

Photoemissions- und Elektronenenergieverlust- Spektroskopie an II-VI-Halbleitern

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

vorgelegt von
Helmut Dröge
aus Kelheim

Würzburg 1999

Eingereicht am 28. Juli 1999

bei der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Würzburg

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-P. Steinrück

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Faschinger

1. Prüfer: Prof. Dr. H.-P. Steinrück

2. Prüfer: Priv.-Doz. Dr. G. Reents

Tag der mündlichen Prüfung: 1.12.1999

Doktorurkunde ausgehändigt am: ...

Berichte aus der Physik

Helmut Dröge

**Photoemissions- und Elektronenenergieverlust-
Spektroskopie an II-VI-Halbleitern**

Shaker Verlag
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Dröge, Helmut:

Photoemissions- und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie
an II-VI-Halbleitern/Helmut Dröge.

- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 2000

(Berichte aus der Physik)

Zugl.: Würzburg, Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-6875-3

Copyright Shaker Verlag 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-6875-3

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelles	5
2.1	Meßkammern	5
2.1.1	Analysesystem WESP	5
2.1.2	Analysesystem WUPSSY	6
2.2	Probentransfersystem	7
2.2.1	Probenhalter	7
2.2.2	Schleusenkammern	13
2.2.3	Transportable Transferkammern	13
3	Energieniveaus im Halbleiter	15
3.1	Referenzniveaus	15
3.2	Valenzbandoffset	17
4	ARUPS an ZnSe und CdTe	22
4.1	Theoretische Grundlagen	24
4.2	Symmetrierauswahlregeln	28
4.3	Die Photoemissionsmodi	28
4.4	Volumenbandstruktur von ZnSe	30
4.4.1	Experimentelles	32
4.4.2	Auswertung mit freien Elektronenparabeln	34
4.4.3	Auswertung mit berechneten Endzuständen	38
4.4.4	Literaturvergleich	43
4.5	Oberflächenbandstruktur von ZnSe(100) und CdTe(100)	44
4.5.1	Meßbarkeit der Oberflächenbandstruktur von Substraten bzw. dicken Epischichten?	44

4.5.2	Kriterien für Oberflächenzustände	44
4.5.3	Identifizierung von Oberflächenzuständen	45
4.5.4	Oberflächenbandstruktur von ZnSe(100)	46
4.5.5	Oberflächenbandstruktur von CdTe(100)	56
5	EELS an CdTe, ZnSe, BeTe und BeSe	59
5.1	EELS in Reflexion und Transmission	61
5.2	REELS-Messungen an CdTe(100)-Oberflächen	68
5.2.1	Einleitung	68
5.2.2	Experimentelles	69
5.2.3	Probenpräparation	70
5.2.4	Ergebnisse und Diskussion	71
5.3	EELS an CdTe-Filmen	77
5.3.1	Einleitung	77
5.3.2	Das Experiment	77
5.3.3	EELS-Ergebnisse und deren Diskussion	79
5.3.4	Vergleich mit REELS	89
5.3.5	Kramers-Kronig-Analyse	91
5.3.6	Zusammenfassende Diskussion der EELS-Ergebnisse	94
5.4	REELS an Beryllium-Chalkogeniden und an ZnSe	100
5.4.1	Experimentelles	101
5.4.2	Spezialfall von REELS: LEED	105
5.4.3	Bandstrukturen	109
5.4.4	REELS an BeTe und BeSe	110
5.4.5	REELS an ZnSe	115
5.4.6	Bandlücken von BeTe, BeSe, ZnSe und CdTe in REELS?	117
6	Zusammenfassung	121
	Literaturverzeichnis	124

1 Einleitung

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind CdTe, ZnSe, BeTe und BeSe. Sie gehören alle der Materialklasse der II-VI-Halbleiter an und finden besonderes Interesse in der technischen Anwendung, da sie zum Bau von optoelektronischen Bauelementen dienen können, wie z. B. LEDs (*light emitting diodes*) oder LDs (*laser diodes*). Mit ZnSe ist es 1991 einer Gruppe der Fa. 3M [1, 2] erstmals gelungen, blau-grünes Licht emittierende LDs zu bauen. Auch CdTe zeigt viele interessante Eigenschaften: Seine Bandlücke liegt energetisch in der Mitte des solaren Spektrums, es hat einen elektro-optischen Koeffizient, der um einen Faktor vier über demjenigen von GaAs liegt [3] und sein hohes atomares Gewicht ist günstig für die Detektion von Röntgenstrahlung [4]. Bei den Beryllium-Chalkogeniden BeTe und BeSe handelt es sich schließlich um neue Materialien, die helfen sollen, die technischen Probleme der ZnSe-basierten LDs zu überwinden: Geringe Lebensdauern der Laser im CW- (*continuous wave*) Betrieb von ca. 100 h und große Probleme bei der elektrischen Kontaktierung der Bauelemente [5]. Theoretische Berechnungen [7] sagen voraus, daß Be-Chalkogenide einen viel höheren Grad an konvalenter Bindung haben als die restlichen II-VI-Halbleiter mit großer Bandlücke und einer Bindung mit ionischem Charakter. Dies sollte zu einer beträchtlichen Steifheit des Kristallgitters führen, die die Ausbildung von Defekten während des Laserbetriebs verhindert [5].

Die Auswahl der genannten Materialien liegt nicht zuletzt darin begründet, daß diese in sehr guter Qualität am Lehrstuhl für Experimentelle Physik III der Universität Würzburg hergestellt werden können. Dort gibt es eine Molekularstrahlepitaxie-Anlage (MBE), die mit dedizierten Wachstumskammern für GaAs, für ZnSe und die Beryllium-Chalkogenide und für die Cd-Verbindungen versehen ist.

Alle genannten Materialien kristallisieren in der Zinkblende-Struktur, die Abb. 1.1 im Realraum zeigt, ein fcc-Gitter mit zweiatomiger Basis. In Abb. 1.2 ist die

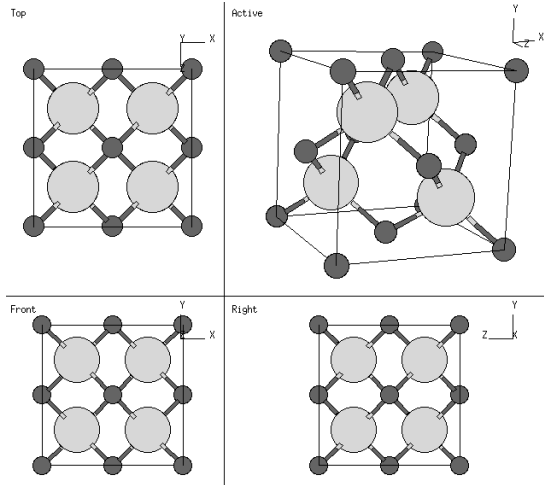


Abb. 1.1: Zinkblende-Struktur im Realraum: Die Kantenlänge des Würfels entspricht der Gitterkonstanten a .

erste Brillouin-Zone der Zinkblende-Struktur zu erkennen. Für die (100)-Oberflächen bedeutet dies quadratische Einheitszellen.

Die genannten technologisch interessanten Eigenschaften der II-VI-Halbleiter haben große Anstrengungen in der anwendungsorientierten Forschung verursacht. Der Umfang der Untersuchung der physikalischen Grundlagen dieser Materialien ist nicht in seiner Größe vergleichbar mit demjenigen der Bauelemente-Entwicklung, doch benötigt gerade diese wichtige grundlegende Festkörpereigenschaften, wie z. B. die elektronische Bandstruktur oder das elektronische Verhalten an der Ober- bzw. Grenzfläche der Materialien. Ebenso interessant ist, wie diese Materialien theoretisch modelliert werden können und wie sich diese Modelle dann durch Messungen verifizieren lassen.

Diese grundlegenden Fragestellungen setzen zunächst voraus, daß die Materialien in einwandfreiem Zustand von ihrem Herstellungsort in die Analyse-einrichtungen verbracht werden können. An der Analyse waren unterschiedliche Gruppen der verschiedenen Lehrstühle der Physik der Universität Würzburg beteiligt, die am Sonderforschungsbereich (SFB) 410 der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) teilnehmen. Kap. 2 beschreibt den Aufbau eines geeigneten

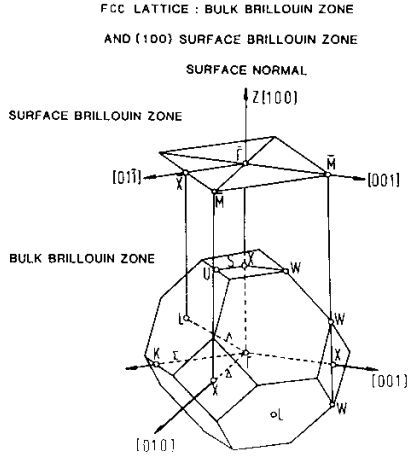


Abb. 1.2: Erste Brillouinzone der Zinkblende-Struktur im reziproken Raum. Dargestellt sind die Volumen-Brillouinzone (unten) und die (100)-Oberflächen-Brillouinzone (oben).

Probentransfersystems. Erste Messungen in Kap. 3 sollten zunächst das Verhalten der energetischen Referenzniveaus im Halbleiter (Valenzbandmaximum, Leitungsbandminimum) in Heterostrukturen klären. Dabei sind Heterostrukturen Halbleitermaterialien, die aus mehreren Schichten unterschiedlicher Verbindungen bestehen. Die elektronischen Bandstrukturen der angesprochenen II-VI-Halbleiter werden in Kap. 4 sowohl für das Volumen als auch die Oberfläche untersucht und im Falle der Volumenbandstruktur auch mit berechneten Bandstrukturen verglichen. Ebenso spielt der Vergleich mit der Theorie eine wichtige Rolle in der Diskussion der Ergebnisse der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie an den II-VI-Materialien in Kap. 5: Im Falle von CdTe werden dort erstmals Messungen in Transmission vorgestellt, für die schon vorher Ergebnisse der Theorie für die Verlustfunktion vorlagen. Dabei ist interessant, daß die theoretischen Ergebnisse ohne Kenntnis von experimentellen Ergebnissen vollständig *ab initio* berechnet worden waren. Außerdem wurden CdTe, ZnSe, BeTe und BeSe mit Elektronenenergieverlust-Spektroskopie in Reflexionsgeometrie untersucht, die mit Informationen über kollektive elektronische Anregungen an der Oberfläche die Ergebnisse der Photoemission ergänzt. Mit dieser Methode konnten die

(in-) direkten Bandlücken der erwähnten Materialien untersucht werden.

Sehr gewinnbringend für diese Arbeit war die Zusammenarbeit nicht nur mit den unterschiedlichen Gruppen der am SFB 410 beteiligten Lehrstühle des Physikalischen Instituts der Universität Würzburg, sondern auch die enge Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl E20 an der Technischen Universität München von Prof. Menzel. Diese Kooperation ermöglichte gemeinsame Messungen am Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung in Berlin (BESSY), die erst die Photoemissionsmessungen zur Ermittlung der Volumenbandstruktur und eine neue Auswertemethode von Ergebnissen zur Ermittlung der Oberflächenbandstruktur ermöglichte. Eine weitere wichtige Zusammenarbeit mit dem Institut für Festkörperphysik und Werkstofforschung in Dresden von Prof. Fink entwickelte sich während dieser Arbeit, nachdem erste Ergebnisse der Elektronenenergieverlustspektroskopie in Reflexion an CdTe vorlagen. Diese Kooperation ermöglichte Messungen in Transmission an dem speziell für solche Messungen entwickelten Spektrometer von Prof. Fink.

Als Früchte dieser vielfältigen Aktivitäten ergaben sich viele Posterpräsentationen zu allen untersuchten Themen auf teilweise internationalen Veranstaltungen, ein veröffentlichter Konferenzbeitrag zu den REELS-Ergebnissen, eine Veröffentlichung in Physical Review B der EELS-Ergebnisse und eine Gebrauchsmusteranmeldung am Deutschen Patentamt zum Probentransfer. Momentan ist eine weitere Veröffentlichung der Volumenbandstruktur-Ergebnisse von ZnSe in Vorbereitung.

2 Experimentelles

2.1 Meßkammern

2.1.1 Analysesystem WESP

Das Analysesystem WESP (**w**inkelauflösendes **E**lektronen**s**pektrometer) ist ein Zweikammer-UHV-System, bestehend aus einer Präparations- und einer Analysatorkammer, die bereits in [8] beschrieben wurden, weshalb auf deren Details hier nur kurz eingegangen wird. Beide Kammern lassen sich durch ein Plattenventil voneinander trennen. So ist es möglich, sie unabhängig von einander zu belüften, um z. B. Wartungsarbeiten durchzuführen. In der Präparationskammer befinden sich die in der Oberflächenphysik üblichen Charakterisierungs- und Probenpräparationseinrichtungen wie eine Dreigitter-LEED-Optik, ein Quadrupolmassenspektrometer, eine Ionenkanone mit Gasanschluß an eine Argon-Druckdose und ein Sichtfenster.

Wesentlicher Bestandteil der Analysatorkammer ist der in [9, 10] beschriebene Winkel-Vielkanal-Elektronenenergieanalysator. Mit ihm ist es möglich, simultan alle Elektronen zu detektieren, die in einem Polarwinkelsektor von -10° bis $+90^\circ$ von der Probe emittiert oder reflektiert werden. Sein Auflösungsvermögen beträgt $\frac{E_{\text{Probe}}}{\Delta E} \approx 150$. Die polare Winkelauflösung beträgt $\pm 1^\circ$; der azimutale Akzeptanzwinkel ist ca. $\pm 1,5^\circ$. Die Geometrie des Elektronenanalysators zeigt Abb. 2.1. Außerdem befindet sich an der Analysatorkammer eine kommerzielle Helium-Gasentladungs-Lampe, die die Probe mit UV-Licht der beiden He-Hauptlinien (21,2 eV und 40,8 eV), unter Lichteinfall entlang der Probennormalen beleuchtet. Zusätzlich gibt es zwei Elektronenkanonen, deren Strahlen jeweils unter einem Polarwinkel von -70° relativ zur Oberflächennormalen einfallen. Die Kanonen sind azimuthal so angebracht, daß eine in der Detektionsebene des Analysators einschließt, die andere senkrecht dazu. Die Primärenergien können zwischen

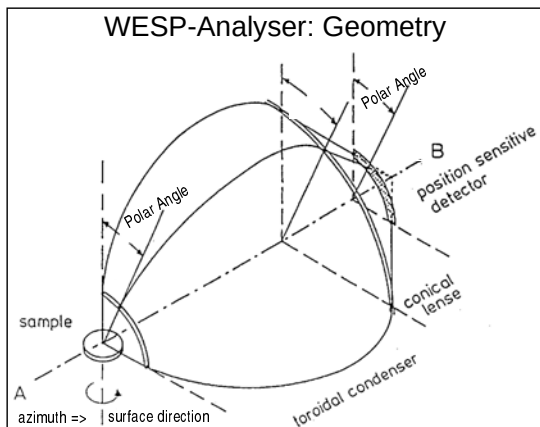


Abb. 2.1: Geometrie des verwendeten Vielkanal-Elektronenanalysators mit einem polaren Akzeptanzwinkel von -10° bis $+90^\circ$, einer polaren Winkelauflösung von $\pm 1^\circ$ und einem azimutalen Akzeptanzwinkel von $\pm 1,5^\circ$. Sein Auflösungsvermögen beträgt ca. 150.

20 eV und 5000 eV variiert werden; dies erlaubt unterschiedliche Meßmethoden wie elektroneninduzierte AUGER-Spektroskopie und REELS.

Der in [8] verwendete Probenmanipulator wurde durch einen neuen ersetzt, der wegen der Einführung eines Probentransfersystems nötig wurde und weiter unten beschrieben wird.

2.1.2 Analysesystem WUPSSY

Das Analysesystem WUPSSY (**w**inkelauflösendes **UP**-Spektrometer für **Syn**-chrotronstrahlung) wurde, wie das System WESP, bereits in vielen Arbeiten erfolgreich genutzt [11–14]. Es ist dort auch schon hinreichend gut beschrieben. Änderungen, die durch diese Arbeit nötig wurden, beschränken sich auf das Vakuumsystem. So wurde der neue Probenmanipulator des Systems WESP so konstruiert, daß er auch bei Synchrotronmeßzeiten im System WUPSSY genutzt werden kann, womit wieder die Möglichkeit des Probentransfers zur Verfügung stand. Um diesen zu ermöglichen wurde an einen geeigneten DN35CF-Flansch des WUPSSY-Systems ein kleines Schleusenkammersystem angebracht, das den Probenmanipulator mit einer transportablen UHV-Kammer verbindet, in der gleich-

zeitig bis zu sechs Halbleiterproben zu den Synchrotronmeßzeiten transportiert werden konnten.

Ansonsten handelt es sich bei dem System WUPSSY, wie beim System WESP, um ein Zweikammersystem mit Präparations- und Analyseeinrichtungen, wie oben beschrieben. Wichtigster Unterschied sind die unterschiedlichen UV-Lichtquellen: Bei dem System WESP ist dies eine Helium-Lampe mit (im wesentlichen) den zwei Hauptlinien der He-Gasentladung (He I und II). Beim System WUPSSY kann als UV-Quelle ein Strahlrohr am Berliner Synchrotron BESSY I mit dem toroidalen Gittermonochromator TGM 1 verwendet werden, dessen Energie stufenlos im Bereich zwischen ca. 20 und 120 eV eingestellt werden kann. Der Elektronenanalysator ist im wesentlichen baugleich zu dem im System WESP eingesetzten.

2.2 Probentransfersystem

Der Aufbau eines UHV-kompatiblen Probentransfersystems war wesentlicher experimenteller Bestandteil dieser Arbeit. Das Ziel war, ein Transfersystem zu realisieren, das den Transfer von mittels MBE¹ gewachsenen Proben im UHV in die Meßkammern ermöglicht und dadurch eine unbeeinträchtigte Probenqualität gewährleistet. Zusätzlich sollte ein Probenhalter entwickelt werden, der zu den Analysesystemen der anderen am SFB 410 beteiligten Gruppen kompatibel sein sollte, um Proben auch untereinander austauschen zu können und somit die Verwendung komplementärer Analysemethoden zu ermöglichen. Diese Zielsetzungen konnten in zufriedenstellender Weise erfüllt werden. Abb. 2.2 faßt die beteiligten Gruppen und das Transferkonzept zusammen.

2.2.1 Probenhalter

Kernstück des SFB-Probentransfers ist der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Probenhalter² (Abb. 2.3). Dabei handelt es sich um ein 7 mm dickes, massives Molybdän-Werkstück mit kreisrunder Form und einem Durchmesser von 15 mm. Es vereinigt verschiedene Übergabe- und Haltemöglichkeiten, die jeweils kompatibel zu den im SFB verwendeten Wachstums- und Analysesystemen sind. Seine

¹Molecular Beam Epitaxy

²Für diesen hat sich im Labor-Sprachgebrauch der Begriff *Inlay* durchgesetzt.

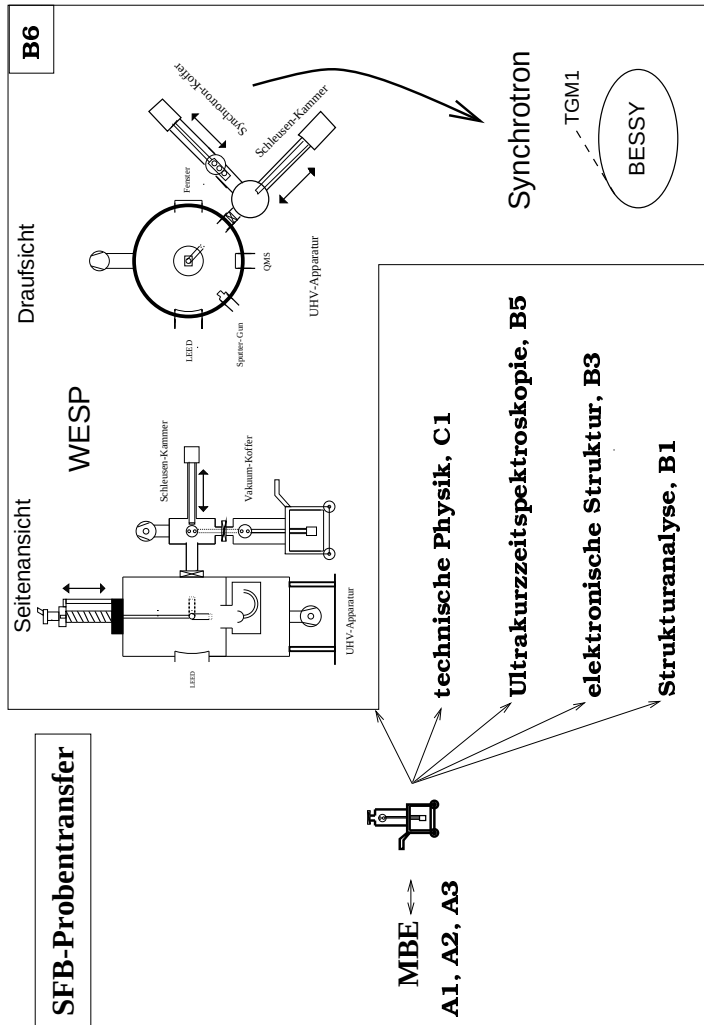


Abb. 2.2: Probentransfersystem der am SFB 410 beteiligten Gruppen und dessen Umsetzung im Teilprojekt B6: Gemeinsame Nutzung von UHV-transferierten Proben im Laborsystem WESP und Synchrotron-System WUPSSY.

Dimensionen sind begrenzt durch den in dieser Arbeit verwendeten Elektronen-energieanalysator. Der Probenhalter ist beim Deutschen Patentamt in München als Gebrauchsmuster angemeldet [15]. Die Forderung nach Einfachheit ist der Schlüssel des hier vorgestellten Probenhalters. Der Kernpunkt der Lösung ist die geometrische Form des Probenhalters, der als Transportvehikel für die eigentlichen Proben dient. Er ist in Abb. 2.3 in der Dimensionierung des im SFB 410 verwendeten Typs dargestellt. Auf seine plane Fläche (1) werden die Proben aufgeklebt. Durch die spezielle Form des Probenhalters werden Halterungsprinzipien mit drei unterschiedlichen Freiheitsgraden ausgenutzt:

transversal linear: Senkrecht zur Probenhalteroberfläche (1) kann ein sog. „Federgabelkopf“ über die entsprechenden Nuten (2) einrasten. Die Blattfedern des Federgabelkopfes sind so dimensioniert, daß sie sowohl von der Oberseite (1) als auch von der Unterseite (6) des Probenhalters her in die Nuten (2) des Probenhalters einrasten können.

lateral linear: Parallel zur Probenhalteroberfläche (1) gibt es auf Höhe der Nuten (2) je zwei parallele Rinnen (3), die zueinander einen rechten Winkel bilden, in die parallele Stangen mit passendem Durchmesser (2 mm) im Abstand der parallelen Rinnen (3) (12 mm) eingeschoben werden können. Auf der Unterseite (6) des Probenhalters existiert ein weiteres Paar von parallelen Rinnen (4), in die Stangen mit passendem Durchmesser im Abstand 10 mm der parallelen Rinnen (4) eingeschoben werden können.

Rotation: Der dritte der oben erwähnten Freiheitsgrade ist eine Drehung um die Figurenachse des Probenhalters: Auf der Unterseite (6) des Probenhalters befindet sich im rechten Winkel zu den oben genannten Rinnen (4) jeweils eine Fläche (5), deren Krümmungsradius kontinuierlich anwächst. Dadurch ist es möglich, den Probenhalter wie eine Schraube durch eine 90°-Drehung in einen Aufnehmer einzudrehen, wie es in Abb. 2.4 beispielhaft dargestellt ist. Bei idealer Fertigung ist die Berührungsfläche zwischen Probenhalter-Aufnahme und Probenhalter selbst punktförmig. Dies verhindert ein Verklemmen des Halters auch dann, wenn mit Fertigungstoleranzen der Feinmechanik gearbeitet wird, so lange die Berührungsfläche nicht zu groß wird.

Der Probenhalter kann in einen parallel mitentwickelten Manipulatorkopf [16] eingeschraubt werden. Dieser Manipulatorkopf wurde inzwischen derart modifi-

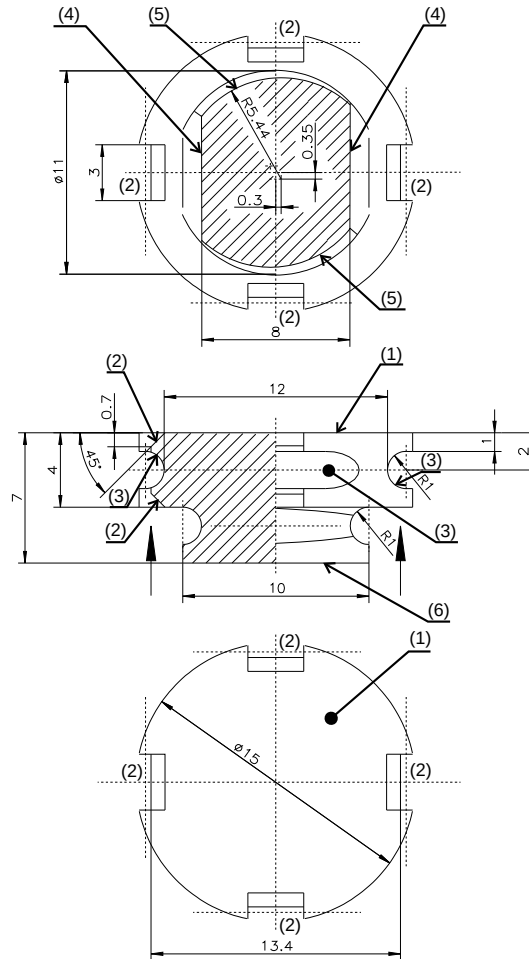


Abb. 2.3: SFB-Probenhalter

ziert, daß eine Strahlungsheizung des Probenhalters von Hinten her möglich ist, was ein Heizen der Proben bis auf ca. 700 K erlaubt [17].

Im folgenden soll kurz der typische Weg einer Probe von der MBE-Anlage des Lehrstuhls für Experimentelle Physik III der Universität Würzburg in das Analysesystem beschrieben werden: GaAs-Substrate mit (100)-orientierter Oberfläche werden mit Flüssigmetall-Klebern auf den Probenhaltern befestigt. Als Metall-Kleber wurden Gallium, Indium und eine Legierung aus Indium und Zink eingesetzt. Die Probenhalter werden nach dem Klebprozeß auf die in der MBE-Anlage verwendeten Zwei-Zoll-Halter aufgeschraubt; diese „Huckepack-Lösung“ ist notwendig, da alle Einrichtungen der MBE-Anlage auf Zwei-Zoll-Halter ausgelegt sind.

Ein Zwei-Zoll-Halter kann derzeit mit maximal zwei Probenhaltern bestückt werden. Die Huckepack-Lösung wird in das MBE-System eingeschleust und auf die Substrate werden beispielsweise CdTe-, ZnSe-, BeTe- oder BeSe-Schichten aufgewachsen. Die so erzeugten Proben werden, immer noch auf der Huckepack-Lösung, über ein spezielles Transferschleusen-Modul unter Vakuum in ein bewegliches UHV-System³ eingeschleust. Dieses wird dann an die jeweilige Analyseapparatur, z. B. dem WESP-System, angeflanscht; im Falle der WESP-Schleuse werden die Probenhalter von den Zwei-Zoll-Haltern mittels eines im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Federgabelkopfes [15] getrennt.

Der Federgabelkopf benötigt nur die beiden Freiheitsgrade der Rotation und der transversalen Verschiebbarkeit, um die Probenhalter aufnehmen/abgeben und entriegeln/verriegeln zu können. Zu diesem Zweck genügt es, ihn an der Spitze einer, kommerziell erhältlichen, Magnet-Transfer-Stange zu befestigen. Das Trennen eines Probenhalters von einem Zwei-Zoll-Halter der MBE-Anlage ist in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Die auf dem Federgabelkopf befindlichen Probenhalter können dann auf den Manipulatorkopf in der Analysekammer aufgeschraubt werden. Dieser kann dazu aus der vertikalen Meßposition um 90° in die Horizontale gedreht werden (Abb. 2.5). Es bestehen noch Befestigungsmöglichkeiten für Manipulatoren anderer Meßkammern der am SFB 410 beteiligten Gruppen. So kann der Probenhalter beispielsweise auf zwei parallele Molybdänstäbe mit 2 mm Durchmesser, die einen Mittelpunktsabstand von 10 mm voneinander haben, aufgeschoben werden. Das Fehlen jeglicher Schmierung unter UHV-Bedingungen verursacht eine hinreichend gute Klemmung der Probenhalter; bisher

³sog. *SFB-Koffer*

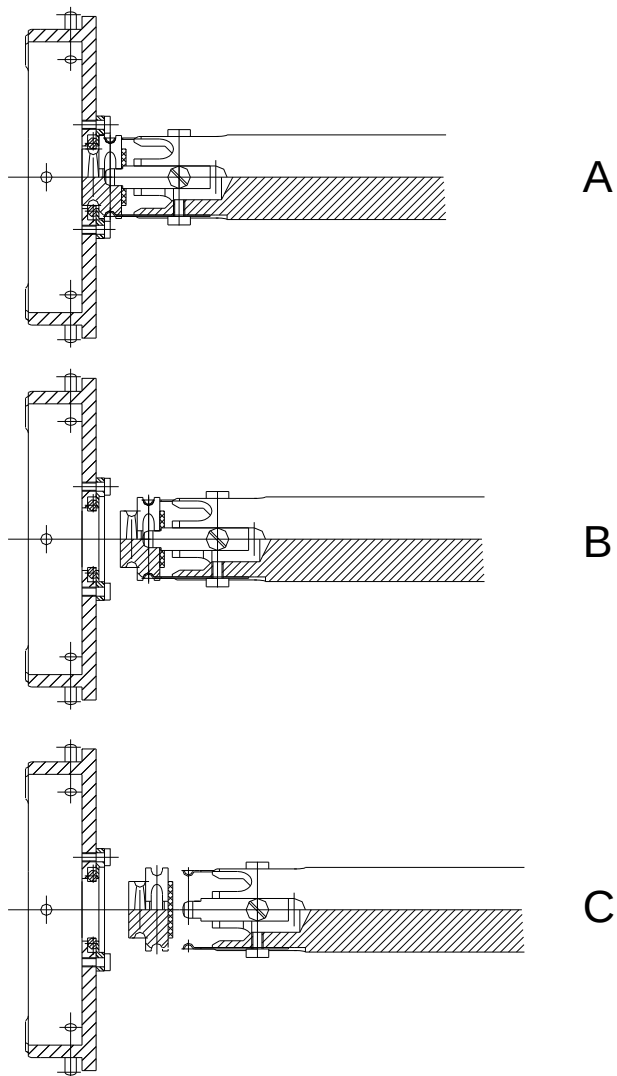


Abb. 2.4: Trennung des Probenhalters von einem Zwei-Zoll-Halter der Würzburger MBE-Anlage.

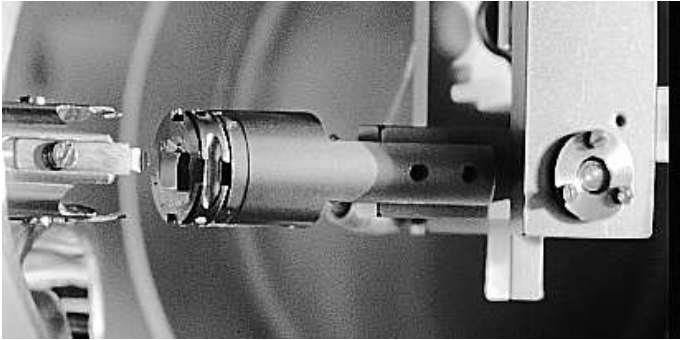


Abb. 2.5: Übergabe des Probenhalters auf Meßmanipulatorkopf

wurde kein Probenhalter unbeabsichtigt von Manipulatoren getrennt.

2.2.2 Schleusenkammern

Wesentliches Bindeglied zwischen MBE und Meßkammern einerseits und transportablen UHV-Kammern andererseits sind die neu konzipierten und realisierten Schleusenkammern an den Systemen WESP und WUPSSY. Die Anforderungen an die Schleusenkammern bestanden darin, mit kostengünstigen Standard-UHV-Komponenten die geometrischen Randbedingungen der unterschiedlichen Meßkammern zu erfüllen und gute Vakuumbedingungen zu ermöglichen. Proben, die typischerweise von 24 h bis zu einigen Tagen in den Transfermodulen bei Drucken im 10^{-10} mbar-Bereich gelagert wurden, mußten während Transfervorgängen nur für einige Sekunden Druckstößen von maximal 10^{-7} mbar ausgesetzt werden.

2.2.3 Transportable Transferkammern

Zum jetzigen Zeitpunkt existieren zwei transportable UHV-Systeme, die beide im wesentlichen aus folgenden Komponenten bestehen: Eine batteriebetriebene Ionengetterpumpe, eine Magnetdrehschiebedurchführung und eine Vorrichtung zur Probenhalterbefestigung. Die Probenhalterbefestigung unterscheidet sich in den beiden transportablen UHV-Systemen darin, daß in dem ersten System, dem sog. „SFB-Koffer“, eine Befestigung für einen Zwei-Zoll-Halter der MBE-Anlage vor-

handen ist. In dem zweiten beweglichen UHV-Transfersystem⁴ befindet sich eine Halterung, die maximal sechs Probenhalter aufnehmen kann. Dieses wird zum Speichern der Proben während Labormessungen, aber vor allem zum Transport der Proben zu Synchrotronmeßzeiten nach Berlin verwendet.

⁴sog. *Synchrotron-Koffer*

3 Energieniveaus im Halbleiter

Hier soll kurz auf die Energieniveaus im Halbleiter und dem Analysesystem eingegangen werden, um die Begriffe, die für die Interpretation der Photoemissionsspektren wichtig sind, zu definieren.

3.1 Referenzniveaus

Analysator und die zu untersuchende Probe stehen in elektrisch leitender Verbindung und im thermischen Gleichgewicht. Damit ist das Fermi-niveau gemeinsames Referenzniveau von Probe und Analysator.

Bei Metallen sind die elektronischen Zustände bis zum Fermi-niveau besetzt. Im Gegensatz dazu sind im Halbleiter die Zustände nur bis zum sog. *Valenzbandmaximum (VBM)* besetzt, das durch die Energielücke (*Gap*) vom *Leitungsbandminimum (conduction band minimum, CBM)* getrennt ist. Darum wird in der Halbleiterphysik häufig das VBM als Referenzniveau benutzt und nicht, wie in der Metallphysik üblich, das Fermi-niveau. Die energetischen Lagen von VBM und Fermi-niveau sind in Abb. 3.1 eingezeichnet: Darin sind hypothetische Photoemissionsspektren eines Metalls und eines Halbleiters eingezeichnet.

Elektronen, die von der untersuchten Probe stammen, können nur zum Detektor gelangen, wenn diese die Austrittsarbeit Φ_A des Analysators überwinden. Φ_A beträgt für unseren Analysator ca. 4,8 eV und kann durch Photoemissionsmessungen an einem Metall, vorzugsweise mit möglichst konstanter Zustandsdichte am Fermi-niveau (wie bei polykristallinem Gold), bestimmt werden. Die kinetische Energie der Elektronen am Ort des Detektors (E_{kin}) bezüglich des Vakuumniveaus des Analysators wird mit der Bindungsenergie E_B^F relativ zum Fermi-niveau über die Einstein-Relation

$$E_B^F = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi_A \quad (3.1)$$

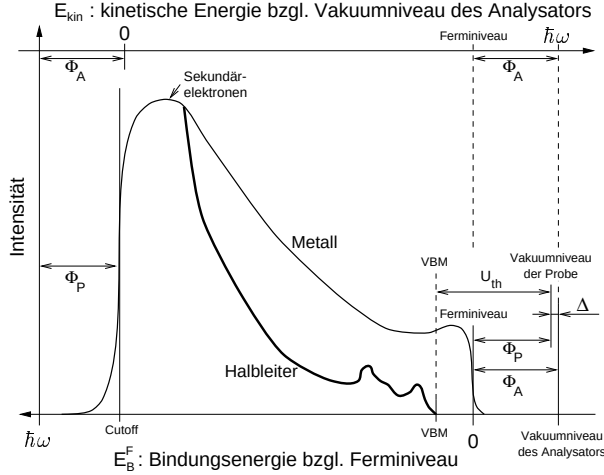


Abb. 3.1: Simulierte Photoemissionsspektren für ein Metall (dünne Linie) und einen Halbleiter (dicke Linie), die beide die gleiche Austrittsarbeit Φ_P haben sollen. Um Φ_P experimentell zu bestimmen, ist es zweckmäßig, die Bindungsenergie auf das Fermi-niveau zu beziehen (E_B^F), wie es in der Metallphysik generell üblich ist. In der Halbleiterphysik wird oft die Bindungsenergie E_B^{VBM} relativ zum VBM angegeben. Mit Hilfe der Photoemissionsschwelle des Halbleiters U_{th} lassen sich die Bindungsenergien in Beziehung setzen: $E_B^{VBM} = E_B^F - (U_{th} - \Phi_P)$.

in Beziehung gesetzt. Die Bindungsenergie relativ zum VBM ergibt sich bei Berücksichtigung der Photoemissionsschwelle U_{th} und des Kontaktpotentials $\Delta = \Phi_P - \Phi_A$ (siehe Abb. 3.1) zu

$$E_B^{VBM} = \hbar\omega - E_{kin} - U_{th} - \Delta \quad (3.2)$$

Der Wert für die Austrittsarbeit Φ_A lässt sich am Einsatzpunkt des Spektrums mit geringer Bindungsenergie¹ ablesen, also am Ort der Fermikante, wenn die Bindungsenergie auf das Vakuumniveau des Analysators E_{Vac}^A bezogen wird.

Die Photoelektronen der Halbleiterprobe müssen zunächst die Austrittsarbeit

¹Die Bindungsenergie ist nach Gl. 3.1 **positiv** definiert, Die Lage des Nullpunkts der Bindungsenergie hängt davon ab, ob auf das Fermi-niveau oder das VBM Bezug genommen wird. In jedem Fall wird nach Konvention die Achse der Bindungsenergie von rechts nach links aufgetragen.

Φ_P überwinden. Diese Austrittsarbeit ist bei der Halbleiterprobe definiert als Abstand von Fermi-niveau zum Vakuumniveau *der Probe* E_{Vak}^P . In der Messung können aber außerdem nur Photoelektronen aus der Probe detektiert werden, deren *Endzustandsenergie* E_f oberhalb des *Vakuumniveaus des Analysators* E_{Vak}^A liegt. Dies hat die direkte Folge, daß Φ_P am Cutoff (siehe Abb. 3.1) nur bestimmt werden kann, wenn $\Phi_P > \Phi_A$ gilt. Ist diese Relation nicht erfüllt, kann Φ_P trotzdem bestimmt werden, wenn die Photoelektronen der Probe vor Eintritt in den Analysator durch eine Vorspannung, deren Wert mindestens dem Kontaktpotential Δ entspricht, nachbeschleunigt werden.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß das Energieniveau E_i die Anfangsenergie eines gebundenen Elektrons beschreibt, das nach dem Photoionisationsprozeß als Photoelektron detektiert wird. Die Photoemissionsschwelle U_{th} ist der energetische Abstand zwischen VBM und Vakuumniveau der Probe. Alle hier genannten Energien sind in einem Bänderschema in Abb. 3.2 graphisch zusammengefaßt, wobei zur einfacheren Darstellbarkeit auf Effekte der Bandverbiegung nicht eingegangen wird.

3.2 Valenzbandoffset

In einer im Anfangsstadium dieser Arbeit angesiedelten Diplomarbeit von D. Eich [16] wurde der Valenzbandoffset von ZnSe zu ZnTe untersucht. Diese Messungen fanden am Berliner Elektronenspeicherring Synchrotron (BESSY) statt, mit den Methoden der winkelintegrierten UPS bzw. XPS². Zunächst ist es wichtig zu verstehen, welchen Ursprung der sog. *Valenzbandoffset* hat. Das soll Abb. 3.3 veranschaulichen. Da die beiden Halbleiter ZnTe mit 2,40 eV und ZnSe mit 2,82 eV unterschiedliche Energielücken aufweisen, entstehen an den im idealen Fall abrupten Grenzflächen der beiden Materialien Banddiskontinuitäten sowohl des Leitungs- als auch des Valenzbandes. Die daraus resultierenden Effekte in der Grenzschicht beider Halbleiter sind Grundlage weitreichender theoretischer Diskussionen und experimenteller Untersuchungen [4, 18–34]. Eine ausführliche Diskussion dieser Effekte würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Interessante experimentelle Aspekte finden sich in [17] für Heterostrukturen, an denen die neuen Materialien der Beryllium-Chalkogenide beteiligt sind.

Hier soll es genügen, den Valenzbandoffset als Materialeigenschaft anzusehen,

²siehe Kap. 4 zur Erklärung dieser Spektroskopien

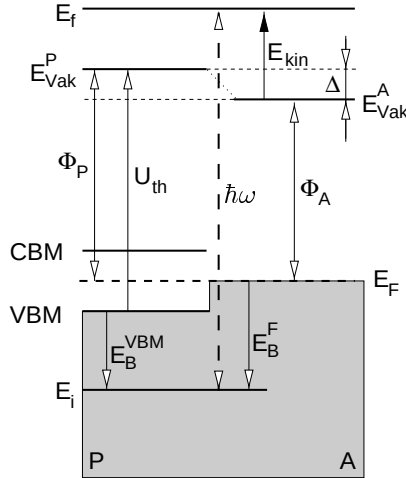


Abb. 3.2: Wichtige Energieniveaus bei der Diskussion von Photoemissionsspektren: Probe P und Elektronenanalysator A sind elektrisch leitend verbunden. Energieniveaus: Anfangszustandsenergie E_i , Endzustandsenergie E_f , Valenzbandmaximum VBM, Leitungsbandminimum CBM, Vakuumniveau der Probe E_{Vak}^P , Vakuumniveau des Analysators E_{Vak}^A und Fermi-niveau E_F . Symbolisierte Energiewerte: Austrittsarbeit der Probe Φ_P und des Analysators Φ_A , Photoemissionsschwelle U_{th} , kinetische Energie relativ zum Vakuumniveau des Analysators E_{kin} , Bindungsenergien relativ zum VBM E_B^{VBM} und relativ zum Fermi-niveau E_B^F und schließlich die Anregungsenergie $\hbar\omega$.

die nicht von der Dotierung abhängt und wichtige Informationen für den Bauelementebau liefert. Der Valenzbandoffset läßt sich experimentell mittels dreier unterschiedlichen Methoden bestimmen (siehe z. B. [35]): der *direkten Methode*, der *Bandverbiegungsmethode* und der *Rumpfniveau-Methode*. Die direkte Methode setzt voraus, daß das VBM sowohl von Substrat als auch von der Deckschicht der Heterostruktur im UP-Spektrum zu erkennen sind. Deren Abstand ist dann *direkt* der Valenzbandoffset. Ist diese Methode nicht anwendbar, wird die Bandverbiegungsmethode herangezogen, wobei diese zwei Proben erfordert — das reine Substratmaterial und zusätzlich ein Substratmaterial, das mit einer *dünnen* Schicht des zweiten Materials bedeckt ist. Dies läßt sich z. B. bewerkstelligen, indem die

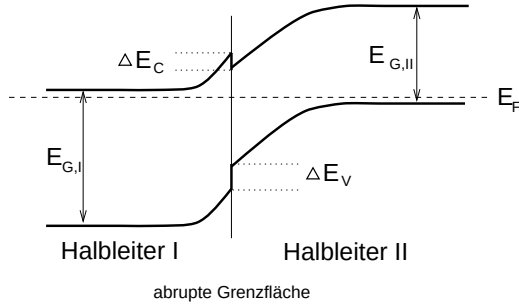


Abb. 3.3: *Energieniveaus an der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Halbleiter. Der Valenzbandoffset ist ΔE_V , der Leitungsbandoffset ΔE_C , das Fermi-niveau E_F und die Bandlücken sind mit $E_{G,I}$ und $E_{G,II}$ gekennzeichnet.*

dünne Schicht epitaktisch mittels MBE aufgewachsen wird (sog. *Heterostruktur*). Dünn bedeutet, daß es noch möglich sein muß, das Photoemissionssignal eines für das Substrat spezifischen Rumpfniveaus zu erkennen, was im wesentlichen durch die Ausdringtiefe³ der Photoelektronen limitiert ist. Der Valenzbandoffset berechnet sich dann aus der Differenz der Valenzbandkanten der EDCs (siehe Kap. 4) von reinem Substratmaterial und der Heterostruktur. Diese Differenz muß noch um den Wert der Bandverbiegung korrigiert werden, den man nach Kohleick [35] aus der Verschiebung des Rumpfniveaus von reinem Substratmaterial zur Heteroschicht hin erhält. Zur Bestimmung des Valenzbandmaximums mit der Rumpfniveau-Methode benötigt man drei unterschiedliche Proben: das Substratmaterial, die Heterostruktur und eine Referenzprobe. Letztere besteht aus dem Material der dünnen Schicht der Heterostruktur. Der Valenzbandoffset berechnet sich dann als Differenz der spezifischen Rumpfniveaus von Substrat und Referenzprobe, abzüglich des energetischen Unterschieds eben jener Rumpfniveaus in der Heterostruktur.

Die Ergebnisse sind in Abb. 3.4 zusammengefaßt. Diese zeigt zunächst drei Photoemissionsspektren (EDCs), und zwar für drei unterschiedliche Proben. Es handelt sich dabei um eine ZnTe-Schicht, die mit einer Dicke von ca. 150 nm auf ein GaAs(100)-Substrat aufgewachsen wurde. Man sieht deutlich das Te $4d_{5/2}$ -

³Die Ausdringtiefe ist in grober Näherung eine universelle Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen und ist in jedem Lehrbuch über Photoemission abgebildet (siehe z. B. in [36]).

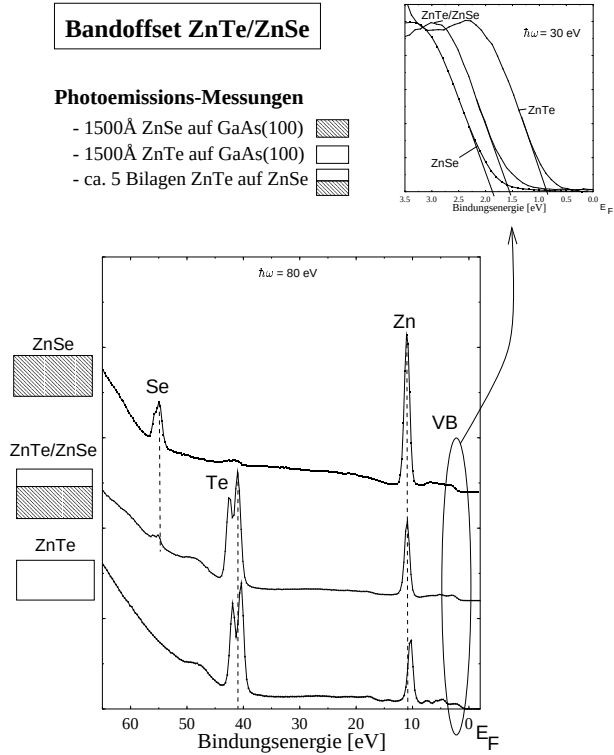


Abb. 3.4: Photoemissionsmessungen im polarwinkelintegrierenden Modus des Meßsystems zur Bestimmung des Valenzbandoffsets von ZnSe und ZnTe. In der großen Abbildung sind jeweils (von unten nach oben) die Spektren einer 1500 Å dicken ZnTe-Schicht, einer Heterostruktur mit 5 Bilagen ZnTe auf einer ZnSe-Schicht und einer 1500 Å dicken ZnSe-Schicht zu sehen, wobei diese Messungen bei einer Anregungsenergie am Synchrotron von $h\nu = 80$ eV durchgeführt wurden. In der kleinen Abbildung sind die zur Bestimmung des Valenzbandmaximums benötigten Messungen gezeigt, die bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 30$ eV erhalten wurden. Die Bindungsenergien sind jeweils relativ zum Fermi-niveau aufgetragen. Die spektroskopische Struktur im Spektrum von ZnSe, welche an der gleichen Bindungsenergie wie das Te-Rumpfniveau z. B. im Spektrum von ZnTe zu sehen ist, wird hier nicht näher diskutiert: Sie wird zurückgeführt auf Effekte beim MBE-Wachstum.

Rumpfniveau bei einer Bindungsenergie von 40,35 eV relativ zum Fermi-niveau. Das VBM wurde mittels linearer Extrapolation bestimmt und zeigt sich in der Vergrößerung bei einer Bindungsenergie von 0,85 eV relativ zur Fermienergie. Die mittlere EDC ist das Ergebnis für ein GaAs(100)-Substrat, das mit einer ca. 150 nm dicken Schicht ZnSe bewachsen wurde. Auf dieser Heterostruktur wurden ca. 5 Bilagen ZnTe deponiert. Hier läßt sich schwach das Se $3d_{5/2}$ -Niveau bei 55,05 eV erkennen. Das Te $4d_{5/2}$ -Niveau liegt bei der Heterostruktur bei 41,00 eV, das VBM bei 1,55 eV Bindungsenergie. Schließlich wurde auch noch eine reine ZnSe-Epischicht vermessen, deren Dicke wieder 150 nm betrug. Das Se $3d_{5/2}$ -Niveau liegt bei 54,81 eV und das VBM bei 1,88 eV Bindungsenergie.

Aus den Ergebnissen der in Abb. 3.4 gezeigten EDCs kann nun der Valenzbandoffset mit den unterschiedlichen Methoden bestimmt werden, wobei eine Bestimmung nach der direkten Methode nicht möglich ist, da sich die beiden Valenzbandkanten von ZnSe und ZnTe nicht direkt beobachten ließen.

Bandverbiegungsmethode

$$\begin{aligned}
 \Delta E_V &= E_{ZnTe/ZnSe}^{VBM} - E_{ZnSe}^{VBM} - V_{BB} \\
 &= E_{ZnTe/ZnSe}^{Se} - E_{ZnSe}^{Se} \\
 &= 53,50 \text{ eV} - 52,93 \text{ eV} \\
 &= \mathbf{0,57 \text{ eV}}
 \end{aligned}$$

Rumpfniveau-Methode (Te $4d_{5/2}$ und Se $3d_{5/2}$)

$$\begin{aligned}
 \Delta E_V &= E_{ZnTe}^{Te} - E_{ZnSe}^{Se} - \Delta E_{ZnTe/ZnSe}^{Te,Se} \\
 &= 39,50 \text{ eV} - 52,93 \text{ eV} - (-14,05 \text{ eV}) \\
 &= \mathbf{0,62 \text{ eV}}
 \end{aligned}$$

Die unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung des Valenzbandoffsets liefern innerhalb der Meßunsicherheit von $\pm 0,15$ eV das gleiche Ergebnis, das sich im arithmetischen Mittel zu $(0,6 \pm 0,1)$ eV ergibt. Dieser Wert stimmt innerhalb der Meßunsicherheiten mit den veröffentlichten Werten von Link et al. [37] und Horn [38] von $(0,50 \pm 0,05)$ eV überein.

4 ARUPS an ZnSe und CdTe

Die Methode der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie (*Angular Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*, *ARUPS*) liefert einen direkten Zugang zur besetzten elektronischen Bandstruktur $E_B(\vec{k})$ von Festkörpern. Die Kenntnis der Abhängigkeit der Bindungsenergie E_B der Elektronen vom Bloch-Wellenvektor $\vec{k}$ ist von fundamentaler Bedeutung zum Verständnis der Transporteigenschaften von Festkörpern oder auch zur Vorherbestimmung der Verhaltensweise von elektronischen Bauelementen. Deshalb soll die Technik der Photoemission in diesem Kapitel theoretisch beleuchtet werden und der Zusammenhang mit den experimentellen Parametern und deren Auswirkung auf die Auswertung der Photoemissionsspektren behandelt werden. Ausgehend von der einfachen Einteilchenbeschreibung der Prozesse, die häufig zur experimentellen Bestimmung der elektronischen Bandstruktur ausreicht, gelangt man über die Vielteilchentheorie der Photoemission zu einer Möglichkeit der Erklärung von Photoemissionsspektren von mehr korrelierten Elektronensystemen. An dieser Stelle sei auf die Vielzahl zusammenfassender Darstellungen in der Literatur bezüglich experimenteller und theoretischer Aspekte der Photoelektronenspektroskopie an Festkörpern und deren Oberflächen hingewiesen [39–47].

Zur Durchführung der Photoemissionsmessungen strahlt man monochromatisches Licht einer bestimmten Energie $\hbar\omega$ auf einen Festkörper ein. Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit den im Festkörper befindlichen Elektronen kann zur Anregung des Systems mit einer begleitenden Emission von Elektronen führen. Durch ihre Beobachtung, daß sich eine negativ geladene Metallplatte bei Beleuchtung mit ultra-violettem Licht einer Quecksilberdampflampe entlud, legten 1887 Hertz [48] und Hallwachs [49] den Grundstein für die moderne Photoelektronenspektroskopie (PES). Die quantenmechanische Deutung des Effekts gelang Einstein 1905 [50].

Nach der ausführlichen Betrachtung der energetischen Verhältnisse in Kap. 3 soll jetzt auf die Durchführung der winkelaufgelösten Messungen eingegangen werden, durch die schließlich der Bloch-Wellenvektor $\vec{k}$ ermittelt werden kann. Das Prinzip der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (*ARUPS*) ist, daß eine Probenoberfläche (x-y-Ebene) mit der z-Achse als Flächennormale mit Photonen der Energie $\hbar\omega$ und dem Vektorpotential $\vec{A}$ bestrahlt wird. Photoelektronen verlassen die Probe unter einem Polarwinkel ϑ und einem Azimutalwinkel φ und werden von einem Elektronenenergieanalysator detektiert, der die Intensität der in dieser Richtung emittierten Elektronen als Funktion der kinetischen Energie E_{kin} mißt. Ein winkelaufgelöstes Spektrum ist also im allgemeinen gegeben durch

$$I = I(E_{kin}, \hbar\omega, \vartheta, \varphi, \text{Polarisation}) \quad (4.1)$$

wobei I ein Elektronenstrom ist.

Die Bindungsenergien der durch UV-Photoemission ($\hbar\omega \leq 120$ eV) untersuchten elektronischen Übergänge liegen im Energiebereich zwischen etwa 0 eV und 100 eV. Darum (siehe Gl. 3.1) kann auch die kinetische Energie der an den Prozessen beteiligten Elektronen durch $0 \text{ eV} < E_{kin} < 100 \text{ eV}$ abgeschätzt werden. Der universellen empirischen Kurve, die die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge λ der Elektronen im Festkörper in Abhängigkeit von ihrer Energie zeigt (siehe z. B. [36]), kann entnommen werden, daß für den vorliegenden Energiebereich die Elektronen eine mittlere freie Weglänge von nur einigen Monolagen besitzen. Folglich tragen Photoemissionsspektren nur Informationen aus der Oberflächenschicht der untersuchten Proben. Hieraus resultiert eine hohe technische Anforderung an die genannten Experimente, da sie unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt werden müssen, um eine möglichst gute und definierte Oberflächenqualität der Proben über längere Meßzeiten zu garantieren und den Einfluß von Adsorbaten zu minimieren.

Der allgemeine Begriff der PES wird üblicherweise nach den Anregungsenergiebereichen unterteilt: Photoemissionsmessungen im ultravioletten Anregungsbereich (*UPS*, *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) dienen z. B. der Ermittlung der Valenzbandstruktur. Photoemissionsmessungen im Röntgenbereich (*XPS*, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) untersuchen höher gebundene Rumpfelektronen und sind auf intensive, monochromatische Röntgenstrahlungsquellen angewiesen — das können monochromatisierte Laborquellen sein, aber auch Synchrotronstrahlungsquellen, wie der Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrah-

lung (BESSY).

Bei den bisherigen Ausführungen standen experimentelle Gesichtspunkte im Vordergrund. Zur Bestimmung der experimentellen Bandstruktur müssen aber die Anregungsprozesse vollständig verstanden sein. Deshalb soll in den folgenden Abschnitten auf die Theorie der Photoemission detaillierter eingegangen werden. Auch hier werden sofort die Beziehungen zu den experimentellen Parametern geknüpft.

4.1 Theoretische Grundlagen

Moderne Photoemissionstheorien (Einstufenmodell) [42, 47, 51–54] beschreiben den Photoemissionsprozeß in der Form eines einzelnen Ereignisses, wobei unterschiedliche, die Oberfläche modellierende Potentiale, Temperatur oder auch relativistische Effekte berücksichtigt werden können. Im Gegensatz hierzu unterteilen die ersten erfolgreichen theoretischen Modelle im Rahmen eines anschaulichen Dreistufenmodells [55–57] im Einteilchenbild den gesamten Photoemissionsprozeß in die Schritte:

1. Anregung eines Elektrons von einem besetzten Anfangszustand $|\Phi_i\rangle$ in einen unbesetzten Endzustand $\langle\Phi_f|$ mit einer Wahrscheinlichkeit ϵ durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung gemäß Fermis Goldener Regel.
2. Transport des angeregten Elektrons an die Oberfläche mit der Wahrscheinlichkeit τ . Dieser Schritt beinhaltet Vielteilcheneffekte. Die Elektronen können auf ihrem Weg z. B. durch Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon-, Elektron-Loch- und Elektron-Plasmon-Wechselwirkung inelastisch gestreut werden. Diese Streuung ist in Abhängigkeit von der Elektronenenergie so stark, daß die Ausdringtiefe der Elektronen nur noch wenige Monolagen betragen kann.
3. Austritt des Elektrons durch die Oberfläche mit der Wahrscheinlichkeit δ . Dieser Prozeß umfaßt alle Einflüsse der Oberfläche auf die Emission durch Beugung bzw. im allgemeinen durch Brechung der Elektronen in das Vakuum. Die durch die Oberfläche bewirkte Symmetriebrechung des Volumenkristalls führt zu an der Oberfläche lokalisierten elektronischen Zuständen.

Die gesamte Photoemissionsintensität I ist schließlich proportional zum Produkt der Wahrscheinlichkeiten der Einzelprozesse:

$$I = \epsilon \tau \delta. \quad (4.2)$$

Adawi [58] domonstrierte, daß zeitumgekehrte LEED-Zustände als Endzustände der Photoemission zur theoretischen Beschreibung der auslaufenden Elektronenwelle benutzt werden sollten, und vereinheitlichte damit die drei Photoemissionsstufen. Mahan [59] konnte eine klare Verbindung zwischen dem fundamentalen Einstufenmodell in der Formulierung durch Fermis Goldene Regel und dem Dreistufenmodell herstellen. Das Einstufenmodell in der Formulierung einer abstrakten Vielteilchentheorie findet sich in [47, 53, 54]. Um Vielteilcheneffekte zu verstehen genügt aber bereits die Berücksichtigung von Fermis Goldener Regel, wie in [42, 51, 52] gezeigt.

Wesentlich in der quantenmechanischen Beschreibung der Photoemission ist der Hamilton-Operator Δ , der die Kopplung an ein elektromagnetisches Feld beschreibt:

$$\Delta = \frac{e}{mc} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) - e\Phi + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A} \cdot \vec{A} \quad (4.3)$$

$\vec{A}$ und Φ beschreiben das Vektor- bzw. skalare Potential des Strahlungsfeldes. $\vec{p}$ ist der Impulsoperator $-i\hbar\nabla$, weshalb gilt: $\vec{p} \cdot \vec{A} = -i\hbar \text{div} \vec{A}$. Der Term $\vec{A} \cdot \vec{A}$ wird bei der Betrachtung von Ein-Photon-Prozessen vernachlässigt. Unter der Annahme, daß das Vektorpotential $\vec{A}$ innerhalb des Kristalls durch die klassische Theorie der Dielektrika bestimmt wird, d. h. lokale Feldkorrekturen auf Grund von Inhomogenitäten des Elektronensystems vernachlässigt werden, verschwindet der $\text{div} \vec{A}$ -Term. Die Vernachlässigung dieses Terms ist jedoch insofern problematisch, da an der Oberfläche der Übergang der makroskopischen dielektrischen Konstante von seinem Materialwert auf den Vakuumwert stattfindet und damit $\text{div} \vec{A} = 0$ nicht erfüllt ist. Folglich kann dieser Wert an der Oberfläche eventuell einen größeren Beitrag zum Störoperator liefern. Bei Gebrauch der Coulomb-Eichung verschwindet das skalare Potential Φ . Zusätzlich ist für den UV-Bereich die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung im Vergleich zur atomaren Längenskala des Festkörpers sehr groß, weshalb gilt: $\vec{A} = \vec{A}_0 \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \approx \vec{A}_0$. Dies führt schließlich zu der gebräuchlichsten Form des Störoperators, der sog. *Dipolnäherung*:

$$\Delta = \frac{e}{mc} \vec{A}_0 \cdot \vec{p} \quad (4.4)$$

Der Ansatz durch Fermis Goldene Regel kann direkt das Dreistufenmodell der Photoemission in Beziehung mit der Vielteilchenformulierung setzen: Die Übergangswahrscheinlichkeit w pro Zeiteinheit zwischen zwei N-Elektronen-Zuständen des Hamiltonoperators H^N , die mit $|\Psi_0^N\rangle$ (Grundzustand) und $|\Psi_F^N\rangle$ bezeichnet seien, ist durch Fermis Goldene Regel gegeben, falls die Störung Δ gering ist:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_F^N | \Delta | \Psi_0^N \rangle \right|^2 \delta(E_F^N - E_0^N - \hbar\omega) \quad (4.5)$$

E_0^N und E_F^N sind die Energien der N-Elektronen-Zustände $|\Psi_0^N\rangle$ bzw. $|\Psi_F^N\rangle$. Die Deltafunktion sichert die Energieerhaltung bei einer Anregung mit der Energie $\hbar\omega$.

Genau genommen mißt man im Photoemissionsexperiment nicht die im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie¹ (*DFT*) berechneten Einteilchengrundzustandseigenschaften ϵ_i , die mit Austausch- und Wechselwirkungseffekten behaftet sind und erst recht nicht die mit effektiven Einteilchenpotential berechneten Bandstrukturen $E_B(\vec{k})$, sondern Anregungsspektren des Festkörpers. Dazu muß folglich geklärt werden, wie die gemessenen Bindungsenergien

$$\epsilon'_i = E_0^N - E_i^{N-1} \quad (4.6)$$

(ϵ'_i stimmt bei geeigneter Wahl des Energienullpunktes mit E_B^F bzw. E_B^{VBM} überein) mit den Einteilchenenergien ϵ_i in Zusammenhang stehen.

Üblicherweise repräsentiert der Satz der Wellenfunktionen $|\Phi_k\rangle$ die Gittersymmetrie des Kristalls, so daß der Index k durch den Kristallimpuls $\vec{k}$ ersetzt werden kann, der dann eine geeignete Quantenzahl darstellt. In diesem einfachen Ein-Elektronen-Bild vereinfacht sich der Photostrom zu der aus dem ersten Schritt des Dreistufenmodells resultierenden Form mit Berücksichtigung der Bandstruktur $\epsilon(\vec{k})$

$$\frac{\partial^2 J}{\partial \Omega \partial \epsilon_f} \propto \sum_i |\Delta_{fi}|^2 \delta(\epsilon_f(\vec{k}_f) - \epsilon_i(\vec{k}_i) - \hbar\omega) \quad (4.7)$$

Dieses Spektrum weist scharfe Übergänge für Photonenenergien $\hbar\omega = \epsilon_f(\vec{k}_f) - \epsilon_i(\vec{k}_i)$ auf. Außerdem muß bei dieser Anregung die Impulserhaltung $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{ph} + \vec{G}$ erfüllt sein, wobei $\vec{k}_{ph}$ der Impuls des am Übergang beteiligten Photons und $\vec{G}$ einen reziproken Gittervektor darstellen. Für Photonen im Vakuum-Ultraviolett-Bereich (*VUV*) ist der Photonenimpuls gegenüber der Ausdehnung

¹Grundlagen und Referenzen zur DFT finden sich in [17]

der Brillouin-Zone zu vernachlässigen ($k_{ph} \approx 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ für $\hbar\omega \leq 50 \text{ eV}$). Wird k_f im reduzierten Zonenschema dargestellt, in dem der Impulsbeitrag des reziproken Gittervektors keine Rolle mehr spielt, erfolgen senkrechte Übergänge:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i =: \vec{k} \quad (4.8)$$

Zur Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten im Einteilchenbild wird die komplexe Selbstenergie $\Sigma(\epsilon_i)$ des Lochzustands eingeführt. Falls $\text{Re}\Sigma(\epsilon_i)$ eine ausgeprägte Energieabhängigkeit besitzt, können im Spektrum zusätzlich zu den vom Einteilchenbild erwarteten Strukturen Satellitenmaxima auftreten. Bei Einführung eines komplexen optischen Potentials zur Berücksichtigung der endlichen Lebensdauer des Photoelektrons wird auch die zur Oberfläche senkrechte Komponente $k_{f\perp}$ von $\vec{k}_f$ komplex, was zu einer relaxierten $k_{\perp}$ -Auswahlregel führt. Die Übergänge werden dadurch verbreitert, die Intensität nimmt ab, und es gilt nur noch näherungsweise $k_{i\perp} \approx \text{Re}(k_{f\perp}) - G_{\perp}$ [54], wobei $G_{\perp}$ die Senkrechtkomponente eines reziproken Gittervektors darstellt. Bezüglich der Parallelkomponente bleibt die Auswahlregel $\vec{k}_{f\parallel} = \vec{k}_{i\parallel} + \vec{G}_{\parallel}$ gültig.

Die Endzustände innerhalb des Kristalls koppeln an LEED-Zustände an, die sich außerhalb des Kristalls mit zunehmender Entfernung vom Anregungsort asymptotisch einer freien Elektronenwelle der Form $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$ nähern, wobei der Vektor $\vec{K}$ in Richtung Detektor weist. Bei der Kopplung blieb die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche erhalten. Schreibt man jeden Elektronenzustand im Kristall als Bloch-Welle

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \exp\left(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}\right) \quad (4.9)$$

der an die Welle des freien Teilchens koppelt, so muß dabei aus Stetigkeitsgründen die Parallelkomponente der Wellenvektoren der Fourierkomponenten bis auf einen reziproken Oberflächengittervektor erhalten bleiben. Damit gilt

$$\vec{K}_{\parallel} = (\vec{k}_{f\parallel} + \vec{G}_{\parallel}) + \vec{g}_{\parallel} \quad (4.10)$$

wobei bei Vernachlässigung der Beugung durch reziproke Oberflächengittervektoren $\vec{g}_{\parallel}$ und durch Übergang zum periodischen Zonenschema der Vektor $\vec{k}_{f\parallel}$ auf die erste Brillouin-Zone abgebildet werden kann:

$$\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{f\parallel} \quad (4.11)$$

4.2 Symmetrierauswahlregeln

Bei der Auswertung experimentell bestimmter Bandstrukturen mit Hilfe von theoretisch berechneten Anfangs- und Endzuständen müssen Matrixelemente und Symmetrierauswahlregeln beachtet werden [60–63]. Um Dipolauswahlregeln zu entwickeln, wird das Matrixelement in Fermis Goldenener Regel in einer gruppentheoretischen Schreibweise der Form $|\langle \Gamma_f | \Gamma_{\vec{A}, \vec{p}} | \Gamma_i \rangle|^2$ angegeben, wobei Γ_f , $\Gamma_{\vec{A}, \vec{p}}$ und Γ_i die Symmetrie des Endzustands, des Dipoloperators und des Anfangszustands darstellen. Damit ein Matrixelement nicht verschwindet, muß die Produkt-darstellung $\Gamma_f \times \Gamma_{\vec{A}, \vec{p}} \times \Gamma_i$ die totalsymmetrische Darstellung enthalten. Aus diesen Überlegungen [62] resultieren Dipolauswahlregeln für verschiedene Orientierungen des Vektorpotentials $\vec{A}$ relativ zur (100)-Probenoberfläche eines fcc-Kristalls. Der Detektor mißt Elektronen in normaler Emission, und zwar ausschließlich totalsymmetrische Endzustände. Für das Photoemissionsexperiment hat dies direkt zur Folge, daß die räumliche Orientierung von Probenoberfläche, des Detektors (winkelauflösender Elektronenenergie-Analysator) und die Richtung der Photoelektronen anregenden polarisierten Synchrotronstrahlung wesentlichen Einfluß auf das Matrixelement haben. Diese Ergebnisse gehen ein in den Vergleich der Photoemissionsspektren in normaler Emission mit berechneten Anfangs- und Endzuständen von A. Fleszar: Durch die Symmetrierauswahlregeln ist es möglich, die theoretischen Endzustandsbänder zu selektieren, die dem Photoemissionsprozeß zugänglich sind. Diese Vorgehensweise hat sich bereits bewährt bei der Bestimmung der Volumenbandstruktur von BeTe und BeSe in [17].

4.3 Die Photoemissionsmodi

Die Intensität in ARUPS hängt von der kinetischen Energie der Elektronen E_{kin} , der Energie der Photonen $\hbar\omega$ sowie dem Polarwinkel ϑ und dem Azimutalwinkel φ der Emission der Elektronen ab, und nicht zuletzt von der Polarisierung der anregenden Strahlung. Durch die Entwicklung moderner Synchrotronstrahlungsexperimente ist die Energie der zur Anregung notwendigen elektromagnetischen Strahlung über größere Bereiche variabel.

Energy Distribution Curve (EDC): Die Energieverteilungskurve wird standardmäßig bei Photoemissionsexperimenten gemessen. $\hbar\omega$, ϑ und φ sind konstante Parameter einer EDC und werden bei Meßreihen als Scharparame-

ter eingesetzt. EDCs lassen sich bereits mit Photonenquellen konstanter Anregungsenergie (wie z. B. einer UHV Helium-Gasentladungslichtquelle) messen. Aus der Variation von E_{kin} resultiert auf Grund der konstanten Photonenenergie auch eine Variation von E_B^F bzw. E_B^{VBM} , weshalb hier immer eine gemischte Information aus Anfangs- und Endzustandsdichte erhalten wird. Bei festen Werten für $\hbar\omega$ und φ kann mit dem in dieser Arbeit verwendeten hemisphärischen Elektronenenergieanalysator bei konstanter kinetischer Energie E_{kin} ein polarer Winkelbereich von $\vartheta = -10^\circ$ bis 90° simultan detektiert werden; dies ermöglicht es, die zweidimensionale Oberflächenbandstruktur von Adsorbaten oder Substratoberflächen zu bestimmen. Wählt man hingegen festes $\vartheta = 0^\circ$ und $\hbar\omega$ als Scharparameter, kann die Volumenbandstruktur entlang der Richtung der Oberflächennormalen ausgemessen werden. Für diese Messungen ist allerdings eine variable Photonenenergie zwingend notwendig.

Azimuthal Angle Scan (AAS): Bei festgehaltener Photonenenergie $\hbar\omega$, kinetischer Energie E_{kin} und Polarwinkel ϑ wird die Photoelektronenintensität nur in Abhängigkeit des Azimutalwinkels φ gemessen. Mit dieser Methode kann das aus Dispersion und Matrixelementen resultierende Symmetrieverhalten von durch die obigen Verfahren ermittelten Photoemissionsmaxima untersucht werden. Dieses Verfahren ermöglicht auch das rasche und präzise Auffinden von hochsymmetrischen Kristallrichtungen mit einer Genauigkeit $< \pm 1,5^\circ$.

Der Vollständigkeit halber seien abschließend noch die wichtigsten weiteren Photoemissionsmodi genannt, welche allerdings in dieser Arbeit nicht zur Anwendung kamen:

Bei der *Constant Final Energy Spectroscopy (CFS)* werden Spektren bei konstanter kinetischer Energie E_{kin} der Photoelektronen aufgenommen. Es wird nur die Energie der Photonen $\hbar\omega$ variiert, weshalb bei CFS die Zustandsdichte der Anfangszustände abgetastet wird.

Dem gegenüber wird bei der *Constant Initial Energy Spectroscopy (CIS)* die Zustandsdichte der unbesetzten Endzustände oberhalb des Vakuumniveaus untersucht, indem sowohl E_{kin} als auch $\hbar\omega$ unter der Nebenbedingung $E_B^F = E_{kin} - \hbar\omega - \Phi_A = \text{const.}$ (siehe Kap. 3) simultan variiert werden.

4.4 Volumenbandstruktur von ZnSe

In diesem Kapitel wird die Volumenbandstruktur von ZnSe untersucht. Dazu wurden ARUPS-Messungen in normaler Emission ($\vartheta = 0^\circ$) an einer auf GaAs(100) aufgewachsenen epitaktischen ZnSe-Schicht durchgeführt. Auf Grund der Erhaltung des Parallelimpulses $K_{\parallel}$ außerhalb des Kristalls modulo eines reziproken Gittervektors der Oberfläche und des Volumens kennt man bei der Meßmethode der normalen Emission die Parallelkomponente des Elektronenimpulses $k_{\parallel}$ innerhalb des Kristalls. Eine weitere bekannte Größe ist die Energie auf Grund des Erhaltungssatzes. Hier ist zu berücksichtigen, daß bei der empirischen Auswertung ein freier Parameter V_0 , das *innere Potential*, eingeht.

Die Bandstruktur $E_B(\vec{k})$ ist *nicht direkt* dem Experiment zugänglich. Wertvolle Interpretationshilfen sind deshalb theoretische Berechnungen der Bandstruktur. Die Qualität dieser Rechnungen steigt stetig, da die Rechenleistung von Computern immer größer wird und damit die Verfeinerung der numerischen Methoden der theoretischen Physik innerhalb vertretbarer Rechenzeiten durchführbar wird. In Abb. 4.1 ist die von A. Fleszar berechnete Bandstruktur von ZnSe gezeigt, wobei die Energieachse korrigiert wurde: Die Energie der Endzustände (Zustände oberhalb des VBM) wurde um einen konstanten Wert von ca. 0,9 eV erhöht, so daß die Energielücke zwischen VBM und CBM dem experimentell ermittelten Wert von 2,8 eV entspricht (sog. *rigid shift*). Diese Vorgehensweise ist notwendig, da die von A. Fleszar verwendete LDA-Methode (*local density approximation*) die Bandlücke generell unterschätzt. Die Rechnungen wurden speziell für diese Arbeit von A. Fleszar durchgeführt: Er verwendete die sog. *Pseudopotentialmethode*, die besonders die Potentiale der kernnahen Niveaus von Se und Te berücksichtigt, die wiederum stark in die theoretische Bandstruktur eingehen. Die Berechnungen wurden analog zur Bestimmung der Bandstruktur von BeTe und BeSe in [17] durchgeführt und sind dort bereits näher erläutert.

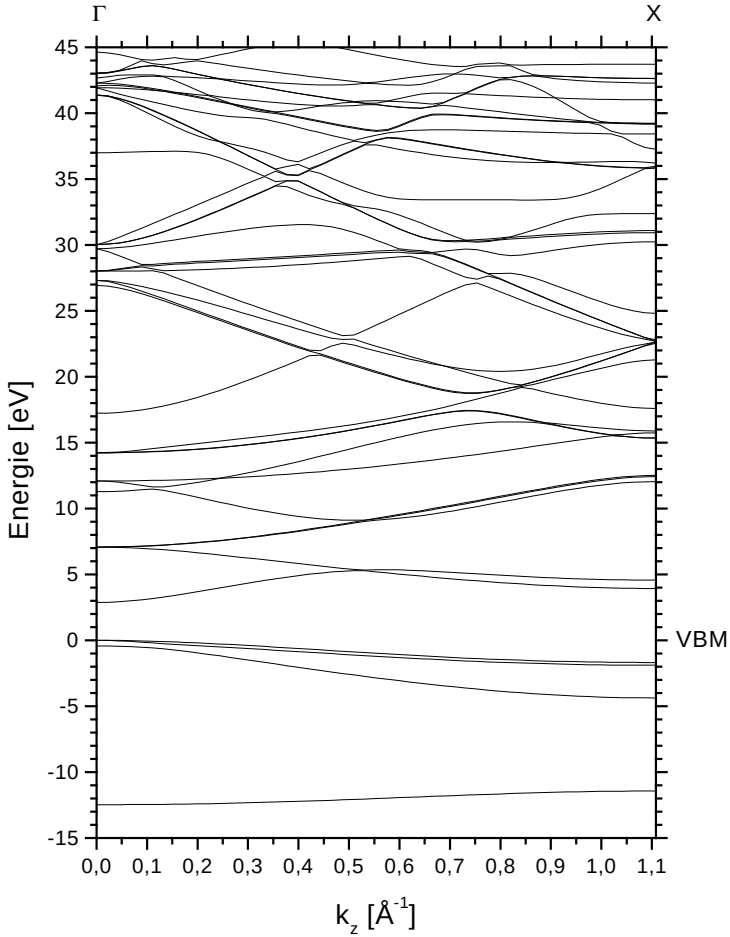


Abb. 4.1: Theoretische Bandstruktur eines idealen ZnSe-Kristalls zwischen Γ und X . Die Rechnungen wurden mittels LDA unter Berücksichtigung des Pseudopotentials für Se von A. Fleszar durchgeführt. Die unbesetzten Zustände ($E > 0$) wurden um ca. 0,9 eV zu höheren Energien verschoben um die experimentell bestimmte Bandlücke von 2,8 eV zu erhalten (siehe Text).

4.4.1 Experimentelles

Die vermessene ZnSe-Schicht stammt aus der Würzburger MBE²-Anlage. Sie war nominal 4 μm dick und damit vollständig relaxiert auf dem GaAs(100)-Substrat aufgewachsen. Die Probe wurde mittels des beschriebenen SFB-UHV-Transfersystems in den Synchrotron-Transportkoffer geschleust. Von dort kam sie unter UHV in das Analysesystem WUPSSY am Berliner Elektronenspeicherring Synchrotron³.

In Abb. 4.2 sind Spektren in Normalemission für Photonenenergien $\hbar\omega$ von 15,2 eV bis 44,0 eV dargestellt. An der Abszisse ist die Bindungsenergie relativ zum Valenzbandmaximum aufgetragen, wobei bei der Bestimmung der Photoemissionsschwelle U_{th} das Kontaktpotential Δ vernachlässigt wurde: U_{th} wurde ermittelt, indem die Bindungsenergie relativ zum Vakuumniveau des Analysators E_{Vak}^A aufgetragen wurde und bzgl. dieser Energieachse diejenige spektroskopische Struktur gefunden wurde, die bis zur geringsten Bindungsenergie dispergiert. Diese Struktur ist in Abb. 4.2 mit P2 bezeichnet und hat ihre minimale Bindungsenergie im Spektrum mit einer Anregungsenergie von $\hbar\omega = 17,0$ eV (siehe Spektrum 2 in Abb. 4.2) relativ zu E_{Vak}^A bei $U_{th} = 7,3$ eV. Δ ist unter Verwendung dieser Methode zur Bestimmung von U_{th} vernachlässigt, da die Bindungsenergie nicht relativ zum Vakuumniveau der Probe aufgetragen werden kann: Um letzteres zu ermöglichen wäre die Bestimmung des Fermi-niveaus E_F nötig gewesen, was aus experimentellen Gründen nicht möglich war. Die gemessenen winkelaufgelösten Spektren sind über einen Polarwinkelbereich $\Delta\vartheta = \pm 1,5^\circ$ integriert und auf etwa gleiche Intensität der jeweils dominierenden Struktur normiert.

Zur Auswertung der Valenzbandstruktur sind in Abb. 4.2 die dominanten dispergierenden Strukturen jeweils mit gefüllten Kreisen (P1), gefüllten Quadraten (P2) und offenen Kreisen (P3) eingezeichnet. Die nicht dispergierende Struktur bei ca. 4,7 eV wird in dieser Arbeit nicht näher diskutiert, da sie bereits in der Literatur (siehe Abschnitt 4.4.4) hinreichend gut erklärt worden ist. Danach ist ihr Ursprung eine hohe Zustandsdichte am X-Punkt der Volumen-Brillouinzone mit einem zusätzlichen Beitrag einer Oberflächenresonanz.

²Jochen Nürnberger, Experimentelle Physik III, Universität Würzburg.

³Meßzeit im Mai 1997

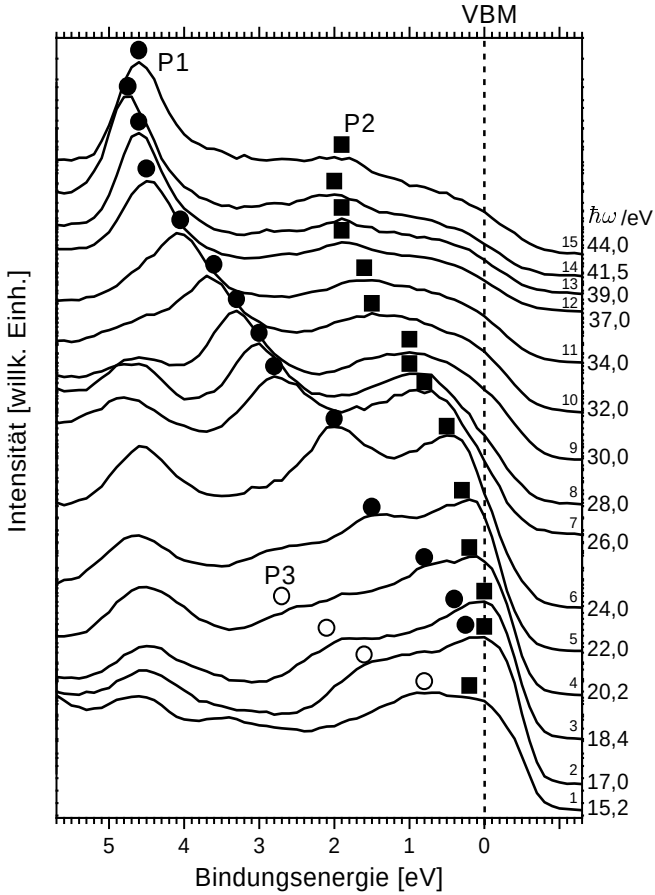


Abb. 4.2: Normalemissions-Spektren von ZnSe(100): Die Photoemissionsschwelle U_{th} ist bestimmt relativ zu $E_{V_{ak}}^A$ und hat den Wert 7,3 eV. Die gemessenen winkelaufgelösten Spektren sind über einen Polarwinkelbereich $\Delta\vartheta = \pm 1,5^\circ$ integriert und auf etwa gleiche Intensität der jeweils dominierenden Struktur normiert. Die dispergierenden Strukturen sind mit P1, P2 und P3 bezeichnet. Die nicht dispergierende Struktur bei ca. 4,7 eV wurde bereits von anderen Autoren durch eine hohe Zustandsdichte der Valenzbänder am X-Punkt erklärt [70, 72].

4.4.2 Auswertung mit freien Elektronenparabeln

Wie oben bereits erwähnt, ist $k_{\perp}$ beim Durchtritt durch die Oberfläche nicht erhalten und damit der Messung nicht direkt zugänglich. Man kommt also nicht umhin, Annahmen über den Endzustand zu machen. Als einfachsten empirischen Ansatz wählt man dazu die sog. freien Elektronenparabeln, die durch die Menge aller möglichen reziproken Gittervektoren $\vec{G}$ gegeben sind:

$$E_{kin} - \Delta = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - V_0 \quad (4.12)$$

$\vec{k}$ ist der Elektronenimpuls (der Impuls des anregenden Photons mit der Energie $\hbar\omega$ ist relativ zu $\vec{k}$ vernachlässigbar) und V_0 ist das **innere Potential** *relativ zum Vakuumniveau der Probe* (siehe z. B. [64] zur Definition von V_0). Alle anderen Größen finden sich bereits in Abb. 3.2. Die Vektoren $\vec{G}$ lassen sich bestimmen, indem man Flächen-Schnitte durch die Brillouin-Zone (Abb. 1.2) in unterschiedlichen Raumrichtungen konstruiert und die Verbindungslinien zu den benachbarten Brillouin-Zonen der gleichen Ebene einzeichnet. Für die niedrigst indizierten Raumrichtungen findet man auf diese Weise die reziproken Gittervektoren (in Vielfachen von $\frac{2\pi}{a}$) als Zeilenvektoren geschrieben zu: $[0,0,0]$, $[-2,0,0]$, $[-1,-1,-1]$, $[0,0,2]$, $[1,1,1]$, $[2,0,0]$, $[-2,0,2]$, $[-3,1,1]$, $[0,2,2]$, $[2,2,0]$, $[-2,-2,-2]$, $[-1,3,-1]$, $[-4,0,0]$, $[1,3,1]$, $[3,1,1]$, $[2,-2,-2]$, ...

Einige der durch diese reziproken Gittervektoren bestimmten freien Elektronenparabeln im reduzierten Zonenschema sind in Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 eingezeichnet. Die Parabeln, die durch $\frac{2\pi}{a} [0,0,0]$, $\frac{2\pi}{a} [-2,0,0]$, $\frac{2\pi}{a} [2,0,0]$ und $\frac{2\pi}{a} [-4,0,0]$ definiert sind, gehören zum sog. *Hauptast* der freien Endzustände (strichpunktierte Linien in Abb. 4.4, 4.5 und 4.6). Sie tragen besonders stark bei der normalen Emission relativ zur (100)-Oberfläche bei (d. h. $k_{\parallel} = [0,0]$), die hier gemessen wurde: Die reziproken Gittervektoren des Hauptastes weisen ausschließlich Komponenten in der Normalenrichtung $[100]$ auf. Für Photoelektronen, deren Endzustände mit jenen des Hauptastes zusammenfallen, hat sich der Ausdruck *primary cone-emission* eingebürgert. Alle anderen Endzustände (einige beispielhafte Parabeläste sind in den Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 mit strichlierter Linie eingezeichnet) weist man der sog. *secondary cone-emission* zu. Der Scheitelpunkt des $[0,0,0]$ -Parabelastes wird durch das innere Potential V_0 bestimmt. Da dieses relativ zu $E_{V_{ak}}^P$ definiert ist, muß in Gleichung 4.12 noch das Kontaktpotential Δ berücksichtigt werden.

Der einfachste Ansatz der Auswertung ist nun, die Endzustände im erweiterten Zonenschema zu betrachten, in dem die Umklappprozesse im Volumenkri-

stall berücksichtigt werden. Vernachlässigt man dann noch das Kontaktpotential, das in den Messungen nicht bestimmt wurde⁴, so läßt sich Gleichung 4.12 unter Berücksichtigung nur normaler Impulskoordinaten und von Gleichung 3.2 auflösen zu

$$k_{\perp} = 0,512 \cdot 1 \text{ \AA}^{-1} \sqrt{\frac{E_{kin} + V_0}{1 \text{ eV}}} \quad (4.13)$$

Für die Auswertung (entspricht ausschließlich primary cone-emission) wurden Werte von 10 eV und 12 eV für V_0 eingesetzt, da sich in der Literatur (siehe Abschnitt 4.4.4) Werte in dieser Größenordnung für CdTe und andere Halbleiter finden. Das Ergebnis zeigt Abb. 4.3a und b: Werte für V_0 zwischen 10 eV und 12 eV sind sinnvoll; für kleinere Werte ist die Übereinstimmung zwischen einfacher Parabelnäherung und LDA-Rechnung für das schwach dispergierende Valenzband in Abb. 4.3a besser, für größere Werte von V_0 stimmt das stark dispergierende Valenzband aus Abb. 4.3b besser überein. Dies zeigt auch, daß die Nichtberücksichtigung von Δ keinen wesentlichen Einfluß auf die Auswertung hat.

Mit Gleichung 4.13 lassen sich die Werte für alle gemessenen $k_{\perp}$ ermitteln, wenn die Werte für die energetischen Positionen der spektroskopischen Strukturen P1, P2 und P3 aus Abb. 4.2 eingesetzt werden. Trägt man die gefundenen Impulse gegen die Bindungsenergie auf, so erhält man die Dispersion der Struktur P1 aus Abb. 4.2, die mit gefüllten Kreissymbolen jeweils in Abb. 4.3a und b eingezeichnet ist. Die Dispersion der Struktur P2 aus Abb. 4.2 findet sich in diesen Abbildungen jeweils mit gefüllten Quadratsymbolen eingezeichnet. Schließlich ist jeweils auch die Dispersion der Struktur P3 aus Abb. 4.2 eingezeichnet. Sie ist mit offenen Kreissymbolen gekennzeichnet. Mit Γ und X sind die theoretisch zu erwartenden Hochsymmetriepunkte gekennzeichnet. Zusätzlich findet sich mit durchgezogener Linie die mittels LDA berechnete Valenzbandstruktur aus Abb. 4.1. Beachtet man, daß die experimentell ermittelten Bindungsenergien mit einer Meßunsicherheit von ca. $\pm 0,15$ eV behaftet sind und diese Meßunsicherheit sich auch bei der Bestimmung von $k_{\perp}$ wegen Gleichung 4.13 fortpflanzt, stimmt die Auswertung mittels freien Endzustandspareln sehr gut für die experimentell gefundene Dispersion der Strukturen P1 und P2 überein. Die Dispersion der Struktur P3 kann allerdings mit dieser einfachen Näherungsmethode, die nur primary cone-emission näherungsweise richtig beschreibt, nicht erklärt werden.

⁴ $\Delta < 0,5$ eV, stellt damit keinen wesentlichen Fehler dar (siehe auch Diskussion der Genauigkeit bei der Bestimmung von V_0)

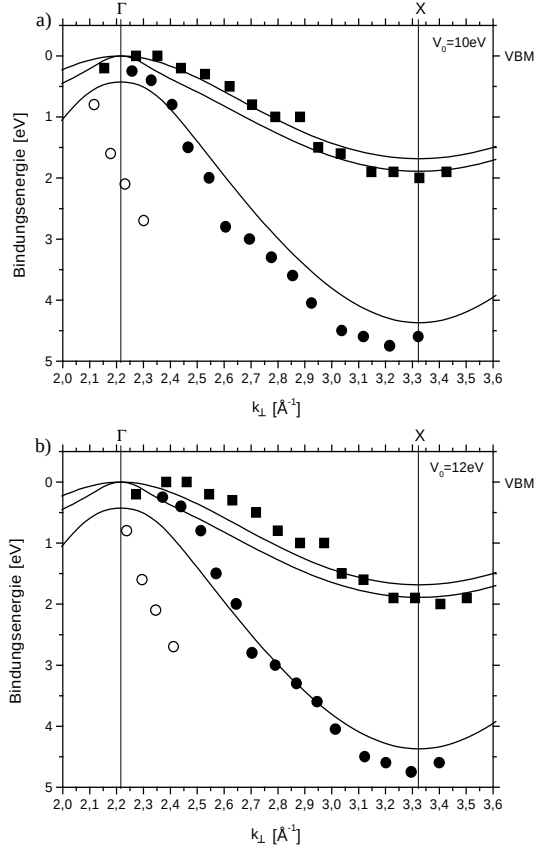


Abb. 4.3: Valenzbänder von ZnSe im erweiterten Zonenschema. Die ausgefüllten Quadrat-Symbole repräsentieren die Dispersion der Strukturen P2 aus Abb. 4.2, die ausgefüllten Kreis-Symbole jene von Struktur P1 und offene Kreis-Symbole jene von Struktur P3 nach Auswertung mittels Gl. 4.13 (Endzustände mit freien Elektronenparabeln genähert). In a) wurde zur Berechnung der freien Elektronenparabeln das innere Potential V_0 zu 10 eV angenommen; in b) zu 12 eV. Die durchgezogenen Linien sind die Valenzbänder aus der LDA-Rechnung von Abb. 4.1.

Diese Auswertung soll im folgenden überprüft werden, indem die Näherung der freien Endzustände ersetzt wird durch berechnete Endzustände.

4.4.3 Auswertung mit berechneten Endzuständen

Durch unterschiedlichste theoretische Ansätze lassen sich die Anfangs- und Endzustände von Elektronen in Festkörpern bekannter Symmetrie sehr gut berechnen, teilweise sogar *ab initio*. Eine solche Rechenmethode ist die LDA-Methode (*local density approximation*). Mit dieser wurden von A. Fleszar die Bandstrukturen von ZnSe, d. h. die Anfangs- und Endzustände für den Photoemissionsprozeß, berechnet. Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Normalemission aus Abb. 4.2 werden nur diejenigen berechneten Endzustände berücksichtigt, die nach den Symmetrierauswahlregeln (siehe Abschnitt 4.2) erlaubt sind und in Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 mit durchgezogener Linie für $E > 0$ eingezeichnet. Die eingezeichneten berechneten Anfangszustände ($E < 0$) sind die Valenzbänder von ZnSe, also das stark dispergierende, spin-bahn-abgespaltene Valenzband und die weniger stark dispergierenden heavy-hole-/light-hole-Valenzbänder. Die mittels LDA berechneten Endzustände sind relativ zu den Anfangszuständen wieder um einen konstanten Wert von ca. 0,9 eV so verschoben, daß sich die experimentell bei $T = 4,2$ K ermittelte Bandlücke für ZnSe von 2,8 eV ergibt. Außerdem sind die freien Endzustände zur primary cone-emission mit strichpunktierter Linie für die reziproken Gittervektoren aus Gl. 4.12 (in Vielfachen von $\frac{2\pi}{a}$) $[0,0,0]$, $[-2,0,0]$, $[2,0,0]$ und $[-4,0,0]$, die zur secondary cone-emission für die reziproken Gittervektoren $[-1,-1,-1]$, $[1,1,1]$, $[0,0,2]$, $[-2,0,2]$ und $[-3,1,1]$ mit strichlierter Linie eingezeichnet.

V_0 ergibt sich nach entsprechender Variation für Auswertungen gemäß jenen in Abb. 4.3 zu ca. 12 eV. Die freien Endzustandsbänder, die die elektronischen Übergänge der Strukturen P1 und P2 am besten approximieren, sind die mit $[2,0,0]$ und $[-4,0,0]$ indizierten Teile des Hauptastes der Parabel (primary cone); die Endzustandsbänder für die Struktur P3 sind die $[1,1,1]$ - und $[0,0,2]$ -Parabeläste. Die Lage der Pfeile in den Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 ist wie im folgenden beschrieben bestimmt: Die Energie $E = E_{kin} + U_{th} = \hbar\omega - E_B^{VBM}$ bei vernachlässigtem Kontaktpotential Δ ist die Energie des Endzustands der spektroskopischen Strukturen P1, P2 bzw. P3 aus Abb. 4.2. Bei dieser Endzustandsenergie wird dann der erlaubte Endzustand innerhalb eines symmetrischen Endzustandsbandes gesucht, bei dem die Pfeilspitze des Übergangspfeiles so zu liegen kommt, daß der Pfeilfuß bei der Anfangszustandsenergie (negative Bindungsenergie relativ zum VBM) der jeweils untersuchten spektroskopischen Struktur (P1, P2 oder P3) zu liegen kommt. Die Pfeillänge entspricht wegen der Energieerhaltung wieder der

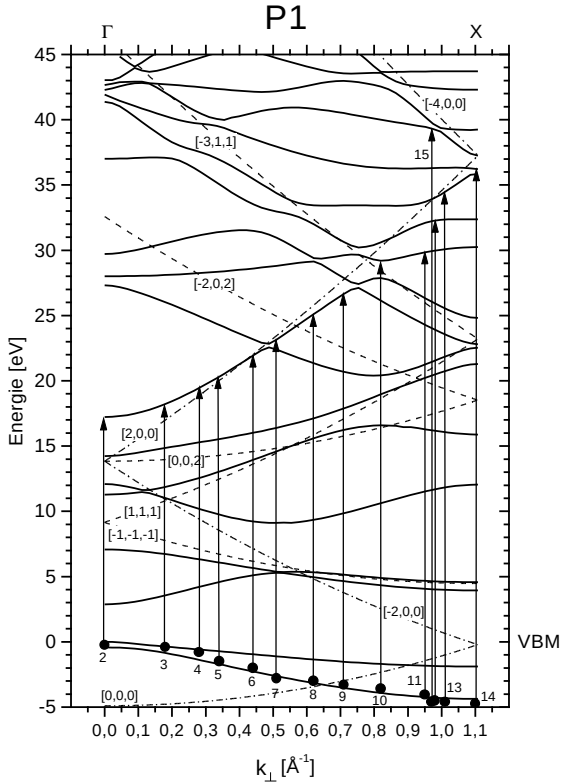


Abb. 4.4: Zuordnung der elektronischen Übergänge, der mit P1 in Abb. 4.2 bezeichneten spektroskopischen Strukturen. Durchgezogene Linien bezeichnen Ergebnisse der LDA-Rechnung von A. Fleszar, die für $E > 0$ totalsymmetrische Endzustände sind. Nur diese sind dem Photoemissionsprozeß zugänglich. Strichpunktierte Endzustände sind die Parabeläste zur primary cone-emission; strichlierte entsprechen der secondary cone-emission. Die eingezeichneten Pfeile sind die elektronischen Übergänge, welchen P1 entspricht: Die Pfeile sind nummeriert, so daß die entsprechenden Anregungsenergien $\hbar\omega$ der Spektren in Abb. 4.2 zugeordnet werden können. Die Pfeile enden bei einem erlaubten Endzustand mit der Endzustandsenergie, die sich aus der Bindungsenergie des entsprechenden Peaks in Abb. 4.2 und der zugehörigen Anregungsenergie ergibt.

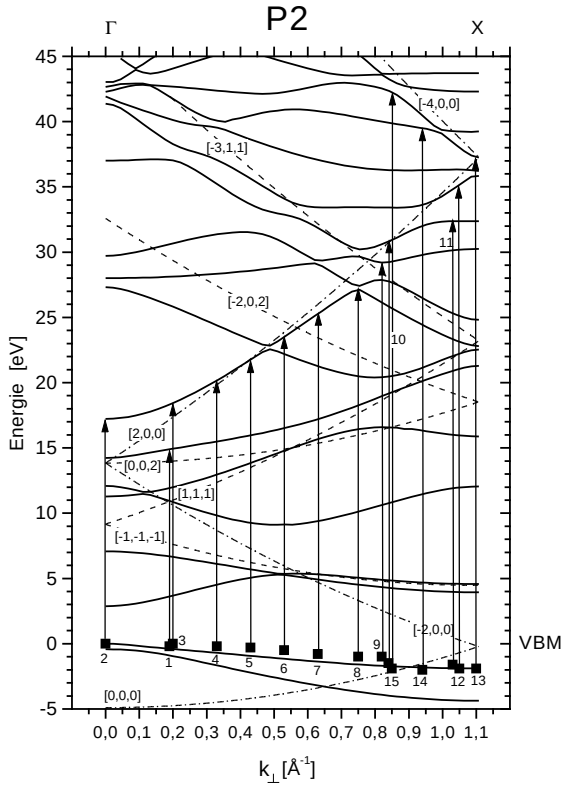


Abb. 4.5: Analoge Darstellung zu Abb. 4.4, allerdings für die spektroskopische Struktur P2 aus Abb. 4.2. Wie in Abb. 4.4 ist das innere Potential V_0 gesetzt auf einen Wert von 12,2 eV.

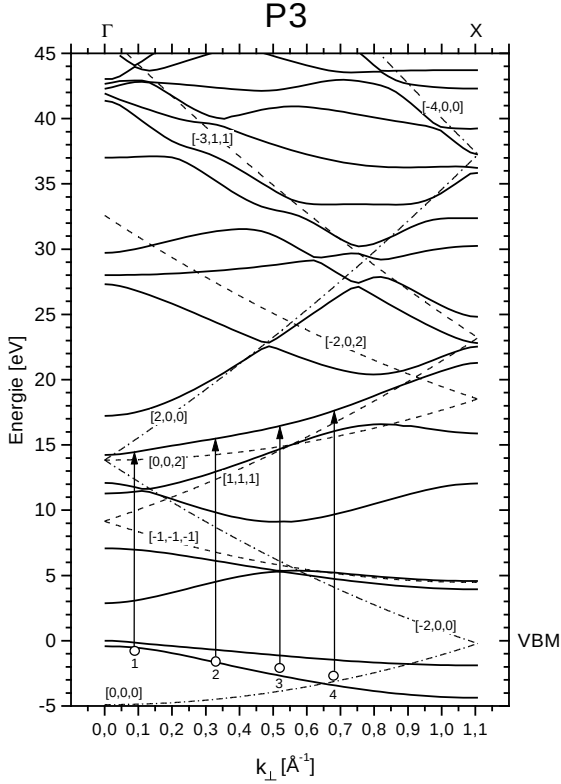


Abb. 4.6: Analoge Darstellung zu Abb. 4.4, allerdings für die spektroskopische Struktur P3 aus Abb. 4.2. Wie in Abb. 4.4 ist das innere Potential V_0 12,2 eV.

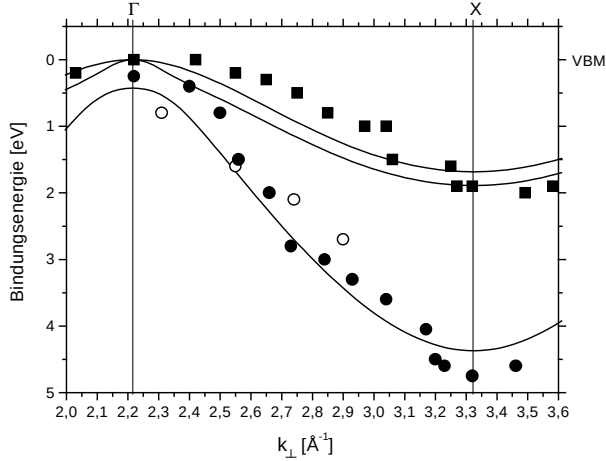


Abb. 4.7: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Abb. 4.4, 4.5 und 4.6: Die durch den dortigen Vergleich ermittelten Werte für $k_{\perp}$ sind hier mit den entsprechenden Symbolen für die Strukturen P1, P2 und P3 eingetragen.

Anregungsenergie, bei der die Anfangszustandsenergie (bzw. Bindungsenergie) der jeweiligen spektroskopischen Struktur P1, P2 oder P3 bestimmt wurde.

Auf die beschriebene Weise konnten alle mit P1, P2 und P3 in Abb. 4.2 bezeichneten elektronischen Übergänge graphisch zugeordnet werden. Die resultierenden Werte für $k_{\perp}$ liegen zunächst im reduzierten Zonenschema der Abb. 4.4, 4.5 und 4.6 vor, doch können sie auf einfache Weise in das erweiterte Zonenschema der Abb. 4.7 umgerechnet werden durch Addition des reziproken Gittervektors $\frac{2\pi}{a} [2,0,0]$ ($a = 5,67 \text{ \AA}^{-1}$). Die entsprechenden Punkte sind in Abb. 4.7 mit den selben Symbolen eingezeichnet, wie die spektroskopischen Strukturen in Abb. 4.2 bezeichnet wurden. Es fällt auf, daß die Resultate für die schwach dispergierende Struktur P2 nicht besser sind als die mit freien Endzustandsparabeln berechneten. Allerdings sind die Ergebnisse für die stark dispergierende Struktur P1 bei der graphischen Auswertung mit berechneten erlaubten Endzuständen augenscheinlich besser als für die Näherung mit freien Endzustandsparabeln. Die Ergebnisse für die Struktur P3 können überhaupt erst durch diese Auswertemethode erklärt werden, da sie auch die secondary cone-emission berücksichtigt. Die Ursache für

die schlechtere Übereinstimmung der Ergebnisse von Struktur P2 im Vergleich zur Struktur P1 liegt sicher zum Teil darin begründet, daß die Struktur P2 in den gemessenen Spektren wesentlich undeutlicher in Erscheinung tritt als die Struktur P1. Die Dispersion von P1 läßt sich hingegen mit bloßem Auge erkennen und bereits die einfache Auswertung mittels freier Elektronenparabelnäherung zeigt hinreichend gute Ergebnisse. Diese können durch die Verwendung berechneter Endzustände sogar noch präzisiert werden.

An dieser Stelle ist noch eine kleine Anmerkung angebracht: Wie oben erwähnt wurden für die Auswertung die berechneten Endzustände um ca. 0,9 eV verschoben um die experimentelle Bandlücke von 2,82 eV bei $T = 4,2$ K zu reproduzieren. Eine analoge Auswertung der Daten unter Berücksichtigung der Bandlücke von 2,67 eV bei 300 K, d. h. eine Verschiebung um ca. 0,7 eV, liefert nur geringfügige Unterschiede, die deutlich innerhalb des Meßfehlers liegen. Auf ihre Darstellung wird daher verzichtet.

4.4.4 Literaturvergleich

In Ref. [64] findet sich die von H. Qu et al. vermessene Volumenbandstruktur von ZnSe, gemessen an der Spaltfläche (110). Die Richtung des initialen Impulses K war in diesen Untersuchungen $\Gamma K X$ der Brillouin-Zone der Zinkblende-Struktur. Der Impuls-Wertebereich war also $0 < K_{\perp} < 2\sqrt{2}\frac{\pi}{a}$. Diese Ergebnisse lassen sich nicht auf einfache Weise mit den in dieser Arbeit erstmals für die (100)-Fläche gezeigten vergleichen, da in einer anderen Richtung des reziproken Raumes gemessen wurde. Trotzdem stimmt der Wert für das innere Potential bei H. Qu et al. mit 12,0 eV gut mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert der gleichen Größe überein. Die Dispersion der Valenzbänder stimmt erwartungsgemäß nicht mit der hier vorgestellten überein, aber auch H. Qu et al. finden die oben bereits erwähnte Struktur, die, wenn überhaupt, nur schwach um ca. 4,8 eV Bindungsenergie in den Spektren der Abb. 4.2 dispergiert. Diese Struktur wird von Qu et al. folgendermaßen interpretiert: Ihr Ursprung sei die hohe Zustandsdichte am X-Punkt der Bandstruktur. Sie könne in deren berechneter Bandstruktur nachvollzogen werden, wenn die entsprechenden Endzustände eine große Breite hätten. Dies bestätigt ebenfalls Ref. [65]. In den Ref. [70, 72] finden sich ebenfalls Photoemissionsmessungen an ZnSe, die für die hier geführte Diskussion keine relevanten Beiträge beinhalten, jedoch in Abschnitt 4.5 im Zusammenhang mit der Oberflächenbandstruktur von ZnSe nochmals angesprochen werden.

4.5 Oberflächenbandstruktur von ZnSe(100) und CdTe(100)

4.5.1 Meßbarkeit der Oberflächenbandstruktur von Substraten bzw. dicken Epischichten?

Die Oberflächenbandstruktur, also $E_B = E_B(k_{\parallel})$, von ZnSe und CdTe wurden bereits von verschiedenen Autoren [64,66,69–72] für unterschiedliche Flächen dieser II-VI-Halbleiter untersucht, u. a. auch die (100)-Flächen. Diese Untersuchungen waren erfolgreich, wenn die elektronischen Zustände der (rekonstruierten) Oberfläche ein zweidimensionales elektronisches System bildeten, das nicht im Bereich von Zuständen des Volumens lag.

In Abschnitt 4.4 konnte gezeigt werden, daß die Volumenbandstruktur von ZnSe, trotz der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen, der Messung zugänglich ist. Die elektronischen Zustände des Volumens müssen an freie Zustände des Vakuums koppeln, die oft als inverse LEED-Zustände beschrieben werden. In den Messungen in normaler Emission wurden spektroskopische Strukturen mit vernachlässigbarer Dispersion bei einer Bindungsenergie von 4,8 eV bei ZnSe identifiziert, die nicht berechneten Endzuständen der Volumenbandstruktur zugeordnet werden konnten. Allerdings konnten durch Literaturvergleich diese nicht dispergierenden Strukturen auf Effekte hoher Zustandsdichte am X-Punkt zurückgeführt werden, die zusätzlich den Charakter einer Oberflächenresonanz aufweisen [70, 72].

4.5.2 Kriterien für Oberflächenzustände

Im folgenden werden die anerkannten Kriterien für Oberflächenzustände zusammengestellt [36]:

- $E_B = E_B(k_{\parallel})$, die Bindungsenergie einer spektroskopischen Struktur hängt nicht von $k_{\perp}$, sondern nur von $k_{\parallel}$ ab. Da $k_{\perp}$ in direktem Zusammenhang mit der Anregungsenergie steht, bedeutet dies, daß die Bindungsenergie $E_B(k_{\parallel})$ sich mit der Anregungsenergie nicht ändern darf.
- $E_B(k_{\parallel}) = E_B(k_{\parallel} + G_{\parallel})$, mit $G_{\parallel}$ als einem reziproken Gittervektor der (rekonstruierten) Oberfläche. Dies spiegelt die zweidimensionale Periodizität

der Oberfläche wider. Es kann aber auch Oberflächenzustände geben, die fast nicht, d. h. nicht meßbar, dispergieren.

- Von Oberflächenzuständen spricht man nur dann, wenn in deren Bindungsenergiebereich keine Volumenzustände mit gleicher Symmetrie in der Projektion auf die $E_B, k_{\parallel}$ -Ebene existieren. Überschneidet sich der Bereich eines nicht mit $k_{\perp}$ dispergierenden Bandes mit der Projektion der Volumenzustände auf die $E_B, k_{\parallel}$ -Ebene, dann spricht man von einer *Oberflächenresonanz*.
- *Adsorbat-Empfindlichkeit*: Elektronische Zustände an der Oberfläche sollten empfindlich auf Verunreinigungen der Oberfläche reagieren, da diese die chemische Umgebung und damit die Bindungspotentiale, in denen sich das im Oberflächenzustand gebundene Elektron befindet, verändern.

4.5.3 Identifizierung von Oberflächenzuständen

Das wichtigste Kriterium aus Abschnitt 4.5.2 für die Identifizierung von Oberflächenzuständen ist, daß diese keine $k_{\perp}$ -Dispersion zeigen. Daraus resultiert die einfache Idee, möglichst viele ARUPS-Messungen mit unterschiedlichen Anregungsenergien durchzuführen (wie sie notwendig waren für die Bestimmung der Volumenbandstruktur aus Abschnitt 4.4), und die $k_{\parallel}$ -Dispersionen zu allen Anregungsenergien in einem Diagramm zu plotten.

Volumenzustände sollten in diesem Diagramm über einen weiten Energiebereich verstreut auftreten, also eine „geringe Punktdichte“ haben. Für Oberflächenzustände hingegen sollten die Daten für verschiedene Photonenenergien aufeinander fallen — sie sollten sich daher durch eine hohe Punktdichte auszeichnen. Solche Diagramme werden in den Abb. 4.9 und 4.17 gezeigt: Jeder Punkt entspricht der energetischen Lage eines Peaks, wie sie z. B. in den Normalemissionsspektren von ZnSe und CdTe gezeigt wurden. Dort war der Polarwinkel $\vartheta = 0^\circ$, doch lassen sich mit dem verwendeten Elektronenanalysator, wie bereits oben beschreiben, auch Polarwinkel $-10^\circ < \vartheta < 90^\circ$ detektieren. Die entsprechenden Photoemissionsspektren wurden in 3° -Schritten gemessen. Der Wert für $k_{\parallel}$ berechnet sich mit den kinetischen Energien E_{kin} der betreffenden spektroskopischen Struktur bei vernachlässigtem Kontaktpotential Δ zu

$$k_{\parallel} = 0,512 \cdot 1 \text{ \AA}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{E_{kin}}{1 \text{ eV}}} \cdot \sin(\vartheta) \quad (4.14)$$

womit die Lage jedes Punktes in den diskutierten Diagrammen eindeutig festgelegt ist.

4.5.4 Oberflächenbandstruktur von ZnSe(100)

UHV-transferierte Epischicht

Die Messungen zur Bestimmung der Volumenbandstruktur der Proben von Kap. 4.4 können auch zur Bestimmung der Oberflächenbandstruktur herangezogen werden: Die Spektren der Abb. 4.2 entsprechen den Intensitäten bei $\vartheta = 0^\circ$ Emissionswinkel; für die Bestimmung von $E_B(k_{\parallel})$ sind aber wegen Gleichung 4.14 gerade alle Emissionswinkel $-10^\circ < \vartheta < 90^\circ$ interessant, die mit dem verwendeten Elektronenanalysator bei den 15 verschiedenen Anregungsenergien zwischen 15,2 eV und 44 eV detektiert wurden.

Es konnte bei abgeschalteten Ablenkmagneten am Synchrotron ein LEED-Bild beobachtet werden, das die $c(2 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion zeigte, allerdings deutete die Qualität des LEED-Bildes auf eine nicht perfekte Rekonstruktion hin. Zur Bestimmung der Oberflächenbandstruktur wurden die Messungen relativ zur [001]-Richtung der Kristalloberfläche durchgeführt.

Die Abstände im k-Raum für verschiedene Kristallrichtungen sind für die (1×1) - und $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktionen von ZnSe und CdTe in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Gitterkonstanten sind für ZnSe $a = 5,668 \text{ \AA}$ und für CdTe $a = 6,481 \text{ \AA}$. Die der [001]-Richtung an der Kristalloberfläche äquivalenten

Material	$\overline{\Gamma}_{(1 \times 1)} \overline{K}_{(1 \times 1)}$	$\overline{\Gamma}_{(1 \times 1)} \overline{J}_{(1 \times 1)}$	$\overline{\Gamma}_{c(2 \times 2)} \overline{K}_{c(2 \times 2)}$	$\overline{\Gamma}_{c(2 \times 2)} \overline{J}_{c(2 \times 2)}$
ZnSe	1,108	0,784	0,784	0,554
CdTe	0,969	0,686	0,686	0,485

Tabelle 4.1: Abstände im k-Raum für verschiedene Kristallrichtungen der Oberflächen von ZnSe und CdTe in Einheiten von $\text{\AA}^{-1}$.

Richtungen im reziproken Raum sind $\overline{\Gamma}_{c(2 \times 2)} \overline{J}_{c(2 \times 2)}$ bzw. $\overline{\Gamma}_{(1 \times 1)} \overline{K}_{(1 \times 1)}$. Die Bezeichnungen der Oberflächenbrillouinzone-Symmetriepunkte entsprechen nicht den Bezeichnungen der entsprechenden Punkte in Abb. 1.2; die Besonderheiten der unterschiedlichen Rekonstruktionen im folgenden sollen dadurch besser diskutiert werden können. Dies geschieht in Anlehnung an K.-U. Gawlik et al. [67, 68], die diese Bezeichnungen in der Diskussion ihrer CdTe-Ergebnisse verwendet haben.

Zunächst soll die Auswertemethode nach Abschnitt 4.5.3 für die ZnSe(100)-Oberfläche bei einer bestimmten Anregungsenergie von 26 eV erläutert werden. Dazu zeigt Abb. 4.8 eine Serie von Spektren für verschiedene Polarwinkel ϑ von -3° bis 78° in der [001]-Kristallrichtung. In die Darstellung der Abb. 4.9 gehen nun die Ergebnisse der Abb. 4.8 ein: Beispielsweise werden die Bindungsenergien der nicht dispergierenden Strukturen bei 0,7 eV, 2,8 eV und 4,8 eV gegen die mittels Gleichung 4.14 berechneten $k_{||}$ -Werte aufgetragen.

In Abb. 4.9 sind die Ergebnisse nach der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Auswertemethode für alle verwendeten Anregungsenergien $\hbar\omega$ zwischen 15,2 eV und 44 eV dargestellt. Eine erhöhte Punktedichte ist für Bindungsenergien zwischen 0,5 eV und 1 eV, zwischen 2,5 eV und 3 eV und zwischen 4,3 eV und 4,8 eV zu beobachten. Diese Bänder haben also wegen der Überlegungen aus Abschnitt 4.5.3 Oberflächencharakter, allerdings zeigt sich nicht die Symmetrie einer $c(2\times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche, schon deshalb nicht, weil diese Bänder nicht dispergieren.

Außerdem sind in Abb. 4.9 noch viele Punkte zu sehen, die keine erkennbare Struktur bilden: Diese Punkte entsprechen nach den genannten Überlegungen Volumenzuständen.

Zu vergleichen sind diese Ergebnisse mit jenen von J. Y. Xue et al. [72]: Auch diese Autoren finden Oberflächenzustände in der [001]-Richtung bei 1,5 eV und zwischen 2,2 eV und 2,8 eV. Außerdem wird auch in [72] die Struktur bei 4,8 eV gefunden, die dort einem Zustandsdichtepeak zugeordnet wird, wie auch oben in dieser Arbeit bei der Diskussion der Volumenbandstruktur von ZnSe bereits angesprochen. Schließlich finden auch J. Y. Xue et al. die Symmetrie der $c(2\times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche in ihren Messungen in [001]-Richtung nicht wieder.

Im folgenden sollen noch Messungen an weiteren ZnSe-Proben angesprochen werden, die hinsichtlich der Oberflächenbandstruktur allerdings keinerlei neue Ergebnisse lieferten. Allerdings sind die Präparationsmethoden der im folgenden angesprochenen ZnSe-Proben interessant, da es sich dabei um Proben handelte, die nicht mit dem UHV-Transfersystem in die Meßkammer am Synchrotron verbracht wurden.

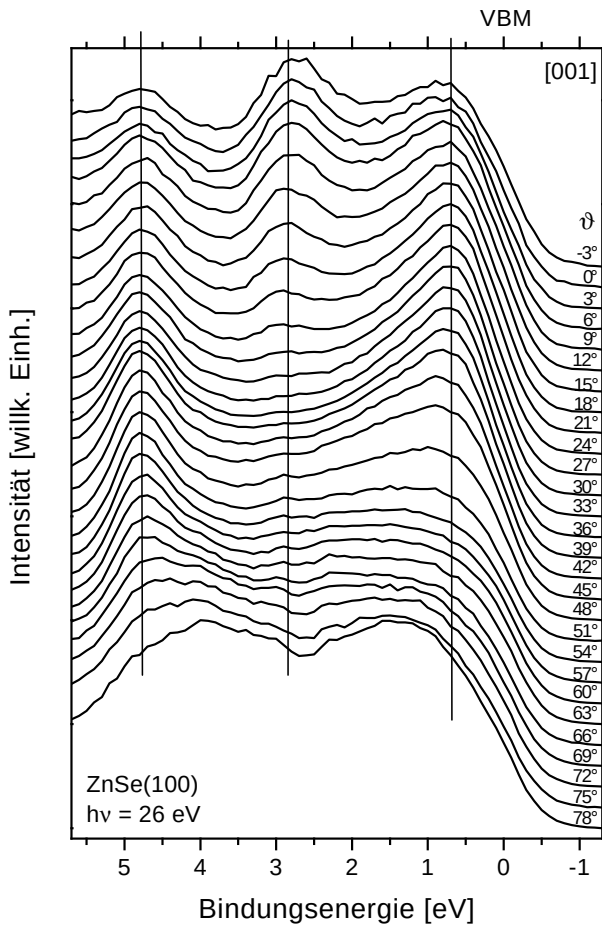


Abb. 4.8: Serie von Photoemissionsspektren bei einer Anregungsenergie von 26 eV und einem polaren Detektionswinkel θ von -3° bis 78° in 3° -Schritten. Die azimuthale Orientierung der ZnSe(100)-Oberfläche war die [001]-Kristallrichtung. Markiert sind drei nicht dispersierende Strukturen bei Bindungsenergien von 0,7 eV, 2,8 eV und 4,8 eV.

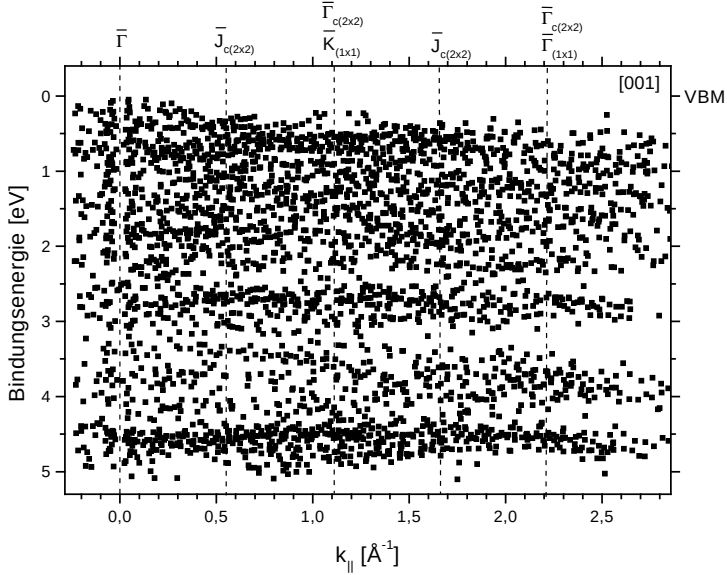


Abb. 4.9: Darstellung der Ergebnisse für die Bandstruktur der ZnSe(100)-Oberfläche in [001]-Richtung nach der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Auswertemethode. Es wurden 15 verschiedene Anregungsenergien zwischen 15,2 eV und 44 eV verwendet. Die angegebenen Symmetriepunkte gelten für die [001]-Richtung in der nicht rekonstruierten Oberflächenbrillouinzone (1×1) und der rekonstruierten $c(2 \times 2)$. Der Lichteinfallswinkel war $\vartheta = 45^\circ$; die Photoemissionsschwelle $U_{th} = 7,3$ eV.

Substratmaterial

Ein kommerzieller ZnSe-Volumenkristall, dessen Oberfläche in (100)-Richtung poliert war, wurde untersucht⁵. Nach dem Transfer in das WUPSSY-Analysesystem, das in dieser Meßzeit unter 45° -Lichteinfallswinkel justiert war, zeigte er im LEED keine Ordnung, ebenso im AAS (azimuthal angle scan, „Azi-Scan“). Deshalb wurde der Kristall für 15 min bei einem Ar-Hintergrunddruck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar (Einfallswinkel 0° relativ zur Probennormalen) mit einem Sputterstrom von ca. $4 \mu\text{A}$ präpariert. Anschließend wurde die Probe für insgesamt

⁵BESSY-Meßzeit im Dezember 1997

9 h auf einer Temperatur von 600 K (am Thermoelement, das auf die Probenhalterückseite gepreßt wurde) gehalten. Die Probe kühlte dann langsam innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur ab.

Die Probenqualität wurde mittels LEED und Augerelektronenspektroskopie (AES) geprüft. Die betreffenden AES sind in Abb. 4.10 zusammengefaßt. Es sind dort jeweils ein Augerspektrum der Probe vor der Präparation, während der Präparation und danach gezeigt. Deutlich zu erkennen sind die Abnahme

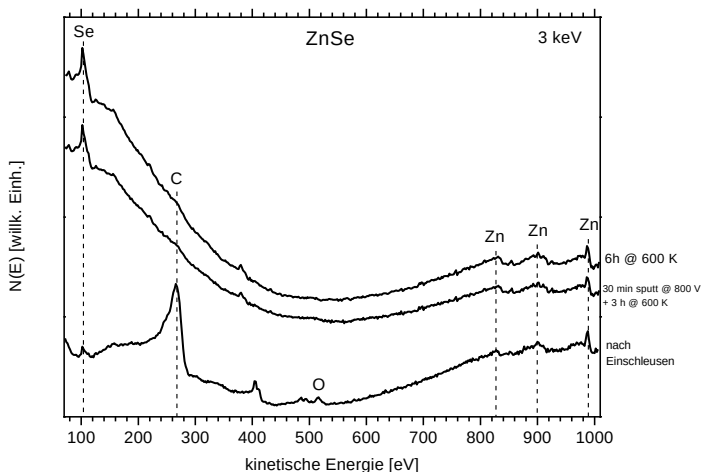


Abb. 4.10: Elektronenangeregte Auger-Spektren von ZnSe zur Verdeutlichung der Probenpräparation durch Sputtern und Heizen. Primärenergie der anregenden Elektronen war 3 keV. Bezugspunkt für die kinetische Energie der Augerelektronen ist das Vakuumniveau der Probe.

der Intensitäten der Auger-Strukturen von Kohlenstoff (ca. 270 eV), aber auch Sauerstoff (ca. 520 eV).

Bei den ZnSe-Einkristallen konnten LEED-Bilder beobachtet werden. Es zeigten sich bei Raumtemperatur nach zeitlich aufeinander folgenden Sputter-Heiz-Zyklen sowohl die $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte als auch die (2×1) -rekonstruierte Oberfläche, letztere mit deutlicher eindimensionaler Unordnung. Es konnte also durch den Präparationsvorgang nicht vorherbestimmt werden, welche Oberflächenrekonstruktion dominieren würde. In den Abbildungen 4.11 und 4.12 sind so viele LEED-Bilder der Videokamera numerisch aufaddiert, bis genügend Intensität für

erkennbare Beugungsreflexe aufsummiert war. Anschließend wurden die LEED-Bilder noch in ihrer Intensität invertiert. Dieses Verfahren wird auch in Abschnitt 5.4.1 bei der Untersuchung der Berylliumchalkogenide angewandt und näher diskutiert. Aus den LEED-Ergebnissen der Abbildungen 4.11 und 4.12



Abb. 4.11: *Invertiertes LEED-Bild der ZnSe $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche bei einer Primärenergie von 45 eV*

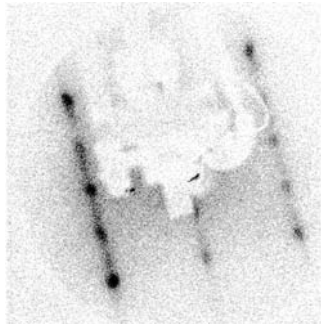


Abb. 4.12: *Invertiertes LEED-Bild der ZnSe (2×1) -rekonstruierten Oberfläche bei einer Primärenergie von 42 eV*

kann gefolgert werden, daß bei ZnSe zwei unterschiedliche Oberflächendomänen bei Raumtemperatur existieren können: Welche der Rekonstruktionen $c(2 \times 2)$ oder (2×1) so überwiegt, daß sie das beobachtete LEED-Bild prägt, bleibt unbestimmt. In dieser Arbeit resultierte der beschriebene Sputter-Heiz-Prozeß in vier von fünf Fällen in der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion. Auch andere Autoren konnten

die unterschiedlichen Rekonstruktionen von ZnSe bei Raumtemperatur beobachten [70, 122–128].

Bei einer Lichtenergie von 10 eV und um 4,8 eV vorgespannter Probe wurde dann der Cut-Off der Photoemission im integrierenden Analysatormodus gemessen, wie schon vor der Präparation der Probe (Abb. 4.13). Eine deutliche Verschiebung des Cut-Off zu geringeren Bindungsenergien hin um ca. 1,1 eV wurde beobachtet. Dies bedeutet, daß sich die Austrittsarbeit Φ_P der Probe um den gleichen Wert vergrößert hat. Einen ähnlichen Zusammenhang zwischen wenig geordneter Oberfläche und geordneter Oberfläche findet man bei Gold [73]: Dort ist die Austrittsarbeit 5,1 eV für die polykristalline Probe, während sie für die (100)-Oberfläche den Maximalwert von 5,47 eV erreicht, im Vergleich zu den Werten der (110)-Oberfläche mit 5,37 eV und der (111)-Oberfläche mit 5,31 eV. Wegen der störenden Magnetfelder am Synchrotron war die Beobachtung von LEED-Bildern nicht möglich. Auf gleiche Art präparierte Proben im Labor zeigten aber LEED-Bilder, wie sie in den Abb. 4.11 und 4.12 gezeigt werden.

Der nach der Präparation wiederholte AAS (Abb. 4.14) zeigte nun eine deutliche Symmetrie um 165° . Der Azi-Scan wurde in 5° -Schritten im Azimutwinkelbereich von 60° bis 200° durchgeführt für eine Bindungsenergie $E_B^{VBM} = 4,5$ eV. Der Azimut von 165° entspricht gerade der Kantenrichtung der rechteckig geformten Substratscheiben. Da ZnSe-Einkristalle parallel zu den (011)-Kristallflächen spalten, was Labor-LEED-Messungen bestätigen, entspricht der gewählte Azimut daher einer [011] äquivalenten Richtung.

Trägt man alle Bindungsenergien von spektroskopischen Strukturen verschiedener ARUPS-Messungen bei Anregungsenergien zwischen 10 eV und 70 eV gegen ihre $k_{\parallel}$ -Werte auf (nicht gezeigt), so finden sich trotz der hohen Anzahl von 16 ARUPS-Messungen keine Datenpunkte, die die Symmetrie der (1×1) - oder der $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion zeigen. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß sich keine merklich dispergierenden Oberflächenbänder ausbilden. Um diese Folgerung nochmals zu überprüfen, wurde noch ein weiterer Versuch unternommen, eine Oberflächenbandstruktur von ZnSe zu ermitteln: Dazu wurde zunächst ZnSe-Schichten epitaktisch auf ein GaAs(100)-Substrat in der Würzburger MBE-Anlage aufgewachsen. Diese Probe war während des Transports an Luft von der MBE in die Meßapparatur am Synchrotron mit einer polykristallinen Se-Schutzschicht bedeckt.

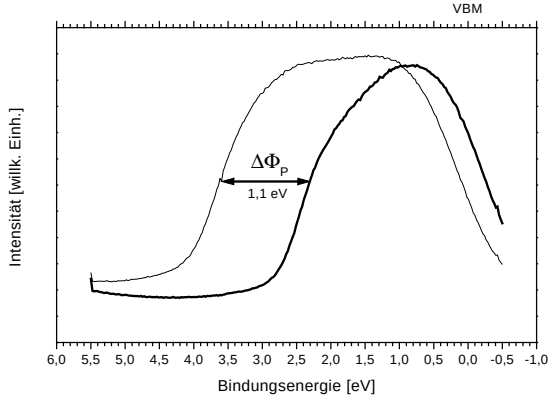


Abb. 4.13: Cut-Off-Messungen der ZnSe-Substratprobe vor (dünne Linie) und nach (dicke Linie) der Präparation durch Sputtern und Heizen. Die Probe war jeweils um 4,8 eV vorgespannt; Anregungsenergie $\hbar\omega = 10$ eV.

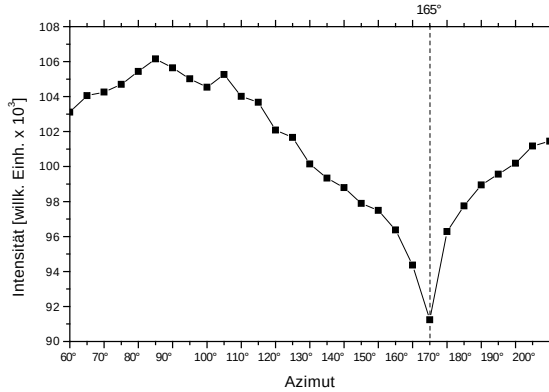


Abb. 4.14: Azi-Scan (AAS) der mittels Sputtern und Heizen präparierten ZnSe-Substratprobe: Der Azimut der Probe wurde dazu in 5°-Schritten bei 60° beginnend bis 200° variiert. Jeder Datenpunkt entspricht jeweils der Photoemissionsintensität in einem Polarwinkelbereich von 70° bis 80° bei $E_B^{VBM} = 4,5$ eV.

Gecappte Epischicht

Die mit Se *gecappt*⁶, ca. 4 μm dicke ZnSe(100)-Schicht wurde auf ein GaAs-Substrat in der Würzburger MBE gewachsen und unter Luft in die Meßapparatur am Synchrotron⁷ transferiert. Um das Se-Cap zu entfernen (*Decappen*) wurde die Probe für 5 h auf 160 °C am Thermoelement geheizt. In dieser Zeit wurde das Signal eines Quadrupol-Massenspektrometers (*QMS*) beobachtet, das auf eine Masse von 40 amu eingestellt war. Das entspricht doppelt ionisierten Se-Ionen (Se^{2+}). Das Decappen war beendet, nachdem das QMS-Signal vernachlässigbar in Relation zum Hintergrunddruck der UHV-Kammer wurde. Die Probe benötigte im Anschluß 2,5 h Zeit zum Abkühlen auf Raumtemperatur und wurde anschließend für ca. 45 min bei 420 °C (am Thermoelement) geheizt. Ein LEED-Bild konnte zwar wegen der starken Magnetfelder am Synchrotron nicht beobachtet werden, der AAS zeigte aber deutliche Symmetrien bzgl. der Winkel 160° und 70°. Darüber hinaus deutet die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse zwischen Zn- und Se-Rumpfniveaus auf eine Zink-terminierte Oberfläche hin. Dazu wurden Photoemissionsspektren bei unterschiedlichen Polarwinkeln herangezogen. Die Interpretation berücksichtigt, daß die Ausdringtiefe der Photoelektronen eines Rumpfniveaus jeweils bei der gleichen kinetischen Energie gleich ist, jedoch die Tiefe, aus der die entsprechenden Photoelektronen aus der Probe stammen können, mit wachsendem Polarwinkel abnimmt. Äquivalente Ergebnisse sind bereits veröffentlicht von M. Nagelstraßer [17].

Um die Verwendbarkeit der Präparationsmethode des Decappens für Untersuchungen von Epischichten zu kontrollieren, wurde die auf dem selben MBE-Probenhalter gewachsene Referenzprobe per Röntgendiffraktometrie im Labor vor und nach Herunterheizen des Se-Caps untersucht. Die freundlicherweise von T. Gerhardt und H. Reiß⁸ zur Verfügung gestellten Diffraktogramme sind in den Abb. 4.15 und Abb. 4.16 zu sehen. Der sehr schmale Röntgenreflex in Abb. 4.15 und 4.16 bei 31,169° bzw. 32,802° stammt vom sehr gut geordneten GaAs-Kristallgitter des MBE-Substratmaterials. Die Ursache für die sich um ca. 1,6° unterscheidenden Winkel ist eine veränderte Justage bei den Messungen vor und nach dem Decap-Prozeß; außerdem fehlt nach dem Decappen naturgemäß die polykri-

⁶Darunter wird die gängige Methode der MBE verstanden, Epischichten, die an Luft ausgeschleust werden sollen, mit einer schützenden, polykristallinen Se-Schicht zu bewachsen.

⁷BESSY Meßzeit im April/Mai 1997

⁸Experimentelle Physik III

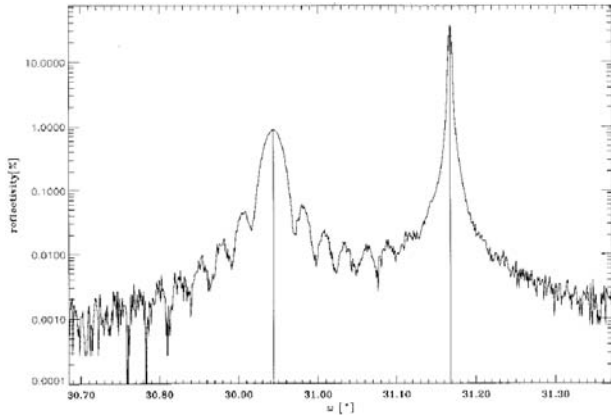


Abb. 4.15: Röntgendiffraktrogramm einer ZnSe-Epischicht **vor** dem Decappen

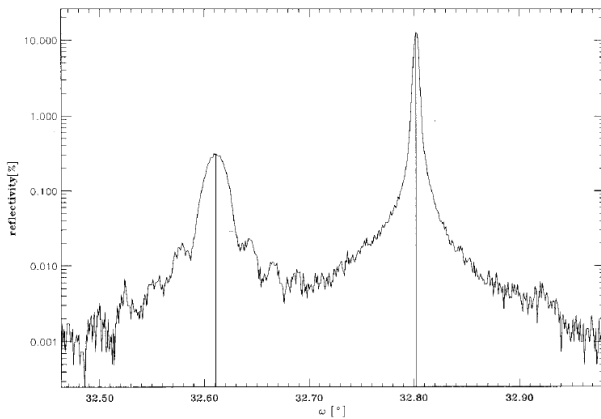


Abb. 4.16: Röntgendiffraktrogramm einer ZnSe-Epischicht **nach** dem Decappen

stalline Se-Schutzschicht und deren Einfluß auf die Röntgenbeugung. Der breitere Reflex mit vielen Nebenmaxima bei $30,943^\circ$ vor und $32,611^\circ$ nach dem Decappen stammt von der ZnSe-Epischicht. Die vielen Nebenmaxima des Schichtreflexes erklären sich auf Grund der geringen Dicke der Epischicht aus Interferenzeffekten analog derer des Fabry-Perrot-Interferometers. Die Abnahme der Anzahl dieser Nebenmaxima für die decappte Schicht deutet auf eine Verschlechterung der Schichtqualität (z. B. Erhöhung der Defektdichte) der decappten Schicht hin. Jedoch entspricht gemäß den Erfahrungswerten der Röntgendiffraktometrie-Gruppe die Qualität der Schicht einer guten epitaktisch gewachsenen Schicht.

Die ARUPS-Messungen an der so erhaltenen ZnSe-Oberfläche zeigten keine anderen Ergebnisse, als für das durch Sputtern und Heizen präparierte Substratmaterial oder für die UHV-transferierte Epischicht.

Zusammenfassung für die unterschiedlichen ZnSe-Proben

In diesem Abschnitt wurden Untersuchungen der Oberflächenbandstruktur von ZnSe vorgestellt. Die verwendeten Proben wurden in der MBE gewachsen und per UHV-Transfer in die Meßkammer verbracht. Alternativ dazu wurden Proben per schützender Selenschicht, die kurz vor der Messung im UHV abgedampft wurde, untersucht oder Proben wurden per Sputtern und Heizen eines Substrat-Kristalls präpariert. Die allgemeine Beobachtung für die mit vielen Anregungsenergien bestimmten winkelaufgelösten Spektrenserien war immer die gleiche: Die Dispersion der Bänder einer $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche ließ sich nicht beobachten. Es konnten aber drei nicht dispergierende Bänder mit Oberflächencharakter bestimmt werden, deren energetische Lagen im Einklang mit den Ergebnissen von J. Y. Xue et al. [72] liegen.

4.5.5 Oberflächenbandstruktur von CdTe(100)

Die Messungen wurden an einem CdTe-Volumenkristall durchgeführt, wie er als Substratmaterial für MBE-Zwecke verwendet wird. Der Lichteinfall erfolgte im Gegensatz zu den Messungen an ZnSe der Abb. 4.9 unter 0° relativ zur Oberflächennormalen. Der Kristall wurde unter UHV im transportablen UHV-System zum Analysesystem WUPSSY zu BESSY nach Berlin gebracht.

Nach dem Transfer ins Analysesystem konnte selbst bei abgeschalteten Synchrotronmagneten keine LEED-Struktur beobachtet werden. Deshalb wurde die

Oberfläche präpariert, wie in Abschnitt 5.2.3 für die REELS-Messungen beschrieben. Nach der unten ausführlich beschriebenen Präparation durch Sputtern und Heizen auf 270°C (am Thermoelement, das auf die Rückseite des Probenhalters aufgepreßt war) zeigte sich das nicht perfekte LEED-Bild einer $c(2\times 2)$ -Rekonstruktion.

Die nachfolgenden ARUPS-Messungen wurden bei dem Azimut durchgeführt, der der $\overline{\Gamma}_{c(2\times 2)}\overline{J}_{c(2\times 2)}$ -Richtung und der $\overline{\Gamma}_{(1\times 1)}\overline{K}_{(1\times 1)}$ -Richtung entspricht, also der [001]-Kristallrichtung. Es wurde mit 17 Anregungsenergien zwischen 12 eV und 45 eV gemessen.

Die Ergebnisse der entsprechenden Bandstrukturauswertungen sind in Abb. 4.17 zusammengefaßt: Die Auswertungen aller ARUPS-Messungen zeigen besonders deutlich bei Bindungsenergien zwischen 0 eV und ca. 1,5 eV ein dispergierendes Band mit der Symmetrie der unrekonstruierten (1×1) -Oberfläche. Bei ca. 4,4 eV ist ein nicht dispergierendes Band zu erkennen. Das CdTe-Substratmaterial zeigt also nach der verwendeten Präparationsmethode eine (100)-Oberfläche, die zumindest Symmetrien im erweiterten Zonenschema der Abb. 4.17 erkennen läßt, wie sie der (1×1) -Rekonstruktion entspricht.

In der Literatur finden sich widersprüchliche Aussagen zur Oberflächenrekonstruktion von CdTe(100) nach der verwendeten Präparationsmethode: In STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) in [74] und aufwendigen LEED-Untersuchungen in [75] wird bei Raumtemperatur die Koexistenz von (2×1) - und $c(2\times 2)$ -Oberflächendomänen beschrieben, nicht aber der Beitrag einer (1×1) -Oberflächendomäne. Demgegenüber erhalten K.-U. Gawlik et al. mit einer äquivalenten Präparationsmethode wie der in dieser Arbeit verwendeten, sowohl eine $c(2\times 2)$ - [68] als auch eine nicht-rekonstruierte [67] Oberfläche.

Ungeachtet der ungeklärten Problematik der Oberflächenrekonstruktion erhalten K.-U. Gawlik et al. in [67] eine Oberflächenbandstruktur, wie sie der Abb. 4.17 entspricht: Dort findet sich ein dispergierendes Oberflächenband zwischen 0 eV und ca. 1,3 eV und außerdem der Zustandsdichtepeak bei 4,6 eV. Diese Werte stimmen mit jenen in dieser Arbeit erhaltenen innerhalb der Meßunsicherheit von ca. $\pm 0,2$ eV überein.

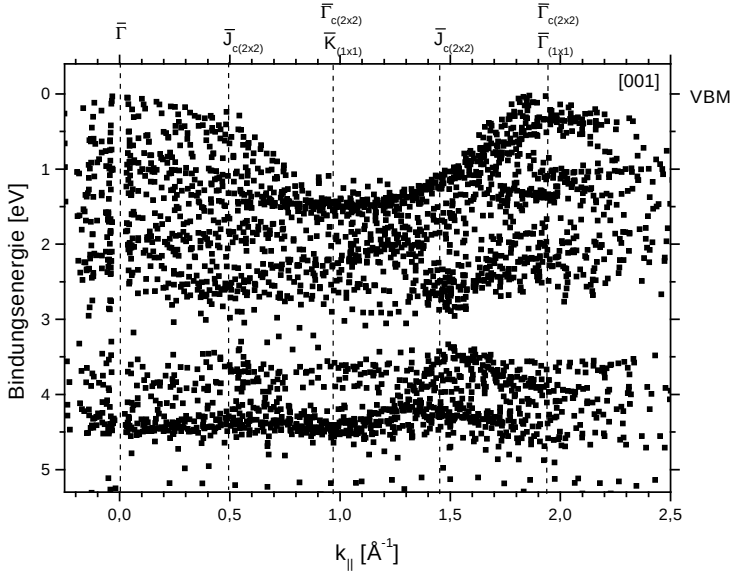


Abb. 4.17: Darstellung der Ergebnisse für die Bandstruktur der CdTe(100)-Oberfläche in [001]-Richtung nach der in Abschnitt 4.5.3 beschriebenen Auswertemethode. Es wurden 17 verschiedene Anregungsenergien zwischen 12 eV und 45 eV verwendet. Die angegebenen Symmetriepunkte gelten für die [001]-Richtung in der nicht rekonstruierten Oberflächenbrillouinzone (1×1) und der rekonstruierten $c(2 \times 2)$. Der Lichteinfallswinkel war $\vartheta = 0^\circ$; die Photoemissionsschwelle $U_{th} = 5,4$ eV.

5 EELS an CdTe, ZnSe, BeTe und BeSe

Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (*EELS*, *Electron Energy Loss Spectroscopy*) beschreibt ganz allgemein jede Art der Elektronenspektroskopie, bei der inelastische Elektronenstreuung benutzt wird, um Anregungen an Oberflächen oder in dünnen Filmen zu untersuchen [76–78]. Im Experiment wird entweder ein monoenergetischer Elektronenstrahl an einer Oberfläche gestreut oder die Transmission eines hochenergetischen Elektronenstrahls durch einen dünnen Film gemessen. In jedem Fall wird die kinetische Energie der gestreuten Elektronen bei definiertem Streuwinkel mit geeigneten Elektronennergieanalysatoren gemessen. Der inelastische Streuprozess beruht auf der Wechselwirkung der Elektronen mit Phononen, Plasmonen, Adsorbat-Schwingungen und elektronischen Übergängen innerhalb der Bandstruktur des Festkörpers. Die Theorie wird dabei innerhalb eines allgemeingültigen Ansatzes (siehe 5.1) entwickelt, oder aber innerhalb eines engeren Gültigkeitsbereichs, der nur weitreichende Potentiale berücksichtigt (*dielektrische Theorie*) [78, 79].

Da viele unterschiedliche Festkörperanregungen untersucht werden können, deren Energien zwischen wenigen meV (z. B. Oberflächenphononen) über einige eV (Plasmonen) bis zu mehreren 10^3 eV (elementare Anregungen von kernnahen elektronischen Zuständen) liegen, sind jeweils sehr unterschiedliche Experimente notwendig, die im interessierenden Verlustenergiebereich die adäquate Auflösung liefern.

HREELS (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*) kommt für primäre Energien E_0 des monochromatisierten Elektronenstrahls im Energiebereich $E_0 < 20$ eV zur Anwendung. Sehr geringe Halbwertsbreiten (< 1 meV) der Energie des primären Elektronenstrahls lassen sich derzeit mit einem von H. Ibach entwickelten Spektrometer erzielen [80]. HREELS wird am häufigsten zur

Untersuchung der Vibrationen von adsorbierten Atomen und Molekülen verwendet. Mittels Auswahlregeln und durch Infrarot-Spektroskopie der interessierenden Moleküle in der Gasphase lassen sich so z. B. Informationen über Adsorptions-Plätze ermitteln [78].

REELS bezeichnet den Primärenergiebereich $50 \text{ eV} < E_0 < 500 \text{ eV}$ und deckt im allg. Verlustprozesse ab, die an der Oberfläche lokalisiert sind oder im Volumen ihren Ursprung haben. Dies bedeutet namentlich Anregungen von Valenzbandelektronen-Plasmonen (Oberflächen- und Volumenplasmonen), aber auch von elektronischen Interband-Übergängen (sog. Interband-Plasmonen [81]). Die elektronische Struktur von sauberen Oberflächen (Oberflächenzustände), dünnen Schichten und Adsorbaten kann untersucht werden, wie z. B. von G. Michalk [82], der die saubere Ru(001)-Oberfläche und die jeweils mit CO und mit N₂ bedeckte Ru(001)-Oberfläche mit dem selben Elektronenenergie-Analysator untersuchte wie der in dieser Arbeit verwendete. Da eine energetische Auflösung von ca. 0,3 – 0,5 eV ausreicht, um spektroskopische Strukturen im Verlustenergiebereich von 1 – 50 eV identifizieren zu können, genügt für die Experimente eine konventionelle Elektronenkanone (ohne Monochromator), deren energetische Breite durch die thermische Verteilung bei der Temperatur der Kathode bestimmt ist und für unsere Untersuchungen ungefähr 0,3 eV beträgt [82]. Außer dem in dieser Arbeit verwendeten winkelauflösenden hemisphärischen Elektronenenergieanalysator finden für EELS in diesem Primärenergiebereich auch Analysatoren Verwendung, die sonst üblicherweise für die elektroneninduzierte Augerelektro-nenspektroskopie (*AES*) benutzt werden: *Cylindrical Mirror Analyser (CMA)*. Findet der CMA Verwendung, wird oft das Lock-In Verfahren benutzt, das ein Signal $\propto \frac{\partial I}{\partial E} dE$ liefert, während bei der Verwendung des Elektronenenergieanalysators aus dieser Arbeit das Signal $\propto IdE$ ist: Beim CMA trägt also der Untergrund im Spektrum nicht störend bei; beim Analysator dieser Arbeit ist das Signal aber direkt interpretierbar, ohne die Differentiation berücksichtigen zu müssen.

EELS bezeichnet i. a. den Primärenergiebereich $E_0 \gg 500 \text{ eV}$. Für diese Methode kann z. B. ein Transmissions-Elektronenmikroskop (*TEM*) Verwendung finden. Elektronen, mit hier üblicherweise verwendeten hohen Primärenergien von 100 keV und darüber, können dünne Filme durchdringen. Damit werden überwiegend die Volumenanregungen des Festkörpers untersucht. Das speziell für EELS konstruierte Spektrometer von J. Fink erlaubt Messungen mit großen Impulsüberträgen, was insbesondere zur Untersuchung der Dispersion von Plasmonen wichtig ist [81].

5.1 EELS in Reflexion und Transmission

EELS

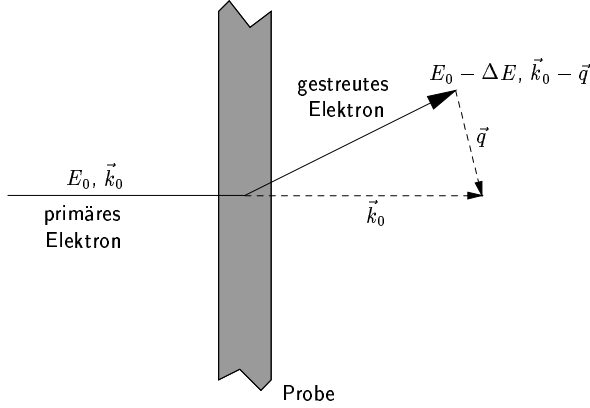


Abb. 5.1: Streugeometrie der EELS-Messungen

Die Geometrie eines Streuexperimentes mit Elektronen ist in Abb. 5.1 gezeigt. Die nun folgende Diskussion der EELS-Theorie ist angelehnt an [81]: Ein Elektron mit Impuls $\hbar k_0$ wird in einen Zustand mit Impuls $\hbar k_1$ gestreut. Der Energieverlust und Impulsübertrag (der eine Funktion der Verlustenergie und des Streuwinkels θ ist) wird ausgedrückt durch

$$\hbar\omega = E_0 - E_1 = \hbar^2 \frac{k_0^2 - k_1^2}{2m}$$

und

$$\hbar\vec{q} = \hbar\vec{k}_0 - \hbar\vec{k}_1.$$

Die eigentliche Meßgröße ist der partielle differentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}$. Er beschreibt den Anteil von Elektronen mit der Primärenergie E_0 , die in das Raumwinkelement $d\Omega$ unter dem Winkel θ gestreut werden und eine Energie zwischen E_1 und $E_1 + dE$ nach dem Streuprozess haben. Bei Experimenten in Transmission ist die Energie und der Impuls der Primärelektronen wesentlich größer als die entsprechenden Größen der Elektronen im untersuchten Festkörper — für $E_0 = 170$ keV ist der Betrag des Wellenvektors $k_0 = 228 \text{ \AA}^{-1}$ im Vergleich

zu Wellenvektoren im Festkörper in der Größenordnung von $1 \text{ \AA}^{-1}$. Darum sind auch die Streuwinkel extrem klein: Für die gegebenen Werte ist der Streuwinkel θ ungefähr 4 mrad oder $0,25^\circ$. Der Wellenvektor $\vec{q}$ kann in zwei Vektoren aufgeteilt werden, wovon einer parallel und der andere senkrecht auf dem Primärelektronenstrahl steht. Für $|\vec{q}| \ll |\vec{k}_0|$ gilt:

$$q_\perp \approx k_0 \sin \theta \approx k_0 \theta$$

$$q_\parallel = k_0 \frac{\hbar \omega}{2E_0}$$

$$q^2 = q_\perp^2 + q_\parallel^2$$

Wegen der hohen Anregungsenergie ist $\frac{\hbar \omega}{2E_0}$ für elektronische Anregungen von Valenzniveaus und flachen Rumpfniveaus klein gegen θ , und so kann $q_\parallel$ vernachlässigt werden: $|\vec{q}| \approx q_\perp \approx k_0 \theta$.

Quantenmechanisch gesehen wird der Streuprozess beschrieben durch einen Übergang von einem Grundzustand Φ_0 (Primärelektron zusammen mit dem Festkörper im Grundzustand) zu einem Endzustand Φ_1 (gestreutes Primärelektron zusammen mit den angeregten Elektronen des Festkörpers und den Festkörperelektronen, die im Grundzustand verblieben sind). Der Übergang wird verursacht durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Primärelektron und den Ladungen im Festkörper, wobei das Potential im nicht-relativistischen Fall gegeben ist durch

$$V(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{n=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_n|}$$

Wegen ihrer hohen kinetischen Energie sind die Primärelektronen unterscheidbar von den Elektronen des Festkörpers, weshalb Austauscheffekte vernachlässigt werden können [81]. Dann lassen sich die Wellenfunktionen separieren in ebene Wellen des Primärelektrons vor ($e^{i\vec{k}_0 \vec{r}}$) und nach ($e^{i\vec{k}_1 \vec{r}}$) dem Streuprozess und die Eigenfunktionen des Systems im Grundzustand ψ_0 und im angeregten Zustand ψ_f [81]:

$$\Phi_0(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{V}} \psi_0(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_0 \vec{r}}$$

$$\Phi_1(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{V}} \psi_f(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) e^{i\vec{k}_1 \vec{r}}$$

worin V ein Einheitsvolumen ist. Nun läßt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt in der *Born Näherung* [83] schreiben:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{V^2 k_1}{N k_0} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \sum_f \left| \langle f, \vec{k}_f | V | \vec{k}_0, 0 \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_0 + \hbar \omega)$$

darin sind E_0 und E_f die Eigenwerte zu ψ_0 und ψ_f . Der Faktor $\frac{1}{N}$ berücksichtigt, daß der Wirkungsquerschnitt pro Elektron definiert ist. Nach [84] ergibt die Integration über V und den ebenen Wellen die Fourier-Transformierte des Coulomb-Potentials $\frac{4\pi e^2}{q^2}$. Dann ist der Operator innerhalb des Matrixelements die Fourier-Transformierte des Elektronendichteoperators

$$n_q := \sum_n \exp(i\vec{q}\vec{r}_n)$$

Um die δ -Funktion zu eliminieren wird ein zeitabhängiger Operator eingeführt mit H als dem Hamilton-Operator des Systems:

$$n_q = \exp(iHt)n_q(0)\exp(-iHt)$$

Vorausgesetzt $|\vec{k}_0| \approx |\vec{k}_1|$ läßt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt formulieren durch:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Ruth}} S(q, \omega) \quad (5.1)$$

Darin ist $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{Ruth}} = \frac{4}{a_0^2 q^4}$ der elastische Rutherford Streuquerschnitt für ein an einem freien Elektron gestreutes Elektron mit a_0 als dem Bohr-Radius. Der *dy-namische Streufaktor* $S(q, \omega)$ ist definiert durch:

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int dt e^{-i\omega t} \langle n_q(t) n_{-q}(0) \rangle \quad (5.2)$$

Dies ist die Fourier-Transformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion; die Bracket-Symbole weisen auf die quantenmechanische und statistische Mittelwertbildung hin. Dieses wichtige Ergebnis wurde erstmals von L. van Hove ermitelt [83]. Es zeigt, daß der differentielle Wirkungsquerschnitt faktorisiert werden kann: In einen Term, der die Amplitude und in einen weiteren Term, der die Struktur dynamisch beschreibt. Der die Amplitude betreffende Term beschreibt die Wechselwirkung des Teilchens mit dem Streuer, was in diesem Fall einfach der Rutherford-Streuung von zwei geladenen Teilchen entspricht. Der zweite Term hängt ausschließlich von der dynamischen Struktur des Festkörpers ab und liefert deshalb sehr grundlegende Informationen über das Vielteilchensystem beim Streuexperiment. Im besonderen liefert $S(\vec{q}, \omega)$ Informationen über die Dichtefluktuationen des elektronischen Systems.

Die Gleichungen 5.1 und 5.2 beschreiben reale Übergänge in Vielteilchensystemen, welche durch eine externe Sonde verursacht wurden. Diese Übergänge

entsprechen irreversiblen dissipativen Prozessen. Zusätzlich zu den realen Prozessen wird die Sonde aber noch virtuelle Übergänge erzeugen, die eine reversible Deformation des Systems darstellen und einer Polarisierung entsprechen. Die gesamte Antwort eines Systems auf eine schwache externe Störung wird durch die Störungstheorie erster Ordnung beschrieben [81]. Der Hamilton-Operator des Systems wird gegeben durch $H = H_0 + H_1$, worin H_0 der Hamiltonian des isolierten Systems ist und H_1 die Störung beschreibt. Nach [85] ist der Wert einer dynamischen Variablen O in erster Ordnung Störungstheorie gegeben durch

$$\langle O(\omega) \rangle = \frac{1}{i} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\delta)t} \langle [O(t), H_1(\omega)] \rangle \quad (5.3)$$

worin $O(t) := e^{iH_0 t} O e^{-iH_0 t}$ ist, $H_1(\omega)$ die Fourier-Transformierte von $H_1(t)$ und δ eine sehr kleine positive Zahl. In Verbindung mit Elektronen-Streuexperimenten interessiert die besondere Antwortfunktion, namentlich die der Elektronendichte $\rho(\vec{r}, t) = en(\vec{r}, t)$ auf ein externes, skalares elektrostatisches Potential Φ_{ext} , also eine longitudinale elektrostatische Störung. Die Störung ist gegeben durch

$$H_1(t) = \int d^3r \rho(\vec{r}) \Phi_{ext}(\vec{r}, t) \quad (5.4)$$

und die Antwortfunktion χ ist definiert durch

$$\begin{aligned} \langle \rho_{ind}(\vec{r}, \omega) \rangle &:= \frac{1}{2\pi} \int dt e^{i\omega t} \langle \rho_{ind}(\vec{r}, t) \rangle \\ &= \int d^3r' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \Phi_{ext}(\vec{r}', \omega) \end{aligned} \quad (5.5)$$

Mit Gleichung 5.3 wird die Antwortfunktion χ zu

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = -\frac{ie^2}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\delta)t} \langle [n(\vec{r}, t), n(\vec{r}', 0)] \rangle \quad (5.6)$$

In einem homogenen System, wie dem *jellium-Modell* freier Elektronen vor dem Hintergrund eines homogenen positiv geladenen Hintergrunds der Ionen, hängt χ nur noch von $\vec{r} - \vec{r}'$ ab [81]. Die Fourier-Transformierten der Gleichungen 5.5 und 5.6 sind

$$\langle en_{ind}(\vec{q}, \omega) \rangle = \chi(\vec{q}, \omega) \Phi_{ext}(\vec{q}, \omega) \quad (5.7)$$

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{ie^2}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\delta)t} \langle [n_{\vec{q}}(t), n_{-\vec{q}}(0)] \rangle \quad (5.8)$$

Es gibt eine große Ähnlichkeit zwischen dem Strukturfaktor $S(\vec{q}, \omega)$ aus Gleichung 5.2 und $\chi(\vec{q}, \omega)$: Ein detaillierter Vergleich zeigt, daß der Strukturfaktor in Abhängigkeit vom Imaginärteil von χ ausgedrückt werden kann:

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\pi e^2} \frac{\hbar}{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \text{Im} \chi(\vec{q}, \omega) \approx -\frac{\hbar}{\pi e^2} \text{Im} \chi(\vec{q}, \omega) \quad (5.9)$$

wobei $e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \approx -1$ für Elektronenanregungen mit $\hbar\omega \gg k_B T$. Somit reduziert sich die Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts auf den Imaginärteil von χ .

Im nächsten Schritt ist dieses Ergebnis mit einer weiteren Antwortfunktion, der Dielektrischen Funktion, verknüpft. In der allgemeinsten Form ist diese definiert über

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \int d^3r' \int dt' \hat{\varepsilon}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \vec{D}(\vec{r}', t) \quad (5.10)$$

mit $\vec{D}$ als der elektrischen Verschiebungsdichte. Im homogenen System hängt der dielektrische Tensor $\hat{\varepsilon}$ nur noch von $\vec{r} - \vec{r}'$ ab. Das selbe gilt, wenn man eine makroskopische Sichtweise heranzieht, dann wenn ein Mittelwert ε_M über das System gebildet wird. Die makroskopische dielektrische Funktion ε_M wird mittels einer externen Sonde gemessen, die einen Impuls überträgt, dessen Wellenlänge groß gegen die Dimension der Brillouin-Zone ist. Die Fourier-Transformierte von Gleichung 5.10 ist gegeben durch

$$\vec{E}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_M^{-1}(\vec{q}, \omega) \vec{D}(\vec{q}, \omega) \quad (5.11)$$

Somit läßt sich schreiben, wenn man berücksichtigt, daß $\vec{D} = -\nabla \Phi_{ext}$ und $\vec{E} = -\nabla \Phi_{ind}$ ist:

$$\frac{1}{\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)} = \frac{\vec{E}(\vec{q}, \omega)}{\vec{D}(\vec{q}, \omega)} = \frac{\Phi_{tot}}{\Phi_{ext}} \quad (5.12)$$

Benutzt man nun $\Phi_{tot} = \Phi_{ind} + \Phi_{ext}$, Gleichung 5.7 und die Fourier-Transformierte der Poisson-Gleichung $\Phi_{ind}(\vec{q}, \omega) = v_q \rho_{ind}(\vec{q}, \omega)$ ($v_q = \frac{4\pi}{q^2}$ ist die Fourier-Transformierte des Coulomb-Potentials), erhält man:

$$\frac{1}{\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)} = 1 + v_q \chi(\vec{q}, \omega) \quad (5.13)$$

Durch Kombination der Gleichungen 5.1, 5.5 und 5.10 resultiert ein wichtiges Ergebnis für die Beziehung zwischen differentiellm Wirkungsquerschnitt und der makroskopischen Dielektrizitätsfunktion:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\hbar}{(\pi e a_0)^2 q^2} \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)} \right) \quad (5.14)$$

worin $\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon_M(\vec{q}, \omega)} \right)$ die *makroskopische Verlustfunktion* ist. In vielen Fällen ist die Verlustfunktion von q fast unabhängig: In diesen Fällen nimmt der differentielle Wirkungsquerschnitt für inelastisch streuende Elektronen ungefähr mit $\frac{1}{q^2}$ ab.

REELS

In diesem Abschnitt soll kurz auf die Theorie zur Beschreibung von REELS-Experimenten eingegangen werden. Die Entwicklung einer *first principle*-Theorie ist bis heute nicht abgeschlossen. Statt dessen behandeln viele Autoren das Thema mit der dynamischen LEED-Theorie [86–89]. In diesen Veröffentlichungen wurde das Zwei-Stufen-Modell entwickelt, das entweder zuerst einen Energieverlust gefolgt von der Elektronenbeugung oder umgekehrt behandelt. Die ausführliche Darstellung dieser Theorie hätte den Rahmen dieser Arbeit gesprengt. So soll das Ergebnis der entsprechenden quantenmechanischen Betrachtung für die q -Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts angegeben werden, um es mit dem Ergebnis bei EELS vergleichen zu können [90]:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \omega \partial \Omega} = \frac{m^2 e^2}{2\pi \cos \theta_i} \frac{K^s}{K} \frac{1}{q_{\parallel}^2} P(q_{\parallel}, \omega) \quad (5.15)$$

$$\times \left(\frac{1}{q_{\parallel} + iK_z^s + iK_z} + \frac{R_s}{q_{\parallel} + iK_z - iK_z^s} + \frac{R_i}{q_{\parallel} + iK_z^s - iK_z} + \frac{R_i R_s}{q_{\parallel} - iK_z^s - iK_z} \right)$$

In Gl. 5.15 ist θ_i der Einfallswinkel des Primärelektrons relativ zur Oberflächennormalen. K_z und K_z^s sind die Impuls-Komponenten senkrecht zur Oberfläche des Elektrons vor und nach dem Streuprozess. R_i und R_s sind die komplexen Reflektivitäts-Koeffizienten des Elektrons jeweils vor und nach dem Energieverlust. Gl. 5.15 zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts der REELS-Methode von $\frac{1}{q_{\parallel}^2}$. Sie beschreibt im ersten Term im großen Klammerausdruck den Streuprozess, der ausschließlich durch den Energieverlust beschrieben wird. Der zweite Term kommt zum Tragen, wenn das Primärelektron zuerst Energie verliert und dann an der Oberfläche gebeugt wird. Der dritte Term beschreibt zuerst die Beugung und dann den Energieverlust; der letzte Term wäre relevant, falls das Elektron vor und nach dem Energieverlust an der Oberfläche gebeugt würde. Schließlich ist die Funktion $P(q_{\parallel}, \omega)$ die dem Strukturfaktor $S(q, \omega)$ aus Gl. 5.2 analoge Funktion für die Oberfläche.

Auf ein einfaches klassisches Modell für die Wechselwirkung des Primärelektrons mit der Festkörperoberfläche sei abschließend zu diesem Abschnitt eingegangen: Das Coulomb-Feld des Primärelektrons wechselwirkt mit dem Elektronengas des Festkörpers per langreichweitigem Dipolfeld. Diese Wechselwirkung verursacht ein raum- und zeitabhängiges Polarisationsfeld, das wiederum die Bewegung des Primärelektrons dämpft (Lenzsche Regel). Das Polarisationsfeld kann

auf der anderen Seite in eine Fourier-Reihe zerlegt werden, die aus ebenen Wellen besteht, welche innerhalb eines dielektrischen Mediums proportional zu $\varepsilon_2 := \text{Im}\varepsilon$ gedämpft werden. Auf diesem Weg wird also die Energie, die das Primärelektron verliert, auf den Festkörper übertragen. Innerhalb dieses Modells ist es einfach, einen Ausdruck für den Energieverlust des streuenden Elektrons zu finden, der natürlich nichts über die Kinematik des Streuprozesses aussagt. Innerhalb des Volumens eines dielektrischen Mediums ist die Amplitude des Feldes eines Elektrons um den Faktor $\frac{1}{\varepsilon}$ abgeschwächt, die Intensität also um $\frac{1}{|\varepsilon|^2}$. Bewegt sich das Feld durch das Medium wird seine Dämpfung proportional zu ε_2 sein. Darum erhält man für die Verlustenergie

$$W_b(q, \omega) = \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon|^2} = -\text{Im}\frac{1}{\varepsilon} \quad (5.16)$$

Im Falle der Reflexion vom dielektrischen Halbraum wird das Feld innerhalb des Mediums mit einem Faktor $\frac{1}{\varepsilon+1}$ abgeschwächt, da das Feld durch die bewegte Ladung im Vakuum durch Polarisation induziert wurde:

$$W_s(q, \omega) = \frac{\varepsilon_2}{|\varepsilon + 1|^2} = -\text{Im}\frac{1}{\varepsilon + 1} \quad (5.17)$$

Die beiden Funktionen $-\text{Im}\frac{1}{\varepsilon}$ und $-\text{Im}\frac{1}{\varepsilon+1}$ werden Volumenverlustfunktion (Gl. 5.16) und Oberflächenverlustfunktion (Gl. 5.17) genannt. Sie beinhalten die grundlegende Struktur der Verlustspektren, da sie die gesamte Information des dielektrischen Verhaltens des Systems beinhalten.

Innerhalb der Gültigkeit der Born-Näherung beschreibt also der negative Imaginärteil der inversen dielektrischen Funktion, die sog. Volumenverlustfunktion, die Energie- und Impulsverluste von schnellen Teilchen, die im System innere Anregungen [77] verursachen. Im Falle eines REELS-Experimentes mit Elektronen der Primärenergien von 100 eV und weniger rührt ein signifikanter Anteil der inelastischen Streuverluste von Anregungen innerhalb der Oberflächenschicht her: Oberflächenplasmonen und Elektron-Loch Übergänge, nicht zuletzt in Oberflächenzustände und -resonanzen. Eine geschlossene theoretische Beschreibung solcher Anregungsprozesse läuft auf die Berechnung der Oberflächenverlustfunktion hinaus, was für ab initio-Rechnungen eine sehr schwierige Aufgabe darstellt. Eine zusätzliche Schwierigkeit stellt die Variation der Eindringtiefe der Primärelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie dar: Dies führt zu unterschiedlichen relativen Beiträgen der Oberflächen- und Volumenanregungen.

Den einfachsten Zugang zu Oberflächenanregungs-Spektren erhält man über die makroskopischen asymptotischen Randbedingungen, die in der wohlbekannten Oberflächenverlustfunktion $W(\omega)$ resultieren [77]:

$$W(\omega) = -Im \frac{1}{\varepsilon(\omega) + 1} \quad (5.18)$$

darin ist $\varepsilon(\omega)$ die *makroskopische* energieabhängige Dielektrizitätskonstante. Dieser Ansatz wird verallgemeinert zu [91]:

$$W(\mathbf{q}, \omega) = -Im [\delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + \varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega)]_{0,0}^{-1} \quad (5.19)$$

worin $\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega)$ die *mikroskopische* dielektrische Antwortmatrix des Volumenhalbleiters und $\mathbf{G}, \mathbf{G}'$ die reziproken Gittervektoren symbolisieren. $\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega)$ wurde von A. Fleszar mittels RPA (random phase approximation) errechnet, wobei die genaue Kenntnis der Volumenbandstruktur des Halbleiters aus LDA-Rechnungen (local density approximation) eingeht [91]. Es liegt auf der Hand, daß solch ein Vorgehen von vornherein einen wichtigen Beitrag zu den REELS-Messungen vernachlässigt, und zwar jene Elektron-Loch-Anregungen, die Oberflächenzustände und -resonanzen beinhalten. Andererseits lassen sich mit diesem theoretischen Ansatz die Volumenanregungen sehr exakt beschreiben; außerdem sollte das Oberflächenplasmon hinreichend gut zu beschreiben sein, da die physikalische Herkunft dieser kollektiven Anregung viel mit dem klassischen und makroskopischen Phänomen zu tun hat. Doch gerade die Überprüfung der Anwendbarkeit eines solchen „einfachen“ Ansatzes, der von der Beschreibung der Volumeneigenschaften herrührt, soll Thema der experimentellen Untersuchungen in Kapitel 5.2 sein.

5.2 REELS-Messungen an CdTe(100)-Oberflächen

5.2.1 Einleitung

Die (100) Oberfläche von kommerziell erhältlichen CdTe-Substraten wurde mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie in Reflexionsgeometrie (REELS) untersucht. (Dazu wurden Proben in situ im UHV präpariert, die dann eine c(2x2)-Rekonstruktion zeigten [75, 92].) Die winkelaufgelösten REELS-Messungen mit Primärenergien zwischen 30 eV und 100 eV zeigen Verluststrukturen zwischen

2 eV und 15 eV Verlustenergie, die im folgenden elektronischen Übergängen zwischen Valenz- und Leitungsband, aber auch Übergängen von Cd 4d-Bändern zugeordnet werden. Außerdem werden Oberflächen- und Volumenplasmonen angeregt.

Die experimentellen Beobachtungen wurden von LDA/RPA Rechnungen für die Volumenverlustfunktion $-\text{Im}_{\epsilon}^{\frac{1}{\epsilon}}$ begleitet, aus der die Oberflächenverlustfunktion $-\text{Im}_{\epsilon+1}^{\frac{1}{\epsilon+1}}$ abgeleitet wurde. Die dominante Verluststruktur in der berechneten Oberflächenverlustfunktion liegt bei 8,7 eV und wird einem Oberflächenplasmon zugeordnet. Seine in den experimentellen Spektren beobachtete Position bzgl. der Verlustenergie ist um ca. 1 eV verringert. Dies gilt auch im Vergleich zu früheren Messungen [93] an der unpolaren CdTe(110)-Oberfläche. Die Verschiebung wird im folgenden auf die verringerte Ladungsdichte an der Oberfläche auf Grund der Rekonstruktion zurückgeführt.

5.2.2 Experimentelles

Diese Messungen wurden im Analysesystem WESP durchgeführt, das bereits in Kap. 2 beschrieben ist. Hauptproblem bei der Energieverlustspektroskopie ist die Eichung der Energieverlustachse:

Der verwendete Analysator zählt Elektronen mit definierter kinetischer Energie (Paßenergie), die von der Probe bei einem bestimmten Azimut in einem Polarwinkelbereich von -10° bis 90° gestreut werden und erlaubt eine maximale Zählrate von ca. $10^5 \frac{\text{Counts}}{\text{s}}$. Die Spannungsversorgung der Paßenergie ist meßtechnisch vollkommen entkoppelt von der Spannungsversorgung der Elektronenquelle und damit von der kinetischen Primärenergie der Elektronen. Deshalb ist die Primärenergie der Elektronen eine zu messende Größe. Es muß das Problem gelöst werden, mit ein und dem selben Analysator die Elektronen zu zählen, die mit geringer Intensität im physikalisch interessanten Verlustenergiebereich von der Probe inelastisch gestreut werden und die Elektronen zu zählen, die bei einer kinetischen Energie, die der Primärenergie der Elektronen aus der Quelle entspricht, hochintensiv den Analysator erreichen.

Motiviert durch das Ziel, möglichst Messungen mit kurzen Meßzeiten zu machen, scheint es auf den ersten Blick sinnvoll, die Spektren im Verlustbereich mit hoher Intensität aus der Quelle zu erstellen und die Primärenergie der Elektronen aus der Quelle dann bei verringerter Quellintensität zu ermitteln, womit die Eichung der Verlustenergie vollziehbar wäre. In der Praxis ist dies aber nicht

möglich, weil die Intensitätserhöhung des Elektronenstrahls direkt eine Verschiebung der Primärenergie zur Folge hat.

Die im folgenden gezeigten REEL-Spektren wurden aus oben genannten Gründen (und aus nicht diskutierten Aspekten der Analysatorelektronik) folgendermaßen erhalten: In den Spektren wird jede Paßenergie (entspricht der kinetischen Energie der Elektronen) jeweils 10 s lang gemessen. Dabei ist die Intensität der Elektronenkanone nur so hoch eingestellt, daß auch die detektierte Intensität der Primärelektronen nicht im Sättigungsbereich der Zähl Elektronik liegt. Das Verlustspektrum wird mit den gleichen Einstellungen so lange wiederholt, bis die Statistik im Verlustenergiebereich genügt. Das aufsummierte Spektrum aller gemessenen Verlustspektren beinhaltet auf diese Weise sowohl den interessierenden Verlustenergiebereich als auch den zur Energieeichung erforderlichen Primärelektronenreflex.

5.2.3 Probenpräparation

Die kommerziell erhältlichen CdTe-Substrate waren bereits in (100)-Richtung orientiert und konnten durch Standardmethoden der Oberflächenphysik präpariert werden: Der etwa 2 mm dicke und 10 mm mal 10 mm große Kristall wurde mittels flüssigem Gallium auf dem Inlay befestigt und aus Luft in das Schleusenkammer-system des Analysesystems WESP eingebracht. Durch Sputtern mit Ar-Ionen mit einer Energie von 1 keV für eine Dauer von 30 min und anschließendes Heizen in zwei Heizzyklen von 90 min Dauer auf jeweils 540 K bildete sich eine $c(2 \times 2)$ rekonstruierte Oberfläche aus, wie durch LEED-Beobachtungen bestätigt werden konnte [75]. Zur Kontrolle der Sauberkeit der Oberfläche wurden vor allen EELS-Messungen elektronenangeregte Auger-Spektren aufgenommen. In Abb. 5.2 sind beispielhaft die Auger-Spektren eines frisch eingeschleusten Substrats und eines durch Sputtern und Heizen präparierten Substrats verglichen. Es ist auffallend, daß selbst durch fortgesetzte Sputter-/Heizzyklen die Schärfe der beobachteten $c(2 \times 2)$ LEED-Spots nicht mehr zunimmt.

Die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion nach der in dieser Arbeit verwendeten Präparation der Proben zeigen die LEED-Bilder der nicht für LEED optimierten Anlage in den Abb. 5.3 und Abb. 5.4. Die LEED-Aufnahme in Abb. 5.4 zeigt deutliche Streifenstrukturen, die auf eine eindimensionale Unordnung hinweisen, wie sie auch für ZnSe in Abb. 4.12 beobachtet wurden. Hingegen kann diese Streifenstruktur in Abb. 5.3 nicht beobachtet werden, was auf eine nicht hinreichend

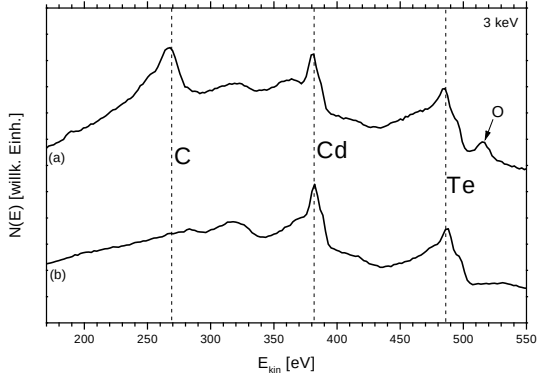


Abb. 5.2: Elektronenangeregte Auger-Spektren von unpräpariertem CdTe-Substratmaterial (a) im Vergleich zu präpariertem CdTe (b) (Bezugsniveau der Energieachse ist das Vakuumniveau der Probe.)

genau reproduzierbare Probenpräparationsmethode hinweist.

5.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Grundsätzlich kann durch den verwendeten Elektronenanalysator die Intensität als Funktion des Polarwinkels und der kinetischen Energie der reflektierten Elektronen quantifiziert werden, wie es Abb. 5.5 in einer Pseudo-3D-Darstellung verdeutlichen soll. Winkelaufgelöste REELS-Messungen wurden mit Primärenergien E_0 von 30, 40, 80 und 100 eV durchgeführt, bei einem festen Einfallswinkel des Primärelektronenstrahls von 70° relativ zur Oberflächennormalen. Die Spektren sind in Abb. 5.6 dargestellt. Sie wurden erhalten, indem Intensität über einen Polarwinkelbereich von $\pm 5^\circ$ um den spekularen Reflex aufsummiert wurde. Dieser Integrationsbereich deckt den Bereich des *wahrscheinlichsten Streuwinkels* $\frac{\Delta E}{2E_0}$ ab [90]. Die Verlustenergien ΔE werden berechnet, indem von der jeweiligen Primärenergie E_0 die kinetischen Energien des entsprechenden Verlustpeaks abgezogen werden. Die Spektren werden auf die maximale Verlustintensität normiert und zur einfachen Vergleichbarkeit in ihrer Ordinate zueinander verschoben.

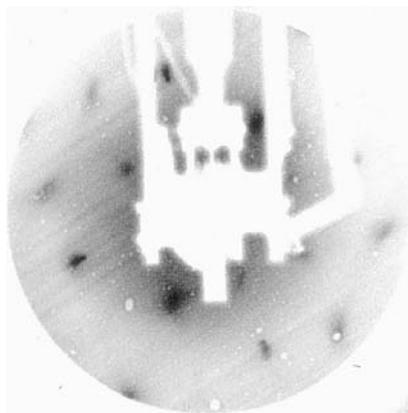


Abb. 5.3: LEED-Aufnahme der CdTe-Oberfläche bei 38 eV Primärenergie nach einer Präparation durch Sputtern mit Argon-Ionen der Energie 1 keV und Heizen auf 540 K.

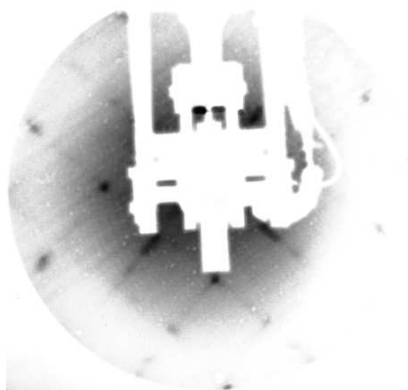


Abb. 5.4: LEED-Aufnahme der CdTe-Oberfläche bei 42 eV Primärenergie nach der Präparation durch Sputtern und Heizen.

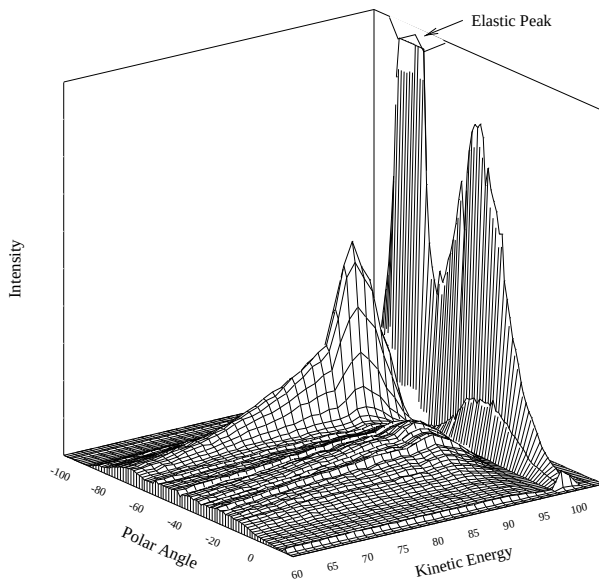


Abb. 5.5: CdTe-REELS in $[011]$ -Richtung bei einer Primärenergie von 100 eV. Der elastische Peak bei einem polaren Winkel $\vartheta = -70^\circ$ und einer kinetischen Energie von 100 eV mußte in der Darstellung in der Intensität abgeschnitten werden, die sonst fünfmal so groß im gewählten Maßstab wäre.

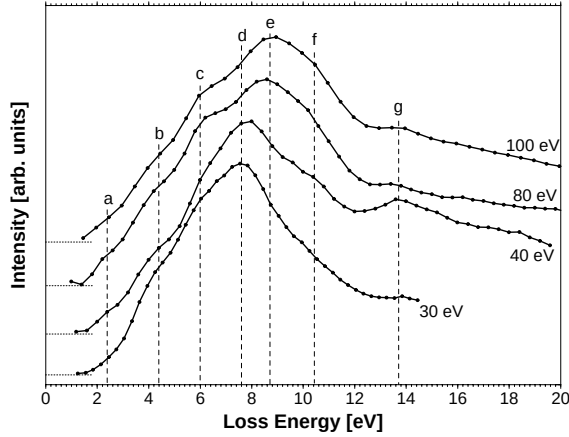


Abb. 5.6: REELS an CdTe(100) $c(2 \times 2)$ bei Primärenergien von 30, 40, 80 und 100 eV. Der Einfallswinkel betrug 70° ; die Spektren wurden in einem Polarwinkelbereich von $\pm 5^\circ$ um den spekularen Reflex integriert. Die gepunkteten Linien kennzeichnen die Basislinien der jeweiligen Spektren. Die vertikalen strichlierten Linien markieren die Positionen der Verluststrukturen.

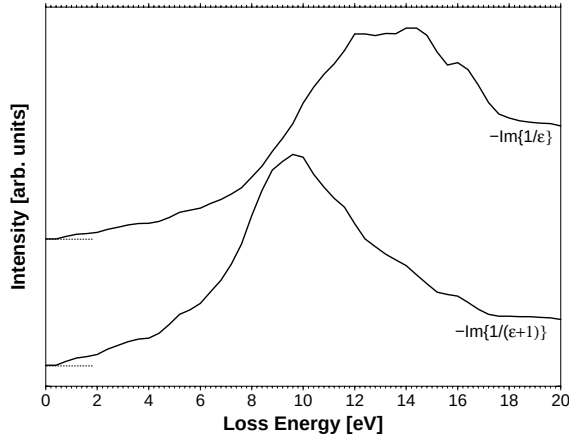


Abb. 5.7: Theoretisch berechnete Volumenverlustfunktion $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon}$ und Oberflächenverlustfunktion $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon+1}$ von CdTe

Die Kurven in Abb. 5.6 zeigen ausgeprägte Verluste zwischen 2 und 15 eV; die Intensitäten dieser Verluste zeigen signifikante Abhängigkeiten von den Primärenergien. Zwischen 80 und 100 eV Anregungsenergie sieht man keine deutlichen Veränderungen mehr. Die Spektren bei niedrigen Primärenergien von 30 und 40 eV zeigen sechs Strukturen bei ungefähr 2,4 eV (a), 4,4 eV (b), 6,0 eV (c), 7,6 eV (d), 10,4 eV (f) und 13,7 eV (g); jene bei höheren Primärenergien von 80 und 100 eV zeigen eine zusätzliche Struktur bei ungefähr 8,7 eV (e). Die energetischen Lagen dieser Strukturen sind innerhalb einer Fehlergrenze von 0,2 eV für unterschiedliche Primärenergien identisch.

Im großen und ganzen stimmt die Form der Spektren bei höheren Primärenergien in Abb. 5.6 für das CdTe(100)-Substrat gut mit der Form der Spektren für die CdTe(110)-Spaltfläche überein, die durch R. L. Hengehold et al. [93] untersucht worden war. Speziell die Verluste *a*, *b*, *c*, *f* und *g* stimmen in ihrer energetischen Lage innerhalb 0,2 bis 0,5 eV mit den früheren Messungen überein. Der Hauptunterschied in den Verlustspektren ist die Lage des Hauptmaximums, das bei der CdTe(100)-Oberfläche bei 8,7 eV liegt, also ca. 1 eV niedriger als bei CdTe(110).

In Abb. 5.7 ist die Volumenverlustfunktion $-Im_{\frac{1}{\epsilon}}$ und die Oberflächenverlustfunktion $-Im_{\frac{1}{\epsilon+1}}$ von CdTe dargestellt, die aus den in [91] beschriebenen Rechnungen von A. Fleszar et al. hervorgingen. Die berechnete Oberflächenverlustfunktion zeigt ihren dominanten Beitrag bei ca. 9,6 eV, der dem Oberflächenplasmon zugeschrieben wird. Die energetische Lage dieser Struktur stimmt gut mit den früher gemessenen Daten von R. L. Hengehold et al. [93] für CdTe(110) überein, doch liegt sie um ca. 1 eV höher als in den hier beschriebenen Untersuchungen für CdTe(100). Die berechnete Volumenverlustfunktion zeigt ein breites Maximum, das bei ca. 13,5 eV zentriert ist.

Durch den Vergleich der vorherigen Messungen mit den Ergebnissen von R. L. Hengehold et al. [93] und durch den Vergleich mit den Rechnungen aus Abb. 5.7 soll eine Zuordnung der unterschiedlichen Strukturen aus Abb. 5.6 für CdTe(100) vorgenommen werden. Die Verluste *a* – *c* werden Interband-Übergängen zugeordnet. Da ein zu niedriger Wert für die Bandlücke zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen von CdTe um ca. 1,0 eV aus den LDA-Rechnungen resultiert ist es nicht verwunderlich, daß die entsprechenden Strukturen in den Verlustspektren ebenfalls um etwa diesen Wert zu niedrig liegen. Die Struktur bei 7,6 eV (*d*) hat kein ausgeprägtes Gegenstück in den Rechnungen, wird aber trotzdem einem Interbandübergang zwischen Volumen- oder Oberflächenzuständen zugeordnet, da letztere in den Rechnungen nicht berücksichtigt werden konnten.

Die Herkunft der Struktur bei 8,7 eV Verlustenergie und der Unterschied zur energetischen Lage zu den Spektren für CdTe(110) und der Rechnung erscheint auf den ersten Blick überraschend. Im folgenden soll eine einfache Erklärung für diese Erscheinung gegeben werden: Es wird vorgeschlagen, daß die unterschiedliche geometrische Struktur an der Oberfläche von CdTe(100) im Vergleich zur CdTe(110)-Oberfläche für den Unterschied in den jeweiligen REEL-Spektren verantwortlich ist. Die Energie eines Plasmons korreliert mit der Elektronendichte des entsprechenden Materials. Die Oberflächenverlustfunktion wurde aus der berechneten Volumenverlustfunktion unter der Annahme abgeleitet, daß eine ideale, unrekonstruierte Oberfläche ausgebildet ist, deren Elektronendichte sich abrupt vom Wert im Volumen zum Wert im Vakuum ändert. Eine solche Annahme scheint für die nicht polare CdTe(110)-Oberfläche besser erfüllt zu sein. Die Anzahl der Oberflächenatome der Cd-terminierten $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten CdTe(100) Oberfläche entspricht nur einer halben Monolage (nach [92]). Damit ist aber eben auch die Elektronendichte an der Oberfläche verringert, was wiederum zur beobachteten Verringerung der energetischen Lage des Oberflächenplasmons führen könnte.

Nun soll die Herkunft der Struktur g in Abb. 5.6 bei einer Verlustenergie von 13,7 eV diskutiert werden. Der Vergleich mit der berechneten Volumenverlustfunktion in Abb. 5.7 zeigt, daß das Volumenplasmon im entsprechenden Energiebereich beobachtbar sein sollte. Zusätzlich liegen Anregungen von besetzten d-Bändern in unbesetzte Zustände in einem ähnlichen Energiebereich [91]. Wegen der relativ großen Breite dieser Struktur schließen wir auf eine Überlagerung beider Beiträge.

Schließlich soll nun noch die Anwendbarkeit des vereinfachten theoretischen Ansatzes durch Gl. 5.19 auf die experimentellen Daten angesprochen werden. Obwohl einerseits die energetischen Lagen der gut aufgelösten Interbandübergänge ($a - c$) gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, wenn man die „LDA-Korrektur“ von ca. 1 eV berücksichtigt, werden die relativen Intensitäten nicht gut vorhergesagt, d. h. sie werden von der Rechnung unterschätzt. Der Ursprung dieses Problems kann einerseits die Vernachlässigung der Oberflächenzustände durch die Theorie, andererseits aber auch die Abhängigkeiten der experimentellen Wirkungsquerschnitte von den Primärenergien [90] sein, die in Abb. 5.6 zu beobachten ist.

5.3 EELS an CdTe-Filmen

In diesem Kapitel werden erstmals an CdTe-Filmen durchgeführte Untersuchungen mittels Elektronenenergie-Verlustspektroskopie in Transmission beschrieben¹.

5.3.1 Einleitung

Die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen entstanden während einer Gast-Meßzeit des Autors am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) in Dresden in der Arbeitsgruppe von Prof. Jörg Fink an dessen weltweit einmaligem EEL-Spektrometer.

Die Idee zur Messung von CdTe in Transmission war motiviert durch die in Abschnitt 5.2 diskutierten Messungen in Reflexion. Außerdem lagen bereits *ab initio* Berechnungen der Verlustfunktion von CdTe entlang der [100]-Richtung vor, die von A. Fleszar² durchgeführt worden waren und im folgenden gemeinsam mit weiteren Rechnungen zum Vergleich herangezogen werden sollen.

Das größte Problem, das vor der Messung von CdTe mittels EELS in Transmission zu lösen war, war die Probenpräparation: Es wurden Filme mit einer Dicke von maximal ca. 100 nm benötigt, damit genügend Streuelekttronen detektiert werden können. Eine etablierte Methode zur Herstellung solcher Filme stand bis zum damaligen Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung.

5.3.2 Das Experiment

Das bereits erwähnte Spektrometer in Dresden ist in [81] beschrieben. Es handelt sich um ein dediziertes EEL-Spektrometer mit einer Energieauflösung von ca. 0,1 eV und einer q -Auflösung von ca. $0,05 \text{ \AA}^{-1}$.

Die Geometrie der Messung veranschaulicht die Abb. 5.1. Dabei ist anzumerken, daß auf Grund der hohen Energie der Primärelektronen von 170 keV, die wesentlich größer ist als die Verlustenergie der spektroskopierten Strukturen ($1 - 100 \text{ eV}$), $\vec{q} \approx \vec{q}_\perp$ gilt. Dabei steht $\vec{q}_\perp$ senkrecht auf $\vec{k}_0$. EELS bei mittleren Verlustenergien ($E < 20 \text{ eV}$) liefert Informationen ähnlich jenen, die optische Spektroskopien zeigen, wie z. B. Ellipsometrie oder Zwei-Photonen-Absorption. Bei höheren Verlustenergien ($20 \text{ eV} < E < 2500 \text{ eV}$) ergänzt EELS Röntgenabsorp-

¹Diese Ergebnisse sind veröffentlicht in [94]

²Universität Würzburg, Theoretische Physik I

tionsmessungen, die Synchrotronstrahlung verwenden. Generell ist die Auflösung der Synchrotronstrahlungsexperimente jener von EELS überlegen.

EELS hat darüber hinaus den großen Vorteil, daß der Impulsübertrag variiert werden kann. Dies können die optischen Methoden nicht ohne weiteres. Außerdem kann ein weiter Anregungsenergiebereich vom Infraroten bis in den weichen Röntgenbereich (ca. 2500 eV) auf relativ einfache experimentelle Weise zugänglich gemacht werden. Dies ist ein Vorteil auch im Vergleich zu aufwendigen Synchrotronstrahlungs-Experimenten, die nicht unbeschränkt zur Verfügung stehen.

Den Vorteilen von EELS bei der Untersuchung von elektronischen Anregungen in Festkörpern steht wegen der starken Wechselwirkung der Elektronen mit Materie und der damit verbundenen kleinen Reichweite eine aufwendige Probenpräparation gegenüber: Es können nur Proben untersucht werden, deren Dicken ungefähr 100 nm betragen.

In einer Kooperation wurden die Proben folgendermaßen hergestellt: In der MBE-Anlage des Lehrstuhls für Experimentelle Physik III wurde CdTe epitaktisch auf GaAs(100) aufgewachsen. RHEED-Aufnahmen, die während des Wachstums gemacht wurden, sind in Abb. 5.8 zu sehen: Der unter streifendem Einfallswinkel an der Wachstumsoberfläche elastische gestreute Elektronenstrahl mit einer Energie von ca. 10 kV wird auf dem Leuchtschirm des Sichtfensters der Wachstumskammer als Punkt abgebildet. Zusätzlich sind streifige Strukturen zu sehen, deren Intensitäten entlang der Streifen zu- und abnehmen. Ein solches RHEED-Bild läßt nach [36] auf die Bildung von dreidimensionalen Inseln beim Wachstum des CdTe auf GaAs schließen. Dies ist wegen der hohen Gitterfehlانpassung der beiden Kristalle auch nicht verwunderlich. Das Wachstum wurde bei relativ geringen Temperaturen von ca. 260 °C durchgeführt. Die Wachstumsdauer betrug ca. 15 min, was einer nominellen Schichtdicke von ca. 100 nm $\pm$ 10% entspricht. Wir erhielten eine fast perfekte einkristalline Epischicht, wie Messungen der Röntgendiffraktometrie³ zeigen: Die Schärfe und Intensität des 004-Reflexes bei 33,1° in Abb. 5.9 deuten auf eine relativ gute Kristallqualität hin, allerdings kann wegen des breiten Fußes des Reflexes auf einen hohen Grad an Mikrokristallinität geschlossen werden, die sich aber bei den EELS-Messungen auf Grund der im Vergleich zur Röntgenbeugung schlechteren Winkelauflösung des Spektrometers nicht störend auswirkte. Ein quantitatives Ergebnis der Diffraktometer-

³ wir danken Thomas Gerhardt, EP III, für die Durchführung dieser Messungen

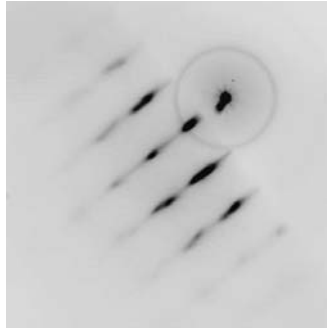


Abb. 5.8: *Invertierte RHEED-Aufnahme am Ende des Wachstums von CdTe auf GaAs(100). Die Primärenergie des Elektronenstrahls betrug 10 keV unter streifendem Einfall.*

Messungen ist, daß die Kristallorientierung der Epischicht um $0,12^\circ$ gegenüber der [100]-Richtung der GaAs-Oberfläche verkippt [95] war. Das gute epitaktische Wachstum der Schicht, trotz der 14%igen Gitterfehlانpassung, war bemerkenswert [95].

Nach dem Wachstum wurden die Proben aus der MBE geschleust und das GaAs-Substrat mit aufgewachsener CdTe-Schicht von der Substratseite her auf ca. $100\ \mu\text{m}$ mechanisch abpoliert. Das restliche GaAs wurde dann chemisch aufgelöst, indem die Probe in eine sehr stark verdünnte H_2O_2 - und NaOH-Lösung getaucht wurde. Der nach den beschriebenen Präparationsschritten in der Lösung schwimmende CdTe-Film konnte dann mit Standard-Kupfernetzen, wie sie in TEM-Mikroskopen verwendet werden, aus der Lösung aufgefangen werden. Diese TEM-Probenhalter sind gleichzeitig die im Dresdner EEL-Spektrometer verwendeten Probenhalter. Eine photographische Lichtmikroskopaufnahme ist in Abb. 5.10 gezeigt. Darin ist das regelmäßige Gitter des Kupfernetzes zu erkennen. Darüber liegt folienartig der vom GaAs-Substrat befreite CdTe-Film.

5.3.3 EELS-Ergebnisse und deren Diskussion

Isotropie von ε

In einem ersten Schritt mußte die Orientierung der Probe im Spektrometer bestimmt werden, damit anschließend EELS-Messungen für verschiedene Kristall-

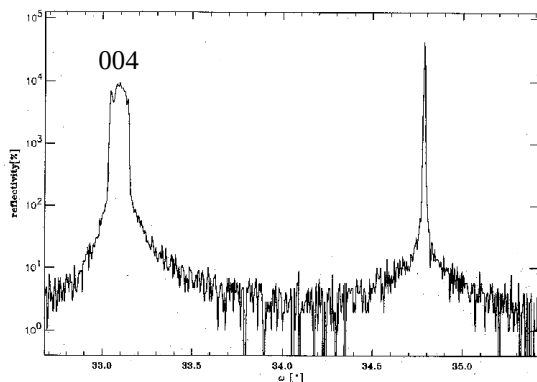


Abb. 5.9: Röntgendiffraktogramm der CdTe-Epischicht: Der sehr schmale Reflex bei $34,8^\circ$ stammt vom GaAs-Kristall, der als Substratmaterial diente. Der breitere Reflex bei $33,1^\circ$ ist der 004-Reflex der CdTe-Epischicht, die nach $[95]$ um $0,12^\circ$ gegen die Substratoberfläche verkippt aufgewachsen war.

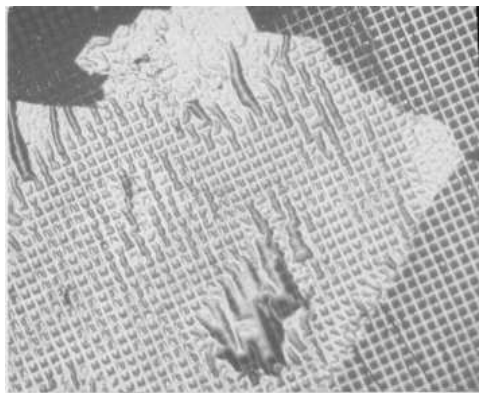


Abb. 5.10: Lichtmikroskopische Aufnahme eines CdTe-Filmes im TEM-Kupfer-Netz

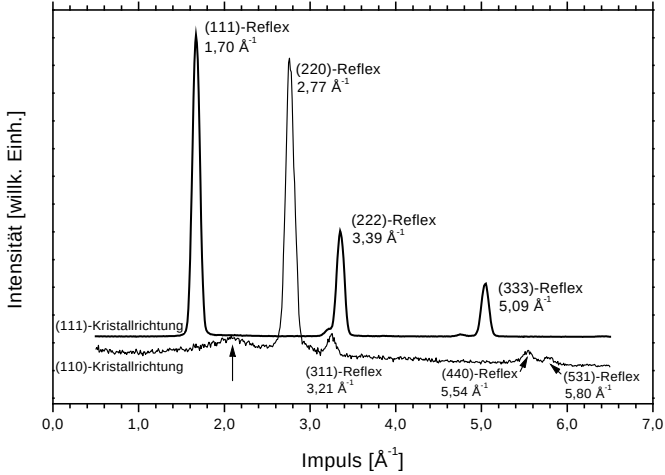


Abb. 5.11: q -Scans des CdTe-Films bei unterschiedlicher Probenorientierung. Die Bragg-Reflexe definieren die jeweilige Kristallrichtung. Die breite Struktur bei $2,1 \text{ \AA}^{-1}$ (Pfeil) stammt vom Spektrometer. Das Spektrum für die (110)-Kristallrichtung ist in seiner Intensität um einen Faktor 10 höher skaliert als das Vergleichsspektrum und in seiner Ordinate verschoben.

richtungen durchgeführt werden konnten. Die Richtungen (Bragg-Reflexe) wurden gefunden, indem q -Scans bei unterschiedlichen Kristallorientierungen gemacht wurden, wie in Abb. 5.11 gezeigt. Die Meßgeometrie wurde dann so optimiert, daß die Intensitäten der Bragg-Reflexe in den q -Scans maximal wurden. Die bei $q = 2,1 \text{ \AA}^{-1}$ detektierte Struktur stammt vom Spektrometer. Das Spektrum für die (110)-Kristallrichtung ist in seiner Intensität um den Faktor 10 gegen das Spektrum für die (111)-Kristallrichtung multipliziert und in der Ordinate nach unten verschoben.

In Abb. 5.12 sind die Meßergebnisse für die beiden Richtungen des Impulsübertrags (111) und (110) gezeigt, ausgesucht für die vier unterschiedlichen Impulsüberträge $0,15 \text{ \AA}^{-1}$, $0,30 \text{ \AA}^{-1}$, $0,50 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,70 \text{ \AA}^{-1}$, wobei die q -Scans in einem unempfindlichen Meßmodus des Elektronenanalysators gemacht wurden. Die gezeigten EEL-Spektren entstanden für die (110)-Richtung⁴, die durch den

⁴Der (110)-Reflex ist symmetrie-verboten.

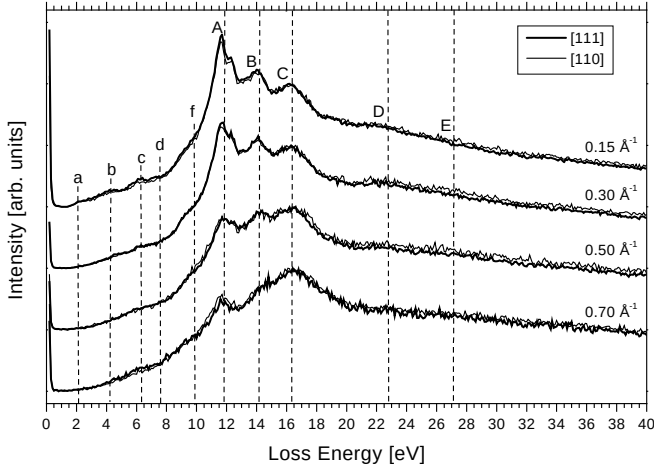


Abb. 5.12: EELS an CdTe für unterschiedliche Impulsüberträge bei der (110)- und (111)-Kristallrichtung (Primärenergie 170 keV)

Impuls bei $q = 1,39 \text{ \AA}^{-1}$, und für die (111)-Richtung, die durch den entsprechenden Impuls bei $q = 1,70 \text{ \AA}^{-1}$ in den q -Scans definiert ist. Die Spektren der Abb. 5.12 sind auf gleiche Intensität der Struktur C skaliert. Verlustspektren gleichen Impulsübertrags für die beiden Kristallrichtungen sind aufeinander gezeichnet; Spektren zu unterschiedlichen q -Überträgen in der Ordinate verschoben.

Die Hauptstrukturen in den Spektren sind mit A, B und C bezeichnet und liegen energetisch bei Werten von 11,9 eV, 14,1 eV und 16,3 eV. Die Meßunsicherheit bei der Bestimmung dieser Verlustenergiewerte wird mit 0,2 eV abgeschätzt: Bei der Bestimmung wurde der Schwerpunkt der Struktur per Auge bestimmt, nachdem eine Glättung per Mittelwertbildung über jeweils fünf benachbarte Datenpunkte stattgefunden hatte.

Die Spektren für die (111)- und die (110)-Richtung zu jeweils demselben q -Übertrag zeigen keine signifikanten Unterschiede. Da die beiden Richtungen des Impulsübertrags stark unterschiedlich sind, läßt sich folgern, daß die Dielektrizitätskonstante ε einen isotropen Charakter aufweist, d. h. daß sie nur unwesentlich richtungsabhängig ist. Das sollte für die Berechnungen der Verlustfunktion bedeuten, daß es unwesentlich ist, für welche Richtung des Impulsübertrags sie ausgeführt werden. Dies wurde für die gemessene Richtung und zusätzlich die

(100)-Richtung (aus [91]) verifiziert: Die Ergebnisse für die berechneten Verlustfunktionen war für die (111)-, die (110)- und die (100)-Richtung gleich. Der hohe Grad an Isotropie war nur für verschwindenden Impulsübertrag q zu erwarten, wenn man berücksichtigt, daß CdTe in der Zinkblende Struktur kristallisiert, die im reziproken Gitter eine kubische Einheitszelle besitzt. Diese erfüllt bei $q = 0$ die Symmetrieeigenschaften, die für ein isotropes ε notwendig sind [96]. Diskussionen der Isotropieeigenschaften von ε finden sich für GaAs in [97], für unter mechanischem Druck stehende Halbleiter in der Zinkblende-Struktur in [98], für Aluminium in [99] und für Si in [100]. Eine detaillierte Diskussion dieser Problematik würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Mit zunehmendem Impulsübertrag zeigen sich deutliche Veränderungen in den Verlustspektren in Abb. 5.12. Struktur A bei 11,9 eV zeigt in den gemessenen Spektren keine Dispersion mit steigendem Impulsübertrag. Struktur B zeigt eine größere Halbwertsbreite als Struktur A. Sie dispergiert aber ebensowenig. Struktur C liegt bei etwa 16,3 eV für $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$. Sie zeigt eine ansteigende Verlustenergie mit wachsendem Impulsübertrag bis zu 16,8 eV bei $q = 0,83 \text{ \AA}^{-1}$. Dies entspricht einer kleinen positiven Dispersion. Laut Fink [81] ist diese positive Dispersion zu erwarten bei Halbleitern, deren Leitungsbandminimum eine positive Krümmung aufweist. Anschaulich läßt sich dies verstehen, wenn man die Energie- und Impulserhaltung bei der Anregung eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband betrachtet: Regen die Primärelektronen Interbandübergänge zwischen flachen Cd 4d-Rumpfniveaus an, kann das angeregte Elektron (im Gegensatz zur Photoemission) nennenswert Impuls vom Primärelektron aufnehmen. Höhere Impulsüberträge bedeuten bei positiv gekrümmten Leitungsbandminimum energetisch höher gelegene Endzustände (entfernt von Γ), was sich im impuls aufgelösten Verlustspektrum folglich als positive Dispersion der entsprechenden Struktur zeigt. Wie bereits oben erwähnt, führen diese Übergänge zu einem zusätzlichen Oszillator, der nicht durch die freie Elektronennäherung, angewandt auf die Elektronen des Valenzbandes, erklärt werden kann und dessen Energie q -abhängig ist („interband plasmon“). Da die Energie dieses Oszillators die Form des Verlustspektrums im Energiebereich des in der freien Elektronennäherung auftretenden Intraband-Plasmons (Volumenplasmon) verändert, kann angenommen werden, daß Elektronen der Cd 4d-Zustände angeregt wurden. Diese These kann durch die Rechnungen überprüft werden, wie sie in Abschnitt 5.3.6 gezeigt sind. Beispiele für Materialien mit dispersiven spektroskopischen Strukturen finden sich auch in [101].

Zusätzlich zu den bereits besprochenen Strukturen finden sich in Abb. 5.12 zwei breite Strukturen bei 22,7 eV und 27,0 eV mit erhöhter Intensität, die für kleine q -Übergänge stärker ausgeprägt sind; sie werden mit D und E bezeichnet.

Schließlich finden sich noch schwache spektroskopische Strukturen für niedrige Verlustenergien bei dem niedrigsten Impulsübertrag. Diese liegen bei Verlustenergien von ca. 2,1 eV, 4,2 eV, 6,3 eV, 7,6 eV und 9,9 eV und werden mit den Buchstaben a , b , c , d und f bezeichnet, wobei f nur als schwache Schulter zu erkennen ist. Die letztgenannten Strukturen lagen bei ähnlichen Energien, wie die Verluststrukturen in den REEL-Spektren von CdTe, die in Abschnitt 5.2 diskutiert wurden: 2,4 eV, 4,4 eV, 6,0 eV, 7,6 eV, 10,4 eV und 13,7 eV — siehe Abb. 5.16.

Vergleich der Messungen und Rechnungen

In Abb. 5.14 werden die Messungen, die in (111)-Richtung des Impulsübertrags durchgeführt worden waren, mit zwei verschiedenen Rechnungen verglichen (RPA und LDA_{full} , siehe unten). Diese Rechnungen wurden von A. Fleszar innerhalb des SFB 410 durchgeführt [91]. Dabei wird jeweils die LDA-Bandstruktur (Abb. 5.13) als Startpunkt der Rechnungen benutzt. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ion wird durch ein nicht-lokales Pseudopotential modelliert, das explizit Cd 4d-Zustände als Valenz-Zustände berücksichtigt [102]. Das Energiefunktional der LDA-Austauschwechselwirkung stammt aus [103]. Da LDA als Näherungsverfahren [104] die Bindungsenergie der Cd 4d-Zustände wesentlich unterschätzt, wurde von A. Fleszar et al. [91] eine empirische Korrektur des Cd^{12+} -Pseudopotentials eingeführt, die die energetische Lage der Cd 4d-Bänder auf den Wert bringt, der durch Photoemissionsexperimente gefunden wurde. Die Verlustfunktion ist durch Gleichung 5.19 definiert. Darin ist ε^{-1} die inverse longitudinale dielektrische Matrix des Systems. Sie kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden [91]:

$$\varepsilon^{-1} = 1 + v_c \chi^{(0)} \left(1 - (v_c + f_{xc}) \chi^{(0)} \right)^{-1} \quad (5.20)$$

Darin sind alle Größen Matrizen in Abhängigkeit von $\vec{G}$, $\vec{G}'$, den reziproken Gittervektoren. $\chi^{(0)}(\vec{q}, \omega)_{\vec{G}, \vec{G}'}$ ist die Antwort der nicht-wechselwirkenden Kohn-Sham Elektronen, $v_c = 4\pi/|\vec{q} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'}$ ist die Coulomb-Wechselwirkung im Fourier-Raum und f_{xc} beschreibt Korrekturen durch Abschirmeffekte. Innerhalb der adia-

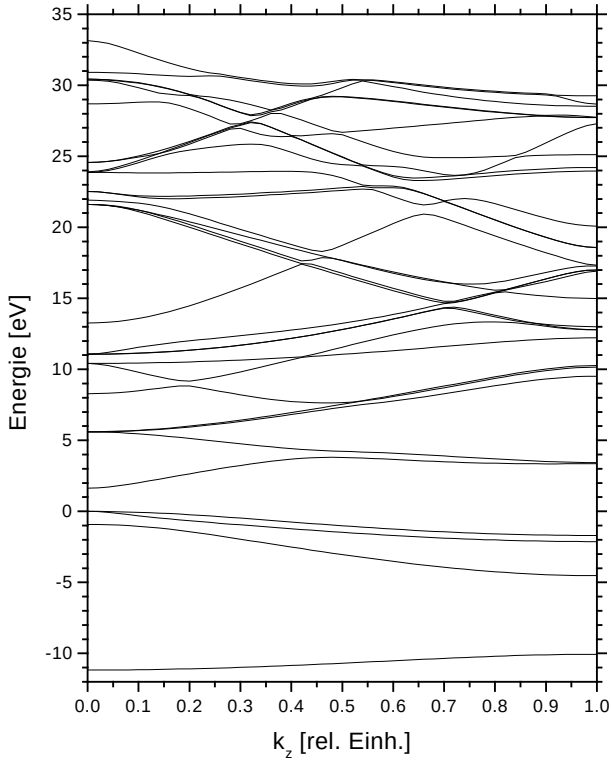


Abb. 5.13: Bandstruktur von CdTe in ΓX -Richtung nach Rechnungen von A. Fleszar: Er verwendete dazu die LDA-Methode mit einem selbstkonsistenten Potential für das Cd 4d-Niveau [91]; außerdem wurden die Zustände mit positiver Energie um ca. 1 eV nach oben verschoben, so daß die Bandlücke den experimentellen Wert von 1,61 eV erreicht.

batischen LDA-Näherung [105] ist f_{xc} unabhängig von ω und es folgt [91]:

$$f_{xc}(\vec{q}, \omega)_{\vec{G}, \vec{G}'} = f_{xc}(\vec{G}' - \vec{G}) = \int d^3r e^{i(\vec{G}' - \vec{G})\vec{r}} \frac{dV_{xc}(\vec{r})}{dn(\vec{r}')} \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (5.21)$$

worin $V_{xc}(\vec{r})$ das selbstkonsistente Kohn-Sham Potential des Systems ist und $n(\vec{r}')$ die Elektronendichte des Systems. Die Dichte-Antwort der nicht-wechselwirkenden Kohn-Sham Elektronen $\chi^{(0)}$ ermittelt sich dann gemäß zweiter Ordnung Störungstheorie [105]:

$$\chi^0(\vec{q}, \omega)_{\vec{G}, \vec{G}'} = \frac{2}{\Omega} \sum_k \sum_{n, n'}^{BZ} \frac{\langle kn | e^{-i(q+G)\vec{r}} | k + qn' \rangle \langle k + qn' | e^{i(q+G')\vec{r}} | kn \rangle}{E_{kn} - E_{k+qn'} + \hbar\omega + i\delta}. \quad (5.22)$$

Die Konvergenz von Gleichung 5.22 hinsichtlich der Größe der Matrix $(\vec{G}, \vec{G}')$ (Effekte der lokalen Kristallfelder) und der Impuls-Schrittweite wurde genau überprüft: Die Ergebnisse konvergierten nach Variation der Matrix-Größe und der Impuls-Schrittweite für Matrix-Größen zwischen 83×83 und 90×90 , je nach Impulsübertrag, und bei einer Impuls-Schrittweite von 10976 Punkten innerhalb der Brillouin-Zone.

Die Spin-Bahn-Aufspaltung wurde in den meisten der Rechnungen vernachlässigt, doch zeigte deren Berücksichtigung für ausgesuchte Rechnungen keine nennenswerten Abweichungen.

Die Rechnungen auf der rechten Seite der Abb. 5.14 sind mit RPA_{diag} und LDA_{full} bezeichnet. RPA_{diag} symbolisiert dabei Rechnungen innerhalb der RPA-Näherung, die keine Korrekturen bezüglich der lokalen Kristallfelder berücksichtigen, d. h. die Matrixform (in $\vec{G}, \vec{G}'$ -Vektoren) vernachlässigen (nur *diagonale* Elemente der Matrix). Die LDA_{full} -Rechnungen berücksichtigen gerade alle diese Effekte innerhalb der zeitabhängigen LDA-Näherung (*TDLDA*) und bestimmen die volle Matrix (*full matrix*). Alle Spektren der Abb. 5.14 sind skaliert und in ihren Abszissen verschoben, damit die Vergleichbarkeit ermöglicht wird: Die Intensitäten der Messungen sind aus meßtechnischen Gründen nicht absolut. Demgegenüber sind die Werte der Rechnungen absolut — die Werte für die Ordinate sind angegeben.

Allgemein zeigt der Vergleich der Rechnungen mit den experimentellen Daten, daß die spektroskopischen Strukturen durch die Rechnungen erstaunlich gut wiedergegeben werden. Nicht nur die energetischen Positionen der Peaks stimmen gut überein, sondern auch deren relative Intensitäten und einige kleinere Details. Es existieren aber auch einige qualitative Unterschiede. Für beide Varianten der

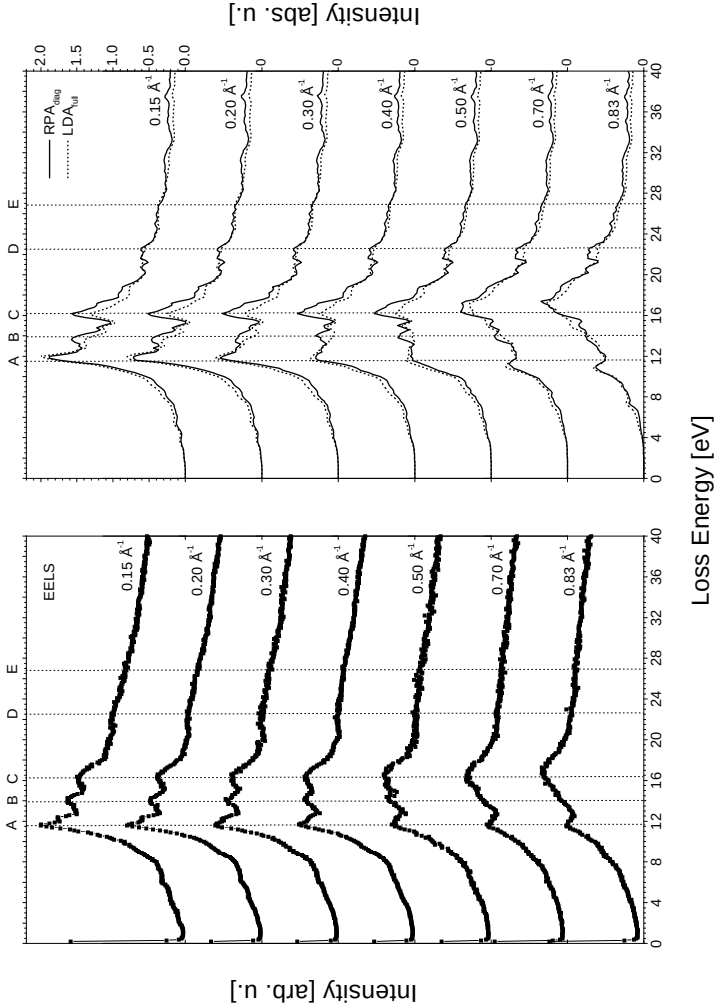


Abb. 5.14: linke Seite: CdTe EEL-Spektren bei unterschiedlichen Impulsüberträgen, rechte Seite: Berechnete Verlustfunktionen für die den Messungen entsprechenden Impulsüberträge. Die unterschiedlichen Rechenmethoden RPA_{diag} und LDA_{full} sind im Text erläutert.

Rechnungen wird eine negative Dispersion der Struktur A um einen Wert von ca. 1 eV Verlustenergie vorhergesagt. Diese negative Dispersion ist im Experiment nicht zu beobachten. Dagegen fehlt in den Rechnungen die Feinstruktur von A, die sich in einem Duplett zeigt: Diese könnte von der Spin-Bahn-Aufspaltung der Cd 4d-Zustände [106] herrühren, die die Rechnung wegen der endlichen Impuls-Schrittweite vernachlässigt.

Erstaunlich ist auch, daß die RPA_{diag} -Rechnungen trotz der Vernachlässigung der lokalen Kristallfelder besser mit den Messungen übereinstimmen als die LDA_{full} -Berechnungen der vollen Matrix. In [107] wurde gezeigt, daß nicht nur die lokalen Kristallfelder beitragen, sondern in gleicher Stärke auch Korrelationseffekte zu beachten sind. Wird nur einer dieser Beiträge, wie durch die RPA_{diag} -Rechnung geschehen, berücksichtigt, kann dies, wie im Falle des Cäsiums in [108], die Messung nicht ausreichend wiedergeben. Darum scheint die LDA_{full} -Rechnung in Abb. 5.14 die Korrelationseffekte durch Abschirmeffekte im CdTe unterzubewerten.

Die in den experimentellen Messungen relativ breite Struktur B zerfällt in den Rechnungen in zwei besser aufgelöste Strukturen. Schließlich wird die experimentell bestimmte Dispersion der Struktur C um ca. 0,5 eV in den Messungen auch durch die Rechnungen qualitativ vorhergesagt.

Um die Diskussion der unterschiedlichen Strukturen zu erleichtern wurden die Verlustenergien der Strukturen A, B und C, sowohl des Experiments als auch der Rechnung, mittels folgender vereinfachten Auswertung bestimmt: Die Spektren wurden jeweils über fünf benachbarte Punkte gemittelt und anschließend die Energien der Schwerpunkte der Strukturen per Auge bestimmt. Das Ergebnis der Auswertung ist in Abb. 5.15 dargestellt: Deutlich ist zu sehen, daß Struktur C sowohl in der Rechnung als auch in der Messung positiv dispergiert, und zwar von 16,3 eV (bei $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$) nach 16,8 eV (bei $q = 0,83 \text{ \AA}^{-1}$).

Für Struktur B scheint es innerhalb der Genauigkeit der verwendeten Auswertungsmethode keinerlei Dispersion in dem betreffenden Verlustenergiebereich bei der berechneten Verlustfunktion zu geben. Allerdings ist eine positive Dispersion von Struktur B in den Messungen von ca. 1 eV zu beobachten. Umgekehrt gilt für Struktur A: Sie dispergiert negativ um ca. 1 eV in den Rechnungen mit steigendem q -Übertrag, aber nicht in den Messungen.

Die vier spektroskopischen Strukturen a , b , c und d aus Abb. 5.12 liegen im niederenergetischen Verlustbereich. Sie sind auch in den berechneten Verlustfunktionen anzutreffen, jedoch bei Verlustenergien, die um 1 eV bis 2 eV höher

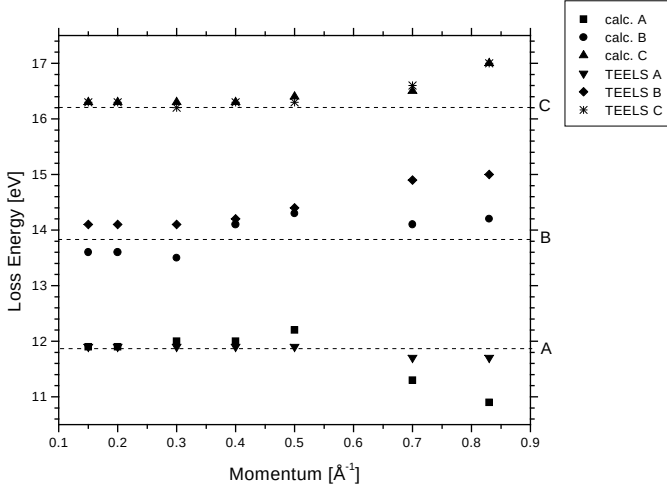


Abb. 5.15: Peaklagen der EELS-Strukturen im Vergleich zu den berechneten Lagen der Verlustfunktion

liegen. Diese existieren in den Rechnungen noch bei höheren Impulsüberträgen als $0,30 \text{ Å}^{-1}$, während sie im Experiment nicht mehr als Peaks aufgelöst werden können.

Zuletzt soll aber auch noch kurz auf den Bereich mit fallender Intensität bei hohen Verlustenergien eingegangen werden: In diesem Bereich zeigen sich auf Grund der endlichen Probendicke Mehrfachstreuverluste. Diese sind nicht zu quantifizieren und deshalb der Rechnung nicht zugänglich, weshalb auf sie hier nicht weiter eingegangen wird. Insbesondere ist die sog. *f-sum rule* [81] wegen der Mehrfachstreuung nicht anwendbar, was sich auf die Anwendbarkeit der Kramers-Kronig-Analyse in Abschnitt 5.3.5 auswirkt.

5.3.4 Vergleich mit REELS

In Abb. 5.16 werden die in Abschnitt 5.2 diskutierten REELS-Messungen mit den EELS-Messungen bei den kleinsten gemessenen Impulsüberträgen verglichen. Es soll bei diesem Vergleich nicht um die Intensitäten der zu vergleichenden Strukturen gehen, sondern ausschließlich um deren energetische Lagen. Alle Spektren

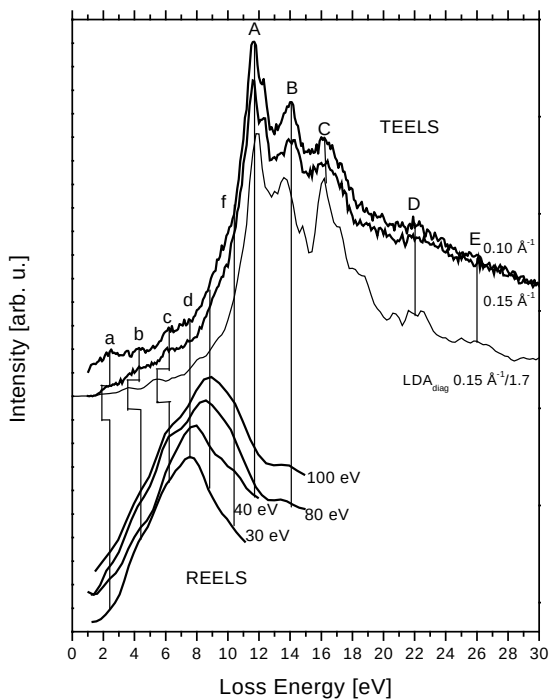


Abb. 5.16: Vergleich zwischen REELS- und (Transmissions-) EELS-Ergebnissen. Zusätzlich ist eine berechnete Verlustfunktion bei niedrigem Impulsübertrag von $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ eingezeichnet.

der Abb. 5.16 sind in ihrer Intensität skaliert und in ihrer Ordinate verschoben, so daß die Vergleichbarkeit erleichtert wird. Die Strukturen *a*, *b*, *c*, *d* und *f* von EELS finden ihre Entsprechungen in den REELS-Ergebnissen. Die Verlustenergien stimmen innerhalb von 0,5 eV mit den Verlustenergien der REELS-Strukturen aus Abschnitt 5.2 überein. Dort waren diesen Interband-Übergängen (Strukturen *a*, *b* und *c*) zugeordnet worden.

Eine weitere Struktur kann bei gleicher Verlustenergie in REELS und EELS beobachtet werden: Struktur B. Sie war bereits in Abschnitt 5.2 (dort mit *g* bezeichnet) der Anregung des Volumenplasmons zugeordnet worden.

5.3.5 Kramers-Kronig-Analyse

Im Gegensatz zur Bestimmung der Dielektrischen Funktion mittels optischer Methoden, z. B. Ellipsometrie an CdTe [109], wo ε bei verschwindendem q -Übertrag bestimmt wird, ist es prinzipiell auch möglich, die q -abhängige Dielektrische Funktion zu bestimmen, wenn man die Kramers-Kronig-Beziehungen verwendet:

$$\operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(q, \omega')} \quad (5.23)$$

$$\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \left\{ 1 - \operatorname{Re} \frac{1}{\varepsilon(q, \omega')} \right\} \quad (5.24)$$

In diesen Gleichungen schlägt sich die Kausalität der Antwort des Systems nieder in der Verknüpfung der Verlustfunktion $\operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon}$ mit dem Realteil der inversen Dielektrischen Funktion. Mit einem iterativen numerischen Verfahren kann $\varepsilon(q, \omega)$ unter Berücksichtigung von Summenregeln berechnet werden.

Es gibt verschiedene Aspekte, die die Interpretation von EELS erschweren. Dabei handelt es sich um die endliche Probendicke, Oberflächeneffekte und die kristalline Qualität der Proben: Es gibt Streueffekte auf Grund von Kristallverunreinigungen, Mehrfachstreuprozesse und Streuprozesse an Kristallfehlern, die jeweils zu einer Untergrunderhöhung im Bereich höherer Verlustenergien führen.

Bedenkt man all diese Erschwernisse bei der Interpretation von EELS, so ist es eine besondere Herausforderung, die Berechnungen der Dielektrischen Funktion eines idealen unendlichen Kristalls mit Messungen an MBE-gewachsenen Filmen zu vergleichen. Es wurden daher Kramers-Kronig Analysen der experimentellen Spektren aus Abb. 5.14 ausgeführt. Die Ergebnisse für den Realteil der Dielektrischen Funktion sind in Abb. 5.17 dargestellt; die Ergebnisse für den Imaginärteil in Abb. 5.18. Auf Grund der Summenregeln haben alle Spektren eine absolute Ordinate. In Abb. 5.17 und 5.18 sind zwei Spalten zu sehen: Jede Zeile repräsentiert einen definierten q -Übertrag. Der kleinste q -Übertrag ist in der ersten Zeile zu sehen — der größte in der untersten. In jeder Zeile sind jeweils die gleichen Spektren gezeigt, jedoch in unterschiedlichen Energiebereichen und für unterschiedliche Skalierung.

Der grobe Vergleich ergibt, daß die KKA-Ergebnisse und die Berechnungen sowohl des Real- als auch des Imaginärteils der Dielektrischen Funktion im hochenergetischen Verlustbereich (rechte Seite der Abb. 5.17 und 5.18) relativ gut übereinstimmen. Im niederenergetischen Verlustbereich (linke Seite der Abb. 5.17

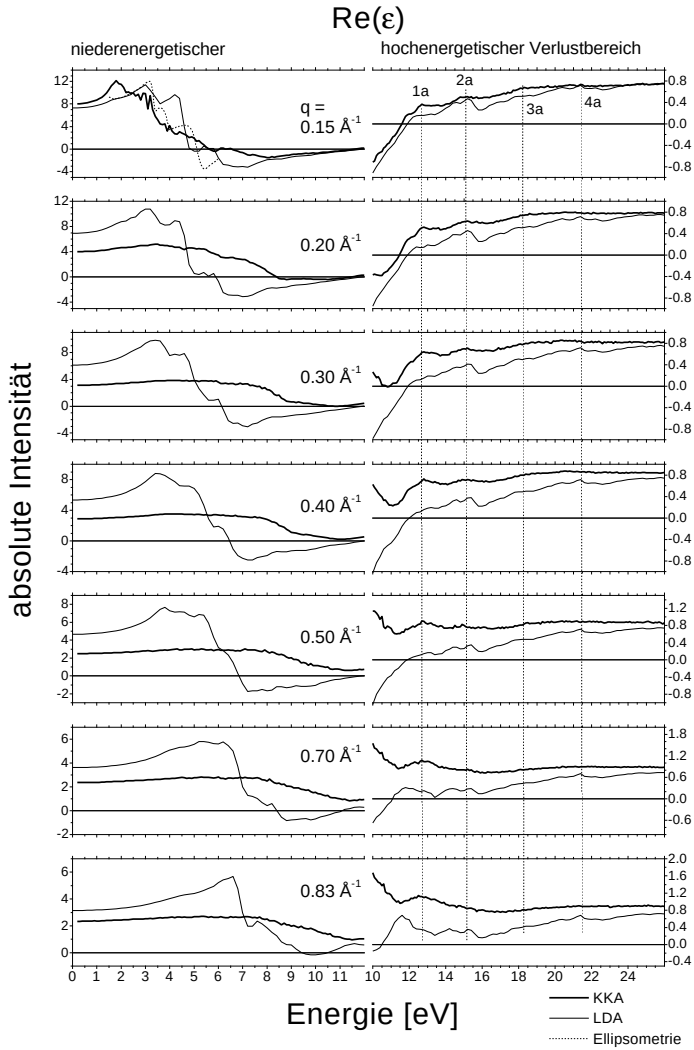


Abb. 5.17: KKA-Ergebnisse des Realteils der dielektrischen Funktion im Vergleich zu Ergebnissen der Theorie und der Ellipsometrie (nur für $q = 0$)

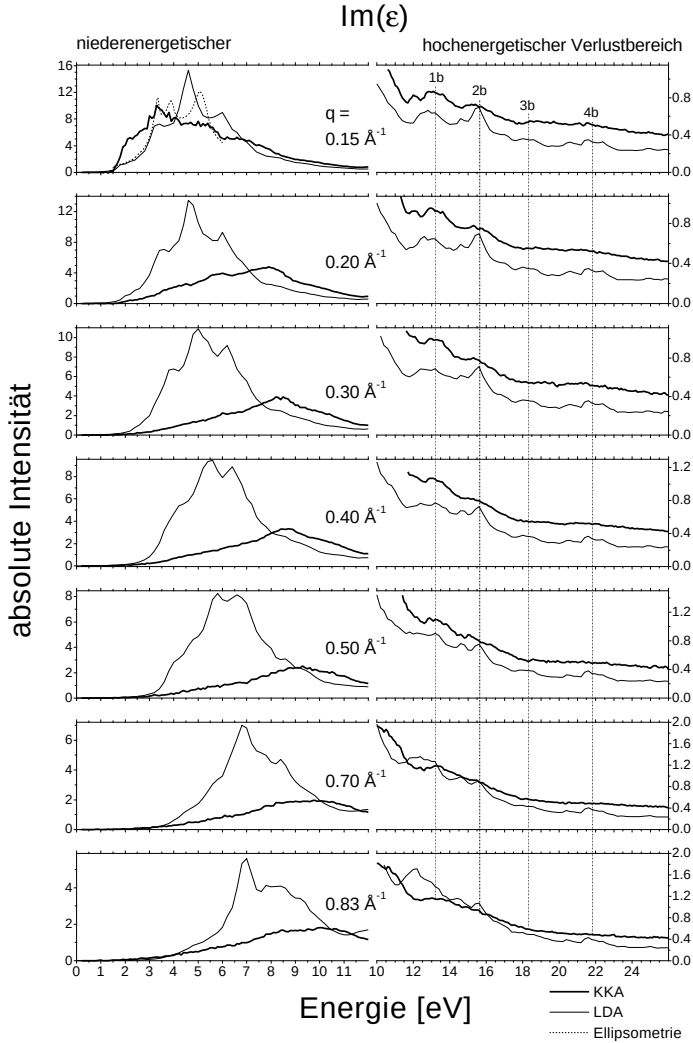


Abb. 5.18: KKA-Ergebnisse des Imaginärteils der dielektrischen Funktion im Vergleich zu Ergebnissen der Theorie und der Ellipsometrie (nur für $q = 0$)

und 5.18) sind die Spektren jeweils nur für die kleinsten q -Überträge ähnlich; bei größeren Impulsüberträgen sind keinerlei Übereinstimmungen, weder der energetischen Lagen, noch der Form der Strukturen, zu erkennen. Die gestrichelte Linie für die Ergebnisse bei $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt die Ellipsometriedaten von H. Arwin et al. [109]. Deren Form liegt zwischen den KKA-Ergebnissen und den Berechnungen.

Die Ergebnisse von Rechnungen und die KKA von experimentellen Daten sollen folgendermaßen zusammengefaßt werden: Der deutliche Unterschied von KKA und Rechnung stammt von der Tatsache, daß die Rechnungen einen idealen, unendlichen Kristall zur Grundlage hatten, während die KKA für den realen, MBE-gewachsenen Film durchgeführt worden waren.

Nun sollen noch die Ergebnisse für die Dielektrische Funktion im höheren Verlustenergiebereich angesprochen werden: Hier ist, wie schon erwähnt, die Übereinstimmung sowohl der Form der Strukturen als auch deren energetischen Lage wesentlich besser als für den niedrigen Verlustenergiebereich. Die Strukturen sind für den Realteil von ϵ mit 1a, 2a, 3a und 4a bezeichnet; für den Imaginärteil mit 1b, 2b, 3b und 4b. Die energetischen Positionen in Abb. 5.17 sind 12,7 eV (1a), 15,1 eV (2a), 18,2 eV (3a) und 21,4 eV (4a); jene in Abb. 5.18 13,2 eV (1b), 15,6 eV (2b), 18,4 eV (3b) und 21,8 eV (4b). Es fällt also auf, daß diese energetischen Lagen mit jenen der spektroskopischen Strukturen A, B, C und D von EELS der Abb. 5.12 zusammenhängen, so daß die spektroskopischen Strukturen A mit 1a und 1b, B mit 2a und 2b, C mit 3a und 3b und D mit 4a und 4b zusammenpassen. Der Grund hierfür ist der Zusammenhang zwischen der Dielektrischen Funktion mit der Verlustfunktion $\text{Im } \frac{1}{\epsilon} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$, worin ϵ_1 der Realteil und ϵ_2 der Imaginärteil der Dielektrischen Funktion sind. Die Unterschiede in den Formen der Strukturen lassen sich wieder verstehen, wenn man berücksichtigt, daß Mehrfachstreuverluste und die endliche Probenqualität der, der KKA zugrunde liegenden EELS-Messungen in den Rechnungen naturgemäß nicht enthalten sind. Darüber hinaus sind Oberflächeneffekte nicht berücksichtigt.

5.3.6 Zusammenfassende Diskussion der EELS-Ergebnisse

Die Interpretation der EEL-Spektren ist keine einfache Aufgabe: Es ist nicht immer möglich, die experimentell beobachteten Strukturen kollektiven Anregungen oder aber elektronischen Übergängen zwischen Bändern der Festkörperbandstruktur zuzuweisen, weshalb in dieser Arbeit der Begriff des *Interband-Plasmons*

auf [81] übernommen wurde, um den engen Zusammenhang der genannten Effekte zu formulieren. In realen Materialien gibt es in den meisten Fällen elektronische Übergänge oberhalb der Absorptionskante, also auch im Energiebereich von Plasmonen, die zu einer gekoppelten Mode von kollektiven Elektronenschwingungen mit Eielektronenanregungen führen. Trotzdem behält das Konzept des Plasmons seine Gültigkeit als gedämpfte kollektive Anregung [110]. Die Situation wird kompliziert, wenn die elektronischen Übergänge energetisch im selben Bereich liegen, wie die Plasmonenanregungen (dieser Bereich könnte dadurch definiert werden, daß der Realteil der Dielektrischen Funktion nahezu verschwindet). Das Vorhandensein von Interbandübergängen führt zu Änderungen in der Form von $\text{Re}(\varepsilon)$, so daß sie mehrmals verschwindet oder eine charakteristische, sägezahnförmige Gestalt bekommt. Daraus folgt auch, daß die Verlustfunktion $-\text{Im} \frac{1}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$, eine qualitativ neue und ungewöhnliche Form bekommt, verglichen mit Metallen oder anderen Halbleitern. Die Plasmonenenergie der quasifreien Elektronen wird deutlich verändert, wenn ein elektronischer Zustand mit starkem Rumpfscharakter (*shallow core-level*) im Energiebereich des Plasmons liegt, was auch für übergangsmetallähnliche Materialien gilt [111]. Wie die gezeigten Rechnungen belegen, ist dies auch der Fall bei CdTe und wahrscheinlich auch für andere II-VI-Halbleiter. In den Abb. 5.19 und 5.20 soll versucht werden, den Ursprung verschiedener Verluststrukturen zu verstehen, indem die Form der durch RPA ermittelten Dielektrischen Funktion von CdTe für die q -Vektoren vom Betrag $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,70 \text{ \AA}^{-1}$, jeweils in $[111]$ -Richtung, untersucht wird. Graph (a) zeigt die Verlustfunktion, jeweils mit und ohne Spin-Bahn-Aufspaltung berechnet⁵. In Graph (b) sind die relevanten Teile des Real- und des Imaginärteils der entsprechenden Dielektrischen Funktion gezeigt. Zusätzlich wird in Graph (c) der Imaginärteil $\text{Im}(\varepsilon)$ in die Bestandteile zerlegt, die von den besetzten elektronischen Zuständen der Festkörperbandstruktur herrühren. Besonders beachtenswert sind (gepunktete Linie) die Beiträge der Cd 4d-Zustände. Die senkrechten gepunkteten Linien kennzeichnen die theoretisch berechneten Energie-Positionen der Verluststrukturen A, B und C. Interessant ist an dieser Stelle bereits, daß die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung nicht zu wesentlichen Veränderungen der Form der Verlustfunktion führt, wie die Abb. 5.19(a) und 5.20(a) verdeutlichen, in denen Rechnungen mit und ohne Spin-Bahn-Aufspaltung verglichen werden. Darum

⁵Bei der Berechnung wird ein kleiner, aber endlicher Wert für den Parameter δ aus Gl. 5.22 verwendet, der die Konvergenz beschreibt, falls die Summe über den kontinuierlichen Wertebereich der k -Vektoren durch eine diskrete Summe genähert wird.

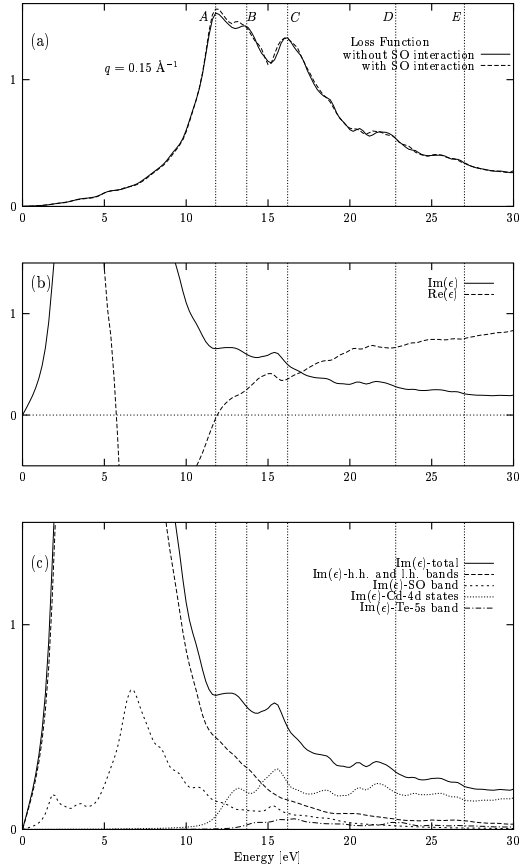


Abb. 5.19: Graph (a): Verlustfunktion von CdTe mit (strichlierte Linie) und ohne (durchgezogene Linie) Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung in der Bandstruktur bei $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ in der (111)-Richtung. Graph (b): $\text{Im}(\epsilon)$ (durchgezogene Linie) und $\text{Re}(\epsilon)$ (strichlierte Linie) bei gleichem q wie in (a). Graph (c): $\text{Im}(\epsilon)$ aufgespalten in die Beiträge von unterschiedlichen besetzten Bändern; heavy hole (hh) und light hole (lh) Valenzbänder (lang-strichlierte Linie), spin-bahn-aufgespaltenes (SO) Band (kurz-strichlierte Linie), Cd 4d-Zustände (gepunktete Linie), Te 5s-Band - das unterste besetzte Valenzband (strich-punktierte Linie).

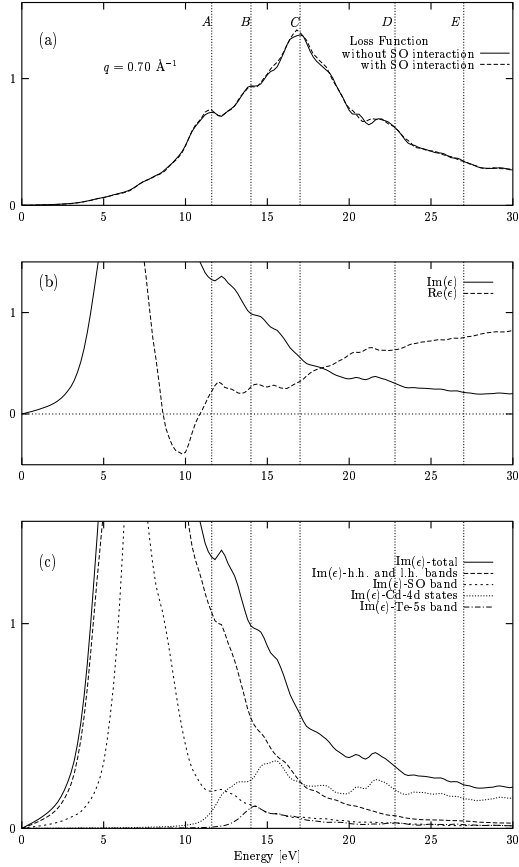


Abb. 5.20: Analoge Darstellung zur Abb. 5.19, aber zum Impulsübertrag $q = 0,70 \text{ \AA}^{-1}$.

wurden die Graphen (b) und (c) beider Abbildungen ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung berechnet — nicht zuletzt, um die benötigte Rechenzeit zu minimieren. Die nähere Betrachtung zeigt, daß die Verlustenergie der Strukturen A, B und C in der Nähe eines lokalen Minimums oder eines Wendepunktes in $\text{Im}(\varepsilon)$ liegt und in ansteigenden Flanken des sägezahnförmigen Bereichs von $\text{Re}(\varepsilon)$. Die lokalen Strukturen von $\text{Im}(\varepsilon)$, die für eine solche Form der Dielektrischen Funktion verantwortlich sind, stammen hauptsächlich von Interband-Übergängen, deren Anfangszustände Cd 4d-Niveaus sind (gepunktete Linien in Abb. 5.19(c) und 5.20(c)). Diese Strukturen haben aber nicht die selben Energien wie die Strukturen der Verlustfunktion: Im Gegenteil, sie liegen energetisch gerade zwischen den Strukturen A, B und C. Dieses Verhalten scheint den kollektiven Charakter der Strukturen A, B und C zu untermauern, trotz der wichtigen Rolle, die die Interbandübergänge aus den Cd 4d-Zuständen für das Zustandekommen der beobachteten Verlustfunktion spielen.

Es ist erwähnenswert, daß die gebräuchliche Bedingung für das Auftreten von Plasmonen, $\text{Re}(\varepsilon) = 0$, nur für die spektroskopische Struktur A gültig ist (und selbst hier ist dieser Fall nicht perfekt gegeben, da für größeres q die Verluststruktur A relativ zu $\text{Re}(\varepsilon) = 0$ verschoben ist). Hingegen ist die Bedingung für die Strukturen B und C, aber auch für andere, weniger ausgeprägte, nicht erfüllt. Trotzdem ist es gerade die Struktur C, die in ihrer Intensität für wachsendes q zunimmt. Für große Werte von q entspricht Struktur C am besten einem gedämpften Plasmon, das man erhält, wenn die Cd 4d-Zustände „eingefroren“ sind. Um dies etwas genauer zu quantifizieren, soll zunächst der klassische Wert des Plasmons von CdTe berechnet werden mittels $E_p = \sqrt{\frac{4\pi\hbar^2 n e^2}{m}} = 12,7 \text{ eV}$. Der Dispersionskoeffizient ist innerhalb der RPA-Näherung gegeben durch $\alpha_{RPA} = \frac{3}{5} \frac{E_p}{E_F} = 0,4$. Beide Werte sind berechnet für eine Valenzelektronendichte $n = 0,0174 \text{ a.u.}$ für CdTe. Daraus ergibt sich die Plasmonenenergie der freien Elektronenschwingung zu $16,8 \text{ eV}$ bei $q = 0,70 \text{ \AA}^{-1}$.

Das Vorhandensein eines Komplexes von wenigen Verluststrukturen mit einem starken kollektiven Charakter unterscheidet CdTe von gewöhnlichen Metallen oder Halbleitern. Eine ähnliche Situation ist für andere Verbundhalbleiter der Klasse II-VI zu erwarten, aber auch für einige Vertreter der III-V-Halbleiterklasse. Diese Beobachtung ist nicht außergewöhnlich, da auch bei Silber ein ähnliches Phänomen beispielhaft beobachtet wurde — dort ist das Plasmon der freien Elektronenschwingung aufgespalten in eines bei 8 eV , das einen starken Charakter der freien Elektronenschwingung bewahrt, und ein weiteres (Interbandplasmon) bei

3,8 eV, das stark an die Übergänge aus Ag 4d-Zuständen gekoppelt ist. Ebenso verhält es sich bei Zink, wo die Dispersion des Plasmons stark mit dem spektralen Gewicht der *shallow core*-Anregungen wechselwirkt, so daß die erwartete Dispersion stark reduziert ist [112].

Im Gegensatz zu den Verluststrukturen A, B und C haben die Strukturen D und E deutlich den Charakter von Interbandübergängen. Wie die Abb. 5.19 und 5.20 zeigen, liegen diese Strukturen bei den selben Verlustenergien, wie die Strukturen in $\text{Im}(\varepsilon)$, die von den Interbandübergängen aus Cd 4d-Niveaus herrühren.

Alle bisherigen Beobachtungen zeigen deutlich die wichtige Rolle der Cd 4d-Zustände. Ebenso scheint auch noch die sowohl experimentell als auch rechnerisch beobachtete Isotropie der Verlustfunktion (Abb. 5.12) von diesem starken Einfluß geprägt: Die sehr flachen, fast dispersionslosen Cd 4d-Bänder tragen zur geringen $\vec{q}$ -Abhängigkeit (sowohl in Betrag als auch Richtung) von $\text{Im}(\varepsilon)$ bei. Da der Einfluß des Imaginärteils der Dielektrischen Funktion auf die Verlustfunktion dominiert, ist auch diese im Falle von CdTe isotrop.

Abschließend soll in diesem Abschnitt auf die durch die Rechnung vorhergesagte, durch die Messung aber nicht bestätigte Dispersion der Verluststruktur A eingegangen werden. Diese zeigt in den Rechnungen eine deutliche **negative** Dispersion von fast 1 eV zwischen $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ und $q = 0,83 \text{ \AA}^{-1}$. Dies gilt für alle genannten Varianten von Rechnungen, also mit und ohne Einbeziehung der Spin-Bahn-Aufspaltung, mit und ohne Berücksichtigung der Effekte durch das lokale Kristallfeld und auch unabhängig von der verwendeten Näherung, sei es TDLDA oder RPA. Eine genaue Analyse dieses Verhaltens zeigt, daß bei wachsendem $\vec{q}$ ein kleiner „Peak“ bei 12,2 eV der $\text{Im}(\varepsilon)$ -Funktion auftaucht, der im wesentlichen von Übergängen aus dem spin-bahn-abgespaltenen Band (dem SO-Band) stammt. Dieser Peak, der von der ansteigenden Flanke der hauptsächlich von Elektronen-Loch-Anregungen herrührenden Struktur unterstützt wird, dominiert die Struktur bei 13 eV. Die Ursache für dieses Verhalten sind Cd 4d-Zustände, die in der Gesamtkurve des $\text{Im}(\varepsilon)$ für $q = 0,70 \text{ \AA}^{-1}$ nur noch zu einer Schulter beitragen. Bei Metallen würde ein solches Verhalten als Drudestruktur bezeichnet werden. Im Experiment ist ein solches Verhalten nicht beobachtbar. Ein Grund für die Diskrepanz könnte eine Energieverschiebung des Interbandüberganges bei 12,2 eV sein, der durch Selbstenergie-Korrekturen bei höheren Leitungsbändern verursacht wäre. Als weiterer möglicher Grund könnte die wohlbekannte Tatsache dienen, daß Korrelationseffekte bei der Abschirmung (z. B. exzitonische Effekte) das spektrale Gewicht von $\text{Im}(\varepsilon)$ bei niedrigen Energien erhöhen und dafür

bei höheren Energien schwächen. Letzteres erfordern die Summenregeln [81]. Die Wichtigkeit von Korrelationseffekten sollte mit wachsendem q steigen, so daß die fallende Flanke des Drude-Peaks in der Messung schwächer beobachtbar wäre als durch RPA (oder auch TDLDA) vorhergesagt und so würde die Struktur bei 13 eV weiter dominieren. All dies sind Hypothesen, die sehr schwierig rechnerisch zu prüfen sind. Trotzdem erschienen in jüngster Zeit erste Arbeiten, in denen versucht wurde, mit ab initio-Rechenmethoden für reale Materialien diese Effekte zu berücksichtigen [113–119].

5.4 REELS an Beryllium-Chalkogeniden und an ZnSe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals EELS-Messungen in Reflexionsgeometrie (REELS) an den neuen Materialien BeTe und BeSe durchgeführt. Diese dienen als erfolgversprechende Bestandteile für die Entwicklung von optoelektronischen Bauelementen, insbesondere der Realisierung von blau leuchtenden Laserdioden. Der hohe kovalente Charakter der Bindung macht sie zu sehr harten Stoffen, die den thermischen Belastungen im Laserbetrieb gewachsen scheinen [5].

Im Gegensatz zu den REELS-Ergebnissen der Messungen an CdTe (siehe Abschnitt 5.2) stehen keine theoretischen Berechnungen der Verlustfunktion für die Be-Chalkogenide zur Verfügung. Für beide Beryllium-Chalkogenide und auch für ZnSe wird erwartet, daß Korrelationseffekte eine wesentliche Rolle spielen. Diese sind bereits im Abschnitt 5.3.6 diskutiert, wo vermutet wird, daß gerade diese Effekte (Abschirmung, Exzitonen) verantwortlich sind für das Fehlen einer theoretisch vorhergesagten Dispersion einer Verluststruktur.

Im folgenden sollen die an den neuen Materialien durchgeführten REELS-Messungen vorgestellt werden. Eine Interpretation wird sich darauf beschränken, die Ergebnisse untereinander und mit jenen für ZnSe zu vergleichen. Außerdem existieren für BeTe erste optische Ellipsometriedaten von K. Wilmers et al. [120]. Deren Ergebnisse sind in Abb. 5.21 gezeigt: Im oberen und mittleren Teil der Abbildung sind die Ergebnisse der Ellipsometrie für den Real- und den Imaginärteil der dielektrischen Funktion im Energiebereich von 2 eV bis 10 eV dargestellt. Bemerkenswert ist dabei, daß die Ellipsometriedaten mit absoluter Ordinate liefert. Nun ist es möglich, auf Grund der Beziehung zwischen dielektrischer Funktion und Oberflächenverlustfunktion letztere mittels $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon+1}$ zu berechnen. Das Er-

gebnis ist im unteren Teil der Abb. 5.21 gezeigt. Neben den beiden Strukturen im unteren Teil der Abb. 5.21 bei Energien von 3 eV und 4 eV sind noch eine deutliche Schulter bei 6,5 eV und eine breite dominierende Struktur mit einem Schwerpunkt bei ca. 8,8 eV zu beobachten.

5.4.1 Experimentelles

Bei den Proben handelt es sich um mittels MBE gewachsene epitaktische BeTe- und BeSe-Schichten⁶, auf GaAs(100). Nach dem Wachstumsprozeß wurden die Proben mit dem oben beschriebenen UHV-Probentransfersystem in das Analysesystem WESP überführt und konnten dort ca. 12 h nach dem Wachstum untersucht werden. Augerelektronenmessungen an BeSe (Abb. 5.22) und an BeTe (Abb. 5.23) unmittelbar nach dem UHV-Transfer zeigten keine Verunreinigungen durch Kohlenstoff und dessen Verbindungen (Pumpenöle). Die Achse der kinetischen Energie in den Abb. 5.22 und 5.23 gilt bezüglich des Vakuumniveaus der Probe. Die Intensität in den Abbildungen ist direkt proportional der Anzahl angeregter Augerelektronen $N(E)$, gefaltet mit der Analysatorauflösung ΔE , für die gilt: $\Delta E \approx \frac{E}{150 \text{ eV}}$. Diese Faltung verursacht den in den Abbildungen zu beobachtenden monoton steigenden Untergrund. Die Auger-Elektronen werden in diesen Messungen durch Primärelektronen der Energie 3 keV angeregt. Eine Verunreinigung durch Kohlenstoff würde sich durch eine Intensitätserhöhung bei ca. 270 eV zeigen, wenn die Kohlenstoffkonzentration in den obersten Atomlagen einen Wert von 4% überstiege⁷.

Die Proben zeigten zudem deutliche LEED-Bilder (BeTe: Abb. 5.24, BeSe: Abb. 5.25), die eine (2×1) -Rekonstruktion nahelegen. Diese Rekonstruktion bestätigen auch ab initio Rechnungen aus der Gruppe von Dr. Blügel am Kernforschungszentrum Jülich [121]. Die LEED-Aufnahmen sind mit einer handelsüblichen schwarz-weiß Videokamera aufgenommen, deren Bilder bei einem Strom von ca. $3 \mu\text{A}$ so lange aufaddiert wurden, bis sie eine hinreichende Intensität zeigten, was einer Belichtungszeit von ca. 3 min entspricht. Anschließend wurden die Bilder invertiert und deren Gamma-Werte⁸ variiert, bis die interessierenden LEED-Spots deutlich sichtbar wurden.

⁶Fischer, Litz, Waag; EP III, Universität Würzburg

⁷abgeschätzte Nachweisgrenze der Augerelektronen-Spektroskopie

⁸Der Gamma-Wert ist in diesem Zusammenhang ein in der elektronischen Bildverarbeitung etablierter Parameter der Intensitätsverteilung innerhalb eines Bildes.

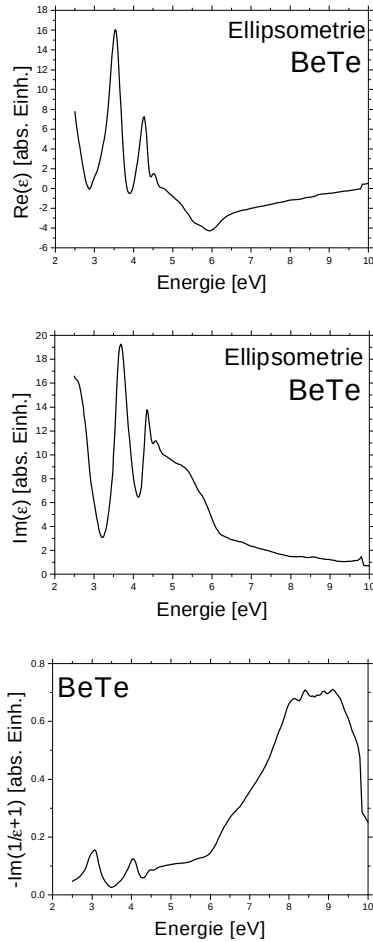


Abb. 5.21: Daten der Ellipsometrie von K. Wilmers et al. [120]: Die obere und mittlere Kurve sind die Ergebnisse der Ellipsometrie für den Realteil- bzw. den Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ von BeTe. Daraus läßt sich die in der unteren Kurve dargestellte Oberflächenverlustfunktion $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon+1}$ berechnen.

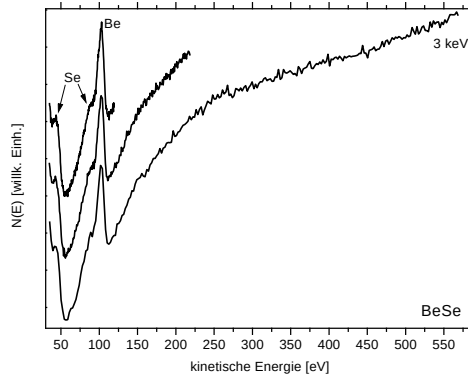


Abb. 5.22: Elektronenangeregte Auger-Spektren von BeSe bei einer Anregungsenergie von 3 keV. Die drei Kurven sind mit unterschiedlicher Schrittweite der kinetischen Energie relativ zum Vakuumniveau der Probe aufgenommen.

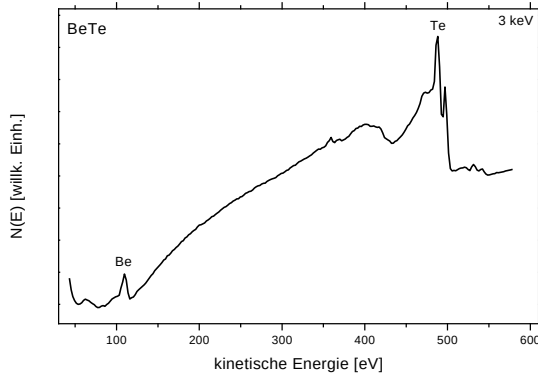


Abb. 5.23: Elektronenangeregte Auger-Spektren von BeTe (Bezugspunkt der Energieachse ist das Vakuumniveau der Probe) bei einer Anregungsenergie von 3 keV.

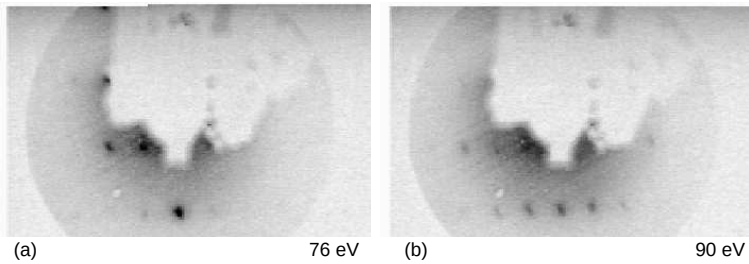


Abb. 5.24: Invertierte LEED-Bilder der BeTe $c(2\times 1)$ -rekonstruierten Oberfläche bei Primärenergien von (a) 76 eV und (b) 90 eV.

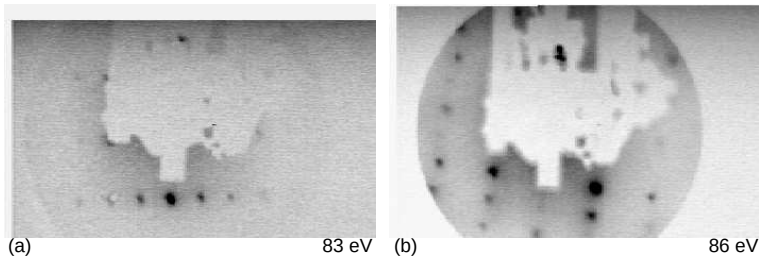


Abb. 5.25: Invertierte LEED-Bilder zweier BeSe $c(2\times 1)$ -rekonstruierten Oberflächen bei Primärenergien von (a) 83 eV und (b) 86 eV. Die Probe in Bild (a) ist im Vergleich zur Probe in Bild (b) um 90° verdreht am Probenhalter angebracht.

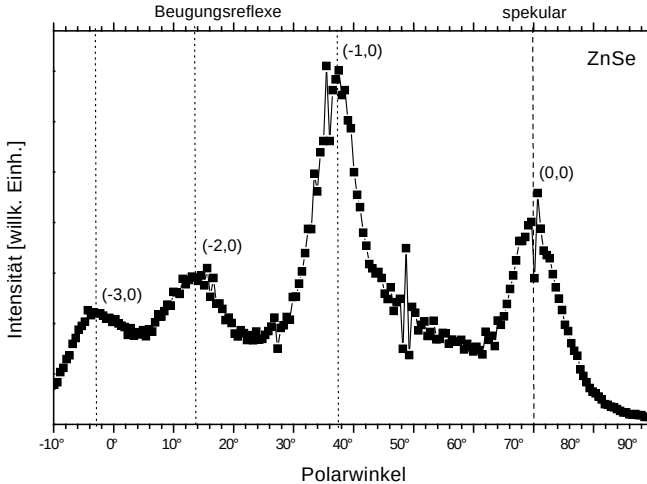


Abb. 5.26: LEED von ZnSe(100) bei einer Primärenergie von 113 eV. Der primäre Elektronenstrahl fiel unter einem Polarwinkel von -70° relativ zur Probenormalen ein, wobei die Probe azimuthal in $[\bar{1}_{(2 \times 1)} \bar{K}_{(2 \times 1)}]$ -Richtung orientiert war. Der $(-1,0)$ -LEED-Reflex wird bei $37,2^\circ$ detektiert, statt der theoretisch bei dieser Primärenergie in diesem Azimut zu erwartenden $38,1^\circ$, der $(-2,0)$ -Reflex wird bei $13,5^\circ$ statt bei 17° beobachtet und der $(-3,0)$ -Reflex bei $-2,9^\circ$ statt $-1,5^\circ$.

5.4.2 Spezialfall von REELS: LEED

REELS geht in LEED über, wenn nur die elastische Reflexion der Elektronen detektiert wird, also Elektronen mit verschwindender Verlustenergie. In der Abb. 5.26 ist eine typische Intensitätsverteilung bei LEED im winkelauflösenden Modus des Analysators für die präparierte ZnSe-Oberfläche (siehe Abschnitt 4.5.4) gezeigt, die verdeutlicht, daß es zusätzlich zum spekularen Reflex noch solche gibt, die durch Beugung an der Oberfläche entstehen. Die konventionellen LEED-Bilder aus den Abbildungen 4.11, 4.12, 5.24 und 5.25 unterscheiden sich vom elastischen REEL-Spektrum der Abb. 5.26 lediglich dadurch, daß beim konventionellen LEED der Einfallswinkel 0° betrug (statt -70° bei REELS) und die Detektion über einen phosphor-beschichteten Leuchtschirm erfolgte. Die Beugungswinkel können direkt dem elastischen REEL-Spektrum entnommen werden

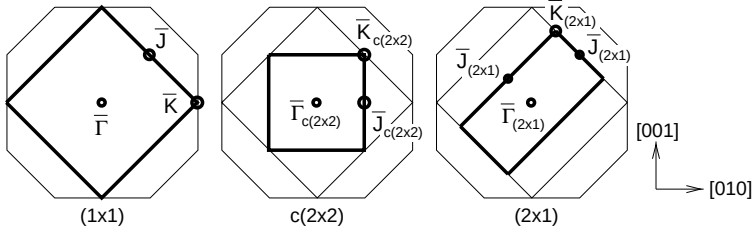


Abb. 5.27: Oberflächen-Brillouin-Zonen der Zinkblende-Struktur

(1×1)	$c(2 \times 2)$	(2×1)
$ \bar{\Gamma}\bar{K} = \frac{2\pi}{a}$	$ \bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}\bar{K}_{c(2 \times 2)} = \frac{\pi}{a}\sqrt{2}$	$ \bar{\Gamma}_{(2 \times 1)}\bar{K}_{(2 \times 1)} = \frac{\pi}{2a}\sqrt{10}$
$ \bar{\Gamma}\bar{J} = \frac{\pi}{a}\sqrt{2}$	$ \bar{\Gamma}_{c(2 \times 2)}\bar{J}_{c(2 \times 2)} = \frac{\pi}{a}$	$ \bar{\Gamma}_{(2 \times 1)}\bar{J}_{(2 \times 1)} = \frac{\pi}{2a}\sqrt{2}$
		$ \bar{\Gamma}_{(2 \times 1)}\bar{J}_{(2 \times 1)} = \frac{\pi}{a}\sqrt{2}$

 Tabelle 5.1: Abstände im k -Raum; a ist die Gitterkonstante des Volumenkristalls.

und quantitativ ausgewertet werden. Als Grundlage dazu dienen zunächst die verschiedenen möglichen Oberflächenrekonstruktionen der in Zinkblendestruktur kristallisierenden Halbleiter in Abb. 5.27. Die verschiedenen Abstände im k -Raum sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Für die ZnSe-Oberfläche, deren LEED-Bild in Abb. 4.12 abgebildet ist, lassen sich die Beugungsreflexe der Abb. 5.26 verstehen, wenn man berücksichtigt, daß der Azimut der Probe in dieser Messung in der $[\bar{\Gamma}_{(2 \times 1)}\bar{K}_{(2 \times 1)}]$ -Richtung (nicht niedrig indizierbare Richtung, siehe Abb. 5.27) ausgerichtet war: Bei der verwendeten Primärenergie von $E_0 = 113$ eV sind für ZnSe mit $a = 5,667$ Å Beugungsreflexe bei $38,1^\circ$, $17,2^\circ$ und $-1,5^\circ$ relativ zur Probennormalen zu erwarten. Diese berechneten Werte (für einen einfallenden Elektronenstrahl bei -70°) stimmen gut, d. h. innerhalb von $\pm 3,7^\circ$ mit den beobachteten Beugungsreflexen der Abb. 5.26 überein. Die Abweichungen stammen im wesentlichen von der Einstellgenauigkeit von E_0 an der Spannungsversorgung der Elektronenquelle, die eigentlich für Auger-Messungen (siehe Abschnitt 5.4.1) optimiert ist.

Auch an der BeSe-Oberfläche, deren konventionelles LEED-Bild in Abb. 5.25 gezeigt worden war, wurde mit dem Elektronenanalysator ein polarwinkelauflöses Spektrum mit der Paßenergie als der Primärenergie der beugenden Elektronen gemessen. In Abb. 5.28 war $E_0 = 120$ eV und die Probe wieder in

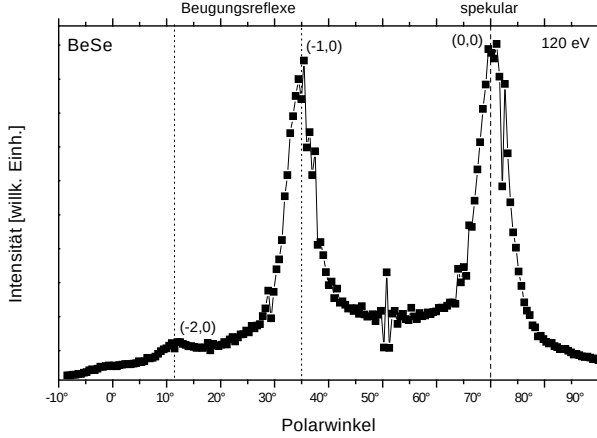


Abb. 5.28: LEED von BeSe mit Elektronenanalysator bei 120 eV bei einem Einfallswinkel von -70° des Primärelektronenstrahls und einer azimutalen Probenorientierung in der $[\bar{\Gamma}_{(2 \times 1)} \bar{K}_{(2 \times 1)}]$ -Richtung. Die experimentell ermittelte Position des LEED-Reflexes war $34,9^\circ$ für den $(-1,0)$ -Reflex, statt des theoretisch bei dieser Primärenergie und diesem Probenazimut zu erwarteten Wert von $36,5^\circ$; für den $(-2,0)$ -Reflex mißt man $11,5^\circ$ statt $14,5^\circ$.

$[\bar{\Gamma}_{(2 \times 1)} \bar{K}_{(2 \times 1)}]$ -Richtung ausgerichtet. Mit der Gitterkonstanten von BeSe $a = 5,139 \text{ \AA}$ wären theoretisch Beugungswinkel von $36,5^\circ$, $14,5^\circ$ und $-5,4^\circ$ zu erwarten. Auch hier ist die Übereinstimmung zufriedenstellend (Abweichung hier nur $\pm 3,0^\circ$), wenn man bedenkt, daß eine Unsicherheit in der Bestimmung von E_0 bestand.

Als letztes Beispiel für REELS bei verschwindendem Energieverlust sei das Spektrum für BeTe der Abb. 5.29 gegeben: Hier war $E_0 = 180 \text{ eV}$ und der Azimut in $[\bar{\Gamma}_{(2 \times 1)} \bar{J}_{(2 \times 1)}]$ -Richtung (entspricht $[011]$ -Richtung) ausgerichtet. Theoretisch zu erwarten wären dann Beugungsreflexe bei $55,6^\circ$ $(-1,0)$ -Reflex, $45,2^\circ$ $(-2,0)$, $36,5^\circ$ $(-3,0)$, $28,7^\circ$ $(-4,0)$, $21,4^\circ$ $(-5,0)$, $14,5^\circ$ $(-6,0)$, $7,8^\circ$ $(-7,0)$, $1,2^\circ$ $(-8,0)$ und $-5,5^\circ$ $(-9,0)$. Einige dieser Reflexe sind auch tatsächlich in Abb. 5.29 zu erkennen. Besonders deutlich sind die Reflexe bei $35,1^\circ$ und $28,1^\circ$. Da bei diesem Azimut nach Tabelle 5.1 der kleinste reziproke Gittervektor der Oberfläche $g = 2 \cdot |\bar{\Gamma}_{(2 \times 1)} \bar{J}_{(2 \times 1)}|$ ist, wird im nachhinein der angenommene Azimutwinkel verifiziert, da es bei sonst

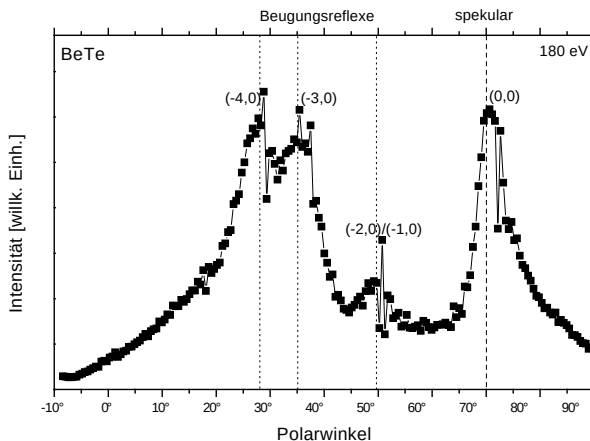


Abb. 5.29: LEED von BeTe mit Elektronenanalysator bei 180 eV und einem Einfallswinkel des Primärelektronenstrahls von -70° . Die theoretisch bei dieser Primärenergie und diesem Probenazimut zu erwartenden Positionen des $(-1,0)$ - und des $(-2,0)$ -LEED-Reflexes bei $55,6^\circ$ bzw. $45,2^\circ$ verschmelzen in der Messung zu einem breiten Reflex bei $49,7^\circ$. Die mit einem Wert von $36,5^\circ$ berechnete Position des $(-3,0)$ -Reflexes hat in der Messung den Wert $35,1^\circ$; die des $(-4,0)$ -Reflexes statt $21,4^\circ$ bei $28,1^\circ$.

gleichem E_0 keine zwei Beugungsreflexe geben könnte, die so eng nebeneinander liegen dürften.

Abschließend zu diesem Abschnitt sei bemerkt, daß die Breiten der Beugungsreflexe in den REEL-Spektren mit verschwindendem Energieverlust wesentlich oberhalb des Auflösungsvermögens des Analysators von ca. 2° liegen, und zwar bis zu Breiten von ca. 10° : Dies läßt sich zurückführen auf die nicht optimale Justage der Proben innerhalb des Elektronenanalysators. Daraus ergibt sich eine unvollkommene Abbildung der Elektronen auf den Detektor (siehe Abb. 2.1), was sich direkt negativ auf die tatsächlich erreichbare Auflösung niederschlägt.

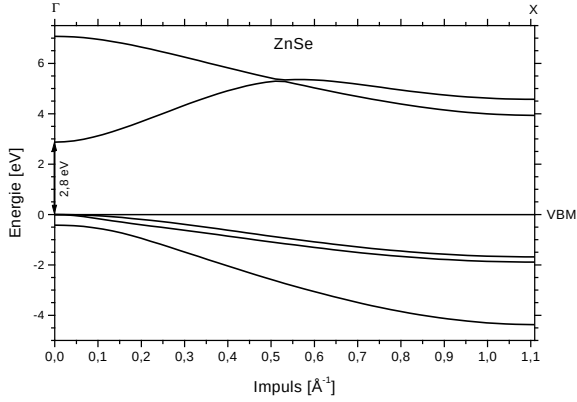


Abb. 5.30: LDA-Bandstrukturrechnung von ZnSe. Die Valenzbänder sind um 0,9 eV in ihrer energetischen Position so korrigiert, daß das direkte Gap den durch optische Methoden erhaltenen Wert von 2,8 eV erhält.

5.4.3 Bandstrukturen

Für die untersuchten Materialien BeTe, BeSe und ZnSe existieren Bandstrukturrechnungen, die in den Abb. 5.30, 5.31 und 5.32 gezeigt werden⁹. Diese Rechnungen beschreiben die Volumen-Bandstrukturen der betreffenden Stoffe. Dabei wird der Kristall in der Theorie als unendlich ausgedehnt und perfekt vorausgesetzt.

Abb. 5.30 zeigt die LDA-Bandstruktur von ZnSe in der ΓX -Richtung. Zu sehen sind die spin-bahn-aufgespaltenen Valenzbänder der besetzten Zustände von ZnSe, wobei sich die Energieachse auf das Valenzbandmaximum (VBM) bezieht. Das direkte Gap von 2,8 eV ($T = 4,2$ K) ist eingezeichnet. Da LDA die Gap-Energie um ca. 0,9 eV im Vergleich zu experimentellen Werten unterschätzt, sind alle unbesetzten Bänder (Energie > 0) entsprechend nach oben zu höheren Energien hin verschoben. Abb. 5.31 zeigt die elektronische Bandstruktur für BeSe, wie sie mittels LDA berechnet wurde. Zusätzlich ist die ΓL -Richtung eingezeichnet. Auch hier ist das direkte Gap auf den experimentellen Wert von ca. 5,5 eV korrigiert; das indirekte Gap beträgt ca. 3,6 eV. A. Waag findet experimentell für das direkte Gap einen Wert von 5,6 eV; für das indirekte Gap 4,4 eV (siehe [6, 129]). In Abb. 5.32 findet sich die Bandstrukturrechnung für BeTe, deren unbesetzte

⁹Rechnungen freundlicherweise zur Verfügung gestellt von A. Fleszar

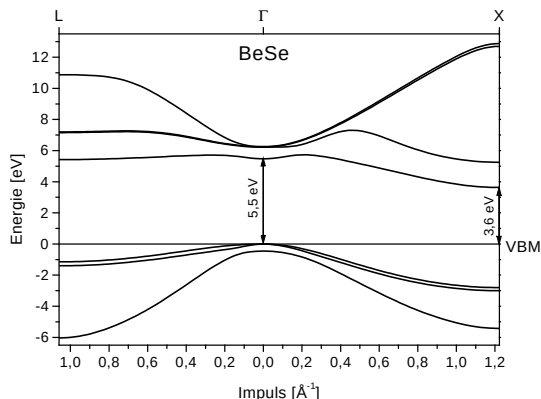


Abb. 5.31: LDA-Bandstrukturrechnung für BeSe. Die Valenzbänder sind um 0,9 eV in ihrer energetischen Position so korrigiert, daß das direkte Gap den durch optische Methoden erhaltenen Wert von 5,5 eV erhält.

Bänder wieder um einen konstanten Wert von 0,9 eV zu höheren Energien verschoben wurden, um den Wert für das direkte Gap von 4,4 eV zu erreichen. Der Wert für das indirekte Gap wird von der Rechnung mit ca. 2,7 eV vorhergesagt. Die experimentellen Werte von A. Waag betragen hier 4,6 eV für das direkte Gap und 2,8 eV für das indirekte Gap (siehe [5, 6]). Es ist sicher, daß die elektronischen Anregungen von besetzten in unbesetzte Bänder einen wesentlichen Beitrag auch zu den REELS-Ergebnissen liefern, wie sich in Abschnitt 5.2 gezeigt hatte. Da die Messungen an Oberflächen durchgeführt wurden, kann auch ein Einfluß von elektronischen Oberflächenzuständen nicht ausgeschlossen werden, die naturgemäß in den Bandstrukturrechnungen für den idealen Volumenkristall ohne Grenzflächen nicht vorkommen.

5.4.4 REELS an BeTe und BeSe

Es wurden REELS-Messungen für unterschiedliche Primärenergien durchgeführt, die in Abb. 5.33 und 5.34 dargestellt sind. Zunächst sind in Abb. 5.33 zwei Messungen an BeTe-Proben zusammengefaßt. Es sind Messungen an unterschiedlichen Proben, d. h. daß die Proben nicht dem gleichen MBE-Wachstumsprozeß entstammen. Außerdem sind die Messungen bei unterschiedlichen Proben-Azi-

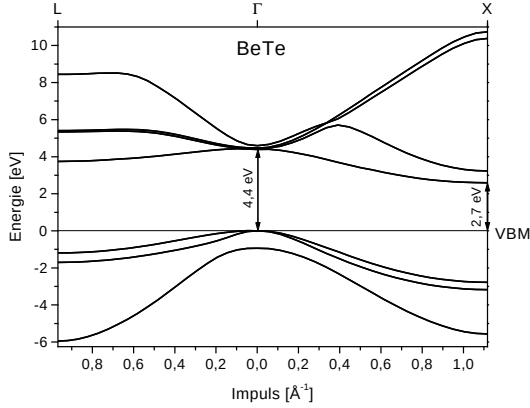


Abb. 5.32: LDA-Bandstrukturrechnung für BeTe. Die Valenzbänder sind um ca. 1 eV in ihrer energetischen Position so korrigiert, daß das direkte Gap den durch optische Methoden erhaltenen Wert von 4,4 eV erhält.

muten durchgeführt: Mittels der LEED-Ergebnisse wurden die Proben einmal so justiert, daß die Einfall- und Detektionsebene der streuenden Elektronen in Richtung der (2×1)-Oberflächenrekonstruktion lag (Buchstabe *r* in Abb. 5.33) und das andere Mal 90° gedreht dazu, also in der unrekonstruierten Richtung der Oberfläche (Buchstabe *u* in Abb. 5.33). Da hier nur die wesentlichen spektroskopischen Strukturen diskutiert werden sollen (mangels einer theoretisch berechneten Verlustfunktion, wie im Falle der CdTe-EELS in Transmission), sind die verschiedenen Spektren auf gleiche Intensität in ihren Maxima skaliert und in ihrer Ordinate gegeneinander verschoben. Wie schon bei den CdTe-REELS-Ergebnissen wurden die winkelaufgelösten Spektren im Bereich von $\pm 5^\circ$ um den spekularen Reflex bei 70° aufsummiert. Damit ist gewährleistet, daß der wahrscheinlichste Streuwinkel $\frac{\Delta E}{2E_0}$ für alle verwendeten Primärenergien $E_0 = 38$ eV und 80 eV enthalten ist. In den Spektren findet sich immer die Struktur (a) im niederenergetischen Verlustbereich bei ca. 2,7 eV. Desweiteren eine deutliche Schulter (b) bei ca. 6,0 eV und ein Maximum (c) bei ca. 9,0 eV. Eine Abhängigkeit der Spektrenform vom Probenazimut kann nicht festgestellt werden.

In Abb. 5.34 sind REELS-Messungen für BeSe dargestellt. Die verwendeten Primärenergien waren 60 eV und 120 eV. Wie im Falle des BeTe wurden unterschiedliche Azimute entsprechend den Richtungen der rekonstruierten (*r*)

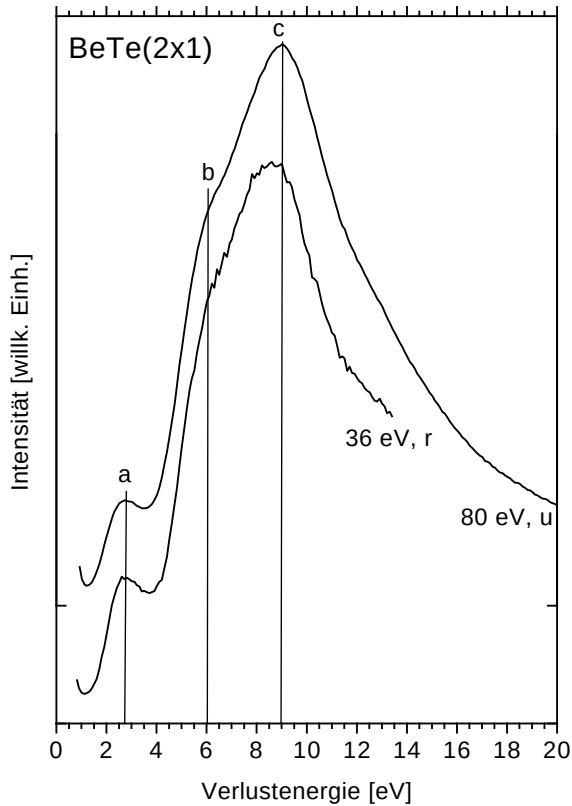


Abb. 5.33: REELS an BeTe(100)-(2×1) bei einer Primärenergie von 36 eV und 80 eV. Die Proben unterschiedlicher MBE-Wachstumsreihen sind einmal in Richtung der (2×1)-Oberflächenrekonstruktion orientiert (r) und einmal in Richtung der unrekonstruierten Oberfläche (u). Die Spektren sind jeweils auf ihre maximale Intensität normiert und in der Ordinate gegeneinander verschoben; die Nulllinie des 80 eV-Spektrums ist gekennzeichnet. Struktur a findet sich bei einer Verlustenergie von 2,7 eV, b bei 6,0 eV und c bei ca. 9,0 eV.

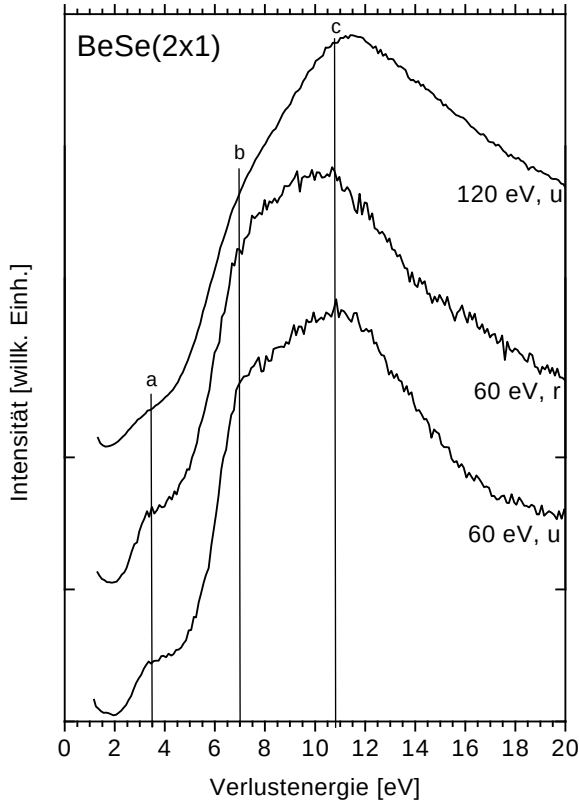


Abb. 5.34: REELS an BeSe(100)-(2 $\times$ 1) bei Primärenergien von 60 eV und 120 eV. Die Proben unterschiedlicher MBE-Wachstumsreihen sind einmal in Richtung der (2 $\times$ 1)-Oberflächenrekonstruktion orientiert (r) und einmal in Richtung der unrekonstruierten Oberfläche (u). Die Spektren sind jeweils auf ihre maximale Intensität normiert und in der Ordinate gegeneinander verschoben; die Nulllinien der 60 eV- und 120 eV-Spektren sind gekennzeichnet. Struktur a findet sich bei einer Verlustenergie von 3,5 eV, b bei 7,0 eV und c bei ca. 10,8 eV.

und unrekonstruierten (u) Oberflächenrichtung untersucht. Ebenso fanden unterschiedliche Proben Verwendung, die mittels MBE hergestellt worden waren. Deutliche Strukturen finden sich hier bei ca. 3,5 eV, 7,0 eV und 10,8 eV. Eine Abhängigkeit der Spektrenform vom Probenazimut kann wie bei den BeTe-REELS nicht festgestellt werden.

Die Bandstrukturechnung für BeTe in Abb. 5.32, die A. Fleszar mittels LDA bestimmt hat, ist bereits so korrigiert („rigid shift“, siehe oben), daß das direkte Gap mit dem mit optischen Methoden bestimmten Wert von 4,4 eV übereinstimmt. In der ΓX -Richtung erhält A. Fleszar auf diese Weise einen Wert von 2,7 eV für das indirekte Gap, der sehr gut innerhalb der experimentellen Genauigkeit von $\pm 0,3$ eV mit dem in Abb. 5.33 bestimmten Wert von 2,7 eV der Struktur *a* übereinstimmt. Im Falle des BeSe stimmt der für die spektroskopische Struktur *a* am Beginn des Verlustbereichs gefundene Energiewert von 3,5 eV gut mit dem von A. Fleszar vorhergesagten Wert für das indirekte Gap von 3,6 eV überein.

Die gute Übereinstimmung der experimentell gefundenen Positionen der Verluststruktur *a* für beide Materialien BeTe und BeSe mit den berechneten Werten für die Größe der indirekten Bandlücken dieser Materialien legt folgende Vermutung nahe: Es ist möglich, durch die REELS-Methode im verwendeten Primärenergiebereich (30 bis 120 eV), die indirekten Bandlücken von BeTe und BeSe experimentell zu bestimmen.

An dieser Stelle zeigt sich ein besonderer Vorteil von EELS im allgemeinen und REELS im speziellen: Da als Sonden Elektronen mit vergleichbar hohem Primärimpuls verwendet werden, ist es möglich, Übergänge innerhalb der Bandstrukturen anzuregen, welche nicht senkrecht verlaufen (wie bei der Verwendung rein optischer Methoden), sondern einen endlichen Impulsübertrag voraussetzen. (Dieser Aspekt von REELS wird bisher allerdings nicht in der Literatur diskutiert, weshalb ausdrücklich auf die Thesenhaftigkeit dieser Aussage hingewiesen werden soll.)

Statt dessen werden bei der Verwendung von optischen Methoden, wie z. B. der Infrarot-Spektroskopie, Übergänge mit verschwindendem Impulsübertrag angeregt, die deshalb das direkte Gap der Be-Chalkogenide bestimmen.

Die Strukturen *b* der Abb. 5.33 und 5.34 werden in Analogie zu den Ergebnissen der CdTe-REELS-Messungen Interbandübergängen zugeordnet. Dementsprechend sollte Struktur *c* in beiden Abbildungen der Anregung des Oberflächenplasmons der jeweils eindeutig rekonstruierten Oberflächen von BeTe bzw. BeSe ent-

sprechen. Die für die Materialien CdTe und ZnSe beobachtete Problematik, daß deren Oberflächen nicht eine eindeutige $c(2\times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion zeigen, könnte die Ursache dafür sein, daß dort in den Verlustspektren eine größere Breite des Verluststrukturbereiches im Vergleich zu dazu relativ schmalen Breiten des Verlustbereiches der eindeutig (2×1) -rekonstruierten Berylliumchalkogenide beobachtet wird.

Für BeTe können zum Vergleich die Ergebnisse der Ellipsometrie-Methode von K. Wilmers et al. [120] in Abb. 5.21 herangezogen werden: Die Position des Oberflächenplasmons von BeTe (Struktur *c* in Abb. 5.33) stimmt gut mit dem Maximum der Oberflächenverlustfunktion überein, die sich aus den Ellipsometrie-Ergebnissen berechnen läßt. Außerdem findet sich auch dort eine Struktur bei ca. 3 eV, die wie Struktur *a* in Abb. 5.33 auf ein indirektes Gap hinweisen könnte. Auf weitere Vergleiche der Ergebnisse der Ellipsometrie und der hier vorgestellten REELS-Ergebnisse wird aber verzichtet.

5.4.5 REELS an ZnSe

In den Abb. 5.35 und 5.36 sind die REELS-Ergebnisse für die ZnSe-Oberfläche zusammengefaßt, deren Augerspektren und LEED-Ergebnisse bereits diskutiert wurden. Alle REEL-Spektren sind wieder frei skaliert und unter dem Gesichtspunkt der guten Vergleichbarkeit abgebildet; quantitativ interessiert nur die energetische Lage der Verluststrukturen. Die Zählrate der winkelaufgelösten Spektren wurde wie bisher im Bereich von $\pm 5^\circ$ um den spekularen Reflex bei 70° aufsummiert. In Abb. 5.35 sind die Spektren zusammengefaßt bei einer (001)-Einfallsebene des Primärelektronenstrahls, aber unterschiedlichen Primärenergien E_0 von 60 eV, 80 eV und 100 eV; in Abb. 5.36 ist $E_0 = 80$ eV und die unterschiedlichen Probenazimute sind bzgl. der Kristallrichtungen [100], [110] und $[5\bar{2}0]$ gewählt. Zu diesen Spektren ist anzumerken, daß Meßpunkte für die [100]- und die [110]-Richtung für Verlustenergien kleiner der Struktur *a* nicht angefahren wurden und deshalb fehlen. In Abb. 5.35 und 5.36 befinden sich die Verluststrukturen jeweils energetisch an den selben Stellen, die mit (a) 3,5 eV, (b) 5,4 eV, (c) 7,6 eV, (d) 10,8 eV, (e) 13,3 eV und (f) 16,9 eV gekennzeichnet sind. Es konnte also keine Abhängigkeit der energetischen Positionen der Verluststrukturen weder von der Primärenergie (60 bis 100 eV) noch vom Probenazimut ([100], [110] bzw. $[5\bar{2}0]$) nachgewiesen werden. Die beobachtbare geringe Variation der Spektrenformen, im besonderen zu sehen beim Verlustspektrum mit der Primärenergie 60 eV in

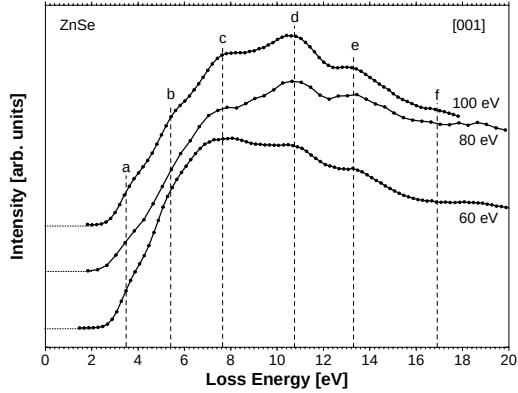


Abb. 5.35: ZnSe-REELS bei 60 eV, 80 eV und 100 eV Primärelektronenenergien. Alle Spektren bei einem Azimut von $[100]$ gemessen. Die gekennzeichneten Verlustenergien sind 3,5 eV (a), 5,4 eV (b), 7,6 eV (c), 10,8 eV (d), 13,3 eV (e) und 16,9 eV (f).

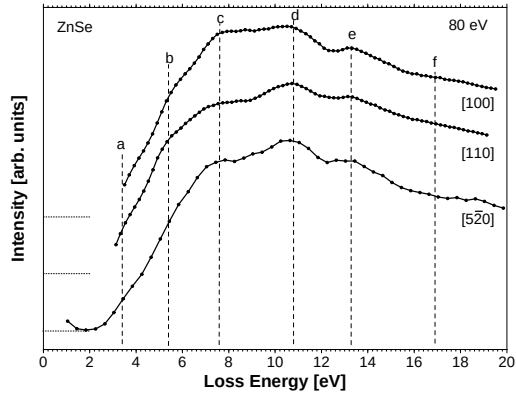


Abb. 5.36: ZnSe-REELS bei unterschiedlichen Azimuten und einer Primärelektronenenergie von 80 eV. Die Markierungen befinden sich an den gleichen Stellen wie in Abb. 5.35.

Abb. 5.35, kann dadurch begründet sein, daß die Wirkungsquerschnitte für die Anregung der Verluste von der Primärenergie abhängen, wie bei den REELS-Ergebnissen zu CdTe beobachtet.

Im Gegensatz zu den von A. Fleszar mittels LDA berechneten Bandstrukturen der Beryllium-Chalkogenide zeigt jene mit der selben Methode berechnete Bandstruktur von ZnSe (siehe Abb. 5.30), daß es sich dabei um einen direkten Halbleiter handelt. Der mittels optischen Methoden experimentell bestimmte Wert des direkten Gaps ist 2,82 eV ($T = 4, 2 \text{ K}$) [6]. Dieser Wert dient als Grundlage für den *rigid shift* der unbesetzten Bänder $E > 0$ der LDA-Ergebnisse von A. Fleszar. In den REEL-Spektren für verschiedene Primärenergien der Abb. 5.35, und für verschiedene Azimute bei einer Primärenergie von 80 eV in Abb. 5.36 ist an der Stelle 2,82 eV noch keine Struktur zu erkennen. Die erste merkliche Struktur *a* tritt für die kleinen Primärenergien bei einem Wert von ca. 3,5 eV auf. Diese und die Strukturen *b* und *c* sollen hier in Analogie zu den Ergebnissen für REELS an CdTe Interbandübergängen zugeordnet werden. Die Struktur *d* wird in Analogie zu den CdTe-Ergebnissen dem Oberflächenplasmon zugeordnet; allerdings kann dies auch für Struktur *e* gefolgert werden, so daß es unbestimmt bleiben muß, welche von beiden Strukturen nun wirklich dem Oberflächenplasmon entspricht. Schließlich zeichnet sich als Struktur *f* nur schwach das Volumenplasmon ab. Diese Zuordnung der Strukturen erfolgte rein in Analogie zu den REELS-Ergebnissen am Halbleiter mit direkter Bandlücke CdTe. Sie kann allerdings wegen fehlender Berechnungen der Oberflächenverlustfunktion nicht theoretisch untermauert werden und bleibt deshalb thesenhaft, wie bereits oben die Zuordnung der Strukturen im niederenergetischen Verlustbereich der BeTe- und BeSe-REELS zu indirekten Bandlücken.

5.4.6 Bandlücken von BeTe, BeSe, ZnSe und CdTe in REELS?

Abschließend zu diesem Abschnitt soll noch speziell auf die Frage eingegangen werden, ob in den REELS-Ergebnissen aller untersuchten Halbleiter der Klasse II-VI deren Bandlücken beobachtet werden können. Diese Frage ist besonders interessant, da nach [6] experimentell bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, daß es sich bei BeSe tatsächlich um einen Halbleiter mit indirekter Bandlücke handelt.

In Abb. 5.37 sind alle REELS-Ergebnisse dieser Arbeit im niederenergeti-

schen Verlustbereich zwischen 0 und 6 eV gezeigt. Die Analyse von Abb. 5.37 deckt einen deutlichen qualitativen Unterschied im niederen Verlustenergiebereich der II-VI-Halbleiter BeTe bzw. BeSe auf der einen Seite und CdTe bzw. ZnSe auf der anderen Seite auf: An der berechneten bzw. bereits experimentell ermittelten Position der indirekten Bandlücke von BeTe bzw. BeSe bildet sich jeweils ein Peak im entsprechenden Spektrum heraus. Demgegenüber ist an der energetischen Position des schon seit längerem bekannten Wertes für die direkte Bandlücke von CdTe bzw. ZnSe kein Peak im Spektrum zu erkennen. Es zeigt sich eine Anstiegsflanke im jeweiligen Spektrum, deren lineare Extrapolation die Nulllinie bei den Energiewerten der jeweiligen direkten Bandlücke schneidet.

Im folgenden soll versucht werden, das unterschiedliche Verhalten der Halbleiter CdTe und ZnSe mit jeweils direkter Bandlücke im Vergleich zu den Halbleitern BeTe und BeSe mit jeweils indirekter Bandlücke hinsichtlich der Beobachtung der jeweiligen Bandlücke mittels REELS auf einfache Weise plausibel zu machen: Das in REELS an der Oberfläche gestreute Primärelektron kann sowohl Energie als auch Impuls an den Festkörper übertragen (im Gegensatz zum Photon bei PES, das praktisch keinen Impuls überträgt). Der übertragene Impuls muß dabei aber nicht gänzlich zur Anregung eines gebundenen Elektrons innerhalb dessen Bandstruktur aufgebraucht werden, sondern kann durchaus zum Teil oder sogar vollständig an das Kristallgitter abgegeben werden¹⁰. Wesentlich für die hier geführte Diskussion der Anregung von Interbandübergängen der Volumenbandstruktur in ΓX -Richtung ist die absolute Zahl der Endzustände in den elektronischen Bandstrukturen, wie sie in den Abb. 5.13, 5.30, 5.31 und 5.32 für die diskutierten Materialien gezeigt sind: Für die Halbleiter CdTe und ZnSe ergibt sich in der berechneten Bandstruktur jeweils eine direkte Bandlücke. Das CBM beider Materialien stellt zwar ein absolutes Minimum in der jeweiligen Bandstruktur dar, was eine hohe Endzustandsdichte zur Folge hat, jedoch ist die absolute Anzahl der Endzustände bei Integration der Endzustandsdichte über das Volumenelement um den Γ -Punkt in der Brillouin-Zone, den es im reduzierten Zonenschema genau einmal gibt, gering. Die absolute Zahl der Endzustände steigt aber, wenn für nicht verschwindende Impulsüberträge gemessen wird, da die Volumenbereiche, über die dann über die Endzustandsdichte im k -Raum integriert werden kann, immer größer werden. Dies könnte erklären, warum sich

¹⁰Die wesentliche Rolle des Kristallgitters im Zusammenhang mit Impulsaufnahme bzw. Abgabe findet sich beim wohlbekannten Mößbauereffekt (rückstoßfreie Emission von Gammastrahlung).

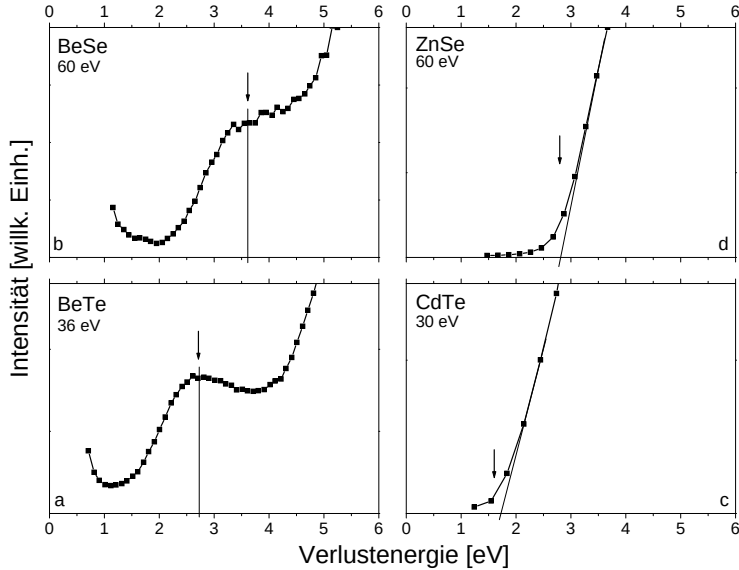


Abb. 5.37: Niederenergetischer Verlustbereich der REELS-Ergebnisse von BeTe (a) bei 36 eV Primärenergie, BeSe (b) bei 60 eV, CdTe (c) bei 30 eV und ZnSe (d) bei 60 eV. Die experimentell erwarteten (siehe [6]) Werte für die indirekten Bandlücken von BeTe mit 2,7 eV einerseits und von BeSe mit 3,6 eV andererseits finden sich als energetische Position des Maximums des entsprechenden Peaks wieder. Im Gegensatz dazu stimmen die Werte für die linear extrapolierte Anstiegsflanke der REELS für CdTe und ZnSe mit einem Wert von 1,7 eV für CdTe und 2,8 eV für ZnSe mit den schon seit längerem bekannten Werten für die jeweilige direkte Bandlücke, die in den Abbildungen jeweils durch einen Pfeil markiert ist, gut überein.

in REELS eine Anstiegsflanke ergibt, die in linearer Extrapolation den Wert für die direkte Bandlücke bei der entsprechenden Verlustenergie liefert. Eine scharfe Anstiegsflanke verbietet sich auf Grund der endlichen Auflösung des Instruments.

Ein anderes Bild ergibt sich bei Betrachtung der absoluten Zahl der Endzustände für die in der Rechnung als indirekte Halbleiter vorhergesagten Halbleiter BeTe und BeSe: Dort liegen die anzuregenden Endzustände am X -Punkt der Brillouin-Zone im reduzierten Zonenschema, den es für die Zinkblende-Struktur sechsmal im reziproken Raum gibt. Deshalb ist die absolute Zahl der Endzustände, ermittelt über die Integration der Endzustandsdichte mit den entsprechenden Volumenelementen im k -Raum, dort nicht verschwindend. Insbesondere gilt dies auch wegen der geringen Krümmung der Valenzbänder am Zonenrand im Vergleich zur Situation am Γ -Punkt. Dies könnte zu dem in REELS beobachteten ausgeprägten Peak führen. Dieser einfache Diskussionsansatz erklärt aber nicht die relativ große Breite der so den indirekten Bandlücken zugeordneten Strukturen in den BeTe- bzw. BeSe-REELS von ca. 0,8 eV, die das Auflösungsvermögen des Instruments signifikant übersteigen.

Ebenso blieben in dieser einfachen Diskussion Effekte durch Anregung von Exzitonen vollkommen unberücksichtigt, doch könnten gerade auch diese wichtige Beiträge zu den REELS-Ergebnissen liefern. Auf eine tiefer gehende Diskussion solcher Effekte soll in dieser Arbeit aber verzichtet werden.

6 Zusammenfassung

Die elektronischen Ein- und Vielteilcheneigenschaften der II-VI-Verbindungshalbleiter ZnSe, CdTe, BeTe und BeSe wurden mit den Methoden der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) und der Elektronenenergie-Verlustspektroskopie in Transmission (EELS) und Reflexion (REELS) untersucht. Für die Volumeneigenschaften zeigte sich, daß die experimentellen Ergebnisse für die Volumenbandstruktur von ZnSe und für die dominierende Struktur in Elektronenenergieverlust-Spektren von CdTe gut mit ab initio-Rechnungen mit der LDA-Methode (local density approximation) übereinstimmen. Abweichungen von theoretisch erwarteten Eigenschaften in den Messungen sind Motivation für die Verbesserung der Theorien. So zeigte sich beispielsweise, wie wichtig Korrelationseffekte im Zusammenhang mit der Berechnung der Verlustfunktion sind.

Bei der Bestimmung der elektronischen Volumenbandstruktur von ZnSe, die mittels ARUPS an ZnSe(100) durchgeführt wurde, konnten eindeutig die Übergänge aus den spin-bahn-aufgespaltenen Valenzbändern in die entsprechenden berechneten totalsymmetrischen Endzustände anhand von drei spektroskopischen Strukturen zugeordnet werden. Es war möglich zu zeigen, daß die einfache Näherung der Endzustände mit freien Endzustandsparabeln (primary cone-emission) mit einem inneren Potential zwischen 10 eV und 12 eV bereits zu guten Ergebnissen für die Dispersion der Volumenbandstruktur führt. Die Übereinstimmung mit der berechneten Bandstruktur konnte noch verbessert werden, als die freien Endzustandsparabeln durch die berechneten erlaubten Endzustände ersetzt wurden.

Die Oberflächenbandstrukturen der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten (100)-Oberflächen von ZnSe und CdTe wurden vermessen. Die Ergebnisse wurden durch eine in dieser Arbeit entwickelten Darstellungsmethode interpretiert. Dabei werden ARUPS-Messungen für viele unterschiedliche Anregungsenergien in ein Diagramm aufgenommen, das die oberflächenparallelen Impulskomponenten gegen die Bindungs-

energie der entsprechenden Strukturen in den ARUP-Spektren zusammenfaßt. Durch diese Methode ist es möglich, zwischen spektroskopischen Strukturen, die von Volumenbandanregungen stammen, und spektroskopischen Strukturen, die von Oberflächenzuständen herrühren, zu unterscheiden.

REELS-Messungen an der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten (100)-Oberfläche von CdTe zeigen Unterschiede im Vergleich zu den berechneten Verlustspektren und zu bekannten Ergebnissen für die CdTe(110)-Oberfläche. Diese Unterschiede werden zurückgeführt auf die unterschiedlichen Elektronendichten an den Oberflächen von CdTe(100) und CdTe(110), was zu einer Verschiebung des Oberflächenplasmons führt: Seine Energie ist für CdTe(100) um ca. 1 eV verringert. Das Volumenplasmon von CdTe in der Zinkblende-Struktur wurde bei einer Verlustenergie von $(13,7 \pm 0,3)$ eV gefunden.

An CdTe wurden zusätzlich zu den REELS-Untersuchungen auch Messungen in Transmission mit EELS durchgeführt. Zu diesen Messungen gab es bereits vorab von A. Fleszar berechnete Verlustfunktionen, die in beeindruckender Weise bestätigt werden konnten. Abweichungen von den Rechnungen zeigten sich bei der fehlenden Dispersion einer Verluststruktur in den Spektren, die nur durch Berücksichtigung von Korrelationseffekten durch die Rechnung behebbar sein dürften, was derzeit eine große Herausforderung für die Theorie darstellt. Die EELS-Ergebnisse wurden einer Kramers-Kronig-Analyse (KKA) unterzogen. Dessen Resultate konnten dahingehend interpretiert werden, daß die Kristallqualität vor allem im niederen Verlustenergiebereich eine wesentliche Rolle spielt. Schließlich konnte gezeigt werden, wie wichtig das korrekte Pseudopotential von Cd für die Berechnung der Verlustfunktion ist, da vor allem die Lage des Cd 4d-Niveaus (shallow core level) wesentlich ist für die Form der Verlustfunktion.

Schließlich rundeten REELS-Messungen an den technologisch interessanten Beryllium-Chalkogeniden BeTe und BeSe das Bild der in dieser Arbeit thematisierten II-VI-Halbleiterklasse ab: Die dominierende Verluststruktur von BeTe findet sich bei der Verlustenergie von $(9,0 \pm 0,3)$ eV, jene von BeSe bei $(10,8 \pm 0,3)$ eV. Der Vergleich der REEL-Spektren der indirekten Halbleiter BeTe und BeSe mit jenen der direkten Halbleiter ZnSe und CdTe zeigt den interessanten Befund, daß sich bei ersteren ein Peak an der energetischen Position der indirekten Bandlücke findet, während bei letzteren die Spektren erst bei der Bandlücke einsetzen. Ein einfacher Erklärungsansatz für die Form der REELS-Strukturen bei der Verlustenergie, die dem jeweiligen Wert für die (in-) direkte Bandlücke entspricht, wird vorgestellt — er berücksichtigt die Zustandsdichte am Γ -Punkt bzw.

am X -Punkt der Brillouinzonen. Die Werte für diese (in-) direkten Bandlücken bestätigen LDA-Rechnungen von A. Fleszar.

Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. dePuydt, H. Cheng; Appl. Phys. Letters 59 (1991) 1272.
- [2] G. Landwehr, D. Hommel; Phys. Bl. 50 (1994) 160.
- [3] J. Pankove; *Optical Processes in Semiconductors*; Dover, New York, 1971, S. 346.
- [4] A. Waag, H. Heinke, S. Scholl, C. R. Becker and G. Landwehr; Journal of Crystal Growth 131 (1993) 607.
- [5] A. Waag, F. Fischer, H. J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhardt, M. Möller, G. Landwehr; Journal of Applied Physics 80 (1996) 792.
- [6] A. Waag; Habilitationsschrift am Lehrstuhl für Experimentelle Physik III; Universität Würzburg, 1998.
- [7] Ch. Verie; Int. Conf. Semiconductor Heteroepitaxy; Proceedings, Montpelier, France 1995.
- [8] D. Mehl; Dissertation TU München, Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20, 1994.
- [9] H. A. Engelhardt, W. Bäck and D. Menzel; Rev. Sci. Instrum. 52 (6) 1981
- [10] H. A. Engelhardt, A. Zartner and D. Menzel; Rev. Sci. Instrum. 52 (8) 1981.
- [11] W. Huber; Dissertation TU München, Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20, 1991.

- [12] M. Weinelt; Dissertation TU München, Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20, 1994.
- [13] P. Zebisch; Dissertation TU München, Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20, 1995.
- [14] P. Trischberger; Dissertation TU München, Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20, 1997.
- [15] H.-P. Steinrück, H. Dröge, R. Brauner; Antrag auf Einrichtung eines Gebrauchsmusters, Akt.-Zeichen 298 14 119.1; Deutsches Patentamt München, 1998.
- [16] Detlef Eich, Diplomarbeit 1996, Experimentelle Physik II, Uni Würzburg.
- [17] M. Nagelstrasser; Dissertation Universität Würzburg, Institut für Experimentelle Physik II, 1998.
- [18] A. Wall, Y. Gao, A. Raisanen, A. Franciosi, J. R. Chelikowsky; Phys. Rev. B 43 (1991) 4988.
- [19] A. G. Wilke, Ch. Maierhofer and K. Horn; J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 760.
- [20] S. P. Kowalczyk, J. T. Cheung, E. A. Kraut and R. W. Grant; Phys. Rev. Let. 56 (1986) 1605.
- [21] S. O. Ferreira, H. Sitter, W. Faschinger, R. Krump, G. Brunthaler; Journal of Crystal Growth 146 (1995) 418.
- [22] C. K. Shih, W. E. Spicer; Phys. Rev. Let. 58 (1987) 2594.
- [23] C. R. Becker, Y. S. Wu, A. Waag, M. M. Kraus, G. Landwehr; Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) C76.
- [24] S. P. Kowalczyk, J. T. Cheung, E. A. Kraut, R. W. Grant; Phys. Rev. Let. 56 (1986) 1605.
- [25] W. A. Harrison; J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 1016.
- [26] M. Cardona, N. E. Christensen; J. Vac. Sci. Technol. B 6 (1988) 1285.

- [27] N. E. Christensen; Phys. Rev. B 37 (1988) 4528.
- [28] J. Tersoff; Phys. Rev. B 30 (1984) 4874.
- [29] C. G. Van de Walle, R. M. Martin; Phys. Rev. B 34 (1986) 5621.
- [30] C. G. Van de Walle, R. M. Martin; Phys. Rev. B 35 (1987) 8154.
- [31] M. Cardona, N. E. Christensen; Phys. Rev. B 35 (1987) 6182.
- [32] R. Sporcken, S. Sivananthan, J. P. Faurie, D. H. Ehlers, J. Fraxedas, L. Ley, J. J. Pireaux, R. Caudano; J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 427.
- [33] J.-P. Faurie, C. Hsu, T. M. Duc; J. Vac. Sci. Technol. A 5 (1987) 3074.
- [34] G. Margaritondo; Surf. Sci. 168 (1986) 439.
- [35] R. Kohleick; Vorlesungsmanuskript zu: 23. IFF-Ferienkurs, Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie, 23. März – 3. April 1992, Kap. 18.
- [36] M. Henzler, W. Göpel; *Oberflächenphysik des Festkörpers*; 2. Aufl., Teubner, Stuttgart (1994).
- [37] P. Link, G. Grobber, M. Wörz, S. Bauer, W. Gebhardt; J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995) 11.
- [38] K. Horn; Appl. Phys. A 51 (1990) 289.
- [39] F. J. Himpsel; Applied Optics 19 (1980) 3964.
- [40] F. J. Himpsel; Adv. Phys. 32 (1983) 1.
- [41] R. H. Williams, G. P. Srivastava und I. T. McGovern; *Photoelectron Spectroscopy of Solids and their Surfaces*; M. Prutter (Herausgeber): *Electronic Properties of Surfaces*, S. 71; Adam Hilger, Bristol (1984).
- [42] G. Borstel; Appl. Phys. A 38 (1985) 193.
- [43] L. C. Davis; J. Appl. Phys. 59 (1986) R25.
- [44] H. Carstensen, R. Claessen, R. Manzke, M. Skibowski; Phys. Rev. B 41 (1990) 9880.

- [45] K. E. Smith, D. Kevan; Prog. Solid State Chem. 21 (1992) 49.
- [46] H. P. Steinrück; Vacuum 45 (1994) 715.
- [47] M. Graß, J. Braun, G. Borstel; Prog. Surf. Sci. 46 (1994) 107.
- [48] H. Hertz; Ann. Phys. 31 (1887) 983.
- [49] W. Hallwachs; Ann. Phys. 33 (1888) 303.
- [50] A. Einstein; Ann. Phys. 17 (1905) 132.
- [51] J. B. Pendry; Surf. Sci. 57 (1976) 679.
- [52] W. Bardyszewski, L. Hedin; Phys. Scr. 32 (1985) 439.
- [53] M. Grass, J. Braun, G. Borstel; Phys. Rev. B 47 (1992) 15487.
- [54] A. Liebsch; *Photoelektronen-Spektroskopie*; 23. IFF-Ferienkurs, Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie, Seite 10.1; Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich (1992).
- [55] H. Y. Fan; Phys. Rev. 68 (1945) 43.
- [56] W. E. Spicer; Phys. Rev. 112 (1958) 114.
- [57] C. N. Berglund, W. E. Spicer; Phys. Rev. 136 (1964) A 1030.
- [58] I. Adawi; Phys. Rev. 134 (1964) A788.
- [59] G. D. Mahan; Phys. Rev. B 2 (1970) 4334.
- [60] J. Hermanson; Solid State Commun. 22 (1977) 9.
- [61] W. Eberhardt, F. J. Himpsel; Phys. Rev. B 21 (1980) 5572.
- [62] D. W. Niles, H. Höchst; J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 1526.
- [63] D. W. Niles, D. Rioux, H. Höchst; Phys. Rev. B 46 (1992) 12547.
- [64] H. Qu, J. Kanski, P. O. Nilsson, U. O. Karlsson; Phys. Rev. B 44 (1991) 1762.
- [65] A. Fleszar; private Mitteilung.

- [66] H. Qu, J. Kanski, P. O. Nilsson and U. O. Karlsson; Phys. Rev. B 43 (1991) 14589.
- [67] K.-U. Gawlik, J. Brüggmann, S. Harm, C. Janowitz, R. Manzke, M. Skibowski; Acta Physica Polonica A 82 (1992) 355.
- [68] K.-U. Gawlik, J. Brüggmann, S. Harm, R. Manzke, M. Skibowski; Acta Physica Polonica A 84 (1993) 1093.
- [69] C. Janowitz, R. Manzke, M. Sibowski and B. A. Orlowski; Surf. Sci. 247 (1991) 100.
- [70] Y. Zhang, J. Y. Xue, J. A. Con Foo, A. P. J. Stampfl, D. Wolfframm, D. A. Evans, J. D. Riley, R. C. G. Leckey, A. Ziegler, B. Mattern, R. Graupner, M. Hollering, R. Denecke, L. Ley; Surf. Sci. 377-379 (1997) 288.
- [71] K. O. Magnusson, S. A. Flodström, P. E. S. Persson; Phys. Rev. B 38 (1988) 5384.
- [72] J. Y. Xue, A. P. J. Stampfl, D. Wolfframm, D. A. Evans, M. Hollering, L. Ley, J. D. Riley, R. C. G. Leckey; Surf. Sci. 401 (1998) L401.
- [73] CRC handbook of chemistry and physics; a ready-reference book of chemical and physical data / ed.-in-chief: David R. Lide; 72. ed. Boca Raton u.a.; CRC Pr., 1991.
- [74] L. Seehofer, G. Falkenberg, R. L. Johnson, V. H. Etgens, S. Tatarenko, D. Brun, B. Daudin; Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 1680.
- [75] H. Neureiter, S. Spranger, M. Schneider, U. Winkler, M. Sokolowski, E. Umbach; Surf. Sci. 388 (1997) 186.
- [76] H. Lüth; *Surfaces and Interfaces of Solids*; 2. Aufl., Springer 1996.
- [77] H. Raether; *Excitations of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*; Springer Tracts Mod. Phys. 88; Springer, Berlin, Heidelberg 1980.
- [78] H. Ibach, D. L. Mills; *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*; Academic, New York 1982.
- [79] H. Lüth; Surf. Sci. 168 (1986) 773.

- [80] H. Ibach, H. Lüth; *Solid-state physics : an introduction to principles of materials science*; Springer-Verlag, 1996.
- [81] J. Fink; *Recent Developments in Energy-Loss Spectroscopy*; in: Advances in Electronics and Electron Physics, Ed.: P. W. Hawkes, Band 75 (1989), Academic Press, S. 121ff.
- [82] G. Michalk; Dissertation TU München, Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20; 1987.
- [83] L. Van Hove; Phys. Rev. 95 (1954) 249.
- [84] P. M. Platzmann, P. A. Wolf; Solid State Phys. Suppl. 13 (1973).
- [85] R. Kubo; J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1957) 570.
- [86] V. J. Davisson, B. Germer; Nature 119 (1927) 558.
- [87] C. B. Duke, G. E. Laramore; Phys. Rev. B 3 (1971) 3183.
- [88] C. B. Duke, U. Landman; Phys. Rev. B 6 (1972) 2956.
- [89] W. H. Weber, M. B. Webb; Phys. Rev. (1969) 1103.
- [90] H. Froitzheim; in: H. Ibach (Ed.) Electron Spectroscopy for Surface Analysis. Topics in Current Physics; Springer, Berlin 1977.
- [91] A. Fleszar, W. Hanke; Phys. Rev. B 56 (1997) 12285.
- [92] C. Heske, U. Winkler, H. Neureiter, M. Sokolowski, R. Fink, E. Umbach, Ch. Jung, P. R. Bressler; Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 1022.
- [93] R. L. Hengehold, F. L. Pedrotti; Phys. Rev. B 6 (1972) 2262.
- [94] H. Dröge, A. Fleszar, W. Hanke, M. Sing, M. Knupfer, J. Fink, F. Goschenhofer, C. Becker, R. Kargerbauer, H.-P. Steinrück; Phys. Rev. B 59 (1999) 1.
- [95] Th. Gerhardt; Experimentelle Physik III, Universität Würzburg; in Vorbereitung.
- [96] P. Y. Yu, M. Cardona; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1996.

- [97] P. Y. Yu, M. Cardona; Solid State Commun. 9 (1971) 1421.
- [98] P. Etchegoin, M. Cardona; Solid State Commun. 82 (1992) 655.
- [99] J. Sprösser-Prou, A. vom Felde, J. Fink; Phys. Rev. B 40 (1989) 5799.
- [100] W. Schülke, J. R. Schmitz, H. Schulte-Schrepping, A. Kaprolat; Phys. Rev. B 52 (1995) 11721.
- [101] N. Nücker, U. Eckern, J. Fink, P. Müller; Phys. Rev. B 44 (1991) 7155.
- [102] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter; Phys. Rev. B 26 (1982) 4199.
- [103] P. Perdew, A. Zunger; Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [104] W. Kohn, L. J. Sham; Phys. Rev. 140 (1965) A 1133.
- [105] E. K. U. Gross, W. Kohn; in: Density Functional Theory of Many-Fermion Systems; Ed.: S. B. Rickey, Adv. Quant. Chem. 21 (1990) 255.
- [106] A. Wall, A. Raisanen, G. Haugstad, L. Vanzetti and A. Franciosig Phys. Rev. B 44 (1991) 8185.
- [107] W. Hanke, L. J. Sham; Phys. Rev. B 21 (1980) 4656.
- [108] A. Fleszar, R. Stumpf, A. G. Eguiluz; Phys. Rev. B 55 (1997) 2068.
- [109] H. Arwin, D. E. Aspnes; J. Vac. Sci. Technol. A 2 (1984) 1316.
- [110] K. Sturm; Advances in Physics 31 (1982) 1.
- [111] M. Knupfer, K. Widder, M. Sing, O. Knauff, J. Fink; Eur. Phys. J. B, in press.
- [112] K. Widder, M. Knupfer, O. Knauff, J. Fink; Phys. Rev. B 56 (1997) 10154.
- [113] F. Bechstedt, K. Tenelsen, B. Adolph, R. Del Sole; Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1528.
- [114] V. I. Gavrilenko, F. Bechstedt; Phys. Rev. B 55 (1997) 4343.
- [115] S. Albrecht, L. Reining, R. Del Sole, G. Onida; Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 4510.

- [116] M. Rohlfing, S. G. Louie; Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3320.
- [117] E. L. Shirley; Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 794.
- [118] L. X. Benedict, E. L. Shirley, R. B. Bohn; Phys. Rev. B 57 (1998) R9385.
- [119] L. X. Benedict, E. L. Shirley, R. B. Bohn; Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 4514.
- [120] K. Wilmers, V. Wagner; in Vorbereitung.
- [121] D. Frielinghaus; Diplomarbeit *Ab initio Berechnungen von BeSe und BeTe(100)-Oberflächen*; Math.-Naturw. Fakultät, Fachbereich I, der RWTH Aachen, 1998.
- [122] G. P. Lopinski, J. R. Fox, J. S. Lannin, F. S. Flack, N. Samarth; Surf. Sci. 355 (1996) L355-360.
- [123] A. D. Raisanen, L. J. Brillson, L. Vanzetti, A. Bonanni, A. Franciosi; J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995) 1705.
- [124] S. Miwa, K. Kimura, T. Yasuda, L. H. Kuo, C. G. Jin, K. Tanaka, T. Yao; XXXIII. ICPS Berlin 1996.
- [125] A. Ebina, K. Asano, T. Takahashi; Surf. Sci. 86 (1979) 803.
- [126] W. Chen, A. Kahn, P. Soukiassian, P. S. Mangat, J. Gaines, C. Ponzoni, D. Olego; Phys. Rev. B 49 (1994) 10790.
- [127] C. H. Park, D. J. Chadi; Phys. Rev. B 49 (1994) 16467.
- [128] A. Garcia, J. E. Northrup; J. Vac. Sci. Technol. B 12 (1994) 2678.
- [129] U. Lunz, M. Keim, G. Reuscher, F. Fischer, K. Schüll, A. Waag, G. Landwehr; J. Appl. Phys. 80 (1996) 6329.
- [130] M. Zharnikov, D. Mehl, H.-P. Steinrück; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 70 (1994) 103.

Danksagung

Herrn Prof. H.-P. Steinrück gilt mein besonderer Dank für die Betreuung dieser Arbeit. Durch die vielen, meist fernmündlichen, Diskussionen blieb mein Spaß und Interesse an der Physik erhalten, auch nachdem unsere enge Zusammenarbeit am Physikalischen Institut bereits beendet war. Ohne die Mitglieder seiner Arbeitsgruppe wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen, besonders herzlich möchte ich mich deshalb bei Herbert Koschel, Mario Nagelstraßer und meinem damaligen Diplomanden Detlef Eich bedanken. Diese waren stets bereit, bei streßbehafteten Synchrotronmeßzeiten helfend Hand anzulegen. Aber auch Stefan Kneitz sei gedankt für das offene Ohr zu konstruktionstechnischen Fragen.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. E. Umbach, an dessen Lehrstuhl ich mehr als drei Jahre lang beschäftigt war. Durch die enge Zusammenarbeit mit dessen Arbeitsgruppe und die offene wissenschaftliche Atmosphäre ergaben sich viele interessante Vorträge im Lehrstuhlseminar, aber auch in lockerer Kaffeerunde. Alle Namen seiner Arbeitsgruppe zu nennen würde den Rahmen sprengen, so seien exemplarisch die Betreuer des Computer-Pools Peter Väterlein, Markus Weiß und Christian Buchberger genannt und die guten Seelen des Instituts Liselotte Reichert, Maria Lukacs und Hiltrud Eaton.

Die enge Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl von Prof. Landwehr, besonders mit den Arbeitsgruppen von Prof. Faschinger und Prof. Waag, ermöglichte die Untersuchung der Halbleiterproben: Hier wurden die Proben gewachsen, die die Grundlage dieser Arbeit bildeten!

Ohne Mitarbeiter der Fakultät, wie Rainer Brauner, der dem SFB-Probenhalter zur Gebrauchsfähigkeit verhalf, und Rainer Kargerbauer, der die CdTe-Filme präparierte, wäre diese Arbeit nicht so erfolgreich verlaufen. Das gleiche gilt für alle Mitarbeiter der mechanischen und elektronischen Werkstätten.

Ein weiterer wesentlicher Punkt für die Durchführbarkeit dieser Arbeit war die enge Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl von Prof. D. Menzel der TU München:

Er stellte die beiden Spektrometer WESP und WUPSSY zur Verfügung. Ohne seinen Doktoranden Peter Trischberger wären die langen Nächte der Synchrotronmeßzeiten nicht so ermunternd gewesen. Auch den restlichen Mitstreitern „vom E20“ sei herzlich gedankt.

Die Untersuchungen der CdTe-Filme führte an das IWF in Dresden in die Arbeitsgruppe von Prof. J. Fink: Ihm, Dr. Martin Knupfer und Michael Sing Dank für die Zusammenarbeit.

Ohne die Rechnungen von Dr. Andrzej Fleszar, die oft genug in dieser Arbeit zitiert werden, würde das theoretische Gerüst dieser Arbeit fehlen.

Schließlich kann meinen Eltern Edith und Erich Dröge nicht genug für die Unterstützung gedankt werden, die sie mir während der Ausbildung zum Physiker gewährt haben. Sie, meine Frau Almut und meine Tochter Anna gaben die notwendige moralische Unterstützung, die über lange Nächte des Promovierens verhalf.

Lebenslauf

Name	<u>Helmut</u> Anton Dröge
Geburtstag,	4. Oktober 1967
Geburtsort	Kelheim
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet, ein Kind
Schulbildung	Sept. 1974 bis Juli 1987: Besuch der Grundschulen in Abensberg und Wolfratshausen und des Gymnasiums in Icking, Abschluß mit allgemeiner Hochschulreife.
Studium	Okt. 1988 bis Mai 1994: Studium der technischen Physik an der Technischen Universität München, Diplomarbeit „Energie- und Winkelkorrelation von thermisch desorbierten Argon-Atomen auf Ru(001)“ am Lehrstuhl E20 von Prof. D. Menzel, Abschluß mit Dipl. Phys. (Univ.).
Promotion	seit Mai 1994 am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Würzburg, 28. Juli 1999
gez. Helmut Dröge