

Einfluß von Zwischenschichten auf die elektronische
Struktur von II-VI / III-V und II-VI / IV -
Halbleiter-Grenzflächen

Dissertation zu Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg
vorgelegt von

Thomas Gleim

aus
Rothenburg/Tauber

Würzburg, 2002

Eingereicht am 28. Juni 2002

bei der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Würzburg

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Umbach
2. Gutachter: Prof. Dr. H.-P. Steinrück
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. E. Umbach
2. Prüfer: Priv.-Doz. Dr. G. Reents
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2002

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Die Arbeit ist inhaltsgleich und unter gleichem Titel im Verlag dissertation.de – Verlag im Internet GmbH, Berlin (2002) mit einem nicht-exklusiven Autorenvertrag erschienen und kann auch von dort bezogen werden (ISBN 3-89825-558-1, Preis 39 Euro, bzw. *kostenloser* Download im Internet unter www.dissertation.de).

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Photoelektronenspektroskopie	5
2.1.1	Theoretische Beschreibung	5
2.1.2	Drei-Stufen-Modell	7
2.1.3	Inverse Photoelektronenspektroskopie	11
2.2	Bandstruktur-Berechnungen	11
2.3	Bandoffsets und Grenzschichtaufbau	16
2.3.1	“Electron counting rule” und Grenzschicht-Dipole	16
2.3.2	Berechnung von Bandoffsets	18
2.3.3	Photoemission: Bestimmung von Bandoffsets	21
3	Experimentelle Grundlagen	25
3.1	Probenherstellung — MBE	25
3.2	Probentransport	28
3.3	Messtechnik	29
3.3.1	Photonenquellen und Meßapparaturen	29
3.3.2	Inverse Photoelektronen-Spektroskopie (IPES)	33
3.3.3	Argon-Ionenbeschuß (Ar-Sputtern)	33
3.3.4	RHEED & LEED	34
4	Bestimmung des Valenzbandmaximum	35
4.1	\vec{k} -aufgelöster Ansatz am Beispiel ZnSe(100)	36
4.1.1	Einfluß der Anregungsenergie	36
4.1.2	Einfluß des reziproken Gittervektors	38
4.2	Vergleich versch. Methoden am Beispiel CdSe(100)	43
4.2.1	UPS-Messungen	43
4.2.2	IPES-Messungen	44
4.2.3	DOS-Fit	46
4.3	Einfluß der Oberflächenorientierung: Beispiel BeTe	48
4.4	Übersicht über die gemessenen Valenzbandmaxima	50

5	ZnSe/GaAs — Tellur-Wachstumsstart	53
5.1	Das System	53
5.2	Probenherstellung	55
5.3	Valenzbandoffsets	56
5.3.1	Relative Änderung des VBO	56
5.3.2	Absolute Bestimmung des VBO	57
5.3.3	Valenzbandoffset und Grenzschicht-Zusammensetzung	60
5.3.4	Variierende Peakbreiten der ZnSe-Deckschicht	60
5.4	Funktion des Tellurs	63
5.4.1	Tellur an der Grenzschicht?	63
5.4.2	Theoretische Untersuchungen	64
5.5	Interpretation und Zusammenfassung	66
6	BeTe/Si — Arsen-Substratpassivierung	69
6.1	Das System	69
6.2	Probenherstellung: Silizium-Präparation	71
6.3	Messungen und Ergebnisse	74
6.4	Zusammenfassung	80
7	Cd(Mn)Se/InAs — ZnTe-Zwischenschicht	81
7.1	Das System	81
7.2	Probenherstellung	83
7.3	Messungen und Interpretation	84
7.3.1	Aufschwimmen des Indiums	84
7.3.2	Valenzbandoffsets und Bandverlauf	86
7.3.3	Variierende Peakbreiten	90
7.4	Zusammenfassung	91
8	Zusammenfassung	93
A	Nichtlinearität des Scienta-Analysators	95
B	Abkürzungsverzeichnis	99

Kapitel 1

Einführung

Halbleiter sind aus dem heutigen Leben nicht mehr wegzudenken. Um Strukturen für so unterschiedliche Anwendungsgebiete wie Computer-Schaltkreise, Handys, Laserdioden, Solarzellen usw. mit jeweils speziellen Eigenschaften zu erhalten, müssen Halbleitersysteme maßgeschneidert werden. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften ergänzt die vor allem in den letzten beiden Jahrzehnten intensiv erforschte Klasse der II-VI-Verbindungen die bereits stärker etablierten III-V- und Gruppe IV-Halbleiter (siehe z. B. [1]).

Die direkte Bandlücke von verschiedenen II-VI-Halbleitern erstreckt sich vom infraroten (Hg-Verbindungen) bis zum ultravioletten Bereich (MgS: 4,5 eV), die indirekte Bandlücke bis 6,1 eV (BeS). Gleichzeitig variiert die Gitterkonstante zwischen 5,1 und 6,5 Å (Abb. 1.1). Diese Bandbreite übertrifft die der III-V- und IV-Systeme bei weitem. Mit Hilfe von maßgeschneiderten quaternären Verbindungen lassen sich so dem Substrat gitterangepaßte Systeme mit einer für die jeweilige Anwendung optimierten Bandlücke herstellen. Dies ist gerade auch für optoelektronische Anwendungen von Vorteil: III-V-Halbleiter decken nur den infrarot-rot-gelben (AlGaAs) sowie seit einigen Jahren den blauen Bereich (GaN, schwierige Handhabung) ab, Lösungen im Grünen und Ultravioletten fehlen jedoch bis jetzt. Dementsprechend stellen grüne bzw. blaue Laserdioden ($\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, ZnO) [3, 4], Photodetektoren im UV, blauen und IR-Bereich ($\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, CdTe/HgTe-Strukturen) [5, 6], sowie Solarzellen (CdTe) [7] für II-VI-Halbleiter wichtige Forschungsgebiete dar. Halbleiter mit großer Bandlücke wie BeTe eignen sich für resonante Tunnelioden [8]; speziell BeTe läßt sich auch als Versteifungsschicht einsetzen, um die Defektdichte in nachfolgenden Halbleiterschichten zu reduzieren und damit deren Kristallqualität zu verbessern [9]. Vor kurzem zeigte sich, daß Mangan-haltige II-VI-Verbindungen ein vielversprechendes Material für elektronenspin-basierte Strukturen sind [10]. Beispielsweise eignet sich $\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$ für eine optisch polarisierte Leuchtdiode oder das auch im Rahmen dieser Arbeit untersuchte $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ für Transport- und Quantisierungsexperimente.

Von großem Vorteil ist auch die leichte Handhabbarkeit der meisten II-VI-Verbindungen: Das Wachstum von Zinkblende-Materialien mittels Molekularstrahl-

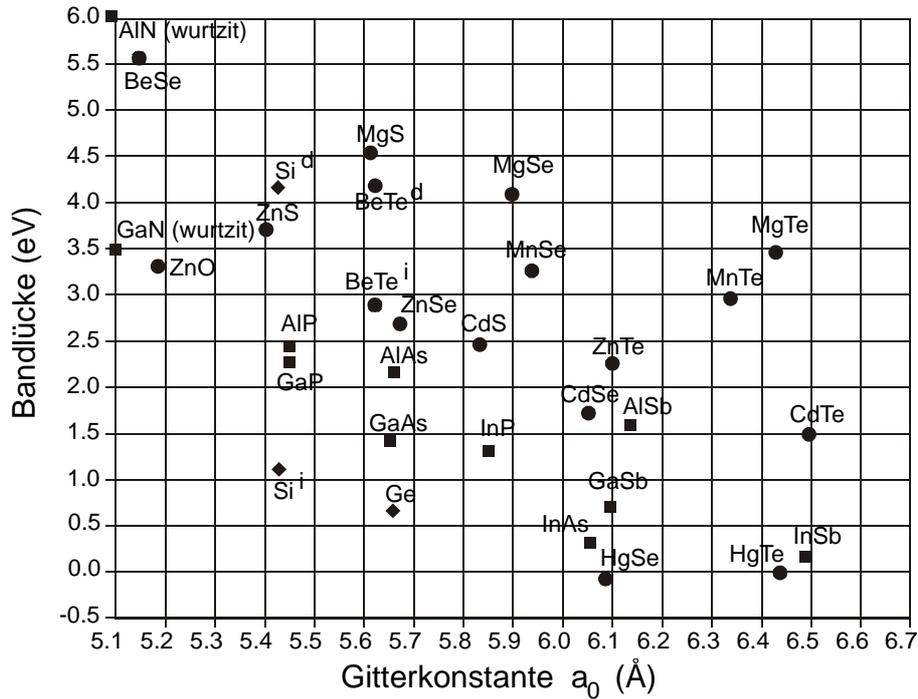


Abbildung 1.1: Direkte bzw. indirekte Bandlücken und Gitterkonstanten verschiedener Gruppe IV- (Rauten), III-V- (Quadrate) und II-VI-Halbleiter (Kreise) [2]. Der große Bereich, über den sich die Bandlücken und Gitterkonstanten der II-VI-Verbindungen erstrecken, erlaubt es, mit Hilfe von quaternären Verbindungen diese fast unabhängig voneinander einzustellen.

Epitaxie (MBE) ist in der Regel problemlos und erlaubt eine sehr flexible Herstellung und Entwicklung neuer Strukturen. Daneben lassen sich viele II-VI-Verbindungen auch naßchemisch sehr gut herstellen, z. B. mit Hilfe von Thiol-Verbindungen CdS- und ZnS-Quantendots oder die ebenfalls aus CdS bestehende Pufferschicht von Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Dünnschicht-Solarzellen. Auch wurde mit der “ion layer gas reaction” (ILGAR) ein Verfahren entwickelt, nanokristalline Schichten variabler Dicke aus einer Kombination von chemischem Bad und Gasbehandlung herzustellen [11].

Die gute Präparierbarkeit wird ergänzt durch eine gute theoretische Modellierbarkeit von II-VI-Verbindungen, die das Verständnis beispielsweise bezüglich der Bandstruktur verbessert [12] sowie hilft, praktische Fragen wie Dotierbarkeit [4] und Wachstumseigenschaften [13] zu beantworten.

Bei der Herstellung von II-VI-Strukturen ist es oftmals von Vorteil, diese heterovalent an die III-V- oder IV-Technologie anzubinden. Beispielsweise können damit optoelektronisches Bauelement und Ansteuerlektronik auf demselben Chip untergebracht werden, und man profitiert von den deutlich geringeren Substratkosten. Auch können so spezielle Eigenschaften wie das zweidimensionale Elektronengas an der

InAs-Oberfläche [14] oder die hohe freie Weglänge für spinpolarisierte Elektronen in Silizium [15] ausgenützt werden.

Ein besonderes Augenmerk muß dabei auf die Grenzschicht zwischen II-VI- und III-V- bzw. IV-Halbleiter gelegt werden: Bei jeder Halbleiterstruktur, und in besonderem Maß bei heterovalenten Verbindungen aufgrund der unterschiedlichen Valenz der beteiligten Atome, spielt die Grenzschicht als mögliche Quelle für Versetzungen und Kristalldefekte sowie als Potentialstufe eine wichtige Rolle. Vor allem interessiert uns hierbei die elektronische Struktur der Grenzschicht, d. h. die Offsets der Leitungs- und Valenzbänder zueinander. Diese beeinflussen den Ladungstransport durch die Grenzschicht und sind verantwortlich für Grenzschicht-Widerstände, für Wärmeverluste, die die Degradation beschleunigen können, aber auch für das Funktionieren von Quantentrog-Strukturen.

Ein Ansatz, um nachteilige Einflüsse der Grenzschicht zu minimieren, sind Zwischenschichten aus einer anderen Atomsorte oder Halbleiter-Verbindung: Sie können als “surfactant” wirken [16], den Einfluß der Gitterfehlpassung reduzieren [9, 17], bei heterovalenten Systemen die Anzahl der Valenzelektronen anpassen [18] oder auch eine chemische Reaktion der Deckschicht mit dem Substrat verhindern [16, 18, 19]. Zwischenschichten können aber auch aus Substratvorbehandlungen vor dem eigentlichen Wachstum, wie bei der Arsen-Passivierung der Silizium-Oberfläche, resultieren.

Diese Arbeit fokussiert zunächst auf die ZnSe/GaAs(100)-Grenzfläche, eine für blaue/grüne Halbleiterlaser und optische Detektoren interessante Struktur [5], bei der eine kristalline Verbesserung der ZnSe-Deckschicht mit einer Te-Zwischenschicht erreicht wurde. Das zweite hier untersuchte System ist BeTe/Si(111), das unter anderem als Modellsystem für Spininjektions-Strukturen auf der Basis von BeMnTe/Si [20, 15] sowie aufgrund der Steifheit der BeTe-Schicht als Basis für andere II-VI-Strukturen [9, 21] dienen kann. Bei diesem System interessiert vor allem die elektronische Struktur der Grenzschicht in Abhängigkeit von der Silizium-Präparation. Das System Cd(Mn)Se/InAs(100) ist ebenfalls Grundlage für “spintronische” Anwendungen, speziell für Transport- und Quantisierungsexperimente [22]. Hier wurde zur Verbesserung der strukturellen Qualität der Deckschicht eine wenige Monolagen dicke ZnTe-Zwischenschicht eingebaut.

Um die elektronische Struktur der jeweiligen Grenzschicht sowie den Einfluß dieser Zwischenschichten zu untersuchen, haben wir Experimente mit Photoelektronen-Spektroskopie durchgeführt. Diese erlauben neben einer zuverlässigen Bestimmung von Bandoffsets auch Aussagen zum chemischen Grenzschicht-Aufbau und den Einfluß desselben auf die elektronische Struktur. Ergänzend dazu haben wir Berechnungen zu Bandoffsets und -strukturen eingesetzt, die eine wichtige Grundlage für die Durchführung und Auswertung der Messungen bilden und die Ergebnisse um wichtige Aspekte erweitern.

Damit gliedert sich diese Arbeit wie folgt: Beginnend mit den theoretischen Grundlagen — Photoelektronen-Spektroskopie, Bandstrukturen und -offsets — und der Beschreibung der experimentellen Rahmenbedingungen behandelt Kapitel 4

speziell die Bestimmung des Valenzbandmaximums von Halbleitern. Diese bei Bandoffset-Messungen wichtige Größe erfordert im Experiment und in der Auswertung besondere Sorgfalt und wird deswegen in einem eigenen Kapitel diskutiert. Die Kapitel 5 bis 7 behandeln die einzelnen Probensysteme ZnSe/GaAs(100), BeTe/Si(111) und Cd(Mn)Se/InAs(100). Im Anhang folgt noch eine Diskussion zur Korrektur von Detektor-Nichtlinearitäten, die bei einer der hier benutzten Meßapparaturen auftraten, und deren Berücksichtigung zur korrekten Analyse der Rumpfniveau- und Valenzbandspektren wichtig ist.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) oder kurz Photoemission stellt die Hauptuntersuchungsmethode dieser Arbeit dar. Bei ihr werden Rumpf- oder Valenzelektronen eines Festkörpers (oder Gases) mittels Photonen im fernen UV- (UPS, "UV photoelectron spectroscopy") oder Röntgenbereich (XPS, "x-ray photoelectron spectroscopy") angeregt und energieaufgelöst detektiert, um so Aufschluß über die chemische und elektronische Struktur des Festkörpers zu erhalten. Die folgenden Seiten enthalten eine kurze Darstellung der theoretische Beschreibung mit Hilfe Fermis Goldener Regel sowie eine Beschreibung des für angewandte Fragestellungen oftmals ausreichenden Drei-Stufen-Modells. Für eine ausführlichere Diskussion sei auf die Literatur verwiesen [23, 24].

2.1.1 Theoretische Beschreibung

Die quantenmechanische Beschreibung der Photoemission erfolgt im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie. Weiterführende Informationen finden sich in Lehrbüchern zur Quantenmechanik (z. B. [25]), Elektrodynamik [26], Quantenelektrodynamik [27] sowie in [28]; Ref. [29] stellt einige ergänzende Aspekte dar.

Betrachten wir ein Vielteilchen-System mit dem Hamiltonoperator $\hat{H}_0 = \hat{\vec{p}}^2/2m + V(\vec{x})$ und Eigenzuständen Ψ_i, Ψ_f . Nach Fermis Goldener Regel ist die Wahrscheinlichkeit w für einen Übergang vom Anfangszustand Ψ_i der Energie E_i in den Endzustand Ψ_f der Energie E_f bei einer Störung \hat{H}_1 proportional zu

$$w \propto \langle \Psi_f | \hat{H}_1 | \Psi_i \rangle \cdot \delta("Energieerhaltung") \quad .$$

Uns interessiert die Anregung im elektromagnetischen Feld, das sich durch ein Vektorpotential $\vec{A}(\vec{x}, t)$ und ein skalares Potential $\Phi(\vec{x}, t)$ beschreiben läßt. Um im Hamiltonoperator die Wechselwirkung mit diesem zu berücksichtigen, ersetzt man den Impulsoperator $\hat{\vec{p}}$ durch $\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A}$ und ergänzt das Skalarpotential Φ :

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left[\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A} \right]^2 + e\Phi + V = \left(\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V \right) + \left(\frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - \frac{e}{2mc} \cdot (\vec{A} \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \vec{A}) + e\Phi \right) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

Wählt man für die elektromagnetischen Potentiale die Coulomb-Eichung, so gilt $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, und \vec{A} und $\hat{\vec{p}}$ kommutieren. Vernachlässigen wir außerdem Mehr-Photonen-Prozesse, die durch den Term \vec{A}^2 beschrieben werden, erhalten wir für den Störoperator

$$\hat{H}_1 \simeq -\frac{e}{mc} \vec{A} \hat{\vec{p}} + e\Phi \quad .$$

Die Abwesenheit elektrischer Ströme führt zum Verschwinden des skalaren Potentials Φ . Damit gilt für das Vektorpotential die Wellengleichung¹:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{A} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} \quad \text{mit Lösungen} \quad \vec{A}_{\vec{k}} = \vec{A}_0 \cdot e^{i(\vec{k}\vec{x} \pm \omega(\vec{k})t)}$$

Hierbei repräsentiert die Zeitabhängigkeit ωt die Energie eines Photons $\hbar\omega = h\nu$; wir "spalten" sie von \vec{A} ab und berücksichtigen sie im δ -Term der Energieerhaltung: $\delta(E_f - E_i - h\nu)$.

Schließlich entwickeln wir die Exponentialfunktion im Ausdruck für $\vec{A}(\vec{x})$ nach $i\vec{k}\vec{x}$. Wenn wir annehmen, daß die Wellenlänge der anregenden Strahlung groß im Vergleich zu atomaren Längenskalen ist, gilt $\vec{k}\vec{x} \approx 0$ und damit die Dipolnäherung²:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \cdot \left(1 + i\vec{k}\vec{x} + \frac{1}{2} (i\vec{k}\vec{x})^2 + \dots \right) \approx \vec{A}_0 \cdot 1$$

Damit gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit in der Photoemission

$$w \propto \langle \Psi_f | \vec{A}_0 \cdot \hat{\vec{p}} | \Psi_i \rangle \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.1)$$

mit der Vektorkonstante \vec{A}_0 , die die Amplitude und Polarisationsrichtung der elektromagnetischen Welle enthält.

Ψ_i und Ψ_f entsprechen hierbei nicht den Einteilchen-Eigenzuständen eines Elektrons im Grund- bzw. angeregten Zustand, da diese die Wechselwirkungen des (angeregten) Elektrons mit dem System nicht enthalten. Stattdessen ist bei einer korrekten

¹Die allgemeine Lösung ist eine beliebige Überlagerung von ebenen Wellen $\vec{A} = \int d^3\vec{k} \cdot a_{\vec{k}} \cdot A_{\vec{k}}$ mit Koeffizienten $a_{\vec{k}}$, wobei \vec{A} reell sein muß, um ein physikalisch sinnvolles Ergebnis zu erhalten.

²Insbesondere für Photoemission im Röntgenbereich ist diese Näherung eigentlich nicht mehr gut: Bei einer Anregungsenergie $h\nu$ von 1 keV hat das elektromagnetische Feld eine Wellenlänge von rund 12 Å und liegt damit im Bereich der räumlichen Ausdehnung des Photoelektrons. In diesem Fall müßten Effekte höherer Ordnung wie elektrische Quadrupol-Übergänge oder magnetische Dipol-Übergänge betrachtet werden [30].

Darstellung Ψ_i ein N-Teilchen-Grundzustand mit der Energie des Systems E_i und Ψ_f ein N-Teilchen-Zustand (Energie E_f) mit einem angeregten Elektron.

Um nun konkrete Aussagen über Wechselwirkungs-Wahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von Anregungsenergie $h\nu$, Einstrahlwinkel und -polarisation etc. beispielsweise für einzelne Valenzband-Zustände machen zu können, können mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie berechnete Wellenfunktionen eingesetzt werden. Oft benutzt man bei der Konstruktion dieser Wellenfunktionen die “sudden approximation”, d. h. das angeregte Elektron verschwindet “plötzlich” aus dem Kristall, bevor es zu Relaxationen des Systems kommen kann. Bei der “frozen-orbital approximation” nimmt man zusätzlich an, daß die Anregung nur den Zustand des Photoelektrons ändert, die Zustände (Orbitale) der N–1 weiteren Elektronen jedoch “eingefroren” bleiben und damit nicht berücksichtigt werden müssen.

Jedoch können oft schon aufgrund von Symmetriebetrachtungen, aus denen Symmetrien und Orthogonalitäten der Wellenfunktionen und der elektromagnetischen Welle folgen, Aussagen über das Verschwinden des Matrixelementes in Gleichung 2.1 und damit das (Nicht-) Auftreten eines bestimmten Überganges gemacht werden. Insbesondere können bei Messung in normaler Emission, bei der der Detektor senkrecht über der Probenoberfläche steht, nur Übergänge mit totalsymmetrischen Endzuständen detektiert werden.

2.1.2 Drei-Stufen-Modell

Für praktische Zwecke ist es oft ausreichend, den Photoemissions-Prozeß in drei getrennten Schritten zu beschreiben (vgl. [24] und [31], S. 265):

- Anregung:* eingestrahktes Photon der Energie $h\nu$ regt im Festkörper ein (gebundenes) Elektron an
- Transport:* das angeregte Elektron wird zur Oberfläche des Festkörpers transportiert...
- Austritt:* ...und tritt aus der Oberfläche aus.

Zur Veranschaulichung betrachten wir den Prozeß an einer vereinfachten Bandstruktur von CdSe, wie sie in Abb. 2.1 zusammen mit einigen Übergängen von PES und Inverser Photoemission dargestellt ist. Sie enthält auch beispielhaft das Se 3d Rumpfniveau, dessen Bindungsenergie nicht vom Wellenvektor des Elektrons \vec{k} abhängt und deswegen als horizontale Linie erscheint.

Anregung

Das eingestrahkte Photon regt unter Energie- und Impulserhaltung ein Elektron mit Energie/Wellenvektor $(E_{initial}, \vec{k}_{initial})$ an:

$$E_{final} = E_{initial} + h\nu \quad \text{und} \quad \vec{k}_{final} = \vec{k}_{initial} + \vec{k}_{Photon} \approx \vec{k}_{initial} \quad ,$$

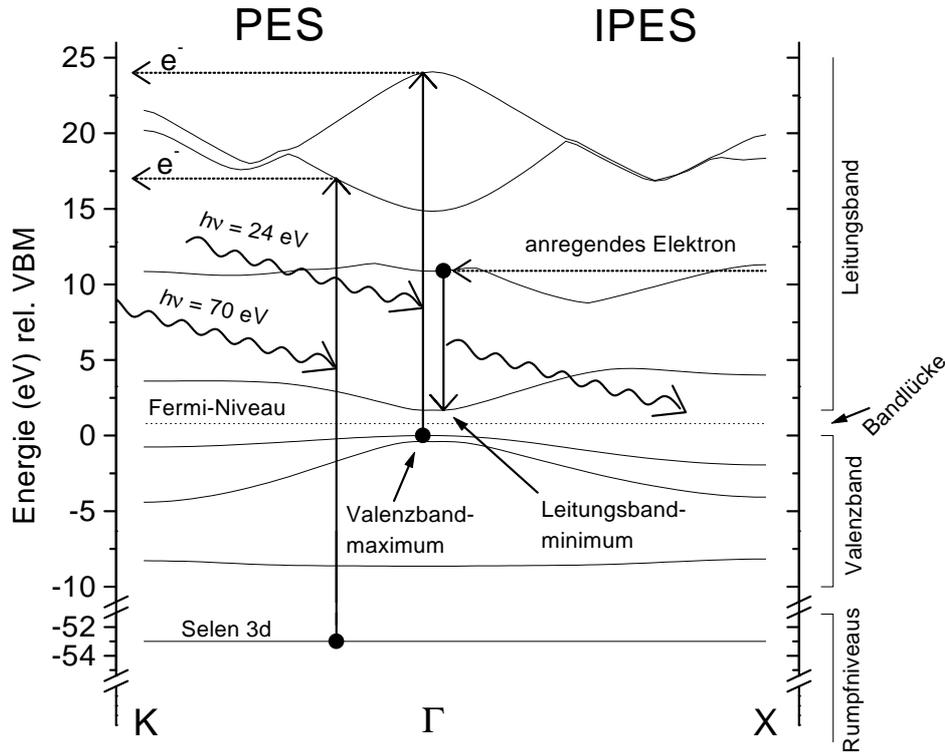


Abbildung 2.1: Stark vereinfachte Bandstruktur inkl. dem Se 3d-Rumpfniveau von Zinkblende CdSe: Photoemission (PES) und inverse Photoemission (IPES) lassen sich, sofern die Photonenenergien im UV-Bereich liegen, durch senkrechte Übergänge darstellen. (Bandstruktur aus [32])

falls der Endzustand $(E_{final}, \vec{k}_{final})$ existiert. (Die Impulsgleichung gilt modulo eines reziproken Gittervektors des Kristallgitters.) Die Näherung beim Impuls ist hierbei nur im UV-Bereich zulässig: Beispielsweise ist bei Anregung mit He I ($h\nu = 21,2$ eV) und Mg K_{α} (1253,6 eV) $|\vec{k}_{Photon}| \approx 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $0,63 \text{ \AA}^{-1}$, während der reziproke Gittervektor \vec{k} am Rande der ersten Brillouinzone Werte um 1 \AA^{-1} annimmt. Damit läßt sich die elektronische Anregung im UV-Bereich (jedoch nicht im Röntgenbereich) durch *senkrechte* Übergänge in der Bandstruktur darstellen, wie an Beispielen in der Abbildung angedeutet.

Das Matrixelement $\langle \Psi_f | \vec{A}_0 \cdot \hat{p} | \Psi_i \rangle$ ist hierbei für die Wahrscheinlichkeit verantwortlich, mit der ein Photoemissionsübergang auftritt. Bei Anregungen im Valenzband kann es in Abhängigkeit von Symmetrien und Einstrahl- bzw. Detektionswinkel Übergänge auslösen oder abschwächen (vgl. oben). Für Rumpfniveaus gibt es für diese von der Photonenenergie abhängigen Wirkungsquerschnitte in der Literatur ausführliche Tabellen [33].

Falls die Dispersion der Endzustände $(E_{final}, \vec{k}_{final})$ für Messung oder Auswertung

benötigt wird, aber nicht bekannt ist, kann man sie durch freie Elektronen-Parabeln nähern. Hier liegt die Vorstellung zu Grunde, daß die Wechselwirkung der angeregten Elektronen mit dem Kristallgitter sich lediglich auf die Elektronenmasse sowie eine mögliche, beliebige Addition des reziproken Kristall-Gittervektors auf den Impuls \vec{k} auswirkt, so daß sie sich wie freie Elektronen verhalten. Ihre “kinetische Energie” wird dabei auf das *innere Potential* V_0 bezogen, das näherungsweise dem Valenzbandminimum und damit der minimalen Energie, bei der sich Elektronen losgelöst von einzelnen Kristall-Atomrümpfen durch den Kristall bewegen können, entspricht. Damit folgt

$$E_{final} = \frac{\hbar^2(\vec{k}_{final} - \vec{G})^2}{2m_{eff}} + V_0$$

mit der effektiven Masse des Elektrons m_{eff} .

Transport

Während des Transports durch den Kristall kann das Elektron elastisch oder inelastisch gestreut werden. Bei letzterem verliert es Energie und damit die für einen Beitrag zum PES-Peak relevante Information, so daß die inelastische Streuung die Informationstiefe der Messung auf den Bereich von ca. 5 bis 50 Å begrenzt. Die dafür charakteristische Größe, die inelastische mittlere freie Weglänge λ , hängt von der kinetischen Energie E der Elektronen ab und folgt in grober Näherung der sog. “Universellen Kurve” [34, 35, 36]. Für anorganische Verbindungen folgt diese Kurve der Gleichung

$$\lambda(\text{nm}) = 2170 \cdot \frac{a}{E^2} + 0.72 \cdot a^{3/2} \cdot \sqrt{E} \quad (E \text{ in eV}) \quad , \quad (2.2)$$

wobei a (in nm) die Dicke einer Monolage angibt.

Diese Abhängigkeit erlaubt das Einstellen der Informationstiefe über die kinetische Energie der emittierten Elektronen, so daß in der Messung durch Variation der Photonenenergie der Volumen- oder der Oberflächenanteil betont werden kann.

Austritt aus dem Festkörper

Beim Verlassen des Festkörpers ins Vakuum müssen die Elektronen eine (materialabhängige) Austrittsarbeit in Höhe von einigen eV überwinden, die unter anderem auch von der Oberflächenbeschaffenheit und daraus resultierenden Oberflächendipolen abhängt.

Die Messung der kinetischen Energie (E_{final}) und damit der Elektronen-Bindungsenergie $E_{initial}$ erfolgt jedoch bei Festkörpern relativ zum Fermi-Niveau, da dies das gemeinsame Energieniveau des Systems ist. Die Austrittsarbeit beeinflusst nicht die Lage der Peaks im Spektrum, sondern nur den Sekundärelektronen-Cutoff, d. h. die minimale kinetische Energie, mit der die Photoelektronen gerade noch den Festkörper verlassen können.

Auch hat der Austritt aus dem Festkörper Einfluß auf den Impuls des Elektrons: Die Impulskomponenten parallel zur Oberfläche bleiben beim Austritt erhalten, können jedoch an dieser elastisch gestreut werden. Dies entspricht der Addition eines reziproken Oberflächen-Gittervektors. Damit kann man über den Winkel, unter dem die Photoelektronen detektiert werden, auf die zur Oberfläche parallele Komponente \vec{k}_{\parallel} von \vec{k} schließen. Die Komponente senkrecht zur Oberfläche ist beim Austritt keine Erhaltungsgröße. Um sie zu erhalten, wird oft die Freie-Elektronen-Näherung angewandt [37]. Auch helfen Messungen an Proben unterschiedlicher Oberflächenorientierung, über Triangulation der dabei bestimmten, in unterschiedliche Richtungen zeigenden \vec{k}_{\parallel} auf \vec{k} zu schließen.

Peakverbreiterungen

In obigen Überlegungen blieben bis jetzt die beiden wesentlichen Verbreiterungsmechanismen der PES unberücksichtigt, die hier insbesondere für Rumpfniveaus von Interesse sind: Die begrenzte Lebensdauer von Anregungszuständen in Festkörper (Probe, Röntgenanode) und Gasen (Gasentladungslampe) führt zu einer von der Lorentzfunktion beschriebenen Lebensdauererweiterung. Bei den hier untersuchten Halbleiter-d-Niveaus lag diese im Bereich 0,2 bis 0,4 eV FWHM (“Full width at half maximum”). Eine zusätzliche Gauß-Verbreiterung resultiert aus der begrenzten Auflösung des Monochromators am Synchrotron-Strahlrohr sowie vom Analysator. Auch örtlich variierende chemische Umgebungen können zu Verbreiterungen führen, die durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden können. Des weiteren können Relaxationseffekte sowie Anregungen der “verbliebenen” Elektronen zusätzliche Effekte wie asymmetrische Verbreiterungen bei Metall-Rumpfniveaus hervorrufen (vgl. [24]). Auch führt die Anregung von Plasmonen und die damit verbundene Energieabsorption in der Größenordnung von 10 eV zu Satelliten im Spektrum mit niedrigerer kinetischer Energie als der eigentliche Peak.

Die Faltung von Gauß und Lorentz ergibt eine Voigt-Funktion, welche bei Halbleitern die Form von Rumpfniveaus in der Photoemission sehr gut beschreibt und dementsprechend bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Fits eingesetzt wurde. Sie läßt sich analytisch nicht geschlossen darstellen. Gebrochen-polynomiale Näherungsalgorithmen finden sich z. B. in [38] (Genauigkeit ca. 0,1 %) und [39] (Genauigkeit 10^{-4}), ein Vergleich verschiedener Algorithmen in [40]. Im hier verwendeten Programm “PeakFit” ist eine sehr schnelle und genaue (jedoch nicht veröffentlichte) Reihenentwicklung für die Voigt-Funktion implementiert [41].

Energieverschiebungen

Unterschiedliche chemische Bindungen im Volumen, an der (rekonstruierten) Oberfläche und an Grenzflächen innerhalb eines Kristalls führen zu anderen Ladungsverteilungen am Ort der einzelnen Kristallatome, die damit die Rumpfniveau-Bindungsenergie E_i wie auch die Energie des Endzustands E_f im eV-Bereich verschie-

ben können (vgl. [42] S. 97; [43]). Diese “surface”, “interface” oder “chemical core level shifts” (SCLS, ICLS bzw. CCLS) erscheinen häufig als Schultern des “Hauptpeaks” im Spektrum und müssen durch sorgfältiges Fitten von letzterem getrennt werden.

Elektrostatische Ladungsverteilungen können ebenfalls die Lage der Peaks verschieben. Neben (unerwünschten) Aufladungsprozessen spielt dies vor allem eine Rolle bei Heterostrukturen, bei denen beidseits der Grenzschicht Raumladungszonen und, daraus resultierend, Bandverbiegungen entstehen.

2.1.3 Inverse Photoelektronenspektroskopie

Die Inverse Photoelektronenspektroskopie — kurz IPES — entspricht auf den ersten Blick der Umkehrung der Photoemission: Die Probe wird mit Elektronen angeregt, um Photonen energieselektiv zu detektieren. Bei diesem Anregungsprozeß wird zum Grundzustand ein Elektron hinzugefügt, während bei der PES der angeregte Zustand ein Elektron weniger als der Grundzustand enthält. Weiterführende Erläuterungen zu dieser Methode finden sich in [24].

Konkret werden bei IPES, wie in Abb. 2.1 auf Seite 8 skizziert, mit einer Elektronenkanone Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich 5 bis 40 eV in unbesetzte Leitungsband-Zustände eingebracht, die anschließend in tiefergelegene unbesetzte Zustände, das heißt in Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus, relaxieren. Aus diesem Grund ist die Bezeichnung “inverse PES” eigentlich irreführend — der Endzustand von IPES entspricht nicht dem Anfangszustand der PES, einem besetzten Zustand *unterhalb* des Fermi-Niveaus. Die bei der Relaxation freiwerdende Energie kann als Photon emittiert und in einem energieselektiven Detektor nachgewiesen werden.

Damit bietet IPES die Möglichkeit, den niedrigsten Zustand zu messen, auf den ein Elektron relaxieren kann, das ist im Normalfall das Leitungsbandminimum. Gleichzeitig bietet sich so die Möglichkeit, zusammen mit der Bestimmung des Valenzbandmaximums in der PES die elektronische Bandlücke des Halbleiters zu messen und damit auch die Genauigkeit der Methoden mit Hilfe von Literaturwerten für die Bandlücke zu überprüfen. Näheres dazu in Kapitel 4.

2.2 Bandstruktur-Berechnungen

“Die elektronische Bandstruktur eines Festkörpers ist die Wellenvektor-Abhängigkeit von Ein-Teilchen-Anregungen. Aus der experimentellen Perspektive wird die Bandstruktur auf direktem Weg in Photoemissions- und Inverse Photoemissions-Experimenten sondiert.” (Zitat von A. Fleszar und W. Hanke, übersetzt aus [12]).

Für unsere Untersuchungen ist die Kenntnis einer theoretisch bestimmten Halbleiter-Bandstruktur bei der Bestimmung des Valenzbandmaximums wichtig und dient zur Auswahl der Anregungsenergie bei UPS-Messungen sowie für einen “density

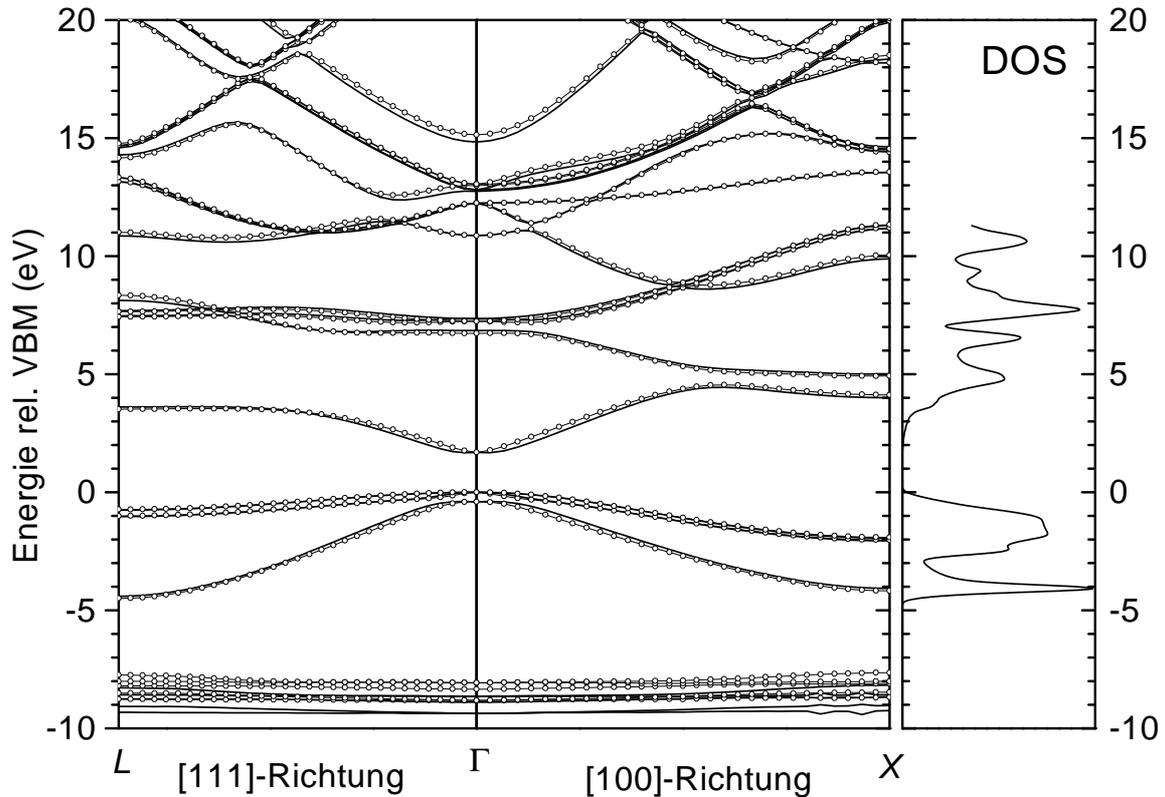


Abbildung 2.2: Beispiel Zinkblende CdSe: Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie berechnete Bandstruktur entlang der Raumrichtungen $L - \Gamma - X$ (links). Die Bandstruktur wurde in GW-Näherung (durchgezogene Linien) und LDA (offene Kreise) berechnet. Da LDA bekannterweise zu einer deutlich zu kleinen Bandlücke führt, wurde das Leitungsband um 1,29 eV — Differenz zwischen GW- und LDA-Bandlücke — starr nach oben verschoben; abgesehen davon liegt die Abweichung der Bandstrukturen aus beiden Methoden nur im Bereich von wenigen Prozent der Energieachse. Rechts im Bild ist für einen Teil der Energieachse die Integration der Bandstruktur über \vec{k} , d. h. die Zustandsdichte (DOS) dargestellt, die aus derselben LDA-Rechnung stammt. (aus [32])

of states” (DOS)-Fit an XPS-Spektren (vgl. Kap. 4). Abbildung 2.2 stellt für Zinkblende CdSe eine typische GW- und LDA-Bandstruktur entlang der Hochsymmetrie-Richtungen $L - \Gamma - X$ zusammen mit einer LDA-DOS dar (Details und Definition der Abkürzungen folgen später im Text).

Der Entwicklung von Methoden zur Berechnung von Bandstrukturen widmet sich seit Jahrzehnten eine Vielzahl von Arbeitsgruppen; dementsprechend soll hier die Vorgehensweise nur grob skizziert werden. Für das grundlegende Verständnis zur Entstehung und Berechnung von Bandstrukturen sei auf Lehrbücher der experimentellen

und theoretischen Festkörperphysik (z. B. [44, 45] bzw. [46]) verwiesen, Details insbesondere zur Dichtefunktional-Theorie finden sich in [47]. Einen guten Überblick bieten auch die Artikel über den “exact exchange” (EXX)-Ansatz (siehe unten) [48, 49] und die GW-Näherung [12], die beide auch auf die LDA-Methode eingehen. Einige Details der nachfolgenden Übersicht stammen aus [50].

Für die Berechnung von Bandstrukturen müssen die Wellenfunktionen und Eigenenergien aller Elektronen im Potential der Atomrümpfe bestimmt werden. Dieses auch für heutige Computer noch deutlich zu komplexe Problem wird reduziert: Die Rumpfelektronen werden zusammen mit den jeweiligen Atomrümpfen durch ein “Pseudopotential” ersetzt. Periodische Randbedingungen auf einem Kristall mit einer zwei- bis dreistelligen Zahl von Atomen ersetzen das unendliche Kristallgitter, und mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie und speziell der Kohn-Sham-Methode läßt sich das wechselwirkende Viel-Elektronen-Problem exakt auf eine nicht-wechselwirkende Ein-Teilchen-Gleichung reduzieren; zur Berechnung derselben müssen dabei für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung Näherungen gemacht werden.

Die Dichtefunktionaltheorie

In der Quantenmechanik stellt man gewöhnlicherweise einen Hamiltonoperator auf, der alle Wechselwirkungen und Energien des Systems beschreibt, und löst die Schrödingergleichung. Aus den Wellenfunktionen, die man daraus erhält, kann man (mit Hilfe weiterer Operatoren) die verschiedenen physikalischen Größen bestimmen:

$$\hat{H} \xleftrightarrow{SG} \Psi \longrightarrow \text{physikalische Größen}$$

Eine vollständige Beschreibung des Systems ist jedoch (prinzipiell) auch möglich, wenn man statt der sehr komplexen Wellenfunktion Ψ “nur” die Einteilchen-Elektronendichte $\rho(\vec{x})$ betrachtet. Dazu muß die Gesamtenergie des Systems als Funktional von $\rho(\vec{x})$ ausgedrückt werden, daher auch der Name “Dichtefunktionaltheorie” (DFT). Für die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Elektronengases sowie mit den Atomrümpfen ist dies leicht möglich, problematisch ist jedoch die Beschreibung der kinetischen sowie der Austausch- und Korrelationsenergien: Prinzipiell existiert eine exakte und universelle Beschreibung als Funktion der Dichte, sie ist aber bis jetzt nicht bekannt. Eine Abhilfe bietet die Kohn-Sham-Methode, die eine exakte Abbildung des Systems auf eine Art Einteilchen-Schrödingergleichung, der Kohn-Sham-Gleichung $\hat{H}\phi = E\phi$ mit der Ein-Elektronen-Wellenfunktion $\phi = \phi_{i,\vec{k}}$ (Band i , Wellenvektor \vec{k}) und dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m}}_{\text{kinet. Energie}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon} \cdot \int d^3\vec{x}' \frac{\rho(\vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|}}_{\text{Coulomb-WW}} + \underbrace{V_{ext}(\vec{x})}_{\text{Atomrümpfe}} + \underbrace{V_{xc}(\rho(\vec{x}))}_{\text{Austausch-/Korrelation-WW}}$$

erlaubt. Dieser Ansatz löst das Problem, die kinetische Energie anzugeben. Weiterhin problematisch ist die (möglichst) korrekte Beschreibung der Austausch- und Korrelations-Wechselwirkung (“exchange” bzw. “correlation”) V_{xc} . Bis zu diesem Schritt sind die Gleichungen exakt, hier setzen nun die verschiedenen Näherungen wie LDA, EXX, GW an.

Das Pseudopotential

Das “externe Potential” $V_{ext}(\vec{x})$ beschreibt die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den Atomrümpfen und Rumpfelektronen. Wie oben bereits erwähnt, wird dies durch Pseudopotentiale realisiert: Die komplizierte Struktur der Rumpfelektronen-Wellenfunktionen besitzt einen relativ geringen Einfluß auf die vom Rumpf weiter entfernten Valenzelektronen und kann deswegen vereinfacht und vernachlässigt werden. Diese Pseudopotentiale können für die beteiligten Atomsorten *ab initio* aus den Wellenfunktionen und Energieeigenwerten (wiederum aus DFT/LDA) für ein einzelnes Atom berechnet werden, ihre Überlagerung für die beteiligten Atome ergibt das Kristallgitter. Die dabei verwendete Gitterkonstante, die großen Einfluß auf die Zuverlässigkeit der Berechnungen besitzt, ergibt sich aus einer Energie-Minimierung des so konstruierten Kristalls; manchmal werden hier auch experimentelle Werte eingesetzt.

Die Lokale-Dichte-Näherung (LDA)

Ein sehr weit verbreiteter Ansatz für eine Näherung von $V_{xc}(\rho)$ basiert darauf, die Austausch- bzw. Korrelations-Wechselwirkung für ein freies Elektronengas *homogener* Dichte ρ zu berechnen. Für den Austausch-Term basiert dies auf der Hartree-Fock-Näherung, für die Korrelation gibt es eine Parametrisierung einer Monte-Carlo-Simulation [47, 51]. Die Näherung basiert nun darauf, in diese Funktionen die *ortsabhängige* Dichte $\rho(\vec{x})$ einzusetzen; dies erklärt auch den Namen “local density approximation” (LDA). Diese Näherung erscheint eigentlich als nicht gerechtfertigt, da die Elektronendichte eines realen Systems selbst auf atomarer Skala alles andere als homogen ist. Jedoch sind die mit diesem Verfahren erzielten Ergebnisse erstaunlich gut. Auch führen Verbesserungen an einer der beiden Wechselwirkungen im allgemeinen zu einer Verschlechterung der Ergebnisse. Dies legt nahe, daß die Fehler in den beiden Termen sich größtenteils kompensieren. Die Qualität dieser Näherung gilt auch für die berechneten Bandstrukturen, mit der Einschränkung, daß die berechnete Bandlücke deutlich zu klein ist und die Valenzband-Breiten einen Fehler im Bereich von 10 % aufweisen (z. B. [52]). Das Problem hier ist, daß die Näherung über eine “lokal homogene” Dichte die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht korrekt berücksichtigt. Zur Verbesserung schiebt man das Leitungsband oft um den Differenzbetrag starr nach oben. Bei der in Abbildung 2.2 dargestellten Bandstruktur beträgt beispielsweise die Differenz zur GW-Bandlücke 1,29 eV.

EXX

Diese Abkürzung steht für “exact exchange” und deutet darauf hin, daß die Austausch-Wechselwirkung V_x (seit einigen Jahren) auch exakt berechnet werden kann. Der hierbei verfolgte Ansatz [48] basiert auf der Funktional-Ableitung der Austausch-Energie E_x nach der Elektronendichte $\rho(\vec{x})$ über drei Zwischenschritte zur Berechnung von V_x : Aus der Elektronendichte $\rho(\vec{x})$ werden ein Einteilchen-Kohn-Sham-Potential V_{KS} und daraus Eigenzustände ϕ_i berechnet, die schließlich E_x ergeben. Dazu wird Störungstheorie erster Ordnung und lineare Antworttheorie eingesetzt. Das ist möglich, da zur exakten Bestimmung des Austauschpotentials die Kenntnis der Abhängigkeit von E_x von ρ in *erster Ordnung* ausreicht.

Für die Korrelation, die typischerweise eine Größenordnung kleiner als die Austausch-Wechselwirkung ist, werden weiterhin Näherungen benötigt. Eine Möglichkeit ist die Lokale-Dichte-Näherung von oben. Im Vergleich zur LDA wird damit zwar die Bandstruktur etwas schlechter berechnet, jedoch die Bandlücke wesentlich genauer wiedergegeben. Bei dem Halbleiter InAs mit seiner sehr kleinen Bandlücke ist dieser Unterschied von grundlegender Bedeutung, da nach LDA InAs kein Halbleiter, sondern ein Metall ist — keine Bandlücke! — und damit auch die LDA-DOS keine Anpassung an eine gemessene Valenzband-Kante erlaubt (vgl. Kap. 4.4).

GW

Die genaueste und gleichzeitig aber von der Rechenzeit her aufwendigste der hier vorgestellten Methoden basiert auf der Technik der Greenschen-Funktionen: Die Bandstruktur ergibt sich aus den spektralen Eigenschaften der Ein-Teilchen-Green-Funktion $G(\vec{x}, \vec{x}'; E)$, die die Ausbreitung eines zum Kristall hinzugefügten Elektrons (oder Lochs) beschreibt. Die dazugehörige Differentialgleichung, die Dyson-Gleichung mit einer der Schrödinger-Gleichung ähnlichen Form, enthält wiederum einen Term $\sum_{xc}(\vec{x}, \vec{x}'; E)$ für die Austausch- und Korrelations-Wechselwirkung. Im Gegensatz zu oben handelt es sich jedoch hier nicht um ein Potential, sondern um eine Energie, die “Selbst-Energie”. Diese wird mittels des ersten Terms ($G \cdot W$) einer Reihenentwicklung basierend auf $G(\vec{x}, \vec{x}'; E)$ und der dynamisch abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung $W(\omega)$ angenähert.

Der Vorteil der GW-Methode gegenüber z. B. LDA ist, daß sie auch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen berücksichtigt, die u. a. zu Satelliten und einer endlichen Peakbreite im Photoemissions-Spektrum führen. Die mit ihr berechneten Bandstrukturen sind noch zuverlässiger als bei LDA. Auch die Bandlücke und Valenzband-Breite stimmen wesentlich besser mit dem Experiment überein: Im Beispiel von Zinkblende CdSe beträgt die experimentelle Bandlücke 1,78 eV (Kapitel 4.2), GW berechnet eine um 5 % kleinere Bandlücke von 1,69 eV (Abb. 2.2).

Nachteil dieser Methode ist der hohe Rechenaufwand, der damit auch eine Integration über die erste Brillouinzone zur Berechnung der Zustandsdichte (DOS) ausschließt.

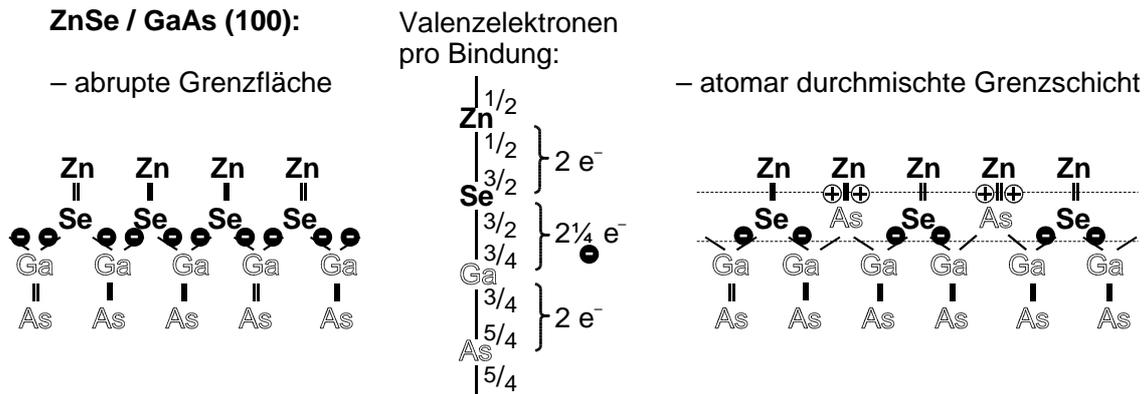


Abbildung 2.3: Abzählen und Verteilen der Valenzelektronen auf die einzelnen Bindungen (“electron counting rule”, mitte) ergibt für eine abrupte ZnSe/GaAs(100)-Grenzfläche (links) unkompenzierte Ladungen, die einen solchen Grenzschicht-Aufbau unwahrscheinlich machen. Ein durchmischtes Interface (rechts) ist dagegen elektrisch neutral und damit stabil, bildet jedoch Grenzschicht-Dipole aus, die die Bandoffsets verändern.

DOS

Die Zustandsdichte (DOS, “density of states”) erhält man aus einer Integration der Bandstruktur über die *gesamte* erste Brillouinzone (nicht nur über die diversen bei Bandstrukturen typischerweise berechneten Hochsymmetrierichtungen). In der Praxis führt man eine Summation über ein diskretes Raster von Wellenvektoren \vec{k} durch und glättet anschließend das Ergebnis. Beim Anpassen der DOS an gemessene Valenzbandkanten ist es zusätzlich sinnvoll, die DOS mit einer Gauß-Funktion zu falten, um die experimentelle Energieauflösung zu berücksichtigen.

2.3 Bandoffsets und Grenzschichtaufbau

Der folgende Abschnitt beschreibt, wie Bandoffsets entstehen, vom Grenzschicht-Aufbau abhängen sowie berechnet und gemessen werden können.

2.3.1 “Electron counting rule” und Grenzschicht-Dipole

Zum grundlegenden Verständnis des Aufbaus von Heterogrenzschichten und ihrem Einfluß auf Bandoffsets hilft die “Electron counting rule” als einfache Abzählregel. Die Verteilung der Valenzelektronen auf beteiligte Bindungen und “dangling bonds” wird überprüft, um daraus Schlußfolgerungen über den Aufbau von Oberflächen [53] und Heterogrenzschichten [18] ziehen zu können (siehe auch [42, 54]). Allerdings gibt es Ausnahmen, bei denen die Bedingungen dieser Abzählregel verletzt werden [55].

Wir wollen hier die Regel auf II-VI/III-V-Grenzflächen anwenden, konkret auf die ZnSe/GaAs(100)-Grenzfläche (Abb. 2.3). In ihrer Zinkblende-Struktur bildet jedes Atom vier tetraedrisch angeordnete Bindungen zu den benachbarten Atomen der jeweils anderen Atomsorte. Verteilen wir jeweils die Valenzelektronen auf die einzelnen Bindungen, so erhalten wir bei Zn (zwei Valenzelektronen) rechnerisch $\frac{1}{2} e^-$ pro Bindung, für Se $\frac{3}{2} e^-$, und ebenso für Ga und As $\frac{3}{4}$ bzw. $\frac{5}{4} e^-$. Dies ergibt für eine Ga–As- ebenso wie für eine Zn–Se-Bindung jeweils zwei Elektronen, wie für eine gesättigte kovalente Bindung erforderlich ist.

Betrachten wir nun die möglichen Bindungen an der Grenzschicht zwischen diesen beiden Halbleitern: Eine Se–Ga-Bindung ergibt einen Überschuß von einer Viertel Elementarladung, die Zn–As-Bindung weist nur $1 \frac{3}{4} e^-$ und damit eine leichte positive Ladung auf. Das bedeutet, daß eine *abrupte* ZnSe/GaAs(100)-Grenzfläche, die entweder nur aus Se–Ga-Bindungen (wie in Abbildung 2.3 links) oder komplementär nur aus Zn–As-Bindungen besteht, eine nicht neutralisierte Grenzflächenladung aufweist und damit instabil ist.

Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 2.3 rechts eine durchmischte Grenzfläche dargestellt: Die gleiche Anzahl von Se–Ga- und Zn–As-Bindungen ergibt ein elektrisch neutrales und damit stabiles Interface, baut jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen Position Grenzschicht-Dipole senkrecht zur Grenzfläche auf. Das elektrische Feld dieser Dipole verschiebt die Energieniveaus auf beiden Seiten der Grenzschicht relativ zueinander und verändert damit die Bandoffsets. Es ist einsichtig, daß diese Dipole und damit auch die Bandoffsets je nach Durchmischung der Grenzschicht “eingestellt” werden können (vgl. [56]).

Es sei angemerkt, daß obige Überlegungen zu Grenzschicht-Aufbau und Stabilitätsfragen von Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit Lokaldichte-Näherung (LDA) bestätigt werden [57].

Anhand eines einfachen Modells läßt sich der Einfluß der Grenzschicht-Dipole auf die Bandoffsets abschätzen [42]: Die Grenzschicht ist einem atomaren Plattenkondensator vergleichbar (in Abb. 2.3 angedeutet durch zwei gestrichelte Linien), der Plattenabstand d entspricht dem Abstand zweier Netzebenen $a_0/4$. Bei zwei Bindungen mit je $\frac{1}{4}$ Elementarladung e_0 pro Einheitszelle (Fläche a_0^2) ergibt dies einen Spannungsabfall an der Grenzfläche von

$$U_{GF} = \frac{d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \cdot \frac{Q}{A} = \frac{\frac{a_0}{4}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \cdot \frac{2 \cdot \frac{1}{4} e_0}{a_0^2} = \frac{e_0}{8 \varepsilon_0 \varepsilon_r a_0} \quad .$$

Setzen wir nun gemittelte Werte beider Halbleiter für die Gitterkonstante a_0 (5,67 bzw. 5,65 Å) und relative Dielektrizitätskonstante ε_r (ca. 9 bzw. 13) ein, so erhalten wir ein U_{GF} von 0,36 Volt. Dementsprechend erfährt ein Elektron (Loch) auf dem Weg durch die Grenzschicht einen Energieverlust oder -gewinn von 0,36 eV. Berücksichtigen wir, daß der komplementäre Grenzschicht-Aufbau zum genau entgegengesetzten Ergebnis führt, so folgt, daß alleine aufgrund der Grenzschicht-Zusammensetzung eine Änderung der Bandoffsets in der Größenordnung von 0,7 eV möglich ist.

Entsprechende selbst-konsistente Berechnungen für verschiedene Grenzschicht-Zusammensetzungen von ZnSe/GaAs (Dichtefunktional-Theorie mit LDA) bestätigen diese Größenordnung: Für die in Abb. 2.3 rechts wiedergegebene Zusammensetzung errechnet sich ein Valenzbandoffset von 0,62 eV, für den komplementären Fall 1,59 eV. Theoretisch ist also eine Differenz von (mindestens) rund einem eV möglich; experimentell konnte der Valenzbandoffset über einen Bereich von rund 0,6 eV “eingestellt” werden [56].

Der erläuterte Mechanismus für Grenzschicht-Dipole tritt jedoch nicht auf, wenn es sich um ein homovalentes System oder eine nichtpolare Grenzfläche handelt: Im ersten Fall entstehen keine Ladungsüberschüsse oder -defizite aufgrund unterschiedlicher Zahl von Valenzelektronen. Damit ist auch eine abrupte Grenzfläche möglich (vgl. z. B. [58]). Lediglich Ladungsverschiebungen innerhalb der chemischen Bindungen aufgrund unterschiedlicher Ionizitäten der beteiligten Atome können einen — deutlich schwächeren — Dipol aufbauen [58]; dieser wird in der “electron counting rule” nicht berücksichtigt. Bei nichtpolaren Grenzflächen ((110)-Grenzfläche) liegen alle entstehenden Ladungen innerhalb der Grenzschicht mit dazu parallelen Dipolen, die folglich keinen Spannungsabfall aufbauen und keinen Einfluß auf Bandoffsets haben.

2.3.2 Berechnung von Bandoffsets

Um das Auftreten von Bandoffsets grundsätzlich zu verstehen, machen wir ein kurzes Gedankenexperiment: Stellen wir uns zwei im Vakuum getrennte Halbleiter *A* und *B* mit (110)-Oberflächen sowie ähnlichen Ionizitäten der beteiligten Atome vor, um Dipol-Effekte vernachlässigen zu können. Um nun ein Elektron von *A* nach *B* zu transportieren, muß es zur Überwindung der Austrittsarbeit von seinem Ausgangs-Energieniveau in *A* auf das Vakuumniveau angehoben werden, und relaxiert in *B* von dessen Vakuumniveau auf seine Endenergie. Verringert man nun den Abstand beider Halbleiter bis sie sich berühren, so bleibt im Prinzip dieser Mechanismus erhalten. Dies bedeutet aber, daß die beiden Vakuumniveaus in diesem einfachen Modell das gemeinsame Referenzniveau bilden, das die restlichen Energieniveaus beider Halbleiter, insbesondere auch das Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum, gegeneinander ausrichtet und die Entstehung von Bandoffsets erklärt.

Lineare Theorien

Tatsächlich gibt es eine ganze Reihe von Theorien zur Entstehung und Berechnung von Bandoffsets, die auf dem Prinzip aufbauen, Referenzniveaus in einzelnen Halbleitern zu definieren. Der Valenzbandoffset (VBO) zwischen zwei beliebigen Systemen mit unpolarer Grenzfläche ist dann gleich der Differenz der jeweiligen Referenzniveaus. Beispiele solcher Referenzniveaus und Ansätze sind die Elektronen-Affinitäts-Regel (Anderson 1962 [59]), die Verwendung des Durchschnitts der indirekten Bandlücken [60], ein aus einem Ansatz mit Greenschen Funktionen hergeleiteter

“branch point” [61], ein sog. “neutrality level”, bei dem ein formales Gleichgewicht zwischen positiven und negativen Ladungsträgern besteht [62], das elektrostatische Potential in einem unendlich ausgedehnten Kristall [63, 64] und der “model solid approach” [65]. Die verschiedenen Ansätze unterscheiden sich weiterhin in der Art und Weise, wie die Referenzniveaus bestimmt werden, z. B. durch LMTO (“linear muffin-tin orbitals”), tight-binding Formalismus, oder auch über Greensche Funktionen und Dichtefunktionaltheorie mit LDA. Eine gute Übersicht und Diskussion der erwähnten und weiterer Ansätze findet sich in der Veröffentlichung von van de Walle und Martin [65].

Zur Zuverlässigkeit der verschiedenen Ansätze läßt sich schwer ein pauschales Urteil fällen. Beispielsweise liefern alle in [65] verglichenen Methoden für AlAs/Ge einen VBO, der vom experimentellen Wert von 0,95 eV um maximal $\pm 0,25$ eV abweicht. Bei AlP/GaP sind die Ergebnisse der Berechnungen auf einer Skala von 0,01 bis 0,70 eV gleichmäßig verteilt (ohne Angabe eines experimentellen VBOs).

Allgemein läßt sich sagen, daß es keinen “generell” für jedes System guten linearen Ansatz gibt. Auch sind hier alle Prozesse explizit unberücksichtigt, die direkt mit der Grenzschicht und deren Aufbau zusammenhängen: Verspannungen³, unterschiedliche Ionizitäten und dadurch hervorgerufene Grenzschicht-Dipole, auch Defekte, der Einfluß von Dipolen bei heterovalenten polaren Grenzschichten und der Einbau einer zusätzlichen Atomsorte.

Selbstkonsistente Grenzschicht-Berechnung

Um diese Grenzschicht-Effekte korrekt zu berücksichtigen, muß eine selbstkonsistente (d. h. in der Regel iterative) Berechnung der Grenzschicht durchgeführt werden. In dieser Arbeit war dies insbesondere für das System ZnSe/GaAs von Bedeutung, bei dem eine Tellur-Zwischenschicht eingebaut wurde. Details zu den nachfolgenden Erläuterungen finden sich in den ausführlichen Artikeln von Walle und Martin [65], Lambrecht, Segall und Andersen [66], Kley und Neugebauer [57] sowie in der Dissertation von Stefan Gundel [67], der die Berechnungen durchgeführt hat.

Typischerweise erfolgt die Berechnung in zwei Schritten: Zuerst wird, vergleichbar zu den linearen Theorien, für jeden beteiligten Halbleiter ein Referenzniveau berechnet. Je nach Ansatz dient dazu das elektrostatische Durchschnittspotential oder das totale (Gesamt-) Potential als Summe aus ionischer, Hartree- und Austausch-/ Korrelations-Wechselwirkung. Konkret interessiert hier der Abstand ΔE des Referenzniveaus zu dem jeweiligen Valenzbandmaximum (VBM). Der dazu durchgeführte Rechenvorgang entspricht dem von Bandstruktur-Rechnungen, bei denen neben dem VBM als Teil der Bandstruktur auch die Ladungsdichten und die beteiligten Potentiale mitberechnet werden (vg. Kapitel 2.2). Wichtig ist hier, daß für alle beteiligten

³Wird beispielsweise GaAs um 0,4 % verspannt, so ändert sich die Bandlücke bereits um 0,1 eV (nach [65]); ein entsprechender Einfluß auf Bandoffsets ist zu erwarten. Bei Heterosystemen sind durchaus Verspannungen von mehreren Prozent möglich.

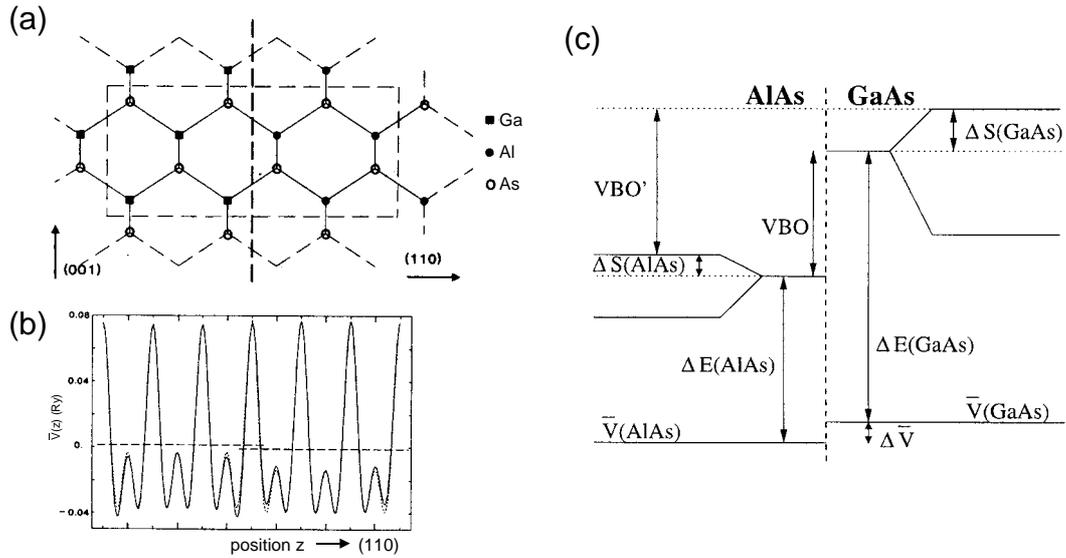


Abbildung 2.4: Beispiel GaAs/AlAs(110) (aus [65, 67]): a) Supergitter zur Grenzschicht-Berechnung. b) Variation des totalen Potentials $\bar{V}_l(z)$ senkrecht zur Grenzschicht (für Bahndrehimpuls-Komponente $l=1$; parallel zur Grenzschicht integriert). Die gestrichelte Kurve zeigt den Potentialverlauf für das jeweilige Volumensystem; die gestrichelten Horizontalen sind die Durchschnittsniveaus des Volumenpotentials auf beiden Seiten der Grenzschicht und bilden die Grundlage für die Bandoffset-Berechnung. c) Ableitung der Bandoffsets aus den berechneten Werten.

Halbleiter die dabei benötigten Pseudopotentiale auf gleiche Art und Weise konstruiert werden müssen, um nicht das Ergebnis erheblich zu verfälschen. Deswegen sind hier *empirische* Pseudopotentiale unzuverlässig, da die bei ihnen verfolgte Anpassung der Potentiale an experimentelle Größen zu unterschiedlich ist [65].

Im zweiten Schritt erfolgt die Berechnung der Grenzschicht, um aus der daran auftretenden (ausgeschmierten) Potentialstufe des Referenzpotentials den Abstand der VBM und damit den Valenzbandoffset zu bestimmen. Dies geschieht wie alle Berechnungen hier mit periodischen Randbedingungen und damit als Grenzschicht-Supergitter, wie beispielhaft für GaAs/AlAs in Abb. 2.4 a) dargestellt. Ziel der Berechnungen ist die Ladungsdichte und das (totale oder elektrostatische) Potential $\bar{V}_l(z)$ als Funktion des Orts und evtl. des Elektron-Bahndrehimpulses⁴. Dieses Potential wird parallel zur Grenzfläche integriert; senkrecht zur Grenzfläche nimmt es innerhalb von einer Atomlage Volumenverlauf an (siehe für AlAs/GaAs den Vergleich in Abbildung 2.4 b). Dieser lokal sehr begrenzte Einfluß der Grenzfläche rechtfertigt

⁴Valenzelektronen mit unterschiedlichem Bahndrehimpuls können unterschiedlich mit den ionisierten Kristallatomen wechselwirken. Dies führt zu einer Abhängigkeit der Pseudopotentiale und damit auch der Ladungsdichten, etc. vom Bahndrehimpuls.

auch die Konstruktion von Supergittern mit einer relativ kleinen Periode.

Schließlich ergibt eine Mittelung des Volumenverlaufs auf beiden Seiten der Grenzschicht die Potentiale $\bar{V}(HL_A)$ und $\bar{V}(HL_B)$ und damit den Valenzbandoffset (Abb. 2.4 c))

$$VBO = \Delta E(HL_A) - \Delta E(HL_B) - \Delta \bar{V} \quad \text{mit } \Delta \bar{V} = \bar{V}(HL_B) - \bar{V}(HL_A) \quad .$$

Wurde beim ersten Schritt die Spin-Bahn-Aufspaltung und damit die Aufspaltung des VBM in zwei Bänder nicht berücksichtigt, so ist an dieser Stelle noch eine entsprechende Korrektur ΔS für den VBO nötig. Sie kann mit Hilfe experimentell bestimmter Aufspaltungen ΔS durchgeführt werden und ist in der Regel kleiner als 0,05 eV [65].

Diese Methode erlaubt neben der relativ genauen Berechnung von Bandoffsets auch die Überprüfung der Linearität derselben, d. h. ob $VBO_{AC} = VBO_{AB} + VBO_{BC}$ für drei beliebige Halbleiter A, B, C . Van de Walle und Martin konnten zeigen, daß für unpolare Grenzflächen diese "linearity rule" erfüllt ist und damit die Anfangs vorgestellten linearen Theorien prinzipiell sinnvoll sind [65].

Wie bereits erwähnt, lassen sich mit den selbstkonsistenten Grenzschicht-Berechnungen auch Effekte durch unterschiedlichen Grenzflächen-Aufbau berücksichtigen. Dies kann allerdings trotz der inzwischen erreichten guten Genauigkeit nicht die experimentelle Bestimmung von Bandoffsets ersetzen, da bei realen Proben tatsächlicher Aufbau und Zusammensetzung der Grenzschicht in der Regel unbekannt sind und auch nicht modelliert werden können. Nur in bestimmten Fällen — unpolare Grenzschicht oder homovalentes System — kann aus Berechnungen der Bandoffset zuverlässig bestimmt werden (vgl. z. B. [58]). Umgekehrt kann aber die Theorie bei polaren heterovalenten Systemen oder Systemen mit einem zusätzlichen Element an der Grenzschicht zu einem besseren Verständnis über deren Aufbau helfen, wie in Kapitel 5.4.2 gezeigt wird.

2.3.3 Photoemission: Bestimmung von Bandoffsets

Es gibt mehrere Ansätze, den Valenz- und Leitungsbandoffset einer Heterostruktur experimentell zu bestimmen (vgl. [54], S. 64 ff.). Beispielsweise kann man bei geeigneten Systemen aus Photolumineszenz-Messungen an Übergitter- oder Quantenwell-Strukturen auf die Banddiskontinuitäten schließen (siehe z. B. [68]). Dies ist jedoch schwierig bzw. ungenau, weil die Genauigkeit auf einer guten Kenntnis und korrekten Berücksichtigung von Quantisierungseffekten sowie Exzitonen-Bindungsenergien beruht.

Hier bietet sich die Photoelektronen-Spektroskopie als *direkte* Methode zur Bestimmung von Bandoffsets an, die allerdings für gute Ergebnisse auch sehr genaues Arbeiten erfordert: *"Schließlich haben wir bemerkt, daß die Photoemissions-Spektroskopie, während sie prinzipiell eine direkte Messung der Valenzband-Diskontinuität zur Verfügung stellt, sehr weit variierende Ergebnisse von verschie-*

denen Gruppen für das gleiche System ergeben hat.” (Zitat C. G. van de Walle und R. M. Martin, übersetzt aus [65])

Die Bestimmung von Bandoffsets mittels der Photoelektronen-Spektroskopie ist die Grundlage der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente. Deswegen werden an dieser Stelle die dabei verwendete Vorgehensweise vorgestellt und die möglichen Schwierigkeiten ansprochen. Zur Vertiefung sei das Buch von Capasso und Margaritondo [54] sowie die beiden Artikel von R. W. Grant et al. [69] und E. A. Kraut et al. [70] empfohlen, die diese Methode entwickelt haben.

Wünschenswert wäre es, die Valenzbandmaxima (VBM) auf beiden Seiten einer Heterogrenzschicht gleichzeitig in *einer* Messung messen zu können. Diese “Direkte Methode” wurde allerdings nur in sehr wenigen — umstrittenen — Fällen angewandt ([54], S. 67 ff.). Bedingung ist, daß das VBM der Deckschicht eine deutlich *höhere* Bindungsenergie als das des Substrates besitzt, so daß das Substrat-VBM durch die Deckschicht hindurch detektiert werden kann, ohne vom Deckschicht-Spektrum überlagert zu werden. Damit mißt man (zumindest theoretisch) beide VBMs im gleichen Spektrum und erhält so direkt den Valenzbandoffset (VBO). Jedoch überlagert das Substrat-Valenzband als schwer zu handhabender Untergrund das VBM der Deckschicht und erschwert damit dessen Auswertung.

In der Regel bedient man sich einer Messung in zwei Schritten, die auf Rumpfniveaus als *Referenzniveaus* basiert und deswegen manchmal als “Rumpfniveau-Methode” bezeichnet wird: An der Grenzschicht eines Heterosystems bildet sich zum einen eine relativ abrupte Stufe, da der die Bandoffsets bestimmende Übergang nur *wenige Atomlagen* breit ist (vgl. Abb. 2.4 b) auf Seite 20). Um ein ausgeglichenes Fermi-Niveau beiderseits dieser Grenzschicht einzustellen, erfolgen zum anderen Ladungsverschiebungen, die zu einer Raumladungszone und damit zu einer Bandverbiegung über einen Bereich von der Größenordnung 100 nm führen. Die Stärke und Ausdehnung der Bandverbiegung hängt hierbei von der Ladungsträgerbeweglichkeit sowie der Dotierung — die die Lage des Fermi-niveaus im Volumen festlegt — ab und ist damit in einem gewissen Bereich einstellbar. Da die Bandverbiegung auf zusätzlichen elektrostatischen Feldern beruht, bleibt der Relativabstand von Valenzband (-maximum) und Rumpfniveaus erhalten⁵, so daß letztere als “Sonde” für den Verlauf des VBM und Leitungsbandminimums (CBM) an der Grenzschicht dienen können.

Daraus folgen die erwähnten zwei Schritte zur Bestimmung von Bandoffsets (vgl. Abb. 2.5): Für jeden beteiligten Halbleiter muß der energetische Abstand $VBM-CL$ zwischen Valenzbandmaximum und geeignetem Rumpfniveau (“core level”) bestimmt werden. Im zweiten Schritt werden an einer Probe mit einer Deckschicht von einigen Monolagen Dicke die Rumpfniveaus beiderseits der Grenzschicht gemessen. Hierbei muß die Deckschicht dick genug sein, um die Grenzschicht mit allen dort auftretenden Effekten vollständig auszubilden. Andererseits muß sie dünn genug sein, um auch das

⁵Es sei angemerkt, daß unterschiedliche Ladungsdichten prinzipiell einen zusätzlichen Einfluß auf das VB/VBM haben könnten, da die Valenzelektronen nicht lokalisiert sind. Allerdings ist ein solcher Effekt bisher experimentell noch nicht beobachtet worden.

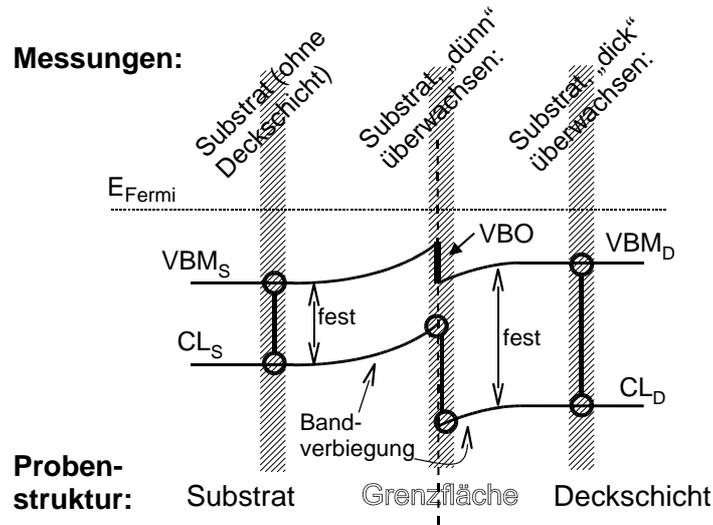


Abbildung 2.5: Bei der Messung von Bandoffsets in der Photoemission geht man gewöhnlicherweise in zwei Schritten vor: An einer reinen Substrat-Probe S (links) sowie einer Deckschicht “dick” auf dem Substrat, D , (rechts) wird im ersten Schritt jeweils der Abstand des Valenzbandmaximums (VBM) zu einem Rumpfniveau (CL, von “core-level”) bestimmt. Anschließend mißt man an einer Probe, die aus einer “dünnen” Deckschicht auf dem Substrat besteht, die beiden Rumpfniveaus auf beiden Seiten der Grenzschicht aus und korreliert damit die im ersten Schritt gemessenen VBMs.

(die) Substratniveau(s) messen zu können. Eine Bandverbiegung in der Deckschicht ist bei diesen Dicken noch nicht zu erwarten; die energetische Lage der Deckschicht-Rumpfniveaus an der Oberfläche sollte damit identisch zu der an der Grenzschicht sein. Eine weiterführende Diskussion dazu findet sich in [71].

Der Valenzbandoffset ergibt sich damit aus

$$VBO = (VBM_S - CL_S) + (CL_S^G - CL_D^G) - (VBM_D - CL_D) \quad ,$$

mit den Indizes S und D für Substrat bzw. Deckschicht; das hochgestellte G steht für eine Messung an der Grenzfläche.

Fehler bei der Messung von Bandoffsets können vor allem durch eine falsche Wahl der Anregungsenergie entstehen, die die Lage des VBM um ein halbes eV und mehr verfälschen kann (vgl. Kap. 4). Bei den Rumpfniveaus müssen sorgfältig und konsistent eventuelle Oberflächen- oder Grenzflächenkomponenten sowie Satelliten der Anregungsquelle berücksichtigt werden (Kap. 2.1.2 sowie die Ergebniskapitel 5, 6, 7). Auch eine zuverlässige und konsistente Kalibrierung der Energieachse aller beteiligten Apparaturen ist unabdingbar (vgl. Kap. 3.3.1). Bedingung für gute Ergebnisse sind insbesondere auch gute, nicht oxidierte oder kontaminierte Proben, mit einem definierten und reproduzierbaren Grenzschicht-Aufbau, was wir bei unseren Proben

mit PES-Messungen und Elektronenbeugung überprüft haben. Nach Möglichkeit haben wir auch bei allen Teilschritten mindestens zwei Proben vermessen, um so die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die experimentellen Aufbauten für die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen: Nach Erläuterungen zur Probenherstellung per Molekularstrahlepitaxie (Kapitel 3.1) und des Proben transports zu den Meßapparaturen (Kapitel 3.2) werden die verwendeten Photoemissions-Meßanlagen vorgestellt (3.3). Neben den Anregungsquellen und Analysatoren (3.3.1) findet sich hier auch eine kurze Beschreibung der Einrichtung für Inverse Photoelektronen-Spektroskopie (“IPES”, Kapitel 3.3.2), zum Argon-Ionenbeschuß (“Sputtern”) (3.3.3) sowie der Elektronenbeugungsmethoden RHEED (“reflection high energy electron diffraction”) und LEED (“low energy electron diffraction”) (Kap. 3.3.4). Alle Experimente fanden hierbei im Ultrahoch-Vakuum (UHV) bei Drücken im Bereich von 9^{-10} – 10^{-10} mbar statt, um eine Kontamination der Proben durch Restgasatome zu verhindern. Dies ist insbesondere wegen der hohen Oberflächensensitivität der Photoelektronen-Spektroskopie wichtig.

3.1 Probenherstellung — MBE

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mittels “MBE” (“Molecular Beam Epitaxy”, Molekularstrahlepitaxie) hergestellt [72]: Verdampferöfen erzeugen einen molekularen Strahl und deponieren so die Bestandteile des jeweiligen Halbleiters (elementar oder als Verbindung) auf dem Substrat. Abb. 3.1 stellt schematisch den Aufbau einer solchen MBE-Kammer dar. Diese Methode ist vor allem durch das dafür benötigte UHV relativ aufwendig, das u. a. auch ein ausgeklügeltes System zum Proben transport zwischen den einzelnen Kammern erfordert. Der große Vorteil gegenüber anderen Methoden besteht darin, daß unter diesen “sauberen” Bedingungen Halbleiter-Schichten in sehr hoher Reinheit und hoher kristalliner Güte wachsen können und eine sehr hohe Flexibilität bei der Probenherstellung besteht.

Die MBE-Anlage der Experimentellen Physik III in Würzburg, in der unsere Proben hergestellt wurden, besteht aus diversen nach Materialgruppen getrennten Wachstumskammern — Si-, III-V- und II-VI-Kammern —, Analytik-Kammern mit

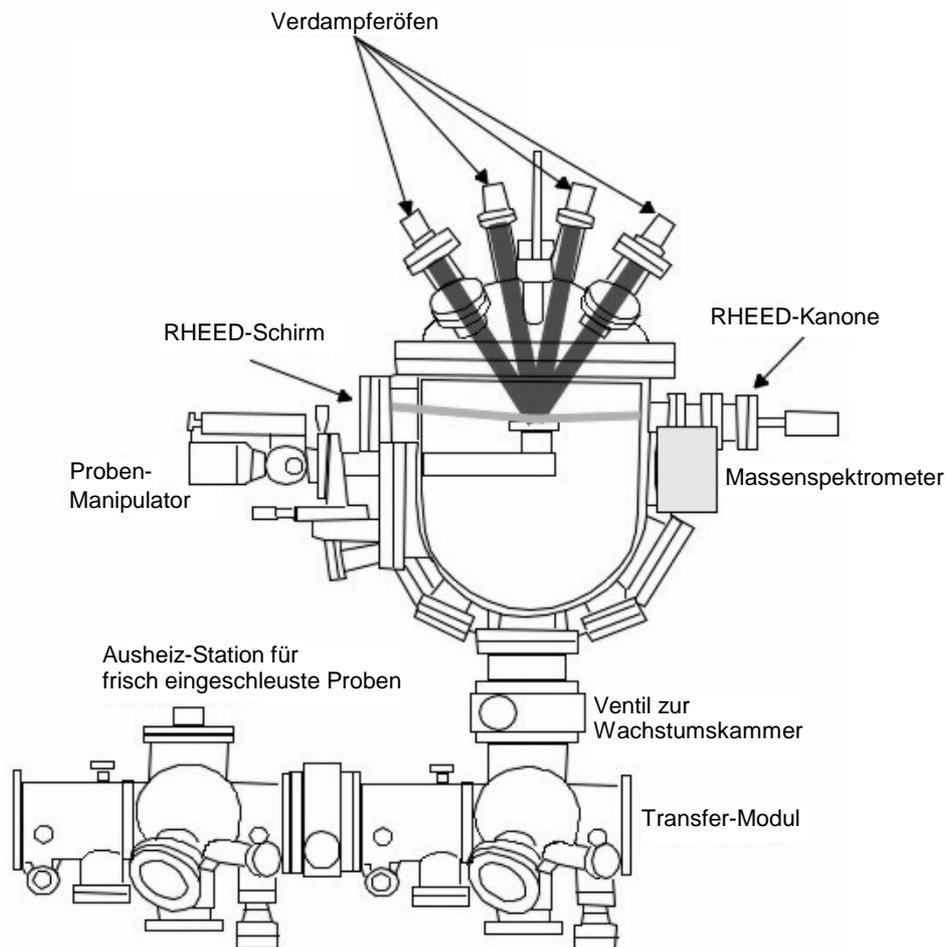


Abbildung 3.1: *Schema einer II-VI-MBE-Kammer der Experimentellen Physik III, Würzburg (Anblick von oben). Unten im Bild ist das Transfermodul dargestellt; daran anschließend durch ein Ventil getrennt die Wachstumskammer mit RHEED-Kanone und -Schirm, Massenspektrometer und diversen Verdampferzellen. (aus [73])*

XPS und hochauflösendem LEED¹, mehreren Schleusen, sowie dem Transfermodul, in dem auf einer Schiene vier Probenwagen mittels Rotationsdurchführungen und Ketten vor die einzelnen Kammern bewegt werden können.

Die folgenden Zeilen skizzieren kurz die wesentlichen Schritte bei der Herstellung einer MBE-Probe; für Details sei auf Einführungsliteratur [72] sowie die Doktorarbeiten von Lars Hansen (BeTe/Si) [74], Claus Schumacher (ZnSe/GaAs) [75] und Peter Grabs (Cd(Mn)Se/InAs) [76] verwiesen, die die untersuchten Proben hergestellt haben.

¹sog. SPA-LEED (“spot-profile analysis LEED”), vgl. auch Kapitel 7.2

- Die kommerziell erworbenen Substrate können in der Regel direkt eingeschleust werden, nachdem sie in einem chemischen Bad von organischen und anorganischen Verunreinigungen gesäubert wurden. Speziell bei Silizium-Substraten erfolgte eine weitergehende Vorbehandlung, um die vorhandene natürliche Oxidschicht zu modifizieren oder durch eine Wasserstoff-Passivierung zu ersetzen (Details siehe Kap. 6.2). Für unsere Messungen haben wir (schwach) dotierte Substrate verwendet, um Aufladungen während der Messungen zu verhindern. Als Probenhalter dienten sog. Molybdän-“Inlays” (vgl. Kap. 3.2), auf die die Proben mit flüssigem Indium geklebt bzw. im Falle von Silizium — wegen der (thermischen) Empfindlichkeit der Wasserstoff- und Arsen-Passivierung — geklemmt wurden.
- Nach dem Einschleusen ins UHV werden die Proben für 15 Minuten bei 300 °C ausgegast, um an der Oberfläche adsorbierte Wassermoleküle und andere Adsorbate zu entfernen.
- In der Wachstumskammer werden die Proben nochmals hochgeheizt, um die darauf vorhandene Oxidschicht zu desorbieren. Das Substrat bildet dadurch — ohne weitere Behandlung — auch eine rekonstruierte Oberfläche von guter kristalliner Qualität, die zur Entstehung eines RHEED-Bildes führt. Damit läßt sich die Oxiddesorption im RHEED verfolgen, und gleichzeitig über tabellierte Desorptionstemperaturen eine Temperaturkalibration für die folgenden Wachstumsschritte durchführen.
- Nachdem die Probe auf Wachstumstemperatur gebracht wurde, werden die entsprechenden Öfen geöffnet — gleichzeitig, gegeneinander verzögert, oder auch abwechselnd (sog. “Migration Enhanced Epitaxy”, MEE). Typischerweise wird zuerst eine Puffer-Schicht aus dem gleichen Halbleiter wie das Substrat gewachsen, um die Oberflächenqualität weiter zu verbessern, bevor eine Vorbehandlung wie der Tellur-Start oder das Wachstum der Deckschicht folgt. Da der lagenweise Aufbau der Halbleiterschichten oftmals zu zeitlichen Oszillationen des RHEED-Signals führt, läßt sich damit nicht nur die Schichtqualität, sondern insbesondere bei dünnen Schichten auch ihre Dicke kontrollieren und einstellen. (Für dickere Schichten lassen sich hierzu verbindungs- und anlagenspezifische Wachstumsgeschwindigkeiten ausmessen.) Die Flußverhältnisse der Verdampferöfen bestimmen neben der Wachstumsgeschwindigkeit auch den Grenzschichtaufbau bei Heterosystemen sowie die Stöchiometrie des Halbleiters bei ternären Systemen wie CdMnSe.



Abbildung 3.2: Blick durch das Fenster in den UHV-Koffer, der zum Transport der Proben zu den Messungen bei BESSY diente. Gut sichtbar sind die auf ihren Haltern aufgeschraubten Inlays: (1) eine mit Tantal-Bleichen geklemmte BeTe/Si-Probe, (2) ein Inlay mit Gold-Folie, die zur Energiekalibrierung der Meßapparatur diente, und (3) eine mit Indium geklebte ZnSe/GaAs-Probe.

3.2 Probentransport

Wie oben bereits erwähnt, wurden die Proben auf Molybdän-Halter mit einem Durchmesser von 15 mm befestigt. Diese “Inlays” (Abb. 3.2) wurden im Sonderforschungsbereich (SFB) 410 in Würzburg, in dessen Rahmen auch diese Arbeit entstand, zusammen mit UHV-Transportkoffern speziell entwickelt. Ziel ist der einfache Einsatz und Austausch von Proben zwischen einer Vielzahl von Meßapparaturen. Die Halter sind so gefertigt, daß von vorne eine Magnetschiebestange oder ein Wobblestick mit Federn einrasten und sie mit einer Viertel-Umdrehung von ihrer Halterung lösen oder festschrauben kann. (Details siehe [29, 77])

Die UHV-Koffer, mit denen die in der MBE hergestellten Proben zu den einzelnen Meßapparaturen in Würzburg und Berlin transportiert werden, bestehen typischerweise aus einer Magnetschiebestange mit einem Halter für bis zu 14 Inlays und einer akkubetriebenen Ionengetterpumpe. Abb. 3.2 zeigt den Blick durch das Fenster in den zum Transport zu BESSY verwendeten Koffer. Der typische Basisdruck in den Transportkoffern beträgt rund $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Zwischen Probenherstellung und Beginn der Messungen vergingen typischerweise einige Tage. XPS- und Auger-Messungen zeigten, daß unsere Proben durch den Transport nicht oder nur sehr geringfügig kontaminiert wurden und unsere Meßergebnisse damit zuverlässig sind. Einzige Ausnahme stellten die Silizium-Proben dar, deren Oberfläche wesentlich reaktiver als die von III-V- und

II-VI-Proben ist; die Oberfläche wurde deswegen erst unmittelbar vor der Messung durch Abheizen eines Arsen-Caps präpariert.

3.3 Messtechnik

Im folgenden Abschnitt werden kurz die für die Photoelektronen-Spektroskopie verwendeten Meßapparaturen mit ihren Analysatoren und Photonenquellen vorgestellt (Kapitel 3.3.1), der Aufbau der Elektronenkanone und des Detektors für die Inverse Photoelektronen-Spektroskopie (IPES) skizziert (3.3.2), sowie als ergänzende Methoden Argon-Ionenbeschuß (“Sputtern”), LEED und RHEED (3.3.3 & 3.3.4) erläutert.

3.3.1 Photonenquellen und Meßapparaturen

Für unsere Messungen standen drei verschiedene Photoemissions-Anlagen zur Verfügung:

- “WUPSSY” (BESSY I, Berlin): Fast alle Messungen am System ZnSe/GaAs erfolgten an dieser auf winkelaufgelöste (Valenzband-) Messungen spezialisierten Apparatur.
- PES-Anlage BESSY II: An dieser hochauflösenden Photoemissionsanlage, die auf einem Scienta-Analysator basiert, wurde der Großteil der Messungen zum System CdSe/InAs durchgeführt.
- “Neue ESCA” (Würzburg): Die Laboranlage mit XPS, UPS sowie IPES diente zur Messung des Sputter-Tiefenprofils von ZnSe/Te/GaAs sowie für weitere Messungen an Cd(Mn)Se/InAs.

Die Untersuchungen an BeTe/Si erfolgten an allen drei Anlagen.

Jede Anlage war neben der Photoelektronen-Spektroskopie auch mit Argon-Sputterkanone und LEED ausgerüstet.

“WUPSSY” (BESSY I)

Bei dieser Anlage für “winkelaufgelöste UV-Photoelektronen-Spektroskopie am Synchrotron” handelt es sich um eine in der Arbeitsgruppe Menzel (E20, TU München) selbst entwickelte Photoemissions-Apparatur (Details siehe z. B. in [78]). Die WUPSSY wurde für die Synchrotronmessungen bei BESSY I zwei Mal pro Jahr für jeweils ein bis zwei Monate nach Berlin transportiert. In diesem Rahmen entstanden in Kooperation mit der Münchner Gruppe auch unsere Messungen.

An BESSY I stand hierfür die Dipol-Beamline “TGM-1” zur Verfügung: Das an einem im Speicherring eingebauten Dipolmagneten (fester Feldstärke) erzeugte

Bremsstrahlungs-Spektrum wird hierbei über ein toroidales Gitter monochromatisiert. Das resultierende Spektrum im Bereich 10 – 120 eV eignete sich besonders für Messungen im Valenzband sowie von schwach gebundenen Rumpfniveaus.

Im Analysator, einem direkt in der Analysatorkammer untergebrachten Halbkugelanalysator, werden für einen festgelegten Azimutalwinkel die einzelnen Photoelektronen (durch Channelplates vervielfacht) in Abhängigkeit vom Polarwinkel auf unterschiedliche Positionen eines Widerstandsstreifen abgebildet. Von der jeweils auftreffenden Ladungswolke fließen in Abhängigkeit von der Position unterschiedliche Ladungsmengen auf beiden Seiten des Streifens ab. Das Verhältnis derselben gibt damit direkten Aufschluß über den Polarwinkel des jeweiligen Photoelektrons. Die Winkelauflösung beträgt $\pm 1,5^\circ$, für unsere winkelaufgelösten Messungen haben wir jedoch aus Intensitätsgründen über $\pm 5^\circ$ integriert.

Die Bestimmung der Energieauflösung sowie die Kalibrierung der Energieachse erfolgte über die Messung der Fermikante einer gesputterten Goldfolie, angefitzt durch eine modifizierte Fermifunktion

$$I(E) = (a_1 \Delta E + a_2) + \frac{(a_3 \Delta E + a_4)}{e^{-\Delta E / (k_B T + w/4,4)} + 1} \quad \text{mit} \quad \Delta E := E - E_F \quad (3.1)$$

(vgl. [24]). a_1 bis a_4 repräsentieren den linearen Untergrund vor bzw. linearen Verlauf des Bandes nach der Fermikante, das Fermi-Niveau E_F ist die gesuchte Referenzenergie. (Wir nehmen hierbei an, daß die Linearität der Energieachse für unseren Bereich von maximal 100 eV hinreichend gut ist.) Die Energieauflösung w entspricht aufgrund des Nenners von 4,4 der üblichen 10% – 90%-Breite der Fermikante.² Bei unseren Messungen lag die so bestimmte kombinierte Energieauflösung (Monochromator und Analysator), je nach Anregungsenergie, zwischen 0,15 und 0,40 eV.

Für die *exakte* Bestimmung der Anregungsenergie $h\nu$ nutzten wir die Linien zweiter Ordnung des Gittermonochromators, d. h. eine Anregung mit deutlich geringerer Intensität bei genau der doppelten Energie. Der energetische Abstand erste – zweite Ordnung und damit die Photonenenergie läßt sich so durch den Vergleich zweier Spektren exakt bestimmen.

Mit der maximalen Anregungsenergie von rund 120 eV können in der Photoemission die typischen Oberflächenverschmutzungen Sauerstoff (Bindungsenergie O 1s rund 530 eV) und Kohlenstoff-Verbindungen (C 1s, ca. 280 eV) nicht nachgewiesen werden. Als sehr hilfreiche Ergänzung zur Photoelektronen-Spektroskopie besitzt die WUPSSY deshalb eine Elektronenkanone für die Augerspektroskopie. Hierbei werden mit Elektronen (oder Röntgenstrahlung) von einigen keV Energie Rumpflöcher erzeugt. Es kommt zur Relaxation eines schwächer gebundenen Elektrons (des gleichen Atoms) in das Rumpfloch, mit der “überschüssigen” Energie wird ein zweites

²Die Faltung einer Gauß-Funktion für die meßtechnische Verbreiterung mit einer Fermifunktion führt zu einer Funktion, die zwar nicht identisch, aber sehr ähnlich zu einer verbreiterten Fermifunktion ist. Dies rechtfertigt den Ansatz, die apparative Auflösung über einen reinen Fermifit zu bestimmen.

gebundenes Elektron mit einer charakteristischen Energie emittiert, das im Analysator nachgewiesen werden kann. Dies ermöglichte uns, die Kontaminationsfreiheit bei den an dieser Anlage vermessenen Proben zu überprüfen.

PES-Anlage BESSY II

Diese Anlage entstand aus einer Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen Umbach, Fink (TU Dresden) und Freund (Fritz-Haber-Institut, Berlin). Sie besitzt einen hochauflösenden Scienta SES 200-Analysator der Firma Gamma-Data und wird an dem Undulator-Strahlrohr U49/1-PGM betrieben. Details zur Anlage finden sich in [79].

Ein Undulator besteht aus einer größeren Zahl (N) von periodisch angeordneten Ablenkmagneten. Die an den verschiedenen Magneten entstehende Bremsstrahlung wird für eine bestimmte Wellenlänge kohärent überlagert. Diese Interferenz führt zu einer deutlich kleineren spektralen Bandbreite von wenigen eV und einer um die Zahl der Magnete im Quadrat (N^2) höheren Photonenintensität als bei der reinen Bremsstrahlung. Die Wellenlänge läßt sich hierbei über die magnetische Feldstärke einstellen, was über einen variablen Abstand der Magnetpole zueinander erreicht wird. Dem Undulator nachgeschaltet ist wiederum ein Gittermonochromator.

Das Strahlrohr U49/1-PGM zeichnet sich durch hohen Fluß bei guter Auflösung (siehe weiter unten) und kleinem Strahldurchmesser aus und stellt einen Photonen-Energiebereich zwischen 140 und 2000 eV zur Verfügung. Der Großteil unserer Messungen erfolgte bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 700$ eV.

Der Analysator besteht aus einem Linsenaufbau sowie einem Halbkugelanalysator mit 200 mm Radius. Zur Detektion dient eine CCD-Kamera: Die Photoelektronen werden durch Channelplates vervielfacht und treffen auf einem phosphoreszierenden Schirm auf. Die Helligkeit der dadurch ausgelösten Fluoreszenz registriert schließlich die CCD-Kamera. Auf eine Achse des zweidimensionalen CCD-Chips wird hierbei die energiedispersive Richtung des Analysators abgebildet. Die zweite Achse entspricht entweder dem Polarwinkel der Photoelektronen oder bei dem von uns benutzten Modus einer Raumrichtung auf der Probe. Dies erleichterte auch die Justierung der Proben erheblich.

Die hohe Transmission des Analysators in Verbindung mit hohem Fluß und gut fokussiertem Photonenstrahl des Strahlrohrs führten bei unseren Messungen zu hohen Zählraten. Um eine Sättigung des Detektors zu verhindern, benutzten wir die kleinste zum Zeitpunkt der Messungen mögliche Pass-Energie des Analysators von 40 eV, einen fast geschlossenen Monochromator-Austritts- und Analysator-Eintrittsspalt sowie teilweise noch ein zusätzliches "Pinhole" im Strahlengang zur weiteren Abschwächung des Strahls.

Auch bei dieser Anlage erfolgte die Energiekalibrierung mittels einer gesputterten Goldfolie, und zwar je nach Fluß (ohne/mit Pinhole) an der Fermi-Kante (Gleichung 3.1) oder an den Au 4f-Niveaus. Die kombinierte Auflösung (Beamline und Analysator) bei $h\nu = 700$ eV lag zwischen 0,14 und 0,20 eV, bestimmt aus einem Voigt-Fit an Au 4f bzw. aus der Breite der Au-Fermikante. Zusätzlich wurde die Energieachse

im Vergleich zur gut kalibrierten Laboranlage “Neue ESCA” mit Hilfe verschiedener Rumpfniveaus einer Reihe von Proben linear korrigiert. Die Abweichung der beiden Energieachsen betrug $0,25 \pm 0,10$ Promille. Nötig war diese Korrektur aufgrund der hohen Energiedifferenzen von bis zu 600 eV in den einzelnen Messungen, die sonst die Ergebnisse der Messungen, die Valenzbandoffsets in der Größenordnung von 1 eV, hätten verfälschen können.

Außerdem wurde auch die gemessene Intensität korrigiert, da der Detektor bei Scienta-Analysatoren nicht nur im Sättigungsbereich, sondern auch bei *niedrigen* Zählraten deutliche Nichtlinearitäten zeigt. Details dazu finden sich im Anhang A.

“Neue ESCA” (Laboranlage)

Diese Anlage basiert auf dem ESCALAB Mk II der Firma Vacuum Generators. “ESCA” steht hier für “electron spectroscopy for chemical analysis”.

Für die Photoemission ist die “Neue ESCA” mit einer nicht monochromatisierten Röntgenröhre mit Aluminium- und Magnesium-Anode sowie einer Gasentladungslampe für den UV-Bereich ausgerüstet. Beide Röntgenlinien (Mg K_α : $h\nu = 1253,56$ eV, Al K_α : 1486,58 eV, Linienbreite 0,68 bzw. 0,83 eV; vgl. [31] S. 308) zeichnen sich durch Satelliten aus, d. h. deutlich schwächere Anregungslinien bei einer rund 10 eV höheren Energie. Das erfordert sorgfältiges Auswerten bei Rumpfniveaus mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung in dieser Größenordnung. Messungen im Valenzband und insbesondere des Valenzbandmaximums werden damit sehr erschwert, da letzteres im Spektrum durch andere Valenzbandstrukturen überlagert wird.

Die Gasentladungslampe wurde neben dem “Standardgas” Helium (He I: $h\nu = 21,22$ eV, He II: 40,82 eV, Linienbreite 3 bzw. 17 meV) auch mit Argon betrieben (Ar I: 11,7 eV³). Das Intensitätsverhältnis zwischen beiden He-Linien wird hauptsächlich über den Helium-Druck eingestellt. Auch hier entstehen Satellitenlinien, die aber aufgrund ihrer geringen Intensität normalerweise unproblematisch sind. Für die Messungen mit Ar I-Anregung erzielten wir gute Ergebnisse bei einem deutlich niedrigeren Entladungsstrom von 40 statt 120 mA bei He und geringfügig niedrigeren Drücken (ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar) in der differentiellen Pumpstufe. Die Reinheit des Gases scheint hier besonders wichtig zu sein.

Auf Analysatorseite ist die “Neue ESCA” ebenfalls mit einem Halbkugelanalysator (Radius 150 mm) sowie drei Channeltrons als Detektor ausgerüstet. Die Gesamtauflösung in XPS beträgt bei Mg K_α -Anregung und 20 eV Passenergie rund 0,8 eV.

Zur Kalibrierung der Energieachse in XPS dienten Referenzniveaus aus der Literatur [23] (Au $4f_{7/2}$, Cu $2p_{3/2}$, Cu L_{3MM}), die mit beiden Anregungsenergien gemessen wurden. Die lineare Korrektur ergibt sich für die einzelnen Passenergien aus einem Fit der jeweils gemessenen Positionen (entsprechend der Literatur am

³Eigentlich handelt es sich hier um zwei Linien, 11,62 und 11,83 eV, die wir aber wegen ihres geringen Abstandes nicht trennen.

Peak $_{maximum}$ ohne Berücksichtigung von Asymmetrien u. ä.) an die Referenzwerte. Bei den UPS-Messungen diente wieder die Fermi-Kante einer gesputterten Goldfolie als Referenzwert (vgl. Gleichung 3.1, S. 30).

3.3.2 Inverse Photoelektronen-Spektroskopie (IPES)

Als Erweiterung zur Photoemission ist die "Neuen ESCA" zusätzlich mit einer Apparatur für IPES ausgerüstet, die aus einer im Eigenbau hergestellten Elektronenkanone und Zählrohr besteht (für Details siehe [80, 81, 82]). Herzstück der Elektronenkanone (zum Prinzip des Aufbaus siehe [81]) ist eine Bariumoxid-Kathode, deren Kennzeichen ihre sehr niedrige Austrittsarbeit ist. Die mittels thermischer Anregung aus der Kathode emittierten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld abgesaugt, beschleunigt und durch elektrostatische Linsen zu einem fokussierten Strahl mit einem Durchmesser im Millimeter-Bereich geformt; die Linsenspannungen lassen sich zur besseren Justierbarkeit gemeinsam mit der Elektronenenergie vom Meßcomputer steuern. Der Vorteil der niedrigen Austrittsarbeit ist, daß bereits eine Kathodentemperatur von 1000 °C zu ausreichend hohen Emissionsströme führt. Damit führt die entsprechend kleinere thermische Verbreiterung (0,27 eV bei 1000 °C) zu einer höheren Meßauflösung.

Der Photonendetektor arbeitet nach dem Prinzip eines Geiger-Müller-Zählrohrs [82]. Im Zentrum eines Edelstahlzylinders befindet sich ein zwei bis drei Millimeter dicker Edelstahldraht, zwischen beiden liegt eine Spannung von rund 700 bis 1000 V. Das Zählrohr ist durch ein Fenster aus SrF₂ vom UHV abgetrennt und mit einem Argon/Iod-Gemisch befüllt. Einzelne ankommende Photonen führen zu einer Dissoziation des I₂ und damit durch das elektrische Feld zu einer Entladungslawine, die durch das Argon wieder gelöscht wird. Der dabei an den Anschlüssen erzeugte Spannungsabfall wird über einen Verstärker detektiert. Hierbei wird die Ansprechempfindlichkeit genauso wie die Unempfindlichkeit gegen zufällige Überschläge sehr stark durch das richtige Ar:I₂-Mischungsverhältnis (180 mbar Ar; der I₂-Anteil regelt sich durch Sublimation selbst) sowie von Verschmutzungen beeinflusst. Die Detektionsenergie des Zählrohrs von 9,43 eV wird durch das Fenster als "Kantenfilter" und die I₂-Dissoziationsenergie bestimmt [83].

Die gemeinsame Auflösung von Kanone und Detektor beträgt rund 0,4 eV; die Kalibrierung der Energieachse erfolgt ähnlich wie bei UPS an der Fermikante einer Goldfolie. Im Vergleich zur PES ist der Wirkungsquerschnitt bei IPES bei gleicher Anregungsenergie um mehrere Größenordnungen niedriger [24, 84]. Bei den hier untersuchten Proben lag die erreichbare Zählrate im Bereich 20 bis 200 Impulse/sec.

3.3.3 Argon-Ionenbeschuß (Ar-Sputtern)

Beim "Sputtern" wird die Probe mit (ionisierten) Argon-Atomen einer kinetischen Energie von der Größenordnung 1000 eV "beschossen". Dabei "schlägt" das Argon

von der Probenoberfläche Atome weg und trägt so die obersten Schichten einer Probe ab. Dieser Effekt hängt unter anderem von den Sputterquerschnitten ab, die in Abhängigkeit von der Atomsorte variieren und damit die Stöchiometrie an der Oberfläche verändern können. Auch werden mit zunehmender Sputterdauer die darunterliegenden Kristalllagen durchmischt. Da Argon ein Edelgas ist, tritt dabei keine chemische Reaktion mit der Probe auf. Nähere Details zum Sputtern und den damit zusammenhängenden Prozessen finden sich z. B. in [31, 85]

Bei den hier vorgestellten Untersuchungen diente der Ar-Ionenbeschuß neben dem Reinigen der für die Kalibriermessungen verwendeten Goldfolie und Kupferprobe von Oberflächen-Verunreinigungen zur Messung eines “Tiefenprofils” einer ZnSe/Te/GaAs-Probe (Kapitel 5.4.1).

3.3.4 RHEED & LEED

Diese beiden Elektronenbeugungs-Methoden dienen in unserem Fall dazu, die Oberflächenstruktur der Proben während und nach dem Wachstum zu überprüfen. Damit können wir bestätigen, daß alle untersuchten Proben von guter kristalliner Qualität waren. Amorphe Strukturen oder dreidimensionales Wachstum lassen sich so ausschließen.

Die Abkürzung “RHEED” steht für “reflection high energy electron diffraction”: Hochenergetische Elektronen (rund 10 keV) werden streifend an der Probenoberfläche gebeugt. Wegen des sehr flachen Einfallwinkels ist zur positiven Interferenz von zwei an benachbarten Oberflächenatomen gestreuten Elektronen nur ein sehr geringer Weglängenunterschied nötig, die dafür nötigen Wellenlängen im Bereich von 0,1 Å erreicht man durch die hohe Elektronenenergie.

Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie *während* des MBE-Wachstums eingesetzt werden kann: Der Bereich senkrecht zur Probe ist zwar durch die Verdampferöfen belegt, der Bereich parallel zur Probenoberfläche jedoch frei zugänglich. Damit konnten wir bei allen Proben die Schichtqualität direkt bei der Herstellung kontrollieren.

Auch bei LEED — “low energy electron diffraction” — werden Elektronen an der Kristalloberfläche gebeugt. Im Unterschied zu RHEED jedoch werden hier wesentlich langsamere Elektronen eingesetzt ($E_{kin} \sim 100$ eV), die Einstrahlrichtung ist senkrecht zur Oberfläche, detektiert werden die rückgestreuten Elektronen. Soweit möglich, haben wir die Oberfläche unserer Proben nach den Photoemissions-Experimenten mit dieser Methode überprüft.

Speziell beim System CdSe/InAs wurde auch der Aufbau der ZnTe-Zwischenschicht in einer speziellen hochauflösenden LEED-Apparatur (SPA-LEED, “spot-profile analysis LEED”) untersucht (Kapitel 7.2). Sie erlaubte neben exzellenten LEED-Bildern insbesondere auch eine Analyse der Form der Reflexe im reziproken Raum und gibt so Aufschluß über Terrassenbildung, Inselwachstum und Oberflächenrauigkeit.

Beide Beugungsmethoden sind in [31] näher erläutert.

Kapitel 4

Bestimmung des Valenzbandmaximum

Das Valenzbandmaximum (“VBM”) stellt den Zustand im Valenzband mit der *kleinsten* Bindungsenergie dar. Bei den hier untersuchten Halbleitern liegt es im reziproken Raum am Γ -Punkt ($\vec{k} = 0$). Wenn das Fermi-Niveau des Halbleiters in der Bandlücke liegt — was in der Regel der Fall ist —, dann ist das VBM auch der höchste *besetzte* Zustand. Für die Bestimmung von Valenzbandoffsets ist es nötig, den energetischen Abstand von Rumpfniveaus zum jeweiligen Valenzbandmaximum aller an der Halbleiterstruktur beteiligten Halbleiter zu kennen (vgl. Kap. 2.3). Die Bestimmung der Rumpfniveau-Lage (relativ zum Fermi-Niveau) mit Hilfe von an die Meßkurven gefitteten Voigt-Funktionen wird in den Kapiteln über die Bandoffsets der verschiedenen hier untersuchten Systeme diskutiert (Kap. 5, 6 und 7, vgl. auch Kap. 2.1.2). Die *korrekte* Bestimmung des Valenzbandmaximums (relativ zum Fermi-Niveau) stellt eine besondere Herausforderung dar und wird deswegen in einem eigenen Kapitel behandelt.

Um mit der Photoelektronen-Spektroskopie die Bindungsenergie des VBM korrekt messen zu können, gibt es zwei verschiedene Ansätze:

Liegt die Anregungsenergie im Röntgenbereich (XPS: “x-ray photoelectron spectroscopy”), so erfolgt eine Mittelung über alle Zustände der gleichen Bindungsenergie. Das gemessene Spektrum entspricht damit der Zustandsdichte des Valenzbandes (“Density of States”, DOS), gewichtet mit dem Wirkungsquerschnitt. Das VBM läßt sich dann durch Anpassen einer theoretischen DOS an die Messung bestimmen. Diese Methode geht auf Kraut et al. zurück [70], in dessen Gruppe auch die hier verwendete Methode zur Bestimmung von Bandoffsets entwickelt wurde [69].

Bei Anregung im fernen UV-Bereich (UPS) ist der Einfluß der Bandstruktur zu berücksichtigen: Nur bei korrekter Auswahl von \vec{k} (über den Detektionswinkel der emittierten Photoelektronen relativ zur Probenoberfläche) und $h\nu$ trägt das VBM maßgeblich zum Spektrum bei. In diesem Fall kann die gemessene VB-Kante näherungsweise mit einer Gerade angefitet werden, um das VBM zu erhalten. Dieser

Ansatz wird in den folgenden Abschnitten noch ausführlich diskutiert und mit dem DOS-Ansatz verglichen.

Daneben gibt es weitere Ansätze zur Bestimmung von Bandextrema. Beispielsweise versucht man, über das Fermi-Level-Pinning — Adsorbate pinnen das Fermi-Niveau an der Halbleiter-Oberfläche an unterschiedlichen Stellen im Bereich der Bandlücke — und der daraus folgenden Verschiebung der Rumpfniveaus auf die Lage des Valenzbandmaximums und Leitungsbandminimums (CBM) zu schließen [86]. Auch werden Messungen der Absorptionskante durchgeführt, die der Anregung eines Rumpfelektrons in das CBM (als Gegenpart zum VBM) entspricht. Da hier jedoch das angeregte Elektron den Kristall nicht verläßt, koppelt es mit dem erzeugten Rumpfloch zu einem Exziton und verschiebt damit die gemessene Absorptionskante. Dies macht die Auswertung schwierig und das Ergebnis je nach Materialsystem möglicherweise sehr ungenau.

4.1 \vec{k} -aufgelöster Ansatz am Beispiel ZnSe(100)

In den folgenden Zeilen soll der auf UPS-Messung und linearer Extrapolation basierende Ansatz näher diskutiert werden: Anregung im fernen UV-Bereich bei gezielter Einstellung der anregenden Photonenenergie.

4.1.1 Einfluß der Anregungsenergie

Ein gebundenes Elektron mit Energie und Impuls (E, \vec{k}) kann nur mit einem Photon der Energie $h\nu$ angeregt werden, wenn der zugehörige Endzustand $(E + h\nu, \vec{k})$ existiert¹. Zur näheren Erläuterung zeigt Abb. 4.1 eine mit LDA berechnete Bandstruktur von ZnSe. Bei Messung in normaler Emission, d. h. senkrecht zur Probenoberfläche, können aufgrund der Symmetrie des Detektors zur Probe nur totalsymmetrische Endzustände detektiert werden [87, 88]. Dies ist in der abgebildeten Bandstruktur für die [100]-Richtung berücksichtigt, die totalsymmetrischen Endzustände sind durch gefüllte Kreise hervorgehoben. Erfolgt die Messung unter einem anderen Winkel, so gilt diese Bedingung nicht.

Wählen wir beispielsweise eine Anregungsenergie von 22 eV: Wie aus der Bandstruktur ersichtlich, enthält das Leitungsband am Γ -Punkt ($\vec{k} = 0$) im Bereich von 22 eV keinen Zustand. Damit ist eine Anregung am VBM (d. h. $E = 0$, $\vec{k} = 0$) nicht möglich. Möglich sind jedoch Übergänge bei anderen reziproken Gittervektoren \vec{k} , wie beispielsweise der in der Abbildung zwischen Γ - und X -Punkt eingezeichnete, deren Bindungsenergien E jedoch allesamt unterhalb des VBM liegen. Diese Übergänge tragen damit zum Spektrum bei und suggerieren so eine höhere Bindungsenergie des VBM als tatsächlich vorliegt.

¹Im UV-Bereich ($h\nu \sim 10 - 40$ eV) ist $k_{\text{photon}} \ll k_{e^-}$ und wird deswegen vernachlässigt.

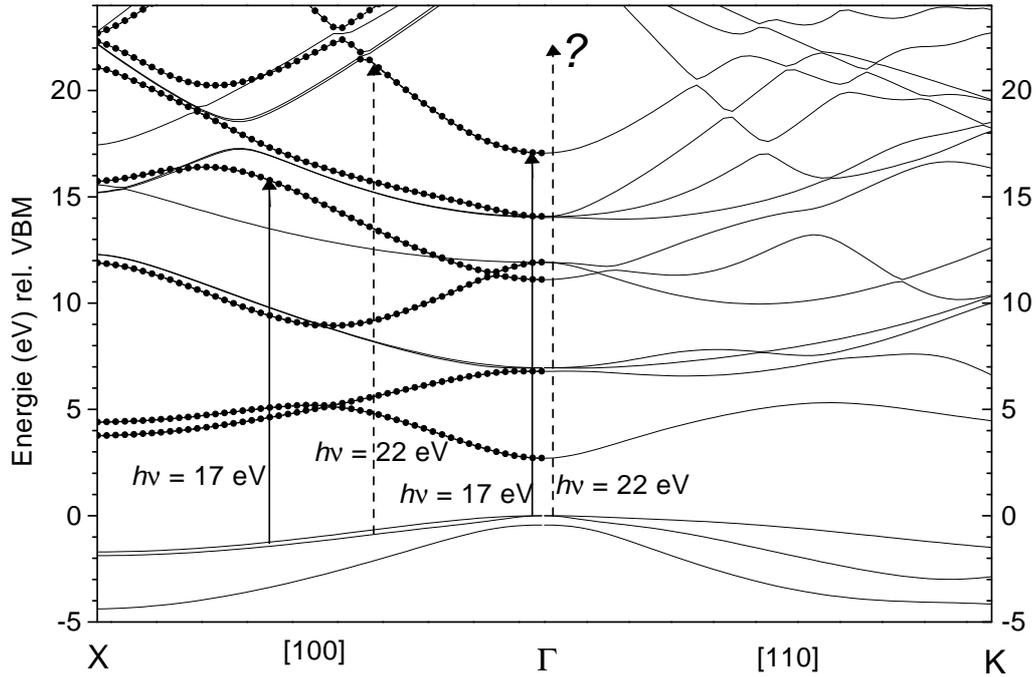


Abbildung 4.1: LDA-Bandstruktur von ZnSe: Einfluß unterschiedlicher Anregungsenergien auf die Detektierbarkeit des Valenzbandmaximums. Bei Anregung mit $h\nu = 17$ eV wird das VBM am Γ -Punkt wie auch andere Übergänge angeregt, während es beispielsweise für Anregung mit 22 eV für das VBM keinen passenden Endzustand gibt. Bei der Bandstruktur in $[100]$ -Richtung wurde zusätzlich die Symmetrie der Endzustände überprüft, totalsymmetrische Endzustände sind durch gefüllte Kreise markiert. (Bandstruktur aus [87, 89])

Dagegen existiert für $h\nu = 17$ eV der entsprechende Endzustand, so daß eine Anregung am Γ -Punkt möglich ist. Neben weiteren, stärker gebundenen Zuständen trägt auch das VBM zum Spektrum bei.

Diese “Auswahlregeln” gelten nicht exakt: Einerseits führt die Lebensdauerverbreiterung der gemessenen Zustände zu einer gewissen Unschärfe; die ermittelten Anregungsenergien müssen damit bei der Messung nicht exakt eingestellt werden [88]. Zweitens können an der Halbleiteroberfläche Vakuumzustände an die Bandstruktur des Festkörpers ankoppeln sowie sich Oberflächenzustände bilden. Drittens können die Photoelektronen an Phononen streuen und damit die \vec{k} -Erhaltung verlieren. Das heißt, daß im obigen Beispiel für $h\nu = 22$ eV prinzipiell doch ein Übergang am Γ -Punkt möglich ist, allerdings mit einem (deutlich) kleineren Wirkungsquerschnitt.

Der oben anhand der Bandstruktur diskutierte Effekt unterschiedlicher Anregungsenergien zeigt sich z. B. im Valenzspektrum von ZnSe(100) in Abb. 4.2, das aus Intensitätsgründen entlang der $[011]$ -Achse winkelintegriert gemessen wurde: Bei

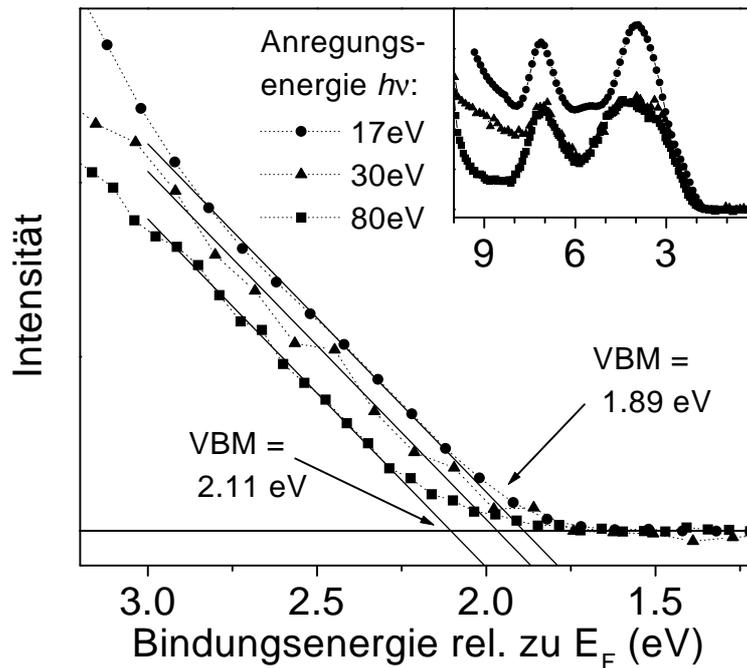


Abbildung 4.2: *Partiell winkelintegrierte Valenzband-Spektren von 100 nm ZnSe/GaAs für drei verschiedene Anregungsenergien.*

Anregung am Γ -Punkt mit 17 eV ergibt lineare Extrapolation ein VBM von 1,89 eV. (Kapitel 4.2 diskutiert die Auswertung über lineare Extrapolation ausführlicher.) Anregungen mit 30 oder 80 eV führen zu Kanten, die um bis zu 0,3 eV bei höheren Bindungsenergien liegen. Bei genauerem Betrachten erkennt man bei diesen beiden Spektren, vor allem bei letzterem, einen “Fuß”, d. h. Intensität zwischen Kante und eigentlichem VBM. Er ist für eine Auswertung zu schwach und “undefiniert”, weist aber — wie oben diskutiert — auf Übergänge vom VBM hin und zeigt damit, daß die gemessene Kante selbst nicht dem VBM entspricht. Bei der mit 17 eV Photonenenergie gemessenen Kante ist dagegen dieser Fuß praktisch nicht vorhanden. Wir messen also tatsächlich das VBM am Γ -Punkt.

4.1.2 Einfluß des reziproken Gittervektors

Nicht nur die Wahl der Anregungsenergie, sondern auch der Winkel relativ zur Probenormalen, unter dem die Photoelektronen detektiert werden, beeinflusst die Messung des VBM. Dies wird im folgenden anhand einer winkelaufgelösten Messung an einer ZnSe-Probe diskutiert. Die Variation des Winkels erlaubt hierbei die Veränderung des reziproken Gittervektors \vec{k} und damit der Stelle in der Brillouinzone, an der PES-Übergänge gemessen werden. Nähere Erläuterungen zur folgenden Diskussion finden sich in [90] ab Seite 551.

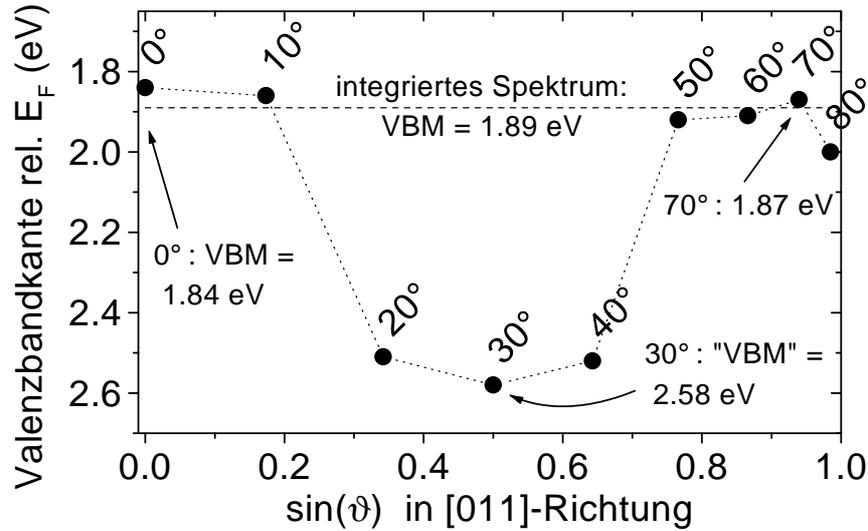


Abbildung 4.3: \vec{k} -aufgelöste Bestimmung des Valenzbandmaximums: Position der Valenzbandkante von ZnSe(100) in Abhängigkeit vom Detektionswinkel der Photoelektronen relativ zur Probennormalen. Die Position der Valenzbandkante wurde durch lineare Extrapolation bestimmt. Die Messung erfolgte bei einer Photonenenergie von 17 eV in Richtung der [011]-Achse.

Für eine Anregungsenergie von 17 eV wurde dazu die Valenzbandkante einer ZnSe(100)-Probe für unterschiedliche Polarwinkel ϑ in [011]-Richtung gemessen. Abb. 4.3 zeigt die linear extrapolierte Position der Kante aufgetragen über dem Sinus des jeweiligen Emissionswinkels², der zu dem zur Oberfläche parallelen reziproken Gittervektor des Photoelektrons \vec{k}_{\parallel} proportional ist.

Der Verlauf hat eine periodische Struktur mit zwei Minima bei 0° und 70°. Das Minimum bei 0° (normale Emission) entspricht erwartungsgemäß dem VBM am Γ -Punkt. Das zweite Minimum bei 70° hat einen zum 0°-Minimum fast identischen Wert. Dies deutet darauf hin, daß auch bei 70° Elektronen vom VBM, d. h. aus der Nähe des Γ -Punktes, detektiert werden.

Auch bei 10° und 50° bzw. 60° nimmt die Kurve Werte nahe des VBMs an und verläuft in diesen Bereichen relativ flach. Die Bandstruktur von ZnSe (Abb. 4.1 auf Seite 37) hilft, dieses Verhalten besser zu verstehen. Die Bänder, die den Anfangs- und Endzustand für die Anregung am Γ -Punkt mit $h\nu = 17$ eV enthalten, verlaufen dort sehr flach. Daraus folgt eine hohe Zustandsdichte und damit eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit. Aus der kurzen Lebensdauer der Endzustände folgt zudem eine relativ große Energieunschärfe des Endzustand-Bandes. Das bedeutet, daß man auch "in der Nähe" des Γ -Punktes noch das VBM messen kann, und erklärt zusammen

²Die Meßapparatur erlaubte zwar eine Winkelauflösung von $\pm 1.5^\circ$, wir haben jedoch wegen der dadurch deutlich besseren Statistik eine geringere Auflösung von $\pm 5^\circ$ gewählt.

mit unserer Winkelauflösung von $\pm 5^\circ$ die flachen Bereiche des Graphen bei 0° – 10° sowie 50° – 70° .

Für Polarwinkel zwischen diesen beiden Bereichen liegt die Position der Valenzbandkante bei um 0,6 bis 0,7 eV höheren Bindungsenergien. Man befindet sich dabei im reziproken Raum an Stellen, die so weit vom Γ -Punkt entfernt sind, daß dieser nicht mehr signifikant zu den gemessenen Kanten beiträgt. Das bedeutet, daß für eine zuverlässige Bestimmung des VBMs auch großer Wert darauf zu legen ist, unter welchem Winkel relativ zur Probe die Messung erfolgt. Wird dies nicht beachtet, können daraus erhebliche Fehler resultieren.

Betrachten wir nun noch einmal die beiden Minima des Graphen in Abb. 4.3: Unter Annahme der freien-Elektronen-Näherung läßt sich überprüfen, ob das zweite Minimum bei 70° tatsächlich auch von der Anregung an einem Γ -Punkt stammt. Zu diesem Zweck werden nun für beide Fälle die reziproken Gittervektoren \vec{k} berechnet. Abbildung 4.4 hilft bei den nachfolgenden Überlegungen, die Zuordnung der Richtungen und Punkte im \vec{k} -Raum zu verstehen.

Beim Austritt des Photoelektrons aus dem Festkörper bleibt die zur Oberfläche parallele Komponente \vec{k}_{\parallel} des reziproken Gittervektors \vec{k} erhalten und kann damit aus der kinetischen Energie und dem Detektionswinkel berechnet werden. Lediglich eine Streuung an der Kristalloberfläche — die im allgemeinen eine andere Periodizität als das Kristallvolumen besitzt — kann dabei auftreten. Die Senkrecht-Komponente k_{\perp} ist jedoch schwieriger zu ermitteln. Mit Hilfe der Annahme, daß sich die “höherenergetischen” Elektronen im Festkörper wie freie Elektronen verhalten, läßt sich aus der Energie und der Parallelkomponente die Senkrecht-Komponente berechnen.

Betrachten wir zuerst die Periodizitäten im \vec{k} -Raum: Bei einem kubisch-primitiven Gitter ist die Periodizität in $[100]$ -Richtung $2\pi/a_0$ (a_0 : Gitterkonstante). Aufgrund der zusätzlichen Atome beim kubisch-flächenzentrierten Gitter, das auch bei ZnSe (mit einer zweiatomigen Basis) vorliegt, verdoppelt sich die Periodizität im reziproken Raum und beträgt damit $k_{[100]} = 4\pi/a_0 = 2,22 \text{ \AA}^{-1}$ (ZnSe: $a_0 = 5,67 \text{ \AA}$). Diese Periodizität läßt sich berechnen, indem aus den primitiven Vektoren des flächenzentrierten kubischen Bravais-Gitters die zugehörigen reziproken Gittervektoren ermittelt werden ([91], Kapitel 4 und 5). Ähnlich folgt die Periodizität in $[011]$ Richtung zu $k_{[011]} = \sqrt{2} \cdot 4\pi/a_0 = 3,13 \text{ \AA}^{-1}$.

Die (100) -Oberfläche weist dagegen eine andere Periodizität auf. Bei der Probenherstellung war die ZnSe-Oberfläche $c(2 \times 2)$ rekonstruiert. Diese Rekonstruktion verwandelt sich nach einigen Tagen im Restgas in eine (1×1) -Oberfläche, wie in Kapitel 5.2 (Seite 55) näher erläutert. Für die (1×1) -Oberfläche folgt die Periodizität in $[011]$ -Richtung $k_{ofl.}$ direkt aus den periodischen Abständen der Oberflächenatome im Realraum von $d = a_0/\sqrt{2}$, so daß $k_{ofl.} = 2\pi/d = \sqrt{2} \cdot 2\pi/a_0 = 1,57 \text{ \AA}^{-1}$ gilt. Bei der $c(2 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche läßt sich eine ähnliche Herleitung wie oben für den Volumenfall angedeutet durchführen. In der $[011]$ -Richtung erhält man dabei die gleiche Periodizität wie für die (1×1) -Oberfläche³.

³Unterschiede zwischen den beiden Rekonstruktionen gibt es jedoch in der $[100]$ -Richtung.

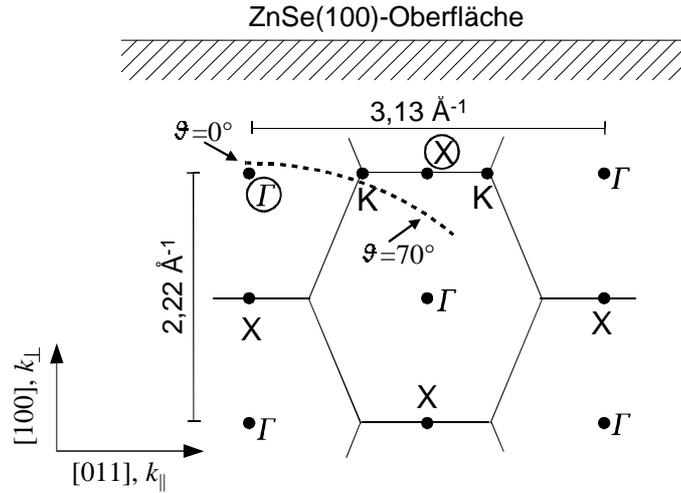


Abbildung 4.4: Schnitt durch den reziproken Raum des ZnSe-Gitters: Die Lage der für die Diskussion wichtigen Hochsymmetrie-Punkte entlang der $[100]$ -Richtung (Oberflächen-Normalen) und der $[011]$ -Richtung (die der Variation des Azimut-Winkels entspricht) ist eingezeichnet. Der gestrichelte Kreisbogen skizziert nach der Freien-Elektronen-Näherung den Weg durch den reziproken Raum bei einer winkelaufgelösten Messung des VBM mit $h\nu = 17$ eV.

Für die Endzustände in der PES innerhalb des Kristalls gilt nun näherungsweise die Dispersion des freien Elektrons (mit Masse m):

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E_{kin} \quad . \quad (4.1)$$

Die kinetische Energie E_{kin} bezieht sich hierbei auf die Unterkante des Valenzbandes. Der Abstand derselben zum Vakuumniveau, das innere Potential, beträgt bei ZnSe ca. $V_0 = 12$ eV [37, 87]. Bei Anregung des VBMs mit $h\nu = 17$ eV haben Photoelektronen damit eine kinetische Energie von

$$E_{kin} = h\nu - E_{ion} + V_0 = 22,2 \text{ eV} \quad \stackrel{(4.1)}{\implies} \quad |\vec{k}| = 2,41 \text{ \AA}^{-1}$$

mit der Ionisierungsenergie $E_{ion}=6,8$ eV [92], die den Abstand zwischen VBM und Vakuumniveau angibt.

Bei der Messung in normaler Emission ($\vartheta = 0^\circ$) ist die zur Probenoberfläche parallele Komponente $\vec{k}_{\parallel} = 0$ und damit die zur Oberfläche senkrechte Komponente $k_{\perp} = |\vec{k}| = 2,41 \text{ \AA}^{-1}$. Dies bedeutet, daß wir uns wie zu erwarten in der Nähe eines Γ -Punktes befinden: In der $[100]$ -Richtung beträgt die Periodizität $2,22 \text{ \AA}^{-1}$, d. h., neben $k_{\perp} = 0$ befindet sich ein Γ -Punkt in dieser Richtung auch bei $k_{\perp} = 2,22 \text{ \AA}^{-1}$ (in Abb. 4.4 eingekreist). Der Abstand zwischen diesen beiden Werten liegt im Rahmen der Genauigkeit dieses Ansatzes.

Betrachten wir nun das zweite Minimum bei $\vartheta = 70^\circ$: Für \vec{k}_\parallel außerhalb und damit auch innerhalb der Probe gilt dann

$$|\vec{k}_\parallel^{70^\circ}| = \sin \vartheta \cdot |\vec{k}| = \sin \vartheta \cdot \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} = 1,54 \text{ \AA}^{-1} \quad , \quad (4.2)$$

bei einer Anregungsenergie $h\nu$ von 17 eV und der Ionisierungsenergie von 6,8 eV, die eine kinetische Energie im Vakuum von $E_{kin} \approx 10,2$ eV ergeben. Dies entspricht fast genau der *Hälfte* der Periodizität in [011]-Richtung von $3,13 \text{ \AA}^{-1}$. Für k_\perp folgt damit

$$k_\perp^{70^\circ} = \sqrt{|\vec{k}|^2 - |\vec{k}_\parallel|^2} = 1,86 \text{ \AA}^{-1} \quad .$$

Der Wert von $k_\perp^{70^\circ}$ ist nun etwas kleiner als $2,22 \text{ \AA}^{-1}$. Die berechneten reziproken Gittervektoren entsprechen damit näherungsweise einem X-Punkt (in Abb. 4.4 eingekreist), den man erreicht, wenn man von einem Γ -Punkt in [011]-Richtung ($\Gamma - K - X - K - \Gamma$) den halben Weg zum nächsten Γ -Punkt zurücklegt.

Nach der LDA-Bandstruktur von ZnSe (Abb. 4.1) hat das oberste Leitungsband am X-Punkt jedoch eine Bindungsenergie von rund $-1,6$ eV relativ zum VBM. Er ist folglich nicht für die hier gemessene VB-Kante verantwortlich, die eine mit dem VBM fast identische Position hat. Jedoch kann eine zusätzliche Streuung an der Kristalloberfläche auftreten. Die Periodizität der Oberfläche im \vec{k} -Raum in [011]-Richtung beträgt $k_{ofl.} = 1,57 \text{ \AA}^{-1}$ (s. o.). Das bedeutet, daß ein Photoelektron von einem benachbarten Γ -Punkt (beispielsweise der in Abb. 4.4 eingekreiste mit $|\vec{k}_\parallel| = 0$, $\vec{k}_\perp = 2,22 \text{ \AA}^{-1}$) daran gestreut auf diesen X-Punkt abgebildet werden kann, und so bei der Messung mit $\vartheta = 70^\circ$ mit detektiert wird.

Damit erklärt die Freie-Elektronen-Näherung die Periodizität der Winkelabhängigkeit der Valenzbandkante: In normaler Emission wird das VBM direkt am Γ -Punkt gemessen. Für einen Polarwinkel von $\vartheta=70^\circ$ befindet man sich in der Nähe des X-Punktes, detektiert aber ebenfalls das VBM am Γ -Punkt durch Streuung der Photoelektronen an der Probenoberfläche.

Das Valenzbandmaximum dieser ZnSe(100)-Probe liegt damit bei 1.84 eV relativ zur Fermi-Energie⁴. Aus Voigt-Fits (vgl. Kap. 5) folgt die Bindungsenergie der ZnSe-Rumpfniveaus relativ zum VBM, sie beträgt für Se $3d_{5/2}$ 53,22 eV. Eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Valenzbandmaxima findet sich am Ende dieses Kapitels.

Zusammenfassend gibt es folgende Vor- und Nachteile der Methode, das VBM über UV-Photoelektronenspektroskopie mit gezielt eingestellter Anregungsenergie zu bestimmen: Der herausragende Vorteil ist, daß bei richtig gewählter Anregungsenergie eine genaue Bestimmung und Auswertung ohne zusätzliche theoretische Instrumente

⁴Die Lage des Valenzbandmaximums relativ zur Fermi-Energie wird von elektrischen Feldern an der Oberfläche beeinflusst und hängt u. a. von Dotierung, Oberflächenbeschaffenheit und evtl. Fermi-Level-Pinning ab, siehe beispielsweise [14, 86]. Davon unbeeinflusst ist jedoch der Abstand zwischen VBM und Rumpfniveaus, der eine Volumenkonstante für den jeweiligen Halbleiter darstellt.

möglich ist und die Spektren eine Kontrolle über die richtige Wahl erlauben. Für die Kenntnis der passenden Anregungsenergien sind jedoch im allgemeinen Bandstrukturrechnungen von hoher Genauigkeit oder aber eine Photonen-energieabhängige Meßserie nötig. Bei Labormessungen stehen nur eine beschränkte Auswahl von Anregungsenergien (He I und II, Ar I, evtl. Ne I etc.) zur Verfügung, die die Energieauswahl einschränken.

4.2 Vergleich verschiedener Methoden am Beispiel CdSe(100)

An CdSe(100) in Zinkblende-Struktur⁵ sollen nun verschiedene Methoden zur Bestimmung des VBM durchgeführt werden: Die bereits oben diskutierte \vec{k} -aufgelöste Bestimmung des Valenzbandmaximums — hier mit UV-Laborquellen (Gasentladungslampen) — wird mit dem Ergebnis einer im Röntgenbereich (XPS) gemessenen Valenzbandkante mit daran angepaßter theoretischer Zustandsdichte-Funktion (DOS) (“ \vec{k} -integrierter Ansatz”) verglichen. Drittens erlauben IPES-Messungen (Inverse Photoelektronen-Spektroskopie) eine direkte Bestimmung des Leitungsbandminimums (CBM) und damit der Bandlücke und ermöglichen so einen direkten Vergleich mit dem Literaturwert. Auf diese Weise können wir die Zuverlässigkeit aller hier diskutierten Methoden, insbesondere auch des \vec{k} -aufgelösten Ansatzes zusammen mit der linearen Extrapolation, überprüfen. Ein ähnlicher Vergleich von \vec{k} -aufgelöster Methode mit IPES wurde in unserer Arbeitsgruppe bereits am System CdTe durchgeführt [6].

4.2.1 UPS-Messungen

Aus der berechneten CdSe-Bandstruktur (Abb. 4.5) können wir wieder eine geeignete Anregungsenergie für einen Übergang am Γ -Punkt ermitteln. Der Vergleich mit einer Liste der für UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) geeigneten Gasentladungslinien (z. B. [31], S. 311) zeigt, daß bei Anregung des VBMs mit der Ar I-Linie von 11,7 eV eine ganze Reihe von Zuständen im Leitungsband liegen. Bei der Berechnung der Bandstruktur wurden die Symmetrien der Endzustände nicht berücksichtigt. Wir nehmen hier an, daß wenigstens ein Teil dieser Bänder auch totalsymmetrischen Charakter hat. Die Meßergebnisse (siehe unten) bestätigen den Ansatz, das VBM mit Hilfe der Ar I-Linie zu bestimmen und rechtfertigen damit diese Annahme. Dagegen ist die Standard-UV-Anregung mit He I (21,22 eV) nicht geeignet, da sich an der entsprechenden Stelle im Leitungsband eine große “Lücke” befindet.

⁵CdSe wächst bevorzugt in Wurtzit-Struktur. Da allerdings unsere CdSe-Proben auf Zinkblende ZnTe/InAs(100) aufgewachsen wurden, “zwingen” wir CdSe in die energetisch ungünstigere Zinkblende-Struktur.

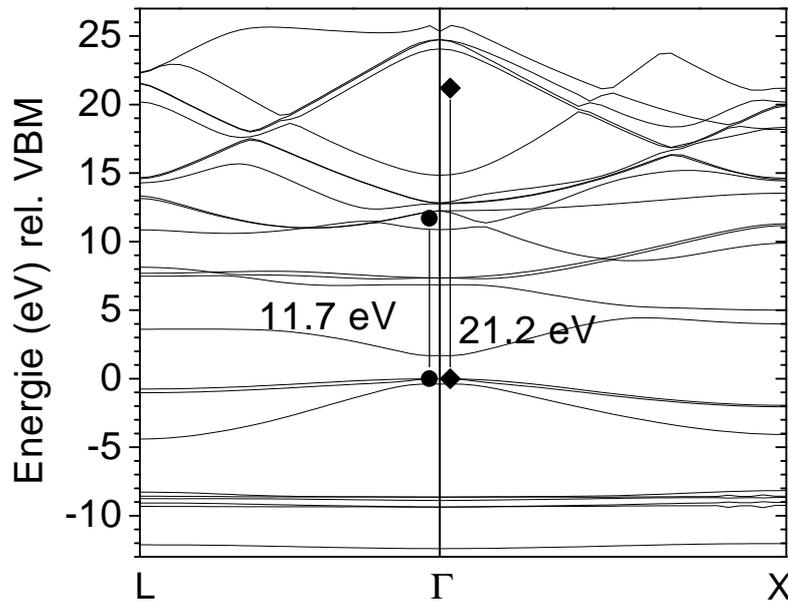


Abbildung 4.5: Bandstruktur von Zinkblende CdSe, berechnet in GW-Näherung [32]. Eingezeichnet sind Anregungen von Elektronen am Valenzbandmaximum mit 21,2 eV (He I) sowie 11,7 eV (Ar I); nur bei der Anregung mit der Ar I-Linie existiert auch ein elektronischer Endzustand.

Abbildung 4.6 stellt die dazugehörigen Messungen der VB-Kante mit He I- und Ar I-Anregung dar, normiert auf gleiche Steigung der Kante: Ar I-Anregung führt zu einer sehr gut ausgeprägten Kante, die sich sehr gut linear fiten läßt und einen Wert von 1,38 eV (relativ zum Fermi-niveau E_{Fermi}) ergibt. Die mit He I-Anregung gemessene Kante dagegen liegt bei einer 0,5 eV höheren Bindungsenergie. Ebenso wie bei ZnSe zeigt auch dieses Spektrum einen “Fuß”, d. h. deutliche Intensität oberhalb der linear extrapolierten Kante. Diese wird Übergängen zugeschrieben, die zwar energetisch näher am VBM liegen, deren Endzustände jedoch Oberflächenzustände sind oder bei denen elastische Streuung eine Rolle spielt, so daß sie mit deutlich geringerer Intensität auftreten. Die Ar I-Kante dagegen besitzt keinen Fuß, was die Wahl der Anregungsenergie bestätigt.

4.2.2 IPES-Messungen

Ebenfalls in Abb. 4.6 dargestellt ist eine IPES-Messung, die zur Bestimmung des CBM verwendete komplementäre Methode, die den direkten Zugriff auf das Leitungsband erlaubt⁶. Bei IPES spielt nach unserer Erfahrung die für die Photoelektronen-

⁶Zur Bestimmung des CBM muß dieses der niedrigste unbesetzte Zustand sein, d. h. das Fermi-Niveau darf nicht wie beispielsweise bei InAs [14] entartet im Leitungsband liegen.

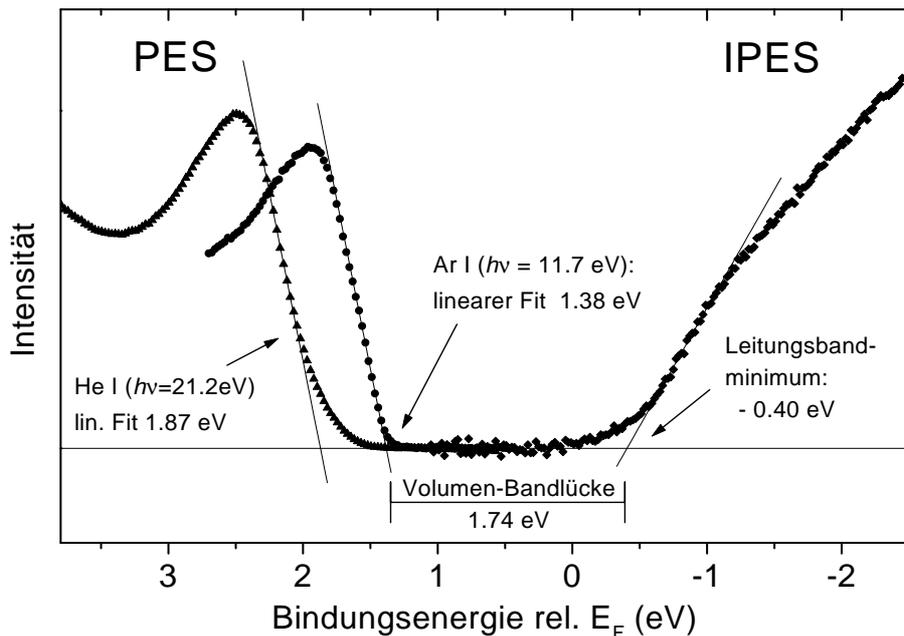


Abbildung 4.6: Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum von Zinkblende CdSe: Ar I (11.7 eV) regt am Γ -Punkt an, während He I (21.2 eV) zu einer Kante führt, die bei einer um ein halbes eV höheren Bindungsenergie liegt und einen deutlichen “Fuß” aufweist. Die ergänzende Bestimmung des Leitungsbandminimums mit IPES erlaubt die Überprüfung der Valenzband-Messungen anhand des aus der Literatur bekannten Wertes für die Volumenbandlücke [93].

Spektroskopie gültige und oben erläuterte “Endzustandsregel” keine Rolle. Wir erklären dies mit der schlechteren Auflösung, die die Auswahlregeln in der Bandstruktur abschwächt, sowie mit Elektronen-Streuprozessen, die die \vec{k} -Erhaltung verletzen. Um dies jedoch genauer zu klären, sind weitere Untersuchungen nötig.

Speziell bei CdSe ist diese Auswahlregel aber sogar erfüllt: Bei einem Bandgap von 1,74 eV [93] und einer Detektionsenergie der IPES-Photonen von $9,43 \pm 0,2$ eV (vgl. Kap. 2.1.3) liegt der zur korrekten Messung des CBM benötigte Anfangszustand 11,24 eV über dem VBM. Dort ist wieder hohe Zustandsdichte am Γ -Punkt zu finden (Abb. 4.5).

Das mit IPES gemessene Leitungsbandspektrum von CdSe ist zusammen mit den weiter oben diskutierten UPS-Valenzbandspektren in Abb. 4.6 dargestellt. Das CBM wurde daraus wiederum mit linearer Extrapolation bestimmt; es liegt 0,40 eV oberhalb des Fermi-Niveaus.

Aus VBM- und CBM-Messungen resultiert damit eine Bandlücke von 1,78 eV. Sie stimmt exzellent mit dem im Landolt-Börnstein wiedergegebenen Literaturwert von 1,74 eV für die Volumenbandlücke [93] überein, die Abweichung von 0,04 eV liegt deutlich innerhalb der Fehlergrenzen. Diese Übereinstimmung bestätigt die Zu-

verlässigkeit unserer Messungen.

Eine ähnliche Überprüfung des \vec{k} -aufgelösten Ansatzes in Verbindung mit IPES erfolgte bereits an einigen anderen Halbleitern [6] (siehe auch [94, 95]). Dies bestätigt, daß die Bestimmung des Valenzbandmaximums per linearer Extrapolation bei korrekt gewählter Anregungsenergie zu zuverlässigen Ergebnissen führt.

4.2.3 DOS-Fit

Messen wir das Valenzband mit einer Anregungsquelle im Röntgenbereich — z. B. wie hier mit $h\nu = 700$ eV —, so ändert sich gegenüber UV-Anregung einiges:

Wenn wir wieder einen Detektorakzeptanzwinkel von $\vartheta = \pm 5^\circ$ und in diesem Fall nun eine kinetische Energie E_{kin} von rund 700 eV annehmen, so folgt nach Gleichung 4.2 (Seite 42) ein $|k_{\parallel}|$ von rund $1,2 \text{ \AA}^{-1}$. Die Größe der ersten Brillouinzone beträgt je nach Kristall und Raumrichtung ungefähr 1 \AA^{-1} . Unsere Messungen erfolgten jedoch im winkelintegrierenden Mode mit größeren Akzeptanzwinkeln, so daß mehrere Brillouinzonen überdeckt wurden. Auch liegt bei Anregungsenergien in dieser Größenordnung der Impuls des Photons im Bereich $k_{Photon} \approx 0,5 \text{ \AA}^{-1}$, dies entspricht einem Viertel der gesamten Brillouinzone. Damit spielt der Photonenimpuls bei PES-Übergängen eine nicht mehr vernachlässigbare Rolle.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß ein mit XPS, d. h. mit Photonenenergien von mehreren 100 eV gemessenes Valenzband eine Art Mittelung über die gesamte Brillouinzone ergibt, gewichtet durch Wirkungsquerschnitte für die einzelnen Bänder. Daher läßt sich die Position des Valenzbandmaximums durch einen Vergleich (Fit) des Spektrums mit der Kante einer berechneten Zustandsdichte (DOS) bestimmen (Kraut et al., 1980 [70]). Diese Methode soll nun am Beispiel von Zinkblende CdSe mit dem \vec{k} -aufgelösten Ansatz der vorhergehenden Seiten verglichen werden.

Abbildung 4.7 zeigt nochmals die bereits weiter oben diskutierte, mit Ar I-Anregung gemessene Valenzbandkante, zusammen mit einem bei $h\nu = 700$ eV gemessenen Spektrum. Die Spektren wurden auf gleiche Steigung der Kanten normiert. Eine lineare Extrapolation der $h\nu = 700$ eV-Kante ergibt einen Wert von 1,47 eV, um 0,09 eV größer als die mit Ar I-Anregung bestimmte Lage des VBM bei 1,38 eV. Ebenfalls im Graphen eingezeichnet ist die mit LDA berechnete DOS⁷, die durch lineare Skalierung und Verschiebung auf der Energieachse an die gemessene Kante angepaßt wurde. Diese berechnete Kurve folgt der gemessenen Kante sehr gut. Für höhere Bindungsenergien gibt es dagegen aufgrund anderer Wirkungsquerschnitte Abweichungen auf der Intensitätsskala; dies ist hier jedoch unbedeutend.

Bei der berechneten DOS entspricht der Nullpunkt der Energieskala dem VBM. Damit ergibt diese Energieverschiebung das Valenzbandmaximum der vermessenen Probe von 1,38 eV relativ zum Fermi-Niveau. Dieser Wert ist identisch zum mit

⁷Um die experimentelle Auflösung zu berücksichtigen, wurde die DOS-Kurve um 0,2 eV Gauß-verbreitert; dieser abgeschätzte Wert folgt aus der Breite der unter gleichen Bedingungen gemessenen Au 4f-Rumpfniveaus einer Goldfolie.

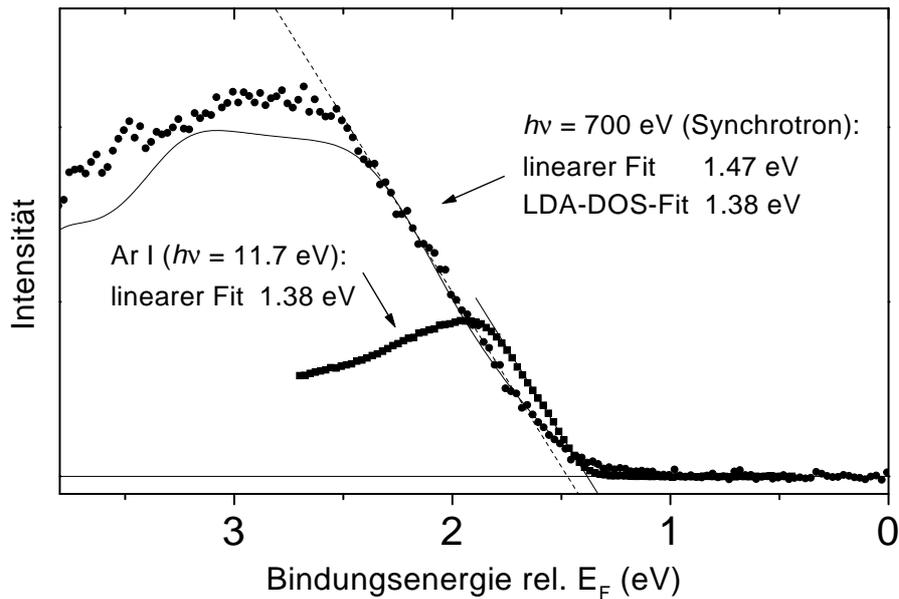


Abbildung 4.7: Valenzbandmaximum von $\text{CdSe}(100)$: Bei 700 eV Anregung gemessene Kante zusammen mit der angefitzten DOS-Funktion und der bereits in Abb. 4.6 dargestellten Ar I-Kante.

Ar I-Anregung bestimmten Wert. Dies bestätigt, zusammen mit der im letzten Unterkapitel dargestellten IPES-Messung, die Zuverlässigkeit beider Methoden zur Bestimmung des Valenzbandmaximums sowie insbesondere die Zuverlässigkeit unserer Messungen.

Damit können wir die Vor- und Nachteile des DOS-Fit an eine XPS-Kante (\vec{k} -integrierter Ansatz) zusammenfassen: Das Problem der \vec{k} -aufgelösten Methode, eine geeignete Anregungsenergie auszuwählen, entfällt. Auch stellen eventuelle Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke hier kein Problem dar, da der Oberflächenanteil in der Messung aufgrund der höheren kinetischen Energien und damit größeren inelastischen freien Weglänge deutlich abnimmt. Die dazugehörigen Rumpfniveaus können bei der gleichen Anregungsintensität wie das VBM gemessen werden. Sollten Aufladungseffekte in der Probe auftreten, so schieben alle gemessenen Bindungsenergien um den gleichen Betrag und haben damit keinen Einfluß auf den gemessenen energetischen Abstand. Insbesondere am Synchrotron funktioniert die Messung aufgrund der sehr hohen Auflösung in Verbindung mit hohem Fluß sehr gut — das CdSe -Valenzbandspektrum benötigte eine Meßdauer von rund einer viertel Stunde. Dagegen funktioniert dieser Ansatz nicht mit einer konventionellen Röntgenröhre, da die Satellitenlinien der Röhre die Valenzbandkante mit anderen Valenzband-Niveaus überlagern. Möglich wäre allerdings — wie bereits in der Originalarbeit von Kraut et al. [70] — die Messung mit einer monochromatisierten Röntgenröhre. Hier ist le-

diglich aufgrund des geringeren Flusses und des sehr geringen Wirkungsquerschnittes des Valenzbandes für Röntgenanregung mit sehr langen Meßzeiten zu rechnen. Von Nachteil ist auch, daß die DOS-Funktion bekannt sein und für den Fit in numerischer Form vorliegen muß.

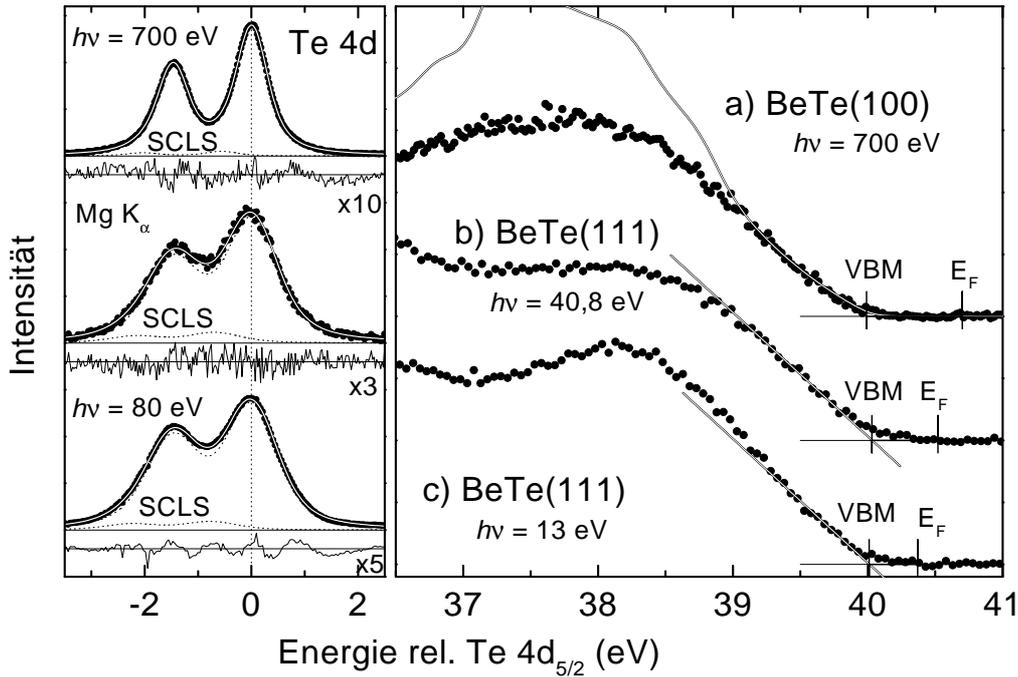
Optimal für die Auswertung des Valenzbandmaximums ist damit — wie am Beispiel CdSe(100) demonstriert — eine Kombination der \vec{k} -aufgelösten mit der \vec{k} -integrierenden Methode, ergänzt durch IPES zur Bestimmung des Leitungsbandminimums. Für eine gute Zuverlässigkeit sollten nach Möglichkeit zumindest zwei dieser Methoden zusammen verwendet werden.

4.3 Einfluß der Oberflächenorientierung: Beispiel BeTe(100) und (111)

Aus der Theorie ist klar, daß die energetische Lage des Valenzbandmaximums relativ zu Rumpfniveaus eine Volumeneigenschaft ist. Es liegt in der Bandstruktur am Γ -Punkt, d. h. bei $\vec{k} = 0$, ohne ausgezeichnete Raumrichtung; die Bindungsenergie von Rumpfniveaus ist \vec{k} -unabhängig. Damit sollte auch experimentell das VBM relativ zu einem beliebigen Rumpfniveau eine von der Kristallorientierung, Oberflächenbeschaffenheit und auch Dotierung unabhängige Materialkonstante sein.

Jedoch handelt es sich bei der Photoemission nicht um eine volumen-, sondern um eine extrem oberflächensensitive Methode: Nach der “Universellen Kurve” (Kap. 2.1.2) bewegt sich die mittlere freie inelastische Weglänge bei Anregungsenergien bis zu 700 eV in der Größenordnung von 10 Å. Dies entspricht bei unseren Halbleitern der Größe von rund zwei Einheitszellen. Damit stellt sich die Frage, ob bei Photoemissions-Experimenten nicht Oberflächeneffekte einen Einfluß auf die Bandstruktur und damit das gemessene VBM haben.

Wir haben dies für den Halbleiter BeTe überprüft und das Valenzbandmaximum relativ zum Te $4d_{5/2}$ -Rumpfniveau an Proben mit der Oberflächenorientierung (100) und (111) bestimmt. Die BeTe(100)-Probe wurde auf ein GaAs(100)-Substrat, die BeTe(111)-Proben auf unpassivierte Si(111)-Substrate aufgewachsen (zur Probenherstellung vgl. Kap. 6.2). Die entsprechenden Messungen des Valenzbandmaximums sind in Abb. 4.8 rechts dargestellt. Die verwendete Auswertemethode ist zusammen mit dem Ergebnis in der Tabelle darunter wiedergegeben. Die verwendete Methode und Anregungsenergie resultiert hierbei aus der zur Verfügung stehenden Photonenquelle: Die Messung an BeTe(100) (Probe a)) erfolgte bei BESSY II, Undulator-Beamline U49/1-PGM; damit konnten nur Energien im Röntgenbereich (hier: $h\nu = 700$ eV) benutzt werden (vgl. Kap. 3.3.1) und die Auswertung erfolgte dementsprechend durch einen DOS-Fit. Die beiden Si(111)-Proben dagegen wurden bei einer Meßzeit an BESSY I, Beamline TGM-1, bzw. an der Laboranlage vermessen. Die zur Verfügung stehenden Anregungsenergien beschränkten sich auf den Bereich 10 bis 120 eV bzw. unmonochromatisierte Röntgenröhre und Gasentladungslinien. Dar-



Probe	Anregungsenergie & Auswertung des VBM	VBM rel. Te $4d_{5/2}$ ($\pm 0,05$ eV)	VBM rel. E_F ($\pm 0,05$ eV)
a) 25 nm BeTe/GaAs(100)	700 eV, DOS-Fit	39,99 eV	0,71 eV
b) 40 nm BeTe/Si(111)-H	40,8 eV, lin. Fit	40,03 eV	0,49 eV
c) 10 nm BeTe/Si(111)-H	13 eV, lin. Fit	40,01 eV	0,36 eV

Abbildung 4.8: Valenzbandmaxima von BeTe-Proben der Oberflächenorientierungen (100) und (111): Die Energieachse des Graphen ist relativ zum jeweiligen Te $4d_{5/2}$ -Niveau kalibriert. Die Bindungsenergie des VBM relativ zu diesem Rumpfniveau ist unabhängig von der Oberflächenorientierung, nicht dagegen der Abstand zum Fermi-Niveau.

aus folgt die Messung und Auswertung über den \vec{k} -aufgelösten Ansatz mit linearer Extrapolation. Entsprechend der Diskussion der letzten beiden Unterkapitel wählten wir bei Probe b) $h\nu = 40,8$ eV (He II) und bei Probe c) 13 eV. Für die Messung des in Abb. 4.8 links dargestellten Tellur 4d-Referenz-Niveaus wurde bei Probe a) ebenfalls mit 700 eV Anregung gemessen, bei Probe b) mit Mg K_α -Anregung (1253,6 eV) und bei Probe c) mit $h\nu = 80$ eV. Beim Fit mußte jeweils ein SCLS berücksichtigt werden; die Differenz Meßkurve – Fit (Residuum) ist jeweils unter den Graphen mit abgebildet.

Offensichtlich stimmt der Abstand VBM zu Te 4d bei allen drei Proben sehr gut überein; die Abweichungen sind deutlich kleiner als der Meßfehler von 0,05 eV. Dies

zeigt, daß die experimentelle Bestimmung des Valenzbandmaximums nicht von der Oberflächenorientierung beeinflusst wird. Auch spielen Effekte aufgrund unterschiedlicher Austrittstiefe für Rumpfniveau und VBM (Probe b)) keine Rolle.

Bei der Lage des VBM relativ zum Fermi-Niveau, dem bei Halbleitern und Metallen benutzten Referenzniveau in der Photoemission, gibt es jedoch deutliche Unterschiede zwischen den drei Proben: Die Werte liegen zwischen 0,36 und 0,71 eV und variieren damit über einen Bereich von 0,35 eV. Solche Effekte sind bekannt: Die Lage des VBMs (und der Rumpfniveaus) relativ zum Fermi-Niveau kann beeinflusst werden durch die Oberflächenorientierung, die zu einer anderen Rekonstruktion und Oberflächenstruktur und damit zu anderen Oberflächendipolen führt (zum Einfluß von Dipolen vergleiche Kap. 2.3.1), sowie durch die Dotierung des Halbleiters. Auch die Bandverbiegung durch die Nähe zu einer darunterliegenden Grenzschicht (Probe c), vgl. [96]) oder Verschmutzung oder Adatome auf der Oberfläche, die wiederum zu (zusätzlichen) Oberflächendipolen führen [14], können eine Rolle spielen.

Damit wird auch deutlich, daß das Ausmessen der *Bandverbiegung* beiderseits von Heterogrenzschichten mit großer Sorgfalt erfolgen muß, da bereits leichte Änderungen in der Oberflächenstruktur die Lage zum Fermi-Niveau verändern können und damit eine andere Bandverbiegung suggerieren.

4.4 Übersicht über die gemessenen Valenzbandmaxima

Die energetischen Abstände der Rumpfniveaus zum jeweiligen Valenzbandmaximum sind nicht nur für die hier bestimmten Valenzbandoffsets wichtig: Bandoffsets weiterer Materialkombinationen lassen sich so leichter bestimmen, da dann jeweils nur noch die entsprechenden Grenzschichten vermessen werden müssen. Aus diesem Grund ist in Tabelle 4.1 für alle im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Halbleiter der Energieabstand der jeweils gemessenen Rumpfniveaus zum VBM angegeben, die soweit möglich an jeweils mehreren Proben bestimmt wurden.

In der Spalte "Methode" stehen die Abkürzungen *UPS* für eine \vec{k} -aufgelöste Messung des VBM bei Anregung im UV-Bereich (die jeweilige Anregungsenergie ist mit angegeben) und *XPS* für eine Messung des VBM im XPS-Bereich ($h\nu = 700$ eV) mit anschließendem DOS-Fit.

Die UPS-Spektren mit Hilfe von Gasentladungslampen (He I: 21.2, He II: 40,8 und Ar I: 11.7 eV) wurden an der VG ESCALAB-Anlage in Würzburg gemessen, die anderen UPS-Messungen erfolgten an der Anlage "Wupssy" an BESSY I. Für die "XPS"-Messungen stand die Scienta-Anlage an BESSY II zur Verfügung. Die DOS berechnete A. Fleszar (Theor. Physik I) mittels Dichtefunktional-Theorie in der Local Density Approximation (LDA) (zu den Rechenmethoden vgl. Kap. 2.2). Da die LDA die Bandlücke generell zu klein berechnet, ergab diese Methode für InAs mit seiner Bandlücke von nur 0,36 eV eine metallische DOS. Deswegen haben wir hier für den

Halbleiter	untersuchte Oberfläche	VBM rel. E_F [eV]	Rumpfniveaus rel. VBM [eV]	ΔE_{SO} [eV]	Methode
CdSe	(100)	1,38	Cd $3d_{5/2}$: $404,01 \pm 0,09$ Se $3d_{5/2}$: $52,75 \pm 0,06$	6,75 0,86	XPS und UPS (11,7 eV)
CdMnSe	(100)	1,42	Cd $3d_{5/2}$: $404,06 \pm 0,09$ Se $3d_{5/2}$: $52,81 \pm 0,06$	6,75 0,86	UPS (11,7 eV)
ZnSe	(100)	1,9	Se $3d_{5/2}$: $53,22 \pm 0,10$	0,86	UPS (17 eV)
BeTe	(100)	0,71	Te $4d_{5/2}$: $40,01 \pm 0,05$	1,48	XPS und UPS (13 & 40,8 eV)
	(111)	0,4	Te $3d_{5/2}$: $572,42 \pm 0,08$	10,395	
ZnTe	(100)	0,92	Te $3d_{5/2}$: $572,14 \pm 0,14$	10,395	XPS
			Te $4d_{5/2}$: $39,73 \pm 0,08$	1,48	
GaAs	(100)	0,5	Ga $3d_{5/2}$: $18,81 \pm 0,10$	0,45	UPS (12,5 & 30 eV)
			As $3d_{5/2}$: $40,73 \pm 0,10$	0,71	
InAs	(100)	0,64	In $3d_{5/2}$: $443,90 \pm 0,10$	7,55	XPS
			In $4d_{5/2}$: $16,82 \pm 0,06$	0,86	
			As $3d_{5/2}$: $40,26 \pm 0,06$	0,70	
Si	(111)-As	0,7	Si $2p_{3/2}$: $98,94 \pm 0,07$	0,605	UPS (21,2 eV)

Tabelle 4.1: Übersicht über die Valenzbandmaxima aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Halbleiter relativ zu ausgewählten Rumpfniveaus.

Fit ersatzweise auf den “Exact Exchange”-Ansatz (EXX) zurückgegriffen, bei dem zwar die Bandstruktur ungenauer, aber die Bandlücke genauer berechnet wird.

Die dazugehörigen Rumpfniveaus wurden jeweils an der gleichen Anlage gemessen; die einzelnen Anlagen sind in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Dort wird auch die Kalibrierung der Energieachse der einzelnen Anlagen erläutert.

Ergänzende Anmerkungen

Alle Rumpfniveaus wurden mit Voigt-Funktionen gefittet; diese Fits ergaben auch die angegebenen Spin-Bahn-Aufspaltungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01 - 0,02$ eV. Zu Details zu diesen Fits wie z. B. “Surface Core Level Shifts” sei auf die Kapitel 5 (ZnSe, GaAs), 6 (BeTe, Si) und 7 (Cd(Mn)Se, ZnTe und InAs) verwiesen. In den Bandschemata im Ergebnisteil dieser Kapitel sind auch die der Literatur entnommenen Werte für die Bandlücken wiedergegeben; nur im Falle von Cd(Mn)Se wurde die Bandlücke experimentell mit Hilfe von IPES bestimmt (s. u.).

Cd(Mn)Se

Die Mn-haltige Verbindung bestand aus nominell 12 % Mn ($\text{Cd}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{Se}$) und ist damit zu InAs gitterangepaßt; der tatsächliche Mn-Gehalt lag mit rund 18 % jedoch

höher. Bei diesen Proben erfolgten ergänzende IPES-Messungen zur Bestimmung des Leitungsbandminimums (CBM):

System	VBM wie in Tabelle 4.1	CBM rel. E_F	exp. Bandlücke
CdSe	1,38 eV	-0,40 eV	1,78 eV
CdMnSe	1,42 eV	-0,45 eV	1,87 eV

Es sei angemerkt, daß es sich hier um Cd(Mn)Se in Zinkblende-Struktur handelt, weil die Proben auf ZnTe-Schichten aufgewachsen wurden, die ebenfalls Zinkblende-Struktur ausbilden. Die energetisch stabilere Konfiguration dagegen ist eine Wurtzit-Struktur.

ZnTe

Die DOS hat eine “runde” Form. Dies erniedrigt leicht die Fitgenauigkeit und ist Grund für den hier angegebenen höheren Fehler.

InAs

An der Oberfläche von InAs ist das Fermi-Niveau im Leitungsband gepinnt [14]. Das heißt, daß die untersten Leitungsbandzustände *besetzte* Zustände sind. Wir erkennen das daran, daß der Abstand VBM zum Fermi-Niveau größer als die Bandlücke ist. In diesem Fall könnte man das Leitungsbandminimum auch mittels Photoelektronen-Spektroskopie bestimmen (vgl. [14]). Entsprechende Versuche schlugen fehl, möglicherweise aufgrund der falschen Anregungsenergie (fehlender Endzustand) in Verbindung mit einem sehr kleinen Wirkungsquerschnitt für diese Messung.

Si

Bei Silizium-Proben treten normalerweise Oberflächenzustände auf, die auf die besonderen Eigenschaften der rekonstruierten Oberfläche, speziell der “dangling bonds” der Si-Atome, zurückgehen und auch im Bereich der Bandlücke liegen [97]. Diese Zustände werden in der Photoemission mitgemessen und können damit die Auswertung zum Valenzbandmaximum erheblich verfälschen. Dies ist allerdings bei As-passiviertem Silizium nicht der Fall, da das Arsen diese Oberflächenzustände [97] unterdrückt. Dies bestätigt auch der Vergleich unserer Si-Valenzbandspektren mit den in [98] wiedergegebenen, bei denen eine solche Unterdrückung von Oberflächenzuständen für minimale *ZnS*-Bedeckungen auf Si(111) sichtbar wird. Die gemessene Kante zeigt einen sehr schönen geraden Verlauf — ohne Fuß — und läßt sich sehr schön per linearer Extrapolation auswerten.

Kapitel 5

ZnSe/GaAs — Tellur-Wachstumsstart

5.1 Das System

Der Halbleiter ZnSe stellt ein weitverbreitetes Ausgangsmaterial für die Entwicklung von optoelektronischen Bauelementen im blauen, grünen und ultravioletten Spektralbereich dar. Aus diesem Grund dominierte diese Verbindung vor allem in der ersten Hälfte der 90'er Jahre die Forschung im Bereich der II-VI-Halbleiter [1]. Inzwischen haben sich eine Reihe anderer Anwendungsgebiete dazugesellt (siehe Einleitung dieser Arbeit), und die japanische Firma Nichia entwickelte marktreife blau-wellige Laserdioden auf der Basis des "Konkurrenzmaterials" GaN [99]. Dennoch bilden optoelektronische Bauelemente im UV-, blauen und grünen Bereich immer noch einen ausgeprägten Schwerpunkt im Bereich der II-VI-Halbleiter. Dies liegt neben der Möglichkeit, sie für hocheffektive Detektoren im Ultravioletten einzusetzen [5], auch daran, daß ZnSe-basierte Heterostrukturen bis jetzt das einzige verfügbare Material für Halbleiterlaser im grünen Bereich ist [3]. Abbildung 5.1 zeigt typische Strukturen für eine solche Laserdiode sowie einen im blauen und ultravioletten empfindlichen Photodetektor. Diese Strukturen bestehen typischerweise aus einem GaAs(100)-Substrat, auf dem zunächst heterovalent eine ZnSe-Schicht aufgewachsen wird, bevor weitere Pufferschichten, Wellenleiter sowie die optisch aktive Schicht folgen.

Hauptproblem bei der Entwicklung von ZnSe-basierten Laserdioden ist immer noch die zu schnelle Degeneration und die damit verbundene zu kurze Lebensdauer im Bereich von inzwischen maximal mehreren 1.000 Stunden. Für kommerzielle Anwendungen sind jedoch 10.000 – 20.000 Stunden erforderlich [100, 101, 102]. Bei der beschränkten Lebensdauer von Laserdioden und Photodetektoren spielen Defekte eine wichtige Rolle [5, 100], die als nichtstrahlende Rekombinationszentren agieren [103, 104]. Die beim Betrieb von Laserdioden entstehende Wärme bewirkt eine Ausbreitung und Zunahme dieser Defekte, so daß der sich vergrößernde Anteil der nichtstrahlenden Rekombination die optische Ausgangsleistung zunehmend verrin-

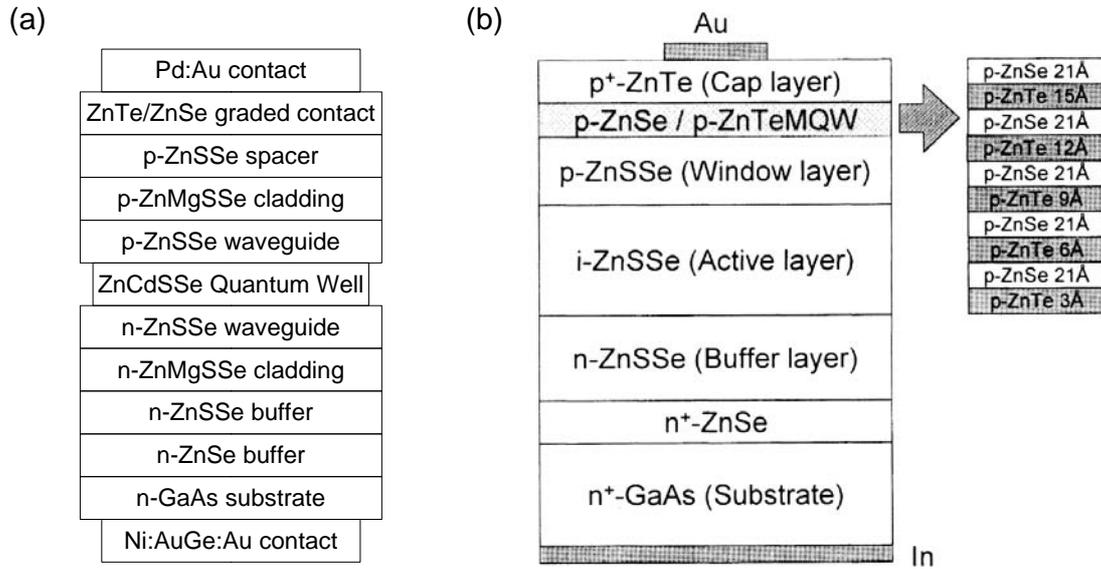


Abbildung 5.1: *Typischer Aufbau von optoelektronischen Bauelementen auf ZnSe-Basis: (a) grünwellige Laserdiode [3], (b) Photodetektor für den blau-ultravioletten Bereich [5]. Beiden Strukturen ist gemeinsam, daß auf ein GaAs(100)-Substrat zunächst eine ZnSe-Schicht heterovalent aufgewachsen wird.*

gert und dadurch die Lebensdauer dieser Bauelemente begrenzt. Die Defekte entstehen hauptsächlich an der ZnSe/GaAs-Grenzschicht, ihre Entstehung hängt eng mit der Heterovalenz dieser Grenzschicht zusammen [103] und wird durch das mit seiner niedrigen Stapelfehlerenergie relativ “weiche” Gitter von ZnSe erleichtert (Abb. 6.1, Seite 70; [101]).

Um die Lebensdauer von Laserdioden und anderen optoelektronischen Bauelementen auf ZnSe-Basis zu erhöhen, muß folglich die Defektdichte reduziert und damit insbesondere das ZnSe/GaAs-Interface als Ausgangsort derselben verbessert werden. Dazu wurden beispielsweise Zwischenschichten aus BeTe eingesetzt, um durch ihre Steifheit die Entstehung und Ausbreitung von Defekten zu reduzieren [9] (siehe auch Kapitel 6.1). Des weiteren ist eine Überprüfung und Optimierung der Grenzflächen-Widerstände und damit der Bandoffsets nötig. Die Reduzierung der thermischen Verlustwärme und daraus folgenden Belastung verlangsamt die Ausbreitung der Defekte und hilft außerdem, Betriebsparameter wie die Schwellenspannung zu optimieren [105].

Ein vor wenigen Jahren entwickeltes Optimierungsverfahren dieser Grenzschicht basiert auf einer Tellur-Vorbehandlung der GaAs-Oberfläche vor dem Überwachsen mit ZnSe und führt zu einem besseren Wachstumsstart, einem ausgeprägteren zweidimensionalen Wachstum sowie besserer Kristallqualität der ZnSe-Schicht [106, 107, 108]. Dieser “Tellur-Start” wurde bereits in verschiedenen Studien unter

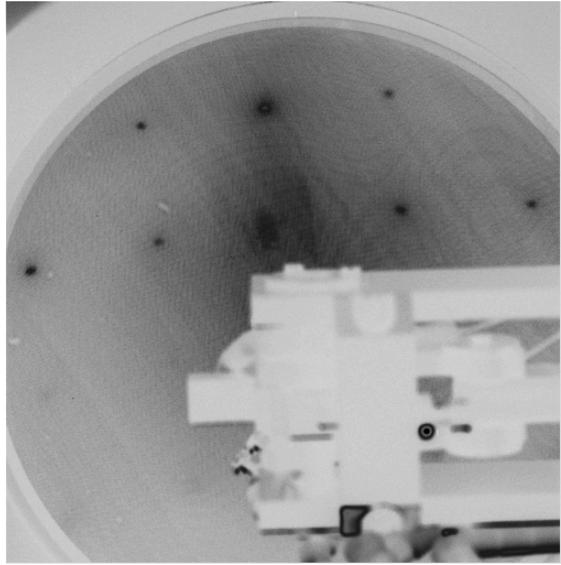


Abbildung 5.2: *LEED-Bild der (1x1)-Rekonstruktion einer Probe 5 ML ZnSe/Te/GaAs(100), einige Tage nach Abschluß der PES-Messungen aufgenommen. Der Probenhalter verdeckt den spekularen Reflex. Die Elektronenenergie betrug 92 eV, das Bild wurde graphisch invertiert.*

unterschiedlichen Wachstumsbedingungen bezüglich der Entstehung von Defekten, Kristallqualität, Wachstumsmoden [100, 109] und der optischen Eigenschaften kompletter Laserstrukturen [110] untersucht.

Unsere Untersuchungen fokussieren auf den Einfluß des Te-Starts auf die für die elektrischen Eigenschaften und Verlustwärme wichtigen Bandoffsets. Diese Ergebnisse wurden bereits in [111] veröffentlicht. Neben der eigentlichen Messung der Bandoffsets des Systems ZnSe/GaAs(100) mit und ohne Tellur-Start untersuchten wir im Detail, *warum* der Tellur-Start den Bandoffset ändert und zu einem verbesserten Wachstumsstart führt. Dazu dienten auch einen Sputter-Tiefenprofil, Dichtefunktional-Berechnungen der Grenzschicht sowie eine Untersuchung der thermodynamischen und kristallographischen Eigenschaften. Eine Veröffentlichung zu diesen weiterführenden Untersuchungen ist in Vorbereitung [112].

5.2 Probenherstellung

Kommerziell erworbene GaAs(100)-Substrate [113] wurden zur weiteren Verbesserung der Probenoberfläche mit einer GaAs-Pufferschicht überwachsen. Substrat wie auch Puffer wurden dabei mit Silizium ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) n-dotiert. Die Oberfläche zeigte nach dem Wachstum im RHEED eine Arsen-reiche (2x4)-Rekonstruktion. Nach dem Transport in die II-VI-Kammer erfolgte bei einem Teil der Proben der Tellur-Start:

Bei 280 °C Substrattemperatur wurde die Probe für 1 min. einem Tellur-Fluß von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgesetzt. Direkt daran schloß sich das Überwachsen mit ZnSe bei einem leicht Zn-reichen Flußverhältnis von 1,3:1 und einer Wachstumsrate von rund 0,6 Å/s an. Während und nach den Wachstumsschritten erfolgte eine Kontrolle der Kristallqualität mit RHEED: Alle Proben wuchsen lagenweise auf, bei einigen war jedoch ein 3D-Anteil sichtbar. Zusätzlich untersuchten wir einen Großteil der Proben nach den Messungen mit LEED, um einen Einfluß der mehrtägigen Lagerung im UHV auf die Probenstruktur und -qualität auszuschließen. Abbildung 5.2 zeigt beispielhaft das LEED-Bild einer Probe 5 ML ZnSe/Te/GaAs(100), das einige Tage nach Abschluß der BESSY-Meßzeit aufgenommen wurde. Zu diesem Zeitpunkt war die Probe ca. zwei Wochen alt und wurde während dieser Zeit hauptsächlich im UHV-Probenkoffer bei rund $2 \cdot 10^{-9}$ mbar gelagert. Diese Lagerung führt typischerweise zu einem Umwandeln der ursprünglichen $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion in eine (1×1) -Oberfläche [114], die Änderung der Rekonstruktion hat jedoch keinen Einfluß auf die kristalline Qualität der Proben und die Bandoffset-Messungen.

5.3 Valenzbandoffsets

Zur exakten Bestimmung der Valenzbandoffsets dienten die Ga 3d und Se 3d-Niveaus. Das As 3d-Rumpfniveau hat ungefähr die gleiche Bindungsenergie wie Te 4d und läßt sich, im Gegensatz zu den Untersuchungen an ZnTe/InAs (Kap. 7, $h\nu = 700$ eV), im Spektrum der Tellur-Start-Proben von diesem bei der hier benutzten Anregungsenergie (80 eV) nicht trennen. Dies liegt vor allem am Wirkungsquerschnitt von Te 4d, der bei $h\nu = 80$ eV über eine Größenordnung höher ist als der von As 3d [33]. Auch resultiert aus der Anregungsenergie von 80 eV eine hohen Oberflächensensitivität, die zu einem relativ kleinen Arsen-Substratanteil im Vergleich zum eingebauten und aufgeschwommenen Tellur führt. Die Zn 3d-Niveaus wurden nicht berücksichtigt, da sie zum unteren Valenzband gehören [92] und deswegen als Rumpfniveaus unzuverlässig sind. Stärker gebundene Rumpfniveaus waren bei dem zur Verfügung stehenden Bereich der Anregungsenergien nicht zugänglich.

5.3.1 Relative Änderung des VBO

Um die Absolutwerte der Valenzbandoffsets für ZnSe/GaAs mit und ohne Te-Start zu bestimmen, sind komplette Probenserien nötig. Dagegen reicht für eine Relativmessung, die die Änderung des VBOs durch den Te-Start bestimmt, ein Vergleich von zwei Proben bestehend aus einer "dünnen" Schicht ZnSe auf GaAs mit und ohne Te-Start aus. Bei den in Abbildung 5.3 gezeigten Spektren von 3 ML ZnSe/GaAs und 3 ML ZnSe/Te/GaAs ist die Energieskala auf die Position der Se 3d-Niveaus normiert. Die relative Verschiebung der Ga 3d-Niveaus um $0,30 \text{ eV} \pm 0,05 \text{ eV}$ zeigt, daß der Te-Start den Valenzbandoffset um diesen Betrag verändert. Ob es sich um

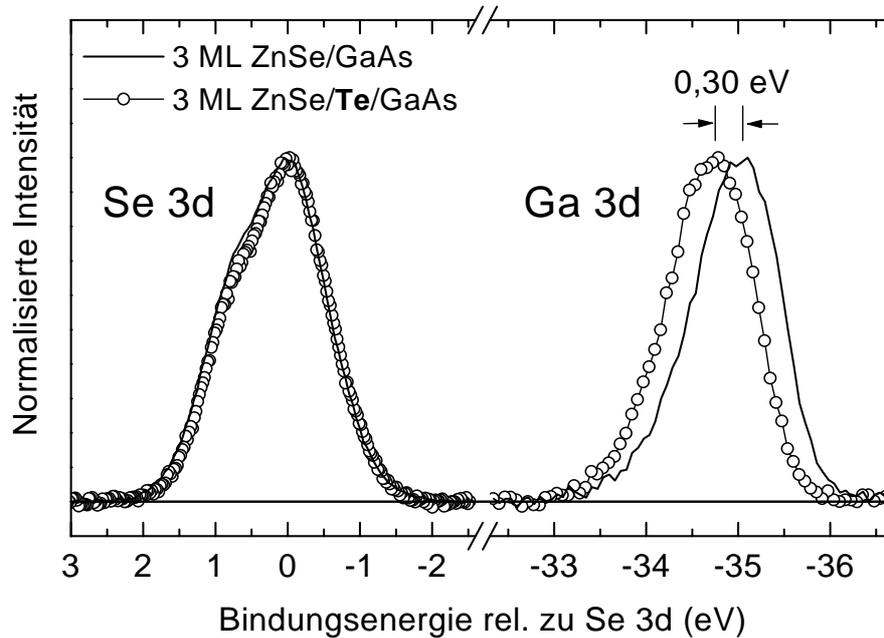


Abbildung 5.3: *Se 3d* und *Ga 3d* Rumpfniveau-Spektren von 3 ML ZnSe auf GaAs ohne (durchgezogene Linie) und mit Te-Start (Kreise). Die Energieachse der Spektren ist relativ zur Lage der Se 3d-Niveaus normiert. Die Verschiebung des Ga-Niveaus um 0,30 eV entspricht dem Einfluß des Te-Starts auf den Valenzbandoffset.

eine Verkleinerung oder Vergrößerung des VBOs handelt, hängt vom Bandverlauf ab und kann deswegen nur durch eine komplette Probenreihe bestimmt werden.

5.3.2 Absolute Bestimmung des VBO

Für die Absolutbestimmung der VBOs wurden komplette Probenreihen für ZnSe/GaAs mit und ohne Te-Start gemessen, die auch GaAs-Substratproben sowie Proben aus "dick" ZnSe/GaAs mit einschließen. Anschließend wurden die dabei gemessenen Ga 3d- und Se 3d-Rumpfniveaus mit Voigt-Profilen gefittet. Neben der Spin-Bahn-Aufspaltung von 0,45 eV (Ga 3d) und 0,86 eV (Se 3d) mußte jeweils eine Oberflächenkomponente für die verschiedenen ZnSe/GaAs-Proben [115] und das reine GaAs-Substrat mitgefittet werden, die von der Rekonstruktion der jeweiligen Oberflächen herrührt. Bei den Ga 3d-Niveaus von ZnSe/(Te)/GaAs mußte jeweils eine Grenzflächenkomponente ("interface core level shift", ICLS) mit berücksichtigt werden. Für die Proben ohne Tellur-Start hat sie nach [116] ihren Ursprung in der chemischen Verschiebung aufgrund der Bindung zu Se. Analog dazu dürfte der ICLS bei den Te-Start-Proben seinen Ursprung in der Bindung zu Te haben. Eine Auswahl aus den Messungen und Fits zusammen mit dem jeweiligen Residuum gibt Abbildung 5.4 wieder. Alle Messungen erfolgten bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 80$ eV. Die

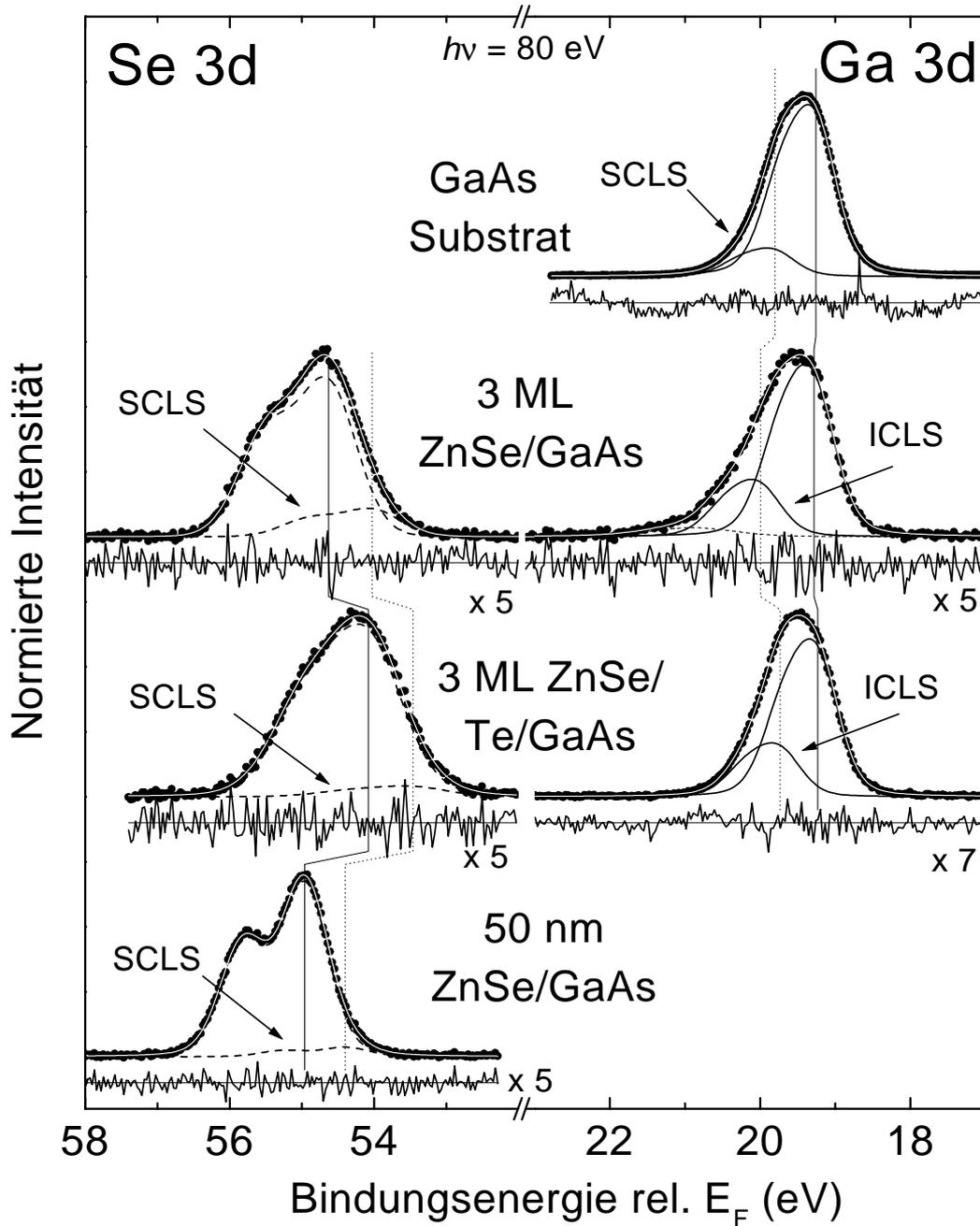


Abbildung 5.4: Se 3d und Ga 3d Rumpfniveau-Fits einer Probenserie zur Bestimmung des Valenzbandoffsets ($h\nu = 80$ eV). Alle Spektren wurden mit zwei Doppelvoigt-Funktionen gefittet, um neben der Spin-Bahn-Aufspaltung auch eine zusätzliche Oberflächen- (SCLS) bzw. Grenzflächenkomponente (ICLS) zu berücksichtigen. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien markieren die jeweiligen Positionen des Rumpfniveaus bzw. der zusätzlichen Komponenten. Unter den Spektren ist jeweils das (vergrößerte) Residuum gezeigt. Aufgrund des sehr niedrigen Untergrundes wurde davon abweichend beim Ga 3d-Spektrum der GaAs-Probe das Residuum auf die Wurzel der Zählrate normiert.

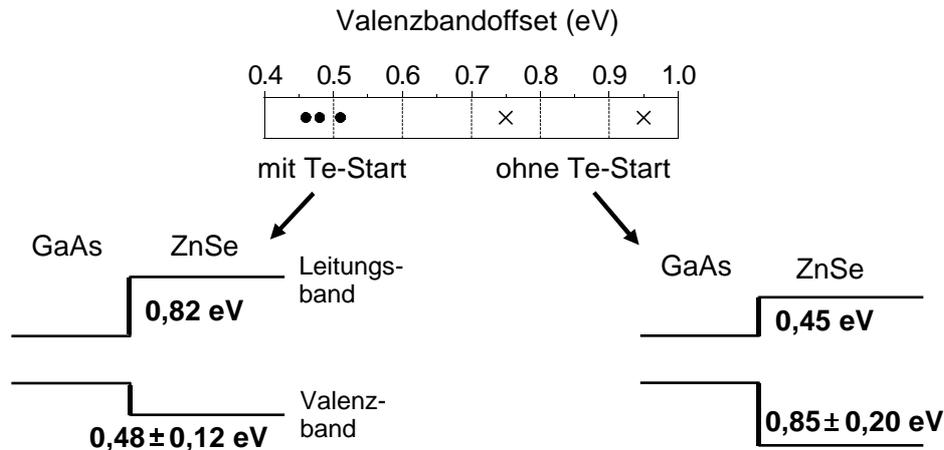


Abbildung 5.5: Oben: Experimentell bestimmte Valenzbandoffsets von $ZnSe/GaAs(100)$ für die untersuchten Probenserien mit und ohne Te-Start. Unten: Resultierendes Bandschema. Die Leitungsbandoffsets wurden mit Hilfe von Literaturwerten für die Bandlücke von GaAs (1,4 eV) und ZnSe (2,7 eV) [92] berechnet. Der Fehler berücksichtigt sowohl die experimentelle Streuung als auch den Meßfehler und Fitunsicherheiten.

für die Absolutbestimmung der VBOs außerdem nötige Messung des Valenzbandmaximums wurde bereits in Kapitel 4 diskutiert.

Nach der Auswertung erhalten wir einen VBO von $0,85 \pm 0,20$ eV für die Proben ohne Te-Start und $0,48 \pm 0,12$ eV für ZnSe/Te/GaAs. Die Ergebnisse für alle gemessenen Zwischenschichten sind in Abbildung 5.5 (oben) wiedergegeben. Das resultierende Bandschema befindet sich darunter, die darin enthaltenen Leitungsbandoffsets wurden mit Hilfe von Literaturwerten für die direkten Bandlücken [92] berechnet.

Die gefundenen Bandoffsets zeigen, daß der Tellur-Start durch den deutlich niedrigeren Valenzbandoffset p-Leitung über die Grenzfläche erleichtern und die hierbei entstehende Verlustwärme reduzieren kann. Allerdings bildet das GaAs-Substrat bei der üblicherweise verwendeten Konstruktion von Laserdioden und Detektoren den Kontakt für Elektroneninjektion (Abb. 5.1, Seite 54). Der aus den hier bestimmten VBOs resultierende CBO, der durch den Te-Start von 0,45 eV auf 0,82 eV erhöht wird, bedeutet daher, daß die Tellur-Vorbehandlung für die hier favorisierte n-Leitung nachteilig ist. Jedoch verbessert der Te-Start bei damit hergestellten Laserdioden nicht nur die strukturelle und optische Qualität, sondern auch die elektrischen Eigenschaften wie gut reproduzierbare Kennlinien und niedrige Stromdichte [110]. Diese Verbesserung dürfte aus dem weniger durchmischten Grenzschichtaufbau resultieren (siehe unten) und ist nicht im Widerspruch zu unseren Ergebnissen: Ungünstige Bandoffsets erhöhen den Grenzflächenwiderstand und damit die zum Betrieb benötigte Spannung, beeinflussen jedoch nicht die für Laseremission nötige Stromdichte.

5.3.3 Valenzbandoffset und Grenzschicht-Zusammensetzung

Unser VBO wie auch die hohe experimentelle Streuung für ZnSe/GaAs *ohne* Tellur-Behandlung sind konsistent mit den Ergebnissen von Nicolini et al. [56], die den Einfluß der MBE-Flußverhältnisse und damit der Grenzschichtzusammensetzung auf den VBO von ZnSe/GaAs(100) untersucht haben. Für ein Zn:Se-Flußverhältnis von 1, das dem unseren von 1,3:1 sehr ähnlich ist, berichten sie bei einer ZnSe-Schichtdicke $\Theta = 3 \text{ \AA}$ ein XPS-Intensitätsverhältnis Zn 3d : Se 3d von $R \sim 0,85$ (normiert auf das Verhältnis im Volumen, gestrichelte Linien in Abb. 5.6 (a)). Aus Abb. 5.6 (b) ergibt sich für dieses R ein VBO von $0,85 \pm 0,15 \text{ eV}$. Die hohe Differenz der Offsets unserer beiden Proben wie auch die hohe Streuung der Ergebnisse von Nicolini et al. führen wir auf eine starke Abhängigkeit des Grenzschicht-Aufbaus und damit des VBOs von den Wachstumsparametern zurück (vgl. auch Kap. 2.3.1), die bei verschiedenen Proben leicht variieren können.

Der VBO der Te-Start-Proben von $0,48 \text{ eV}$ dagegen kommt dem niedrigsten für ZnSe/GaAs(100)-Systeme bisher berichteten Wert sehr nahe: Bratina et al. konnten mit einer Germanium-Zwischenschicht von 12 \AA Dicke die Grenzschicht-Dipole vergrößern und damit den VBO auf $0,44 \pm 0,07 \text{ eV}$ senken [117]. Im Vergleich zu den Ergebnisse von Nicolini et al. ist unser Wert etwas kleiner als der niedrigste durch Variation der Zn:Se-Flußverhältnisse erzielte ($0,6 \text{ eV}$), den sie mit einem sehr Selenreichen Wachstumsstart (Zn:Se-Verhältnis $0,1$, $R(\Theta = 3 \text{ \AA}) \sim 0,2$) erreicht haben (Abb. 5.6). Dies legt nahe, daß der niedrige VBO beim Te-Start aus einer Gruppe VI-reichen Grenzschicht resultiert, und nicht so sehr von der speziellen Wahl des Gruppe VI-Atoms abhängt.

Auch beeinflußt der Te-Start die experimentelle Streuung der Bandoffsets: Die Offsets der drei Proben mit Te-Start streuen nur um $\pm 0,03 \text{ eV}$. Das ist deutlich weniger als bei ZnSe/GaAs ohne Te-Start (vgl. oben sowie Abb. 5.6 b)). Dies deutet darauf hin, daß der Te-Start zu einer wesentlich besser definierten Grenzschicht führt, wahrscheinlich weil durch das Überangebot von Tellur die Te-reiche Grenze im Bereich der möglichen Grenzschicht-Zusammensetzungen erreicht wurde. Dies dürfte auch die Grundlage für die besser definierten Kennlinien der mit dem Te-Start hergestellten Laserdioden sein [110]. Das bedeutet folglich, daß solche Substrat-Vorbehandlungen gezielt eingesetzt werden können, um in der heterovalenten Epitaxie Strukturen mit einem wesentlich besser definierten Bandoffset sowie besser reproduzierbaren elektrischen Eigenschaften herzustellen.

5.3.4 Variierende Peakbreiten der ZnSe-Deckschicht

Bei der Auswertung der Bandoffsets fällt auf, daß die Breite der ZnSe-Peaks mit der Dicke der Deckschicht variiert. Qualitativ erkennt man dies in Abb. 5.4 am Se 3d-Niveau, das bei der 50 nm ZnSe/GaAs-Probe deutlich schärfer als bei den 3 ML ZnSe/(Te)/GaAs-Proben ist. Abbildung 5.7 zeigt diesen Effekt quantitativ, und gibt die Halbwertsbreite (FWHM) des Gauß-Anteils im Voigt-Fit als Funktion

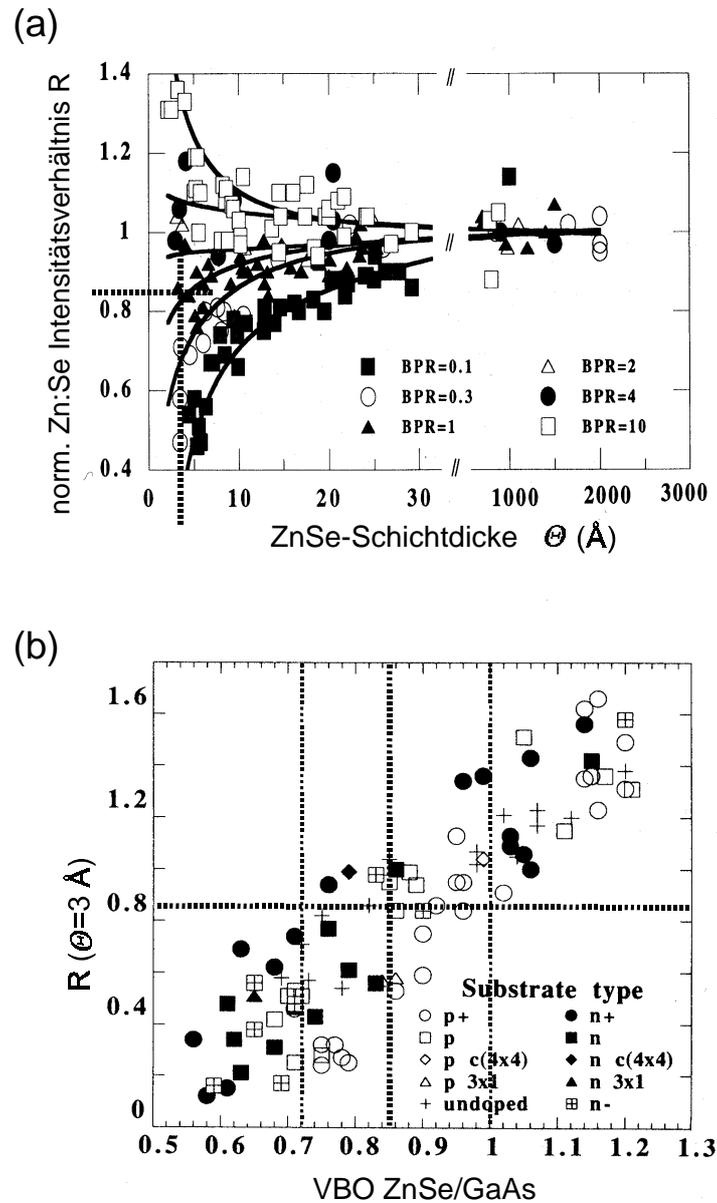


Abbildung 5.6: Grenzschichtzusammensetzung und Valenzbandoffset von ZnSe/GaAs(100) in Abhängigkeit vom Zn:Se-MBE-Flußverhältnis (aus [56]). Die unseren Experimenten entsprechenden Parameter sind durch gestrichelte Linien markiert. (a) Zn 3d : Se 3d XPS-Peakverhältnis R (normiert auf das Volumenverhältnis) als Funktion der ZnSe-Schichtdicke Θ für verschiedene Zn:Se MBE-Flußverhältnisse (beam pressure ratio, "BPR"). Für ein Flußverhältnis von 1, das dem von uns verwendeten von 1,3:1 ähnlich ist, ergibt sich ein $R(\Theta = 3 \text{ \AA}) \sim 0,85$. (b) Abhängigkeit des ZnSe/GaAs Valenzbandoffsets vom Zn:Se-Verhältnis $R(\Theta = 3 \text{ \AA})$ für verschiedene Substrat-Dotierungen und -Oberflächenrekonstruktionen. $R \sim 0,85$ ergibt einen VBO von $0,85 \pm 0,15 \text{ eV}$ und bestätigt unseren VBO wie auch unsere Streuung für ZnSe/GaAs ohne Te-Start.

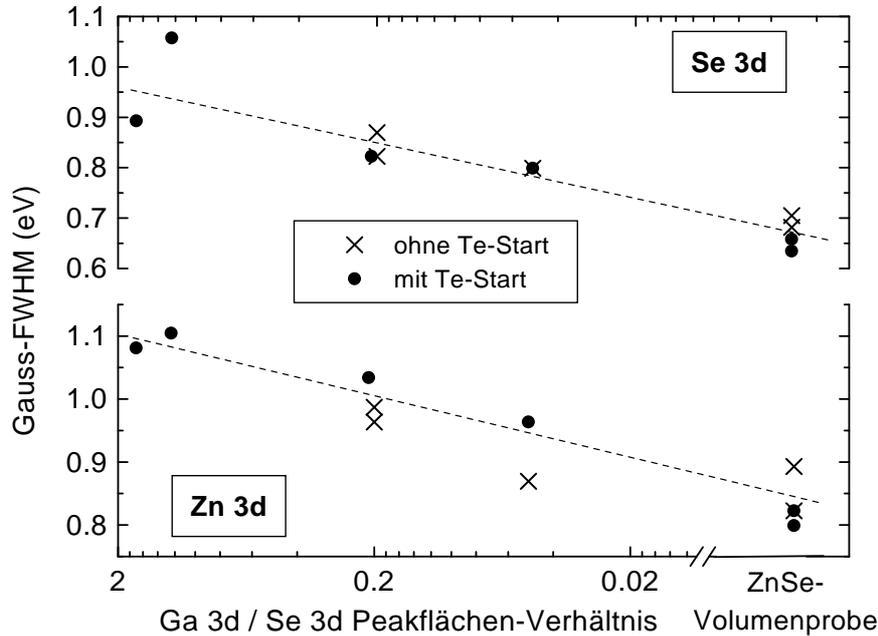


Abbildung 5.7: Halbwertsbreite (FWHM) des Gauß-Anteils von Zn 3d- und Se 3d-Voigtprofilen als Funktion des Ga 3d : Se 3d Peakflächen-Verhältnisses ($h\nu = 80$ eV). Der Lorentz-Anteil bleibt bei den Rumpfniveaufits konstant.

des Se 3d : Ga 3d Peakflächen-Verhältnisses $\frac{I_{Se}}{I_{Ga}}$ ($h\nu = 80$ eV) wieder. Letzteres ist ein Maß für die zu $\ln(\frac{I_{Se}}{I_{Ga}} + 1)$ proportionale Dicke der ZnSe-Deckschicht. Der Lorentzanteil der Peaks im Fit blieb jeweils konstant. Die gestrichelten Linien sind als optische Hilfe eingezeichnet. Offensichtlich gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen abnehmender Schichtdicke und zunehmender Peakbreite. Ein Unterschied zwischen den beiden Serien (mit & ohne Te-Start) ist nicht erkennbar. Eine ähnliche Verbreiterung mit Abnehmender Dicke der Deckschicht gibt es auch bei ZnTe/InAs(100) sowie bei den homovalenten Grenzsichten CdSe/ZnTe(100) und CdMnSe/ZnTe(100) (siehe Kapitel 7.3 auf Seite 90). Die Verbreiterung läßt sich bei diesen Systemen im Gegensatz zu hier jedoch im Fit nicht eindeutig der Gauß-Komponente zuordnen.

Die Ursache dieses Verbreiterungsprozesses ist bis jetzt nicht vollständig verstanden. Wir ordnen sie in Übereinstimmung mit [118] einer höheren Unordnung in der Kristallstruktur zu, wie sie als normaler Prozess beim Wachstum einer Heterostruktur in den ersten Monolagen auftritt. Auch dürften chemisch induzierte Rumpfniveauverschiebungen aufgrund von variierenden chemischen Umgebungen dazu beitragen. Diese resultieren bei ZnSe/GaAs durch Grenzsicht-Durchmischung, ausgelöst durch die Eindiffusion von Se in GaAs [119], und bei ZnSe/Te/GaAs durch die Bildung von $ZnSe_xTe_{1-x}$.

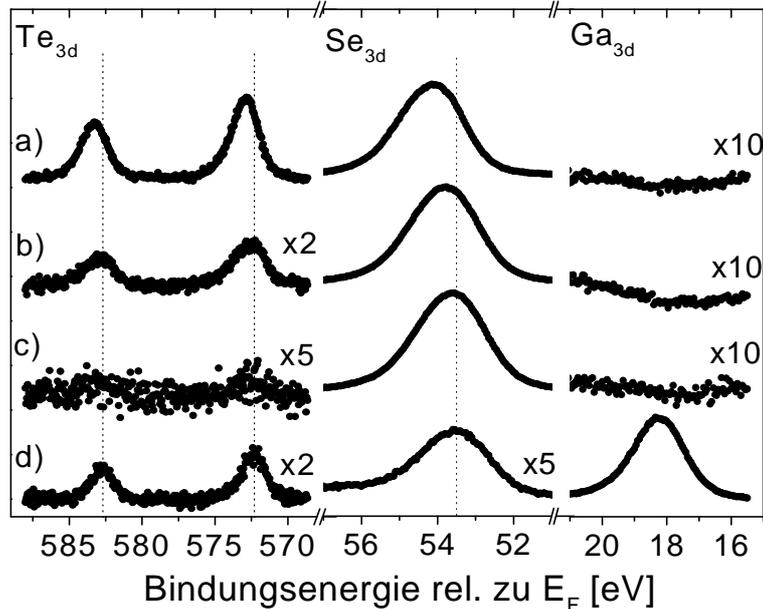


Abbildung 5.8: XPS/Sputterserie an einer 50 nm ZnTe/Te/GaAs-Probe: (a) ungesputtert, (b) nach 1 min., (c) 4 min. und (d) 44 min. Argon-Sputtern (1 keV, $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Die Spektren sind auf die Intensität des Untergrundes auf der Seite kleinerer Bindungsenergien normiert und gemäß den angegebenen Faktoren vergrößert.

5.4 Funktion des Tellurs

Um die Funktionsweise der Te-Vorbehandlung besser zu verstehen und zu klären, ob Tellur an der Grenzschicht eingebaut wird und welche Effekte es dabei bewirkt, wurde eine Sputter-XPS-Serie gemessen. Außerdem erfolgten theoretische Untersuchungen zum Einfluß des Tellurs auf den Bandoffset, die Gitterverspannung und die Energiebilanz.

5.4.1 Tellur an der Grenzschicht?

Basierend auf Messungen der XPS-Rumpfniveau-Intensitäten als Funktion der ZnSe-Schichtdicke kommt Spahn zu dem Schluß, daß Te aufschwimmt bzw. während des ZnSe-Wachstums abdampft, jedoch “nicht in größeren Mengen” an der Grenzfläche oder im ZnSe-Film eingebaut wird ([106], S. 68 f.). Um dies zu überprüfen und um zusätzliche Informationen über das Verhalten des Tellurs beim Überwachsen mit ZnSe zu erhalten, haben wir die in Abbildung 5.8 wiedergegebene Sputter-XPS-Serie gemessen. An einer Probe aus 50 nm ZnSe/Te/GaAs wurde eine Reihe von Argon-Sputterzyklen (kinetische Energie der Ar-Ionen 1 keV, Probenstrom rund $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) durchgeführt, um die Deckschicht schrittweise abzutragen. Vor bzw. nach

jeder Sputterbehandlung wurde ein XPS-Spektrum aufgenommen. Die ungesputterte Probe zeigt ein Se 3d *und* ein Te 3d-Signal, letzteres verschwindet nach einigen Minuten Sputtern. Offensichtlich schwimmt Tellur während des Wachstumsprozesses auf der Probe auf. Nach weiteren Sputterzyklen erscheint erneut ein Te 3d-Signal, gleichzeitig mit einer Emission vom Ga 3d-Niveau und einem deutlich reduzierten Se 3d-Peak. Daraus folgt, daß Tellur auch in oder zumindest in der Nähe der ZnSe/GaAs-Grenzfläche eingebaut wird.

Da das Sputtern selbst starke Durchmischungen erzeugt und der Sputterquerschnitt mit der Atomsorte variiert, ist eine detailliertere Aussage zum genauen Ort des Einbaus und der eingebauten Menge aus den hier durchgeführten Messungen ohne zusätzliche Kalibriererien nicht möglich.

Es sei angemerkt, daß Ohtake et al. unter anderen Bedingungen für den Te-Start und das ZnSe-Wachstum (niedrigerer Te-Fluß, höhere Wachstumsgeschwindigkeit unter Selen-reichem Flußverhältnis, höhere Substrattemperatur) mittels Rutherford Backscattering eine Menge von 1,2 ML Tellur an der ZnSe/GaAs(100)-Grenzschicht nachweisen konnten [100].

5.4.2 Theoretische Untersuchungen

Um den Einfluß des Tellurs auf die elektronischen Eigenschaften und den Aufbau der Grenzschicht zu verstehen, wurden von Stefan Gundel (Exp. Physik III) [67] selbstkonsistente Bandoffset-Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie durchgeführt. Auch wurden die Gitter- und die thermodynamischen Eigenschaften überprüft.

Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert, ist bei einer heterovalenten polaren Struktur wie ZnSe/GaAs(100) eine abrupte Grenzschicht nicht möglich, aufgrund der dann nicht neutralen elektrischen Ladungsverteilung. Bei einer durchmischten Grenzschicht entstehen Grenzflächen-Dipole, die je nach Aufbau derselben zu einer starken Veränderung des VBO führen können. Wie es die Wachstumsbedingungen und die Diskussion der Ergebnisse von Franciosi et al. in Kapitel 5.3.3 nahelegen, führt der Te-Start zu einem sehr Gruppe VI-reichen Grenzflächenaufbau. Aus diesem Grund sind wir bei unseren Bandoffset-Berechnungen zur Rolle des Tellurs beim Te-Start von einem einfachen Aufbau einer Gruppe VI-reichen Grenzschicht ausgegangen, die in Abbildung 5.9 skizziert ist. Die Dichtefunktional-Berechnungen erfolgten in der Lokaldichte-Näherung (LDA) mit einer Basis ebener Wellen, periodischen Randbedingungen und *ab initio* Pseudopotentialen (siehe Kap. 2.3.2).

Die Berechnungen des energetischen Abstandes ΔE zwischen VBM und elektrostatischem Referenzpotential ergaben für ZnSe einen Wert von 3,704 eV und für GaAs 1,908 eV. Die Berechnung der Grenzfläche erfolgte in einem 6+6 Supergitter, d. h. mit jeweils 6 Lagen ZnSe und GaAs. Mit dem in Abb. 5.9 dargestellten Aufbau ergab sie für das Te-freie System — “*” = Se — eine elektrostatische Stufe des Referenzpotentials von 1,184 eV. Der resultierende VBO beträgt demnach 0,612 eV. Die sehr

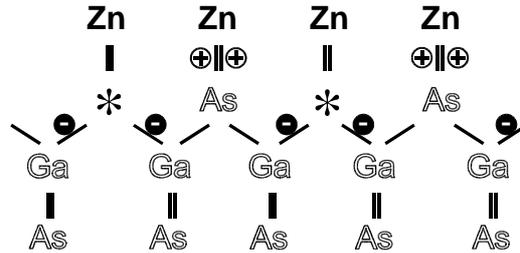


Abbildung 5.9: *Heterovalente polare Grenzschichten bilden eine durchmischte Grenzfläche aus, um die Ausbildung lediglich einer der beiden möglichen Bindungen (III-VI oder II-V) und somit ein Ladungsungleichgewicht zu verhindern. Hier abgebildet ist eine Struktur, die einer Gruppe VI-reichen ZnSe/GaAs(100) Grenzschicht wie z. B. für Te-Start-Proben entspricht. Die selbstkonsistente Berechnung der Grenzschicht mittels Dichtefunktional-Theorie ergibt einen Valenzbandoffset von 0,612 eV für “*” = Se und 0,658 eV für “*” = Te.*

gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem von Nicolini et al. für den gleichen Aufbau berechneten (0,62 eV) [56] weist auf die Zuverlässigkeit unserer Rechnungen hin.

Ersetzen wir nun die “*” durch Te, so resultiert eine etwas niedrigere Potentialstufe von 1,139 eV, die zu einem geringfügig *höheren* VBO von 0,657 eV führt. Die Differenz zu dem für den Te-Start gemessenen VBO von 0,48 eV ist für eine Bandoffset-Berechnung nicht groß, der angenommene Aufbau einer Gruppe VI-reichen Grenzschicht stellt somit ein gutes Modell dar. Vor allem zeigt dies aber, daß eine reine Ersetzung von Selen durch Tellur an der Grenzschicht *nicht* zu der beobachteten Verringerung des VBO führt.

Bezüglich der Kristallstruktur können wir feststellen, daß die Gitterkonstante von GaAs geringfügig kleiner (um 0,02 Å) als die von ZnSe ($a_0 = 5,67$ Å) ist [92], was eine Gitterfehlpassung von nur 0,35 % ergibt. ZnTe dagegen besitzt mit 6,10 Å eine deutlich größere Gitterkonstante. Nehmen wir eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Zn:Se-Verhältnis an, so folgt, daß die Ersetzung von nur 5 % Selen durch Tellur zu einer doppelt so großen Gitterfehlpassung führt. Das bedeutet, daß der Einbau von Tellur in die ersten ZnSe-Schichten das Gitter zusätzlich stark verspannt und folglich nachteilig ist. Es sei angemerkt, daß eine metallische Zwischenschicht aus reinem Tellur neben der ungünstigen Anpassung der Zahl der Valenzelektronen auch zu einer deutlich höheren Verspannung führt [120, 121] und damit auszuschließen sein dürfte.

Betrachten wir die Bildungswärme von ZnSe und ZnTe: Die chemische Reaktion $\text{Zn(l)} + \text{Se(l)} \rightarrow \text{ZnSe(s)}$ hat bei einer Temperatur von 600 K (die damit nahe an unserer Wachstumstemperatur von rund 550 K liegt) eine Gibbs'sche freie Enthalpie von $\Delta G_f^0 = -152$ kJ/mol. Für $\text{Zn} + \text{Te} \rightarrow \text{ZnTe}$ beträgt ΔG_f^0 unter den gleichen

Bedingungen -115 kJ/mol. Die Schmelzpunkte von ZnSe und ZnTe liegen bei 1800 K bzw. 1570 K [122]. Das bedeutet, daß ZnSe energetisch stabiler ist als ZnTe und die Reaktion $\text{ZnTe} + \text{Se} \rightarrow \text{ZnSe} + \text{Te}$ exotherm abläuft. Die hier angesetzten Bedingungen sind sehr unterschiedlich zu denen des MBE-Wachstums, bei dem beispielsweise eine deutlich höhere Temperatur der Verdampferöfen und damit der verdampften Elemente als 600 K eingesetzt wird. Dennoch können wir schließen, daß auch beim MBE-Wachstum ZnSe die energetisch bevorzugte Verbindung ist.

Folglich ist der Einbau von Te in die ZnSe/GaAs-Grenzschicht vom energetischen und vom kristallographischen Standpunkt ungünstig, da er sowohl die Verspannung als auch die innere Energie erhöht. Das bedeutet, daß dieser Einbau nur stattfindet, weil das MBE-Wachstum ein starker Nichtgleichgewichts-Prozeß ist, der zu einer teilweisen Reaktion des vorher auf dem GaAs deponierten Te mit Zn und Se zu $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ im Grenzgebiet führt, während das restliche Tellur auf der ZnSe-Oberfläche aufschwimmt. Hierbei könnte unser leicht Zn-reiches Flußverhältnis den Einbau von Te in die folgenden Schichten erleichtern und so möglicherweise zu einem langsamen ‐Aufbrauchen‐ des aufschwimmenden Anteils führen.

5.5 Interpretation und Zusammenfassung

Das Aufschwimmen von Tellur auf der ZnSe-Schicht und das dadurch mögliche benetzende (‐surfactant‐) Verhalten könnte die beobachtete verbesserte Kristallqualität und eventuell auch den erniedrigten Valenzbandoffset erklären. Jedoch ist offensichtlich der Einfluß des Tellurs deutlich komplexer, da es auch in oder nahe der ZnSe/GaAs-Grenzschicht eingebaut wird. Die Dichtefunktional-Berechnungen zeigen, daß der reine Austausch von Selen-Atomen in der Grenzschicht durch Tellur nicht zu dem beobachteten kleineren VBO führt, sondern ihn fast konstant läßt. Auch führt laut Literatur ein sehr Se-reicher Wachstumsstart zu einer ähnlichen Erniedrigung des VBO wie der Te-Start. Das bedeutet, daß sich Te und Se bezüglich der elektronischen Eigenschaften und Banddiskontinuitäten sehr ähnlich verhalten.

Ein Se-reicher Wachstumsstart führt dagegen zu qualitativ schlechten Grenzschichten, ausgelöst durch die Diffusion von Se in das GaAs-Substrat (z. B. [123]), während der Tellur-Start die Qualität der epitaktischen Schicht verbessert. Dies bestätigen auch die Ergebnisse von Chambers und Sundaram [119], die die Passivierung der GaAs(100)-Oberfläche durch Gruppe VI-Atome mittels XPS und Röntgen-Diffraktometrie untersuchten. Sie stellten fest, daß Se auf GaAs zu mehreren Monolagen von $\text{GaAs}_{1-x}\text{Se}_x$ führt, während dies bei Te auf GaAs nicht der Fall ist. Dies liegt wahrscheinlich am rund 20% größeren Atomradius von Te im Vergleich zu Se ([121], Seite 23). Damit können wir schließen, daß der Te-Start beim Wachstum als Barriere gegenüber der Eindiffusion von Selen-Atomen in das GaAs-Substrat wirkt, und so zu der beobachteten Verbesserung der Kristallqualität führt. Da ZnTe des weiteren eine etwas höhere Stapelfehlerenergie als ZnSe besitzt (Abb. 6.1, Seite 70), dürfte der Einbau von Te in die ZnSe-Schicht und die daraus folgende Versteifung

die Entstehung und Ausbreitung von Defekten erschweren (vgl. [101]). Hierbei hängt die Wirksamkeit des Tellur-Starts jedoch stark von der Kinetik des Wachstumsprozesses ab, da der Einbau von Tellur an der Grenzschicht kristallographisch wie auch thermodynamisch ungünstig ist.

Wir können damit zusammenfassen, daß die Tellur-Vorbehandlung der heterovalenten polaren ZnSe/GaAs(100)-Grenzfläche den Valenzbandoffset von 0,85 eV auf 0,48 eV senkt und die experimentelle Streuung zwischen einzelnen Proben deutlich reduziert. Dieser Effekt beruht im wesentlichen darauf, daß der Te-Start zu einer sehr Gruppe VI-reichen Grenzschicht als Ursache für den niedrigen Valenzbandoffset und die kleinere Streuung führt, während die größeren Te-Atome die Eindiffusion von Se in das GaAs-Substrat verhindern. Dies und die höhere Steifheit von $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ führen zu der verbesserten Kristallqualität, die in früheren Publikationen [107, 108] berichtet wird. Hierbei treten die bei dünnen ZnSe-Deckschichten in der Photoemission festgestellten Linienverbreiterungen unabhängig vom Tellur-Start auf. Möglicherweise bilden sie einen normalen Bestandteil des Deckschicht-Wachstums, auch dürften Durchmischungen an der Grenzschicht dazu beitragen. Da der Einbau von Tellur an der Grenzschicht thermodynamisch und kristallographisch nachteilig ist, spielt es eine wichtige Rolle, daß das MBE-Wachstum ein starker Nichtgleichgewichts-Prozeß ist.

Kapitel 6

BeTe/Si — Arsen-Substratpassivierung

6.1 Das System

In der Halbleiterindustrie ist Silizium ein sehr preiswertes, gut beherrschtes und auch das wohl verbreitetste [124] Substrat. Das Wachstum von verschiedenen Verbindungshalbleitern auf diesem Substrat zur Integration von Silizium-basierten elektronischen Schaltkreisen mit optoelektronischen Strukturen wurde bereits intensiv untersucht [125]. Die Heteroepitaxie auf Silizium und damit die Kombination anderer Halbleitermaterialien mit dieser gut etablierten Technologie ist aber auch für andere Anwendungen wie beispielsweise elektronische Transportstrukturen und für bisher weniger stark untersuchte Verbindungen wie die Beryllium-Chalkogenide interessant.

Das System BeTe/Si ist zum einen als Modellsystem für “spintronische Schaltkreise” von Interesse: Die manganhaltige semimagnetische Verbindung $\text{Be}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ist ein vielversprechender Kandidat für elektronenspin-basierte Strukturen [20]. Das diamagnetische Substratmaterial Silizium erlaubt zwar keine aktive Manipulation von Elektronenspins, besitzt jedoch eine außergewöhnlich lange Spinrelaxationszeit von bis zu $\tau \approx 30 \mu\text{s}$, was einer mittleren freien Weglänge spinpolarisierter Elektronen von rund drei Metern entspricht [15]. Dies erlaubt hervorragend den Transport der in der BeMnTe-Deckschicht spinmanipulierten Ladungsträger, setzt jedoch ein sowohl strukturell als auch elektronisch gute Grenzschicht zwischen beiden Halbleitern voraus, um die Spinpolarisation nicht beim Übergang zwischen Deckschicht und Substrat zu verlieren.

Ein weiterer Vorteil von BeTe ist seine niedrige Ionizität und damit sehr hohe Stapelfehler-Energie [8]: Wie in Abbildung 6.1 gezeigt, ist die Stapelfehler-Energie von BeTe mit 64 meV/Atom beispielsweise über das Fünffache größer als die von ZnSe, was bei der Heteroepitaxie zu niedrigeren Stapelfehler-Dichten und damit einer höheren Kristallqualität führt. Aufgrund der hohen (indirekten) Bandlücke von 2,8 eV ist BeTe auch ein Kandidat für resonante Tunnelioden mit Doppelbar-

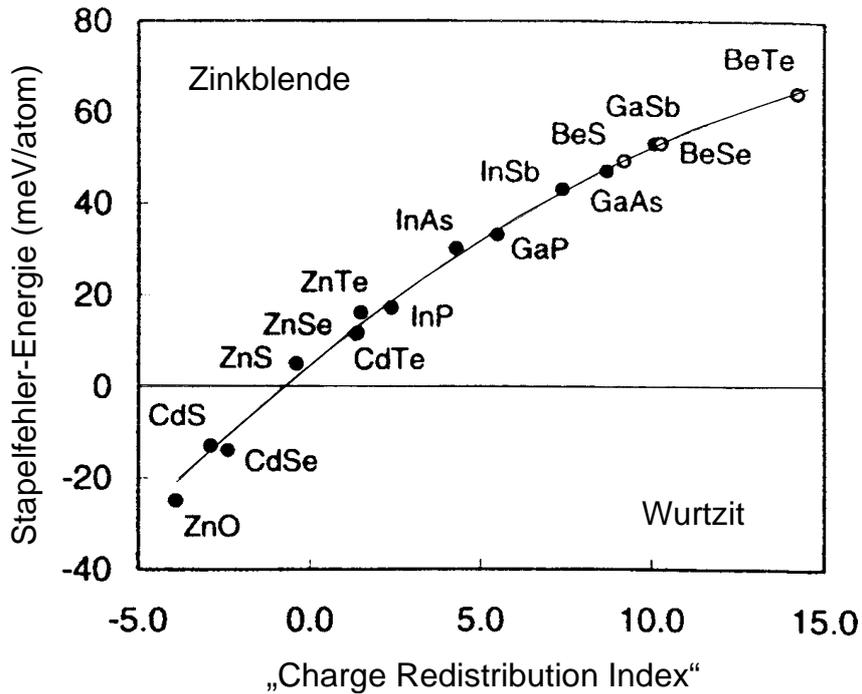


Abbildung 6.1: Stapelfehler-Energie verschiedener II-VI- und III-V-Verbindungen als Funktion des "Charge Redistribution Index", der den Ladungstransfer durch Verspannung der Bindungslänge mißt (gefüllte/offene Kreise entsprechen experimentellen bzw. theoretischen Werten). "Negative" Werte der Stapelfehler-Energie wie beispielsweise bei dem ebenfalls in dieser Arbeit untersuchten CdSe korrespondieren mit einem Aufbau des Halbleiter-Gitters in Wurtzit- statt Zinkblende-Struktur. BeTe zeichnet sich unter den untersuchten Halbleitern durch die höchste Stapelfehler-Energie und damit die größte "Steifheit" aus. (aus [8])

rieren [8]. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit in der Heteroepitaxie sind BeTe-Versteifungsschichten, bei denen sich die niedrigere Stapelfehler-Dichte günstig auf die darauffolgende II-VI-Schicht auswirken soll [8, 21]. Dies gilt auch für die Herstellung blau-grüner Laserdioden auf ZnSe-Basis, bei denen die zu schnelle Degradation unter anderem mit der wärmebedingten Zunahme von Defekten in der relativ "weichen" ZnSe-Schicht zusammenhängt (vgl. Kapitel 5). Der Einbau einer BeTe-Zwischenschicht ist eine Möglichkeit, die Defektdichte zu reduzieren [9].

Bezüglich der Kristallorientierung ist insbesondere wegen seiner sehr schlechten Spaltbarkeit Si(111) im industriellen Bereich deutlich weniger verbreitet als Si(100). Bei der Heteroepitaxie auf (100)-Oberflächen stellt jedoch die Ausbildung von Zwillings- und Doppeldomänen ein großes Problem dar. Der Vorteil der (111)-Orientierung ist hierbei, daß sich aufgrund der Symmetrie dieser Oberfläche von Haus aus keine Doppeldomänen bilden können. Ergänzend sei angemerkt, daß Si(111)

auch als Substratmaterial für blaue Leuchtdioden auf GaN-Basis verwendet werden kann und damit ein wesentlich günstigeres Substrat als das häufig verwendete SiC und das elektrisch nichtleitende Saphir darstellt [74]. Ebenso stellt es eine Basis für CdTe(111)-Schichten dar, einem für Infrarot-Detektoren bedeutsamen Material. Dieses wächst auf As-passiviertem Si in der technologisch relevanten (111)-B-Orientierung auf [21, 126].

Unsere Untersuchungen fokussieren damit auf die elektronischen Grenzflächeneigenschaften von BeTe/Si(111). Speziell interessiert auch die Beeinflussung der Bandoffsets durch die Substrat-Präparation mittels Arsen-Passivierung im Vergleich zu unpassivierten Substraten. Die Veröffentlichung der Ergebnisse ist in Vorbereitung [127].

An dieser Stelle soll auch die hohe Giftigkeit von Beryllium und Be-Verbindungen erwähnt werden, die bei allen Anwendungen berücksichtigt werden muß [128].

6.2 Probenherstellung: Silizium-Präparation

Der weiten Verbreitung in der Halbleiterindustrie entsprechend wurden viele Methoden zur Substratherstellung und -präparation mit dem Ziel entwickelt, mit geringem Aufwand ein möglichst reines Substrat von hoher kristalliner Qualität und mit glatter Oberfläche zu erhalten. Uns interessieren vor allem die beiden Präparationsmethoden Wasserstoff- und Arsenpassivierung (Abb. 6.2), mit denen die Substrate der hier untersuchten Proben prozessiert wurden. Für Details und zusätzliche Hintergrundinformation sei auf die Dissertation von Lars Hansen verwiesen [74], der sich ausführlich mit der Siliziumpräparation sowie der Heteroepitaxie auf Si-Substraten beschäftigt und auch die hier untersuchten Proben gewachsen hat.

Kommerzielle Silizium-Wafer [129] besitzen an ihrer Oberfläche eine natürliche, amorphe, ca. 2-4 nm dicke Oxidschicht. Bei der industriellen Weiterverarbeitung werden die hochreinen Wafer für einige 10 Sekunden in Flußsäure (HF) geätzt, die diese Oxidschicht entfernt und die Oberfläche mit Wasserstoff passiviert. Auf weitere chemische Prozessierung wird verzichtet, da sie jeweils auch die Gefahr einer Kontamination durch "unsaubere" Reagentien und Reaktionsbehälter birgt [74].

Wir haben zur Optimierung der Oberflächenqualität ein erweitertes Verfahren eingesetzt, die sog. RCA-Ätze [130], eine modifizierte Version der Shiraki-Ätze [131, 132]. Sie wird in [74] in Anhang A detailliert beschrieben. Die Reinigung besteht aus drei Schritten:

1. NH_4OH (verdünnt): Die Ammoniaklösung entfernt organische und metallische Verunreinigungen,
2. HF (verdünnt): Flußsäure entfernt die Oxidschicht, und
3. H_2O_2 und HCl: beseitigen Alkaliionen und Metallkationen und erzeugen eine definierte dünne Oxidschicht.

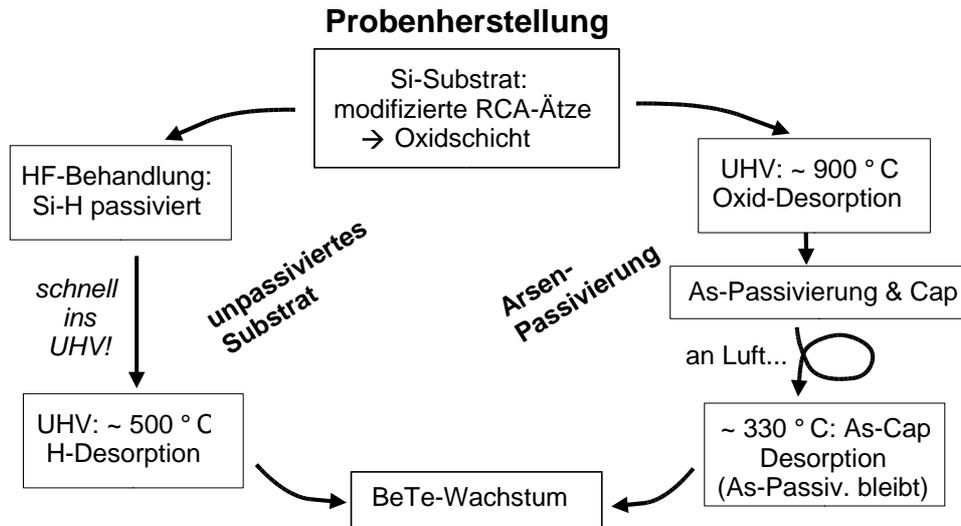


Abbildung 6.2: Schematischer Ablauf der bei unseren Si-Proben verwendeten abgeheizten H-Passivierung zur Herstellung unpassivierter Si-Substrate sowie der As-Passivierung.

Anschließend gibt es mehrere Möglichkeiten: Werden die Proben ohne weitere Behandlung eingeschleust, so kann das Oxid bei einer Temperatur von 850 bis 950 °C abgeheizt werden. Dafür ist eine eigene Kammer mit speziellem Probenhalter nötig, um diese Temperaturen erreichen zu können und dabei störende Hintergrunddrücke von beispielsweise Arsen oder Selen in III-V- und II-VI-Kammern zu vermeiden. Diese würden sonst mit der frisch präparierten, sehr reaktiven Siliziumoberfläche reagieren. Die Proben können nach dem Abkühlen direkt in die entsprechenden Wachstumskammern transportiert werden, um die nachfolgenden Schichten aufzuwachsen.

Anschließend passivierten wir die Proben mit Arsen: Bei der Si(111)-Oberfläche führen von jedem Atom der obersten Lage drei Bindungen mit jeweils einem Elektron zur nächsttieferen Silizium-Lage, eine Bindung ragt als “dangling bond” ins Vakuum¹ und führt damit zu einer sehr reaktiven Oberfläche (vgl. Abbildung 6.3 (a)). Ersetzt man nun Silizium durch Arsen, so “ragen” zwei Elektronen ins Vakuum und bilden damit ein gesättigtes Orbital (Abb. 6.3 (b)). Die Folge ist eine sehr reaktionsträge — “passivierte” — Oberfläche in (1x1)-Struktur. Unsere Proben wurden dazu auf 700 °C geheizt und unter Arsen-Fluß auf 300 °C abgekühlt [133]. Anschließend wurde ein As-Cap, eine amorphe Schutzschicht, bei einer Temperatur zwischen –10 und –20 °C aufgebracht. Die Proben waren damit auch an Luft über Monate stabil und konnten so auf die bei den Messungen benutzten Inlays geklemmt werden. Wieder im UHV eingeschleust, wird die As-Schutzschicht vor dem Aufwachsen der BeTe-Schicht bei

¹Die folglich auftretende Rekonstruktion von Oberflächenatomen ist für unsere Überlegungen unwichtig.

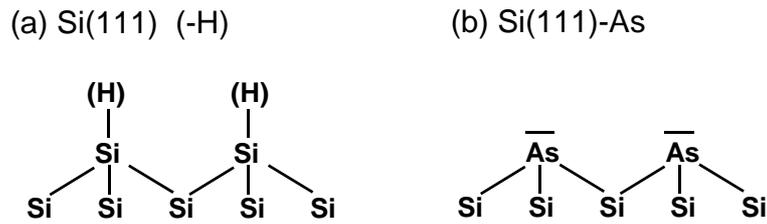


Abbildung 6.3: (a) Unrekonstruierte Si(111)-Oberfläche; die angedeutete Wasserstoff-Passivierung der “dangling bonds” wird vor dem Überwachsen abgeheizt, (b) Arsen-passivierte Si(111)-Oberfläche.

ca. 330 °C abgeheizt. Die Passivierung der Oberfläche mit As bleibt dabei jedoch erhalten (vgl. die Diskussion auf Seite 79).

Zur Herstellung von Proben auf unpassiviertem Si wurde ein Verfahren eingesetzt, das auf der Passivierung der Silizium-Oberfläche mit Wasserstoff basiert. Dies war nötig, da die von uns verwendeten Probenhalter nicht mit der Silizium-Kammer kompatibel waren. Dabei werden die “dangling bonds” der Silizium-Oberflächenatome mit Wasserstoff abgesättigt und so chemisch stabilisiert (vgl. Abb. 6.3 (a)). Dies erreicht man durch kurzes Eintauchen der Proben in eine Flußsäurelösung (HF) im Anschluß an die RCA-Ätze. Nach dem Einschleusen ins UHV läßt sich der Wasserstoff bei rund 500 °C abheizen, so daß man eine unpassivierte Si-Oberfläche erhält [134]. Die so präparierte Si-Oberfläche wird im folgenden mit “Si-(H)” bezeichnet. Direkt anschließend wird die BeTe-Schicht aufgewachsen.

Die Literatur berichtet, daß H-passiviertes Si(111) im Gegensatz zu Si(100)-H sehr inert ist [135, 136]: Erst nach einer Lagerung der Proben an trockener Luft für mehrere Stunden zeigte sich eine signifikante Abschwächung des Si-H-Signals sowie eine Zunahme von C-H-Signalen mit fouriertransformierter Infrarotspektroskopie (durch Kontamination aus der nicht ölfreien Pumpanlage). Diese verschwanden nach Spülen in Hexan größtenteils wieder, was die hohe Stabilität der Passivierung gegenüber Kohlenwasserstoffen zeigt.

Bei uns zeichneten sich dagegen drei von fünf präparierten Proben von einigen ML BeTe/Si(111)-(H) durch eine sehr stark oxidierte Oberfläche aus. Als mögliche Ursache für die Oxidation der Proben kommt hier der Einschleusvorgang nach der chemischen Prozessierung in Betracht. Im Unterschied zur zitierten Untersuchung waren unsere Proben “normaler” Raumluft ausgesetzt, damit könnte ein wesentlicher Faktor bei der Instabilität der H-Passivierung und der Proben-Oxidierung neben Prozessierungsfehlern die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit sein, die damit diese Passivierung zu einem schwierigen Prozeß macht.

Es soll an dieser Stelle ergänzt werden, daß aufgrund der technologischen Bedeutung von Silizium noch eine Vielzahl weiterer Präparationen entwickelt wurden. So bildet beispielsweise Si(111) eine sehr gut definierte Oxidschicht, wenn man die

Probe nach der RCA-Reinigung für eine Stunde in deionisiertes Wasser legt [137]. Als Alternative zur thermischen Desorption läßt sich die Oxidschicht auch durch eine Redoxreaktion mit einem Galliummolekularstrahl im UHV entfernen [138].

Nach der Präparation des Substrates durch Abheizen der As-Schutzschicht (bei verbleibender As-Passivierung) bzw. Abzeizen der H-Passivierung folgte das Überwachsen mit BeTe aus Be- und Te-Zellen mit einem extrem tellurreichen Flußverhältnis (Te-Fluß ca. $1 - 2 \cdot 10^{-6}$ mbar, Be-Fluß ca. $1 - 2 \cdot 10^{-8}$ mbar). Die Substrattemperatur betrug dabei 330°C ; der Tellur-Ofen wurde beim Wachstum 1 s vor dem Be-Ofen geöffnet, um das Wachstum mit Te-Überschuß zu beginnen.

Eine der BeTe-Proben stellten wir davon abweichend auf einem GaAs(100)-Substrat und somit in (100)-Orientierung her; zur Präparation des GaAs-Substrates sei auf Kapitel 5.2 verwiesen. Diese gab bei den Experimenten zum Valenzbandmaximum Aufschluß über eine etwaige Abhängigkeit des VBM von der Oberflächenorientierung (Kap. 4.3).

6.3 Messungen und Ergebnisse

Zur Untersuchung des Einflusses der Substrat-Passivierung mit Arsen auf die elektronische Struktur der BeTe/Si-Grenzfläche wurden die jeweiligen Valenzbandoffsets bestimmt. Eine Relativ-Bestimmung, d. h. der Änderung der Offsets in Abhängigkeit von der Substrat-Präparation, ist im Gegensatz zu ZnSe/GaAs hier jedoch schwierig: Die unterschiedliche Meßauflösung der beteiligten Anlagen und damit unterschiedliche Breite der gemessenen Peaks erschwert einen direkten graphischen Vergleich der einzelnen Rumpfniveau-Positionen.

Eine Auswahl der zur Auswertung der VBOs verwendeten Proben und Rumpfniveaus ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Die Bestimmung der Valenzbandmaxima wurde bereits in Kapitel 4 (speziell BeTe: Kap. 4.3) diskutiert. Bei den Rumpfniveau-Fits mit Voigt-Kurven mußte in den meisten Fällen eine schwache zweite Komponente berücksichtigt werden, die von Oberflächen- bzw. Grenzflächen-Rumpfniveauverschiebungen (SCLS, ICLS) herrührt. Bei der Arsen-passivierten Si(111)-Oberfläche bestätigt die Literatur die Lage dieser zweiten Komponente, die ihren Ursprung in der chemischen Bindung der Oberflächen-Siliziumatome an das Arsen hat [139]. Für BeTe ist keine entsprechende Veröffentlichung bekannt; die Lage der Oberflächenkomponente ist bei allen untersuchten Proben konsistent (siehe auch die in Abb. 4.8 auf Seite 49 dargestellten Fits) und dürfte ihren Ursprung in der Oberflächen-Rekonstruktion haben. Bei 2 ML BeTe/Si(111)-(H) mußten wir zusätzlich eine dritte Komponente anfitzen, die zur anderen Seite verschoben ist. Möglicherweise mißt man durch die sehr dünne Deckschicht hindurch die Grenzflächenkomponente (ICLS), die bei der Bindung von Tellur an Silizium entsteht. Unter den einzelnen Graphen ist jeweils die (vergrößerte) Differenz zwischen Meß- und Fitkurve, das Residuum, dargestellt, dessen relativ gleichmäßiges Rauschen um die Nulllinie die Qualität der Fits demonstriert.

Für das Substrat basiert die Auswertung auf dem Si 2p-Niveau. Die zugehörige

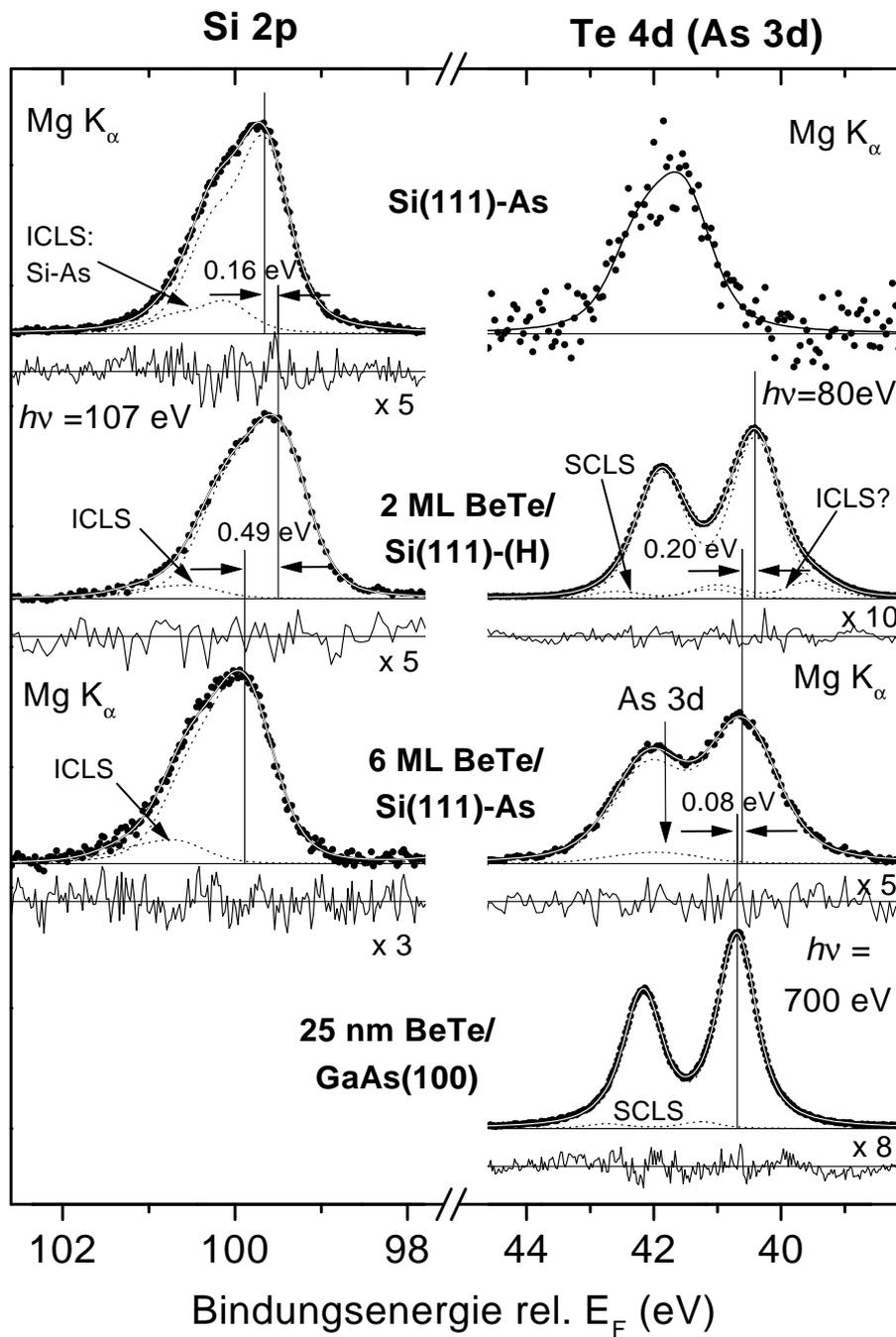


Abbildung 6.4: Die hier dargestellte Auswahl aus den Rumpfniveau-Fits enthält einen typischen Rumpfniveau-Datensatz für die Bestimmung von Valenzbandoffsets: reine Substratprobe, “dünn” BeTe/Si (mit abgeheizter H-Passivierung, 2 ML BeTe bzw. As-Passivierung, 6 ML BeTe) sowie “dick” (25 nm) BeTe/GaAs(100). Unter den experimentellen Daten und Fits ist jeweils das Residuum, die (vergrößerte) Differenz zwischen beiden, dargestellt.

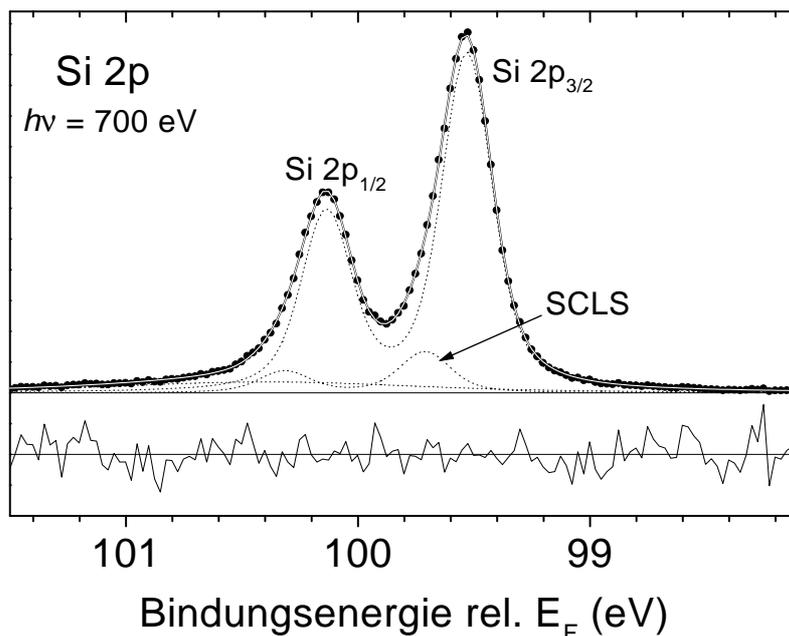


Abbildung 6.5: Si 2p-Niveaus einer mit Sauerstoff und Kohlenstoff kontaminierten Si(100)-Probe, gemessen bei $h\nu = 700$ eV an der Scientia-Anlage (BESSY II). Trotz der Kontaminationen lassen sich die beiden Si 2p-Komponenten sehr gut trennen und fitten: Die Emission von oxidierten Si-Atomen liegt bei einer um einige eV höheren Bindungsenergie und damit außerhalb des dargestellten Ausschnitts [140], der SCLS rührt von der rekonstruierten Oberfläche her (vgl. [141]).

Spin-Bahn-Aufspaltung wurde an einer Si(100)-(H) Probe bestimmt, die entsprechende Messung ist in Abb. 6.5 wiedergegeben. Die Messung erfolgte dabei mit der hochauflösenden “Scientia-Apparatur” (BESSY II), die im Gegensatz zu den zwei anderen von uns benutzten Anlagen die beiden 2p-Niveaus gut trennen kann. Alle anderen Fits führten wir mit dieser Spin-Bahn-Aufspaltung von $0,605 \pm 0,01$ eV aus. Die Auswertung der BeTe-Schicht basiert für die Proben auf unpassiviertem Substrat (Si-(H)) auf dem Te 4d-Niveau, da bei den Messungen an der TGM-1-Beamline das Te 3d-Niveau aufgrund der geringen Anregungsenergie nicht untersucht werden konnte.

Bei den Proben auf Arsen-passiviertem Substrat, bei denen die Te 4d- und As 3d-Niveaus überlappen, stand dagegen eine Röntgenquelle (Mg K_α) zur Verfügung und erlaubte damit eine Messung von Te 3d. Wie in Abb. 6.4 bei 6 ML BeTe/Si(111)-As dargestellt, läßt sich jedoch auch in diesem Fall das Te 4d-Niveau gut auswerten: Der Abstand der beiden Peaks entspricht der Spin-Bahn-Aufspaltung von Te 4d (1,48 eV), nicht der deutlich kleineren von As 3d (0,70 eV), der Fit mit fixierten Aufspaltungen und Flächenverhältnissen der Spin-Bahn-Komponenten lieferte ein sehr gutes Ergeb-

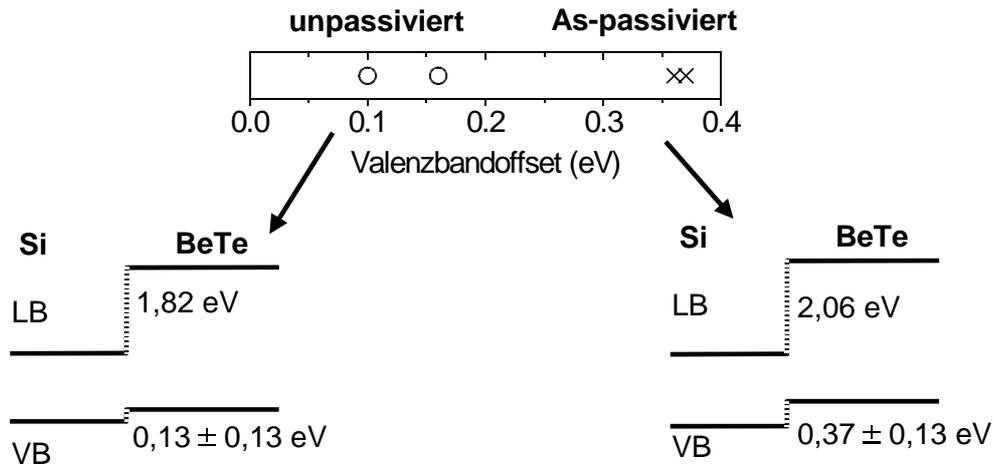


Abbildung 6.6: Valenzbandoffset von $\text{BeTe}/\text{Si}(111)$ für unpassivierte und Arsenpassivierte Silizium-Substrate: Oben die einzelnen Ergebnisse für alle gemessenen Proben, unten die beiden resultierenden Bandschemata, berechnet mit Hilfe von Literatur-Werten für die indirekten Bandlücken von 1,11 eV (Si) und 2,8 eV (BeTe) [142].

nis. Dies liegt an der bei Röntgenanregung sehr hohen mittleren freien Weglänge der Si 2p-Photoelektronen vom Substrat, die eine relativ dicke BeTe-Deckschicht und damit einen deutlich höheren Tellur-Anteil ermöglichte. Auch ist bei dieser Photonenenergie der Wirkungsquerschnitt von Te 4d rund doppelt so hoch wie der von As 3d [33].

Die Auswertung ergibt für die Proben auf unpassiviertem Substrat (Si-(H)) einen Valenzbandoffset von 0,13 eV ($\pm 0,13$ eV), die Arsen-Passivierung erhöht den Offset auf 0,37 eV. Abbildung 6.6 gibt die einzelnen Ergebnisse für alle gemessenen Proben sowie die daraus und mit Hilfe von Literatur-Bandlücken abgeleiteten Bandschemata wieder. Insbesondere der kleine Offset bei Verwendung der Wasserstoff-Passivierung verspricht relativ geringe Verluste bei der Löcherleitung über die Grenzschicht. Dies paßt hervorragend zur guten p-Dotierbarkeit von BeTe mit Stickstoff [20]. Demgegenüber ist Elektronenleitung zwischen den beiden Schichten sehr nachteilig: Die indirekten Bandlücken betragen 1,11 eV (Si) bzw. 2,8 eV (BeTe; bei BeTe liegt das Leitungsbandminimum am X-Punkt, bei Si zwischen dem Γ - und dem X-Punkt) [142], damit errechnen sich Leitungsbandoffsets von rund 2 eV.

Die Valenzbandoffsets der einzelnen Proben bei beiden Serien (Abb. 6.6 oben) streuen sehr wenig: Die Differenz der Offsets beträgt bei den beiden unpassivierten Proben 0,06 eV und bei den beiden As-passivierten Proben 0,01 eV. Dies überrascht, da heterovalente polare Systeme wie BeTe/Si(111) grundsätzlich eine durchmischte Grenzschicht und somit Grenzschicht-Dipole ausbilden (Kapitel 2.3.1). Eine leichte Variation der Wachstumsbedingungen zwischen einzelnen Proben führt daher bei solchen Systemen zu stark variierenden Bandoffsets — im Fall von ZnSe/GaAs(100)

BeTe/Si(111)

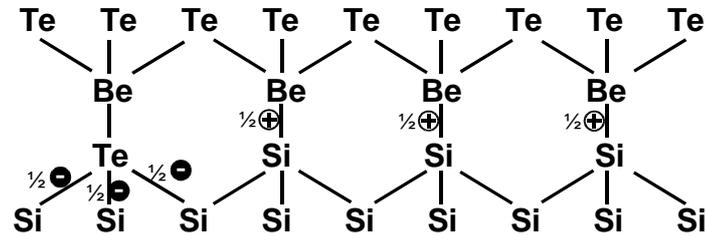


Abbildung 6.7: Möglicher Aufbau einer Tellur-reich gewachsenen BeTe/Si(111)-Grenzschicht (Erläuterungen im Text).

$\pm 0,12$ eV (Kapitel 5.3.3), bei ZnTe/InAs(100) $\pm 0,10$ eV (7.3). Die — statistisch allerdings nicht relevante — geringe Differenz der Offsets bei beiden Serien könnte damit vor allem auf den hier verwendeten extrem Tellur-reichen Flußverhältnis Te:Be von 100:1 sowie den Tellur-Wachstumsstart zurückzuführen sein. Ähnlich wie beim Te-Start von ZnSe/GaAs weist dies darauf hin, daß wir die Grenze im Bereich der möglichen Grenzschicht-Zusammensetzungen erreicht haben und diese deswegen sehr gut definiert ist.

Der genaue Aufbau der Grenzschicht ist jedoch unbekannt, bis jetzt gibt es dazu keine entsprechenden Experimente oder Modellrechnungen. Allerdings lassen sich zumindest für BeTe auf unpassiviertem Si(111) (Si(111)-(H)) mit Hilfe der “electron-counting rule” (vgl. Kap. 2.3.1) mögliche Grenzschicht-Modelle konstruieren. Be-Si- und Te-Si-Bindungen führen entsprechend dieser Regel zu einer halben positiven bzw. negativen Elementarladung, folglich müssen beide Bindungen in gleicher Anzahl auftreten. Eine unrekonstruierte Si(111)-Oberfläche als Ausgangspunkt zeigt schematisch Abb. 6.3 (a) auf Seite 73. Die Probenherstellung erfolgte unter sehr Te-reichem Flußverhältnis, so daß das Te teilweise die obersten Silizium-Atome ersetzen wird (Abb. 6.7 links). Die daraus resultierenden negativen Ladungen von rechnerisch $-1,5 e_0$ müssen durch Be-Si-Bindungen ausgeglichen werden. Das Ersetzen von einem Si-Oberflächen-Atom durch Be ist nicht möglich, da dies im Deckschicht-Kristall zu Be-Be- oder Te-Te-Bindungen führen würde, auch würde dies dem Te-reichen Fluß widersprechen. Daraus folgt eine Anordnung wie in der rechten Hälfte von Abb. 6.7 wiedergegeben. Um Ladungsneutralität zu erhalten, muß hierbei die Be-Si-Bindung dreimal so oft wie der Einbau von Tellur auftreten.

Analog zur Vorgehensweise in Kapitel 2.3.1 läßt sich nun der Einfluß der Grenzschicht-Dipole auf den Bandoffset abschätzen: Zwei (111)-Netzebenen haben eine Entfernung von $a_0/\sqrt{3}$ (mit der Gitterkonstante $a_0 = 5,43$ Å für Si und $5,62$ Å für BeTe [142], ergibt gemittelt $5,53$ Å). Der Abstand der Dipolladungen d entspricht dem halben Netzebenen-Abstand. Auf vier Si- bzw. Te-Grenzflächenatome, die jeweils eine Fläche von $A = \frac{\sqrt{3}}{8}a_0^2$ belegen, kommen drei Bindungen mit je $1/2$ Elementar-

ladung. Dies ergibt einen Spannungsabfall an der Grenzfläche von

$$U_{GF} = \frac{d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \cdot \frac{Q}{A} = \frac{\frac{a_0}{2\sqrt{3}}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \cdot \frac{3 \cdot \frac{1}{2} e_0}{4 \cdot \frac{\sqrt{3}}{8} a_0^2} = \frac{e_0}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r a_0} = 1,37 \text{ V} \quad ,$$

mit $\varepsilon_r = 11,9$ für Silizium [142] ($\varepsilon_r(\text{BeTe})$ ist nicht bekannt). Dieser Wert, der im Vergleich zur Gruppe VI-reichen ZnSe/GaAs-Grenzschicht fast vier Mal so groß ist, kann nur einen sehr groben Anhaltspunkt geben. Im Vergleich zur ZnSe/GaAs(100)-Grenzfläche mit der gleichen Ausrichtung der Grenzschicht-Dipole — die den VBO erniedrigen — läßt dieser Aufbau damit einen sehr niedrigen VBO BeTe/Si erwarten. Dies stimmt mit unseren Messungen überein, die einen VBO von 0,13 eV ergaben. Damit stellt der in Abbildung 6.7 skizzierte Aufbau ein denkbare Modell für unsere BeTe/Si(111)-(H)-Grenzfläche dar.

Betrachten wir nun BeTe auf As-passiviertem Substrat. Die Arsen-Lage, die in 6.3 (b) (Seite 73) schematisch wiedergegeben ist, dürfte aufgrund der Stabilität der Arsen-Passivierung auch beim Überwachsen mit BeTe bestehen bleiben: Raman-Messungen an Te und CdTe auf Si(111)-As zeigen, daß die Schwingungen der Arsen-Monolage erhalten bleiben ([74], Kap. 3.2.2). Der Autor schließt daraus und aus Untersuchungen zum Relaxationsverhalten der CdTe-Deckschicht, daß letztere in van-der-Waals-Epitaxie auf der Arsen-passivierten Si-Oberfläche aufwächst und die Arsen-Schicht erhalten bleibt. Eine entsprechende Überprüfung mit XPS ist hier nicht möglich: Zwar läßt sich Arsen in den Proben nachweisen, jedoch ist eine Differenzierung zwischen Einbau an der Grenzschicht oder Aufschwimmen auf der Oberfläche nicht möglich, da seine Rumpfniveaus mit anderen überlappen bzw. zu schwach sind.

Bei der Deposition einer II-VI-Schicht wie BeTe auf der (100)-Oberfläche einer Si-Probe paßt Arsen die Zahl der Valenzelektronen an [18] und ermöglicht damit eine abrupte Grenzfläche. Dagegen läßt sich mit diesem Ansatz bei BeTe auf Si(111)-As und unseren Tellur-reichen Wachstumsbedingungen kein schlüssiger Grenzschicht-Aufbau konstruieren: Lediglich die Bindung As–Be führt zu einer positiven Ladung von $\frac{1}{4} e_0$, während As–Si und As–Te negative Elementarladungen von $-\frac{1}{4}$ bzw. $-\frac{3}{4} e_0$ ergeben. Der Einbau von Tellur und Arsen in der Grenzschicht führt damit grundsätzlich zu negativen Ladungen, die nur durch Beryllium ausgeglichen werden können. Damit schließen sich eine Te-reiche Grenzschicht, die per Definition wenig Be enthält, und eine Arsen-Zwischenschicht gegenseitig aus, so daß die Konstruktion eines einfachen und schlüssigen Grenzschicht-Modells hier nicht möglich ist. Grundsätzlich bleibt aber festzuhalten, daß sich die nach obiger Abschätzung sehr starken Grenzschicht-Dipole nur abschwächen, aber nicht umdrehen sollten, da der VBO von BeTe/Si-As lediglich um 0,24 eV höher ist im Vergleich zu BeTe/Si-(H).

Der genaue Aufbau der Grenzfläche von BeTe auf As-passiviertem, aber auch auf unpassiviertem Si(111), läßt sich nur mit ausgereiften theoretischen Werkzeugen wie einer Monte-Carlo-Simulation des Grenzschicht-Wachstums in Verbindung mit Bandoffset-Rechnungen modellieren. In beiden Fällen — unpassiviertes und As-passiviertes Substrat — würde auch eine Untersuchung der Oberflächen-Terminierung

beispielsweise mit Ionenstreuung weitere Hinweise geben, da die Schichtfolge (Be-Te oder Te-Be) bei Wachstum in [111]-Richtung erhalten bleibt. So ließe sich der in (c) skizzierte Aufbau daran überprüfen, ob BeTe/Si eine Te-terminierte Oberfläche bildet.

6.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir den Valenzbandoffset von BeTe auf Si(111) in Abhängigkeit von der Substratpräparation untersucht. Dabei wurde die As-Passivierung des Substrates mit unpassiviertem Si verglichen, das durch Abheizen einer H-Passivierung hergestellt wurde. Der resultierende Valenzbandoffset ergab einen für p-Leitung günstigen (As, 0,37 eV) bzw. sehr günstigen ((H), 0,13 eV) Wert. Für BeTe/Si(111)-(H) wurde ein plausibles Te-reiches Grenzschicht-Modell entwickelt. Bei BeTe auf As-passiviertem Si dürfte der etwas höhere Offset durch den Einbau von Arsen in die Grenzschicht bedingt sein, der genaue Grenzschicht-Aufbau ist jedoch unbekannt. Das Leitungsband ist bei Proben auf beiderlei präpariertem Substrat für die Stromleitung nicht geeignet, aber eventuell als Barriere für Quantentöpfe einsetzbar. Die unpassivierte Si-Oberfläche führt zwar zu einem sehr niedrigen Offset im Valenzband, zeigt aber bei der Herstellung über die H-Passivierung leichtere Oxidierbarkeit, so daß diese Prozessierungsmethode eventuell kritisch ist.

Kapitel 7

Cd(Mn)Se/InAs — ZnTe-Zwischenschicht

7.1 Das System

Der Trend in der Halbleiterelektronik geht dahin, neben der zunehmenden Miniaturisierung der Halbleiterstrukturen und der Entwicklung neuer Materialsysteme sich auch neue physikalische Effekte zu Nutze zu machen. Beispielsweise können Quantisierungs- und Tunneleffekte bei Schaltern für einzelne Elektronen oder in Quantendot-Strukturen verwendet werden. Speziell die Ausnützung des Elektronenspins führte bei metallischen Schichtsystemen zur Entdeckung des Riesenmagneto-Widerstandes [144]. Besonders bei Halbleitern verspricht nun die Ausnützung des Elektronenspins viele neuen Möglichkeiten, beispielsweise bei neuen Ansätzen für integrierter Schaltkreise, bei elektronischen Schaltern basierend auf der Wechselwirkung von Spins oder bei der Konstruktion von optisch polarisierten Laserdioden.

Für die Entwicklung solcher “spintronischen” Halbleiter-Bauelemente fehlte jedoch bisher eine effektive Methoden der Spininjektion [10]. Wie vor kurzem gezeigt wurde, eignen sich dazu II-VI-Halbleiter sehr gut [10]: Auf der Basis des magnetischen Halbleiters $\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Se}$ konnten Fiederling et al. Elektronen-Spins im Magnetfeld ausrichten und in einer konventionellen (nichtmagnetischen) LED-Struktur auf GaAs/AlGaAs-Basis diese Spinpolarisation nachweisen. Die über die zirkulare Polarisation der emittierten Photonen gemessene Injektionseffizienz von spinpolarisierten Elektronen erreichte hierbei 90 %. Sie übersteigt damit bei weitem den Polarisationsgrad der bisher untersuchten Ansätze, wie z. B. die Verwendung ferromagnetischer Metallkontakte (Elektronenspin-ausgelöste Widerstandsänderung < 1 %) [145].

Der Vorteil von II-VI-Halbleitern in diesem Zusammenhang ist, daß das Mangan isoelektrisch auf Gruppe II-Gitterplätzen eingebaut wird und damit keinen Einfluß auf die Dotierung hat. Im Gegensatz dazu führt beispielsweise der Mn-Einbau in GaAs zu einer starken p-Dotierung. Lochleitung ist jedoch nachteilig, da die stärkere Spin-Bahn-Kopplung im Valenzband zu einer geringeren Spinkohärenz führt als bei

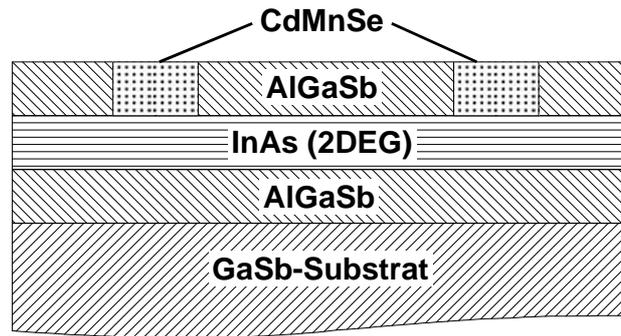


Abbildung 7.1: Aufbau einer Transport-Struktur auf der Basis von $\text{CdMnSe}/\text{InAs}$ zur Messung von Quantisierungseffekten zwischen zwei “Spinalignern” [143].

Elektronenleitung [10].

Zur Durchführung von Transport-Experimenten mit spinpolarisierten Elektronen — z. B. zu Quantisierungseffekten zwischen zwei “Spinalignern” — ist das System $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}/\text{InAs}(100)$ ein vielversprechender Kandidat: InAs zeichnet sich durch eine hohe intrinsische Ladungsträger-Beweglichkeit und ein für Transportexperimente interessantes zweidimensionales Elektronengas aus, das aus dem “Pinnen” des Fermi-Niveaus im Leitungsband an der Oberfläche resultiert [14]. Die ternäre semimagnetische II-VI-Verbindung $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ bietet sich hier an, weil sie für $x = 0,12$ gitterangepaßt zu InAs ist und damit Verspannungs- und Relaxationseffekte vermieden werden. Abbildung 7.1 zeigt eine typische Struktur zur Untersuchung der genannten Quantisierungseffekte.

Bei direktem Wachstum von $\text{Cd}(\text{Mn})\text{Se}$ auf InAs wird im RHEED eine schlechte Kristallqualität der Deckschicht beobachtet [22]. Messungen mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop weisen dementsprechend eine hohe Stapelfehlerdichte im Bereich von $10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-2}$ nach [146]. Um die CdMnSe -Schichtqualität zu verbessern und damit auch elektronische Streuverluste aufgrund der schlechten Kristallstruktur zu vermeiden, wird eine wenige Monolagen dicke ZnTe -Zwischenschicht eingebracht. Diese führt zu einer im RHEED beobachteten deutlich verbesserten Schichtqualität und erniedrigt die Stapelfehlerdichte unter 10^6 cm^{-2} . Die Ursache für diese Verbesserung ist noch unklar. Möglicherweise verhindert die ZnTe -Schicht eine Eindiffusion von Se in das Substrat und damit die Bildung von In_2Se_3 [146] (vgl. auch ZnSe/GaAs , Kap. 5). Auch wächst $\text{Cd}(\text{Mn})\text{Se}$ auf ZnTe wie auch auf InAs in Zinkblende-Struktur auf, anstatt die für CdSe energetisch günstigere Wurtzitstruktur anzunehmen. Möglicherweise erschwert dabei die heterovalente und damit auch durchmischte Grenzfläche $\text{Cd}(\text{Mn})\text{Se}/\text{InAs}$ das Wachstum in Zinkblende-Struktur und führt so zu der beobachteten schlechteren Kristallqualität.

Transport-Experimente basieren auf der Messung von sehr kleinen Widerstandsänderungen, für deren Detektierbarkeit ein kleiner Gesamtwiderstand der

Struktur sehr wichtig ist. Neben Kontaktwiderständen und der Leitfähigkeit in den einzelnen Halbleiterschichten trägt hier vor allem der durch Bandoffsets hervorgerufene Grenzflächenwiderstand bei. Deswegen ist die Kenntnis der Bandoffsets auch als Grundlage für eine spätere Optimierung unerlässlich. Dies gilt insbesondere für das hier behandelte System, bei dem die wachstumsverbessernde ZnTe-Schicht zu *zwei* benachbarten Grenzschichten führt.

Bei unseren Untersuchungen haben wir uns zuerst auf das einfachere, Mn-freie System CdSe/ZnTe/InAs(100) konzentriert und in einem zweiten Schritt das Mn-haltige System mit der nominellen (gitterangepaßten) Konzentration von 12 % untersucht. Ein Artikel zu diesen Ergebnissen ist zur Veröffentlichung eingereicht [147].

7.2 Probenherstellung

Kommerziell erworbene [148] InAs(100)-Substrate werden, nach dem Abheizen der Oxidschicht im UHV, bei einer Substrat-Temperatur von 480°C mit einer InAs-Pufferschicht überwachsen. Das sehr Arsen-reiche Flußverhältnis (In:As \approx 1:10) führt dabei zu einer As-terminierten (4x2)-Oberfläche. Substrat und Pufferschicht sind beide mit Schwefel n-dotiert. Nach dem Transport in die II-VI-MBE-Kammer folgt das Wachstum der ZnTe-Schicht mit einem ausgeglichenen Flußverhältnis Zn:Te von 1,2:1 bei einer Probertemperatur von 300 bis 350°C und einer Wachstumsrate von rund 0,04 ML/s. Direkt anschließend folgt die Deposition der Cd(Mn)Se-Schicht bei einem sehr Selen-reichen Flußverhältnis Cd:Se von 1:8, einer Temperatur von 300°C und einer Wachstumsgeschwindigkeit von ca. 0,08 ML/s. Sie wächst hierbei in Zinkblende-Struktur mit einer (100)-Oberfläche auf. Bei den Mn-haltigen Proben wurde der Mn-Anteil über das Flußverhältnis der Verdampferöfen eingestellt. Dazu wurde vorher bei einer Kalibrierreihe über Röntgendiffraktometrie (XRD, x-ray diffraction) die Gitterkonstante, deren Abhängigkeit vom Mangengehalt bekannt ist, als Funktion des Flußverhältnisses bestimmt. Ziel war ein Mangengehalt von 12 %, bei dem CdMnSe die gleiche Gitterkonstante wie InAs hat. Eine XRD-Kontrollmessung an einer Probe 100 nm CdMnSe/ZnTe/InAs(100) ergab jedoch einen höheren Mangengehalt von rund 18 %.

An einem im MBE-Kammerkomplex eingebauten SPA-LEED erfolgte eine Überprüfung dieser Wachstumsprozedur [22]: Bei 2 ML ZnTe auf InAs nahm die Intensität der InAs-Rekonstruktions-Reflexe gegenüber der reinen InAs-Probe deutlich ab und zeigte eine andere I-V-Charakteristik¹, die auf eine andere Umgebung der InAs-Atome hinweist. Dies zeigt, daß es bei 2 ML ZnTe keine unbedeckten InAs-Inseln mehr gibt. Das beobachtete Verhalten läßt sich möglicherweise auf eine mit ZnTe bedeckte rekonstruierte Grenzfläche zurückführen, ist jedoch nicht ganz verstanden. Folglich erwarten wir in Übereinstimmung mit den beobachteten RHEED-Oszillationen, daß unsere Proben mit einer ZnTe-Schicht von *drei* Monolagen Dicke eine vollständig

¹Abhängigkeit der Reflexintensität von der kinetischen Energie der Elektronen

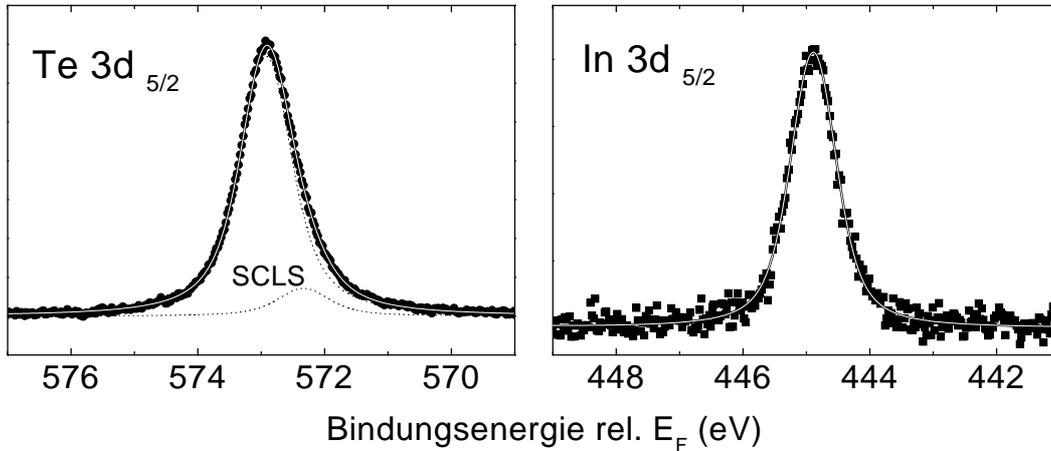


Abbildung 7.2: 100 nm ZnTe/InAs(100): PES-Spektren von Te $3d_{5/2}$ und In $3d_{5/2}$ ($h\nu = 700$ eV). Auf der Probenoberfläche findet sich aufgeschwommenes Indium. Eine Abschätzung aus dem Verhältnis der beiden Peakflächen unter Berücksichtigung von Wirkungsquerschnitten aus der Literatur [33] ergibt eine nominelle Dicke der Indiumschicht von 0,15 ML.

ausgebildete, geschlossenen ZnTe-Schicht aufweisen. Dementsprechend gehen wir bei dem System Cd(Mn)Se/ZnTe/InAs von zwei Grenzschichten mit jeweils eigenen Bandoffsets aus.

Unsere Proben bestanden aus ZnTe-Schichten unterschiedlicher Dicke auf InAs (d. h. ohne CdSe Deckschicht), unterschiedlich dicken Schichten Cd_{1-x}Mn_xSe ($x = 0$ & $x = 0,12$) auf 3 ML ZnTe/InAs(100), sowie einer Probe 3 ML CdSe auf ca. 20 nm ZnTe/InAs. Bei dieser Dicke ist die ZnTe-Schicht noch nicht relaxiert, das heißt, sie wächst noch mit der vom InAs übernommenen Gitterkonstante auf. Dies ist für uns wichtig, um Relaxationseinflüsse auf den Bandoffset auszuschließen.

7.3 Messungen und Interpretation

7.3.1 Aufschwimmen des Indiums

Photolumineszenz-Spektren von einer Serie ZnTe/InAs weisen auf ein Aufschwimmen von Indium beim Überwachsen mit ZnTe hin [149]. Auch bei unseren Messungen detektierten wir auf einem 100 nm ZnTe-Film auf InAs(100) im Photoemissionsspektrum deutlich meßbare In 3d-Niveaus, wie in Abb. 7.2 rechts wiedergegeben. Eine Abschätzung, die auf einem Vergleich zur Intensität des Te $3d_{5/2}$ -Niveaus² und Wirkungsquerschnitten aus der Literatur [33] beruht, ergibt eine Menge von rund 0,15 ML

²Bei einer mittleren freien inelastischen Weglänge von rund 14 Å bei $h\nu = 700$ eV (vgl. Gleichung (2.2), Seite 9) werden effektiv ca. 5 ML Tellur gemessen.

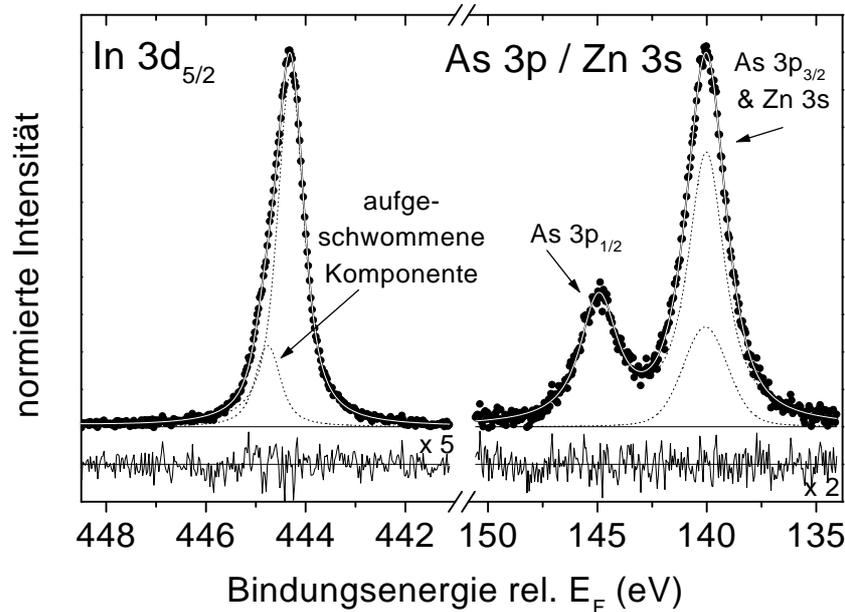


Abbildung 7.3: 5 ML ZnTe/InAs ($h\nu = 700$ eV): Die aufgeschwommene Indium-Komponente läßt sich über ihr Intensitätsverhalten und die energetische Position relativ zu den As 3p-, As 3d- und Te 3d-Niveaus von Substrat und ZnTe-Deckschicht im Vergleich von verschiedenen Proben eindeutig der schwächeren Komponente mit höherer Bindungsenergie zuordnen (links). Die As 3p / Zn 3s-Struktur läßt sich mit einem Doppel-Voigtprofil für die As 3p-Komponenten und mit einer einfachen Voigt-Funktion für Zn 3s gut anfitzen (rechts).

aufgeschwommenem Indium. Als mögliche Ursache scheidet das zum Aufkleben der Proben verwendete Indium wie auch eine Fehlpositionierung der Probe aus.

Das Aufschwimmen des Indiums muß bei der Auswertung beachtet und die Zuverlässigkeit von Messungen an Indium-Niveaus im Vergleich zur Lage der Arsen-Rumpfniveaus überprüft werden. Bei diesen ist allerdings die Auswahl sehr beschränkt: As $3p_{3/2}$ überlappt mit Zn 3s der ZnTe-Schicht, die stärker gebundenen As-Niveaus waren energetisch nicht zugänglich bzw. zu breit (As 3s). Damit standen nur das (relativ breite) As $3p_{1/2}$ - sowie das mit Te 4d überlappende As 3d-Niveau zur Verfügung. Abbildung 7.3 (rechts) zeigt beispielhaft einen Fit der Zn 3s–As 3p-Struktur bei 5 ML ZnTe/InAs. Bei dem As 3p-Niveau wurden dazu der an einer InAs-Probe bestimmte Energieabstand und das Flächenverhältnis der Spin-Bahn-Aufspaltung eingesetzt. Auch das As 3d-Niveau läßt sich im Fit gut von Te 4d trennen. Dies ist in Abb. 7.4 gezeigt, die eine Probenserie zur Bestimmung der VBOs von CdSe/ZnTe/InAs(100) wiedergibt (Diskussion siehe unten): Die beiden Maxima im Spektrum von 5 ML CdSe/3 ML ZnTe/InAs entsprechen in ihrem Abstand der Spin-Bahn-Aufspaltung von As 3d (0,70 eV) und nicht der deutlich größeren Te 4d-

Aufspaltung (1,48 eV). Ein Fit mit je einer As 3d und Te 4d-Spezies mit den aus den “Referenzproben” InAs(100) und 100 nm ZnTe/InAs(100) bestimmten Spin-Bahn-Aufspaltungen und festen $d_{5/2}/d_{3/2}$ -Flächenverhältnissen führt zu einem sehr guten Fitergebnis. Das gute Ergebnis gründet sich auch in der Intensität des Arsen-Peaks, die die Struktur dominieren. (Die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen von rund 14 Å betont Volumenzustände, d. h. in diesem Fall die Substrat-Rumpfniveaus.) Der dadurch ungenauere Fit des Te 4d kann durch die genauere Auswertung der sehr starken und scharfen Te 3d-Niveaus ausgeglichen werden.

Bei der Auswertung der In 3d-Niveaus fanden wir zwei Komponenten, wie in Abbildung 7.3 (links) für 5 ML ZnTe/InAs gezeigt. Die Komponenten ließen sich aufgrund ihres Intensitätsverhältnisses in Abhängigkeit von der Deckschichtdicke sowie der energetischen Position relativ zu den As 3d-, As $3p_{1/2}$ - und Te 3d-Rumpfniveaus eindeutig dem Substrat und dem aufgeschwommenen Indium zuordnen. Letztere Komponente ist hierbei der bei der höheren Bindungsenergie liegende schwächere Anteil, so daß sich auch die In 3d-Niveaus des Substrats gut auswerten ließen.

7.3.2 Valenzbandoffsets und Bandverlauf

Rumpfniveau-Fits

Für das InAs-Substrat basierte die Auswertung, wie oben diskutiert, auf den In 3d-, As $3p_{1/2}$ - sowie As 3d-Niveaus, für die ZnTe-Zwischenschicht auf Te 3d und Te 4d, und bei der Cd(Mn)Se-Deckschicht auf Cd 3d und Se 3d. Die bereits erwähnte Abbildung 7.4 zeigt für den Mn-freien Fall eine Auswahl der Rumpfniveau-Fits zusammen mit dem jeweiligen Residuum: Jeweils eine Probe “dick” InAs, ZnTe bzw. CdSe, und eine Probe “dünn” CdSe auf “dünn” ZnTe auf InAs geben einen vollständigen Datensatz zur Bandoffset-Auswertung. Bei den Niveaus der jeweils obersten Schicht mußte zur vollständigen Beschreibung des Spektrums eine schwache Oberflächenkomponente (SCLS) mit berücksichtigt werden. Bei der Probe 5 ML CdSe/3 ML ZnTe/InAs(100) wird auch aus der schlechteren Statistik deutlich, daß die Substratniveaus zwar durch die Deckschichten stark abgeschwächt werden, jedoch immer noch sehr gut meßbar sind. Dies bedeutet, daß beide Grenzschichten dieses Drei-Schicht-Systems in situ zusammen meßbar sind. Damit kann insbesondere auch der gegenseitige Einfluß der Grenzschichten untersucht werden.

Valenzbandoffset ZnTe/InAs

Für die reinen ZnTe/InAs-Proben erhalten wir einen gemittelten VBO von 0,23 eV, bei zusätzlicher CdSe- bzw. $\text{Cd}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{Se}$ -Deckschicht VBOs von 0,26 und 0,32 eV. Die für die einzelnen Proben gemessenen Werte sind in Abb. 7.5 links dargestellt. Der Unterschied zwischen den drei Probentypen liegt deutlich innerhalb der experimentellen Streuung — so beträgt die Differenz der VBOs zwischen den beiden Proben ZnTe/InAs 0,12 eV, zwischen den zwei CdMnSe-Proben 0,09 eV. Dies bedeutet, daß

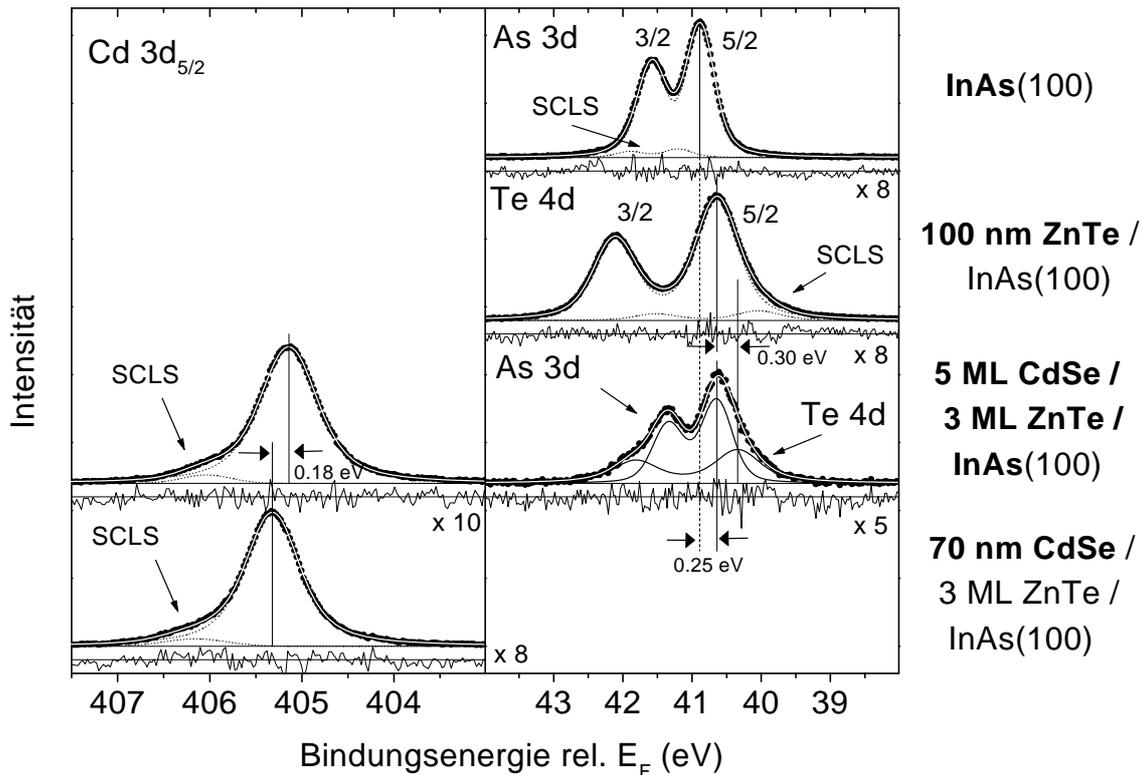


Abbildung 7.4: Probenserie zur Bestimmung der Valenzbandoffsets von CdSe/ZnTe/InAs(100) ($h\nu = 700$ eV).

die (einige ML entfernte) CdSe-Deckschicht den VBO von ZnTe/InAs nicht signifikant beeinflusst. Bei den Proben mit Mn-haltiger Deckschicht ist die Zunahme des VBO um 0,06 eV gegenüber dem CdSe/ZnTe/InAs-System etwas deutlicher, liegt jedoch ebenfalls innerhalb der experimentellen Streuung.

Die experimentelle Streuung von insgesamt $\pm 0,10$ eV ist vergleichbar mit dem System ZnSe/GaAs: Nicolini et al. [56] (siehe auch Kapitel 5.3.3, S. 60) untersuchten die Abhängigkeit des VBOs von der Grenzschicht-Zusammensetzung und fanden bei gleichem Zn:Se-Verhältnis "R" an der Grenzschicht (im XPS) eine Streuung der Offsets verschiedener Proben um $\pm 0,12$ eV. Die Ursache davon dürfte in der starken Abhängigkeit des Grenzschicht-Aufbaus von den Wachstumsparametern liegen, die bei verschiedenen Proben leicht variieren können und bei heterovalenten polaren Grenzschichten damit zu streuenden VBOs führen (vgl. auch Kap. 2.3.1). Damit entspricht unsere experimentelle Streuung der ebenfalls heterovalenten polaren Grenzschicht ZnTe/InAs(100) der für ein solches System zu erwartenden Streuung.

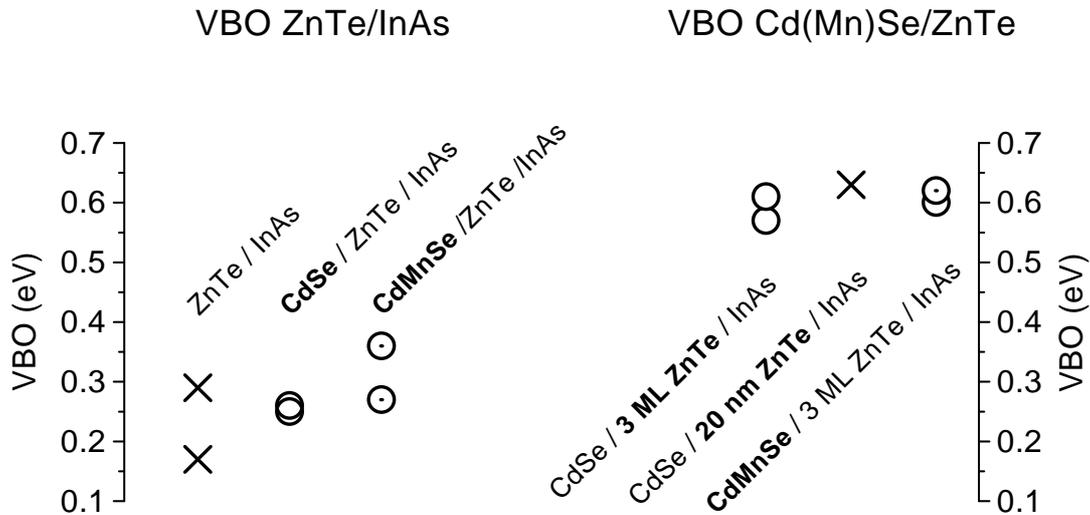


Abbildung 7.5: Valenzbandoffsets von ZnTe/InAs und $\text{Cd}(\text{Mn})\text{Se}/\text{ZnTe}$ für alle untersuchten Strukturen, die sich in Schichtdicken und Mn-Gehalt unterscheiden.

Valenzbandoffset $\text{Cd}(\text{Mn})\text{Se}/\text{ZnTe}$

Um den Einfluß des ZnTe/InAs -Interfaces auf den CdSe/ZnTe -Bandoffset zu überprüfen, haben wir neben $\text{CdSe}/3 \text{ ML ZnTe}/\text{InAs}$ auch eine Probe mit einer 20 nm ZnTe -Zwischenschicht untersucht. Außerdem erfolgten Messungen am manganhaltigen System $\text{Cd}_{0,88}\text{Mn}_{0,12}\text{Se}/3 \text{ ML ZnTe}/\text{InAs}$. Die resultierenden Valenzbandoffsets (siehe Abb. 7.5 rechts) betragen 0,59 eV (CdSe auf 3 ML ZnTe), 0,63 eV ($\text{CdSe}/20 \text{ nm ZnTe}$ -Schicht) sowie 0,61 eV (CdMnSe -System). Ihr Unterschied liegt wiederum innerhalb der Fehlergrenzen. Dies bedeutet, daß auch hier die benachbarte zweite Grenzschicht keinen Einfluß ausübt; aufgrund der kleineren Streuung ist die Signifikanz dieser Aussage deutlich höher als bei ZnTe/InAs . Auch führt der Mn-Einbau zu keiner Änderung des Valenzbandoffsets.

Im Gegensatz zu ZnTe/InAs streuen die einzelnen Werte nur über einen Bereich von 0,06 eV: Das liegt daran, daß es sich hier im Gegensatz zu ZnTe/InAs um ein homovalentes Interface handelt, bei dem sich keine valenzbedingten Grenzschicht-Dipole ausbilden. Somit ist eine höchstens marginale Abhängigkeit des Bandoffsets von der (im MBE-Wachstum von Probe zu Probe leicht variierenden) Grenzschicht-Zusammensetzung zu erwarten [58].

Bandverlauf

Abbildung 7.6 gibt den resultierenden Verlauf des Valenz- und Leitungsbandes für den Mn-freien (links) und Mn-haltigen Fall (rechts) wieder. Die im Bandschema wiedergegebenen VBOs sind die oben angegebenen Durchschnittswerte der beim jeweiligen

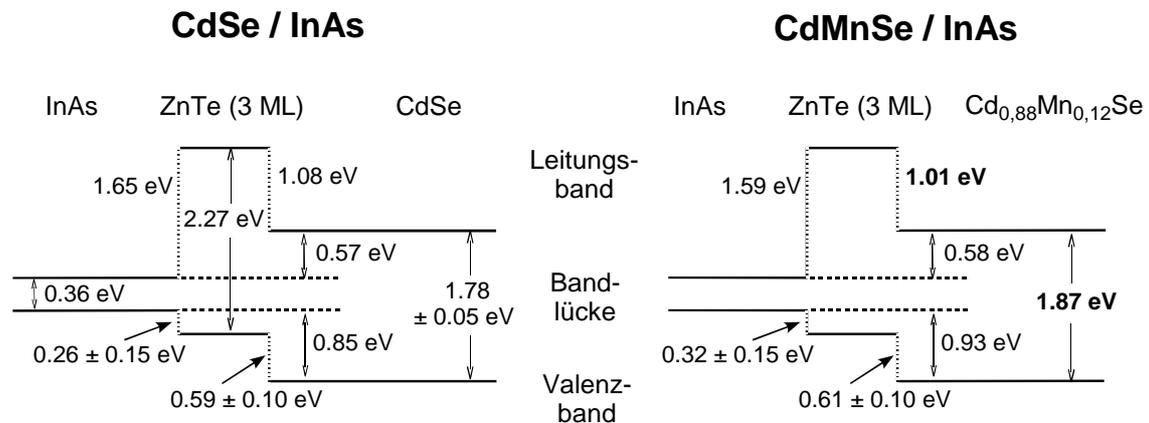


Abbildung 7.6: Bandschema $Cd(Mn)Se/ZnTe/InAs(100)$ für den Mn-freien (links) und Mn-haltigen (rechts) Fall. Der Einbau von Mangan führt zu einer etwas größeren Bandlücke von $Cd(Mn)Se$ und zu einem geringfügig kleineren Leitungsbandoffset $Cd(Mn)Se/ZnTe$ (fettgedruckt). Die Änderung der anderen Bandoffsets liegt deutlich innerhalb der experimentellen Streuung.

System vermessenen Proben. Die korrespondierenden CBOs wurden mit Hilfe experimentell bestimmter Bandlücken von $CdSe$ (1,78 eV, Kap. 4.2) und $CdMnSe$ (1,87 eV, Kap. 4.4) sowie Literaturwerten von 0,36 eV ($InAs$) und 2,27 eV ($ZnTe$) [150] berechnet.

Entsprechend zum VBO liegt auch beim CBO von $ZnTe/InAs$ die Veränderung zwischen der Verwendung einer Mn-freien oder Mn-haltigen $Cd(Mn)Se$ -Deckschicht von 0,06 eV deutlich innerhalb der experimentellen Streuung. Dagegen könnte die Verkleinerung des CBO bei $Cd(Mn)Se$ um 0,07 eV physikalischer Natur sein: Sie korrespondiert mit der Vergrößerung der Bandlücke um 0,09 eV bei unsignifikant verändertem VBO. Diese Änderung liegt damit in der Größenordnung der Fehlergrenze von 0,10 eV dieses Relativvergleichs und ist damit möglicherweise relevant.

Betrachten wir bei beiden Systemen den Gesamtverlauf der Bänder über beide Grenzschichten, so zeigt sich, daß das Valenzband einen an und für sich vorteilhaften stufenweisen Verlauf ausbildet. Jedoch beträgt die Gesamtstufe $Cd(Mn)Se-InAs$ rund 0,9 eV, was für Lochleitung nachteilig ist. Da, wie anfangs erwähnt, bei Spininjektions-Systemen meist n-Leitung bevorzugt wird, ist dies hier aber nicht unbedingt nachteilig.

Das Leitungsband bildet beim Mn-freien wie auch Mn-haltigen System eine rund 1 eV hohe Tunnelbarriere aus, die die Ladungsinjektion im Leitungsband behindern könnte. Die Gesamtstufe zwischen $InAs$ - und $Cd(Mn)Se$ -Schicht im Leitungsband beträgt 0,57 bzw. 0,58 eV und wird folglich nicht vom Mn-Gehalt beeinflusst. Sie ist damit deutlich kleiner als die des Valenzbandes und für die Injektion von Ladungsträgern besser geeignet, jedoch immer noch zu hoch. Beides weist darauf hin, daß

für Transportexperimente der Leitungsbandverlauf durch eine Änderung des Wachstumsrezeptes noch verbessert werden muß.

Zur Optimierung könnte die Dicke der ZnTe-Zwischenschicht auf zwei Monolagen verringert werden. Für eine Änderung des Bandverlaufs ist zu beachten, daß über die Zusammensetzung nur die Bandoffsets der heterovalenten ZnTe/InAs-Grenzschicht eingestellt werden können: Ein Zn-reicheres Flußverhältnis sollte beim Wachstum dieser Schicht zu einem höheren Valenzbandoffset der ZnTe/InAs-Grenzfläche und damit zu einer kleineren Stufe zwischen dem InAs- und Cd(Mn)Se-Leitungsband führen. Alternativ könnte für die Zwischenschicht eine andere Tellurid-Verbindung (mit einer kleineren Bandlücke) gewählt oder eventuell, statt der Zwischenschicht, eine InAs-Oberflächenvorbehandlung mit Zn oder Cd für ein Gruppe II-reiches Interface durchgeführt werden.

7.3.3 Variierende Peakbreiten

Ähnlich wie beim System ZnSe/GaAs(100) (Kapitel 5.3.4) zeigt auch Cd(Mn)Se/ZnTe/InAs eine deutliche Abhängigkeit der Deckschicht-Peakbreiten von der Dicke der Deckschicht. Abbildung 7.7 stellt dies für die Probenserien CdMnSe/3 ML ZnTe/InAs, CdSe/3 ML ZnTe/InAs und ZnTe/InAs und unterschiedliche Deckschicht-Rumpfniveaus (Cd 3d, Se 3d, Te 3d) dar. Die im Graphen wiedergegebene Peakbreite (FWHM) resultiert aus der mittels Voigt-Fits bestimmten Breite einer einzelnen Spin-Bahn-aufgespaltenen Komponente. Im Gegensatz zum System ZnSe/GaAs (Kapitel 5.3.4, Seite 60) ließ sich hier die Abnahme der Breite bei den Fits nicht eindeutig dem Gauss-Anteil der Voigt-Kurve zuordnen. Aus diesem Grund ist im Graphen stattdessen die gesamte Peakbreite wiedergegeben. Ob dies ein Artefakt ist oder eine physikalische Grundlage hat, konnte nicht geklärt werden. Auf der Abszisse ist als Maß für die Deckschichtdicke das Peakflächen-Verhältnis von Substrat- (In 3d) zu Deckschicht-Rumpfniveaus (Cd 3d bzw. Te 3d) aufgetragen, das zur besseren Vergleichbarkeit mit den jeweiligen Wirkungsquerschnitten [33] normiert ist. Um bei Cd(Mn)Se/ZnTe/InAs eine Verfälschung durch leicht schwankende ZnTe-Dicken zu vermeiden, haben wir auch bei diesen Proben In 3d statt Te 3d als Substrat-Referenzniveau benützt. Die CdMnSe-Serie wurde mit Mg K_α -Anregung ($h\nu = 1253,6$ eV), die anderen beiden Serien mit $h\nu = 700$ eV gemessen. Aufgrund der unterschiedlichen mittleren freien Weglängen der Photoelektronen ist damit das Peakflächen-Verhältnis zwischen den Serien jedoch nur bedingt vergleichbar.

Bei allen Proben zeigt sich eine deutliche Abnahme der Halbwertsbreite der Deckschicht-Peaks um 0,1 bis 0,3 eV mit zunehmender Dicke der Deckschicht. Ein Unterschied zwischen homovalenten (Cd(Mn)Se/ZnTe) und heterovalenten (ZnTe/InAs, vgl. auch ZnSe/GaAs, Kap. 5.3.4) Grenzschichten ist nicht erkennbar. Damit dürfte die Grundlage für diesen Mechanismus in der höheren Unordnung der Kristallstruktur der ersten Deckschicht-Monolagen liegen, die normalerweise beim Wachstum einer Heterostruktur auftritt (vgl. [118]). Möglicherweise spielen auch Durch-

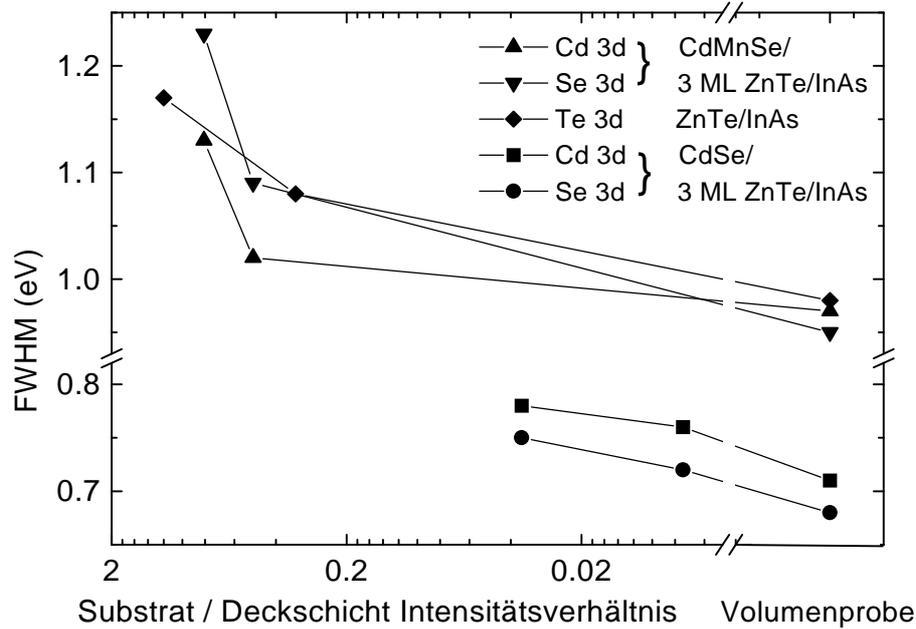


Abbildung 7.7: Halbwertsbreite (FWHM) von Deckschicht-Rumpfniveaus verschiedener Probenserien in Abhängigkeit vom Intensitäts-Verhältnis von Substrat- zu Deckschicht-Rumpfniveau (In 3d und Cd 3d bzw. Te 3d), normiert auf die jeweiligen Wirkungsquerschnitte. Die CdMnSe/3 ML ZnTe/InAs-Proben wurde mit Mg K_{α} -Anregung, die Serien CdSe/3 ML ZnTe/InAs und ZnTe/InAs mit $h\nu = 700$ eV gemessen.

mischungen bei der Ausbildung der Grenzschicht und daraus resultierende chemisch induzierte Rumpfniveau-Verschiebungen eine Rolle. Um dies zu überprüfen, sind jedoch genauere Kenntnisse über den Grenzschicht-Aufbau, evtl. in Verbindung mit ultra-hochauflösenden PES-Messungen und theoretischen Untersuchungen, nötig.

7.4 Zusammenfassung

Bei dem für Transportexperimente an Spininjektions-Strukturen interessanten System Cd(Mn)Se/InAs(100) mit einer 3 ML ZnTe-Zwischenschicht zur Verbesserung der strukturellen Qualität haben wir den Verlauf der Valenzbandmaxima und Leitungsbandminima bestimmt. Wir konnten feststellen, daß sich die beiden Grenzschichten bei diesem Drei-Schicht-System elektronisch gegenseitig nicht wesentlich beeinflussen. Der Einbau von nominell 12 % Mangan in die CdSe-Deckschicht erhöht minimal deren Bandlücke und beeinflusst die Valenzbandoffsets nur unwesentlich. Die bei der ZnTe/InAs-Grenzschicht festgestellte größere Streuung der Bandoffsets verschiedener, nominell gleich präparierter Proben im Vergleich zu Cd(Mn)Se/ZnTe

wurde auf die Hetero- bzw. Homovalenz der jeweiligen Grenzschicht zurückgeführt. Der Verlauf der Valenzbandmaxima ist stufenförmig mit einer Gesamthöhe von 0,85 bzw. 0,93 eV (für CdSe- bzw. CdMnSe-Deckschicht), die für Lochinjektion nachteilig ist. Im Leitungsband bildet sich eine rund 1 eV hohe Tunnelbarriere in der ZnTe-Zwischenschicht aus; die Stufenhöhe zwischen Cd(Mn)Se und InAs beträgt 0,57 bzw. 0,58 eV. Sie ist damit für die hier bevorzugte n-Leitung besser geeignet als für p-Leitung, jedoch ist eine weitere Optimierung über eine Modifikation des heterovalenten Interface nötig.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Ziel dieser Doktorarbeit war die Untersuchung der elektronischen Grenzflächeneigenschaften von technologisch relevanten II-VI-Halbleitersystemen, die heterovalent auf III-V- oder Gruppe IV-Substrate aufgewachsen wurden. Besonders interessierte hier der Einfluß von Zwischenschichten, die zur Verbesserung der Wachstumseigenschaften oder für eine optimierte Substratpräparation vor der Schichtdeposition aufgebracht wurden.

Die durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich auf drei Systeme: Erstens wurde die vor allem für optoelektronische Bauelemente im grünen bis ultravioletten Bereich wichtige Heterostruktur ZnSe/GaAs(100) vermessen, bei der zur Verbesserung des Wachstumsstarts und der kristallinen Qualität der ZnSe-Deckschicht eine Tellur-Vorbehandlung des GaAs-Substrates eingesetzt wurde. Zweitens wurde das für Transport- und Quantisierungsexperimente an spinpolarisierten Elektronen interessante System Cd(Mn)Se/InAs(100) untersucht, bei dem eine dünne ZnTe-Zwischenschicht zur Verbesserung der Kristallqualität der Deckschicht diente. Schließlich ist BeTe/Si(111) ebenfalls für spintronische Anwendungen als Modellsystem sowie aufgrund der Steifheit von BeTe und der daraus folgenden geringen Defektdichte als Grundlage für andere II-VI-Schichten von Interesse. Bei dieser Struktur resultierte die Zwischenschicht aus der Substratvorbehandlung durch Arsenpassivierung.

Um die elektronische Struktur dieser Heterosysteme sowie den Einfluß der zusätzlichen Zwischenschichten zu untersuchen, wurden photoelektronen-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, ergänzt und unterstützt durch dichtefunktionaltheoretische Bandstruktur- und Grenzschicht-Berechnungen. Wir fokussierten unsere Untersuchungen auf die Offsets zwischen den Leitungsbandminima und Valenzbandmaxima beiderseits der Grenzschicht, die die entscheidenden Größen für den Ladungstransport und damit auch für den Grenzschicht-Widerstand und die elektrischen Verluste darstellen.

Als wesentlicher Bestandteil der Messung von Bandoffsets wurde die korrekte Bestimmung des Valenzbandmaximums und dabei insbesondere der \vec{k} -aufgelöste Ansatz detailliert untersucht. Experimente bei verschiedenen Anregungsenergien und variierendem Detektionswinkel an ZnSe(100)- und Zinkblende CdSe(100)-Oberflächen

zeigten, daß bei falscher Parameterwahl Fehler von über 0,5 eV auftreten können. Vergleichende Messungen mit einem \vec{k} -integrierten Ansatz unter Verwendung einer theoretischen Zustandsdichte sowie mit der Inversen Photoelektronen-Spektroskopie zur Bestimmung des Leitungsbandminimums bestätigten die Zuverlässigkeit des \vec{k} -aufgelösten Ansatzes. So konnte für eine Reihe verschiedener II-VI-, III-V- und IV-Halbleiter der energetische Abstand zwischen Valenzbandmaximum und ausgewählten Rumpfniveaus genau bestimmt werden.

Bei den Messungen von Bandoffsets konnten wir feststellen, daß die Zwischenschichten diese um mehrere 0,1 eV verändern können. Außerdem führte die Te-Vorbehandlung bei ZnSe/GaAs zu einer deutlich reduzierten experimentellen Streuung zwischen verschiedenen Proben. Beim System CdSe/InAs(100) resultierte aus dem Einbau der ZnTe-Zwischenschicht ein stufenweiser Verlauf des Valenzbandes. Hierbei beeinflussen sich bei der Ausbildung der Bandoffsets die beiden Grenzschichten trotz des geringen Abstandes nicht. Der Einbau von Mangan in die CdSe-Deckschicht führt zu keinen wesentlichen Änderungen der Bandoffsets.

Bei der Heterostruktur ZnSe/GaAs(100) stellten wir des weiteren fest, daß neben dem auf der ZnSe-Schicht aufschwimmendem Tellur ein Teil auch an der Grenzschicht eingebaut wird, obwohl dies kristallographisch und energetisch ungünstig ist. Die Verringerung des Valenzbandoffsets durch den Tellur-Start wird hierbei durch das Gruppe VI-reiche Interface erreicht, gleichzeitig bilden die Tellur-Atome eine Barriere gegen Eindiffusion von Selen in das GaAs-Substrat und versteifen die ZnSe-Schicht.

Damit können Zwischenschichten und Substrat-Vorbehandlungen bei heterovalenten polaren Halbleiterstrukturen einen für die elektronischen Grenzschichteigenschaften sehr großen positiven wie nachteiligen Einfluß auf die Ausbildung von Bandoffsets haben und stellen deshalb eine nicht zu vernachlässigende Größe dar. Sie können insbesondere auch gezielt eingesetzt werden, um Grenzschichten mit sehr gut definierten elektronischen Eigenschaften herzustellen.

Welche Fragestellungen lohnen sich, weiter verfolgt zu werden? Von physikalischem Interesse ist ein genaueres Verständnis des atomaren Grenzschicht-Aufbaus als Grundlage der Bandoffset-Bildung und -Modifizierung. Beispielsweise könnten Untersuchungen zum Einfluß von Grenzschicht-Dipolen unterschiedlicher Stärke auf die Bandoffsets und Messungen zur Terminierung der Deckschicht bei (111)-Systemen zu einem besseren Verständnis der atomaren Grenzschicht-Struktur führen. Interessant wären hier auch Experimente mit Strukturmethoden wie Röntgenbeugung: Gibt es eine durch Grenzschicht-Ladungen oder kristallographische Effekte erzeugte Rekonstruktion der Grenzschicht-Atome?

Eine orts aufgelöste Untersuchung von Bandoffsets, wie es z. B. das SMART-Spektromikroskop mit einer Ortsauflösung von bis zu 2 nm ermöglichen wird, erlaubt das Vordringen in ganz neue Dimensionen: An gespaltenen Heterostrukturen ließe sich die Bandverbiegung oder das Verhalten bei angelegter Spannung verfolgen. Auch könnte man die Homogenität von Bandoffsets überprüfen oder Grenzflächen bei Quantendot-Strukturen untersuchen.

Anhang A

Nichtlinearität des Scienta-Analysators

Jeder Detektor hat eine obere Sättigungsgrenze, bei der ein Abfall der Ansprechempfindlichkeit und damit Nichtlinearitäten auftreten. Wie bereits im Kapitel 3.3.1 erwähnt, zeigt der Detektor des Scienta-Analysators SES 200 jedoch auch im unteren Zählraten-Bereich einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen tatsächlicher und gemessener Zählrate. Dieser hat in den letzten Jahren in der Photoemissions-Community für Aufregung gesorgt, als sich herausstellte, daß er für eine “resonante Verstärkung” von Photoemissions-Querschnitten verantwortlich war [151, 152]. Einen entsprechenden Hinweis enthält auch das Handbuch des Analysators, bleibt jedoch die Erklärung für die Ursache schuldig.

Bei den genannten Veröffentlichungen wie auch in unseren Untersuchungen wurde der Detektor im “Grayscale” oder analogen Modus betrieben, bei dem sich die gemessene Intensität aus der Helligkeit der Pixel des Fluoreszenzschirmes ergibt. (Auch beim alternativen “black-and-white” oder digitalen Modus, bei dem einzelne Photoelektronen gezählt werden, kann es zu Nichtlinearitäten kommen.) Abbildung A.1 zeigt einen “Screenshot” vom Kontrollmonitor während der Messung des Au $4f_{7/2}$ -Niveaus, der das zur Detektion von einer CCD-Kamera aufgenommene Bild des Fluoreszenzschirmes zeigt. Möglicherweise spielt hier das — von Haus aus vorhandene — gegenseitige Übersprechen der Pixel eine Rolle, eventuell auch ein Nachleuchten des Phosphorschirmes zusammen mit der Threshold-Einstellung des Detektors, sowie ein Selbstkalibrierungseffekt der CCD-Kamera.

Um den Einfluß dieses Effektes auf unsere Meßergebnisse zu korrigieren, haben wir die vom Detektor gemessene Zählrate als Funktion des Photonenflusses bestimmt. Abb. A.2 zeigt die Zählrate am Peakmaximum von Gold $4f_{7/2}$ ($h\nu = 700$ eV) in Abhängigkeit vom Probenstrom, der direkt proportional zum Photonenfluß des Strahlrohrs ist. Die Variation des Flußes erreichten wir über eine leichte Verstellung des Undulators bei festgehaltener Monochromator-Einstellung. Die Messungen erfolgten für zwei verschiedene Einstellungen des “detector acceptance window”, d. h. des

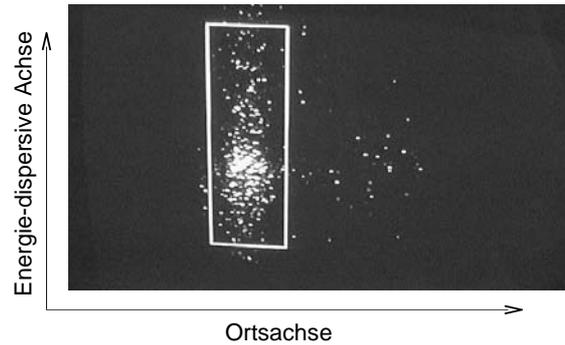


Abbildung A.1: “Screenshot” vom Kontrollmonitor, der das von der CCD-Kamera gemessene Bild des Fluoreszenzschirmes anzeigt. Das Rechteck markiert das “detector acceptance window”: Auf der Ortsachse wird hier bei der Messung ein Bereich von 20 % – 40 % der Detektorfläche, auf der Energieachse von 10 % – 90 % berücksichtigt.

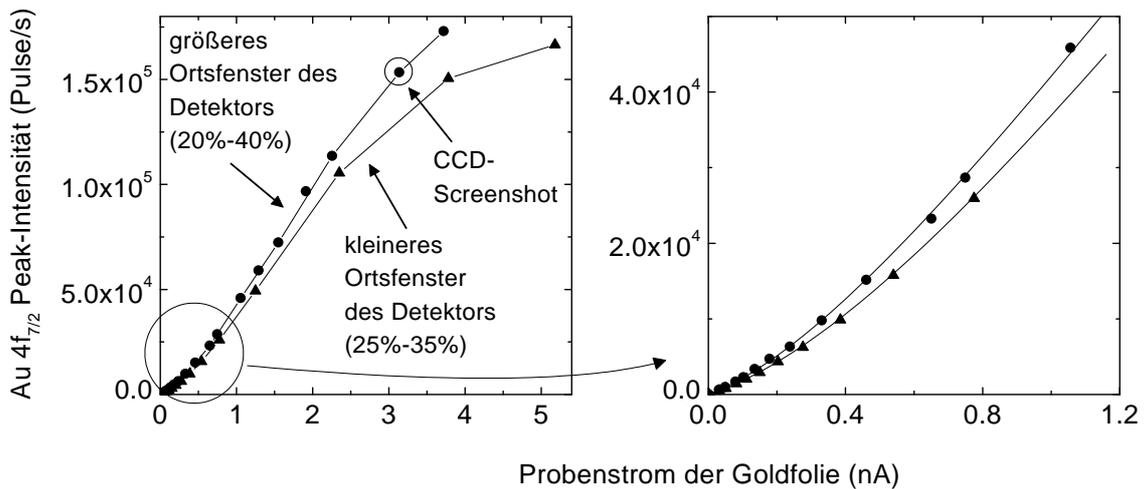


Abbildung A.2: Vom Detektor gemessene Zählrate von Gold $4f_{7/2}$ ($h\nu = 700 \text{ eV}$) als Funktion des Probenstroms und damit des Photonенflusses: Neben dem bei allen Detektoren auftretenden Sättigungsabfall bei hohen Zählraten (links) zeigt der Scienta-Analysator auch bei niedrigen Zählraten starke Nichtlinearitäten. Diese wurden zur Korrektur der gemessenen Spektren mit der empirischen Funktion $n = a_1 \cdot I + a_2 \cdot (e^{-a_3 I} - 1)$ angepaßt (rechts). Der zum Screenshot von Abbildung A.1 korrespondierende Datenpunkt ist im linken Graphen markiert.

bei der Messung berücksichtigten Fensters auf dem CCD-Chip: 20%–40% sowie 25%–35% auf der Ortsachse, mit jeweils 10%–90% auf der Energieachse. Die Ortsfenster decken hierbei den Strahlquerschnitt fast komplett ab.

Der Übersichtsgraph (Abb. A.2 links) zeigt deutlich neben der Sättigungs-

Nichtlinearität oberhalb von 2,5 nA Probenstrom auch die schwächere Detektorempfindlichkeit bei niedrigen Zählraten; dieser Bereich ist rechts vergrößert dargestellt. Diese Nichtlinearität ändert bei Rumpfniveaus die (bei Halbleitern symmetrische) Form der Peaks ohne Einfluß auf deren Lage. Im Gegensatz dazu führt eine nicht-korrigierte Nichtlinearität bei der Auswertung der Valenzband-Kante zu einer “Verschiebung” um 0,1 bis 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien.

Zur Korrektur des Effektes haben wir die Kurven im Bereich 0 bis 2 nA Probenstrom durch die empirische Funktion $n = a_1 \cdot I + a_2 \cdot (e^{-a_3 I} - 1)$ (n : gemessene Zählrate in counts/s, I : Probenstrom in nA) angepaßt, die Fitkurven sind in Abb. A.2 rechts mit wiedergegeben. Zur Korrektur benutzten wir die Kurve für das 20%–40%-Ortsfenster, das eher unseren Meßbedingungen entsprach. Die resultierenden Fitparameter betragen $a_1 = 11500$, $a_2 = 3400$, $a_3 = 2,36$.

Anhang B

Abkürzungsverzeichnis

CBM	Leitungsbandminimum (“conduction band minimum”)
CBO	Leitungsbandoffset (“conduction band offset”)
CCLS	durch andere chemische Umgebung verursachte Rumpfniveau-Verschiebung (“chemical core-level shift”)
DOS	Zustandsdichte (“density of states”)
FWHM	Breite eines Peaks bei halber Höhe (“Full width at half maximum”)
ICLS	Grenzflächen-Rumpfniveauverschiebung (“interface core-level shift”)
IPES	Inverse Photoelektronen-Spektroskopie
LDA	“local density approximation”
MBE	Molekularstrahlepitaxie (“molecular beam epitaxy”)
ML	Monolagen
PES	Photoelektronen-Spektroskopie
SCLS	Oberflächen-Rumpfniveauverschiebung (“surface core-level shift”)
UHV	Ultrahoch-Vakuum ($p \sim 10^{-8} - 10^{-10} \text{ mbar}$)
UPS	UV-Photoelektronen-Spektroskopie (“UV photoelectron spectroscopy”)
VBM	Valenzbandmaximum
VBO	Valenzbandoffset
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (“X-ray photoelectron spectroscopy”)

Literaturverzeichnis

- [1] Proceedings der 10th International Conference on II-VI-Compounds, Bremen (2001), *phys. stat. sol. (b)*, **229** Nr. (1) & (2) (2002), siehe insbesondere das Editor's Preface.
- [2] zusammengestellt von H. Lugauer, Lehrstuhl für Experimentelle Physik III, Univ. Würzburg.
- [3] Schulz, O., M. Strassburg, T. Rissom, S. Rodt, L. Reissmann, U. W. Pohl, D. Bimberg, M. Klude, D. Hommel, S. Itoh, K. Nakano und A. Ishibashi. *phys. stat. sol. (b)* **229**, 943 (2002).
- [4] Walle, C. G. Van de. *phys. stat. sol. (b)* **229**, 221 (2002).
- [5] Ando, K., H. Ishikura, Y. Fukunaga, T. Kubota, H. Maeta, T. Abe und H. Kasada. *phys. stat. sol. (b)* **229**, 1065 (2002).
- [6] Eich, D., K. Ortner, U. Groh, Z. H. Chen, C. R. Becker, G. Landwehr, R. Fink und E. Umbach. *phys. stat. sol. (a)* **173**, 261 (1999).
- [7] Durose, K., D. Boyle, A. Abken, C.J. Ottley, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman, R. Wendt, J. Beier und D. Bonnet. *phys. stat. sol. (b)* **229**, 1055 (2002).
- [8] Zhou, Xiaochuan, Shan Jiang und W. P. Kirk. *J. Cryst. Growth* **175/176**, 624 (1997).
- [9] Waag, A., F. Fischer, H.-J. Lugauer, Th. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Möller und G. Landwehr. *J. Appl. Phys.* **80**, 792 (1996).
- [10] Fiederling, R., M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag und L. W. Molenkamp. *Nature* **402**, 787 (1999).
- [11] Möller, J., Ch. H. Fischer, H.-J. Muffler, R. Könenkamp, I. Kaiser, C. Kelch und M.-C. Lux-Steiner. *Thin Solid Films* **361-362**, 113 (2000).
- [12] Fleszar, A. und W. Hanke. *Phys. Rev. B* **62**, 2466 (2000).

- [13] Schinzer, S., M. Sokolowski, M. Biehl und W. Kinzel. *Phys. Rev. B* **60**, 2893 (1999).
- [14] Andersson, C. B. M., U. O. Karlsson, L. Ilver, J. Kanski, P. O. Nilsson, L. Ö. Olsson und M. C. Håkansson. In: Lockwood, D. J. (Herausgeber): *22nd International Conference on the Physics of Semiconductors, Vancouver* Band 1 Seite 489 (Vol. 1) Aug. 1994.
- [15] Sandersfeld, N., W. Jantsch, Z. Wilamowski und F. Schäffler. *Thin Solid Films* **369**, 312 (2000).
- [16] Schönemann, S., K. Schmidt, H. Peisert, T. Chassé und K. Horn. *Surf. Sci.* **352-354**, 855 (1996).
- [17] Madhukar, A., Q. Xie, P. Chen und A. Konkar. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2727 (1994).
- [18] Romano, L. T., R. D. Bringans, X. Zhou und W. P. Kirk. *Phys. Rev. B* **52**, 11.201 (1995).
- [19] Bringans, R. D., D. K. Biegelsen, L.-E. Swartz, F. A. Ponce und J. C. Tramontana. *Phys. Rev. B* **45**, 13400 (1992).
- [20] Hansen, L., D. Ferrand, G. Richter, M. Thierley, V. Hock, N. Schwarz, G. Reuschler, G. Schmidt und L. W. Molenkamp. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3125 (2001).
- [21] Schick, H., F. Bensing, U. Hilpert, U. Richter, L. Hansen, J. Wagner, V. Wagner, J. Geurts, A. Waag und G. Landwehr. *J. Cryst. Growth* **214/215**, 1 (2000).
- [22] Grabs, P., G. Richter, R. Fiederling, C. R. Becker, W. Ossau, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, W. Weigand, E. Umbach, I. V. Sedova und S. V. Ivanov. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3766 (2002).
- [23] Briggs, D. und M. P. Seah (Hrsg.): *Practical Surface Analysis (Vol. 1)*. John Wiley & Sons Chichester (1990).
- [24] Hüfner, S.: *Photoelectron Spectroscopy*. Springer Berlin (1995).
- [25] Schwabl, F.: *Quantenmechanik*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1993⁴). Seite 282 ff.
- [26] Jackson, J. D.: *Klassische Elektrodynamik*. W. d. Gruyter Berlin, New York (1982²). Seite 259ff.
- [27] Cohen-Tannoudji, C.: *Atom photon interactions: Basic processes and applications*. Wiley New York (1992).

- [28] Theis, Wolfgang: *Rumpfniveau-Photoemission an Aluminium: Temperaturverbreiterung und Oberflächenschmelzen*. Doktorarbeit Freie Universität Berlin (1992).
- [29] Dröge, Helmut: *Photoemissions- und Elektronenenergieverlust-Spektroskopie an II-VI-Halbleitern*. Shaker Verlag Aachen (zugl. Dissertation, Univ. Würzburg) (2000). Seite 10.
- [30] Hemmers, O., P. Glans, D. L. Hansen, H. Wang, S. B. Whitfield, D. W. Lindle, R. Wehlitz, J. C. Levin, I. A. Sellin und R. C. C. Perera. *Synchr. Rad. News* **9**, 40 (1996). J. W. Cooper, *Phys. Rev. A* **47**, 1841 (1993).
- [31] Lüth, H.: *Surfaces and Interfaces of Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1993).
- [32] Fleszar, A. unveröffentlicht (2001).
- [33] Yeh, J. J. und I. Lindau. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [34] Seah, M. P. und W. A. Dench. *Surf. Int. Anal.* **1**, 2 (1979).
- [35] Vos, M., S. G. Anderson und J. H. Weaver. *Phys. Rev. B* **39**, 3274 (1989).
- [36] Powell, C. J. *Surf. Sci.* **299/300**, 34 (1994).
- [37] Qu, H., J. Kanski, P. O. Nilsson und U. O. Karlsson. *Phys. Rev. B* **44**, 1762 (1991).
- [38] Puerta, J. und P. Martin. *Appl. Optics* **20**, 3923 (1981). P. Martin und J. Puerta, *Appl. Optics* **20**, 259 (1981).
- [39] Humlicek, J. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **27**, 437 (1982).
- [40] Schreier, F. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **48**, 743 (1992).
- [41] Programm PeakFit 4.06 der Firma SPSS Science. Vertrieb in Deutschland: SPSS Science Software GmbH, Schimmelbuschstr. 25, 40699 Erkrath. Nach Firmenangaben ist die Voigt-Reihenentwicklung Firmengeheimnis.
- [42] Mönch, W.: *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1993, 1995).
- [43] Heske, C., U. Winkler, G. Held, R. Fink, E. Umbach, Ch. Jung, P. R. Bressler und Ch. Hellwig. *Phys. Rev. B* **56**, 2070 (1997).
- [44] Kopitzki, K.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Verlag Stuttgart (1993³).

- [45] Kittel, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg-Verlag München.
- [46] Madelung, O.: *Festkörpertheorie (3 Bände)*. Springer-Verlag Berlin, New York.
- [47] Dreizler, R. M. und E. K. U. Gross: *Density Functional Theory*. Springer-Verlag Berlin, New York (1990).
- [48] Städele, M., J. A. Majewski, P. Vogl und A. Görling. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2089 (1997).
- [49] Städele, M., M. Moukara, J. A. Majewski, P. Vogl und A. Görling. *Phys. Rev. B* **59**, 10.031 (1999).
- [50] Strauch, D.: *Vorlesungs-Script Theoretische Festkörper-Physik* Univ. Regensburg 1996.
- [51] Perdew, P. J. und A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [52] Heske, C., R. Treusch, F.J. Himpsel, S. Kakar, L.J. Terminello, H.J. Weyer und E. L. Shirley. *Phys. Rev. B* **59**, 4680 (1999).
- [53] Pashley, M. D. *Phys. Rev. B* **40**, 10.481 (1989).
- [54] Capasso, F. und G. Margaritondo (Ed.): *Heterojunction band discontinuities — physics and device applications*. North-Holland Physics Publishing / Elsevier Science Publishers Amsterdam (NL) (1987).
- [55] Whitman, L. J., P. M. Thibado, S. C. Erwin, B. R. Bennett und B. V. Shanabrook. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 693 (1997).
- [56] Nicolini, R., L. Vanzetti, G. Mula, G. Bratina, L. Sorba, A. Franciosi, M. Peressi, S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, J. E. Angelo und W. W. Gerberich. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 294 (1994).
- [57] Kley, A. und J. Neugebauer. *Phys. Rev. B* **50**, 8616 (1994).
- [58] Bernardini, F., M. Peressi und V. Fiorentini. *Phys. Rev. B* **62**, R16.302 (2000).
- [59] Anderson, R. L. *Solid-State Electron.* **5**, 341 (1962).
- [60] Tersoff, J. *Phys. Rev. B* **32**, 6968 (1985).
- [61] Tersoff, J. *Phys. Rev. B* **30**, 4874 (1984). J. Tersoff, *Surf. Sci.* **168**, 275 (1986).
- [62] Harrison, W. A. und J. Tersoff. *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, 1068 (1986).
- [63] Vergés, J. A., D. Glötzel, M. Cardona und O. K. Andersen. *phys. stat. sol. b* **113**, 519 (1982).

- [64] Christensen, N. E. und O. K. Andersen. private Mitteilung an Walle et al., Zitat 49 in [65].
- [65] Walle, C. G. Van de und R. M. Martin. *Phys. Rev. B* **35**, 8154 (1987).
- [66] O. K. Andersen, W. R. L. Lambrecht und B. Segall und. *Phys. Rev. B* **41**, 2813 (1990).
- [67] Gundel, Stefan: *ab initio simulations of II-VI semiconductors: bulk properties, surfaces, and implications for crystal growth*. Doktorarbeit Univ. Würzburg (2001).
- [68] Litz, M. Th., K. Watanabe, M. Korn, H. Röss, U. Lunz, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr, Th. Walter, B. Neubauer, D. Gerthsen und U. Schüssler. *J. Cryst. Growth* **159**, 54 (1996).
- [69] Grant, R. W., J. R. Waldrop und E. A. Kraut. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 656 (1978).
- [70] Kraut, E. A., R. W. Grant, J. R. Waldrop und S. P. Kowalczyk. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1620 (1980).
- [71] Heske, Clemens: *Interactions at surfaces and interfaces of compound semiconductors — A photoemission study of CdTe, Cd(Zn)Te, and Cu(In,Ga)Se₂*. Doktorarbeit Univ. Würzburg (1996). sowie: Shaker-Verlag, Aachen (1997).
- [72] Hermann, M. A. und H. Sitter: *Molecular Beam Epitaxy*. Springer Verlag Berlin (1989).
- [73] Homepage der Exp. Physik III: www.physik.uni-wuerzburg.de/EP3.
- [74] Hansen, Lars: *Heteroepitaxie auf Silizium – Von Quantenpunkten zu Spininjektion*. Doktorarbeit Universität Würzburg (2001).
- [75] Schumacher, Claus: *Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen auf der Basis von II-VI-Materialien mittels der Schattenmaskentechnologie*. Doktorarbeit Universität Würzburg (2001).
- [76] Grabs Peter, Doktorarbeit, Universität Würzburg (geplant 2003).
- [77] Steinrück, Prof. Dr. H.-P., Dipl.-Phys. H. Dröge und R. Brauner: *UHV-kompatibler Probenhalter, Aktenzeichen 298 14 119.1 / Zeichen: Steinrück-GM/2*. angemeldet beim Deutschen Patentamt in München am 06.08.1998.
- [78] Trischberger, Peter: *Bandstrukturen niederdimensionaler Adsorbatsysteme: Xenon auf Übergangsmetallen*. Doktorarbeit TU München, Physikdepartment E20 (1997).

- [79] Wichtendahl, R.: *Instrumentierung für BESSY II und temperaturprogrammierte Desorption von CO, NO und Wasser von (100)-Einkristallspaltflächen der Metalloxide NiO und MgO*. Doktorarbeit Freie Universität Berlin (1999). Online-Adresse: www.diss.fu-berlin.de/1999/56/index.html.
- [80] Jacob, Dirk: *Inverse-Photoelektronen-Spektroskopie: Aufbau und Experimente an Ni(111) und CdZnTe(100)*. Diplomarbeit Physikalisches Institut, Universität Würzburg (1995).
- [81] Ciccacci, F., E. Vescovo, D. De Rossi und M. Tosca. *Nucl. Instr. and Meth. B* **53**, 218 (1991).
- [82] Dose, V. *Appl. Phys.* **14**, 117 (1977).
- [83] Dose, V., Th. Fauster und R. Schneider. *Appl. Phys. A* **40**, 203 (1986).
- [84] Smith, N. V. *Rep. Prog. Phys.* **51**, 1227 (1988).
- [85] Briggs, D. und M. P. Seah (Hrsg.): *Practical Surface Analysis (Vol. 2)*. John Wiley & Sons Chichester (1992²).
- [86] Himpsel, F. J., G. Hollinger und R. A. Pollak. *Phys. Rev. B* **28**, 7014 (1983).
- [87] Dröge, H., M. Nagelstraßer, J. Nürnberger, W. Faschinger, A. Fleszar und H.-P. Steinrück. *Surf. Sci.* **454-456**, 477 (2000).
- [88] Nagelstraßer, M., H. Dröge, H.-P. Steinrück, F. Fischer, T. Litz, W. Waag, G. Landwehr, A. Fleszar und W. Hanke. *Phys. Rev. B* **58**, 10394 (1998).
- [89] A. Fleszar (Univ. Würzburg, Theor. Physik I), unveröffentlicht.
- [90] Plummer, E. W. und W. Eberhardt. *Advances Chem. Phys.* **49**, 533 (1982).
- [91] Ashcroft, N. W. und N. D. Mermin: *Solid State Physics*. W. B. Saunders Company Philadelphia, USA (1976).
- [92] Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III/23a, S. 47, 81 & 84.
- [93] Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III/41 B, S. 381.
- [94] Morkel, M., L. Weinhardt, B. Lohmüller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart und F. Karg. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4482 (2001).
- [95] Weinhardt, L., M. Morkel, Th. Gleim, S. Zweigart, T. P. Niesen, F. Karg, C. Heske und E. Umbach. *Proc. 17th EPSEC, München* (Okt. 2001).

- [96] Nagelstraßer, M., H. Dröge, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr und H.-P. Steinrück. *J. Cryst. Growth* **184/185**, 173 (1998).
- [97] Uhrberg, R. I. G., R. D. Bringans, M. A. Olmstead, R. Z. Bachrach und J. E. Northrup. *Phys. Rev. B* **35**, 3945 (1987).
- [98] Maierhofer, Ch., S. Kulkarni, M. Alonso, T. Reich und K. Horn. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9 (4)**, 2238 (1991).
- [99] siehe z. B. Newsticker des Heinz Heise Verlags (Hannover) vom 29.08.2001 (www.heise.de).
- [100] Ohtake, A., L.-H. Kuo, K. Kimura, S. Miwa, T. Yasuda, C. Jin, T. Yao, K. Nakajima und K. Kimura. *Phys. Rev. B* **57**, 1410 (1998).
- [101] Lee, H.C., N. Kaneko, M. Watanabe, Y. Fujita, T. Abe, H. Ishikura, M. Adachi, H. Kasada und K. Ando. *phys. stat. sol. (b)* **229**, 1043 (2002).
- [102] Fasol, G. *Phys. Blätter* **53 (2)**, 109 (1997). *Phys. Blätter* **54 (1)**, 18 (1998).
- [103] Nakayama, T., R. Kobayashi, K. Sano und M. Murayama. *phys. stat. sol. (b)* **229**, 311 (2002).
- [104] Kuo, L. H., L. Salamanca-Riba, B. J. Wu, G. M. Haugen, J. M. DePuydt, G. Hofler und H. Cheng. *J. Vac. Sci. Technol. B* **13 (4)**, 1694 (1995).
- [105] Yang, X., L. J. Brillson, A. D. Raisanen, L. Vanzetti, A. Bonanni und A. Franciosi. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14(3)**, 867 (1996).
- [106] Spahn, Wolfgang: *Anwendung von Methoden der Oberflächenphysik zur Verbesserung blau-grüner Laserdioden*. Doktorarbeit Universität Würzburg (1997).
- [107] Spahn, W., H. R. Reß, K. Schüll, M. Ehinger, D. Hommel und G. Landwehr. *J. Cryst. Growth* **159**, 761 (1996).
- [108] Spahn, W., H. R. Reß, C. Fischer, M. Ehinger und G. Landwehr. *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 234 (1997).
- [109] Carbonell, L., V. H. Etgens, A. Koebel, M. Eddrief und B. Capelle. *J. Cryst. Growth* **201/202**, 502 (1999).
- [110] Albert, D., B. Olszowi, W. Spahn, J. Nürnberger, K. Schüll, M. Korn, V. Hock, M. Ehinger, W. Faschinger und G. Landwehr. *J. Cryst. Growth* **184-185**, 571 (1998).
- [111] Gleim, Th., C. Heske, E. Umbach, C. Schumacher, W. Faschinger, Ch. Ammon, M. Probst, und H.-P. Steinrück. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1867 (2001).

- [112] Gleim, Th., C. Heske, E. Umbach, C. Schumacher, S. Gundel, W. Faschinger, A. Fleszar, Ch. Ammon, M. Probst und H.-P. Steinrück. *in Vorbereitung*.
- [113] Firma wt wafer technology, Gärtnergasse 85, 23562 Lübeck.
- [114] Wolfgang Weigand (Exp. Physik II, Univ. Würzburg), persönliche Mitteilung.
- [115] Chen, W., A. Kahn, P. Soukiassian, P. S. Mangat, J. Gaines, C. Ponzoni und D. Olego. *Phys. Rev. B* **49**, 10.790 (1994).
- [116] Qiu, J., D. R. Menke, M. Kobayashi, R. L. Gunshor, D. Li, Y. Nakamura und N. Otsuka. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2788 (1991).
- [117] Bratina, G., R. Nicolini, L. Sorba, L. Vanzetti, G. Mula, X. Yu und A. Franciosi. *J. Cryst. Growth* **127**, 387 (1993).
- [118] Neuhold, G., K. Horn, K. O. Magnusson und D. A. Evans. *J. Vac. Sci. Technol.* **13** (3), 666 (1995).
- [119] Chambers, S. A. und V. S. Sundaram. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** (4), 2256 (1991).
- [120] Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III/6, S. 27.
- [121] Jander, G. und H. Spandau: *Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie*, S. 91. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987¹⁰).
- [122] Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III/41 b, S. 223–224 & 292–293.
- [123] Ulyanenkov, A., A. Takase, M. Kuribayashi, K. Ishida, A. Ohtake, K. Arai, T. Hanada, T. Yasuda, T. Yao, H. Tomita und S. Komiya. *J. Appl. Phys.* **85**, 1520 (1999).
- [124] Haynes, T. E. *Mat. Res. Soc. Bulletin*, Seite 14 (Juni 2000).
- [125] Houdré, R. und R. Morkoç. *CRC Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* **16**, 91 (1990).
- [126] Xin, Y., S. Rujirawat, N. D. Browning, R. Sporcken, S. Sivananthan, S. J. Pennycook und N. K. Dhar. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 349 (1999).
- [127] Gleim, Th., L. Weinhardt, Th. Schmidt, R. Fink, C. Heske, E. Umbach, L. Hansen, A. Waag, A. Fleszar, B. Richter, Ch. Ammon, M. Probst und H.-P. Steinrück. *in Vorbereitung*.

- [128] siehe z. B. "Beryllium und seine Verbindungen", Betriebsanweisung im Sinne des § 20 GefStoffV, Institut für anorganische Chemie der Univ. Stuttgart. Online-Adresse: www.iac.uni-stuttgart.de/Betranw/Beryllium.pdf.
- [129] Fa. Silchem Handelsgesellschaft mbH (Freiberg).
- [130] Chen, Yuanping. Doktorarbeit University of Illinois at Chicago (1995).
- [131] Ishizaka, A. und Y. Shiraki. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).
- [132] Cirilin, G. E., V. N. Petrov, V. G. Dubrovskii, Yu. B. Samsonenko, N. K. Polyakov, A. O. Golubok, S. A. Masalov, N. I. Komyak, V. M. Ustinov, A. Yu Egorov, A. R. Kovsh, M. V. Maximov, A. F. Tratsulnikov, B. V. Volovik, A. E. Zhukov, P. S. Kopev, N. N. Ledentsov, Zh. I. Alferov und D. Bimberg. *Semiconductors* **33**, 972 (1999).
- [133] Luh, D.-A., T. Miller und T.-C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4160 (1998).
- [134] Niwano, M., M. Terashi und J. Kuge. *Surf. Sci.* **420**, 6 (1999).
- [135] Lippert, Gunther. Doktorarbeit Universität der Bundeswehr, München (1995).
- [136] Ye, Shen, Taro Ichihara und Kohei Uosaki. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1562 (1999).
- [137] Rebien, Matthias. mündl. Mitteilung an Lars Hansen, HMI (Berlin), (1999).
- [138] Wright, S. und H. Kroemer. *Appl. Phys. Lett.* **36**, 210 (1980).
- [139] Bringans, R. D., M. A. Olmstead, R. I. G. Uhrberg und R. Z. Bachrach. *Phys. Rev. B* **36**, 9569 (1987).
- [140] Yeom, H. W., H. Hamamatsu, T. Ohta und R. I. G. Uhrberg. *Phys. Rev. B* **59**, R10.413 (1999).
- [141] Uhrberg, R. I. G., E. Landemark und Y.-C. Chao. *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **75**, 197 (1995).
- [142] Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III/23a, S. 15 (Si), New Series III/41 B, S. 36 (BeTe).
- [143] Grabs, Peter. persönliche Mitteilung.
- [144] Barnas, J., A. Fuss, R. E. Camley, P. Grünberg und W. Zinn. *Phys. Rev. B* **42**, 8110 (1990).
- [145] Hammar, P. R., B. R. Bennet, M. J. Yang und M. Johnson. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 203 (1999). S. Gardelis, C. G. Smith, C. H. W. Barnes, E. H. Linfield und D. A. Ritchie, *Phys. Rev. B* **60**, 7764 (1999).

- [146] Kaygorodov, V. A., I. V. Sedova, S. V. Sorokin, A. A. Sitnikova, O. V. Netrutkina, T. V. Shubina, A. A. Toropov, V. S. Sorokin und S. V. Ivanov. *phys. stat. sol (b)* **229**, 19 (2002).
- [147] Gleim, Th., L. Weinhardt, Th. Schmidt, R. Fink, C. Heske, E. Umbach, P. Grabs, G. Schmidt, L. W. Molenkamp, B. Richter, A. Fleszar und H.-P. Steinrück. *eingereicht bei Appl. Phys. Lett.* (2002).
- [148] Fa. CrysTec (Berlin).
- [149] Rajakarunanayake, Y., B. H. Cole, J. O. McCaldin, D. H. Chow, J. R. Söderström, T. C. McGill und C. M. Jones. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1217 (1989).
- [150] Landolt-Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III/23a, S. 65 (InAs), New Series III/41 B, S. 269 (ZnTe).
- [151] Kay, A. W., F. J. Garcia de Abajo, S.-H. Yang, E. Arenholz, B. S. Mun, N. Mannella, Z. Hussain, M. A. Van Hove und C. S. Fadley. *Phys. Rev. B* **63**, 115.119 (2001).
- [152] Nordlund, D., M. G. Garnier, N. Witkowski, R. Denecke, A. Nilsson, M. Nagasono, N. Mårtensson und A. Föhlisch. *Phys. Rev. B* **63**, 121.402 (R) (2001).

Danksagung

Eine ganze Reihe von Personen haben auf unterschiedlichste Weise zur Entstehung und zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen. An erster Stelle seien hier Prof. Dr. E. Umbach und Prof. Dr. H.-P. Steinrück genannt. Nach der nach einigen Monaten abgebrochenen Doktorarbeit in einer anderen Arbeitsgruppe haben sie mir die Mitarbeit in der “Experimentellen Physik II” ermöglicht, das Thema gestellt und die Dissertation begleitet. Clemens Heske möchte ich danken für seine sehr intensive Betreuung, die damit auch zu einer Art Starthilfe für diese Arbeit wurde. Ihm merkt man die Freude und das Interesse an der Physik an, wie auch die Diskussionsbereitschaft um Lösungen zu finden. Auch hatte er (fast) immer ein offenes Ohr für meine Fragen — trotz der vielen Sachen, die er sonst noch um seine Ohren hatte. Gerne erinnere ich mich an seine Korrekturen, die normalerweise mehr blaue Farbe vom Filzschreiber wie Druckerschwärze vom Laserdrucker enthielten... An dieser Stelle möchte ich auch Moritz Sokolowski danken, der mich das erste dreiviertel Jahr bis Clemens kam neben seinen vielen weiteren Aufgaben mitbetreut hat.

Gute Proben sind die Grundlage jeder experimentellen Arbeit: Claus Schumacher — seine Proben waren viel besser als sein Fahrstil —, Lars Hansen und Peter Grabs von der Experimentellen Physik III haben in diesem Sinne eine wertvolle Grundlage für diese Arbeit gelegt. Auch unter dem Zeitdruck von bevorstehenden Meßreisen klappte die Zusammenarbeit sehr gut. Andrzej Fleszar (Theoretische Physik I) und Stefan Gundel (Experimentelle Physik III) haben durch Bandstrukturberechnungen und Berechnungen zum Valenzbandoffset sehr wertvolle Informationen für die Durchführung, Auswertung und Interpretation der Messungen gegeben.

Ein zweites Wort zu den Meßreisen: An einer Synchrotronstrahlungsquelle sind Einzelkämpfer oft auf verlorenem Posten. Ich war froh, bei allen Meßzeiten auf engagierte Mitstreiter zählen zu können: Christian Ammon, Lothar Weinhardt, Bodo Richter, Thomas Schmidt, Marc Probst und Herbert Koschel. Auch Andreas Fink war eine wertvolle Hilfe beim Umgang mit der “WUPSSY”, der Photoemissionsapparatur der AG Menzel (E 20, TU München), an der ich dankenswerterweise meine ersten drei Meßzeiten durchführen konnte. An dieser Stelle seien auch die DFG (SFB 410, Teilprojekt B6 bzw. B3) sowie das BMBF erwähnt, die meine Arbeit und die Synchrotronmeßzeiten finanzierten.

Auch die Zusammenarbeit mit Lothar Weinhardt während und nach seiner Diplomarbeit hat Spaß gemacht — es ist schöner, wenn man eine Anlage nicht allein

reparieren muß, zu zweit an Problemen tüftelt oder mal gemeinsam seinen Frust teilt. Ebenso habe ich mich über meine Bürokollegen gefreut: Am Anfang Stefan Kneitz, gegen Ende der Arbeit Lennart Kilian, mit dem mich einiges mehr verband als nur die Physik. Daneben sind mir noch weitere Leute der AGs Umbach und Fricke wichtig geworden, insbesondere Wolfgang Weigand und Ying Zou.

Das Leben besteht aus viel mehr als nur einer Doktorarbeit. Gerade zum Ende hin habe ich einige starke Durchhängephasen erlebt. Ich freue mich besonders, daß Sigrid — seit einem Jahr auch Hannah — mein Leben teilen, den Lebensweg mit mir gemeinsam gehen, und Sigrid mich durch manche Frustzeiten mit durchgetragen hat. Dies gilt auch für meine Eltern, denen manchmal die Entfernung nach Würzburg schwer gefallen ist. An dieser Stelle möchte ich auch die Freunde erwähnen, die ich hier kennengelernt habe: Anja, Martin, Alex, Reile und einige mehr. Sie wie auch meine Gemeinde haben dazu geführt, daß ich mich in Würzburg zu Hause gefühlt habe.

*Was irgend Ihr tut,
arbeitet von Herzen,
als dem Herrn und nicht den Menschen.*

(Kolosser 3,23)

— ein sehr hoher Maßstab für das Handeln eines Menschen. Mein Ziel war und ist, von Herzen für Gott zu arbeiten. Das bedeutet auch, genau zu sein, aber nicht pingelig, zuverlässig und trotzdem ohne Hektik, nicht egoistisch, sondern offen zu sein für die Personen um mich herum. Gleichzeitig hat die Sichtweise, daß meine Arbeit Gott und nicht mir gehört, mich auch sehr erleichtert und mir eine Menge Gelassenheit gegeben. Erfüllt habe ich diesen Maßstab sicherlich nicht, aber hohe Ziele geben eine Richtung an!

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name : Gleim
Vorname : Thomas
Geburtsdatum : 1. Dezember 1970
Geburtsort : Rothenburg/Tauber

SCHULBILDUNG

09/77 - 07/81 Grundschole Waldkraiburg
09/81 - 06/90 Ruperti-Gymnasium Mühldorf/Inn
29. Juni 90 Abschluss : Abitur

STUDIUM

11/91 - 07/97 Universität Regensburg, Diplom-Physik
09/93 - 07/94 ERASMUS-Auslandsstudium:
University of Reading (GB)
30. Juli 97 Abschluß : Diplom - Physiker
Thema der Diplomarbeit:
*“Frequenzabhängigkeit der Tunnelionisation tiefer
Störstellen in Halbleitern in Terahertz-Feldern”*

PROMOTION

10/97 - 02/98 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für
Technische Physik der Universität Würzburg
04/98 - 06/02 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für
Experimentelle Physik II der Universität Würz-
burg