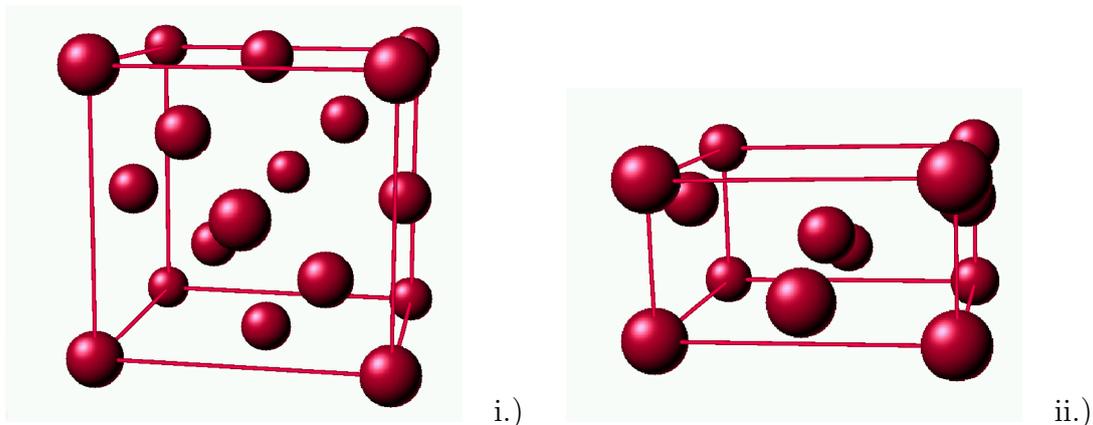


# Kapitel 2

## Experimentelles

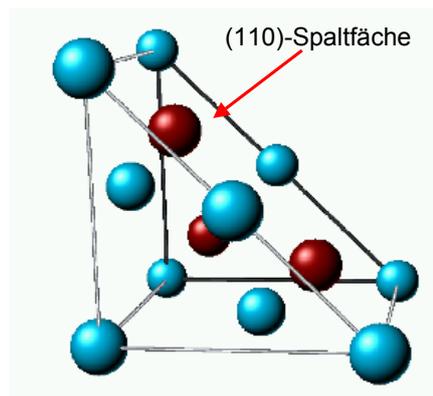
### 2.1 Probenpräparation und -charakterisierung



**Abb. 2-1:** Kristallstruktur der i.)  $\alpha$ -Phase ( $a=6,49 \text{ \AA}$ ) und der ii.)  $\beta$ -Phase ( $a=5,83 \text{ \AA}$ ,  $c=3,18 \text{ \AA}$ ).

Zinn kommt in zwei Modifikationen, der grauen  $\alpha$ -Phase und der weißen  $\beta$ -Phase (Abb. 2-1) vor. Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, hat die  $\alpha$ -Phase eine Diamantstruktur und die  $\beta$ -Phase eine tetragonale stark deformierte Diamantstruktur. Beide Modifikationen unterscheiden sich auch in ihren elektronischen Eigenschaften. Das graue  $\alpha$ -Zinn ist ein Halbleiter mit einem "zero gap". Hingegen ist das weiße  $\beta$ -Zinn ein Metall und zeigt bei 3,7 Kelvin [12] Supraleitung. Ein Problem beim Arbeiten mit Zinn kann die sogenann-

te "Zinnpest" werden. Dabei tritt beim metallischen  $\beta$ -Zinn von höheren Temperaturen kommend bei einer Temperatur von 13,2 °C (286,35 Kelvin) [13] ein Phasenübergang zum halbleitenden  $\alpha$ -Zinn auf. Dieser Phasenübergang vom  $\beta$ - zum  $\alpha$ -Zinn tritt nur dann auf, wenn das  $\beta$ -Zinn mit  $\alpha$ -Zinn geimpft wurde [14].



**Abb. 2-2:** Kristallstruktur der (110)-Spaltfläche von InSb (blau-In, rot-Sb)

Die Zinnschichten\* wurden auf der (110)-Spaltfläche (Abb. 2-2) von InSb-Einkristallen hergestellt. Dazu wurde zunächst ein Indiumantimonid-Wafer in Stücke mit der Größe 6 mm  $\times$  8 mm  $\times$  5 mm zurechtgesägt. Danach wurde das InSb-Stück unter Ultrahochvakuumbedingungen gespalten. Auf die so entstandene Spaltfläche wurde durch Sublimation aus hochreinem Zinn die Schicht aufgebracht. Die Temperatur der Probe war dabei etwas höher als Zimmertemperatur. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde eine Quarzwaage verwendet. D. h. neben der Probe befand sich ein Schwingquarz und dieser wird während des Aufdampfvorganges mitbedampft. Aufgrund der Materialabscheidung auf dem Schwingquarz ändert sich seine Eigenfrequenz, die über einen Schwingkreis gemessen wird. Da zwischen der Aufdampfmenge und der Frequenzänderung eine Proportionalität besteht, kann dieser Zusammenhang durch Kalibriermessungen bestimmt werden und aus der so bestimmten Aufdampfmenge die Schichtdicke, üblicherweise in Monolagen, errechnet werden. Unter einer Monolage versteht man, daß sich auf jedem Oberflächenatom des Substrats ein Atom des Aufdampfmaterials befindet. Eine Monolage ist komplett, wenn die Anzahl der Atome des Aufdampfmaterials gleich der Anzahl der Atome der

\* Die Zinnschichten wurden von Anna Maria Frisch und Karsten Fleischer in der AG Prof. Richter der TU Berlin hergestellt.

idealen Substratoberfläche ist. In die Bestimmung der Dicke einer Monolage (Tab. 2.1) geht natürlich auch die Orientierung der Substratoberfläche (hier ist es die (110)-Fläche vom InSb) mit ein[15].

	InSb(110)
$d_{InSb(110)}$	4,582 Å
$d_{ML} : \alpha\text{-Sn}$	2,31 Å
$d_{ML} : \beta\text{-Sn}$	1,82 Å

**Tab. 2.1:** Dicke  $d_{ML}$  einer Sn-Monolage auf InSb-(110)-Substrat

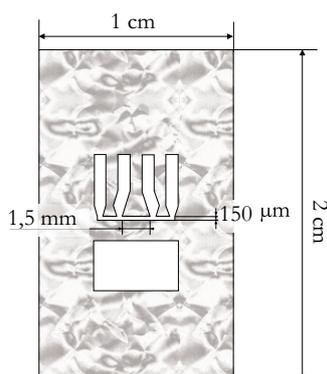
Zum Vergleich sind in (Tab. 2.2) einige charakteristische Materialdaten angegeben. Es ist zu erkennen, daß der spezifische Widerstand vom  $\alpha$ -Zinn und vom InSb bei Zimmertemperatur nur um eine Zehnerpotenz voneinander abweichen. Dies führt dazu, daß es bei Widerstandsmessungen zu einer Parallelschaltung zwischen dem Widerstand von Zinn und dem Widerstand vom InSb kommt und damit die einzelnen Widerstände in den Gesamtwiderstand mit eingehen. Aufgrund dieser Parallelschaltung der einzelnen Schichtwiderstände ist es also nur möglich, den relativen Widerstandsverlauf zu beobachten. Jedoch genügt es die relative Widerstandsänderung zu messen, um Informationen über die Änderung des elektronischen Verhaltens der Zinnschicht zu erhalten.

	$\rho_{(300K)}$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\chi_g$ ( $10^{-6} \cdot \frac{\text{cm}^3}{g}$ )	Energielücke (eV)	Gitterstruktur	Gitterkonstante (Å)
$\alpha\text{-Sn}$	$\sim 300$	-0,31	0,08	kubisch	a = 6,49
$\beta\text{-Sn}$	9,7	+0,026	-	flächenzentriert, tetragonal	a = 5,83 c = 3,18
InSb	$\sim 5000$	-0,281	0,23	Zinkblende	a = 6,46

**Tab. 2.2:** Übersicht einiger charakteristische Materialwerte[14][16]

Um an den Zinnschichten 4-Punkt-Widerstandsmessungen durchführen zu können, wurde eine Maske (Abb. 2-3) vor der Spaltfläche des InSb-Einkristall befestigt, so daß

die Schicht eine definierte Geometrie aufweist. Im unteren Teil der Maske ist ein Bereich von  $3,5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  ausgeschnitten worden, so daß auf der Probe ein ebenso großer Bereich bedampft wird. Die Fläche auf der Probe wird für Oberflächenuntersuchungen benötigt, damit an den gleichen Proben die Struktur, Morphologie und die elektronischen Eigenschaften bestimmt werden können.

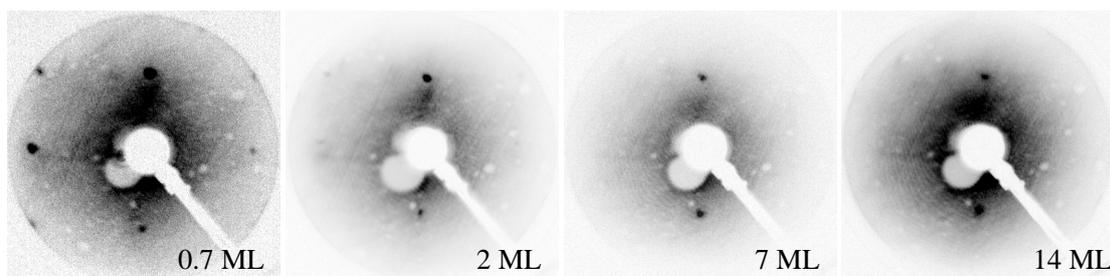


**Abb. 2-3:** Maske zu Durchführung von Widerstandsmessungen

Nach der Probenpräparation wurden die Schichten mit verschiedenen Methoden charakterisiert, wie **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction, **A**uger **E**lectron **S**pectroscopy, Raman-spektroskopie und **A**tomic **F**orce **M**icroscopy [11]. Die Raman-spektroskopie-, LEED- und AES-Untersuchungen wurden in situ direkt während der Probenpräparation durchgeführt. Hingegen konnten die AFM-Untersuchungen nur ex situ durchgeführt werden. Auf die Ergebnisse [11] dieser Untersuchungen soll hier kurz eingegangen werden.

### LEED-Untersuchung

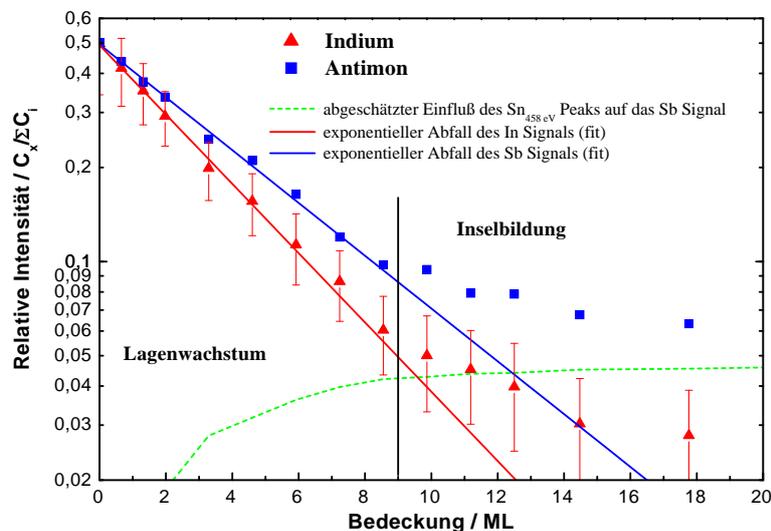
20 eV



**Abb. 2-4:** LEED-Aufnahmen von Sn auf InSb bei verschiedenen Bedeckungen [11]

Die LEED-Aufnahme [11] der sauberen InSb-(110)-Spaltfläche (hier nicht gezeigt) zeigt das charakteristische  $(1 \times 1)$ -Elektronenbeugungsbild. Dies ändert sich ab einer Bedeckung von 0,7 Monolagen (ML) (Abb. 2-4). Ab dieser Bedeckung wird das  $(1 \times 1)$ -Elektronenbeugungsbild der InSb-Oberfläche gestört und verschwindet gänzlich ab einer Bedeckung von 2 ML (0,3 nm) Sn. Dieses Verhalten zeigt deutlich, daß die ersten Monolagen Zinn auf dem Substrat kein Inselwachstum aufweisen. Das vollständige Verschwinden des LEED-Bildes der Substratoberfläche kann durch die Ausbildung einer vollständig geschlossenen Sn-Schicht auf dem Substrat erklärt werden. Es wurde weiter beobachtet, daß mit steigendem Sn-Bedeckungsgrad die Intensität der Beugungsreflexe der Sn-Schicht schwächer werden. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß es kein geordnetes Wachstum der Sn-Schicht gibt.

### AES-Untersuchung



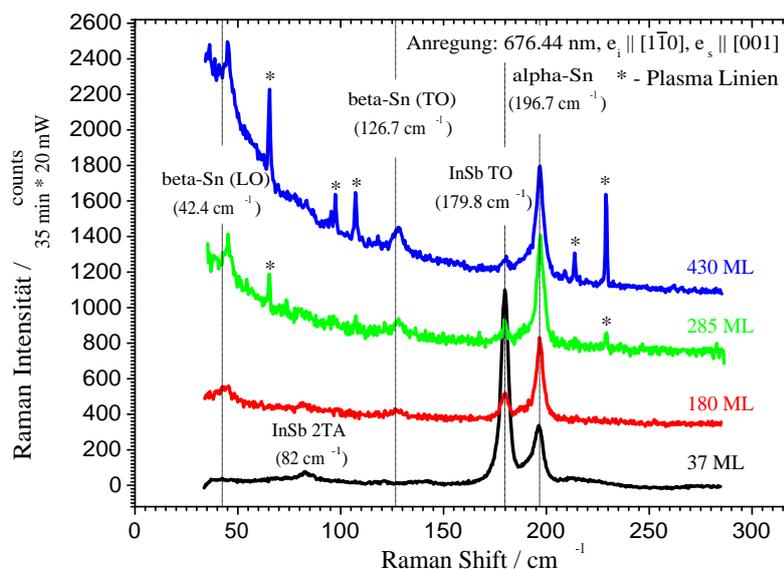
**Abb. 2-5:** Relative Intensität des AES-Signal von In und Sb mit steigender Sn-Bedeckung [11]

Auch hier wurde zunächst ein AES-Spektrum [11] (hier nicht gezeigt) von der sauberen InSb-(110)-Spaltfläche aufgenommen. In diesem Spektrum sind die erwarteten Augersignale von Indium und Antimon zu finden. Was nicht gefunden wurde sind Signale von

Sauerstoff oder Kohlenstoff, so daß die späteren Wachstums- und Leitfähigkeitseffekte nicht aufgrund von Verunreinigungen zu erklären sind. Auch nach der ersten Monolage Sn ist kein AES-Signal von Verunreinigungen zu finden, dies ändert sich auch nicht bei der weiteren Bedeckung der Schicht mit Sn. In der halblogarithmischen Darstellung des AES-Intensitätssignales in Abhängigkeit vom Sn-Bedeckungsgrad (Abb. 2-5) ist ein linearer Abfall der Meßkurve zu erkennen. Ab einer Bedeckung von ca. 8 ML (1,3 nm) ist ein Abweichen von diesem Verhalten der Signalintensität zu erkennen. Dies kann mit einer Änderung der Wachstumsart vom Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Lagenwachstum) hin zum Stranski-Krastanov-Wachstum (Inselwachstum auf einer geschlossenen Schicht) erklärt werden [11].

## Ramanspektroskopie

Mit den bisherigen Untersuchungsmethoden konnte keine Aussage über die Kristallstruktur der Zinnschicht gemacht werden, speziell zu der Frage welche, der beiden Zinn-Modifikationen in den hier untersuchten Schichten auftritt. Hingegen ist dies mit Aufnahme von Raman-Spektren bei verschiedenen Sn-Bedeckungen möglich.



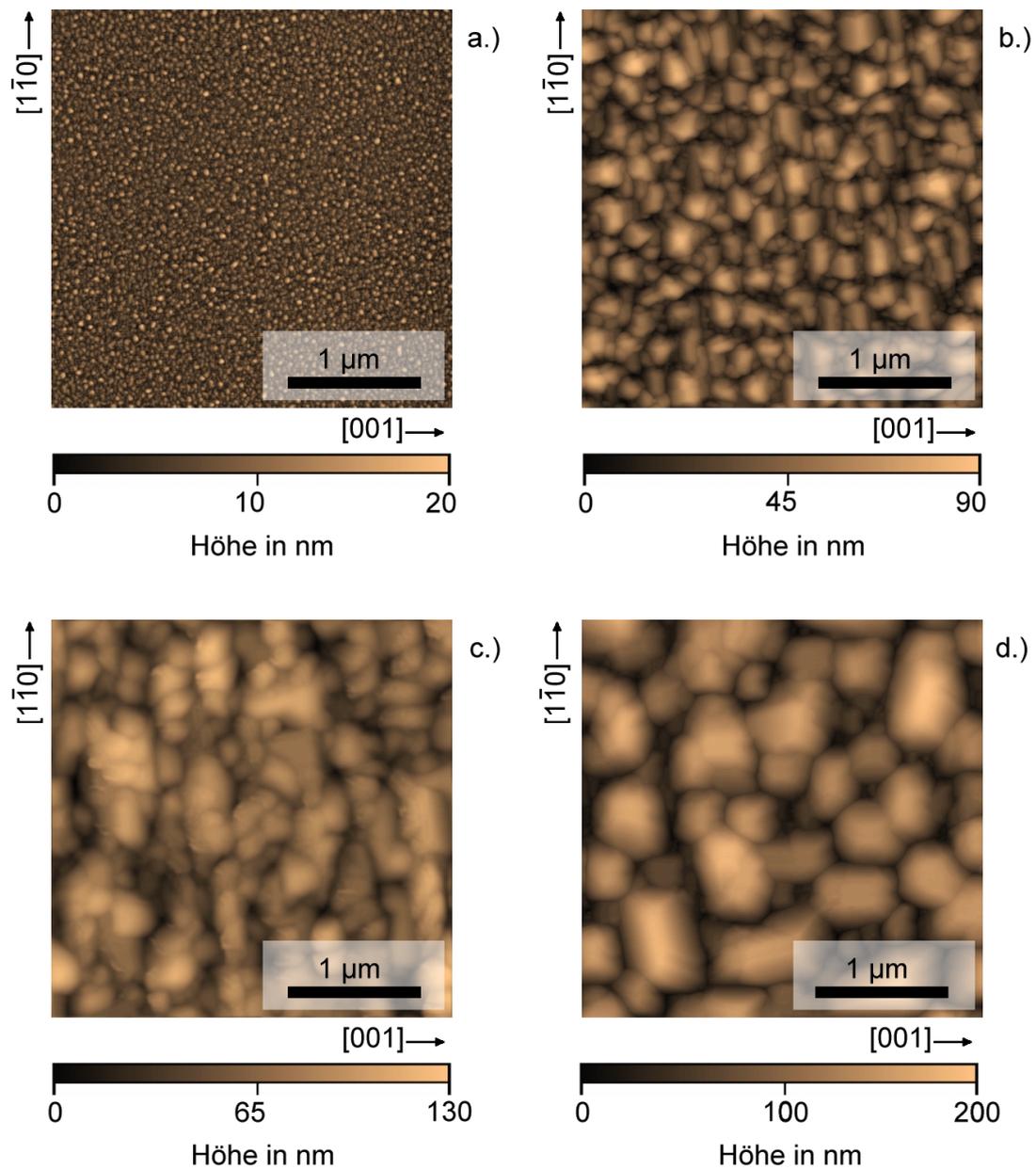
**Abb. 2-6:** Raman-Spektren von Sn auf InSb bei verschiedenen Schichtdicken von 37 ML (5,9 nm) bis 430 ML (67,7nm) [11]

In Abb. 2-6 ist deutlich bei  $196,7\text{ cm}^{-1}$  die Linie der  $\alpha$ -Sn-Mode zu erkennen und kann bereits ab einer Dicke von 5 ML (0,8 nm) detektiert werden (hier nicht gezeigt). Interessant ist, daß ab einer Dicke von 180 ML (28,3 nm) jeweils eine Linie der LO- und der TO-Mode vom  $\beta$ -Sn auftaucht, denn in früheren Arbeiten [10] konnte kein  $\beta$ -Sn detektiert werden. Die Intensitäten der Linien von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Sn nehmen mit steigender Sn-Bedeckung zu, so daß von einer Vergrößerung der  $\alpha$ - **und**  $\beta$ -Sn-Inseln ausgegangen werden kann. Auf der anderen Seite ist in Abb. 2-6 ein Abschwächen der Intensität der Linie der InSb-Mode mit steigender Sn-Bedeckung zu beobachten. Dieses Verhalten deutet auf ein Zusammenwachsen der Sn-Inseln hin. Unter den in (Abb. 2-6) markierten Plasmaliniien sind die zu verstehen, die vom benutzten Laser selbst kommen. Es ist schwierig, aus diesen Untersuchungen eine Aussage über das Mengenverhältnis von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Zinn zu machen, aber abgeschätzt kann nicht mehr als 10%  $\beta$ -Zinn [17] in den Schichten enthalten sein.

### **AFM-Untersuchung**

Zur Darstellung der Probenmorphologie sollen hier AFM-Aufnahmen (Abb. 2-7) der verschiedenen Sn-Schichten gezeigt werden. Aus den vorhergehenden Untersuchungen und diesen AFM-Aufnahmen ist zu erkennen, daß die Zinnschichten Stranski-Krastanov-Wachstum (Wachstum dreidimensionaler Inseln auf einer geschlossenen Schicht) aufweisen und daß die Größe der Inseln mit steigender Bedeckung wächst.

Zusammenfassend kann über das Wachstum der Sn-Schichten gesagt werden, daß es sich hier um ein dreidimensionales Insel-Wachstum auf einer geschlossenen Schicht handelt. Interessant ist die Tatsache, daß ein Anteil der Inseln nicht die  $\alpha$ -Zinn-Kristallstruktur (halbleitend), sondern die  $\beta$ -Zinn-Kristallstruktur (supraleitend) hat. Die Inseln sind teilweise untereinander verbunden, aber auch über das InSb-Substrat sowie über die durchgehende "amorphe" Zinnschicht (nicht näher bekannte Kristallstruktur). In Kap. 5 wird dann genauer der Einfluß der Struktur und Morphologie der Sn-Schicht auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften untersucht.



**Abb. 2-7:** AFM-Aufnahme von Sn-Schichten auf InSb mit unterschiedlicher Schichtdicke [a.) 7,86 nm, b.) 39,3 nm, c.) 63,6 nm und d.) 95,5 nm] [11].

## 2.2 Versuchsaufbau

### 2.2.1 Apparatur zur DC-Leitfähigkeitsmessung

Zur Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen wurde ein  $^4\text{He}$ -Kryostat\* benutzt. Mit diesem Kryostaten kann man einen Temperaturbereich von 1,6 Kelvin bis 300 Kelvin nutzen. Im Kryostaten ist ein supraleitender Magnet eingebaut, so daß ein äußeres Magnetfeld von bis zu 8 Tesla angelegt werden kann. Der Kryostat und die Meßgeräte wurden schwingungsgedämpft aufgestellt[18].

#### Probenhalter

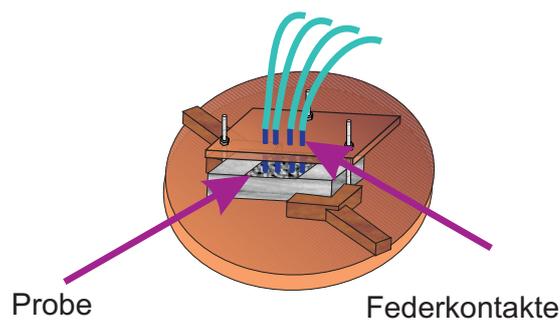


Abb. 2-8: VTI-Probenhalter

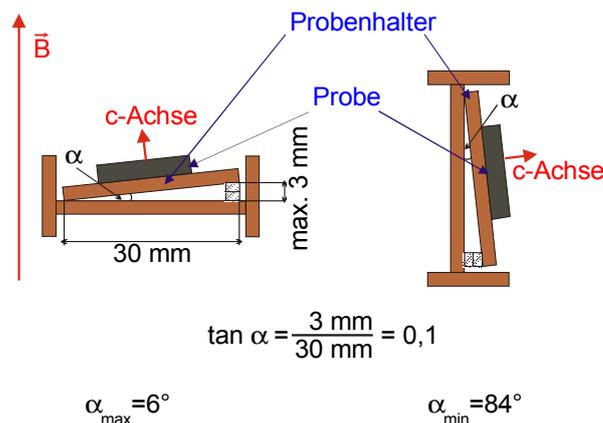
Zur Kontaktierung der Schichten wurde ein früher für Messungen an anderen Systemen entwickelter Probenhalter [18][19] so modifiziert, daß die Schichten mit Hilfe von vergoldeten Federkontakten kontaktiert werden konnten. In der Abb. 2-8 ist zu erkennen, daß eine Halterung, in der die Federkontakte eingebaut sind, über Gegenfedern auf die Probe abgesenkt werden kann. Dies hat mehrere Vorteile, denn einerseits kann die Schicht schnell und probenschonend kontaktiert werden, und andererseits weisen die elektrischen Kontakte eine hohe Beständigkeit auf. Am Beginn der Untersuchung durchgeführte Testmessungen haben gezeigt, daß es keine Beeinflussung der Qualität der elektrischen Kontakte durch die häufigen Temperaturveränderungen gibt.

Um die Winkelabhängigkeit der Leitfähigkeit in Bezug auf die Magnetfeldrichtung zu

---

\* Janis Research Comp.

untersuchen, wurde der Probenhalter einmal senkrecht und einmal parallel zum äußeren Magnetfeld eingebaut. Zur Einstellung anderer Winkel wurde der Probenhalter leicht verkippt eingebaut (Abb. 2-9).



**Abb. 2-9:** Bestimmung und Einstellung der verschiedenen Winkel zwischen der c-Achse und dem äußeren Magnetfeld

Für die Einfachheit in der weiteren Diskussion wurde die Richtung, die senkrecht auf dem Substrat steht, als c-Achse bezeichnet. Zur genauen Bestimmung der Kristallachsenausrichtung müßten die Proben röntgenographisch analysiert werden. Dies ist aber bei Schichten mit geringer Dicke aufgrund der großen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen sehr schwierig und hier nicht möglich.

### DC-Leitfähigkeitsmeßmethode

Die DC-Leitfähigkeit wurde bestimmt, indem über die beiden äußeren Kontakte (1,4) ein konstanter Strom  $I$  (max.  $100 \mu\text{m}$ ) durch die Probe floß (Abb. 2-10) und über die beiden inneren Kontakte (2,3) die Spannung  $U$  gemessen wurde. Für die Bereitstellung des Stroms wurde eine Konstantstromquelle\* und für die Messung der Spannung ein Nanovoltmeter† benutzt. Die Temperaturmessung erfolgte über eine Widerstandsmessung nach dem gleichen Prinzip: durch ein Keramik-Thermometer‡ floß ein konstanter Strom, und die auftretende Spannung wurde mit Hilfe eines Multimeters§ gemessen. Der

\* Keithley 220 † Keithley 181 ‡ Lakeshore Cernox SD1050 § Keithley 195

Probenhalter ist so konstruiert, daß sich das Thermometer sehr dicht an der Probe befindet und damit der Unterschied zwischen der Probentemperatur und der Temperatur am Thermometer sehr gering ist ( $< 0.08 \text{ K}$ ).

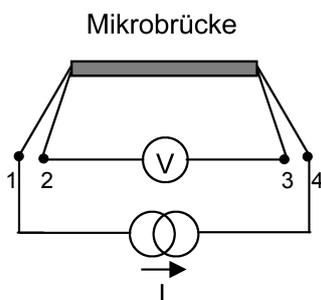


Abb. 2-10: Meßprinzip zur Bestimmung der Leitfähigkeit

## 2.2.2 Apparatur zur AC-Suszeptibilitätsmessung und AC-Leitfähigkeitsmessung

Zur Durchführung der Suszeptibilitätsmessungen an den Zinnschichten sowie der Leitfähigkeitsmessung am InSb-Substrat wurde eine kommerzielle Apparatur (**Physical Properties Measurement System**)\* benutzt. Damit konnte in einem Temperaturbereich von 350 bis 2 Kelvin und bei einem äußeren Magnetfeld bis zu 9 Tesla gemessen werden.

### AC-Suszeptibilitätsmeßmethode

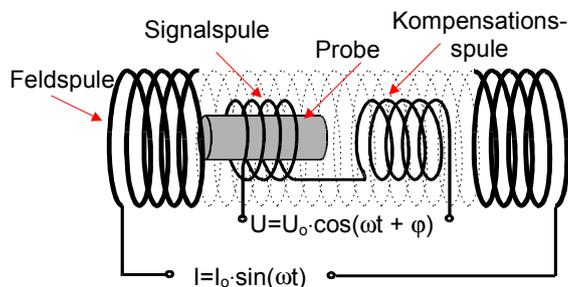


Abb. 2-11: Meßprinzip zur Bestimmung der Suszeptibilität

\* Quantum Design

Die AC-Suszeptibilität wurde mit Hilfe der Gegeninduktionsspulenmethode (Abb. 2-11) bestimmt. D. h. in einer primären Erregerspule (Feldspule) befinden sich zwei sekundäre Abnehmerspulen (Feldspulen). Diese Sekundärspulen sind gleichartig, aber gegenläufig gewickelt und in Reihe geschaltet. Wird nun in der Primärspule ein Wechselfeld  $H(t)$

$$H(t) = H_a \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (2.1)$$

mit der Amplitude  $H_a$  und der Frequenz  $f$  angelegt, erfolgt eine Spannungsinduktion in den Sekundärspulen. Die daraus resultierenden Ströme in den beiden Sekundärspulen sind vom Betrag gleich, aber entgegengesetzt gerichtet und heben sich somit auf. Befindet sich nun in einer Sekundärspule eine Probe, kommt es zu einem Spannungsabfall  $U(t)$ , wenn sich die Magnetisierung der Probe ändert. Der Spannungsabfall ist proportional zum magnetischen Moment  $m(t)$  der Probe:

$$U(t) \propto M_{Probe}(t) \cdot V_{Probe} = m(t) \quad (2.2)$$

mit  $M_{Probe}$ : Magnetisierung der Probe,  $V_{Probe}$ : Volumen der Probe, und dieses ist proportional zur Suszeptibilität  $\chi$ :  $m = \chi \cdot H$  der Probe.

### AC-Leitfähigkeitsmeßmethode

Mit dem **PPMS** ist es auch möglich, AC-Leitfähigkeitsmessungen durchzuführen. Dazu wird eine 4-Punkt-Widerstandsmessung (Abb. 2-10) durchgeführt; im Gegensatz zur DC-Leitfähigkeitsmessung wird dabei ein Wechselstrom angelegt und eine Wechselspannung gemessen. Durch die Benutzung einer zum Lock-In-Verstärker äquivalenten Technologie (Digital Signal Processor) ist es möglich, die Wechselspannung frei von Störungen (z.B. frequenzabhängiges Rauschen, DC-Offset) zu bestimmen.

### Probenhalter

Für die Leitfähigkeitsuntersuchungen wurde der kommerzielle Probenhalter so modifiziert, daß die Kontaktierung des InSb-Substrats über Federkontakte realisiert werden

konnte. Der kommerzielle Probenhalter sieht nur eine Kontaktierung mit Leitsilber, Leitepoxy oder über Lötverbindungen vor. Versuche mit den ersten beiden Arten zeigten eine schlechte Verbindung zwischen dem Substrat und dem Kontaktdraht (Ag, Au), dies zeigte sich in hohen Kontaktwiderständen und kurzer Beständigkeit (ein bis zwei Temperaturzyklen, d.h. von 300 K zu 2 K). Das Problem mit der Lötverbindungen besteht in der möglichen Veränderung der Schicht durch die relativ hohen Temperaturen (min. 180 °C). Diese Probleme wurden durch den Einsatz von vergoldeten Federkontakten gelöst, dadurch traten sehr kleine Kontaktwiderstände auf, und es trat keine "Alterung" der Kontakte auf. Im linken Teilbild i.) der Abb. 2-12 sieht man am Boden des Probenraumes Kontakte, in diese wird der vorverdrahtete Probenhalter eingesteckt. Damit erreicht man einen schnellen und problemlosen Einbau der Probe. Das mittlere Teilbild ii.) zeigt die Draufsicht des Probenhalters. Es ist zu erkennen, daß fünf vergoldete Kontaktflächen (Minimierung der Kontaktspannungen) pro Probe schon aufgedampft wurden. Das rechte Teilbild iii.) zeigt den von mir angefertigten Aufsatz, der auf den Probenhalter aufgeklebt wurde. Mit diesem Aufsatz können die Proben mit Hilfe von Federkontakten schnell und probenschonend kontaktiert werden. Die Position der Federkontakte kann der Probengeometrie angepaßt werden. Die Halterung mit den Federkontakten ist über Gegenfedern mit dem Aufsatz verbunden, so daß die Druckkraft der Kontakte langsam auf die Proben übertragen und ein guter elektrischer Kontakt auch bei tiefen Temperaturen gewährleistet wird.

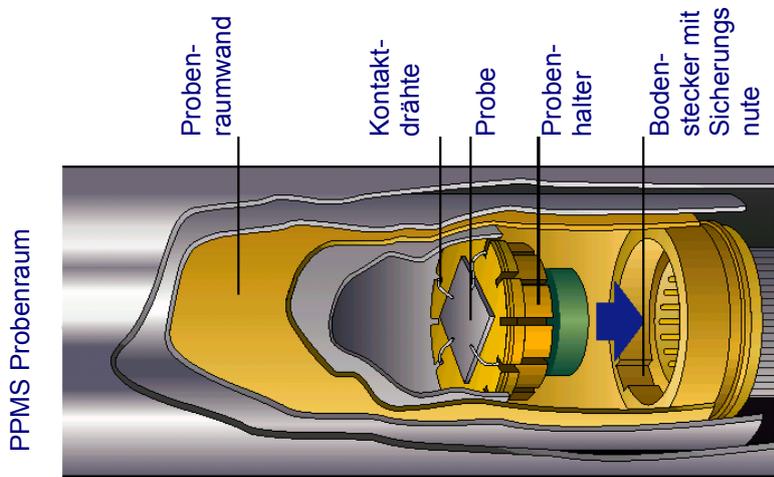
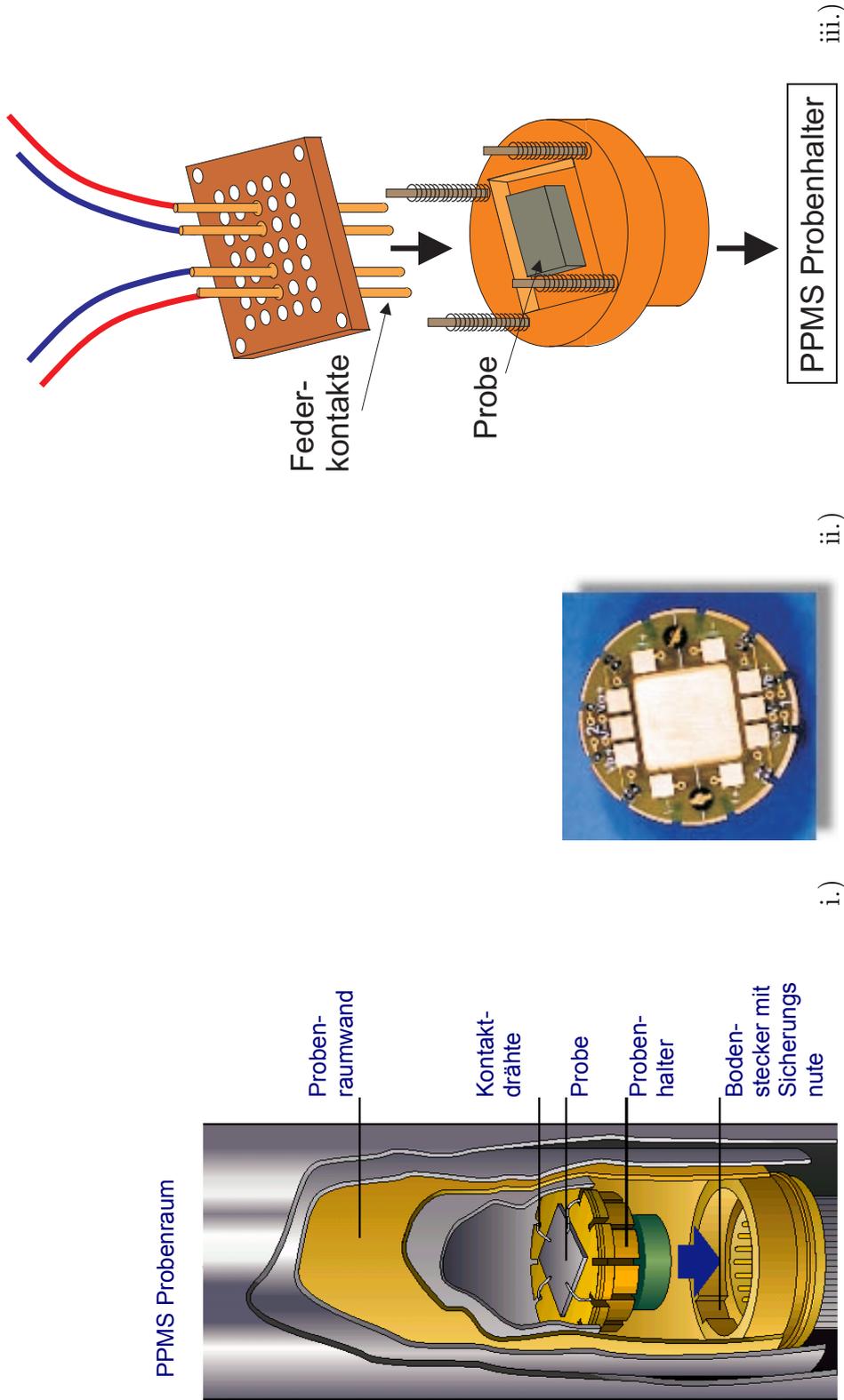


Abb. 2-12: PPMS-Probenhalter für die Leitfähigkeitsmessung