---|------------------------|----|-----------------------------|
| 1 | Schwingungsdämpfer | 10 | Manipulator |
| 2 | Halterung | 11 | Gaseinlass |
| 3 | Turbomolekularpumpe | 12 | Gold- und Kupferverdampfer |
| 4 | Ionensputterpumpe | 13 | Fenster |
| 5 | Titansublimationspumpe | 14 | Sputtergun |
| 6 | Ventil | 15 | LEED |
| 7 | Plattenventil | 16 | Rastertunnelmikroskop |
| 8 | Schleuse | 17 | Auger-System |
| 9 | Transferstange | 18 | Heizbarer Probenablageplatz |

Abb. 3.1: Aufbau der Ultrahochvakuum-Kammer

⁵Abkürzung: engl. für **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction - System

3.2 Rastertunnelmikroskop

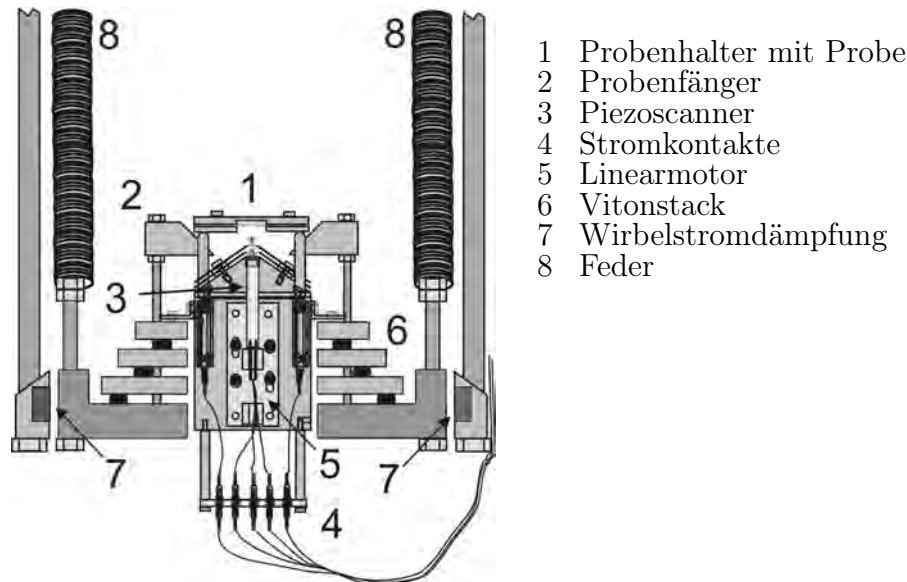


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops

Das bei diesem Versuchsaufbau verwendete STM ist für hohe Temperaturen⁶ ausgelegt und arbeitet sowohl bei Drücken im UHV-Bereich⁷ als auch unter Atmosphärendruck. In der Arbeitsgruppe Oberflächen wird dieses STM jedoch ausschließlich im UHV-Bereich verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.2 zu erkennen.

Das Herzstück des STM ist der Piezoscanner (siehe Abb. 3.2 Nr. 3) und wird im nachfolgenden Unterkapitel genauer beschrieben. Der Piezoscanner ist in einer „Patrone“ untergebracht. Um Schwingungseinflüsse weitgehend zu unterdrücken, ist die Patrone mehrfach gegen Stöße gesichert. Einerseits ist die Halterung der Patrone an vier Federn (8) aufgehängt, andererseits wird das STM durch eine Wirbelstrombremse an Schwingungen gehindert. Dazu sind um das STM herum Magnete angeordnet (7). Außerdem ist die Patrone über einen Stapel aus sich abwechselnden Edelstahlplatten und Vitonringen (6) gelagert, um eine zusätzliche Dämpfung zu gewährleisten.

Der Piezoscanner wird über den Piezolinearmotor (5) an die Probe angenähert. Dieser kann entweder über eine Handbox oder über die Software STM AFM 2.0 von Createc (siehe Abschnitt 3.2.2) per PC gesteuert werden.

Da der Tunnelstrom nur einige nA beträgt und sich nur geringfügig ändert, sind die Kabel (4) des STM abgeschirmt.

⁶mit dem verwendeten STM wurden bei früheren Arbeiten Aufnahmen bei bis zu $500^{\circ}C$ aufgenommen

⁷ $p < 1 \cdot 10^{-9}mbar$

3.2.1 Piezoscanner

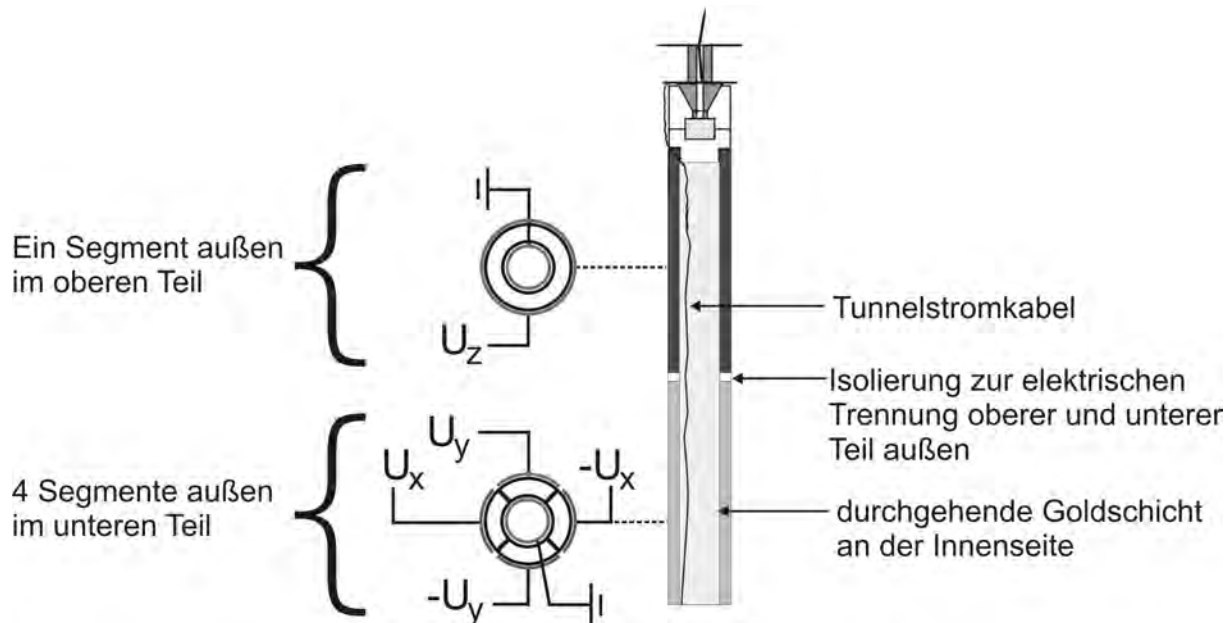


Abb. 3.3: Abbildung des Tubescanners

Der wichtigste Bestandteil eines STM ist der Piezoröhrchenscanner (oder auch Tubescanner). Der Spitzenadapter, der die Tunnelspitze aufnimmt, wird von einem Magneten auf dem Sockel des Tubes gehalten und ist mit dem Tunnelstromkabel elektrisch kontaktiert. Der Tube besteht aus fünf voneinander isolierten Piezoelementen (siehe Abb. 3.3). Wird an einen Piezokristall eine Spannung angelegt, verformt sich dieser. Dieser Sachverhalt wird bei einem STM ausgenutzt, um die Tunnelspitze auf dem Tubescanner im Nanometerbereich in x-, y- und z-Richtung zu verschieben. Die x- bzw. y-Verformung der Segmente hängt von der angelegten Spannung U , dem Tubedurchmesser D , der Piezomaterialkonstanten d_{31} sowie der Dicke h und Länge L des jeweiligen Piezoelementes entsprechend Gleichung (3.1) ab [Che93].

$$\Delta x / \Delta y = \frac{2\sqrt{2}d_{31}UL^2}{\pi Dh} \quad (3.1)$$

Für die Längenänderung in z-Richtung besteht folgender Zusammenhang:

$$\Delta z = d_{31}U \frac{L}{h} \quad (3.2)$$

3.2 Rastertunnelmikroskop

3.2.2 Scansoftware STM AFM 2.0

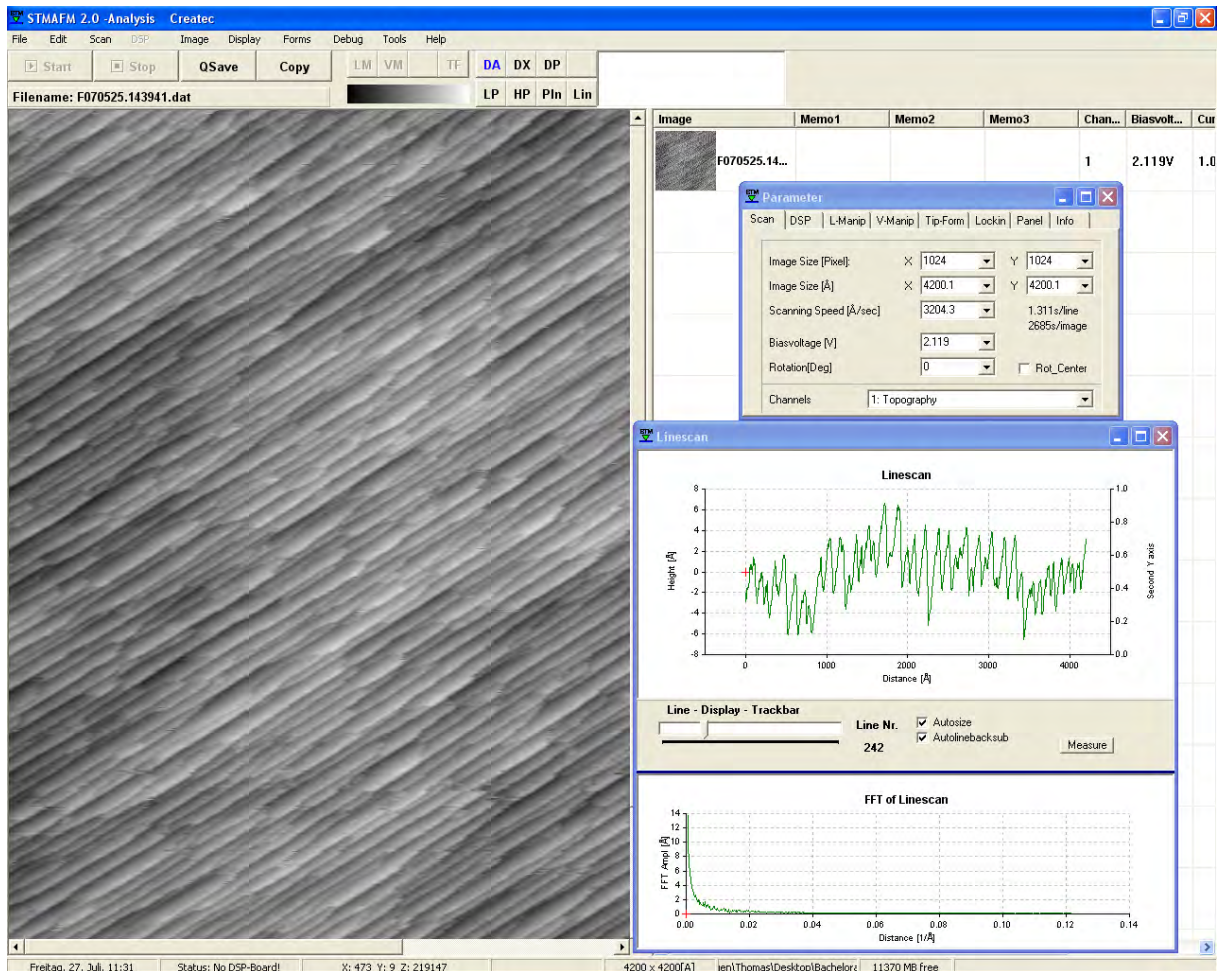


Abb. 3.4: Scansoftware STM AFM 2.0

Sämtliche STM-Bilder dieser Bachelorarbeit wurden mit der Software STM AFM 2.0 der Firma Createc aufgenommen (siehe Abb. 3.4).

Der PC ist über eine USB-Schnittstelle mit einem Signalprozessor gekoppelt, der mit dem STM verbunden ist. Über den Signalprozessor wird das STM gesteuert. Der Tunnelstrom wird über einen Tunnelstromverstärker um einen Faktor von 10^8 verstärkt. Die Spitze auf dem STM lässt sich mit Hilfe der Software an die Probe annähern und es lassen sich direkt sämtliche Parameter (Tunnelstrom, Biasspannung, usw.) über die Software regeln. Bei der Aufnahme von STM-Bildern wird zwischen zwei Aufnahmemodi unterschieden:

- **Constant Height Mode:**

Bei dieser Vorgehensweise wird die vertikale Position der Spitze über der Probe kon-

stant gehalten und der Tunnelstrom gemessen. Ein erheblicher Vorteil dieser Methode ist die schnelle Scangeschwindigkeit. Jedoch können große Höhenunterschiede auf der Probe nur sehr schlecht oder kaum aufgelöst werden. Außerdem besteht bei einer unebenen Probe die Gefahr, dass Probe und Spitze in Kontakt gelangen und die Spitze dadurch zerstört wird.

- **Constant Current Mode:**

Bei dieser Methode wird der Tunnelstrom konstant gehalten und über die z-Ausdehnung des Piezokristalls der Abstand zwischen Probe und Spitze bestimmt. Dieses Verfahren ist deutlich langsamer als der Constant Height Mode, da der z-Piezo ständig nachgeregelt werden muss. Allerdings können Tiefenprofile sehr gut aufgelöst werden.

Bei den während dieser Arbeit aufgenommenen Bildern wurde das STM ausschließlich im Constant Current Mode betrieben.

3.3 Pumpsystem

Da es keine Pumpen gibt, die zwischen Atmosphärendruck und Ultrahochvakuum eingesetzt werden können, wird der benötigte Enddruck durch Kombination verschiedener Pumptypen realisiert.

Eine Turbomolekularpumpe in Verbindung mit einer mechanischen Vorpumpe erzielt bereits Drücke im UHV-Bereich. Um das Vakuum weiter zu verbessern, sind zusätzlich eine Titan-Sublimationspumpe sowie eine Ionengetterpumpe angeschlossen. Durch diese Anordnung stellt sich ein Enddruck im Bereich von $10^{-10} - 10^{-11} \text{ mbar}$ ein.

Die Schleuse (vgl. Abschnitt 3.1) wird nach dem Einbringen einer Probe durch die Turbomolekularpumpe für etwa 45 Minuten gepumpt, bevor das Ventil zur Kammer und somit zu den anderen Pumpen geöffnet wird.

Eine Beschreibung der verschiedenen Pumptypen kann z.B. in [Hen94] nachgelesen werden.

3.3.1 Erzeugung von Ultrahochvakuum

Durch das Belüften der UHV-Kammer lagern sich Wassermoleküle an den Wänden der Apparatur ab. Die Erzeugung eines Ultrahochvakuums kann deshalb nicht allein durch Pumpen der Kammer erfolgen. Die Wassermoleküle werden durch folgenden Ablauf aus der Apparatur entfernt:

3.4 LEED

- Schließen aller geöffneten Flansche
- Erzeugung von Vorvakuum mit einer mechanischen Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe
- Erzeugung von Hochvakuum durch alle vorhandenen Pumpen ($p \approx 10^{-6} \text{mbar}$)
- Gegebenenfalls Durchführung eines Heliumleckchecks (siehe Abschnitt 3.6)
- Ausheizen der gesamten Apparatur für mindestens 48 Stunden im Bereich von $50 - 150^\circ\text{C}$
- Abkühlen der Apparatur
- Ausgasen der Proben und Verdampfer

Falls sich nach diesem Vorgang nicht der gewünschte Enddruck⁸ eingestellt hat, muss ein erneuter Leckcheck durchgeführt werden und die Kammer gegebenenfalls erneut ausgeheizt werden. Dieser komplette Ablauf benötigt etwa eine Woche Zeit.

3.4 LEED

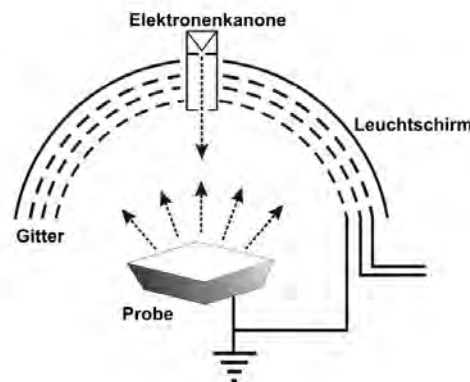


Abb. 3.5: Aufbau eines LEED-Systems

Neben dem STM ist zur Untersuchung der Kristalloberfläche ein Low Energy Electron Diffraction - System (LEED-System) an die Kammer angebracht. Der schematische Aufbau eines LEED-Systems ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Elektronen werden mit Energien

⁸ $p < 1 \cdot 10^{-10} \text{mbar}$

zwischen 20 und 500eV von einer Elektronenkanone auf die geerdete Probe beschleunigt und an dieser gebeugt. Das Beugungsbild lässt sich auf dem Leuchtschirm beobachten. Bei der Untersuchung einer Probe ist es wichtig, dass diese nicht verkippt vor die Elektronenkanone gebracht wird, da ansonsten das Bild verzerrt wird.

Anhand von LEED-Bildern lässt sich erkennen, ob die Oberfläche eines Festkörpers auf einem großen Bereich rein ist.

3.5 Ionensputterquelle

Zur Reinigung der Probenoberfläche von Fremdatomen ist die UHV-Kammer mit einer Ionensputterquelle ausgestattet. Für den Betrieb der Sputtergun wird Argon (Ar) in die gesamte Kammer eingelassen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Ionengetterpumpe Edelgase nur sehr schlecht pumpen kann. Da der Druck bei eingelassenem Argon⁹ außerhalb des Arbeitsbereiches der Ionengetterpumpe liegt, muss diese während des Sputterns abgeschaltet werden, um mögliche Beschädigungen zu vermeiden. Die Elektrode der Sputtergun sendet Elektronen aus, die das Argon ionisieren. Die Argonionen können mit Energien zwischen 0 und 2keV auf die Probe beschleunigt werden. Über den Manipulator kann die Probe zum Sputtern auf Winkel zwischen 0° und 90° zur Sputtergun ausgerichtet werden. Auf der Probe werden durch den Ionenbeschuss die oberen Atome abgetragen und die Oberfläche von Fremdatomen befreit. Durch diesen Vorgang wird jedoch auch die Oberfläche des Festkörpers amorphisiert. Deshalb muss die Probe anschließend durch Erhitzen ausgeheilt werden.

3.6 Quadrupolmassenspektrometer

Mit Hilfe des an die Kammer angeschlossenen Vacuum Prisma Massenspektrometers der Firma Pfeiffer kann das in der Kammer vorhandene Restgas analysiert werden. Außerdem kann durch einen Heliumleckcheck die Kammer auf undichte Stellen geprüft werden. Dazu werden mögliche Leckstellen mit Helium besprüht und mit dem Massenspektrometer die Heliumzählrate innerhalb der Kammer registriert. Um ein gutes UHV zu gewährleisten, müssen gefundene undichte Stellen abgedichtet werden, bis sich kein Helium in der Kammer mehr nachweisen lässt.

Der schematische Aufbau des Massenspektrometers ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Um das Gas analysieren zu können, muss dieses zunächst ionisiert werden. Dazu ist in das

⁹p $\approx 10^{-5}$ mbar

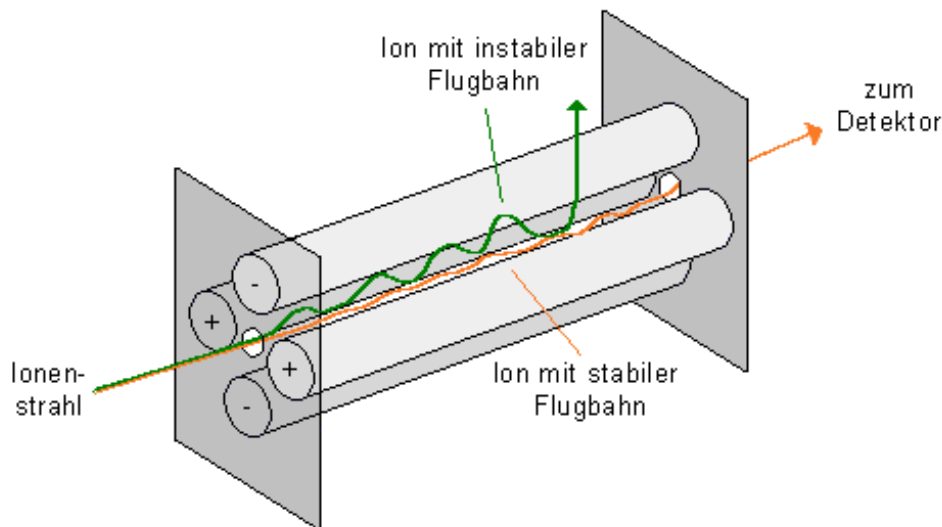


Abb. 3.6: Schematischer Aufbau des Massenspektrometers

Massenspektrometer eine Elektrode eingebaut, die Elektronen emittiert. Die Elektronen werden auf eine Energie von etwa 100eV beschleunigt. Durch Stöße mit dem Gas ionisieren die Elektronen dieses. Anschließend passieren die Ionen den Quadrupolmassenfilter. Dieser besteht aus 4 zylindrischen Stäben, wobei gegenüberliegende Stäbe elektrisch kontaktiert sind. Zwischen den Stäben liegt eine Spannung an, welche über einen Wechselstromanteil V_1 und Gleichstromanteil V_0 gesteuert wird (mit der Frequenz der Wechselspannung ω):

$$V = V_0 + V_1 \cdot \cos(\omega t) \quad (3.3)$$

Das Verhältniss V_0/V_1 bestimmt die Breite des durch den Filter gelangten Massenspektrums und wird deshalb bei der Aufnahme konstant gehalten. Das durchgelassene Massen-Ladungsverhältniss wird über den folgenden Zusammenhang beschrieben [Keu05]:

$$\frac{m}{e} = \text{const} \cdot \frac{V_0}{\omega^2} \quad (3.4)$$

Der Nachweis der Ionen erfolgt über einen Detektor mit Sekundärelektronenvervielfacher.

3.7 Zinkoxidprobenhalter

Zur Untersuchung ist der Zinkoxidkristall auf einen Probenhalter montiert, an den verschiedene Anforderungen gestellt werden. Der Probenhalter muss auf dem Manipulator drehbar und beweglich sein. Deshalb ist er mit einem Bajonettverschluss ausgestattet, der auf den Manipulator passt. Da der Probenhalter während der Präparationen des Kristalls

3.7 Zinkoxidprobenhalter

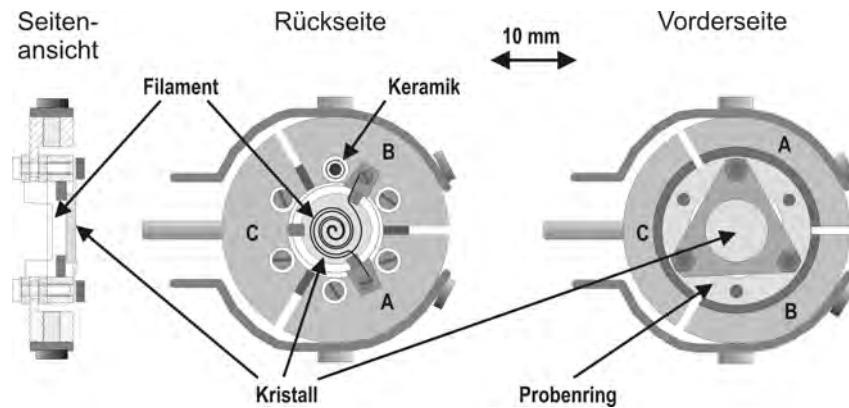


Abb. 3.7: Aufbau des Probenhalters

Temperaturen von Raumtemperatur bis zu 750°C ausgesetzt ist, müssen sämtliche verwendeten Materialien einen niedrigen Dampfdruck in diesem Bereich aufweisen, damit das Vakuum nicht gestört wird.

Der Probenhalter besteht aus drei verschiedenen Segmenten (A-C) (siehe Abb. 3.7). Diese sind voneinander elektrisch isoliert. Der Zinkoxidkristall ist elektrisch und mechanisch auf Segment C kontaktiert und über den Mittelpin mit dem Manipulator kontaktierbar. Durch diese Konstruktion kann z.B. der Sputterstrom gemessen werden. Segment A und B sind über eine Wolframwendel (Filament) miteinander und über den Bajonettverschluss mit den Bökkchen der Transferstange verbunden. Durch Anlegen einer Spannung zwischen den beiden Bökkchen kann die Probe durch das Filament geheizt werden. Jedoch reicht diese rein thermische Heizung nicht aus, um die Probe hoch genug zu erwärmen. Mit Hilfe der Elektronenstoßheizung können deutlich höhere Temperaturen erreicht werden. Dazu wird eine Hochspannung (etwa $U \approx 700\text{V}$) zwischen Segment C (Probe) und Kammermasse angelegt, während das Filament als Elektronenquelle dient. Die Elektronen werden auf das Tantal-Blech des Probenhalters, auf dem die Probe befestigt ist, beschleunigt und erwärmen diese.

Die Temperaturmessung der Probe erfolgt über ein Infrarotpyrometer der Firma Impac. Das Pyrometer wird auf einen Emissionskoeffizienten $\varepsilon = 70\%$ (für Zinkoxid typischer Wert) eingestellt und durch ein Fenster in der Kammer auf die Probe ausgerichtet.

4 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Im Rahmen der Arbeit wurde eine um 5° fehlgeneigte $(10\bar{1}0)$ -Zinkoxidebene in die $[0001]$ -Richtung auf Ausbildung von Terrassenstrukturen bei unterschiedlichen Heiz- und Sputterverfahren untersucht. Im nachfolgenden Kapitel wird die Präparation des Zinkoxidkristalls und die Auswirkung der veränderten Parameter beschrieben.

Eine Beschreibung des verwendeten Verfahrens zur Bestimmung der Stufenhöhen, Terrassenbreiten, Terrassenlängen und der Fehlorientierung kann in Anhang A nachgelesen werden. Außerdem ist ein Überblick über die am Zinkoxidkristall durchgeführten Untersuchungen und Präparationen angehängt (siehe Anhang B).

4.1 Präparation der Zinkoxidoberfläche durch Sputtern unter 45° und anschließendem Heizen

Bevor sich der Zinkoxidkristall in der UHV-Kammer befand, war er durch die Anlagerung von Fremdatomen an der Oberfläche verunreinigt. Damit er mit dem Rastertunnelmikroskop betrachtet werden konnte, musste er von den Verunreinigungen befreit werden. Dazu wurde er zunächst über das Filament des Probenhalters bei $I = 2A$ und $U = 3V$ so lange „ausgegast“, bis der Druckanstieg in der Kammer durch diesen Vorgang wieder auf den ursprünglichen Wert¹⁰ zurückgegangen war. Dieser Prozess dauerte 36 Stunden.

Anschließend wurde die Oberfläche durch vier Sputter-Heiz-Zyklen gesäubert. Zum Sputtern mit Argon wurde die Probe unter einem Winkel von 45° etwa 2cm vor der Ionensputterquelle plaziert. Die Argonionen wurden mit $0,9keV$ auf die Probe beschleunigt. Der Argoneinlass in die Kammer über das Leckventil wurde so eingestellt, dass der über den Kontakt des Manipulatoremittelpin messbare Sputterstrom etwa $3-4\mu A$ betrug. Die Dauer jedes Sputtervorgangs betrug 30 Minuten. Zusätzliche Informationen zum Sputterprozess finden sich im Abschnitt der Ionensputterquelle (Abschnitt 3.5). Bevor die Probe nach jedem Sputterprozess geheizt wurde, wurde abgewartet, bis der Druck in der Kammer auf mindestens $p = 5 \cdot 10^{-10}mbar$ gesunken war. Da über das Filament des Probenhalters die Probe nur auf $T \approx 440^\circ C$ geheizt werden kann, musste die Probe mit Hilfe der Elektronenstoßheizung erwärmt werden (eine genaue Beschreibung befindet sich in Abschnitt 3.7). Für die Heizvorgänge wurde das Filament auf $I = 2,5A$ und $U = 4,8V$ eingestellt. Die an der Probe gegen die Kammermasse anliegende Hochspannung wurde auf $U \approx 700V$ bei einem Strom von $I \approx 15mA$ geregelt. Durch diese Elektronenstoßheizung wurde die

¹⁰ $p < 1 \cdot 10^{-10}mbar$

4.1 Präparation der Zinkoxidoberfläche durch Sputtern unter 45° und anschließendem Heizen

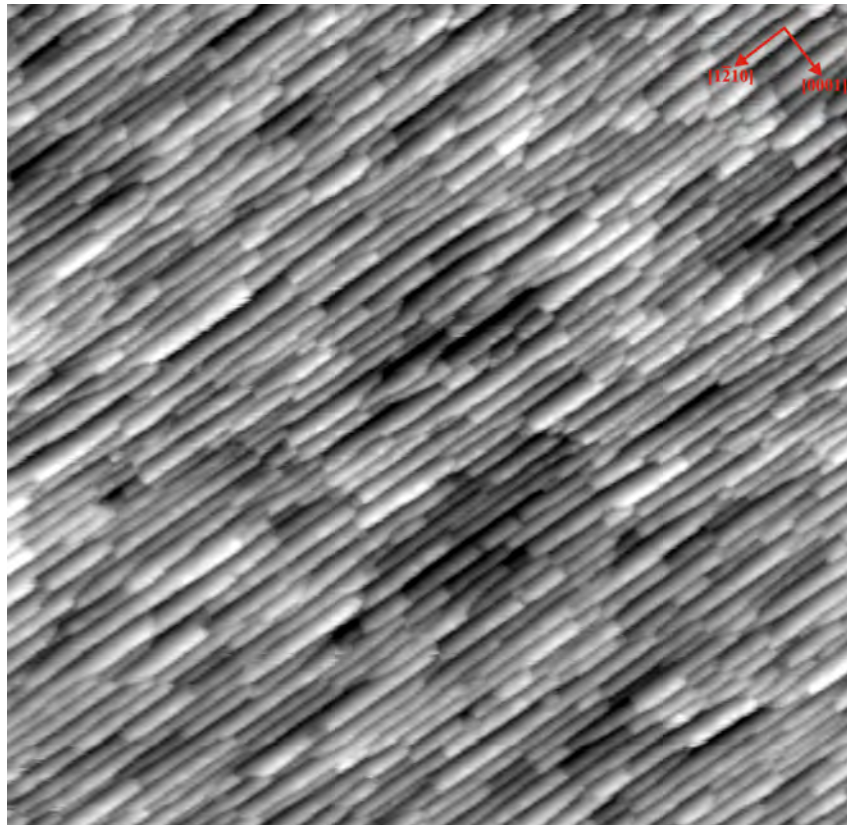


Abb. 4.1: $3500\text{\AA} \times 3500\text{\AA}$ -STM-Bild: erste Auflösung der reinen, fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$ nach vier Reinigungszyklen

Probe für 30 Minuten auf eine Temperatur von $T \approx 600^\circ C$ erhitzt. Nachdem die Probe vier Mal gesputtert und geheizt wurde, wurden die ersten STM-Bilder der reinen, 5° fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene aufgenommen. Die Aufnahme der Ebene ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Die Oberfläche bildet bereits eine stufige Struktur aus. Jedoch scheint sie noch sehr uneben zu sein. Um die Unebenheiten zu bereinigen, wurde die Probe zwei weitere Male gesputtert und geheizt.

Nach dieser Präparation wurden mit dem LEED-System Beugungsbilder der Oberfläche aufgenommen. Die Bilder bei verschiedenen Elektronenbeschleunigungsenergien ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Probe scheint großflächig frei von Verunreinigungen zu sein und weist eine (1×1) -Struktur auf. Die Beugungsbilder stimmen mit den theoretisch zu erwartenden Überlegungen der $(10\bar{1}0)$ -Ebene überein (siehe Abbildung 2.6 unten links). Dieses Ergebniss wird außerdem durch die Untersuchungen von [Dul02] bestätigt.

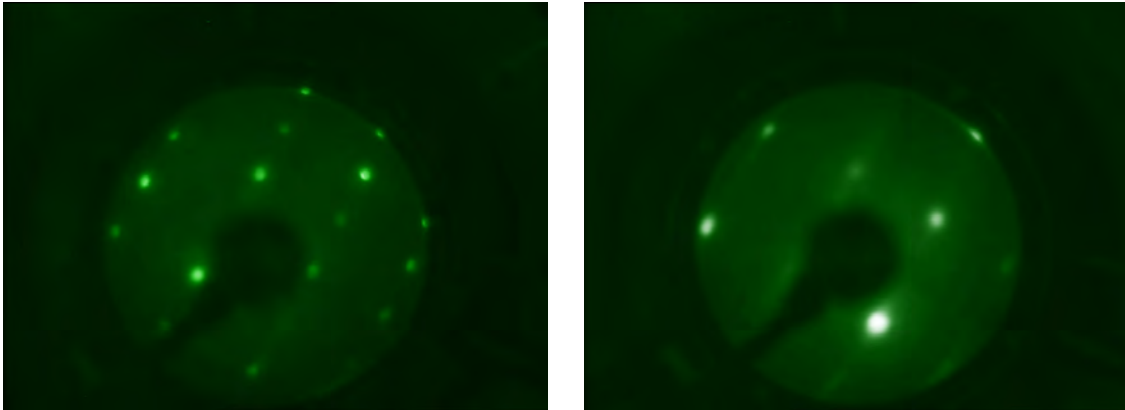


Abb. 4.2: LEED-Bilder der reinen, fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene bei $83, 3eV$ (links) und $20, 1eV$ (rechts)

Im Anschluss an die Messungen mit dem LEED-System wurde die Zinkoxidprobenoberfläche mit dem STM gescannt. Die Aufnahme der reinen Oberfläche ist in Abbildung 4.3 und die zugehörigen Verteilungen der Stufenhöhen, Terrassenlängen und Terrassenbreiten in Abbildung 4.4 dargestellt. Es bildeten sich lange, regelmäßige Terrassen entlang der $[1\bar{2}10]$ -Richtung aus. 56% der Terrassen haben eine Länge zwischen 800 und 1000\AA . Mit 44% treten Doppelstufen fast zweimal so häufig wie Einzel- (24%) und Dreifachstufen (25%) auf. Außerdem entstehen vereinzelt Vierfachstufen. Da sich überwiegend Doppelstufen bilden, ist es der Theorie entsprechend (siehe Tabelle 2.9) nicht verwunderlich, dass die Terrassenbreiten im Bereich vom 65\AA am häufigsten vorkommen. Fraktionale Stufen lassen sich gar nicht beobachten. Die Fehlorientierung der $(10\bar{1}0)$ -Ebene konnte bei dieser Messung zu $\theta \approx 5^\circ$ bestimmt werden.

4.2 Sputtern der Probe bei senkrechtem Argonionen-Einfall und gleichzeitigem Heizen

Da in anderen Projekten des SFB 558 der Zinkoxidkristall für die Untersuchungen mit abweichenden Methoden präpariert wird, war es von Interesse zu erfahren, wie sich der Kristall bei der nachfolgend beschriebenen Präparationsmethode verhält. Deshalb wurde die Vorgehensweise bei der Präparation der Probe leicht verändert. Ausgehend von der in Abschnitt 4.1 erzeugten reinen Oberfläche wurde die Probe während des Sputtervorgangs senkrecht unter der Ionensputterquelle ausgerichtet und zusätzlich gleichzeitig über das Filament auf $400^\circ C$ erhitzt ($I = 3, 1A$, $U = 6, 9V$). Alle anderen Parameter blieben unverändert. Bereits nach wenigen Sputter- und Heizvorgängen war die Oberflächenstruktur

4.2 Sputtern der Probe bei senkrechtem Argonionen-Einfall und gleichzeitigem Heizen

des Kristalls stark gestört, die Stufenstruktur ließ sich nur noch erahnen (siehe Abbildung 4.5 links). Nach dieser Behandlung musste die Oberfläche fünfmal, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, gesputtert und geheizt werden, um die Stufenstruktur wieder herzustellen (vgl. Abbildung 4.5 rechts).

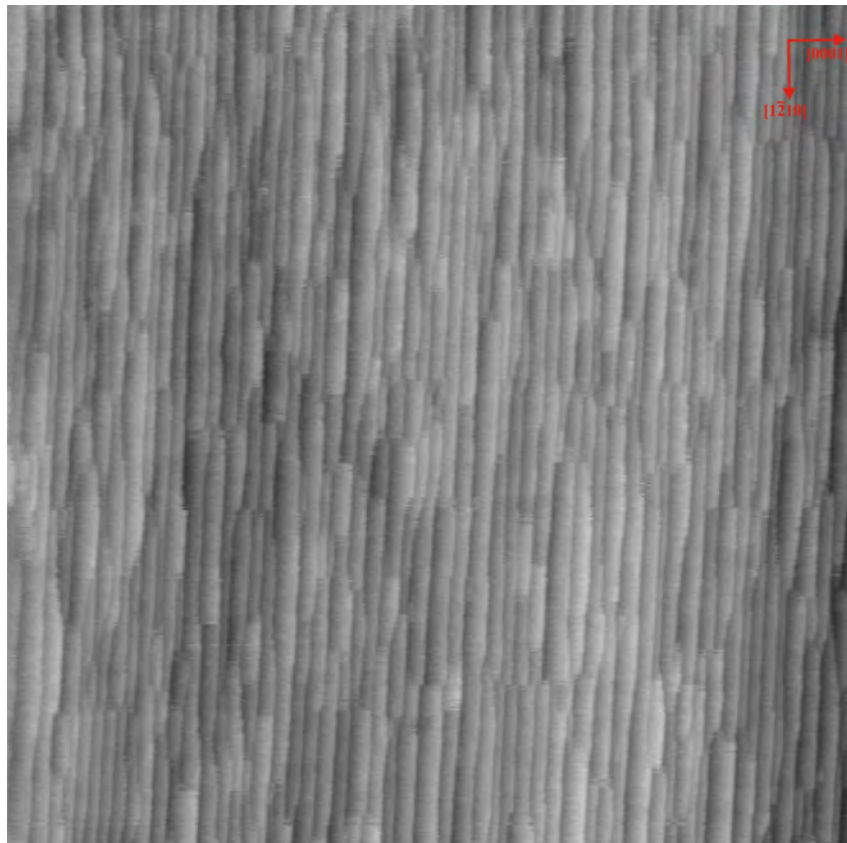


Abb. 4.3: $4200\text{\AA} \times 4200\text{\AA}$ -STM-Bild: Abbildung der reinen, fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$ nach sechs Reinigungszyklen

4.2 Sputtern der Probe bei senkrechtem Argonionen-Einfall und gleichzeitigem Heizen

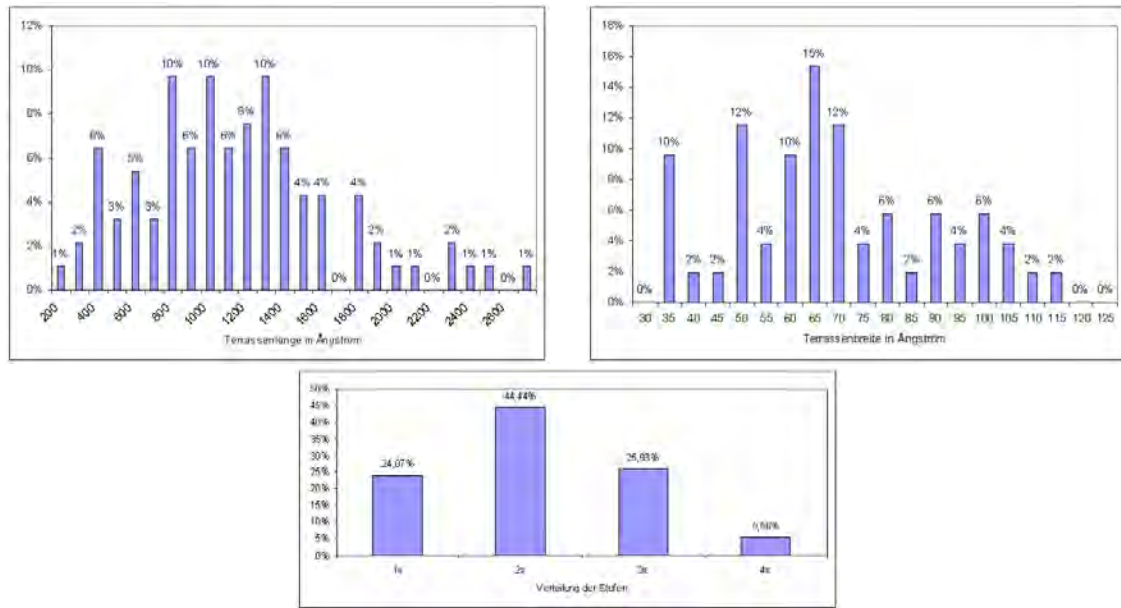


Abb. 4.4: Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten (oben) sowie Verteilung der Stufenhöhen (unten) nach sechs Reinigungszyklen

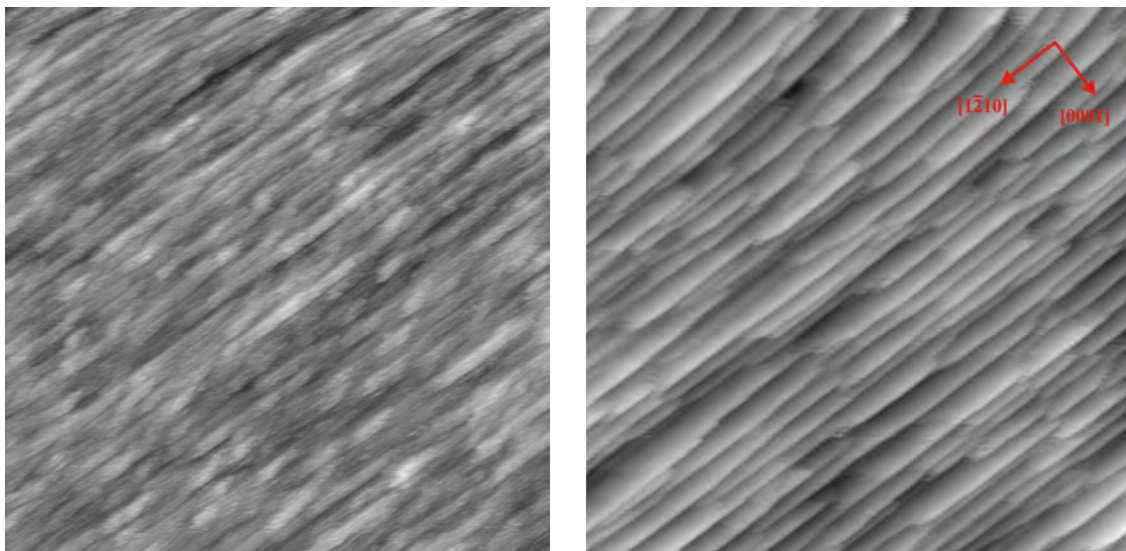


Abb. 4.5: 4200 Å × 4200 Å-STM-Bild (links): senkrechtes Sputtern bei gleichzeitigem Heizen; 2100 Å × 2100 Å-STM-Bild (rechts): reine Oberfläche nach fünf weiteren Reinigungszyklen ($U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$)

4.3 Präparation der Zinkoxidoberfläche durch Sputtern unter 45° und anschließendem Heizen nach Öffnen der UHV-Kammer

Auf Grund eines Defekt des Manipulators musste die UHV-Kammer nach diesen Messungen zur Reparatur belüftet werden. Nachdem der Defekt behoben war, musste in der Kammer das UHV wieder hergestellt werden (siehe Abschnitt 3.3). Da die Probe durch diesen Vorgang wieder mit Fremdatomen besetzt war, wurde sie erneut bei $I = 2A$ und $U = 3V$ für zwei Tage ausgegast und durch jeweils sechs Sputter- und Heizvorgänge wiederum gereinigt. Lediglich die Heizdauer wurde in Bezug auf die vorherigen Messungen verändert und betrug zwischen 30 und 90 Minuten. Da bei den beiden Messungen der Zinkoxidkristall nach dem Einschleusen in die UHV-Kammer fast identisch präpariert wurde, lässt sich vermuten, dass beide Messungen die selben Ergebnisse liefern. Das aufgenommene STM-Bild der Oberfläche und die zugehörigen Verteilungen sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Fehlorientierung konnte zu $\theta \approx 4,6^\circ$ bestimmt werden. Die Verteilung der Stufenhöhen und Terrassenbreiten stimmen ziemlich genau mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1 überein. Die Terrassen sind jedoch deutlich kürzer, wie man bereits beim Vergleich der beiden Bilder feststellen kann. Die Auswertung des Bildes bestätigt diesen Eindruck. Nun liegen 73% der Terrassenlängen im Bereich zwischen 100 und 800\AA während zuvor 56% der Terrassen eine Länge von 800 bis 1000\AA aufwiesen. An der Probe wurde zwischen den beiden Aufnahmen (Abbildung 4.3 und 4.6) 20 Reinigungsvorgänge durchgeführt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch langes Heizen der Probe Sauerstoffatome aus dem Kristall desorbieren. Dadurch entsteht ein Überschuss an Zinkatomen an der Oberfläche, wodurch sich die Stufenlänge verringert.

4.3 Präparation der Zinkoxidoberfläche durch Sputtern unter 45° und anschließendem Heizen nach Öffnen der UHV-Kammer

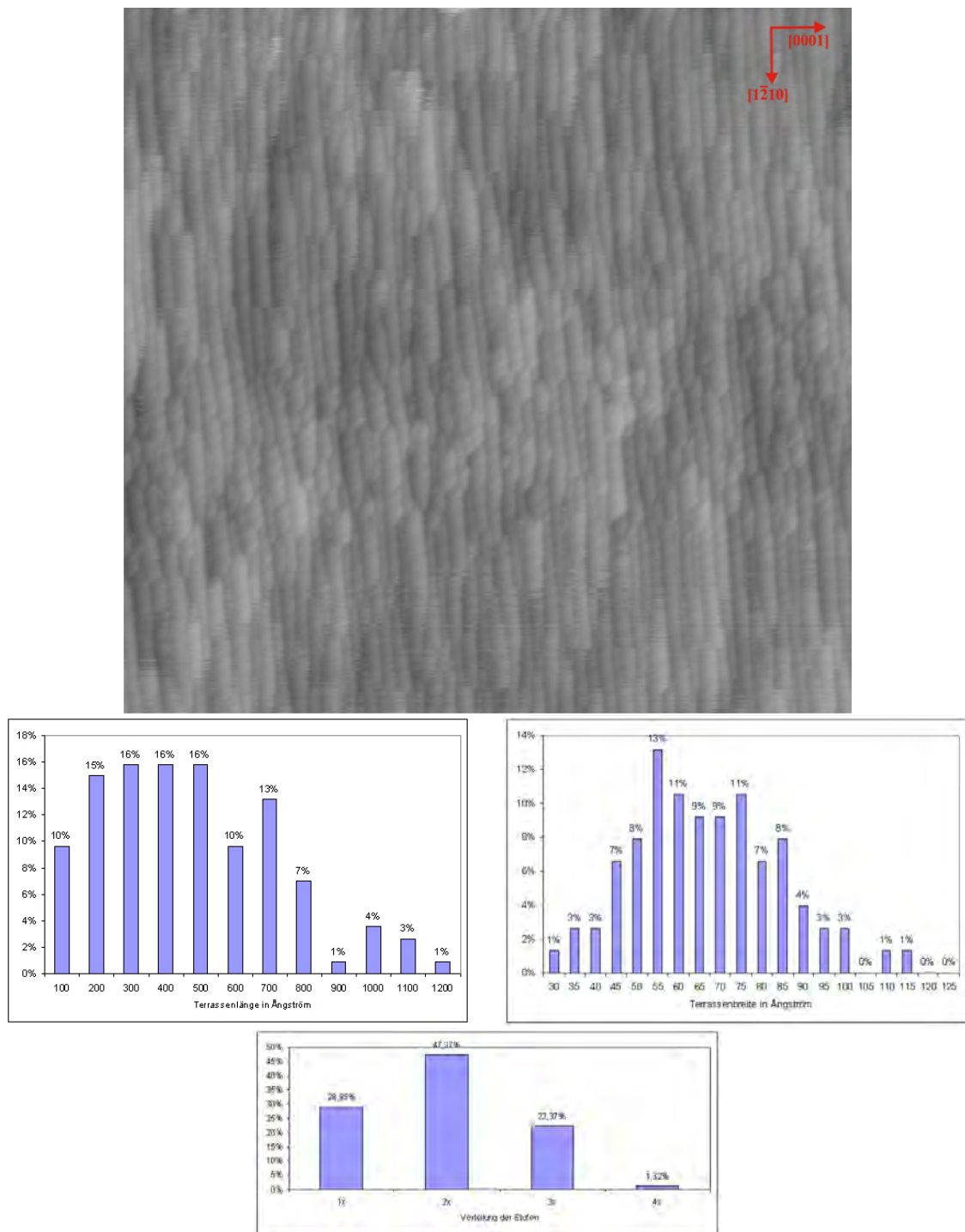


Abb. 4.6: $3300\text{Å} \times 3300\text{Å}$ -STM-Bild: Abbildung der reinen, fehlgeordneten $(10\bar{1}0)$ -Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$ nach insgesamt 26 Reinigungszyklen (oben); zugehörige Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten (Mitte) sowie Verteilung der Stufenhöhen (unten)

4.4 Ausheilung unter O_2 -Atmosphäre bei $T \approx 600^\circ C$

Um zu untersuchen, ob die verkürzten Terrassenlängen bei vielen Reinigungsvorgängen tatsächlich auf die Sauerstoffverarmung zurückzuführen ist, wurde der Zinkoxidkristall unter Sauerstoffatmosphäre geheizt. Durch Heizen in Sauerstoff können sich die fehlenden Atome wieder in den oberflächennahen Bereich einbauen und die Struktur sollte in den ursprünglichen Zustand übergehen.

Da die Ionengetterpumpe beim Pumpen von Sauerstoff stark beansprucht wird, wurde während der nachfolgend erläuterten Präparationen das Ventil zur Ionengetterpumpe fast komplett geschlossen.

Vor der Präparation der Probe wurde der Sauerstoff in die Kammer eingelassen und mit dem Massenspektrometer auf Reinheit überprüft (siehe Kapitel 3.6). Das Verbindungsrohr zwischen der Sauerstoffflasche und dem Leckventil wurde dabei zuvor mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um eventuell enthaltenes Wasser einzufrieren. Dieser Zustand wurde auch während des Heizvorgangs beibehalten. Mit dem Massenspektrometer konnte bestätigt werden, dass der Sauerstoff nicht mit anderen Gasen verunreinigt ist und deshalb zum Sauerstoffheizen verwendet werden kann.

Nachdem der Sauerstoff aus der UHV-Kammer gepumpt war, wurde wie gewohnt 30 Minuten bei $I_{Sp} \approx 4\mu A$, $E_{Sp} = 0,9keV$ und $\alpha \approx 45^\circ$ unter Argonatmosphäre gesputtert. Anschließend wurde der Sauerstoff wieder zum Heizen in die Kammer eingelassen. Das Leckventil wurde dabei soweit geöffnet, bis der Druck in der Kammer auf $p \approx 5 \cdot 10^{-7}mbar$ angestiegen war. Der Zinkoxidkristall wurde unter der Sauerstoffatmosphäre für eine Stunde bei $T \approx 600^\circ C$ getempert. Das Filament wurde dazu auf $I = 2,5A$ und $U = 4,9V$ eingestellt und die Hochspannung auf $I_{HV} = 15mA$ und $U_{HV} = 700V$ geregelt.

Die Aufnahme des STM-Bild nach Heizen unter Sauerstoffatmosphäre ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Wie vermutet bilden sich wieder längere Terrassen aus. Mit 64% der Längen zwischen 1000 und 1300\AA liegt diese Verteilung deutlich über den durchschnittlichen Terrassenlängen nach zahlreichen Reinigungszyklen (73% zwischen 100 und 800\AA). Die Terrassenlängenverteilung stimmt außerdem nahezu mit den frühen Ergebnissen nach nur sechs Reinigungszyklen überein (vgl. Abbildung 4.3).

Unter O_2 -Atmosphäre bilden sich mit 44,44% überwiegend Dreifachstufen aus (siehe Abbildung 4.7 unten), während bei den vorherigen Untersuchungen größtenteils Doppelstufen auftraten. Da mehr Dreifachstufen auftreten, muss auch die Verteilung der Terrassenbreiten mehr breite Terrassen aufweisen (wie in Abbildung 4.7 Mitte rechts zu erkennen ist). Die gemessene Fehlorientierung der $(10\bar{1}0)$ -Ebene in die $[0001]$ -Richtung bei dieser

4.4 Ausheilung unter O_2 -Atmosphäre bei $T \approx 600^\circ C$

Messreihe beträgt $\theta \approx 4,9^\circ$. Wie bereits bei den vorherigen Messreihen bilden sich keine fraktionalen Stufen aus.

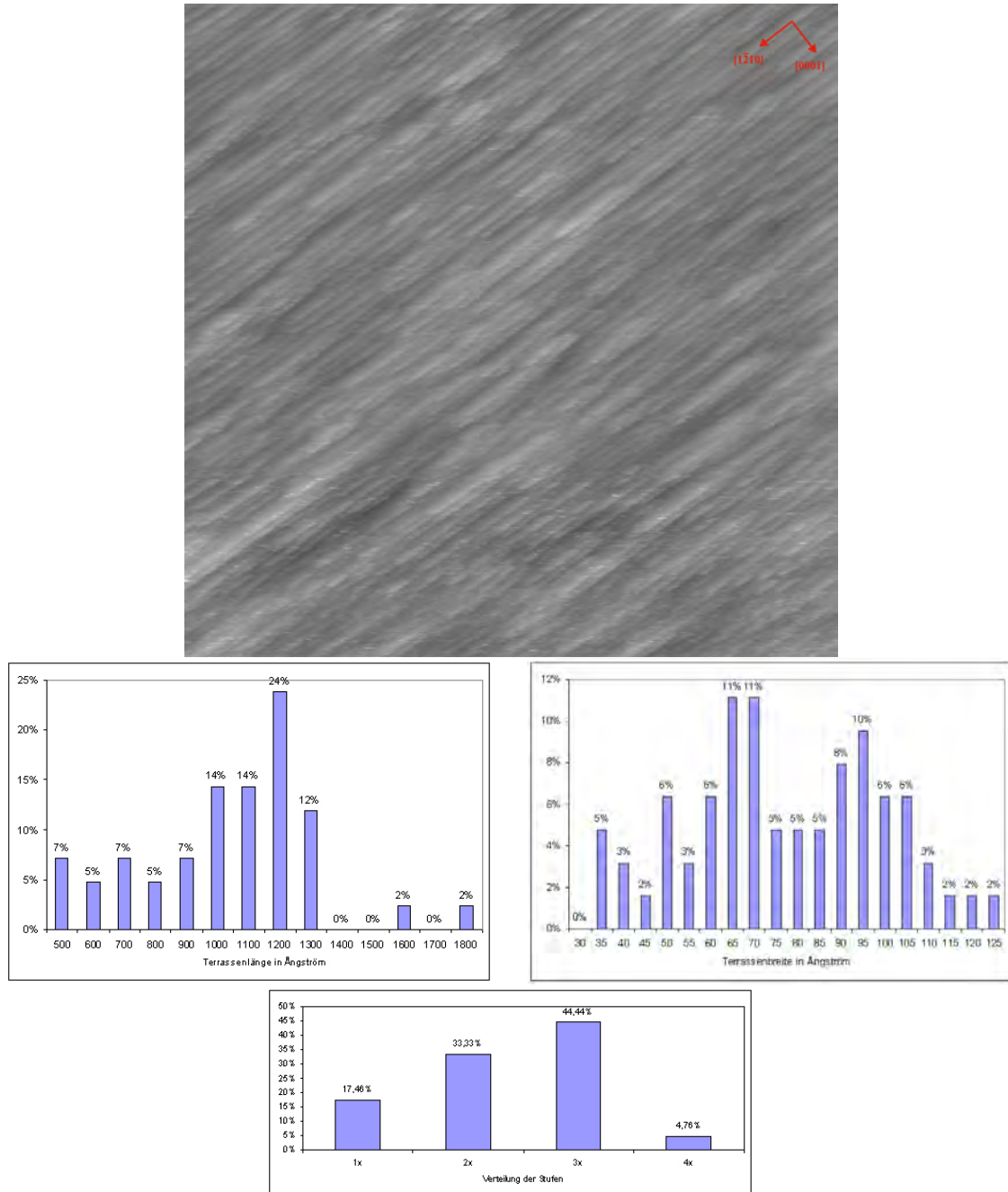


Abb. 4.7: $4200\text{\AA} \times 4200\text{\AA}$ -STM-Bild: Abbildung der reinen, fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$ unter O_2 -Atmosphäre; zugehörige Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten (Mitte) sowie Verteilung der Stufenhöhen (unten)

4.5 Ausheilung unter O_2 -Atmosphäre bei $T \approx 700^\circ C$

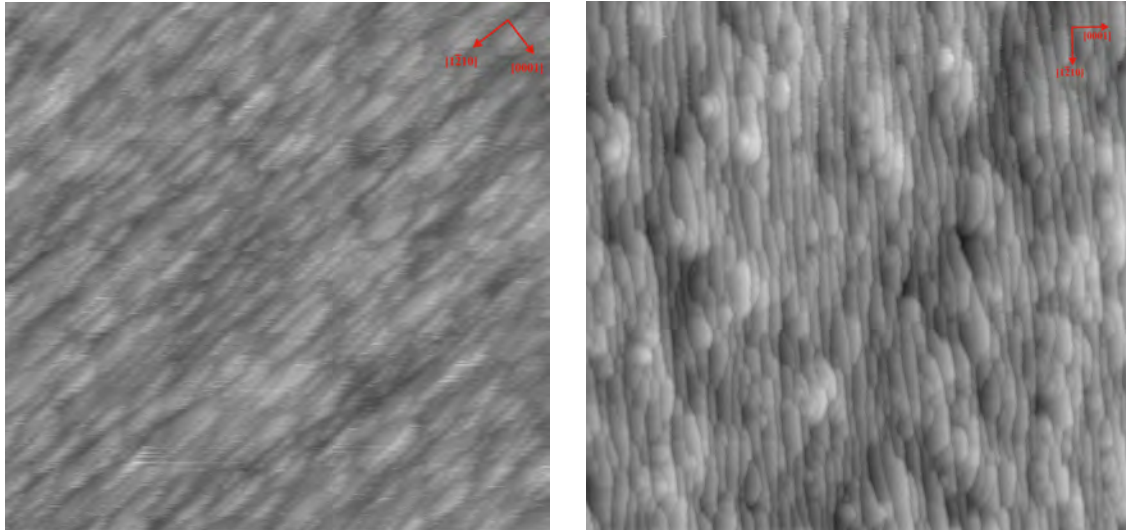


Abb. 4.8: $3200\text{\AA} \times 3200\text{\AA}$ -STM-Bild (links): Abbildung der $(10\bar{1}0)$ -Ebene nach Heizen unter Sauerstoffatmosphäre bei $T \approx 700^\circ C$; $3500\text{\AA} \times 3500\text{\AA}$ -STM-Bild (rechts): Abbildung der $(10\bar{1}0)$ -Ebene nach drei weiteren Reinigungszyklen ($U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$)

Es wurde vermutet, dass ein Zusammenhang zwischen der Heizungstemperatur und der Qualität bzw. Länge der Terrassen besteht. Deshalb wurde der Zinkoxidkristall wie üblich gesputtert ($I_{\text{Sp}} \approx 4\mu A$, $E_{\text{Sp}} = 0,9keV$ und $\alpha \approx 45^\circ$) und anschließend für 40 Minuten unter Sauerstoffatmosphäre auf $T \approx 700^\circ C$ geheizt (Filament: $I = 2,6A$, $U = 5V$; Hochspannung: $I_{\text{HV}} = 23mA$, $U_{\text{HV}} = 710V$; $p \approx 5 \cdot 10^{-7}mbar$). Die Stufenstruktur ist kaum noch zu erkennen, wie das STM-Bild belegt (siehe Abbildung 4.8 links). Zwar lässt sich noch eine Ausbildung der Terrassen entlang der $[1\bar{2}10]$ -Richtung erkennen, die Abmessungen der Terrassen können hingegen kaum noch ausgemacht werden.

Da auf Grund der Bandlücke des Zinkoxidkristalls von $3,2 - 3,4eV$ dieser für das Pyrometer „undurchsichtig“ ist, wird bei der Temperaturmessung nicht die Temperatur der Probe gemessen, sondern die Temperatur des hinter dem Kristall befindlichen Tantalblechs. Deshalb kann die Temperatur des Zinkoxidkristalls mit dem Pyrometer nur auf etwa $50^\circ C$ genau bestimmt werden.

Bei Erhitzung über $750^\circ C$ sublimiert Material von der Oberfläche und eine makroskopisch raue Oberfläche entsteht [Die04]. Diese Tatsache deckt sich mit dem aufgenommenen STM-Bild. Deshalb ist anzunehmen, dass die Probe über $750^\circ C$ erhitzt wurde und die Oberfläche dadurch irreversibel verändert wurde. Außerdem lässt sich vermuten, dass bei zu hohen Temperaturen die von der Oberfläche desorbierenden Sauerstoffatome

4.6 Präparation der Zinkoxidprobe durch Sputtern unter 45° und anschließendem Heizen nach Untersuchungen in Sauerstoffatmosphäre

nicht mehr durch die Anlagerung von Atomen unter O_2 -Atmosphäre kompensiert werden können.

4.6 Präparation der Zinkoxidprobe durch Sputtern unter 45° und anschließendem Heizen nach Untersuchungen in Sauerstoffatmosphäre

Durch diese Messreihe sollte überprüft werden, ob sich die geschädigte Oberfläche der fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene bei Reinigung ohne Sauerstoffatmosphäre wieder in einen der vorherigen Zustände zurückbilden lässt.

Da die Oberfläche stark verunreinigt war, wurde zur Reinigung die Sputterdauer auf 60 bis 90 Minuten erhöht, um mehrere Atomlagen abzutragen. Abbildung 4.8 rechts zeigt die Abbildung der Oberfläche nach drei Reinigungsvorgängen. Die stufige Struktur lässt sich wieder erkennen, jedoch ist die Oberfläche noch immer verunreinigt und sehr uneben. Die Verunreinigung lässt sich anhand der nicht symmetrischen „Flecken“, die nicht zu der Stufenstruktur gehören, erkennen. Nach einem weiteren Reinigungszyklus wurde das in Abbildung 4.9 dargestellte besser geordnete STM-Bild aufgenommen.

Die Ergebnisse decken sich größtenteils mit den Resultaten aus Abschnitt 4.3. Ein Großteil der Terrassenlängen (86%) liegt im Bereich zwischen 100 und 400Å . Es bilden sich ohne Heizen in Sauerstoffatmosphäre wieder sehr kurze Stufen aus. Die Verteilung der Breiten stimmt zudem nahezu mit den vorherigen Ergebnissen überein. Lediglich die Verteilung der Stufenhöhen weicht etwas von den zuvor gemessenen Werten ab. Mit 39% treten fast gleich viele Einfachstufen wie Doppelstufen (43%) auf. Vierfachstufen lassen sich gar nicht mehr beobachten. Die bestimmte Fehlneigung beträgt $\theta \approx 4,4^\circ$. Auch bei dieser Messung ließen sich keine fraktionalen Stufen feststellen.

Außerdem ist anzumerken, dass die Oberfläche wie bereits bei den ersten STM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.1) sehr uneben ist. Abgesehen von der Terrassenlänge stimmen die Ergebnisse der beiden Bilder somit gut überein.

4.6 Präparation der Zinkoxidprobe durch Sputtern unter 45° und anschließendem Heizen nach Untersuchungen in Sauerstoffatmosphäre

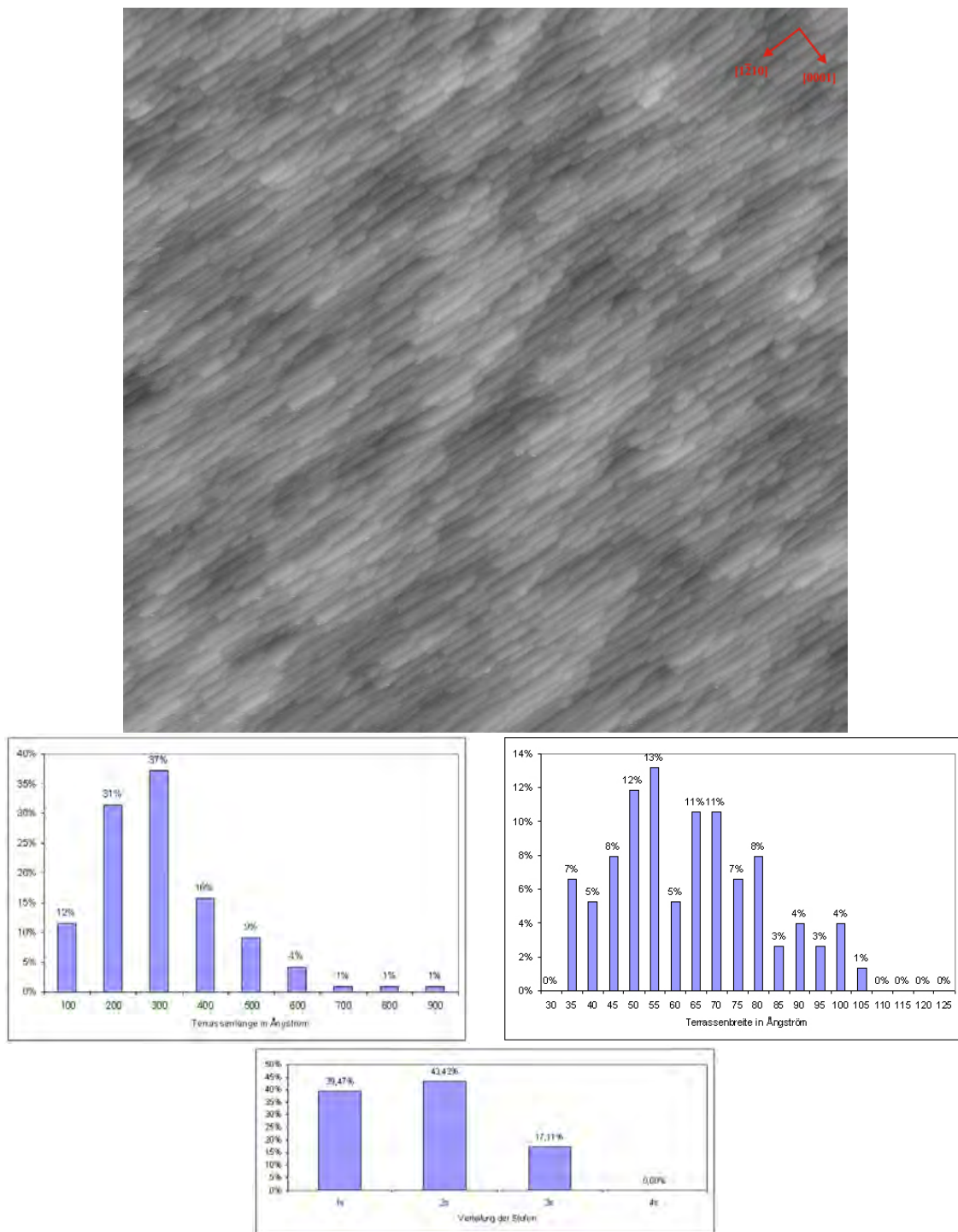


Abb. 4.9: $4200\text{\AA} \times 4200\text{\AA}$ -STM-Bild: Abbildung der reinen, fehlgeigneten $(10\bar{1}0)$ -Ebene bei $U_{\text{Bias}} = 2\text{V}$, $I_{\text{Tunnel}} = 1\text{nA}$; zugehörige Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten (Mitte) sowie Verteilung der Stufenhöhen (unten)

4.7 Atomare Auflösung der fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene

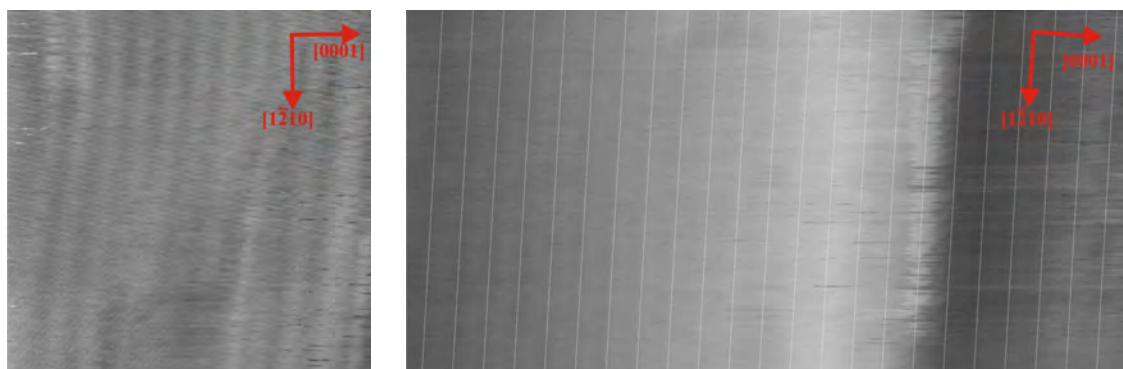


Abb. 4.10: $66\text{\AA} \times 66\text{\AA}$ -STM-Bild (links): Abbildung der Atomreihen auf einer Terrasse; $131\text{\AA} \times 66\text{\AA}$ -STM-Bild (rechts): Abbildung der Atomreihen auf zwei Terrassen ($U_{\text{Bias}} = 2V$, $I_{\text{Tunnel}} = 1nA$)

Um die Ausrichtung der Atomreihen in Bezug auf die Stufenkanten zu bestimmen, wurden STM-Bilder der Oberfläche mit atomarer Auflösung aufgenommen. In Abbildung 4.10 sind die Atomreihen der fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene auf einer und zwei Terrassen dargestellt. Bei den beiden Bildern handelt es sich um atomar aufgelöste Ausschnitte des in Abbildung 4.5 rechts abgebildeten STM-Bildes. Die Atomreihen haben einen Abstand von $5,3 \pm 0,2\text{\AA}$ und stimmen somit mit dem theoretischen Wert von $5,2065\text{\AA}$ sehr gut überein (vgl. Abschnitt 2.3.1). Außerdem liegen die Atomreihen entlang der $[1\bar{2}10]$ -Richtung parallel zu den Stufenkanten, wie sich an Abbildung 4.10 rechts erkennen lässt. Dies deckt sich ebenfalls mit den theoretischen Überlegungen. Um zu überprüfen, ob die Atomreihen auf verschiedenen Terrassen lateral verschoben sind, wurde in Abbildung 4.10 rechts ein Gitter entlang der Atomreihen eingefügt. Dieses Gitter weist auf beiden Terrassen eine identische Orientierung und identische Abstände auf. Eine laterale Verschiebung auf verschiedenen Terrassen tritt also nicht auf. Dieses Ergebnis entspricht somit den theoretischen Vorüberlegungen.

Da die Turbomolekularpumpe die Apparatur zu leichten Schwingungen anregt, musste diese während der Aufnahme von Bildern auf atomarer Skala ausgeschaltet werden. Bei Aufnahmen auf großer Skala wurde die Auflösung durch die Schwingungen nicht beeinflusst. Nachdem die Turbomolekularpumpe für die Aufnahme ausgeschaltet war, musste deren Pumpzweig, bevor sie wieder mit der Kammer gekoppelt werden konnte, für ein bis zwei Tage ausgeheizt werden.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

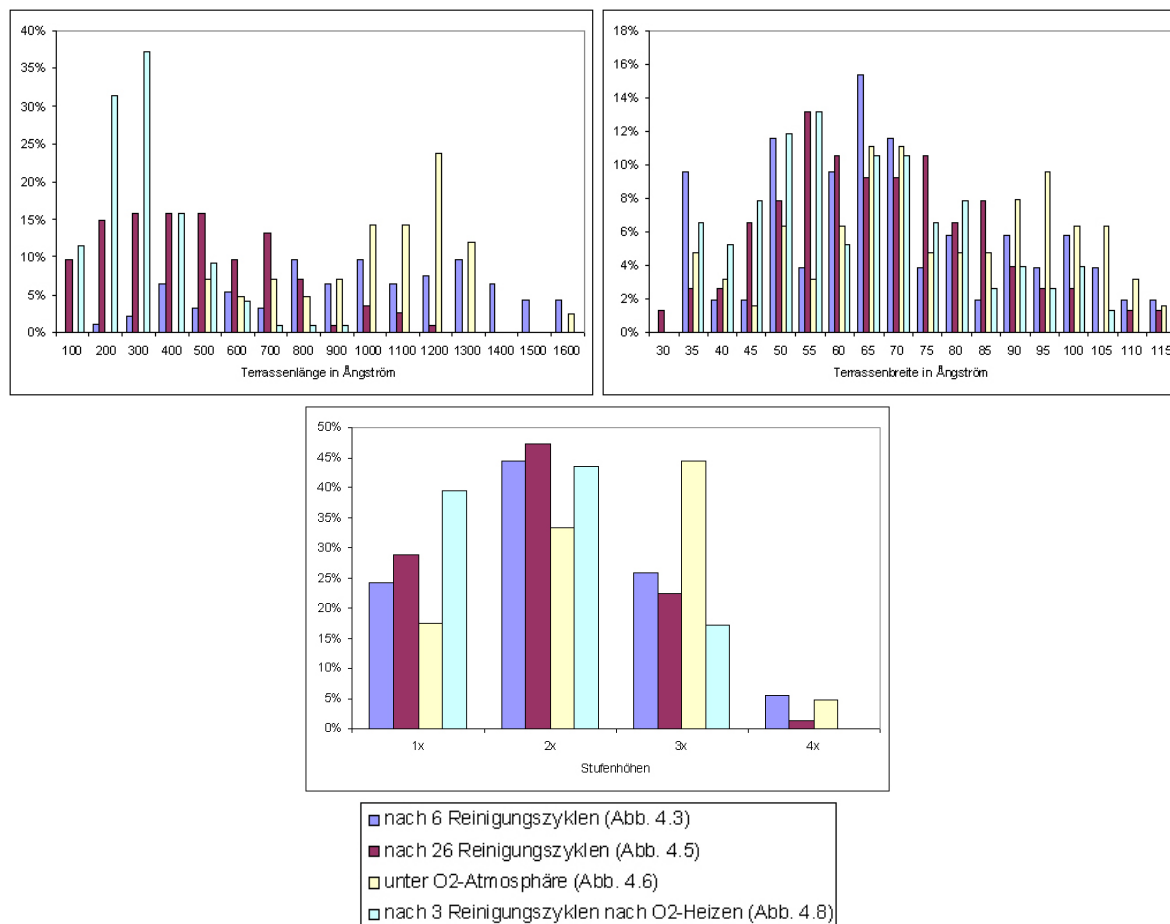


Abb. 5.1: Verteilung der Terrassenlängen und Terrassenbreiten (oben) sowie Verteilung der Stufenhöhen (unten)

Während der Bachelorarbeit wurde die 5° fehlgeneigte $(10\bar{1}0)$ -Ebene eines Zinkoxidkristalls auf Terrassenstruktur untersucht. Bei der Aufnahme der Kristalloberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop war eine sorgfältige Präparation der Probe nötig, um eine Verunreinigung der Oberfläche mit Fremdatomen ausschließen zu können. Neben dem Rastertunnelmikroskop wurde die Oberfläche auch mit Hilfe eines LEED-Systems untersucht. Ein Überblick der erzielten Ergebnisse bei den durchgeführten Präparationsverfahren ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Nach wenigen Reinigungsvorgängen der Oberfläche bildeten sich lange, gleichmäßige Terrassen aus. Wurde der Kristall jedoch häufiger gereinigt und dadurch für einen längeren Zeitraum erhitzt, bildeten sich sehr viel kürzere Terrassen. Dieses Verhalten lässt sich

durch zunehmende Desorption der Sauerstoffatome aus dem Kristall bei längerer Heizdauer erklären. Der Sauerstoffanteil im Kristall hat also eine Auswirkung auf die Beschaffenheit der Oberfläche.

Durch Heizen des Kristalls unter Sauerstoffatmosphäre konnten sich die fehlenden Sauerstoffatome wieder an der Oberfläche anreichern. Deshalb bildeten sich bei der zugehörigen Messreihe wieder lange Terrassen aus. Durch die Heizung in Sauerstoff bilden sich längere Terrassen aus.

Durch Heizung der Probe bei zu hohen Temperaturen ($T > 750^{\circ}\text{C}$) wurde die Oberflächenstruktur des Kristalls stark verändert. Dieses Verhalten beruht auf dem starken Verlust von Sauerstoff an der Oberfläche. Durch mehrere Reinigungszyklen der Oberfläche konnte der Kristall jedoch in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt werden.

Bei allen Präparationsmethoden bildeten sich fast ausschließlich Einfach-, Zweifach- und Dreifachstufen aus. Vierfachstufen traten mit weniger als 5% nur sehr selten auf. Fraktionale Stufen ließen sich, in Einklang mit der Theorie, bei keiner Messreihe beobachten.

Bei der Heizung in Sauerstoff wurden überwiegend Dreifachstufen, bei der Heizung ohne Sauerstoff hingegen größtenteils Zweifachstufen beobachtet.

Für die Verteilung der Terrassenbreiten ergab sich für alle Messungen eine gaußförmige Verteilung mit vergleichbarer Breite um die mittlere Breite 65\AA .

Die Fehlorientierung der $(10\bar{1}0)$ -Ebene in die $[0001]$ -Richtung lag bei den verschiedenen Messungen zwischen $4,4$ und 5° und stimmt ziemlich genau mit der vom Hersteller angegebenen Fehlneigung von 5° überein.

Neben den Untersuchungen der Stufenkanten wurden die Atomreihen des Kristalls auch auf atomarer Skala abgebildet. Der Abstand zweier Atomreihen konnte zu $5,3 \pm 0,2\text{\AA}$ bestimmt werden. Dieser Wert deckt sich mit dem theoretisch zu erwartenden Wert $5,2065\text{\AA}$ (siehe Kapitel 2.3). Die Atomreihen verlaufen parallel zu den Stufenkanten.

Mit dem STM konnte der Einfluß der verschiedenen Präparationsmethoden auf die Beschaffenheit der Oberfläche des Zinkoxidkristalls eindrucksvoll demonstriert werden.

Weitere interessante Experimente mit der fehlgeneigten $(10\bar{1}0)$ -Ebene sind z.B. das Aufdampfen von Zink oder Kupfer auf die Oberfläche. Diese konnten jedoch nicht, auf Grund des begrenzten zeitlichen Rahmens, während der Arbeit durchgeführt werden.

A Auswertung der STM-Bilder



Abb. A.1: Verdeutlichung zur Bestimmung der Stufenhöhen (links) und Terrassenlängen (rechts)

Nachfolgend wird erläutert, wie bei der Auswertung der STM-Bilder vorgegangen wurde. Die Bilder ließen sich leichter auswerten, wenn die Terrassen horizontal abgebildet wurden, wie z.B. in Abbildung 4.3, da in diesem Fall jede gescannte Linie senkrecht auf den Terrassen liegt. Außerdem haben bei dieser Vorgehensweise defekte Linien auf dem Bild wenig Einfluss auf die Auswertung. Zu allen durchgeführten Messungen existieren neben den dargestellten STM-Bildern auch senkrecht gescannte Bilder, welche für die Auswertung verwendet wurden.

- **Bestimmung der Terrassenbreiten:**

Die Terrassenbreiten wurden anhand des Linescan eines Bildes ausgemessen und in 5\AA Schritten zusammengefasst. Um einen möglichst großen Datensatz an Breitenverteilungen zu erhalten, wurden mehrere Linien einbezogen.

- **Bestimmung der Stufenhöhen:**

Um das Bild auswerten zu können, musste der Untergrund einer Terrassenebene abgezogen werden. Danach lassen sich die Stufenhöhen anhand des Linescans ausmessen (siehe Abbildung A.1 links). Da sich nach der Theorie (siehe Abschnitt 2.3) nur beliebige Vielfache der Einfachstufen und Antiphasen ausbilden können, wurden die sich ergebenden Höhen zu diesen möglichen Stufen zusammengefasst. Auch bei dieser Auswertung wurden für jedes Bilder zahlreiche Linien vermessen.

- **Bestimmung der Terrassenlängen:**

Die Länge der Terrassen konnte einfach mit der Scansoftware ausgemessen werden. Dazu wurde jedes STM-Bilder entsprechend Abbildung A.1 rechts komplett vermessen.

- **Bestimmung der Fehlorientierung:**

Die Fehlneigung der $(10\bar{1}0)$ -Ebene in die $[0001]$ -Richtung wurde über den Zusammenhang $\tan\theta = H/B$ bestimmt, wobei H die Summe der zuvor vermessenen Stufenhöhen und B die Summe der bestimmten Terrassenbreiten ist.

B Überblick über die am Zinkoxidkristall durchgeführten Messungen und Präparationen

<u>16.05.2007</u>	<u>29.05.2007</u>	<u>11.06.2007</u>
Probe eingeschleust	Sputtern: 120min, $\alpha = 90^\circ$, T=400°C	Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$ Heizen: 30min, T=600°C
Ausgasen: I=2A, U=3V	Heizen: 30min, T=600°C	LEED: OK
<u>18.05.2007</u>	<u>30.05.2007</u>	<u>12.06.2007</u>
Ende ausgasen	Sputtern: 90min, $\alpha = 90^\circ$, T=400°C	Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$ Heizen: 30min, T=600°C
Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$	LEED: OK	Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$
<u>21.05.2007</u>	Heizen: 30min, T=600°C	Heizen: 30min, T=600°C
Heizen: 30min, T=600°C	STM: schlechte Bilder	Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$
LEED: OK	<u>31.05.2007</u>	<u>13.06.2007</u>
Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$	Sputtern: 120min, $\alpha = 90^\circ$, T=400°C	Heizen: 30min, T=600°C
Heizen: 30min, T=600°C	STM: schlechte Bilder	STM: teilweise OK
Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$	<u>01.06.2007</u>	Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$
Heizen: 60min, T=600°C	Sputtern: 105min, $\alpha = 90^\circ$, T=400°C	<u>14.06.2007</u>
Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$	Heizen: 30min, T=400°C	Heizen: 40min, T=600°C
<u>22.05.2007</u>	STM: Abbildung 4.5 links	STM: Abbildung 4.10
Heizen: 60min, T=600°C	<u>04.06.2007</u>	<u>15.06.2007</u>
STM: Abbildung 4.1	Sputtern: 120min, $\alpha = 90^\circ$, T=400°C	Sputtern: 60min, $\alpha = 45^\circ$ Heizen: 30min, T=600°C
Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$	Heizen: 30min, T=400°C	STM: keine Auflösung
<u>23.05.2007</u>	STM: Abbildung 4.5 links	Transferstange defekt
Heizen: 45min, T=600°C	<u>06.06.2007</u>	<u>25.06.2007</u>
LEED: Abbildung 4.2	Sputtern: 45min, $\alpha = 45^\circ$, Heizen: 30min, T=600°C	Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$ Heizen: 90min, T=600°C
Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$	STM: keine Auflösung	Sputtern: 40min, $\alpha = 45^\circ$ Heizen: 75min, T=600°C
<u>24.05.2007</u>	Probe in die Kammer gefallen	<u>26.06.2007</u>
Heizen: 30min, T=600°C	Filament der Probe ok	Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$ Heizen: 45min, T=600°C
STM: Abbildung 4.3		Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$ Heizen: 45min, T=600°C
Sputtern: 90min, $\alpha = 90^\circ$, T=400°C		
<u>25.05.2007</u>		
Heizen: 60min, T=600°C		
STM		

B ÜBERBLICK ÜBER DIE AM ZINKOXIDKRISTALL DURCHGEFÜHRTEN
MESSUNGEN UND PRÄPARATIONEN

27.06.2007

Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$

Heizen: 60min, T=600°C

STM: stufige Struktur

28.06.2007

Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$

Heizen: 30min, T=600°C

STM: schlechte Stufen

Heizen: 60min, T=600°C

STM: Stufen gut ausgeprägt

29.06.2007

Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$

Heizen: 90min, T=600°C

STM: Abbildung 4.6

03.07.2007

Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$

O₂-Heizen: 60min, T=600°C

p = $5 \cdot 10^{-7}$ mbar

STM: Abbildung 4.7

04.07.2007

Sputtern: 30min, $\alpha = 45^\circ$

O₂-Heizen: 50min, T=700°C

STM: Abbildung 4.8 links

05.07.2007

Sputtern: 60min, $\alpha = 45^\circ$

Heizen: 75min, T=600°C

STM: Bilder werden besser

Sputtern: 90min, $\alpha = 45^\circ$

Heizen: 30min, T=600°C

06.07.2007

Sputtern: 90min, $\alpha = 45^\circ$

Heizen: 60min, T=600°C

STM: Abbildung 4.8 rechts

11.07.2007

Sputtern: 90min, $\alpha = 45^\circ$

12.07.2007

Heizen: 120min, T=600°C

STM: Abbildung 4.9

Sputtern: 120min, $\alpha = 45^\circ$

17.07.2007

Sputtern: 60min, $\alpha = 45^\circ$

O₂-Heizen: 90min, T=600°C

STM: keine Auflösung

18.07.2007

Sputtern: 60min, $\alpha = 45^\circ$

O₂-Heizen: 60min, T=600°C

STM: keine Auflösung

Keramik gebrochen

Probe ausgeschleust

Literatur

- [Che93] C.J.Chen: Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford, 1.Auflage, (1993)
- [Die04] U.Diebold/ L.V. Koplitz/ O.Dulub: Atomic-scale properties of low-index ZnO surfaces, Applied Surface Science 237, S.336-342, (2004)
- [Dul02] O.Dulub, L.A.Boatner, U.Diebold: STM study of the geometric and electronic structure of ZnO (0001)-Zn, (000 $\bar{1}$)-O, (10 $\bar{1}$ 0), and (11 $\bar{2}$ 0) surface, Surface Science 519, S.201-217, (2002)
- [Hen94] M.Henzler/ W.Göpel: Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner-Studienbücher, 2.Auflage, (1994)
- [Keu05] A.Consoli/ J.Benedikt/ A. von Keudell: Massenspektrometrie in reaktiven Plasmen, Versuch Nr. 405, Versuchsanleitung, (2005)
- [Kit06] Ch.Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg, 14.Auflage, (2006)
- [Kop89] K.Kopitzki: Einführung in die Festkörperphysik, Teubner, 2.Auflage, (1989)
- [Löb06] T.H.Löber: UHV-Rastertunnelmikroskopie Untersuchungen von Zinkoxid und Adsorbaten. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, (2006)
- [Ric01] M.Richter/ F.Spanier: F-Praktikum Physik 508 STM, Versuch Nr. 508, Versuchsanleitung, (2001)
- [Sch05] F.Schwabl: Quantenmechanik, Springer-Verlag, Lehrbuch, 6.Auflage, (2005)
- [Ter83] J.Tersoff/ D.R.Hamann: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, Physical Review Letters 50, Number 25, S.1998-2001,(1983)
- [Wan04] Z.L.Wang: Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, Journal of Physics: Condensed Matter 16, S.829-858, (2004)

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen, die in irgendeiner Weise an der Fertigstellung dieser Bachelorarbeit geholfen haben, bedanken.

Ein besonderer Dank geht dabei an:

Prof. Dr. U. Köhler für die Vergabe des interessanten Themas, das Engagement und die ständige Diskussionsbereitschaft während der kompletten Arbeit,

Martin Kroll für die gute Einarbeitung und Betreuung am Experiment,

Dr. F. Traeger für die Anregung bei zahlreichen Präparationsverfahren,

Cornelia Leschke und Elisabeth Bartling für die Präparation der Probenhalter und der Herstellung der verwendeten STM-Spitzen,

Sani Noor für die Einführung in den Umgang mit AutoCAD,

Ralf Funke, Sani Noor, Martin Kroll und Carsten Godde für das angenehme Arbeitsklima im Labor,

Benedikt Niermann, Martin Kroll und meine Mutter Marlies Kuschel für das Korrekturlesen der Arbeit,

meine Eltern Hans-Günter und Marlies Kuschel sowie meinen Bruder Andreas für die Unterstützung während der Arbeit.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe und außer den angegebenen keine weiteren Hilfsmittel verwendet habe.

Bochum, den 13.08.2007