

**Untersuchungen zur elektronischen Struktur von  
heteroepitaktisch gewachsenen Beryllium-Chalkogenidschichten  
mittels Photoemission**

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

vorgelegt von  
**Mario Nagelstraßer**  
aus Lauingen

**Würzburg 1998**

Eingereicht am 11. September 1998

bei der Fakultät für Physik und Astronomie der Universität Würzburg

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

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Umbach

1. Prüfer: Prof. Dr. H.-P. Steinrück

2. Prüfer: Priv.-Doz. Dr. G. Reents

Tag der mündlichen Prüfung: 29.09.1998

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

Für meine Frau Ruth, meine Tochter Sophia und meine Eltern

*Sogar die Schriften eines mittelmäßigen Kopfes können belehrend, ja lesenswert und unterhaltend sein, eben weil sie seine Quintessenz sind, das Resultat, die Frucht all seines Denkens und Studierens.*

**Arthur Schopenhauer**

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Experimentelles</b>	<b>7</b>
2.1 Experimenteller Aufbau	7
2.1.1 Vakuumanlage	7
2.1.2 Probenhalterung	8
2.1.3 Schleusensystem	9
2.1.4 Analysator	11
2.1.5 Strahlungsquellen	13
2.2 Probenwachstum und Präparation	14
2.3 Charakterisierung des Vakuumtransfers	17
<b>3. Physikalische Grundlagen</b>	<b>21</b>
3.1 Photoelektronenspektroskopie	21
3.1.1 Die mittlere freie Weglänge	23
3.1.2 Das Referenzniveau	28
3.1.3 Bemerkungen zum Referenzniveau	30
3.1.4 Bestimmung des Valenzbandmaximums	32
3.1.5 Theoretische Grundlagen der Photoemission	34
3.2 Grundlagen der Bandstrukturbestimmung	37
3.2.1 Bandstrukturbestimmung mit winkelaufgelöster Photoemission	37
3.2.2 Oberflächenbandstruktur	39
3.2.3 Volumenbandstruktur	41
3.2.3.1 Bestimmung der Volumenbandstruktur in normaler Emission mit der Annahme von freien Elektronenzuständen	43

3.2.3.2 Bestimmung der Volumenbandstruktur in normaler Emission mit der Annahme theoretisch berechneter Endzustände	44
3.2.3.2.1 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie	44
3.3 Theoretische Beschreibung von Halbleiter-Heterokontakten	54
3.3.1 Allgemeine Betrachtung	54
3.3.2 Theoretische Modellvorstellungen	59
3.3.2.1 Lineare Theorien	60
3.3.2.2 Elektronenaffinitätsregel	63
3.3.2.3 Tersoffs Modell	64
3.3.2.4 Andere Modelle	70
3.4 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität mittels Photoemission	74
3.4.1 Direkte Methode	76
3.4.2 Bandverbiegungsmethode	77
3.4.3 Core-Level Methode	78
<b>4. Experimentelle Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität</b>	<b>81</b>
4.1. Das heterovalente System BeTe/GaAs(100)	81
4.1.1 Präparation der Grenzfläche	82
4.1.2 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität	89
4.2 Das isovalente System BeTe/ZnSe(100)	96
4.2.1 Präparation der Grenzfläche	98
4.2.2 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität in Abhängigkeit von der Grenzflächenpräparation	107
4.2.3 Weiterführende Diskussionen	114
4.3 Das isovalente System ZnSe/BeTe(100)	118
4.3.1 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität	127
4.4 Das isovalente System BeSe/BeTe(100)	130

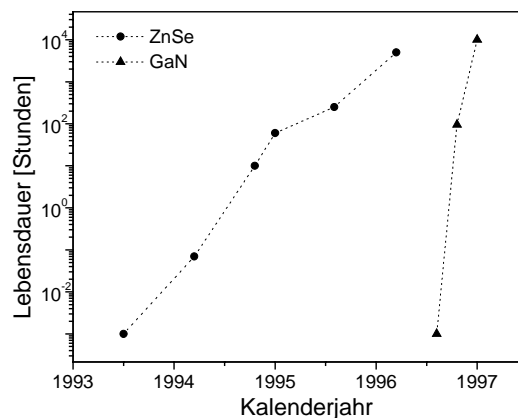
<b>5. Experimentelle Bestimmung der elektronischen Bandstruktur von BeTe(100) und BeSe(100)</b>	<b>134</b>
5.1 Materialeigenschaften von BeTe(100) und BeSe(100)	134
5.2 Volumenbandstruktur von BeTe(100) und BeSe(100)	136
5.2.1 Freie Elektronennäherung	137
5.2.2 Volumenbandstruktur von BeTe(100)	139
5.2.3 Bandstrukturbestimmung von BeTe(100) mittels berechneter Endzustandsbänder	143
5.2.4 Volumenbandstruktur von BeSe(100)	152
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>158</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>

# 1. Einleitung

Für viele Anwendungen des täglichen Lebens (CD-Player, CD-ROM-Laufwerk, Laserdrucker) oder der Forschung (Medizintechnik, magneto-optische Speicherung) ist heutzutage der Einsatz von elektrisch gepumpten Halbleiterlasern nicht mehr wegzudenken. Ziel der Forschung ist es, neben der fortschreitenden Miniaturisierung auch den emittierenden Spektralbereich der Laserdioden, vom roten bis hin zum ultravioletten, sowie deren Lebensdauer und Effizienz zu vergrößern. Die heute kommerziell angebotenen Laser basieren meist auf III-V-Verbindungshalbleitern und emittieren, je nach Kombination der verwendeten Materialien, Licht im infraroten oder roten Spektralbereich. Laserdioden im blauen und grünen Spektralbereich dagegen sind momentan noch Ziel der Forschung [1], [2].

Blau emittierende Halbleiterlaser haben ein großes kommerzielles Potential: Eine CD, beschrieben und abgetastet mit blauem Laserlicht, hätte gegenüber den heutigen, mit Infrarot-Dioden bestückten Geräten die vierfache Speicherdichte. Auch im Bereich der Datenübertragung durch Glasfaserkabel könnte eine viel höhere Übertragungsrate erzielt werden. Interessant wäre dies insbesondere für optoelektronische Datenspeicher sowie für Video-CD's. Außerdem könnten die neuen Dioden den vielbeschworbenen Zukunftstechnologien wie flachen Bildschirmen und Laserfernsehen zum Durchbruch verhelfen.

Bisher konzentrierten sich die Forscher vorwiegend auf das Halbleitermaterial Zinkselenid [3]. Seit kurzem jedoch setzen zahlreiche Unternehmen und Forschungseinrichtungen bei der Suche nach einem geeigneten Material für den blauen Spektralbereich auf den III-V-Verbindungshalbleiter Galliumnitrid, da hier in sehr kurzer Zeit bemerkenswerte Zunahmen in der Lebensdauer erzielt wurden [4]. Die Abbildung 1.1 demonstriert die Fortschritte in der Laserlebensdauer für Dauerstrichbetrieb für auf GaN- und ZnSe-basierende-Laserdioden bei Zimmertemperatur [5]. Nach relativ kurzer Zeit hat das japanische Unternehmen Nichia Chemical Industries vor einigen Monaten eine ultraviolette Laserdiode präsentiert, deren Le-



**Abbildung 1.1:** Lebensdauern von GaN- bzw. ZnSe-Laserdioden als Funktion des Kalenderjahres [5].

bensdauer von ursprünglich 27 Stunden auf ca. 10000 Stunden im Dauerbetrieb gesteigert werden konnte. Dabei wurden, um eine Abschätzung der Lebensdauer in endlicher Versuchszeit zu erhalten, beschleunigte Lebensdauermessungen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt aus denen sich die extrapolierte Lebensdauer von 10000 Stunden bei 20°C ergab [6].

Das andere Materialsystem, das Mitte 1991 von der amerikanischen Firma 3M für den kommerziellen Gebrauch von Laserdioden eingeführt wurde, basiert auf dem II-VI Verbindungshalbleiter ZnSe mit einer Emission im blaugrünen Spektralbereich [7]. Im Dauerbetrieb werden hier bisher Lebensdauern von 5000 Stunden erzielt, was für eine industrielle Fertigung noch etwas zu wenig ist [5]. Das Besondere an „grünen“ Wellenlängen besteht darin, daß das menschliche Auge für sie zehnmal empfindlicher ist als für Licht im roten oder tiefblauen Spektralbereich. Demnach ist grünes Laserlicht wesentlich besser zu erkennen; eine grüne Laserdiode braucht daher etwa nur ein Zehntel der Energie, die die roten und blauen Dioden benötigen, um den gleichen optischen Effekt zu erzielen.

Die Klärung der lange umstrittenen Materialfrage scheint daher gelöst: An der Grenze vom blauen zum ultravioletten Spektralbereich werden sich wohl Miniaturlaser auf Galliumnitrid-Basis durchsetzen, während Bauelemente aus Zinkselenid den blaugrünen Bereich abdecken dürften. Diese Entwicklung zeichnete sich auch auf der letzten II-VI-Konferenz 1996 in Grenoble ab, wo sich schon etwas Resignation der dortigen „Community“ vor dem neuen Rivalen GaN breit machte. Das Fazit der Abschlußkundgebung lautete dementsprechend: *„Green is also good.“*

Ein Problem ist beiden Stoffen jedoch gemeinsam: Sowohl den Prototypen aus Galliumnitrid als auch aus Zinkselenid mangelt es bislang noch an der nötigen Stabilität im Hinblick auf die Lebensdauer unter real herrschenden Bedingungen. Intensive Forschung der Industrien und der Universitäten ist also notwendig, um den neu entstandenen Markt an blauen und grünen Laserdioden zu erobern.

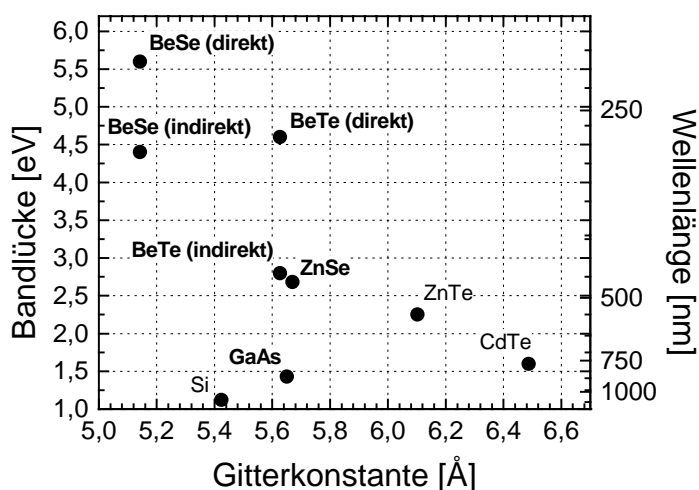
II-VI Halbleiter stellen sowohl aus Sicht der Grundlagenforschung als auch aus Sicht der angewandten Technologie sehr interessante Materialien dar, wobei in den letzten Jahren heteroepitaktisch gewachsene binäre, ternäre und quaternäre II-VI Schichten auf unterschiedlichen Substraten stark an Bedeutung zugenommen haben [8]. Diese Verbindungen der zweiten und sechsten Hauptgruppe des Periodensystems wurden bereits in den dreißiger Jahren



untersucht. Zu diesem Zeitpunkt war jedoch sowohl die Reinheit der Ausgangsmaterialien als auch die Herstellung von dotierten Schichten mit großen Schwierigkeiten behaftet [9]. Erst durch die Einführung moderner Epitaxieverfahren, wie Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) und Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE) erfuhren diese ionischen und damit etwas „weichen“ Stoffe eine Renaissance [10]. Eine exakte Legierungskomposition oder Dotierung ist bei diesen Verfahren vergleichsweise einfach zu bewerkstelligen; zudem können die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten speziell präpariert werden, da der Wachstumsprozeß weitab vom thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet.

Das Interesse an II-VI Halbleiterstrukturen begründet sich auch in der Tatsache, daß durch geeignete Kombination einerseits ein gitterangepaßtes, verspannungsfreies Wachstum auf verschiedenen Substraten möglich ist und andererseits die Bandlücke über einen weiten Bereich gezielt variiert werden kann. Neben den Parametern wie Gitterfehlpassung, Stöchiometrie und Wachstum werden die Eigenschaften dieser Schichten durch die Konfiguration der Grenzflächenatome, die Valenzbanddiskontinuitäten, die elektronischen und geometrischen Eigenschaften der Oberfläche und die Volumenbandstruktur wesentlich beeinflußt.

Die Grenzflächen zwischen verschiedenen Halbleiterkristallen, sogenannte heterovalente Grenzflächen, sind vor allem wegen ihrer technologischen Bedeutung interessant geworden. Für diesen Grenzflächentyp ist die Anordnung der Valenz- und Leitungsbänder bzw. der Bandlücken sehr wichtig. Die an der Grenzfläche entstehenden Banddiskontinuitäten sind grundlegende Parameter bei der Konstruktion von Heterostruktur-Bauelementen. Mit Hilfe dieser Diskontinuitäten lassen sich die Transporteigenschaften, die optischen und die dynamischen Eigenschaften solcher Halbleiterbauelemente gezielt verändern („band-offset-engineering“). Durch die Verwendung von Halbleitern mit unterschiedlicher Energielücke und verschiedenen Gitterkonstanten (Abb. 1.2), kann der Bandoffset entsprechend variiert werden [11]. Auch das Einbringen einer atomar dicken Zwischenschicht in die Grenzfläche [12] sowie unterschiedliches Terminieren der Halbleitergrenzflächen [13], [14] bieten eine Möglichkeit zur Modifikation der Banddiskontinuität und erlauben damit verbunden eine Änderung der elektronischen Eigenschaften des gesamten Systems.



**Abbildung 1.2.:** Bandlücken und Gitterkonstanten von verschiedenen Halbleitern bei Raumtemperatur [15].

Auch die theoretische Physik hat in den vergangenen Jahren wichtige Beiträge auf diesem Gebiet geleistet. Im Rahmen von verschiedenen Beschreibungen (numerische Grenzflächenrechnungen, Modelltheorien oder empirische Regeln) beschäftigt sie sich mit dem Verständnis und der Vorhersage von Valenzbandoffsets [16]. Dabei ist vor allem die Frage von Bedeutung, ob die sog. Modelltheorien und empirischen Regeln eine ausreichende Beschreibung liefern können. Die empirischen Regeln basieren auf experimentellen Grenzflächenuntersuchungen von Excitonen-Energien, Lumineszenz- und Transportmessungen, Modelltheorien hingegen auf berechneten Volumeneigenschaften. Bei diesen linearen Modellen wird dementsprechend angenommen, daß der Bandverlauf an der Grenzfläche nur von den Volumeneigenschaften der beteiligten Halbleiter bestimmt wird. Eine Konsequenz, die sich daraus ergibt, sind die Eigenschaften der Transitivität und Kommutativität [17]. Weiterhin sind in dieser Klasse von Theorien verschiedene Referenzenergien zur Festlegung des Bandverlaufes definiert worden. Neben den Gruppen, die das Vakuumniveau als Referenz wählen, hat sich vor allem die Gruppe von Modellen erfolgreich etabliert, die ein sogenanntes Ladungsneutralitätsniveau als Referenzenergie verwendet [18]. Die Modelltheorien und empirischen Regeln haben einerseits den Vorteil, daß sie konzeptionell einfach sind, andererseits aber den Nachteil, daß die meisten Systeme, bei denen der Einfluß der Grenzfläche überwiegt, nicht mehr zufriedenstellend beschrieben werden kann.

Theorien, die diese Effekte an der Grenzfläche berücksichtigen und dadurch zu einer vollständigen und konsistenten Beschreibung kommen, sind numerische Grenzflächenberechnungen [19]. Bei dieser Untersuchungsmethode, die meist auf der Dichtefunktionaltheorie

(DFT) beruht, muß allerdings zunächst die Zusammensetzung der Grenzfläche und die Grenzflächenrelaxation berechnet werden, was einen großen rechnerischen Aufwand voraussetzt.

Neben dem Einfluß der Grenzfläche sind aber auch die Volumen- und Oberflächenbandstruktur der reinen Halbleitermaterialien von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften von Halbleiterheterostrukturen. Sie sind zur Erklärung aller Transporteigenschaften wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit aber auch der optischen Eigenschaften von großem Interesse. Der derzeitige Wissensstand bezüglich der elektronischen Struktur von II-VI Halbleiteroberflächen ist wesentlich geringer als für den Bereich der Element- und III-V Verbindungshalbleiter. Die bisherigen Untersuchungen betreffen hauptsächlich die (110) Spaltflächen verschiedener II-VI Verbindungen, sowie in eingeschränktem Maße auch die polaren (100) Oberflächen von Volumenkristallen [20].

Neben den gängigen Charakterisierungsmethoden der Halbleitertechnologie wie Photolumineszenzmessungen (PL), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Transportmessungen (I-V), etablieren sich zunehmend auch oberflächenempfindliche Methoden wie Photoelektronenspektroskopie (PES), Augerelektronenspektroskopie (AES) und Rastertunnelmikroskopie (STM). Die Photoemission stellt hierbei ein aussagekräftiges Instrument zur Bestimmung der Volumen- und Oberflächenbandstruktur von Halbleitern dar [21]. Die Interpretation der Photoemissionsdaten zur Ermittlung der Volumenbandstruktur geschieht im einfachsten Fall durch die Annahme freier Elektronenparabeln als Endzustände. Da diese Annahme nur eine grobe Näherung darstellt, geht man in den meisten Fällen jedoch dazu über, theoretisch berechnete Endzustandsbänder zu verwenden [22].

Der Lehrstuhl für Experimentelle Physik III an der Universität Würzburg beschäftigt sich schon seit 1986 mit der Herstellung und Erforschung von II-VI-Halbleiterschichtsystemen. Im Sommer 1993 wurden diese Aktivitäten mit der ersten Laseremission im blaugrünen Spektralbereich gekrönt. Seitdem wird systematisch an der Weiterentwicklung und Verbesserung der Laserdioden gearbeitet. Von der Einführung einer neuen Materialklasse auf der Basis von Beryllium-legierten ZnSe-Verbindungen verspricht man sich einen großen Fortschritt in Richtung Lebensdauer und Effizienz. Es wird vermutet, daß der hohe kovalente Anteil der Berylliumverbindungen, der vergleichbar ist mit jenem bei GaN, das Erzeugen und Ausbreiten von Defekten in den Laserstrukturen unterbinden kann [11]. Die

Vergrößerung der Defektzonen aufgrund der Erwärmung während des Betriebs bewirkt eine Erhöhung des Schwellstroms bis der Laser nicht mehr betrieben werden kann [23]. Ein weiteres technisches Problem besteht in der Herstellung niederohmiger Kontakte auf p-ZnSe: Um in der aktiven Zone eine große Besetzungsinversion mit möglichst geringem Injektionsstrom zu erreichen, wurde bisher die Verwendung eines ZnTe-ZnSe-Pseudogradings auf GaAs vorgeschlagen; dies allerdings hat den Nachteil einer hohen Defektzustandsdichte an der ZnTe/ZnSe Grenzfläche aufgrund der großen Gitterfehlanpassung von 7% [23], [24]. Von der Verwendung des „gitterangepaßten“ Systems BeTe/ZnSe (Fehlanpassung: 0,7 %) verspricht man sich daher eine deutliche Verbesserung in der Kontaktierung, da BeTe pseudomorph auf ZnSe abgeschieden werden kann. Dies zieht eine Reduktion der Defektdichte im Kontaktbereich um 4 Größenordnungen nach sich [15]. Desweiteren kann durch eine BeTe Pufferschicht zwischen ZnSe und dem GaAs-Substrat die chemische Reaktion zwischen Ga und Se verhindert werden [15].

Das Ziel dieser Dissertation war es, im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 410 den Einbau von BeTe in II-VI Laserstrukturen zu untersuchen. Dazu wurden die Methoden der Photoemission, LEED<sup>1</sup> und Augerelektronenspektroskopie verwendet. Die Photoemission hat sich als direkte Methode erwiesen, Valenzbanddiskontinuitäten ohne weitere Annahmen eines Modells zu bestimmen, da sie unmittelbar die Zustandsdichte der Valenzbänder abbildet [25]. Die zu untersuchenden Proben wurden in der zentralen MBE der Universität Würzburg hergestellt und unter UHV-Bedingungen zu den einzelnen Meßapparaturen transportiert. Hierzu mußte ein zur MBE kompatibles Schleusen- und Transfersystem aufgebaut und in Betrieb genommen werden. Dies geschah in Kooperation mit H. Dröge [26] und D. Eich [27] am Lehrstuhl für Experimentelle Physik II und anderen Arbeitsgruppen innerhalb des SFB 410. Bei ersten Messungen kristallisierte sich zudem heraus, daß eine Probenheizung (bis 550°C) mit entsprechender Temperaturmessung von großem Vorteil sein wird. Die dafür notwendigen Umbaumaßnahmen an der schon bestehenden Apparatur und die entsprechende Modifizierung der Probenhalterung, sowie anschließende Testmessungen zur Charakterisierung der Probenqualität nahmen das erste Jahr in Anspruch. In den beiden Folgejahren wurden die experimentellen Untersuchungen an Beryllium-Chalkogenidschichten durchgeführt. Als Ergebnis dieser Untersuchungen konnten mehrere Publikationen in renommierten Fachzeitschriften veröffentlicht und ein Patent über die Firma Siemens AG beim Deutschen Patentamt eingereicht werden.

---

<sup>1</sup> LEED=Low Energy Electron Diffraction

## 2. Experimentelles

### 2.1 Experimenteller Aufbau

#### 2.1.1 Vakuumanlage

Eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung von Oberflächen und Grenzflächen mittels winkelaufgelöster Photoemission ist, daß die Messungen unter Ultrahochvakuum-(UHV) Bedingungen ablaufen, um eine Bedeckung der Probenoberfläche mit Fremdatomen möglichst auszuschließen. Das Adsorbieren von Restgas kann zum einen dazu führen, daß vorhandene Oberflächenzustände abgesättigt werden und sich dadurch die elektronische Struktur der Probe ungewollt verändert; zum anderen kann die Winkelinformation der emittierten Photoelektronen durch Streuprozesse an der Adsorbatschicht zu einer Fehlinterpretation der Meßdaten bzw. zu einem Verschwinden der Banddispersion führen [27]. Eine Verkürzung der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen, zusätzliche Streuprozesse mit Gasphasenatomen und eine mögliche Änderung der Austrittsarbeit des Analysators können weitere unangenehme Nebeneffekte eines zu großen Hintergrunds sein.

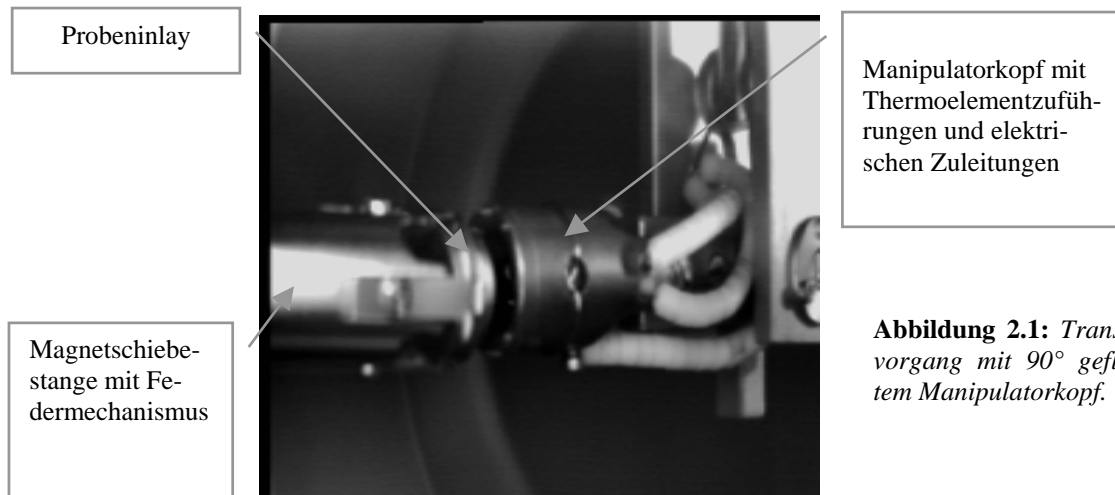
Die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Ultrahochvakuumanlagen (WESP: Winkel- und Energieauflösendes Elektronenspektrometer bzw. WUPSSY: Winkelauflösendes-Ultraviolett-Photoelektronen-Spektrometer) wurden schon detailliert in mehreren Arbeiten beschrieben [28], [29], deshalb möchte ich im folgenden nur kurz auf die wesentlichen Komponenten und Veränderungen eingehen.

Beide UHV-Systeme bestehen aus einer Präparationskammer und einer Analysator-kammer. Die beiden Kammern sind durch ein Plattenventil getrennt, um ein Bedampfen oder Verunreinigen des Analysators während der Probenpräparation zu verhindern. In der Präparationskammer steht eine LEED-Optik für die Charakterisierung und Justage der Probenoberfläche, ein Quadropol-Massenspektrometer für die Kontrolle des Hintergrunds während der verschiedenen Heiz- und Sputterzyklen, eine Sputterkanone für die Oberflächenpräparation und ein Gold-Verdampfer zum Aufdampfen dünner Goldschichten für die Bestimmung der

Referenzenergie zur Verfügung. Der Hintergrunddruck der Elektronenspektrometer war bei allen Messungen besser als  $2.0 \cdot 10^{-10}$  mbar.

### 2.1.2 Probenhalterung

Der Probentransfer von der Präparationskammer zum Analysator geschieht über einen kommerziellen Präzisionsmanipulator, dessen Rotationsachse im „ungeflippten“ Zustand mit der Probennormalen übereinstimmt. An dem Manipulator ist ein Probenaufnehmer angebracht, der es durch einen  $90^\circ$  „Flipp“-Mechanismus, der über eine Drehdurchführung am Manipulatorkopf kontinuierlich verstellbar ist, erlaubt, Proben in die dafür vorgesehene Halterung einzuschrauben (Abb. 2.1).

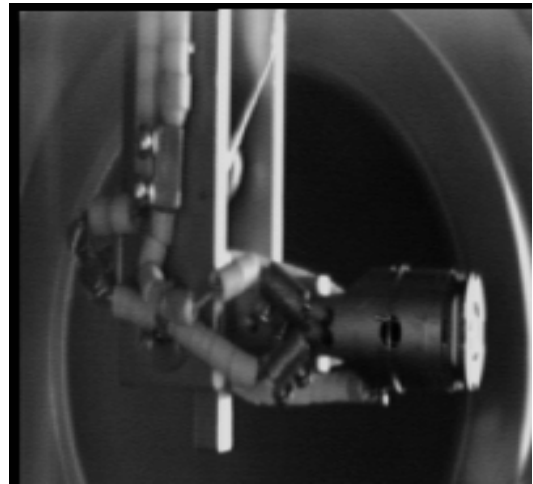


**Abbildung 2.1:** Transfervorgang mit  $90^\circ$  geflipptem Manipulatorkopf.

Dieser Probenkopf (Abb. 2.2), der für beide UHV-Anlagen (WESP, WUPSSY) konzipiert wurde, ist im Rahmen einer Diplomarbeit von D. Eich entwickelt und getestet worden [27]. Bei weiteren Messungen und durch den Einsatz neuer Materialsysteme (ZnSe- bzw. CdTe-Substrate) kristallisierte sich zunehmend heraus, daß eine Präparation der Substrate durch Sputter- und Heizzyklen notwendig war. Aus diesem Grund wurde im Manipulatorkopf eine Strahlungsheizung mit entsprechender Temperaturmessung integriert. Die Heizung, die einen Bereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $550^\circ\text{C}$  abdeckt, und die Temperaturmessung befinden sich an der Rückseite des Probeninlays.

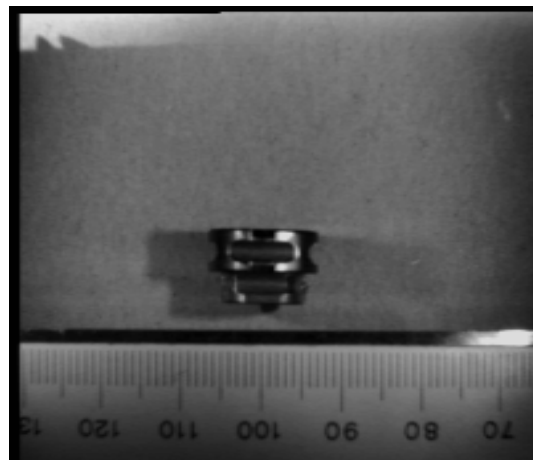
Das Thermoelement ist durch eine Keramik von der Wolframheizwendel abgeschirmt und wird über einen Federmechanismus auf die Rückseite des Probeninlays gedrückt.

Bei der Proben temperaturbestimmung ist eine lange Zeitkonstante aufgrund des schlechten thermischen Kontakts und des Temperaturgradienten über die Dicke des Probeninlays zu berücksichtigen. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Proben eine länger Heizphase von mehreren Stunden benötigen, um eine entsprechend geordnete Oberfläche zu bekommen. In diesem Fall kann von einer homogenen Erwärmung des gesamten Probenkopfes und damit von einer relativ exakten Temperaturmessungen ( $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ausgegangen werden.



**Abbildung 2.2:** Manipulatorkopf im  $90^\circ$  geflippten Zustand mit den Zuleitungen für die Heizung.

Die verwendeten Probeninlays sind aus Molybdän gefertigt, um ein Ausgasen im Vakuum und ein thermisches Ausdehnen während des Heizvorgangs möglichst zu reduzieren [30]. Abbildung 2.3 zeigt ein Probeninlay von der Seite. Deutlich zu erkennen, sind die Einfräsungen für die entsprechenden Federn der Magnetschiebestange (Abb. 2.1); insgesamt sind vier Federn notwendig, um dem Probeninlay einen zufriedenstellenden Halt im Probenkopf zu garantieren. Die Inlays haben einen maximalen Durchmesser von 15 mm, bedingt durch die Geometrie des Analysators, und eine Höhe von 7 mm. Auf der Unterseite des Inlays befindet sich ein Gewindegang, der bei einer Drehung um  $90^\circ$  das Inlay ähnlich wie bei einer Mutter-Schrauben-Verbindung festklemmt [26].



**Abbildung 2.3:** Seitenansicht eines Molybdän-Probeninlays.

### 2.1.3 Schleusensystem

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Halbleiterschichten, die in der zentralen MBE-Anlage der Experimentellen Physik III gewachsen wurden, mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie zu charakterisieren und durch interaktiven Ergebnisaustausch zwischen den

Arbeitsgruppen zu verbessern. Dazu mußten die Proben mittels eines zur MBE kompatiblen Transfersystems unter UHV-Bedingungen zu unserem Spektrometer (WESP) im Labor der Experimentellen Physik II oder nach Berlin zu BESSY (Berliner Elektronenspeicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH) transportiert werden. Der Probenkoffer, der für den Schleusvorgang innerhalb des Physikalischen Instituts benötigt wurde, ist in Zusammenarbeit mehrerer am SFB mitwirkender Gruppen unter Anleitung von Herrn Dr. Sokolowski entwickelt worden. In dieser mobilen Vakuumanlage, die aus einer batteriebetriebenen Ionengetterpumpe besteht, können zwei Proben mittels einer Magnetschiebestange in die verschiedenen Anlagen transferiert werden. Die in der MBE verwendeten Probenhalter sind 2 Zoll groß und wurden entsprechend der Probeninlaygröße modifiziert (Abb. 2.4). Der Probenkoffer, der für den Transport von maximal sechs Proben nach Berlin zu BESSY konzipiert wurde, besteht aus einer batteriebetriebenen 75-Liter-Ionengetterpumpe und einer Magnetschiebestange mit Probenaufnehmer. Der Hintergrunddruck, der die Proben während des achtstündigen Transfers von Würzburg nach Berlin belastet hat, war in der Größenordnung von  $2 - 5 \cdot 10^{-9}$  mbar und wurde hauptsächlich von Wasserdampf aufgrund des oftmaligen Schleusens bestimmt (Kap. 2.3).

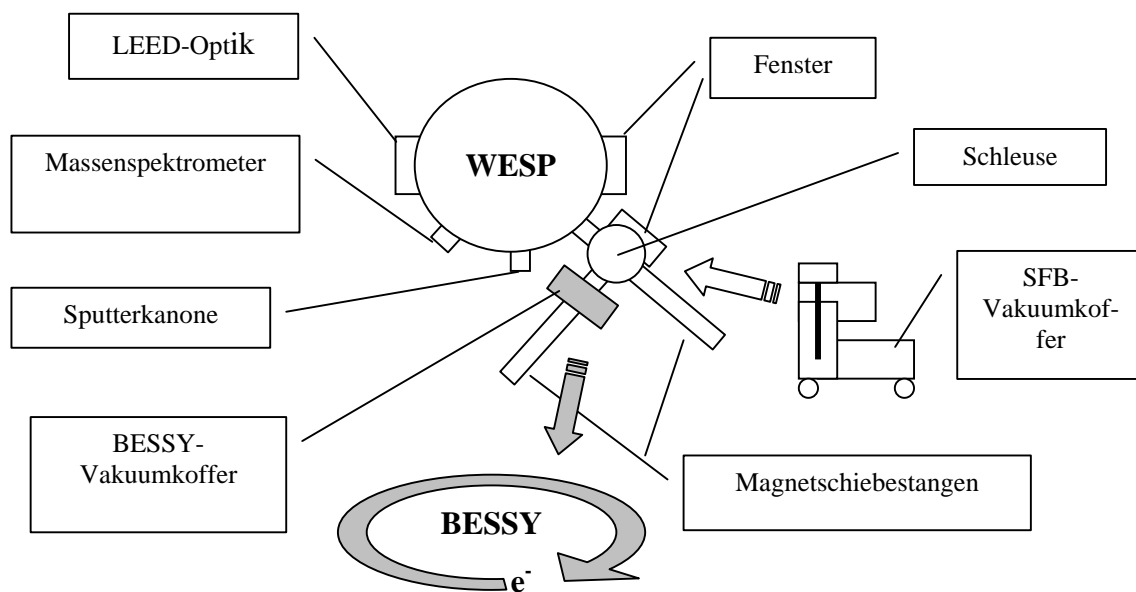


**Abbildung 2.4:** Modifizierter Zwei-Zoll-Halter der MBE mit und ohne Probeninlay.

Um die Proben von dem jeweiligen Vakuumkoffer in die entsprechenden Meßanlage zu transferieren, mußte sowohl an dem Elektronenspektrometer im Labor als auch an der Anlage in Berlin ein Schleusensystem aufgebaut und getestet werden. Bei den Schleusen, die über Turbo-Molekularpumpen mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen gepumpt wurden,



war besonders auf eine großflächige Sicht auf den Übergabebereich der Proben und ein schnelles Abpumpen und Ausheizen des Zwischenstückes zu achten. Das Zwischenstück ist jeweils das Verbindungsglied zwischen Vakuumkoffer und Schleuse und mußte dementsprechend bei jedem Schleusvorgang belüftet werden. In Abbildung 2.5 ist die Geometrie der Laboranlage WESP mit integrierter Schleuse schematisch dargestellt.



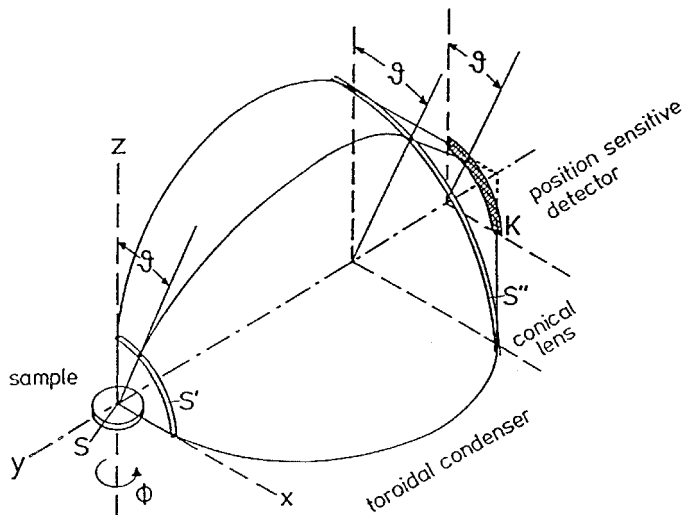
**Abbildung 2.5:** Schemazeichnung der Vakuumanlage WESP mit zugehöriger Schleuse.

### 2.1.4 Analysator

Abbildung 2.6 zeigt die Schemazeichnung des energie- und winkelauflösenden, toroidalen Analysators, der sich in beiden Spektrometern (WESP, WUPSSY) befindet. Das prinzipielle Design und einige experimentelle Resultate sind in den Referenzen ausführlich behandelt und dargestellt [31], [32].

Die Energieauflösung des Analysators entsteht durch die Auswahl von Trajektorien, bei denen Elektronen passender Energie vom Quellfleck auf der Probe durch zwei Eintrittsblenden im Herzogbecher auf einen Austrittsschlitz fokussiert werden. Die Wahl der Potentia-

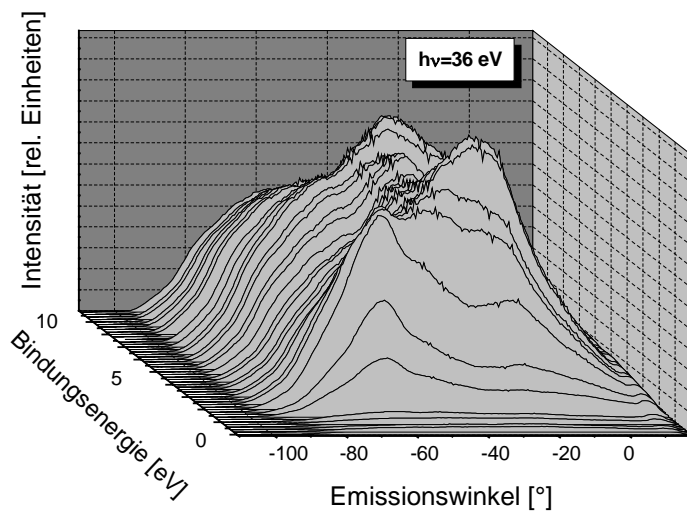
le an den Torusflächen bestimmt die Paßenergie der Teilchen und somit die Energieauflösung. Momentan erreicht man bei der gegenwärtigen Geometrie eine Energieauflösung von  $E_{\text{Pass}}/\Delta E_{\text{Pass}} \approx 150$ .



**Abbildung 2.6:** Schemazeichnung des winkel- und energieauflösenden Analysators. Eingezeichnet sind drei Trajektorien von Elektronen der richtigen Paßenergie mit unterschiedlichen Polarwinkeln.

Die polare Winkelauflösung ergibt sich aus der Genauigkeit der Trajektorienabbildung und erreichten Detektorauflösung; der apparative Wert liegt bei  $\Delta\theta = 2^\circ$ . Aufgrund der Rotationssymmetrie des Analysators lassen sich bei einer festen Paßenergie und einem festen Azimutwinkel  $\varphi$  gleichzeitig alle Photoelektronen in einem Polarwinkelbereich von  $-10^\circ$  bis  $+90^\circ$  nachweisen. Dies bringt einen großen zeitlichen Vorteil mit sich speziell bei der Bestimmung der zweidimensionalen Bandstruktur. Der azimutale Akzeptanzwinkel beträgt  $3^\circ$ .

In Abbildung 2.7 ist eine Auswahl von winkelaufgelösten Spektren von BeSe(100) in einem Bindungsenergiebereich von 0 bis 10 eV dargestellt. Neben der dreidimensionalen Volumenbandstruktur entlang verschiedener Orientierungen der Brillouinzone erhält man für die jeweilige Photoenergie zusätzlich Informationen über die zweidimensionale Bandstruktur des vorliegenden Kristalls. Die winkelaufgelösten EDC-Spektren ergeben sich aus Schnittebenen entlang eines Emissionswinkels. Die winkelintegrierten Spektren erhält man aus der Integration aller winkelaufgelösten Spektren.



**Abbildung 2.7:** Winkelaufgelöste Valenzbandspektren von *BeSe(100)*, aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 36 eV.

### 2.1.5 Strahlungsquellen

In dieser Arbeit wurde zur Anregung der Photoelektronen eine Helium Gasentladungslampe (HeI-Strahlung: 21.2 eV) mit einem Einfallswinkel von  $0^\circ$  und Synchrotronstrahlung (10-110 eV;  $0^\circ$  und  $45^\circ$ ) verwendet. Der Vorteil der Helium-Lampe ist zum einen die kleinere Linienbreite der Strahlung und damit verbunden die bessere Auflösung als bei einer Anregung mit Synchrotronstrahlung und zum anderen die genauere Kenntnis der Photonenenergie.

Eine kontinuierlich einstellbare Anregungsenergie und einen höheren Photonenfluß dagegen bietet die Synchrotronstrahlung. Beschleunigeranlagen werden für vielfältige Anwendungen genutzt, wobei zwei große Bereiche unterschieden werden: zum einen können die auf sehr große Energien beschleunigten Teilchen selbst für Kollisionsexperimente genutzt werden, zum anderen findet die bei Elektronenbeschleunigern erzeugte Synchrotronstrahlung immer größere Anwendung nicht nur im Bereich der Festkörperphysik sondern auch in der Biologie und Medizin [33], [34].

Die von uns durchgeführten Messungen wurden am Gittermonochromator TGM-1 des Berliner Elektronenspeicherringes für Synchrotronstrahlung (BESSY) gemacht. Die dabei zur Verfügung stehende linear polarisierte Strahlung (Polarisationsgrad: 80-85 %) umfaßte einen Energiebereich von 10 bis 110 eV.

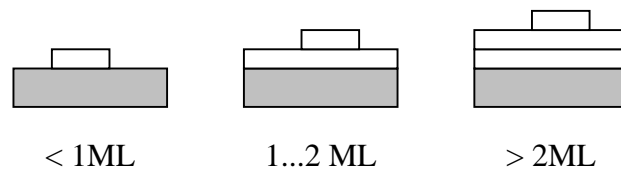
### 2.2 Probenwachstum und Präparation

Die zu charakterisierenden Proben wurden in der zentralen MBE-Anlage des Lehrstuhls für Experimentelle Physik III mittels Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Dieses moderne Verfahren hat sich gerade beim Bau von Halbleiterschichtenstrukturen hervorragend bewährt. Seit Ende der 70er Jahren gelingt es auch Heterostrukturen aus unterschiedlichen II-VI Halbleitermaterialien damit zu „konstruieren“ [35], [36]. Mit dem MBE-Prozeß kann gezielt die Grenzflächenkonfiguration zwischen den einzelnen Schichten präpariert werden.

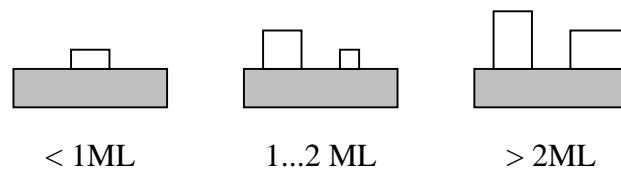
Da nur wenige Verbindungen kongruent verdampfen, werden die Ausgangsstoffe (Zn, Be, Se, Te) einzeln in elementarer Form in speziell konstruierten Effusionszellen verdampft bzw. sublimiert und auf einem geeigneten Substrat (GaAs(100)) abgeschieden. Falls das Substrat einkristallin ist und die Gitterkonstante von Substrat und Epitaxieschicht ähnlich sind, kann die erzeugte Schicht ebenfalls einkristallin aufwachsen. Für ein defektarmes, epitaktisches Wachstum muß die Oberfläche des Substrats selbst schon atomar sauber und defektfrei sein. Darüber hinaus ist die Zusammensetzung des Restgases von entscheidender Bedeutung für die Reinheit der erzeugten Schichten. Die von uns verwendeten GaAs-Substrate ( $a_0 = 5.653 \text{ \AA}$ ) waren sowohl n- als auch p-leitend (Si- bzw. Zn-dotiert); die Gitterfehlpassung zu BeTe beträgt 0.46 % und zu ZnSe 0.27 % (Abb. 1.2) [37]. Zur Verbesserung der Substratoberfläche wurde vor dem jeweiligen Abscheiden der II-VI Komponente eine 300 nm dicke GaAs-Pufferschicht bei 580-600°C aufgebracht [38]. Die Substrate mit einer Größe von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  wurden mit flüssigem Indium (Schmelzpunkt: 156°C) auf die Molybdän Probeninlays aufgeklebt. Der dünne Metallfilm gewährleistet dabei eine verspannungsfreie Befestigung und einen guten thermischen und elektrischen Kontakt. Beim Aufkleben der Substrate ist jedoch auf höchste Sorgfalt zu achten, da sonst beim Wachstum der Schichten bei 250-300°C überschüssiges Indium vom Rand des Probeninlays auf die Probenoberfläche diffundieren kann (siehe Abb. 2.14).

Die mikroskopische Beschaffenheit von aufgedampften Schichten hängt von der Art und Weise des Wachstums ab. Die verhältnismäßig niedrigen Teilchenflüsse ( $p = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ) führen zu typischen Wachstumsraten von 1-2  $\text{\AA}/\text{s}$ . Im allgemeinen unterscheidet man folgende Wachstumsmechanismen: Bei lagenweisem Wachstum (Frank-van-der-Merwe-Typ) (Abb. 2.8) bildet sich zuerst eine vollständige zweidimensionale Lage aus, bevor die nächste Lage entsteht. Bei inselartigem Wachstum bildet das Adsorbat dreidimensionale Inseln größe-

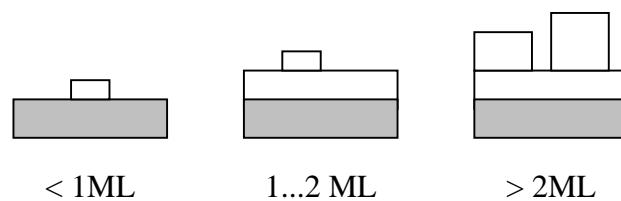
rer Dichte, bevor das Substrat vollständig bedeckt ist (Volmer-Weber-Wachstum) (Abb. 2.9). Diese Schichten sind naturgemäß rauher als lagenweise wachsende Schichten. Schließlich gibt es eine Kombination beider Modi: Nachdem sich eine oder mehrere geschlossene Lagen gebildet haben, erfolgt das weitere Wachstum in dreidimensionalen Inseln (Stransky-Kastranoff-Typ) (Abb. 2.10). Die Art des Wachstums wird weitgehend von den Oberflächenenergien von Substrat und Adsorbat, der Grenzflächenenergie, sowie von der Beweglichkeit des Adsorbats auf der Substratoberfläche bestimmt [37].



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung des Schichtwachstums mit zunehmendem Bedeckungsgrad in Monolagen (ML); Frank-van-der-Merwe-Typ.



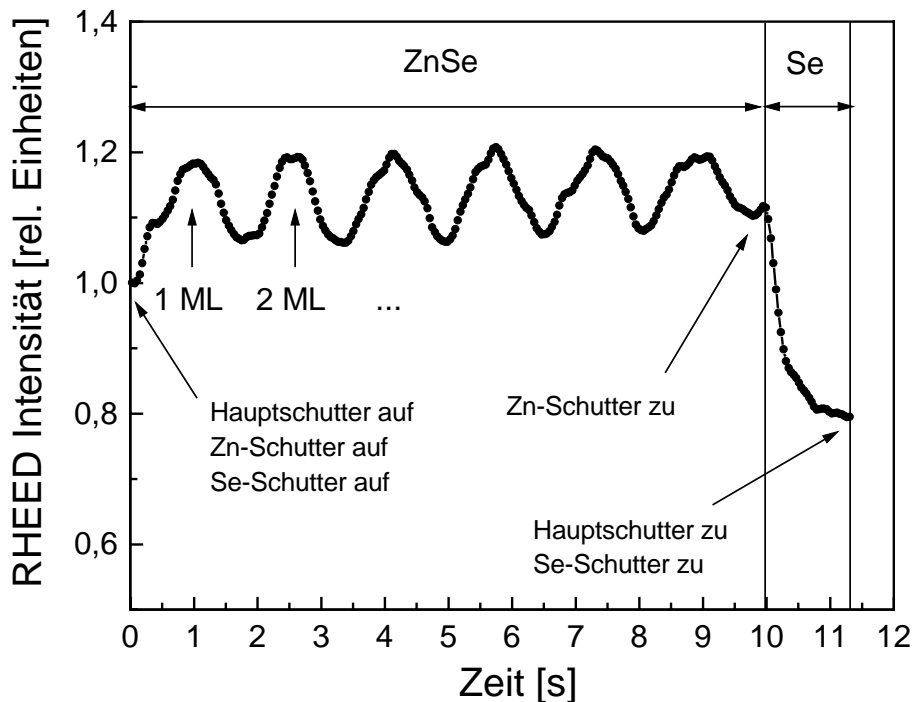
**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung des Inselwachstums mit zunehmendem Bedeckungsgrad in Monolagen (ML); Volmer-Weber-Typ.



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung des Insel- und Schichtwachstums mit zunehmendem Bedeckungsgrad in Monolagen (ML); Stransky-Kastranoff-Typ.

## 2. EXPERIMENTELLES

Das lagenweise Wachstum lässt sich mit RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) während des Aufdampfprozesses sehr gut beobachten (Abb. 2.11). Bei RHEED werden hochenergetische Elektronen im Bereich von 10 bis 30 keV unter einem flachen Winkel auf der Substratoberfläche gestreut. Aufgrund des streifenden Einfalls von  $1-3^\circ$  ist RHEED trotz der hohen Elektronenenergie sehr oberflächenempfindlich: die typischen Eindringtiefen liegen im Bereich von einigen Monolagen [39]. Durch diese Analyse kann sowohl die Oberflächenrekonstruktion (z.B.  $(2 \times 1)$  oder  $c(2 \times 2)$ ) als auch die Anzahl der aufgedampften Lagen ermittelt werden. In Abbildung 2.11 ist die RHEED Intensität des spekularen Reflexes in  $[010]$ -Richtung während des Wachstums von ZnSe(100) auf GaAs(100) aufgezeichnet worden. Deutlich sind die für lagenweises Wachstum typischen Oszillationen der epitaktisch abgeschiedenen ZnSe-Schicht erkennbar, die sich aus der Änderung der Oberflächenreflexion beim Aufbau einzelner Atomlagen ergeben [38]. Die Periode der Oszillationen entspricht genau dem Wachstum einer Monolage. Eine Monolage ZnSe besteht aus einer Zn- und einer Se-Atom-Schicht, wobei der Abstand  $d$  zwischen den Lagen  $2.83 \text{ \AA}$  beträgt [40]. Um die Probenoberfläche mit Selen zu terminieren, was zu einer  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion der Oberflächenatome führt (s.u. Abb. 5.1) [37], wurde zuerst der Zn-Schutter (10s) geschlossen und anschließend für eine Zeitdauer von 1.3 Sekunden nur Selen angeboten ( $p_{\text{Se}} = 2.0 \times 10^{-6}$



**Abbildung 2.11:** Intensitätsozillation des spekularen RHEED Reflexes in  $[010]$ -Richtung von ZnSe(100).

mbar). Die RHEED-Intensität des spekularen Reflexes nimmt daraufhin ab, bis der Hauptschutter geschlossen wird.

Beim Wachstum treten eine Reihe von Oberflächenprozessen auf. Die wichtigsten sind die Adsorption der einzelnen Atome, die auf die Substratoberfläche treffen, die Diffusion der adsorbierten Teilchen, der Einbau einzelner Atome in das Kristallgitter und schließlich die thermische Desorption von nicht eingebauten Teilchen. Dabei läßt sich die Substratoberfläche in verschiedene Bereiche unterteilen (glatte Zonen, Kanten- und Eckbereiche), die unterschiedlich stark mit den ankommenden Teilchen in Wechselwirkung treten.

### 2.3 Charakterisierung des Vakuumtransfers

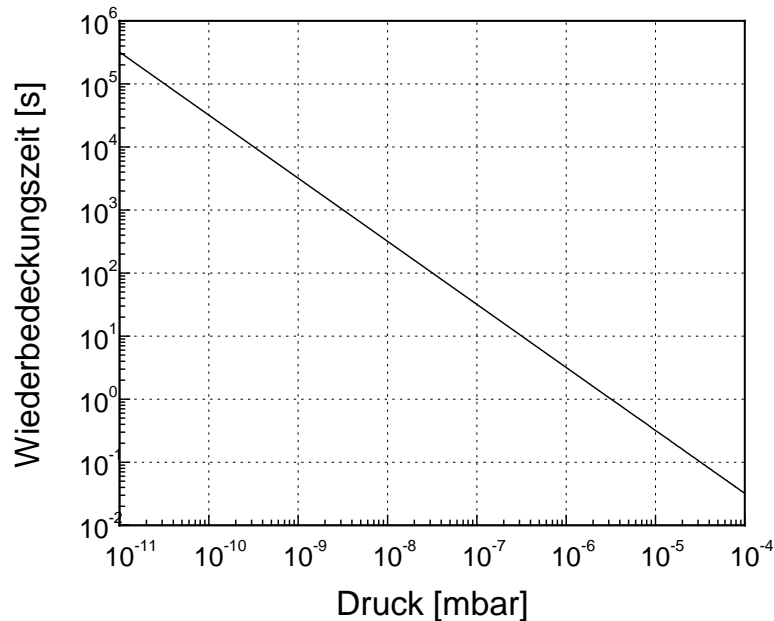
Die Dauer eines Transfervorganges von der MBE-Anlage zur Meßapparatur lag in der Größenordnung von ca. 6 Stunden. In dieser Zeit waren die Proben einem Hintergrunddruck im SFB-Koffer von  $3 \cdot 10^{-9}$  mbar<sup>1</sup> ausgesetzt. Die Güte dieses Druckes war im wesentlichen dadurch bestimmt, wie lange ( $t > 4$  Stunden) und bei welcher Temperatur ( $T > 130^\circ$ ) das Verbindungsglied zwischen Probenkoffer und Schleuse ausgeheizt wurde. Das Restgas im Vakuumkoffer bestand neben Stickstoff ( $N_2$ ), Wasserstoff ( $H_2$ ) und Sauerstoff ( $O_2$ ), in erster Linie aus Wasser ( $H_2O$ ), das beim ständigen Belüften des Zwischenstücks, trotz Stickstoff-Atmosphäre unvermeidbar war. Der Grad an Verunreinigung der Probenoberfläche mit Fremdatomen hängt hauptsächlich von der Transferzeit und dem dabei herrschenden Druck  $p$  ab. Eine dafür charakteristische Größe ist die sogenannte Wiederbedeckungszeit  $\tau$ : Darunter versteht man die Zeit, die verstreicht bis sich auf einer im Vakuum befindlichen, ideal gereinigten Oberfläche, die von Gasteilchen getroffen wird, eine monomolekulare oder monoatomare Schicht ausgebildet hat.

Unter der Voraussetzung, daß jedes die Fläche treffende Teilchen (Stickstoff) einen freien Platz findet und darauf haften bleibt (Haftfaktor = 1), gilt als Faustformel für  $\tau$  (Abb. 2.12) [41]:

$$\tau = \frac{3,2}{p} \cdot 10^{-6} \text{ s} \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup> Gemessen mit einer Ionisations-Vakuummeßröhre in der Schleuse während des Schleusvorgangs.

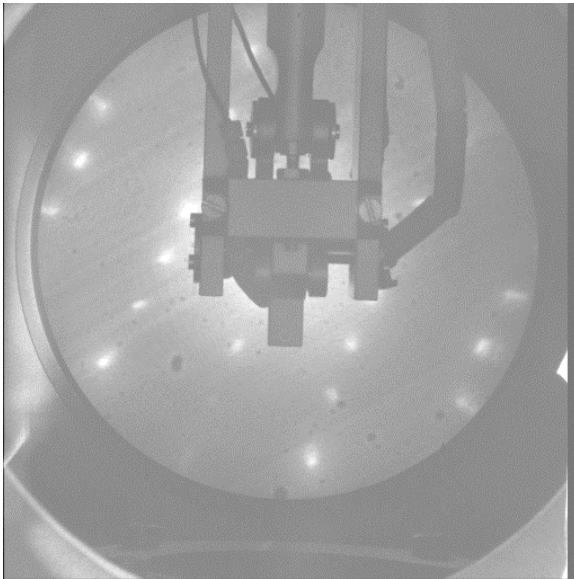


**Abbildung 2.12:** Wiederbedeckungszeit gegen den UHV-Druck aufgetragen.

Wenn man einen Hintergrunddruck im Vakuumkoffer von  $3 \cdot 10^{-9}$  mbar annimmt, ergibt sich für die Wiederbedeckungszeit  $\tau$  eine Größe von ca. 16 Minuten. Bei einer Transferdauer von 6 Stunden würde das bedeuten, daß die Probenoberfläche sehr stark mit Fremdatomen bedeckt ist.

Die Transferbedingungen nach Berlin (BESSY) unterscheiden sich im Grunde nur in den Transferzeiten, die oft bis zu 70 Stunden betragen können, bis die Probe zum ersten Mal charakterisiert wird. Unter diesen Bedingungen scheint ein Transfer im ersten Moment sehr gewagt. Bei der Abschätzung aus Gleichung 2.1 wurde allerdings ein Haftfaktor von 1 zugrunde gelegt, der für ZnSe, BeTe und BeSe nach unseren Untersuchungen nicht zutreffen kann, wie sich aus Abbildung 2.13 und 2.14 ergibt. Abbildung 2.13 zeigt das LEED-Bild einer  $(2 \times 1)$ -rekonstruierten BeTe(100)-Oberfläche nach einer Transferzeit von 8 Stunden (LEED-Bilder gleicher Qualität konnten auch in Berlin nach mehr als 70 Stunden noch beobachtet werden).



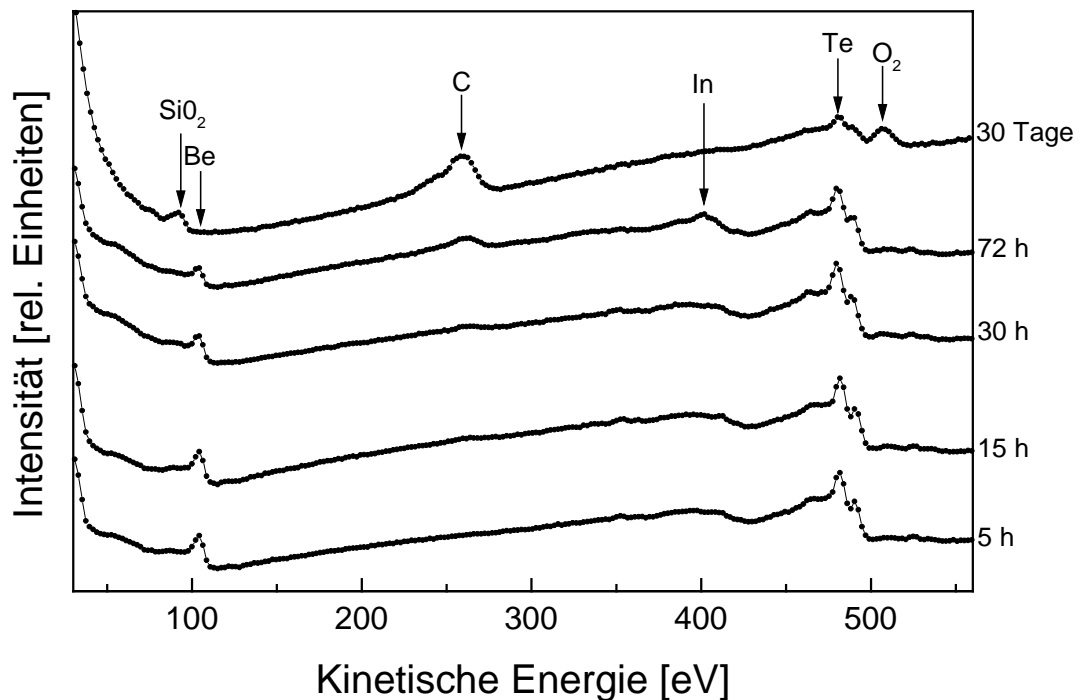


**Abbildung 2.13:** LEED-Bild einer (2x1) - rekonstruierten BeTe(100) Oberfläche bei einer Anregungsenergie von 55 eV; Transferzeit: 8h

Eine Verbesserung des LEED-Bilds konnte auch durch kurzes Tempern auf 450°C nicht erreicht werden. Da LEED allerdings nur Aussagen über die langreichweitige Ordnung (Transferweite<sup>2</sup>  $t_w = 100 \text{ \AA}$ ) der Probenoberfläche treffen kann (Fremdatome könnten auch geordnet sein), wurde zusätzlich noch die Methode der Augerelektronenspektroskopie herangezogen. Mit ihrer Hilfe kann die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche charakterisiert und bis auf ca. 3-5 % bestimmt werden [39]. Abbildung 2.14 zeigt Augerspektren mit den charakteristischen Übergängen für Beryllium (104 eV) und Tellur (483 eV, 491 eV), die nach verschiedenen Standzeiten der Probe (5h, 15h, 32h, 72h und 30 Tagen) aufgenommen wurden. Vor allem Kohlenstoff und Sauerstoff haben die Probenoberfläche nach einer Transferdauer von mehr als 72 Stunden in großem Maße verunreinigt. Die Kontamination der Probenoberfläche mit Kohlenstoff ist dabei auf die nicht ölfreien Diffusions- und Vorpumpen der Schleuse und der Vakuumapparatur zurückzuführen. Die Bedingungen im BESSY-Vakuumkoffer waren dagegen aufgrund der verwendeten Ionenpumpe erheblich besser. Aus diesem Grund wurden die Proben dort nach der Messung oder in den Pausen zwischengelagert.

---

<sup>2</sup> Die Transferweite gibt den Bereich an, in dem eine kohärente Streuung der Elektronen stattfindet. Sie ist eine Instrumentenfunktion und liegt bei konventionellen Elektronenkanonen in der Größenordnung von 100  $\text{\AA}$ .



**Abbildung 2.14:** Augerspektren von BeTe(100) bei verschiedenen Transferzeiten; die Anregungsenergie betrug 3 keV.

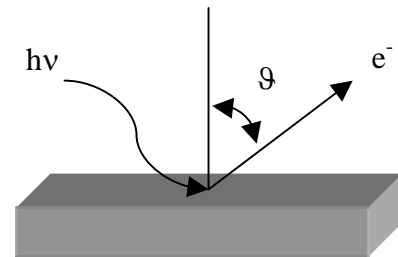
Die Verunreinigung mit Indium (404 und 410 eV) wurde jeweils bei unsachgemäßem Gebrauch des Indiumklebers beobachtet, bei dem überschüssiges Indium vom Rand des Probeninlays auf die Probenoberfläche diffundierte.

Ein weiteres Problem, das zu Beginn unserer Untersuchungen geklärt und behoben werden mußte, war eine Verunreinigung der BeTe Schichten mit Siliziumoxid (Abb. 2.14), das anscheinend während des Wachstums sukzessive in die Schichten eingebaut wurde. Dies ergaben zum einen Augermessungen, die vor und nach den Sputterzyklen aufgenommen wurden und zum anderen temperaturabhängige Untersuchungen, bei denen Siliziumoxid vom Inneren der Probe an die Oberfläche diffundierte. Die Ursache dieser Kontamination ist bis dato noch nicht ganz geklärt; allerdings ist sie nach einem Austauschen des Verdampfertiegels bis jetzt nicht mehr aufgetreten.

## 3. Physikalische Grundlagen

### 3.1 Photoelektronenspektroskopie

Eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik zur Bestimmung der elektronischen Struktur von Festkörpern und Festkörperoberflächen ist die Photoelektronenspektroskopie (PES). Unter der elektronischen Struktur eines Festkörpers versteht man in erster Linie seine Bandstruktur, d.h. die Energie  $E$  der erlaubten Valenzelektronenzustände in Abhängigkeit vom Impuls  $\hbar \vec{k}$ . Die integrierte Zustandsdichte, d.h. die Gesamtzahl  $n$  der erlaubten Zustände pro Energieintervall und Elementarzelle des Festkörpers ergibt sich durch Integration der Bandstruktur über alle Impulse. Die inneren Schalen, die sich in Ionisierungsenergie und Linienform der Rumpfniveaus ausdrücken, sind ebenfalls ein Teil der elektronischen Struktur.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des photoelektrischen Effektes.

Durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit dem Festkörper werden aufgrund des photoelektrischen Effektes Elektronen ausgelöst. Nach Heinrich Hertz, der den photoelektrischen Effekt erstmals 1887 beobachtete und beschrieben hat [42], dauerte es noch ca. 18 Jahre bis schließlich Albert Einstein 1905 mit Hilfe seiner Lichtquantenhypothese erstmalig eine physikalische Interpretation des Effektes vorschlug [43]. Durch die Arbeiten von Millikan „*Quantenbeziehungen beim photoelektrischen Effekt*“ wurde schließlich 1916 die Einsteinsche Gleichung allgemein akzeptiert:

$$h\nu = \frac{m_e}{2} v^2 + e\phi \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $(m_e/2)v^2$  die kinetische Energie der Photoelektronen,  $h\nu$  die Energie der Photonen und  $e\phi$  die Austrittsarbeit der Probe.

Als Photoelektronenspektroskopie (PES) bezeichnet man die Messung der Energieverteilung der mit monochromatischem Licht angeregten Photoelektronen. Abhängig von der Photonenenergie unterscheidet man im wesentlichen zwei Bereiche der Photoemission: Anregungen mit Photonenenergien zwischen 10 und 100 eV bezeichnet man üblicherweise mit UPS (ultraviolett photoemission spectroscopy); bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) dagegen liegt die Anregungsenergie im Bereich von 100 bis 1500 eV. Bei niedrigen Photonenenergien (10 - 100 eV) gibt die Energieverteilung die Kombination aus Anfangs- und Endzustand der Elektronen im Kristall wieder, während bei höheren Photonenenergien nur die Zustandsdichte der Anfangszustände im Valenzbandbereich dargestellt wird. Bei der Photoemission unterscheidet man drei Meßverfahren:

- Im einfachsten Fall mißt man bei konstanter Photonenenergie die Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen. Dieses Meßverfahren liefert die sogenannte Energieverteilungskurve EDC („*Energy Distribution Curve*“).
- Wenn man dagegen bei einer konstanten kinetischen Energie der photoemittierten Elektronen mißt und die Photonenenergie kontinuierlich variiert, so kann man bei konstantem Endzustand die Energieverteilung der Anfangszustände ermitteln. Dieses Meßprinzip läuft allgemein unter dem Namen CFS („*Constant Final State*“)-Spektroskopie.
- Ein weiteres typisches Photoemissionsexperiment wird bei konstanter Anfangsenergie durchgeführt. Dies wird erreicht, in dem man sowohl die Photonenenergie als auch die kinetische Energie synchron durchfährt. Dieses Verfahren wird in der Literatur als CIS („*Constant Initial State*“)-Spektroskopie bezeichnet und dient zur Bestimmung der Zustandsdichte der Endzustände.

Da zwischen der kinetischen Energie der Photoelektronen und der Bindungsenergie der Elektronen im Festkörper ein eindeutiger Zusammenhang besteht und die Bindungsenergie der Rumpfelektronen für jedes Element charakteristisch ist, kann mit Hilfe der PES eine qualitative Analyse der chemischen Zusammensetzung des Festkörper durchgeführt werden.

Die Größen Energie, Polarisierung und Einfallswinkel der anregenden Strahlung dienen dabei als frei einstellbare Parameter, um durch Symmetrierauswahlregeln oder durch Variation der mittleren freien Weglänge zusätzliche Aussagen über das vorliegende System zu bekommen [44].

### 3.1.1 Die mittlere freie Weglänge

Die Eindringtiefe der Photonen beträgt im allgemeinen mehrere 1000 Å. Im Gegensatz dazu liegt die Austrittstiefe der angeregten Photoelektronen auf Grund der starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Bereich von 4-50 Å. Bei einer kinetischen Energie von 50 eV erreicht die Oberflächenempfindlichkeit ein Minimum von ungefähr 4 Å [45]. Für die Durchführung von oberflächenempfindlichen Messungen sind daher Anregungsenergien von 50 bis 150 eV am besten geeignet. Durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung kann so die Informationstiefe der Photoelektronen über die mittlere freie Weglänge variiert werden. Diese Energieabhängigkeit ist gerade bei Untersuchungen an „vergrabenen“ Grenzflächen in Heterostrukturen oder bei Diffusionsanalysen von großer Bedeutung. Die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Photoelektronen wird qualitativ durch die „universelle Austrittskurve“ wiedergegeben, die von Seah und Dench für zahlreiche Materialien überprüft wurde [46].

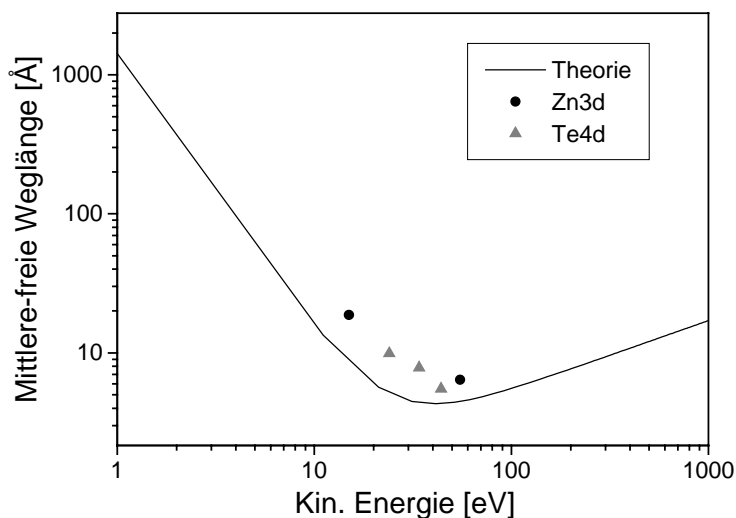
Näherungsweise läßt sich die Energieabhängigkeit der Austrittstiefe der Photoelektronen durch folgende Gleichung beschreiben [40]:

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{1430}{E_{kin}^2} + 0.54 \cdot \sqrt{E_{kin}} \quad (3.2)$$

$\lambda(\text{Å})$  stellt hierbei die mittlere freie Weglänge und  $E_{kin}$  (eV) die kinetische Energie der Photoelektronen relativ zum Fermi-niveau dar.

Die mittlere freie Weglänge ist bei der Beschreibung des Photoemissionsprozesses im Rahmen des Dreistufenmodells beim Transportvorgang der Photoelektronen zur Kristalloberfläche von entscheidender Bedeutung (siehe Kap. 3.2.3) [47]. In Abbildung 3.2 sind neben der

theoretischen Kurve gemäß Gl. 3.2 zum Vergleich mehrere Datenpunkte für das Zn3d- und das Te4d- Rumpfniveau eingezeichnet. Die mittlere freie Weglänge wurde hierbei aus winkelaufgelösten Photoemissionsspektren mit unterschiedlichen Anregungsenergien bestimmt: Dabei wurden aus winkelaufgelösten Messungen für die jeweilige Photonenenergie (30, 70, 80 und 90 eV) das Verhältnis  $R$  aus Oberflächenkomponente, im Fall von ZnSe(100) (Abb. 3.3), bzw. chemisch verschobener Komponente, im Fall der Heterostruktur ZnSe/BeTe(100) (Abb. 4.23) und Volumenkomponente in einem Winkelbereich von  $0^\circ$  bis  $80^\circ$  ermittelt. Mit Hilfe von Gleichung 3.3, die für eine vorgegebene Schichtdicke  $d$  nur  $\lambda$  als freien Fitparameter besitzt, konnte so die mittlere freie Weglänge für verschiedene kinetische Energien durch Anpassen der Theorie an die experimentellen Daten bestimmt werden (Abb. 3.4, 4.24). Für die Schichtdicke  $d$  von ZnSe wurde der Abstand zwischen zwei Zn-Atomlagen angenommen ( $2.83 \text{ \AA}$ ) [40]; für die Heterostruktur ZnSe/BeTe(100) ergab sich  $d$  aus der Schichtdicke der auf BeTe abgeschiedenen ZnSe-Schicht unter Berücksichtigung einer Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur (siehe Kap. 4.3).



**Abbildung 3.2:** *Universelle Austrittskurve. Die Kurve gibt qualitativ die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Photoelektronen an. Eingezeichnet sind außerdem gemessene Austrittstiefen des Zn3d-Niveaus (Kreise) von ZnSe und des Te4d-Niveaus (Dreiecke) einer ZnSe/BeTe-Heterostruktur.*

Die Datenpunkte des Zn3d-Niveaus der ZnSe Probe geben den qualitativen Verlauf der Theorie für die beiden kinetischen Energien 14.7 eV und 54.7 eV sehr gut wieder. Bei der ZnSe/BeTe Heterostruktur, deren ZnSe Schicht eine Dicke von ca.  $12 \text{ \AA}$  (RHEED, Abb. 2.11) aufwies, ist ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der Austrittstiefe von der kinetischen Energie erkennbar. Das Minimum der mittleren freien Weglänge ergibt sich bei einer kinetischen Energie von 45 eV zu  $\sim 5 \text{ \AA}$ .

Wie schon kurz angedeutet, besteht eine weitere Möglichkeit die Informationstiefe der Photoelektronen zu verändern darin, den Emissionswinkel  $\vartheta$  zu variieren (Abb.3.1). Je größer der Winkel zwischen den emittierten Photoelektronen und der Probenormalen ist, desto oberflächenempfindlicher ist die gesamte Meßanordnung.

Es besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Verhältnis  $R$  der Intensitäten aus Oberflächen- und Volumenkomponente und dem Emissionswinkel  $\vartheta$  [48] :

$$R = e^{\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}} - 1 \quad (3.3)$$

Die Schichtdicke  $d$  berücksichtigt dabei die Dämpfung, die das Intensitätssignal aufgrund der darüberliegenden Schicht erfährt. Wenn  $I_0$  die Anfangsintensität war, so ergibt sich für die Intensität  $I$  nach Aufdampfen einer Schicht mit der Dicke  $d$  folgender Zusammenhang:

$$I = I_0 \cdot e^{\frac{-d}{\lambda \cos \vartheta}} \quad (3.4)$$

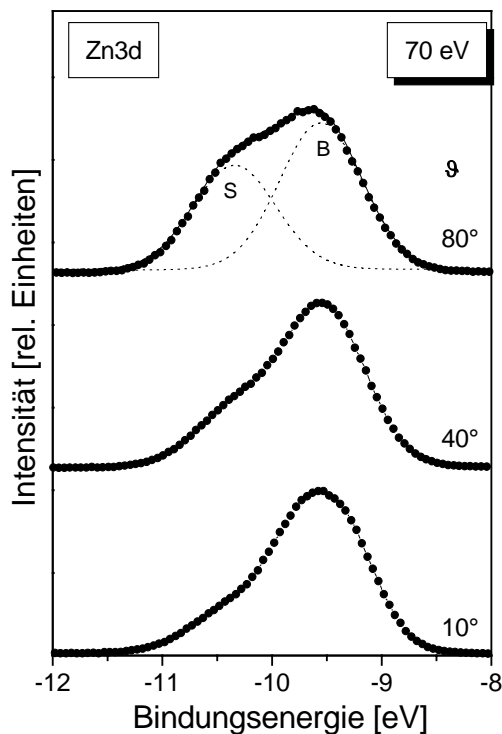
Für winkelintegrierte Messungen, bei denen über verschiedene Ausdringtiefen gemittelt wird, wird oft ein Mittelwert für den Ausdruck  $\lambda \cos \vartheta$  abschätzen, der relativ gut mit der „universellen Kurve“ übereinstimmt.

Beim Durchtritt der Photoelektronen durch die Kristalloberfläche bleibt die Normalkomponente des Elektronenimpulses aufgrund des Symmetriebruchs an der Grenzfläche Kristall/Vakuum nicht erhalten (siehe Kap. 3.2). Folglich ist der Emissionswinkel der emittierten Photoelektronen in der Probe nicht mit dem detektierten Winkel außerhalb des Kristalls identisch, daher müßte in Gleichung 3.3 eigentlich der Emissionswinkel innerhalb des Kristalls berücksichtigt werden. Zusätzlich kommen noch Effekte, wie Brechung und Beugung an der Kristalloberfläche hinzu, die sich ebenfalls ungünstig auf den Emissionswinkel auswirken. Allerdings können diese Effekte vor allem für große kinetische Energien bis auf wenige Ausnahmen vernachlässigt werden [48].

Am Beispiel einer Zn-terminierten ZnSe(100) Probe soll nun explizit die Abhängigkeit der Oberflächenempfindlichkeit vom Emissionswinkel  $\vartheta$  gezeigt werden. Dazu wurde durch mehrmaliges Sputtern und Heizen (jeweils 10 Min sputtern:  $P_{Ar} = 4.0 \cdot 10^{-6}$  mbar,  $I_{Probe} = 9.5 \mu A$ ,  $U = 1.1$  kV und 60 Min. heizen bei  $420^\circ C$ ) eine Zn-reiche ZnSe(100)-Oberfläche präpa-

riert. Nach dieser Prozedur war im LEED-Bild eine klare  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der Oberfläche zu sehen, die einer halben Monolage an Zn-Atomen zugeordnet wird [49], [50].

In Abbildung 3.3 sind typische Photoemissionsspektren für drei unterschiedliche Emissionswinkel  $\vartheta$  ( $10^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $80^\circ$ ) gezeigt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des Zn3d-Niveaus in ZnSe beträgt ungefähr 0.1 eV [50] und konnte daher unter unseren experimentellen Bedingungen (Auflösung: 0.3 eV) nicht aufgelöst werden. Wir erwarten daher, nur ein Peak im Spektrum zu sehen. Man beobachtet jedoch schon bei kleinen Emissionswinkeln eine um 0.84 eV verschobene Spezie, die mit zunehmendem Winkel an Intensität gewinnt. Aufgrund der steigenden Oberflächenempfindlichkeit mit zunehmendem Emissionswinkel und der Tatsache, daß dieser Zustand bei Se-terminierten Oberflächen verschwindet [49], ordnen wir diese Verschiebung zu höheren Bindungsenergien einer Surface Core Level Shift (SCLS) zu.

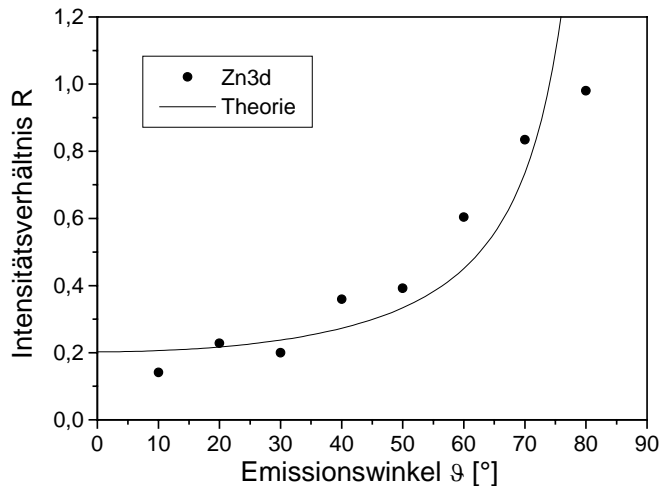


**Abbildung 3.3:** Photoemissionsspektren des Zn3d-Niveaus für eine  $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte ZnSe(100)-Oberfläche bei unterschiedlichen Emissionswinkeln  $\vartheta$ . Die Oberflächen (S)- und Volumen (B)-Komponente sind für den Fall  $\vartheta = 80^\circ$  punktiert eingezeichnet. Die Photonenenergie betrug 70 eV. Die Aufspaltung zwischen S und B beträgt 0.84 eV.

Chen et al. haben ebenfalls an einer Zn-terminierten ZnSe(100)-Oberfläche eine SCLS beobachtet, die um 0.77 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben war [49]. Bei Vos et al. betrug der Wert für die SCLS von ZnSe(100) 0.90 eV [40]. Diese chemischen Oberflächenrumpfniveaushiftungen stimmen sehr gut mit unserem Wert von 0.84 eV überein. Bei der Berechnung des Intensitätsverhältnisses R (durchgezogene Linie) wurde berücksichtigt, daß die  $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche nur eine halbe Monolage an Zn-Atomen besitzt [40]. Das Intensitätsverhältnis R aus Oberflächen (S)- und Volumenbeitrag (B) wurde jeweils aus



den Spektren ermittelt, die zuvor über einen Winkelbereich von  $10^\circ$  integriert wurden, um eine ausreichende Statistik für die Fitroutine zu erhalten. Für den Fit, wie er in Abbildung 3.3 für das  $80^\circ$ -Spektrum angedeutet ist, wurden sog. Voigt-Profile verwendet.



**Abbildung 3.4:** Vergleich zwischen Theorie und experimentell bestimmter Intensitätsabhängigkeit von  $R$ . Die Anregungsenergie betrug 70 eV. Die Zn-reiche Oberfläche des ZnSe Substrats wurde durch Sputtern und Heizen präpariert.

Eine Voigt-Kurve stellt eine Faltung aus einer Lorentz- und einer Gaußkurve dar, wobei die endliche Auflösung von Monochromator und Analysator durch die Gaußverteilung gegeben ist. Die Lorentzverbreiterung dagegen wird durch die endliche Lebensdauer des beim Photoemissionsprozeß entstandenen Loches bewirkt [51]. Zusätzlich wird die Linie noch durch Streuprozesse mit Elektronen und Phononen gaußverbreitert. Um nun aber zu gewährleisten, daß man ein physikalisch sinnvolles und eindeutiges Ergebnis bekommt, darf der Parameterraum für die Fitroutine nicht zu groß gewählt werden (siehe Kap. 4.1.2).

Die Variation der mittleren freien Weglänge über die kinetische Energie bzw. über den Emissionswinkel der Photoelektronen, die durch die Gleichungen 3.2 bzw. 3.3 beschrieben wird, konnte am Beispiel einer ZnSe(100)-Oberfläche und einer „vergrabenen“ ZnSe/BeTe-Grenzfläche sehr gut reproduziert werden.

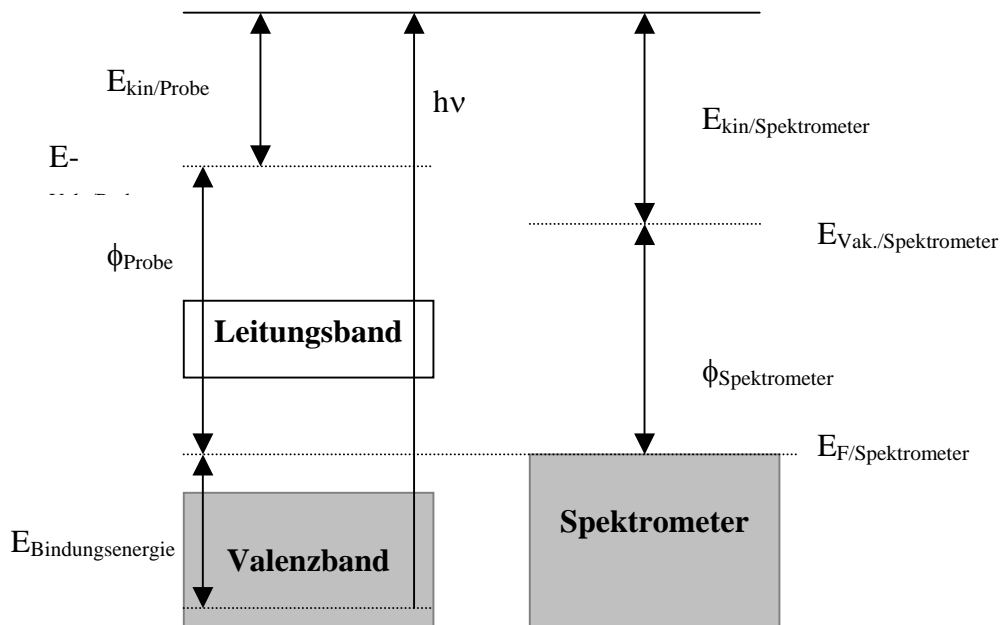
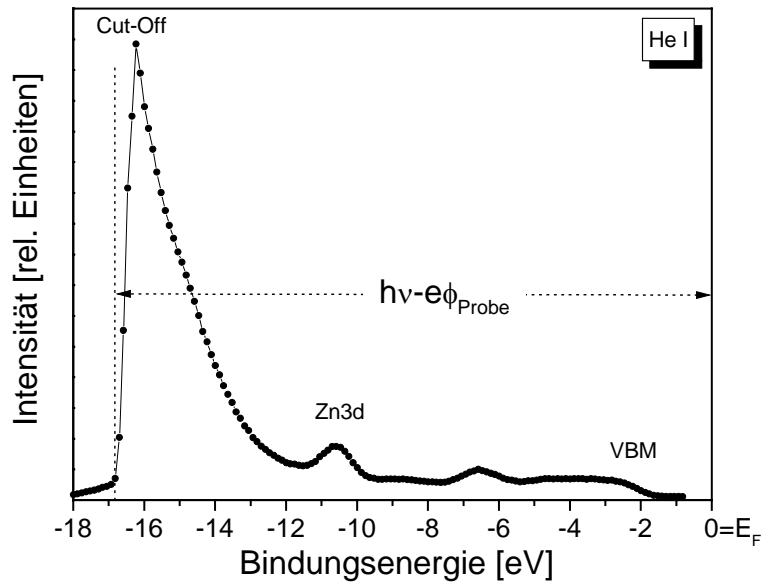
### 3.1.2 Das Referenzniveau

Vergleiche von absoluten Bindungsenergien unterschiedlicher Systeme sind aufgrund des Bezugspunkts oftmals problematisch. Energieangaben in theoretischen Modellen und Messungen bei denen die Systeme nicht miteinander gekoppelt sind, beziehen sich meist auf das Vakuumniveau. Bei Halbleiterheterostrukturen oder Metall-Halbleiterkontakten wird als Referenzniveau in der Regel das Fermi-Niveau bzw. das CNL (charge neutrality level) (siehe Kap. 3.3.2) herangezogen. Der Unterschied zwischen Vakuum-Niveau und Fermi-Niveau ist durch die Austrittsarbeit gegeben, die sich durch das Aufbringen eines zweiten Halbleiters oder Metalls natürlich ändern kann. Beim Meßprozeß wird die Probe in Kontakt mit dem Spektrometer gebracht und es stellt sich im Fall eines Ohmschen Kontaktes eine gemeinsame Fermi-Energie ein. Die Austrittsarbeit des Analysators übernimmt dabei die Rolle einer Apparaturkonstante.

Eine experimentelle Anordnung für die Photoelektronenspektroskopie im „EDC-Modus“ ist schematisch in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Anregungsenergie bleibt konstant und die kinetische Energie der Photoelektronen wird im Analysator des Photoelektronenspektrometers gemessen. Experimentell wird dies durch die Vorgabe einer Paßenergie (z.B. 30 eV) und das Anlegen einer Retardierungsspannung an die Probe erreicht. Durch die kontinuierlich variierende Retardierungsspannung werden die Photoelektronen entsprechend ihrer Bindungsenergie entweder beschleunigt oder abgebremst und schließlich im Detektor nachgewiesen. Die Bindungsenergie der angeregten Zustände bezieht sich, da die kinetische Energie der Photoelektronen nicht oberhalb der Probe, sondern im Analysator gemessen wird, auf das Vakuumniveau des Spektrometers ( $E_{\text{Vak./Spektrometer}}$ ). Bei Kenntnis der Austrittsarbeit des Analysators kann man dementsprechend die Bindungsenergie der Photoelektronen bezogen auf die Fermi-Energie des Analysators ( $E_{\text{F/Spektrometer}}$ ) berechnen.

Ist die Probe leitend mit dem Spektrometer verbunden, so ist die Fermi-Energie des Analysators identisch mit der Fermi-Energie der Probe (Abb. 3.5). Bei einer Metallprobe kann deshalb die Fermi-Energie unmittelbar aus dem EDC-Spektrum bestimmt werden. Bei einer Halbleiterprobe dagegen liegt die Fermi-Energie bzw. das chemische Potential  $\mu$  in der Bandlücke und ist daher für die Photoemission nicht direkt zugänglich.

In Metallen ist das Kontinuum der erlaubten Zustände bei  $T = 0\text{K}$  bis zu einer maximalen Energie, dem chemischen Potential  $\mu$ , besetzt. Bei  $T = 0\text{K}$  ist die Energie des höchsten besetzten Zustandes gleich der Fermi-Energie  $E_F$ . Bei endlicher Temperatur unterscheiden sich  $\mu$  und  $E_F$  in erster Näherung nur um den Faktor  $(k_B T)^2$  ( $k_B$ : Boltzmannkonstante,  $T$ : Tempera-



**Abbildung 3.5:** Photoemissionsspektrum von  $\text{ZnSe}(100)$  bei einer Anregungsenergie von  $21.2\text{ eV}$ . Die Fermi-Energie des Analysators wurde durch Aufdampfen von Gold auf  $\text{ZnSe}(100)$  bestimmt. Schematische Darstellung der Meßanordnung bei der die Halbleiterprobe in Kontakt mit dem Analysator ist (unten).

tur). Aus diesem Grund wird daher bei nicht allzu hohen Temperaturen das chemische Potential meist mit  $E_F$  bezeichnet.

Im allgemeinen bestimmt man die Fermi-Energie des Systems Halbleiterprobe – Spektrometer durch eine Vergleichsmessung an einem Metall, z.B. Gold (Au), oder bezieht die Bindungsenergie auf die Oberkante des Valenzbandes (VBM). In unserem Fall haben wir die Fermi-Energie des Analysators durch sukzessives Aufdampfen von Gold auf ein hoch dotiertes ZnSe(100)-Substrat ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) zu  $5.1 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$  bestimmt. Dabei nahmen wir an, daß sowohl der aufgedampfte Goldfilm und die Indiumklebung auf der Rückseite das ZnSe-Substrat mit dem Molybdän-Inlay leitend verbunden hat. Da bei keiner Messung jemals eine Aufladung beobachtet wurde, gehen wir davon aus, daß bei den untersuchten Proben sowohl eine genügend große Dotierung als auch eine ausreichend leitende Kontaktierung vorhanden war.

Ein Photoemissionsspektrum (Abb. 3.5) besteht aus Valenzband- und Rumpfniveaubereich, die auf einer Bindungsenergieskala nicht klar von einander getrennt werden kann. Die Zustände im Valenzband zeichnen sich, zumindest bei einkristallinen Proben, dadurch aus, daß sie eine Energiedispersion  $E(\vec{k})$  zeigen (siehe Kap. 5), während Rumpfniveaustände aufgrund ihrer starken Lokalisierung keine derartige Abhängigkeit vom Impuls aufweisen. Alle diese Zustände sind zusätzlich noch mit einem kontinuierlichen und zu niedriger Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) hin ansteigendem Untergrund überlagert, der dadurch hervorgerufen wird, daß das Photoelektron auf dem Weg zur Oberfläche Energieverluste erleidet. Die hochenergetische Kante des Photoelektronenspektrums rührt von Elektronen her, deren Energie vor der Emission gleich der Fermienergie  $E_F$  (Metall) bzw. Valenzbandmaximum VBM (Halbleiter) der Probe war. Deren Bindungsenergie ist definitionsgemäß Null. Der sogenannte „Cut-off“, der die niederenergetische Seite des Spektrums bildet, repräsentiert Sekundärelektronen, die gerade noch aus der Probe herausgelöst werden können; ihre kinetische Energie bezogen auf das Vakuumniveau der Probe ist Null.

#### 3.1.3 Bemerkungen zum Referenzniveau

Der Probenaufbau, bestehend aus Probe (z.B. BeTe), GaAs-Puffer, GaAs-Substrat, Indiumkleber und Molybdän-Inlay, weist eine Vielzahl von Halbleiter- bzw. Metallgrenzflä-

chen auf, die alle einen mehr oder weniger großen Einfluß auf die Lage der Fermi-Energie in der Probe haben können. Die daraus resultierende Bandverbiegung auf der Rückseite der Probe, die sich bei Halbleitern in der Größenordnung von 100-1000 Å erstreckt [25], kann unter Umständen den Bandverlauf an der Grenzfläche überlagern, wenn die Schichtdicke der Probe zu gering ist. In diesem Fall mißt man nicht nur die Bandverbiegung, die sich aufgrund des Ladungstransfers zwischen den beiden Halbleitern der Heterostruktur eingestellt hat, sondern auch die abklingende Bandverbiegung verursacht durch die Probenhalterung.

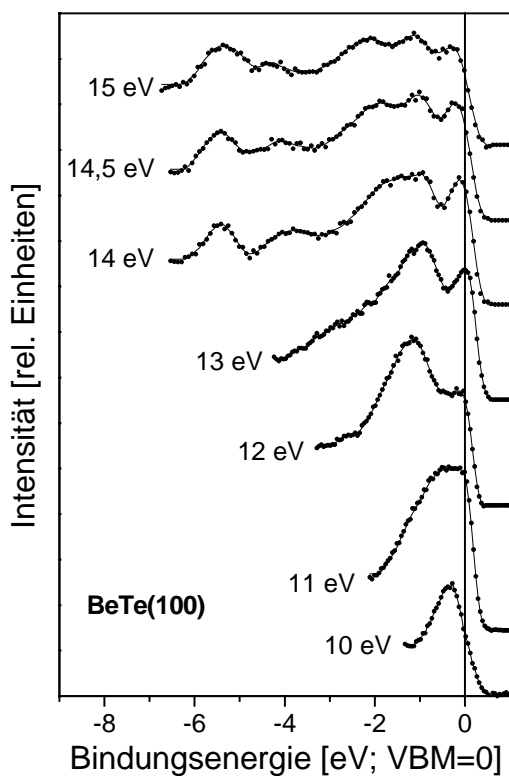
Die Lage des Fermi-Niveaus im Inneren des Halbleiters hängt bei konstanter Temperatur nur von der Art und Höhe der Dotierung ab. Die von uns charakterisierten epitaktischen Schichten waren immer nominell undotiert [52], d.h. die Leitfähigkeit der Proben rührte allein aus den eingebauten Defekten während des Wachstums her. Die Anzahl dieser Defekte ist natürlich eine statistische Größe, die sich unter Umständen bei jedem Wachstumsprozeß ändern kann. Damit ändert sich im Prinzip auch die Lage des Valenzbandes und aller Rumpfniveaus bezüglich  $E_F$  von Probe zu Probe.

An der Oberfläche kann das Fermi-Niveau bei einer anderen Bindungsenergie liegen als im Vergleich zum Volumen, wenn z.B. intrinsische oder defektinduzierte Bandlückenzustände das Fermi-Niveau „pinnen“. Auch Oberflächenzustände können bei genügend hoher Zustandsdichte die energetische Lage des Fermi-Niveaus fixieren [53], was dementsprechend auch zu einer Bandverbiegung in der Oberflächenregion führt, die unter Umständen bis zu 0.5 eV betragen kann [39]. Die Bestimmung des Valenzbandmaximums oder der Rumpfniveaus bezüglich einer absoluten Energie ( $E_{F/\text{Spektr.}}$ ) kann daher auch bei „gleichen“ Proben zu etwas unterschiedlichen Ergebnissen führen. Die von uns beobachteten Schwankungen für Proben, die unter gleichen Wachstumsbedingungen hergestellt wurden, lagen jeweils im Bereich der Meßunsicherheit von  $\pm 0.1$  eV.

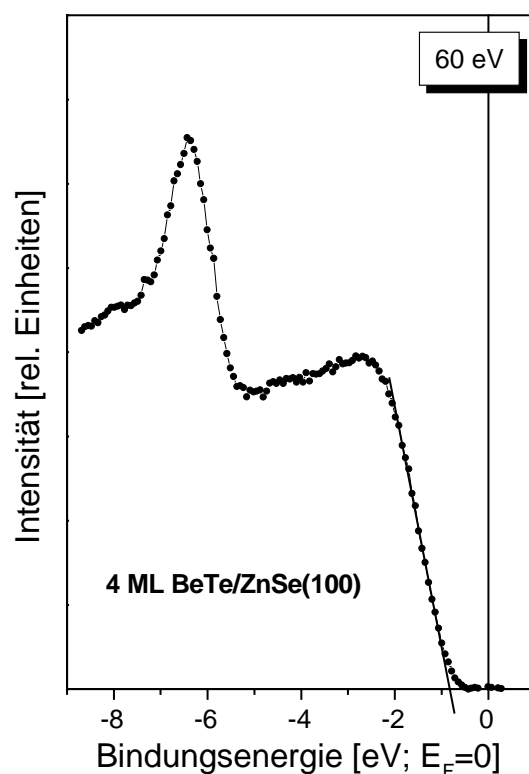
Die Angabe absoluter Energien erleichtert zwar den Vergleich mit Literaturdaten oder theoretischen Modellen, ist aber für die Bestimmung von Valenzbanddiskontinuitäten und Bandstrukturen nicht unbedingt erforderlich, da sich die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuitäten nur auf relative Änderungen der Valenzbandmaxima und der Rumpfniveaus bezieht und sich die Bandstrukturbestimmungen am Valenzbandmaximum orientieren.

### 3.1.4 Bestimmung des Valenzbandmaximums

Ähnlich wie bei der Verwendung der Referenzniveaus (Vakuumniveau oder Fermi-Niveau), so haben sich auch bei der Bestimmung der Valenzbandmaxima zwei unterschiedliche Möglichkeiten in der Literatur „eingebürgert“. Je nachdem, ob die Bandstruktur eines Kristalls (siehe Kap. 5) oder die Valenzbanddiskontinuität (siehe Kap. 4) einer Heterostruktur bestimmt werden soll, wird entweder der höchste besetzte Zustand (Abb. 3.6) oder die abfallende Kante (Abb. 3.7) im Valenzbereich des Photoemissionsspektrums herangezogen. In letzterem Fall wird das Valenzbandmaximum entweder durch eine lineare Extrapolation oder durch das Anpassen einer theoretisch berechneten Zustandsdichte bestimmt (siehe Kap. 3.4).



**Abbildung 3.6:** Valenzbandspektren von BeTe(100) gemessen in normaler Emission für Photonenenergien von 10 - 15 eV. Das Valenzbandmaximum ergibt sich aus dem höchsten besetzten Zustand bei einer Anregungsenergie von 13 eV.



**Abbildung 3.7:** Valenzbandspektrum einer BeTe/ZnSe(100) Heterostruktur, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 60 eV. Das Valenzbandmaximum wurde durch lineare Extrapolation zu 0.83 eV bezüglich E<sub>F</sub> bestimmt.

Die Bestimmung des VBM mittels linearer Extrapolation findet vorwiegend bei Messungen mit Synchrotronstrahlung ihre Anwendung, da in diesem Fall sowohl der Wirkungsquerschnitt für Valenzbandzustände als auch ihre Auflösung bedeutend größer ist als für Anregungen mit Röntgenstrahlung. Die Valenzbandkante kann hier mit relativ hoher Genauigkeit (meist besser als 0.15 eV), durch den Schnittpunkt einer Geraden entlang der Valenzbandkante und dem Untergrund bestimmt werden (Abb. 3.7) [54].

Bei Anregungen im XPS-Bereich dagegen muß, aufgrund des geringeren Wirkungsquerschnitts der Valenzbandzustände und der schlechteren Auflösung ( $\sim 0.8$  eV), das VBM durch einen Vergleich mit einer theoretisch berechneten Valenzbandzustandsdichte ermittelt werden [55]. Bei der Bestimmung von Valenzbanddiskontinuitäten bei denen diese beiden Methoden hauptsächlich verwendet werden, ist diese Vorgehensweise des Anpassens der Zustandsdichte an die Valenzbandkante nicht ganz unproblematisch, da in den meisten Fällen Oberflächen-, Defekt- und Grenzflächenzustände in der Theorie nicht entsprechend berücksichtigt werden können (siehe Kap. 3.4).

Da es sich bei der Valenzbandoffsetbestimmung vorwiegend um eine Relativmessung (siehe Kap. 3.3.2.5) handelt, hat sich die Methode der linearen Extrapolation in der Literatur schon seit längerem etabliert [54], [57], [24]. Bei einer konsistenten Anwendung der Methode und bei gleicher Steigung (gleicher Zustandsdichte) der Valenzbandkanten, liegt der mögliche Fehler in der Größenordnung von 0.15 eV. Desweiteren umgeht man das Problem der Energiedispersion: Streng genommen müßte man den Valenzbandoffset (Kap. 3.3) der Heterostruktur am Gammapunkt ( $\vec{k} = 0$ ) bestimmen. Da dies aber fast unmöglich ist aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten der beteiligten Halbleiter und der möglichen Änderung der Bandstruktur beim Aufdampfen des „Epilayers“ (verspannt bzw. unverspannt), bietet die Methode der linearen Extrapolation den Vorteil, daß bei winkelintegrierten Messungen die Valenzbandkante über einen weiten Anregungsbereich quasi konstant in ihrer Bindungsenergie bleibt. Der Grund liegt in der sehr hohen Zustandsdichte am Gammapunkt (siehe Kap. 5), wodurch in alle vorhandenen Übergänge auch Zustände vom Gammapunkt gestreut werden [58].

Bei der Ermittlung der Bandstruktur wird das VBM durch den höchsten besetzten Zustand im Spektrum definiert (Abb. 3.6) [59]. Hierbei ist allerdings darauf zu achten, daß Oberflächenzustände (siehe Kap. 3.2.2) oder sogenannte Zustände hoher Zustandsdichte (siehe

Kap. 5) nicht fälschlicherweise für das VBM gehalten werden [60]. Zur Kontrolle kann zum einen die Symmetrie des Bandverlaufs um den Gammapunkt herum dienen und zum anderen sollte das VBM nach regelmäßigen Abständen (reziproker Gittervektor) wieder im Spektrum zu sehen sein (siehe Kap. 5).

#### 3.1.5 Theoretische Grundlagen der Photoemission

Das grundlegende Konzept der Photoemission beruht darauf, daß die Energie eines Photons vollständig auf ein Elektron übertragen wird. Wenn die Energie des angeregten Elektrons ausreichend hoch ist, so kann es den Festkörper verlassen. Wird das Elektron nicht inelastisch gestreut, so steht die gemessene kinetische Energie des Elektrons über die Photonenenergie direkt mit der Bindungsenergie des Elektrons in Zusammenhang. Wurde das Elektron inelastisch gestreut, trägt es im Spektrum, sofern der Energieübertrag bei der Streuung nicht diskret war, zum Sekundärelektronenuntergrund bei, der im allgemeinen nicht zugeordnet werden kann.

Bei der Photoemission müssen der Impuls- und der Energieerhaltungssatz erfüllt sein. Der Gesamtimpuls ist vor der Emission Null, wenn man den Impuls des Photons vernachlässigt, was bis zu einigen keV Photonenenergie gerechtfertigt ist [44]. Der Gesamtimpuls nach der Emission muß ebenfalls Null sein. Daher muß dem Impuls des Photoelektrons ein gleich großer aber entgegengesetzter Impuls gegenüberstehen, der vom Kristall aufgenommen wird. Da die Masse des Rückstoßpartners sehr viel größer ist als die des emittierten Elektrons, spielt der Rückstoß bei der Energiebilanz keine Rolle.

In der einfachsten Näherung werden die Bindungsenergien einfach den Orbitalenergien der Elektronen gleichgesetzt, eine Näherung, die unter dem Namen *Koopman's Theorem* bekannt ist [61]. Dies stellt aber eine große Vereinfachung des Prozesses dar, da durch die Photoemission aus einem N-Elektronensystem im Anfangszustand ein System mit N-1 Elektronen und einem Loch im Endzustand wird, wobei die verbleibenden Elektronen das entstandene Loch abschirmen. Die Bindungsenergie des emittierten Elektrons ist daher stets kleiner als die ursprüngliche Orbitalenergie.



Der Energiesatz lautet dementsprechend:

$$E(N) + h\nu = E(N-1) + E_{kin}(\vec{k}) \quad (3.4)$$

$E(N)$  ist die Energie des Anfangszustands mit insgesamt  $N$  Elektronen und  $E(N-1)$  die Energie des Endzustandes der Probe nach Emission eines Elektrons aus einem Zustand  $\vec{k}$  mit der Energie  $E_{kin}(\vec{k})$ . Die Relaxation, die als Folge des primär erzeugten Photolochs auftritt, ist ein typischer Endzustandseffekt. Dieser läßt sich in zwei unabhängige Beiträge aufteilen [62]: Erstens die intraatomare Relaxation, die durch die geänderte Struktur der Orbitale des Atoms hervorgerufen wird, und zweitens die extraatomare Relaxation durch einen Ladungstransfer zur Abschirmung des Lochs durch benachbarte Elektronen.

Die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand wird als Bindungsenergie  $E_B(\vec{k})$  bezeichnet. Die Bindungsenergien werden meist auf das Fermi-niveau bezogen; da die kinetische Energie der emittierten Elektronen erst im Spektrometer gemessen wird, geht zusätzlich die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\varphi_{sp}$  in die Energiebilanz mit ein (Abb. 3.5), so daß sich folgender Zusammenhang ergibt:

$$E_B(\vec{k}) = h\nu - E_{kin}(\vec{k}) - \varphi_{sp} \quad (3.4)$$

Rechnerisch erhält man diese Energien durch Lösen der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator für die Wechselwirkung zwischen einem Elektron im Potential  $V$  und einem Strahlungsfeld  $\vec{A}$ :  $H = H_0 + H'$

$$\text{mit } H' = \frac{e}{2m_e c} (\vec{A} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{A}) - e\phi + \frac{e^2}{2m_e c^2} |\vec{A}|^2 \quad (3.5)$$

wobei  $\vec{A}$  und  $\phi$  das Vektorpotential und das skalare Potential der einfallenden Strahlung darstellen und  $\vec{P} = i\hbar\nabla$  der Impulsoperator ist. Dabei läßt sich immer eine Eichung  $\phi = 0$  wählen. Das Photonenfeld  $\vec{A}$  wird im allgemeinen durch eine ebene Welle angenähert. Diese wird im Rahmen der Dipolnäherung in eine Reihe entwickelt, wobei nur das erste Glied berücksichtigt wird. Diese Näherung ist im UPS-Bereich recht gut erfüllt, wird aber auch mit Erfolg auf den

Bereich der weichen Röntgenstrahlung ausgedehnt. Der Term  $|\vec{A}|^2$  ist im allgemeinen klein und kann vernachlässigt werden, da er Mehrphotonenprozesse beschreibt. Zusammen mit der Coulombbeichnung  $\nabla\vec{A}=0$ , reduziert sich der Störoperator  $H'$  zu:

$$H' = \frac{e}{m_e c} \vec{A} \cdot \vec{P} \quad (3.6)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $w_{if}$  von einem Anfangszustand  $\varphi_i$  der Energie  $E_i$  in einen Endzustand  $\varphi_f$  der Energie  $E_f$  ist dann gegeben durch „Fermi's Goldene Regel“ [63]:

$$w_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \varphi_f | \vec{A} \cdot \vec{P} | \varphi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.7)$$

$\varphi_i$  und  $\varphi_f$  stellen dabei die exakten Vielteilchen-Eigenzustände des Systems dar, wobei  $\varphi_f$  das emittierte Photoelektron enthält. Um nun mit Hilfe von Gleichung 3.7 experimentelle Daten interpretieren zu können, ist es notwendig die Matrixelemente und die Energien  $E_i$  und  $E_f$  zu bestimmen. Dazu müssen geeignete Wellenfunktionen gefunden werden, worin die Hauptschwierigkeit der theoretischen Beschreibung liegt.

Im einfachsten Fall wird für die Elektronenwellenfunktion ein Satz von  $N$  Ein-Elektronenwellenfunktionen angesetzt. Als Potential wird ein Ein-Teilchen-Potential selbstkonsistent bestimmt, in dem mit Hilfe des Hartree-Fock Verfahrens die Elektron-Elektron-Wechselwirkung näherungsweise berücksichtigt wird (Slater-Determinante). Durch die Verwendung der Slater-Determinante steht ein vollständiger, orthogonaler Satz von Wellenfunktionen zur Verfügung, der mittels eines Variationsverfahrens in „beliebiger“ Genauigkeit verwendet werden kann.

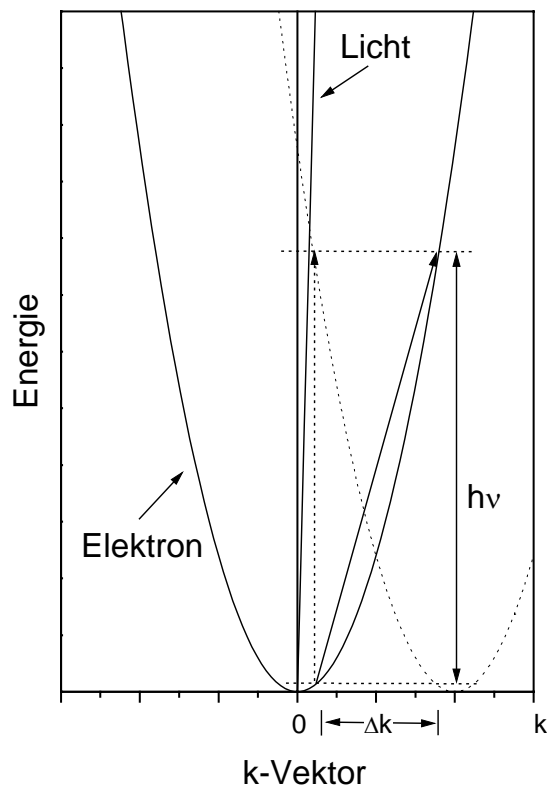
Während die gemessenen Bindungsenergien von äußeren Valenzniveaus oft relativ gut mit den im Ein-Teilchenbild gewonnenen Orbitalenergien übereinstimmen (Koopmann's Theorem), sind bei Rumpfniveaus die schon erwähnten Relaxationseffekte von großer Bedeutung und müssen in der Hartree-Fock Rechnung entsprechend berücksichtigt werden. Relativistische Korrekturen dagegen sind nur bei tiefliegenden Rumpfniveaus schwerer Elemente nötig [64].

## 3.2 Grundlagen der Bandstrukturbestimmung

### 3.2.1 Bandstrukturbestimmung mit winkelaufgelöster Photoemission

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die allgemeinen theoretischen Grundlagen der Photoemission diskutiert. Daran anknüpfend wird nun auf eine Anwendung der winkelaufgelösten Photoemission näher eingegangen: die theoretische Bestimmung der Oberflächen- und Volumenbandstruktur eines einkristallinen Festkörpers.

Ein einkristalliner Festkörper zeichnet sich unter anderem dadurch aus, daß sich aufgrund der Periodizität des Atomgitters besetzte und unbesetzte Valenz- bzw. Leitungsbänder ausbilden. Diese Energiebänder zeigen eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$ , die sogenannte Dispersion  $E(\vec{k})$ .



**Abbildung 3.8:** Dispersion von freien Elektronen und Photonen (durchgezogene Linie). Die Periodizität des Gitters verursacht eine Zurückfaltung der Elektronenbänder an der Zonengrenze (punktete Linie). An dieser Grenze entstehen im Falle eines periodischen Potentials durch Braggreflexion verbotene Energiebereiche (nicht eingezeichnet).

Mit winkelaufgelöster Photoemission unter Verwendung der Synchrotronstrahlung ist es möglich, direkt die Dispersion  $E(\vec{k})$  der besetzten elektronischen Zustände eines Festkörpers zu vermessen (PES). Dabei ist die Synchrotronstrahlung in einem Anregungsbereich von 10-100 eV aufgrund des großen Wirkungsquerschnitts im Valenzbandbereich, der guten  $\vec{k}$ -Auflösung und der geringen Linienbreite der anregenden Strahlung besonders gut geeignet. Wie schon zuvor erwähnt, beruht das grundlegende Konzept der Photoemission darauf, daß Energie und Impuls des Photons vollständig auf ein im Festkörper gebundenes Elektron übertragen wird. Ein freies, nicht relativistisches Elektron kann kein Photon absorbieren, da in einem solchen Prozeß nicht gleichzeitig die Energie und der Impuls erhalten bleiben [44]. In diesem Fall gibt es keinen Schnittpunkt der Dispersionsrelation des Lichtes  $k = c \cdot v$  mit der Parabel eines freien Elektrons (Abb. 3.8).

Im kristallinen Festkörper kann jedoch der Impuls mit dem Atomgitter ausgetauscht werden, so daß elektronische Anregungen durch die Absorption eines Photons stattfinden können. Im erweiterten reziproken Bandschema bedeutet das, daß man eine periodische Anordnung freier Elektronenparabeln im Abstand des reziproken Gittervektors erhält, die sich an der Brillouinzone  $\pi/a_0$  schneiden ( $a_0$ : Gitterkonstante des Kristalls; Abb. 3.8). Für ein Elektron im Kristall stellt das Gitter Impulse in ganzzahligen Vielfachen des reziproken Gittervektors  $\vec{G}$  zur Verfügung. Für Energien, die kleiner sind als 1 keV, kann dabei der Impuls des Photons gegenüber dem Elektronenimpuls vernachlässigt werden. Man vergleiche dazu den Beitrag des Wellenzahlvektors eines Photons  $k_p \cong 0.004 \text{ \AA}^{-1}$  der Energie  $h\nu = 80 \text{ eV}$  mit dem eines Elektrons  $k_e > 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Das heißt, durch die Anregung ändert sich der Impuls des Elektrons nur modulo eines reziproken Gittervektors. Im reduzierten reziproken Bandschema entspricht diese Anregung einem senkrechten Übergang. Je nach der gewählten Photonenenergie können deshalb nur Übergänge an bestimmten Punkten im reziproken Raum erfolgen.

Das angeregte Elektron befindet sich jetzt in einem Festkörperzustand, der im Grundzustand nicht besetzt ist und kann sich in diesem Zustand im Kristall frei ausbreiten. An der Oberfläche koppelt dieser Zustand, sofern die Energie oberhalb der Austrittsarbeit des Festkörpers liegt, an einen freien Vakuumzustand und wird emittiert (Dreistufenmodell). Falls die Energie unterhalb des Vakuumniveaus der Probe liegt, existieren die Zustände nur im Inneren des Kristalls. Man unterscheidet dabei zwischen Volumenzuständen, die sich als Blochwelle durch den ganzen Kristall ausbreiten, und Oberflächenzuständen, die an der Oberfläche des Kristalls lokalisiert sind. Oberhalb des Vakuumniveaus sind Vakuumzustände vorhanden, die

entweder an einen volumenartigen Blochzustand im Inneren des Kristalls ankoppeln oder exponentiell ins Innere abfallen. Wie diese Vakuumzustände aussehen und welche Annahmen gemacht werden müssen, um von einem emittierten Photoelektron Rückschlüsse auf den gebundenen Elektronenzustand im Festkörper machen zu können, wird im folgenden näher erläutert.

#### 3.2.2 Oberflächenbandstruktur

Ein periodisches Potential impliziert periodische Blochfunktionen mit periodischen Ladungsdichten in jedem Zustand. Mit der Einführung der Oberfläche müssen diese Lösungen der Schrödingergleichung modifiziert werden. Es wurde als erstes von Tamm et al. gezeigt, daß durch die Einführung der Oberfläche neue Randbedingungen bei der Lösung der Schrödingergleichung berücksichtigt werden müssen [65]. Diese Randbedingungen erzeugen Lösungsfunktionen, in denen die Elektronen an der Oberfläche lokalisiert sind. Durch die Existenz der Oberfläche können aber auch Zustände in den verbotenen Zonen (Energielücken) mit allerdings komplexem Wellenvektor eine endliche Lösung der Schrödingergleichung durch Anpassung an eine nach außen exponentiell abfallende Wellenfunktion ergeben. Die Wellenfunktion eines Oberflächenzustands ist im Inneren des Kristalls darstellbar durch eine Blochwelle, die multipliziert wird mit einer nach innen abfallenden Exponentialfunktion. Im Außenraum ist eine einfache Exponentialfunktion anzusetzen, die an der Oberfläche stetig differenzierbar in die modifizierte Blochfunktion im Innenraum übergeht. Das heißt, die Wahrscheinlichkeit ein Elektron in einem Oberflächenzustand zu finden, nimmt exponentiell mit zunehmendem Abstand nach innen oder außen hin ab. Dabei kann der Zustand im Volumen auf die Wahrscheinlichkeit null, im Fall eines *reinen Oberflächenzustandes*, oder auf einen endlichen Wert, im Fall einer *Oberflächenresonanz*, abfallen.

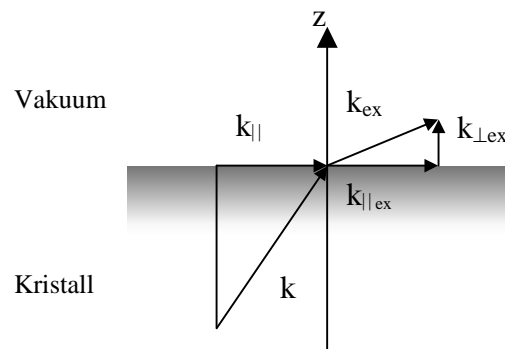
Die eindeutige Zuordnung von Oberflächenzuständen aus Photoemissionsexperimenten ist unter anderem von großer Bedeutung bei der eindeutigen Identifizierung der Volumenbandstruktur. Folgende Kriterien können dabei hilfreich sein, Oberflächenzustände zu identifizieren:

### 3. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

---

- Bei Photoemissionsexperimenten in Normalenrichtung ( $k_{\parallel}=0$ ) muß der Oberflächenzustand unabhängig von der Photonenenergie sein.
- Oberflächenzustände zeigen im allgemeinen eine starke Abhängigkeit von der Bedeckung mit Fremdatomen. Die meisten Oberflächenzustände verschwinden bei der Adsorption (Absättigung der „dangling bond“-Zustände).
- Oberflächenzustände gehören nicht zur dreidimensionalen Bandstruktur. Sie liegen in einer Energiebandlücke des Volumens.
- Die Übergänge von Oberflächenzuständen zeigen oft eine starke Intensitätszunahme mit Abnahme der Photonenenergie mit typischen Maxima für Halbleiter bei etwa  $h\nu = 20$  eV [30].

Wie schon angedeutet, zeigen die Oberflächenzustände charakteristischerweise nur Dispersion für die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche ( $k_{\parallel}$ ), da die Periodizität des Kristalls in dieser Richtung erhalten bleibt. Die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche ( $k_{\perp}$ ) hingegen bleibt aufgrund des Potentialsprunges an der Grenzfläche Kristall/Vakuum nicht erhalten.



**Abbildung 3.9:** Erhaltung der Parallelkomponente des Wellenvektors während der Transmission des Elektrons durch die Oberfläche.

Die Parallelkomponente des Elektronenimpulses  $k_{\parallel}$  bleibt bis auf einen reziproken Oberflächengittervektor  $G_S$  erhalten:

$$k_{\parallel,ex} = k_{\parallel} + G_S \quad (3.8)$$

Da die Anregung in einem direkten Übergang erfolgt und der Impuls des Photons vernachlässigbar gering ist, ist der Impuls im angeregten Zustand des Elektrons gleich dem Impuls im Grundzustand aus dem das Elektron angeregt wurde.

Mit dem Polarwinkel  $\vartheta$  (Abb. 3.1) unter dem das Elektron relativ zur Normalen der Oberfläche des Festkörpers emittiert wird, besteht folgender Zusammenhang [44]:

$$k_{\parallel} = \left( \frac{1}{\hbar} \right) \cdot \sqrt{2m_e E_{kin}} \cdot \sin(\vartheta) \quad (3.9)$$

Dabei ist  $m_e$  die Masse des Photoelektrons und  $E_{kin}$  die kinetische Energie des Elektrons. Somit läßt sich die Impulskomponente parallel zur Oberfläche direkt ohne weitere Annahmen bestimmen.

### 3.2.3 Volumenbandstruktur

Die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche ist beim Durchtritt durch die Grenzfläche Kristall/Vakuum im Gegensatz zum parallelen Impuls keine Erhaltungsgröße. Der Potentialsprung an der Kristalloberfläche und der dortige Symmetriebruch verändern  $k_{\perp}$  derart, daß man ohne Annahmen keine Aussage mehr über den Anfangszustand des emittierten Elektrons im Kristall treffen kann. Eine vollständige Beschreibung des Photoemissionsprozesses kann deshalb nur mit Hilfe der Quantenmechanik gemacht werden [66-68].

Der Prozeß, daß ein Elektron aus einem besetzten Volumenzustand im Kristall in einen freien Zustand im Detektor angeregt wird, sollte bei einer vollständigen quantenmechanischen Theorie in einem Schritt behandelt werden. Theoretische Modelle, die das Photoemissionsexperiment derart beschreiben, bezeichnet man dementsprechend als *Einstufenmodell*. Diese Theorien beinhalten unter anderem auch spektrale Verbreiterungseffekte, die durch die endliche Lebensdauer der Elektron-Loch-Anregung oder durch inelastische Streu- und Rekombinationsprozesse zustande kommen [69]. Die Hauptschwierigkeit bei dieser Art der theoretischen Beschreibung besteht darin, möglichst physikalisch sinnvolle Endzustände zu wählen, um eine eindeutige Interpretation der einzelnen Zustände bzw. Übergänge zu bekommen. Im allgemeinen sind die Endzustände Linearkombinationen aus Oberflächen-, Leitungsband-

und Eigenzuständen außerhalb des Kristalls. Eine Beschreibung von Einstufenmodellen findet sich zum Beispiel in Arbeiten von Borstel, Feibelman und Eastman, Almbladh [70-72]; numerische Verfahren zur Berechnung von Photoemissionsspektren wurden vor allem von Pendry [73] und Stampfl [74] entwickelt.

Eine etwas einfachere und mehr anschaulichere Theorie beschreibt den Photoemissionsprozeß im sogenannten *Dreistufenmodell*. Hierbei wird der Vorgang in drei voneinander unabhängige Prozesse zerlegt:

1. Anregung eines Elektrons aus einem Anfangszustand im Valenzband in einen Endzustand im Leitungsband.
2. Transport des angeregten Elektrons zur Kristalloberfläche.
3. Durchtritt des Photoelektrons durch die Oberfläche und Ankopplung an einen freien Elektronenzustand.

Für Bandstrukturberechnungen spielt hierbei die kinetische Energie der Photoelektronen die Hauptrolle; Verbreiterungseffekte und relative Intensitäten sind in dieser Beschreibung eher zweitrangig, d.h. die Eindringtiefe der einfallenden Strahlung sowie inelastische Streuprozesse bleiben im allgemeinen unberücksichtigt.

Das Dreistufenmodell wird in der Literatur vorwiegend bei der Auswertung von experimentellen Daten angewandt, die mit einer hohen Anregungsenergie  $h\nu > 25$  eV gemessen werden, um eine möglichst gute Übereinstimmung der angeregten Leitungsbandzustände mit den parabelähnlichen Endzustandsbändern der freien Elektronen zu garantieren [44]. Auch bei relativ neuen Materialien findet diese Methode bevorzugt Anwendung, da für diese Halbleiterproben meist noch keine theoretischen Bandstrukturdaten vorliegen [75]. Ein weiterer Grund für die Beliebtheit dieser Auswertemethode zur Bestimmung von  $k_{\perp}$  ist die relativ einfache Gleichung, die sich aus der Annahme der Endzustandsparabeln ergibt. Berechnungen von geeigneten Pseudopotentialen und Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen wie im Fall der quantenmechanischen Berechnung, reduzieren sich auf das Anpassen eines Fitparameters, des inneren Potentials  $V_0$ . Zusätzlich kann das Problem ein eindeutiges  $k_{\perp}$  zu finden noch durch die Meßgeometrie eingeschränkt werden. Eine „bevorzugte“ Geometrie ist dabei die *normale Emission* bei der die Parallelkomponente des Wellenvektors  $k_{\parallel} = 0$  ist, d. h. für



Messungen senkrecht zur Probenoberfläche hat der Elektronenimpuls nur eine  $k_{\perp}$ -Komponente. Durch die vorgegebene Orientierung der Kristalloberfläche (z.B. [100]-Richtung) ist der Wellenvektor  $\vec{k}$  dadurch festgelegt.

### 3.2.3.1 Bestimmung der Volumenbandstruktur in normaler Emission mit der Annahme von freien Elektronenendzuständen

Die Annahme eines freien Elektronenendzustandes ist eine etwas grobe Näherung, die aber in sehr vielen Fällen recht zufriedenstellende Aussagen über die Bandstruktur der untersuchten Probe liefert. Beim Durchtritt durch die Festkörperoberfläche koppelt der angeregte Zustand an einen Vakuumzustand an, der der Dispersionsrelation freier Elektronen genügt:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{k}^2 \quad (3.10)$$

Für die senkrechte Komponente des Wellenvektors  $k_{\perp}$  erhält man dementsprechend:

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{kin} + |V_0|) - g_{\parallel}^2} - G_{\perp}, \quad (3.11)$$

wobei  $E_{kin}$  die kinetische Energie der Photoelektronen,  $V_0$  das innere Potential relativ zum Vakuumniveau und  $G_{\perp}$  die senkrechte Komponente eines reziproken Gittervektors des Volumens ist. Der Vektor  $g_{\parallel}$  ist im allgemeinen eine Linearkombination aus den Parallelkomponenten eines reziproken Volumengittervektors  $\vec{G} = (G_{\perp}, G_{\parallel})$  und eines reziproken Gittervektors der idealen oder rekonstruierten Oberfläche. Im Falle von  $g_{\parallel} = 0$  spricht man von sog. „primary cone emission“, wohingegen man Übergänge mit  $g_{\parallel} \neq 0$  mit „secondary cone emission“ bezeichnet [76].

Die intensitätsstärksten Übergänge in einem Photoemissionsspektrum unter normaler Emission sind die „primary cone emission“-Übergänge mit einem reziproken Gittervektor entlang der Oberflächennormalen. Allerdings besteht auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit Photoelektronen zu detektieren, deren Impulsvektor durch eine Parallelkomponente des rezip-

roten Oberflächen- bzw. Volumengittervektors in Richtung der Oberflächennormalen zurückgefaltet wird. Die Intensität dieser Übergänge ist deutlich geringer als bei direkten Übergängen [76].

#### **3.2.3.2 Bestimmung der Volumenbandstruktur in normaler Emission mit der Annahme theoretisch berechneter Endzustände**

Die Bestimmung der Volumenbandstruktur eines Festkörpers ist aufgrund ihrer Komplexität (Oberflächenzustände, Oberflächenresonanzen, Kreuzungen der Bänder und indirekte Übergänge) nicht immer eindeutig und besitzt daher mehrere Interpretationsmöglichkeiten über die Herkunft oder die Entstehung einzelner Zustände. Um diese Interpretationsmöglichkeiten weiter einzuschränken bzw. mit der freien Elektronennäherung zu vergleichen, wurde eine Kooperation mit der theoretischen Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Hanke in Würzburg aufgebaut. Mit Hilfe von theoretischen Berechnungen wurde die Intensität des Photostroms einer Elektron-Loch-Anregung berechnet und mit den experimentellen Daten aus unseren winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen verglichen. Hierzu wurden durch Herrn Dr. A. Fleszar im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie Grundzustandsberechnungen in LDA-Näherung (Lokale-Dichte-Näherung) durchgeführt.

##### **3.2.3.2.1 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie**

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat als Verfahren zur näherungsweise Lösung von quantenmechanischen Vielteilchenproblemen in der Atom- und Festkörperphysik eine sehr große Bedeutung erlangt. Insbesondere in Verbindung mit ab initio-Techniken zur Berechnung von elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Festkörperen ist die DFT aus der theoretischen Festkörperphysik nicht mehr wegzudenken. Die Grundlagen der DFT wurden in den sechziger Jahren in den Arbeiten von Hohenberg und Kohn, sowie Kohn und Sham formuliert [66], [67], [77], [78]. An dieser Stelle werden nun die Ideen dieser Theorie kurz skizziert, soweit sie für das Verständnis der Auswertung der experimentellen Daten notwendig sind.

Um die elektronischen Eigenschaften eines Atoms oder eines Ensembles von Atomen (Festkörper) bestimmen zu können, wird häufig die Näherung nahezu freier Elektronen unter dem Einfluß eines externen Potentials angenommen.

Die Schrödingergleichung im stationären Fall für ein solches System aus N Elektronen lautet:

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N W(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \right] \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.12)$$

$V_{ext}(\vec{r}_i)$  beschreibt dabei das externe Potential in dem sich das Elektron am Ort  $\vec{r}_i$  bewegt;  $W(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  berücksichtigt das Coulomb-Wechselwirkungspotential zweier Elektronen an den Orten  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_j$ .

Für eine größere Anzahl von Elektronen und aufgrund der Komplexität der Vielteilchenwellenfunktionen läßt sich die Gleichung 3.12 bestenfalls nur näherungsweise lösen. Der Grundgedanke der DFT ist es nun, allein aus der Kenntnis der Dichte eines elektronischen Systems im Grundzustand eine Aussage über quantenmechanische Erwartungswerte machen zu können, obwohl die Wellenfunktion des Systems unbekannt ist. Die DFT erlaubt es, anstelle der Vielteilchenwellenfunktion  $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$  die Teilchendichte als elementare Größe zu verwenden. Sie nutzt dabei aus, daß sich die Energie als Funktional der Elektronendichte darstellen läßt. Die Grundzustandsdichte und -energie erhält man durch Minimierung dieses Energiefunktionals bezüglich aller mit der Antisymmetrie (Pauli-Prinzip) der Vielelektronenwellenfunktion verträglichen Ladungsdichten.

Mit Hilfe des Hohenberg-Kohn-Theorems kann gezeigt werden [66], [67], daß für ein System mit nichtentartetem Grundzustand eine eindeutige Abbildung zwischen der Grundzustandsdichte, der Grundzustandswellenfunktion und dem externen Potential existiert. Das heißt, die Grundzustandsenergie und die Erwartungswerte sämtlicher Observablen sind eindeutige Funktionale der Grundzustandsdichte.

Zudem existiert ein Energiefunktional  $E(n)$  ( $n$  = Teilchendichte), das ein Variationsprinzip erfüllt und unter der Nebenbedingung der Ladungserhaltung durch die Grundzustandsdichte minimiert wird. Dieser Formalismus kann auch auf die entarteten Grundzustände erweitert werden. Die komplizierte Vielteilchen-Eigenwertgleichung wurde somit durch ein Optimierungsproblem ersetzt.

$$\delta E(n) = 0 \tag{3.13}$$

Das Hohenberg-Kohn-Theorem garantiert zumindest für den Fall eines nichtentarteten Grundzustands, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem externen Potential und der Grundzustandsdichte eines Vielteilchensystems besteht. Dieses Prinzip ist aber noch zu abstrakt, um für Berechnungen an realen Systemen verwendet zu werden, da die explizite Form von  $E(n)$  bisher nicht bekannt ist. Einen Ausweg liefert hier der Kohn-Sham-Formalismus [67], der es erlaubt, ein effektives Potential zu bestimmen, mit dem ein System von wechselwirkenden Teilchen in die Form von Einteilchen-Schrödingergleichungen zurückgeführt werden kann. Dazu wird das Energiefunktional in vier Beiträge aufgespalten:

$$E(n) = T_0(n) + E_{ext}(n) + E_H(n) + E_{xc}(n). \tag{3.14}$$

Dabei ist  $T_0(n)$  definiert als das Funktional der kinetischen Energie nicht wechselwirkender Elektronen. Die potentielle Energie  $E_{ext}(n)$  setzt sich aus der Wechselwirkung der Elektronen mit einem äußeren Potential bzw. der Wechselwirkung mit den Atomkernen oder Atomrümpfen zusammen.  $E_H(n)$  berücksichtigt die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen in Hartree-Näherung. Das unbekannte Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}(n)$  enthält die Austausch- und Korrelationsbeiträge sowie Korrekturen zur kinetischen Energie infolge der Elektronen- und Selbstwechselwirkung.

Aus den Wellenfunktionen, die als Lösungen dieser Einteilchen-Schrödingergleichungen gewonnen werden, kann die Grundzustandsdichte des wechselwirkenden Systems bestimmt werden. Hieraus ergibt sich dementsprechend die Grundzustandswellenfunktion des Systems aus der dann jede andere Wellenfunktion entwickelt werden kann. Bei einem System mit wechselwirkenden Teilchen sind diese Einteilchen-Wellenfunktionen allerdings miteinander verknüpft und müssen daher selbstkonsistent gelöst werden.

Das Hauptproblem liegt aber in der Bestimmung des Austausch-Korrelations-Funktional, das innerhalb des Kohn-Sham-Formalismus eingeführt wurde und den nicht näher bezeichneten Vielteilchen-Wechselwirkungsoperator des Systems beschreibt. Die wichtigste Voraussetzung für eine praktische Anwendung der DFT ist, daß man eine brauchbare Näherung für dieses unbekannte Austausch-Korrelations-Funktional findet, in dem das komplizierte Vielteilchenproblem enthalten ist.

Eine sehr einfache, jedoch überraschend gute Näherung ist die lokale Dichtenäherung (LDA). Mittels der LDA-Näherung kann diese Austausch-Korrelations-Energie eines beliebig inhomogenen Systems durch die Austausch-Korrelations-Energie eines homogenen Elektronengases, dessen Dichte gleich der Dichte des inhomogenen Systems an diesem Ort ist, angenähert werden. Für die Dichten eines homogenen Elektronengases stehen numerische Werte zur Verfügung, die teilweise aus Störungsrechnungen, teilweise aus Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen bestimmt werden.

Erfahrungsgemäß liefert die LDA für ein nicht spinpolarisiertes System von Elektronen in einem äußeren Potential von Atomrümpfen ein einzelnes, wohl definiertes Energieminimum, das im Prinzip durch jedes beliebige Optimierungsverfahren gefunden werden kann. Die LDA-Rechnung liefert für Energien und Strukturdaten von Molekülen und Festkörpern Ergebnisse, die gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen (Fehler  $< 5\%$ ), während elektronische Eigenschaften solcher Systeme nur unzureichend beschrieben werden. Bei der Berechnung der elektronischen Struktur von Halbleitern erscheint die Bandlücke gegenüber experimentellen Ergebnissen oftmals um bis zu 50% zu klein [79]. Dieses Problem ist auf den Kohn-Sham-Formalismus zurückzuführen, in dem die Austausch-Korrelations-Energie von Halbleitern im Gegensatz zu Metallen eine Ableitungsunstetigkeit besitzt.

Um möglichst genaue Aussagen über die Morphologie und die elektronische Struktur von Festkörpern machen zu können, hat sich neben der LDA-Methode zur Bestimmung der Austausch-Korrelations-Energie auch die Pseudopotential-Methode (PPM) zur Berechnung des externen Potentials  $E_{\text{ext}}(n)$  der Atomrümpfe in der Theorie etabliert [80]. Der PPM liegt die Erfahrung zugrunde, daß die meisten physikalischen Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern im wesentlichen von den Valenzelektronen bestimmt werden, die entweder als nahezu frei bewegliches Elektronengas oder in Form von gerichteten Bindungen vorliegen. Ziel dieser Methode ist es, einfache Modellpotentiale zu finden, die die Potentiale realer A-

tome hinreichend gut beschreiben. Diese Potentialansätze werden entweder durch Anpassen an spektroskopische Daten bestimmt oder es werden empirische Potentiale verwendet [81].

Die Pseudopotential-Methode zeichnet sich durch folgende Vorteile aus:

- Die Anzahl der elektronischen Freiheitsgrade wird stark reduziert, da die Rumpfelektronen im Rahmen der „frozen-core“ Näherung eliminiert werden (Der Überlapp der Wellenfunktionen der Rumpfelektronen verschiedener Atomrüfpe ist nahezu null und liefern daher fast keinen Beitrag zur chemischen Bindung).
- Die Reduzierung des numerischen Rauschens wird erheblich vermindert, da das Verhältnis von Einzelbeiträgen und Gesamtenergie reduziert wird (In einer „all-electron“-Rechnung ist der Beitrag der Rumpfelektronen zur Gesamtenergie erheblich größer als der Beitrag der Valenzelektronen).
- Die Darstellung von Potentialen und Wellenfunktionen kann durch eine Basis aus ebenen Wellen dargestellt werden.

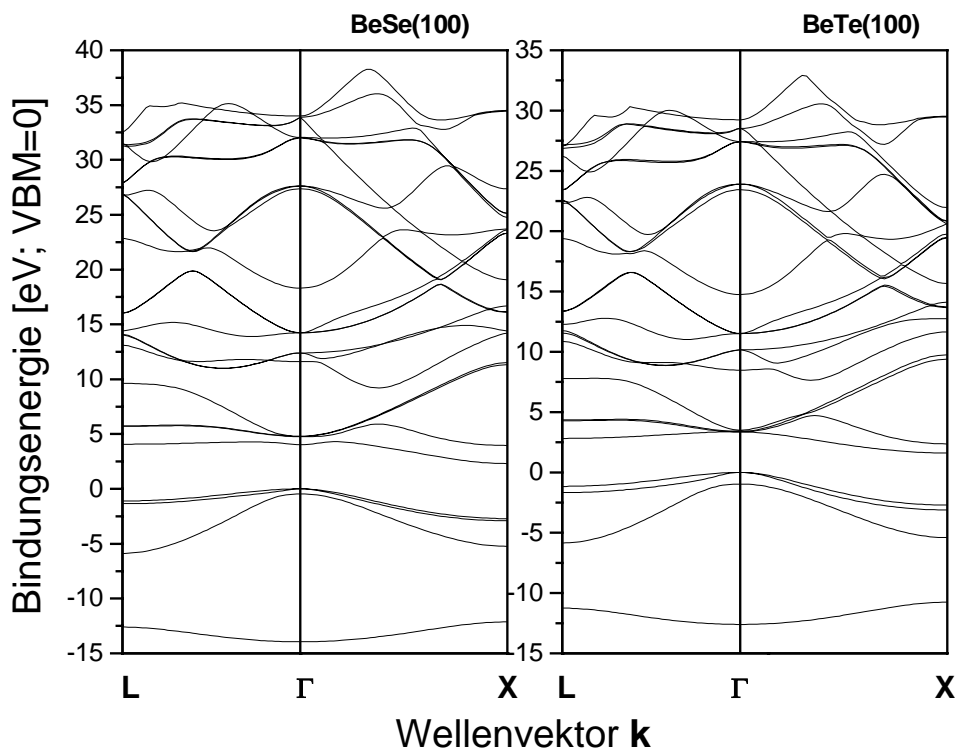
Moderne Pseudopotentiale werden nicht empirisch bestimmt, sondern normerhaltend aus *ab-initio*-Rechnungen (Hamann-Schema) konstruiert [82], [83]. Für die Beschreibung weiterer Annahmen wie zum Beispiel die Born-Oppenheimer-Näherung, die Superzellen-Geometrie und Grundzüge verschiedener Simulationsverfahren sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [84].

Um dem komplexen Problem der Bandstrukturbestimmung im Rahmen eines quantenmechanischen Einstufenmodells gerecht zu werden, wurde bei der theoretischen Berechnung der Volumenbandstruktur von BeTe(100) und BeSe(100) folgendermaßen vorgegangen:

- Zuerst wurde mit Hilfe einer *ab-initio*-Rechnung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie und der lokalen Dichtenäherung (LDA) die Volumenbandstruktur von BeTe(100) und BeSe(100) berechnet (Abb. 3.10). Dabei wurden die Elektronen-Ionen-Wechselwirkung durch die Normerhaltung, die Rumpfniveauladungskorrektur im Austausch-Korrelations-Funktional durch die Pseudopotentiale  $\text{Be}^{2+}$  und  $\text{Te}^{6+}$  berücksichtigt. Letztere wurden inner-

halb des Hamann-Formalismus berechnet [82]. Da bekannt ist, daß gerade bei Telluriden die Spin-Bahn-Aufspaltung einen sehr großen Einfluß hat, wurde sie explizit im Hamiltonoperator berücksichtigt [60].

- Zweitens: Um einen direkten Vergleich mit experimentell ermittelten Photoemissionsdaten zu bekommen, wurde aus der Volumenbandstruktur des jeweiligen Materials die Elektron-Loch-Anregungsrate berechnet. Diese Anregung entspricht der gemessenen Intensität des gemessenen Photostroms und ist daher zur Identifizierung der Herkunft einzelner Zustände hervorragend geeignet: durch die Variation einzelner theoretischer Parameter (Lebensdauererweiterung der Endzustände, Berücksichtigung bestimmter Symmetrien, Änderungen der mittleren freien Weglänge) können die Auswirkungen auf die berechnete Intensität des Photostroms sofort beobachtet und mit dem Experiment verglichen werden [85]. Um die In-



**Abbildung 3.10:** Berechnete Volumenbandstruktur von  $\text{BeSe}(100)$  (linke Abbildung) und  $\text{BeTe}(100)$  (rechte Abbildung) im Rahmen einer LDA-Näherung. In beiden Fällen handelt es sich um indirekte Halbleiter mit einer Energielücke von 2.31 eV ( $\text{BeSe}$ ) bzw. 1.62 eV ( $\text{BeTe}$ ). Die Werte sind jeweils um 1.3 eV bzw. 1.1 eV im Vergleich zu GW-Rechnungen oder experimentell ermittelten Werten zu klein. Dies ist ein für LDA typischer Fehler, der auf den Kohn-Sham-Formalismus zurückzuführen ist.

tensität des Photostroms berechnen zu können, mußte jedoch zuvor die mittels LDA berechnete Volumenbandstruktur korrigiert werden, da die berechneten Energielücken von BeTe(100) und BeSe(100) nicht mit den experimentellen Werten von Ellipsometrie (EL)- und Photolumineszenzmessungen (PL) übereinstimmten. Um dies zu berücksichtigen, wurde die LDA-Rechnung zum einen mit einer GW-Rechnung, die dynamische Vielteilcheneffekte durch das Einführen eines Selbstenergieterms berücksichtigt, und zum anderen mit experimentellen Daten verglichen. Daraufhin wurden die Energielücken durch eine homogene Verschiebung der Leitungsbänder entsprechend angeglichen. Bei BeSe(100) wurden die Leitungsbänder um 1.3 eV (GW-Rechnung: 3.63 eV, EL: 3.8 eV) bei BeTe(100) (GW: 2.7 eV, PL: 2.8 eV) um 1.1 eV verschoben [37], [86],[87].

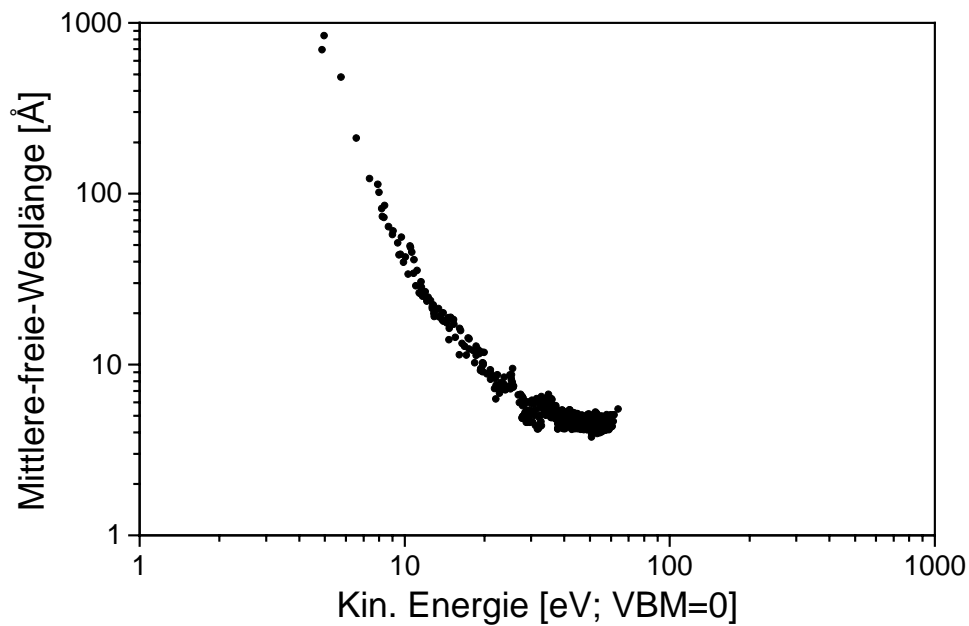
Die Intensität des Photostroms konnte folgendermaßen berechnet werden:

$$I(E, h\nu) \sim \sqrt{E_{kin}} \sum_{i,f} \int dk_{\perp} \lambda_{\vec{k}_f} t_{\vec{k}_f} \left| \left\langle \psi_{\vec{k}_i} \left| \vec{A} \cdot \vec{p} \right| \psi_{\vec{k}_f} \right\rangle \right|^2 \delta(E_{\vec{k}_f} - E_{\vec{k}_i} - h\nu) \delta(E - E_{\vec{k}_i}) \quad (3.15)$$

wobei  $\psi_{\vec{k}_i}$ ,  $E_{\vec{k}_i}$  und  $\psi_{\vec{k}_f}$ ,  $E_{\vec{k}_f}$  die Kohn-Sham-Wellenfunktionen und Energien der Anfangs- und Endzustände im Volumen sind.

Die Intensität des Photostroms  $I(E, h\nu)$  wurde als Funktion der Bindungsenergie der besetzten Zustände und der Photonenenergie  $h\nu$  für den Fall der normalen Emission  $\vec{k} = (k_{\parallel} = 0, k_{\perp})$  berechnet.  $\lambda_{\vec{k}_f}$  ist die mittlere freie Weglänge (siehe Kap. 3.1.1) der Endzustände und  $E_{kin}$  die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen bezogen auf das Valenzbandmaximum der Probe. Die Austrittstiefe  $\lambda_{\vec{k}_f}$  wurde im Zusammenhang mit einer GW-Näherung bestimmt und liegt bei den von uns verwendeten Anregungsenergien (10 eV- 25 eV) im Bereich von 8 - 40 Å (Abb. 3.11) [88].





**Abbildung 3.11:** Mittlere freie Weglänge von  $\text{BeTe}(100)$ , berechnet mit einer GW-Rechnung.

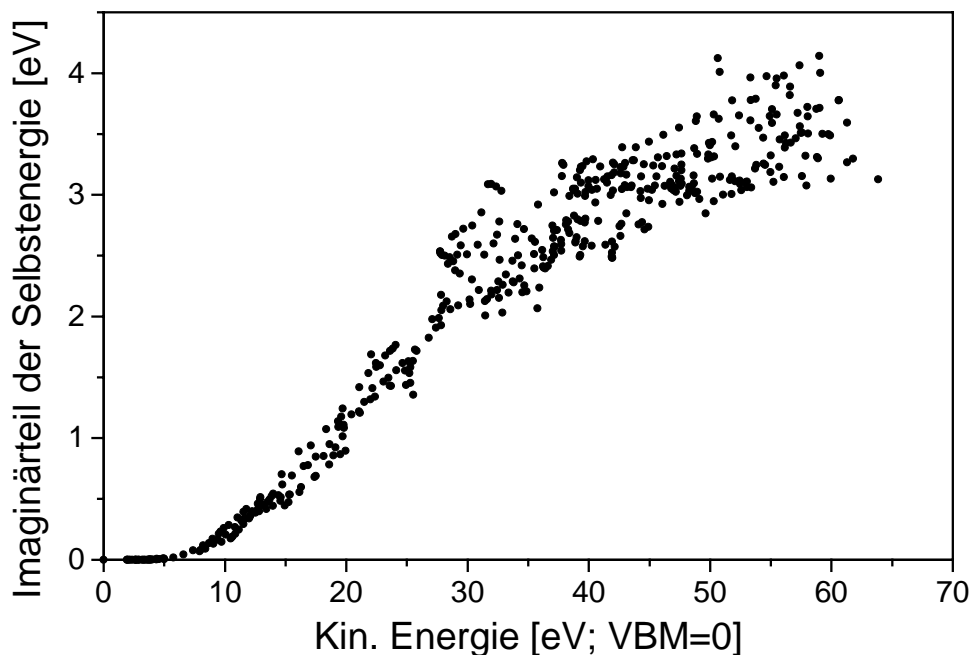
Der Transmissionskoeffizient  $t_{\vec{k}_f} = \sum_{\vec{G}} \left| C_{\vec{k}_f}(\vec{G}) \right|^2$  berücksichtigt, daß Photoelektronen, die im Kristall eine bestimmte Vorzugsrichtung haben, diese auch beim Durchtritt durch die Oberfläche beibehalten (*primary- und secondary cone emission*; siehe Kap.3.2.3.1). Für Berechnungen in normaler Emission hat das zur Folge, daß vorwiegend Endzustandswellenfunktionen mit einem reziproken Gittervektor entlang der Oberflächennormalen einen entscheidenden Beitrag zur Intensität des Photostroms liefern. Die  $C_{\vec{k}_f}(\vec{G})$  sind dabei die Ausbreitungskoeffizienten in dem Basissatz von ebenen Wellen aus welchem die Endzustandswellenfunktionen  $\psi_{\vec{k}_f}$  durch eine Linearkombination hervorgehen.

Das heißt, man hat dadurch ein Kriterium bekommen, um die *primary cone emission*-Zustände von den *secondary cone emission*-Übergängen zu trennen.

Bei der bisherigen Betrachtung haben wir jedoch zwei entscheidende Aspekte vernachlässigt: *die Oberfläche und Vielteilcheneffekte*.

Die Oberfläche verursacht durch den abrupten Symmetriebruch veränderte Randbedingungen in der Schrödingergleichung, die zu komplexen Lösungen in der Form von Oberflächenzuständen bzw. Oberflächenresonanzen führen (siehe Kap. 3.2.2). Diese Oberflächenbeiträge zeichnen sich hauptsächlich dadurch aus, daß sie unabhängig von der Anregungsenergie  $h\nu$  sind. Derartige Zustände sowie indirekte Übergänge, die durch Streuprozesse (Elektron-Elektron, Elektron-Phonon) auf dem Weg des Elektrons vom Kristallinneren zur Oberfläche verursacht werden, bleiben in obiger Gleichung 3.15 unberücksichtigt und müssen dementsprechend bei einem Vergleich der Theorie mit den experimentellen Daten richtig interpretiert werden.

In einer Quasiteilchentheorie (GW-Rechnung) sind die Bindungs- und Anregungsenergien eine kontinuierliche Funktion der Energie, d.h. Elektronen und Löcher besitzen eine endliche Lebensdauer. Diese Verbreiterungseffekte der Anfangs- bzw. Endzustände sind in Gleichung 3.15 ebenfalls nicht enthalten.



**Abbildung 3.12:** *Imaginärteil der Selbstenergie von BeTe(100), berechnet mit einer GW-Rechnung. Für kinetische Energien, die größer sind als 40 eV beträgt die Verbreiterung der Endzustände mehr als 3 eV.*

Dieser Effekt wurde empirisch folgendermaßen berücksichtigt: Die Deltafunktionen in Gleichung 3.15 wurden durch Lorentzfunktionen ersetzt, deren Verbreiterung durch den Imaginärteil der Selbstenergie gegeben ist. Der Imaginärteil der Selbstenergie, der die Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreibt, wurde ebenfalls aus einer GW-Rechnung abgeschätzt (Abb.3.12). Übertragen auf die Bandstruktur (Abb. 3.10) bedeutet das, daß der Imaginärteil der Selbstenergie ein Maß für die Verbreiterung der Endzustände darstellt. Für kinetische Energien im Bereich von 10 - 40 eV liegt die Verbreiterung der Endzustände in einem Bereich von 0.25 - 3 eV. Für die Bandstruktur von BeTe(100) bzw. BeSe(100) (Abb.3.10) erhält man dadurch ein Kontinuum von möglichen Endzuständen, in die das angeregte Elektron gestreut werden kann. Welche Auswirkungen diese Verbreiterungseffekte auf die Interpretation der experimentellen Photoemissionsdaten hat, wird in Kapitel 5 näher erläutert.

## 3.3 Theoretische Beschreibung von Halbleiter-Heterokontakten

### 3.3.1 Allgemeine Betrachtung

Halbleiter-Heterostrukturen sind aufgrund ihrer physikalischen und technologischen Bedeutung sowohl in der Grundlagenphysik als auch in der angewandten Physik von großem Interesse. Moderne elektronische Bauelemente, insbesondere aus den Bereichen der Optoelektronik und der Hochfrequenztechnik sind ohne den Einsatz von Heterokontakten nicht mehr vorstellbar. Für die Grundlagenforschung andererseits eröffnen Heterostrukturen den Zugang zu interessanten, neuen Forschungsgebieten wie z.B. Ladungsträgertransport in niederdimensionalen Systemen oder Austausch- und Grenzflächenreaktionen. Um ein tieferes Verständnis der Mechanismen, die in Heterostrukturen wirksam sind, und – davon ausgehend - eine gezielte Beeinflussung ihrer Eigenschaften zu bekommen, werden nicht nur Untersuchungen an zahlreichen Systemen vorgenommen, sondern auch in Verbindung mit theoretischen Modellen Ansätze gesucht, um diese atomar ablaufenden Prozesse beschreiben bzw. vorherzusagen zu können.

Heterostrukturen bestehen aus zwei unterschiedlichen Halbleitermaterialien, die eine gemeinsame, saubere, möglichst atomar abrupte Grenzfläche aufweisen. Ihre Eigenschaften werden bestimmt durch die Bandstruktur und die chemische Zusammensetzung der beteiligten Halbleiter, die Raumladungszonen auf beiden Seiten der Grenzfläche, die relative Lage der Bänder zueinander, sowie die Dichte der elektronischen Bandlückenzustände der Heterostruktur (Abb.3.3.1d). Im Gegensatz zu Homoübergängen bei denen Bandstruktur, Gitterkonstante und atomare Zusammensetzung auf beiden Seiten der Grenzfläche gleich sind, treten bei Halbleiter-Heterogrenzflächen Stufen im Leitungs- und Valenzband auf.

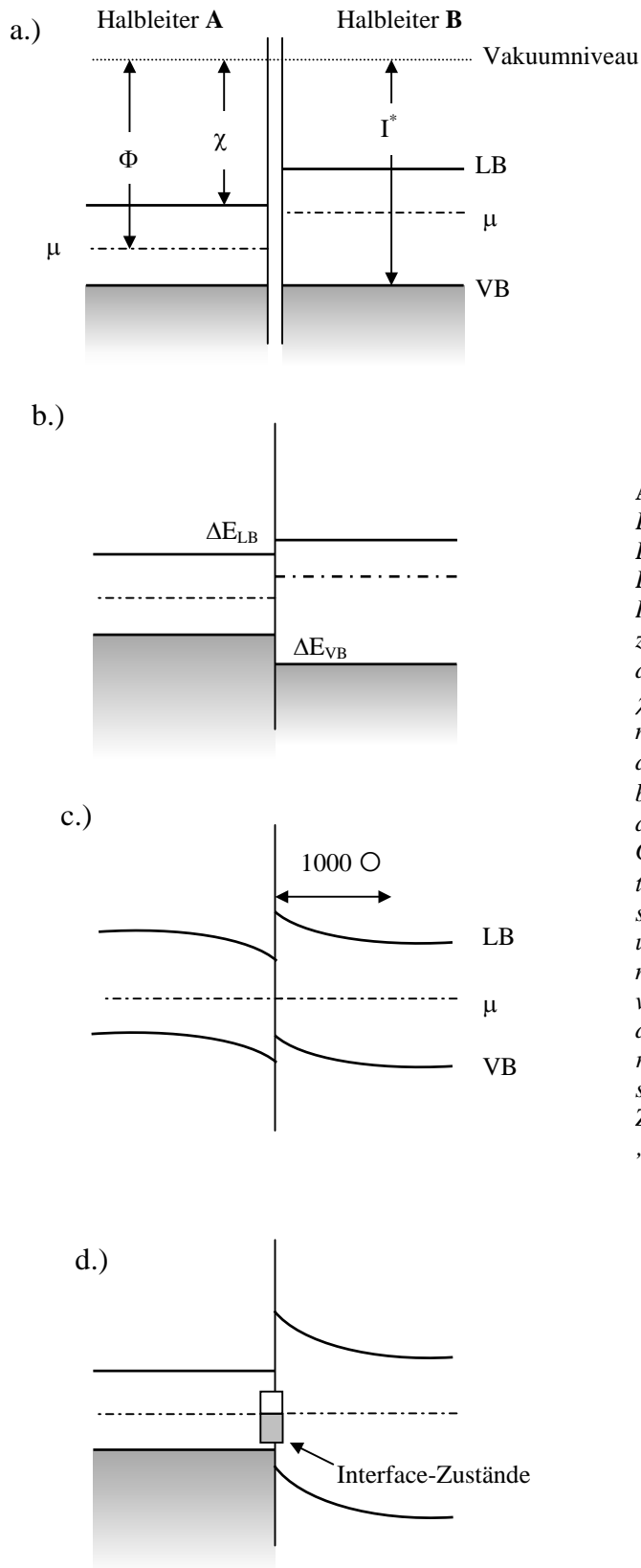
Ein zentrales Problem der Heteroübergänge ist die energetische Ausrichtung der Bänder (Valenz-, Leitungsband) der beiden Halbleiter relativ zueinander. Im thermodynamischen Gleichgewicht verändert sich die energetische Position der Bänder auf einer Längenskala in der Größenordnung atomarer Dimensionen, d.h. höchstens einigen Angstrom, so daß man auch vielfach von Banddiskontinuitäten spricht. Demgegenüber liegt die Ausdehnung der Raumladungszone (Debye-Länge) auf beiden Seiten der Grenzfläche – in Abhängigkeit von der Dotierung – typischerweise im Bereich einiger 100 nm bis zu 1000 nm (Abb. 3.3.1c). Dieser

Unterschied in der Längenskala ist der Grund dafür, daß beide Phänomene – *Raumladungszone und Banddiskontinuitäten* – unabhängig voneinander betrachtet werden können.

Anhand zweier Halbleiter A und B soll im folgenden schematisch die Entstehung eines Halbleiter-Heterokontaktes im Bändermodell gezeigt werden (Abb. 3.3.1). Die Halbleiter unterscheiden sich in Dotierung und Bandlücke; die Gitterkonstante sei bei beiden Materialien annähernd identisch. Charakteristische Größen zur Beschreibung eines Halbleiters wie Ionisierungsenergie  $I^*$ , Elektronenaffinität  $\chi = I^* - E_g$ , Austrittsarbeit  $\Phi$ , Chemisches Potential  $\mu$  und Bandlücke  $E_g$  sind in Abbildung 3.3.1a eingezeichnet. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Position des chemischen Potentials durch die Temperatur und die Dotierung des Halbleiters im Volumen festgelegt.

Für den Fall, daß die beiden Halbleiter voneinander getrennt sind, wird als Referenzenergie zur Festlegung einer gemeinsamen Energieachse das Vakuumniveau herangezogen, um einen Vergleich der jeweiligen Parameter zu ermöglichen (Abb. 3.13a).

Wenn man nun die Halbleiter A und B miteinander in Kontakt bringt, entstehen aufgrund der unterschiedlichen Energielücken von A und B an der Grenzfläche Stufen im Valenz- und Leitungsband (Abb. 3.13b). Zudem unterscheiden sich die chemischen Potentiale beider Halbleiter, was so lange zu einem Ladungstransport (Diffusionsstrom) über die Grenzfläche hinweg führt, bis ein stationärer Gleichgewichtszustand erreicht wird. Im thermodynamischen Gleichgewicht müssen sich Diffusions- und Driftstrom jeder Teilchensorte die Waage halten, so daß die Gesamtstromdichte Null ergibt. Um diese Bedingung zu erfüllen, müssen sich die chemischen Potentiale beider Halbleiter angleichen (Abb. 3.13c). Dazu tauschen sich freie Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) an der Grenzfläche entsprechend der Elektronegativitäten der Halbleiter aus. Im Halbleiter A bleiben negativ geladene Akzeptor-Ionen, im Halbleiter B positiv geladene Donator-Ionen zurück. Tief aus dem homogenen Halbleitermaterial kommen nur wenige freie Ladungsträger nach, dort herrscht weiter Neutralität; der Hauptanteil der freien Ladungsträger kommt aus einem der Grenzschicht nahen Bereich und läßt dort entsprechend die Größe unkompensierter ionisierter Störstellen eines Vorzeichens zurück. Dadurch baut die Diffusion mit nachfolgender Rekombination eine Raumladungsschicht (Grenzflächendipol) an der Grenze beider Bereiche auf, die ihrerseits ein entgegengesetztes elektrisches Feld erzeugt, das eine weitere Diffusion verhindert. Die so entstandenen positiven bzw. negativen Bereiche („accumulation- bzw. depletion layer“) an der Grenzfläche



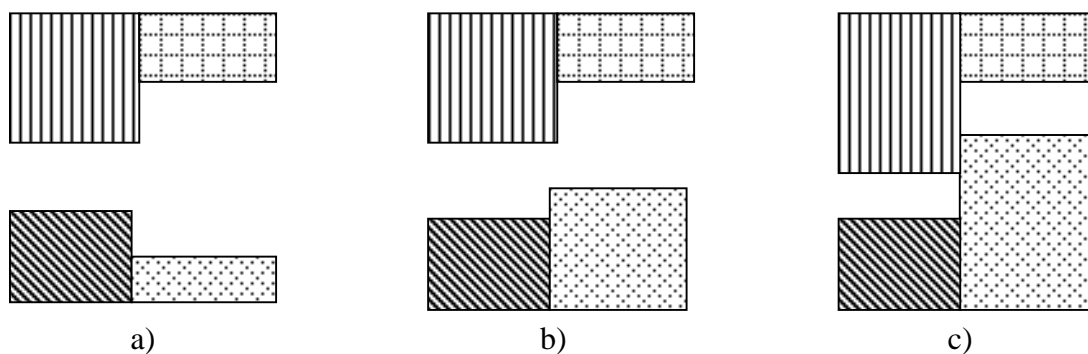
**Abbildung 3.13:** Schematische Darstellung der Entstehung eines Halbleiter-Heterokontaktes im Bändermodell. (a) Die beiden Halbleiter A und B sind voneinander räumlich getrennt. Das Referenzniveau ist das Vakuumniveau. Eingezeichnet sind zudem die Ionisierungsenergie  $I^*$ , die Austrittsarbeit  $\Phi$  und die Elektronenaffinität  $\chi$ . (b) Die beiden Halbleiter sind in Kontakt miteinander, jedoch hat sich noch kein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt.  $\Delta E_{LB}$  bzw.  $\Delta E_{VB}$  sind die Leitungs- bzw. Valenzbanddiskontinuitäten. (c) Im thermodynamischen Gleichgewicht gleicht sich das chemische Potential  $\mu$  der beiden Halbleiter an und es stellt sich eine Bandverbiegung der Leitungs- (LB) und Valenzbänder (VB) ein. Die Größenordnung dieser Raumladungszone liegt im Bereich von ca.  $1000 \text{ \AA}$ . Das Referenzniveau ist nun das chemische Potential bzw. in erster Näherung die Fermienergie. (d) Halbleiterheterostruktur mit einer hohen Dichte an Interface-Zuständen (z.B. Defekte, VIGS), die ein lokales „Fermi-level-pinning“ verursacht.

werden durch die ionisierten Störstellen in das Halbleiterinnere gemäß der Debye-Länge  $L_D$  abgeschirmt. Dieser Abschirmvorgang in das Halbleiterinnere findet auf einer Längenskala von mehreren  $100\text{-}1000 \text{ \AA}$  statt und führt zur sogenannten Bandverbiegung (Abb. 3.13c). Die

Bandverbiegung ist ein Effekt der klassischen Physik und kann – völlig analog zum p-n-Übergang - im Rahmen der Elektrostatik behandelt werden [39].

An dieser Stelle sei noch kurz auf das Problem eingegangen, das auftritt, wenn Grenzflächendefekte, Interdiffusion oder Fehlstellen die Grenzfläche derart verändern, daß die Annahme eines abrupten Interfaces nicht mehr zutreffend ist. Dadurch kann unter Umständen eine sehr hohe Dichte an Grenzflächenzuständen im Bereich der Bandlücke entstehen, die das Fermi-niveau dort „pinnt“ (Abb. 3.13d). Durch dieses „pinnen“ der Fermi-Energie wird das Ladungsgleichgewicht am Interface derart geändert, daß sich die Bandverbiegung und möglicherweise auch der Valenzbandoffset dadurch signifikant ändern [39].

Wie schon erwähnt, treten die Diskontinuitäten der Bandkanten an der Grenzfläche im Gegensatz zur Bandverbiegung in Dimensionen von einigen  $\text{\AA}$  auf. Aus diesem Grund können Heteroübergänge in der Nähe der Grenzfläche im Flachbandmodell dargestellt werden, wie dies in Abbildung 3.14 der Fall ist [25].



**Abbildung 3.14:** Typische Anordnung von Valenz- und Leitungsbändern an Heterokontakten:

- a) *straddling lineup*
- b) *staggered lineup*
- c) *broken gap lineup*

Bezüglich des Bandverlaufes an der Grenzfläche einer Heterostruktur wird im allgemeinen eine Unterteilung in die folgenden drei Klassen vorgenommen [89]:

- die sog. *straddling* Anordnung, in der  $\Delta E_{VB}$  und  $\Delta E_{LB}$  verschiedenes Vorzeichen besitzen (Abb. 3.14a). Beispiele sind GaAs/Ge oder  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ .

- die *staggered* Anordnung, hierbei haben  $\Delta E_{VB}$  und  $\Delta E_{LB}$  das gleiche Vorzeichen (Abb. 3.14b). Dieser Fall ist der am häufigsten beobachtete. Beispiele sind ZnSe/BeTe, ZnSe/GaAs.
- und schließlich die *broken* Anordnung, in der das Valenzband des einen Halbleiters über dem Leitungsband des anderen liegt (Abb. 3.14c). Ein Beispiel hierzu ist InAs/GaSb.

Zusätzlich kann man noch weitere Klassifizierungen im Hinblick auf die Art der beteiligten Materialien und deren Gitterkonstante treffen. So bezeichnet man Heterostrukturen, die jeweils aus Verbindungshalbleitern der gleichen Hauptgruppe des Periodensystems aufgebaut sind als *isovalente* Heterostrukturen, z.B. BeTe/ZnSe, HgTe/CdTe oder ZnTe/ZnSe. Kontakte, die sich aus Halbleitern unterschiedlicher Hauptgruppen zusammensetzen, wie ZnSe/GaAs oder ZnSe/Ge, bezeichnet man als *heterovalente* Strukturen. Bei diesen Systemen wird meist ein zusätzlicher Grenzflächendipol aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration an der Grenzfläche erwartet. Als Folge davon kann durch die Änderung der Grenzflächenterminierung die Größe des Valenzbandoffsets der Heterostruktur variiert werden, wie z.B. bei dem System ZnSe/GaAs [14].

Weicht die Gitterkonstante beider Halbleiter um weniger als 1% voneinander ab, so spricht man von *gitterangepaßten* (z.B. BeTe/ZnSe) ansonsten von *gitterfehlangepaßten* (z.B. BeSe/BeTe) Systemen [58]. Bei den gitterfehlangepaßten Heterokontakten spielt die *kritische Schichtdicke* eine entscheidende Rolle. Sie gibt die Schichtdicke an, bei der die erste Gitterfehlانpassungsversetzung in das Kristallgitter eingebaut wird. Die Gitterfehlانpassung  $f$  zwischen dem Substrat mit der Gitterkonstante  $a_{sub}$  und der Epitaxieschicht mit der Gitterkonstante  $a_{epi}$  wird definiert durch [90]

$$f = \frac{a_{epi} - a_{sub}}{a_{sub}}. \quad (3.16)$$

Die Epitaxieschicht ist zugverspannt, falls deren Gitterkonstante  $a_{epi}$  kleiner ist als die des Substrates, d.h.  $f < 0$  und druckverspannt für  $f > 0$ . Aufgrund der im allgemeinen unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Epitaxieschicht muß zusätzlich noch berücksichtigt werden, daß die Gitterfehlانpassung eine Funktion der Temperatur ist.



### 3.3.2 Theoretische Modellvorstellungen

Die erste Theorie um Banddiskontinuitäten von Heterokontakten zu beschreiben, wurde vor mehr als 20 Jahren von Anderson formuliert [91]. Dieses Elektronenaffinitäts-Modell stellte quasi eine Erweiterung des Schottky-Modells dar [92], das für die Beschreibung von Metall-Halbleitergrenzflächen erfolgreich verwendet wurde. Neuere Theorien wurden erst in den letzten Jahren vermehrt in Angriff genommen, parallel zur Entwicklung von optischen und elektronischen Bauelementen, die auf der Basis von Halbleiterheterostrukturen hergestellt werden. Das Ziel dieser Theorien ist es, in Verbindung mit experimentellen Untersuchungen (siehe Kap. 4) ein genaueres Verständnis über die Prozesse an der Grenzfläche zu bekommen und dadurch eine Möglichkeit zu eröffnen, Banddiskontinuitäten vorherzusagen und entsprechend zu verändern.

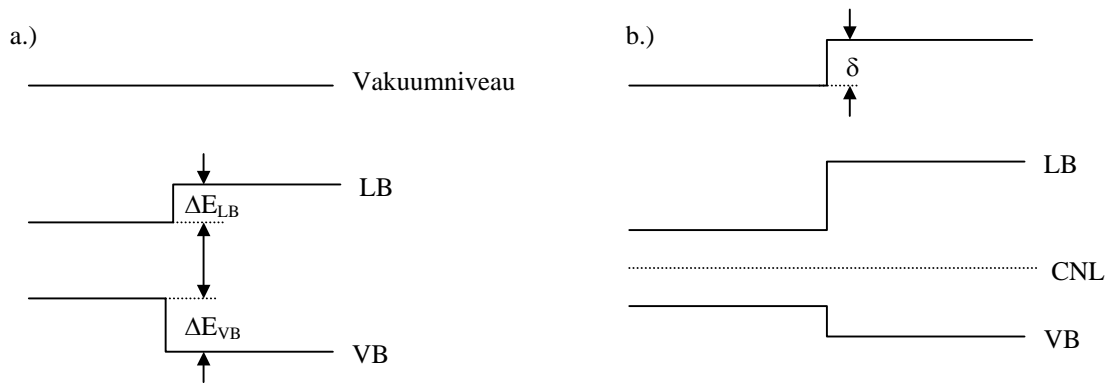
Die meisten der bisher entwickelten Theorien lassen sich in drei Kategorien einteilen:

- *Empirische Regeln:* Sie basieren auf experimentell bestimmten Eigenschaften der beteiligten Halbleitermaterialien.
- *Modelltheorien:* Sie stützen sich auf theoretische Berechnungen von Volumeneigenschaften der einzelnen Komponenten.
- *Grenzflächenberechnungen:* Sie berücksichtigen bei der Berechnung der Banddiskontinuitäten explizit die atomare und elektronische Struktur der Grenzfläche.

Die ersten beiden Ansätze werden allgemein unter dem Oberbegriff „*lineare Theorien*“ zusammengefaßt. Sie besitzen ein gemeinsames Referenzniveau, das aus charakteristischen Volumengrößen für jeden Halbleiter bestimmt werden kann und für die Anordnung der Energiebänder an der Grenzfläche der Heterostruktur verantwortlich ist: d.h. kennt man dieses materialspezifisches Referenzniveau, so erhält man die Bandanordnung am Interface und damit die Banddiskontinuitäten durch bloßes Aneinanderreihen der jeweiligen Referenzenergien.

3.3.2.1 Lineare Theorien

Die linearen Theorien lassen sich wiederum in zwei Klassen einteilen: diejenigen, die das Vakuumniveau als Referenzenergie („*natural lineup*“) wählen und somit einen möglichen Grenzflächendipol  $\delta$  völlig vernachlässigen und die Gruppe von Theorien, die dagegen ein Ladungsneutralitätsniveau (CNL) verwenden, das sich auf beiden Seiten der Heterostruktur, ähnlich wie die Fermienergie bei Metallen, angleichen soll („*pinned lineup*“) (Abb.3.15). Die Bezeichnung Ladungsneutralitätsniveau läßt sich aus der Aneinanderreihung der Referenzniveaus erklären, so daß der Ladungstransfer an der Grenzfläche minimal wird, was zu einer neutralen Ladungsverteilung an der Grenzfläche führt.



**Abbildung 3.15:** Schematische Darstellung des „*natural lineup*“ (a) und des „*pinned lineup*“ (b).

Eine weitere Konsequenz dieser Modelle, die ausschließlich auf Volumeneigenschaften basiert, ist die *Transitivität* und *Kommutativität* der Diskontinuitäten. Ist der Valenzbandoffset nur eine Eigenschaft des Volumens, so muß für drei Halbleiterschichten A, B und C folgende Beziehung gelten [89]:

$$\Delta E_{VB}(A, B) + \Delta E_{VB}(B, C) = \Delta E_{VB}(A, C), \tag{3.17}$$

die sich im Spezialfall  $A = C$  auf die Kommutativität der Diskontinuitäten reduziert:

$$\Delta E_{VB}(A, B) + \Delta E_{VB}(B, A) = \Delta E_{VB}(A, A) = 0. \tag{3.18}$$

Das Vorzeichen der Banddiskontinuitäten bedeutet dabei die Unabhängigkeit von der Wachstumsfolge: Wird also eine Heterostruktur bei ansonsten identischen Wachstumsparametern in zwei verschiedenen Wachstumsfolgen realisiert, so sollten die beobachteten Bandoffsets verschiedenes Vorzeichen haben und betragsmäßig gleich sein. Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß diese Annahme für eine Vielzahl von Materialkombinationen bestätigt wird. Für einige Systeme jedoch ergeben sich aber auch Abweichungen in der Größenordnung von 0.1-0.6 eV [89], [58].

Um nun aber eine klare Aussage über die möglichen Ursachen dieser Abweichung von der Linearität treffen zu können, müßten die Ergebnisse aus den verschiedenen Veröffentlichungen genau analysiert werden. Dies wird aber zum einen dadurch erschwert, daß auch bei gleichen Systemen (z.B. GaAs/AlAs und HgTe/CdTe/ZnTe) in der Literatur unterschiedliche Aussagen über die Kommutativität bzw. Nichtkommutativität vorliegen und zum anderen, daß die Größe der Abweichung des Offsets oftmals in der Größenordnung des Meßfehlers ( $\pm 0.15$  eV) einiger Untersuchungen liegt [89].

Katnani und Margaritondo [89] haben versucht aus einer Untersuchung zahlreicher Heteroübergänge zwischen Si bzw. Ge und III-V bzw. II-VI-Halbleitern eine Aussage über den nichtlinearen Anteil zu bekommen. Sie konnten einen maximalen Einfluß der grenzflächenspezifischen Dipole von 0.25 eV und einen Durchschnittswert von 0.15 eV angeben. Dieser Wert jedoch beruht auf Untersuchungen, die unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen und mit einer ausgewählten Probenpräparation gemacht wurden. Eine Ausweitung dieser Messungen auf II-VI/II-VI-, II-VI/III-V- und III-V/III-V-Systeme zeigt aber erhebliche Abweichungen von den vorhergesagten Werten.

In diesem Zusammenhang soll noch auf ein weiteres Problem hingewiesen werden und zwar auf die Präparation der Heterokontakte, d.h. unter welchen Wachstumsbedingungen die Heteroschichten hergestellt wurden. Dabei ergeben sich folgende Fragen, die in Literaturangaben meistens nur unzureichend beantwortet sind:

- ⑨ Welche Grenzflächenterminierung der Heterostruktur lag vor ?
- ⑨ Wurden an der Grenzfläche vermehrt Störstellen eingebaut ?

⑨ Haben sich die Atome an der Grenzfläche ausgetauscht ?

⑨ Ist die Annahme einer abrupten Grenzfläche überhaupt gerechtfertigt ?

Wie diese atomar an der Grenzfläche ablaufenden Prozesse den Valenzbandoffset beeinflussen bzw. welche Modelle es gibt, die einen derartigen Grenzflächendipol berücksichtigen, wird in Abschnitt 3.3.2.4 genauer beschrieben.

Es bleibt also fraglich, inwieweit man eine allgemein gültige Aussage anhand von Literaturrecherchen über die Änderung des Valenzbandoffsets von neuen Systemen treffen kann bzw. welche Effekte man zu einer schlüssigen Erklärung heranziehen kann. Aus den theoretischen Berechnungen von Christensen [93], [94] und van der Walle und Martin [95] und in Verbindung mit den zahlreichen experimentellen Untersuchungen von Heterostrukturen kann man unter Umständen folgenden Trend ablesen:

*Eine Abweichung von der Linearität des Valenzbandoffsets tritt vor allem auf bei gitterfehlangepaßten Systemen und polaren Heterokontakten, die aus Element- und Verbindungshalbleitern hergestellt werden. Während bei gitterfehlangepaßten Systemen die Abweichungen durch Verspannungseffekte erklärt werden können, wird bei den heterovalenten Kombinationen aus Element- und Verbindungshalbleiter vermutet, daß sich der Valenzbandoffset aufgrund einer atomaren Umstrukturierung an der Grenzfläche variieren läßt. Relativ gute Übereinstimmung mit der Linearität erhält man für gitterangepaßte, unpolare und isovalente Heterokontakte, die möglichst noch ein gemeinsames Anion besitzen.*

Zusammenfassend kann man also feststellen, daß die linearen Modelle vorwiegend in den Fällen ein zufriedenstellendes Resultat liefern, in denen Grenzflächendipole keinen allzu großen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Heterostruktur haben und somit vernachlässigt werden können. Eine ausführliche Diskussion und Zusammenfassung aller bestehenden Ergebnisse von Valenzbanddiskontinuitäten und Modelle hierzu findet man in den angegebenen Referenzen. Im folgenden sollen nur zwei Modelle herausgegriffen werden, die einen maßgebenden Einfluß auf das physikalische Verständnis von Halbleitergrenzflächen hatten bzw. haben.

### 3.3.2.2 Elektronenaffinitätsregel

Das historisch betrachtet erste Modell, das ein Referenzniveau als charakteristische Größe für die Berechnung von Banddiskontinuitäten benutzt, war die von Anderson formulierte Elektronenaffinitätsregel [91]. In diesem Modell ergibt sich die Leitungsbanddiskontinuität als Differenz der für beide Halbleiter charakteristischen Elektronenaffinitäten (Abb. 3.13a):

$$\Delta E_{LB}(A, B) = \chi_A - \chi_B \quad (3.19)$$

Die Valenzbanddiskontinuität kann daraus bei Kenntnis der Bandlücke  $\Delta E_G(A, B)$  des jeweiligen Halbleiters mit folgender Beziehung ermittelt werden:

$$\Delta E_{LB}(A, B) = \Delta E_G(A, B) + \Delta E_{VB}(A, B) \quad (3.20)$$

Die im Jahre 1962 entwickelte Theorie, die in Anlehnung an das Schottky-Modell des Metall-Halbleiterkontaktes das Vakuumniveau als Referenzenergie benutzt, hat im wesentlichen das Problem, daß die Elektronenaffinität keine charakteristische Volumeneigenschaft des Halbleiters ist. Sie ist vielmehr eine Eigenschaft der Oberfläche und somit stark von der kristallographischen Orientierung, Rekonstruktion und Relaxation der Oberfläche abhängig. Bei der Bildung einer Grenzfläche ändern sich aber gerade diese Eigenschaften womöglich sehr gravierend, so daß die Elektronenaffinität somit für die Beschreibung des Valenzbandoffsets denkbar ungeeignet ist [96].

Beim Zusammenführen zweier zuvor isolierter Halbleiter findet in der Regel ein Ladungstransfer über die Grenzfläche statt. Dies führt neben den Oberflächendipolen der ursprünglichen freien Halbleiter,  $\delta_A$ ,  $\delta_B$ , zu einem zusätzlichen Grenzflächendipol  $\delta_T$ , der die Größe des Valenzbandoffsets verändert [89]. Der resultierende Dipol an der Grenzfläche ergibt sich zu:

$$\delta_G = \delta_A + \delta_B + \delta_T \quad (3.21)$$

Da die Elektronenaffinitätsregel die Heterostruktur als lineare Superposition zweier ungestörter Grenzflächen (Halbleiteroberfläche-Vakuum) annähert, kann sie daher nur Band-

anordnungen an Heterokontakten zufriedenstellend beschreiben, wenn sich die Ladungsverteilung an der Grenzfläche der Heterostruktur nur geringfügig von der Superposition der isolierten Halbleiter unterscheidet, d.h. falls  $\delta_T = 0$ , und damit ist:

$$\delta_G \approx \delta_A + \delta_B \quad (3.22)$$

Jeder zusätzliche, durch Ladungstransfer entstehende Dipol  $\delta_T$  führt also zwangsläufig zu einer falschen Beschreibung der Bandanordnung und damit zu einem Fehler in der Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität. Das Referenzniveau kann also nicht willkürlich gewählt werden, sondern muß für beide Halbleiter so bestimmt werden, daß der durch den Ladungstransfer entstehende Grenzflächendipol  $\delta_T$  gerade minimal wird, was auch in Einklang mit der Minimierung der Gesamtenergie des betrachteten Systems steht [97].

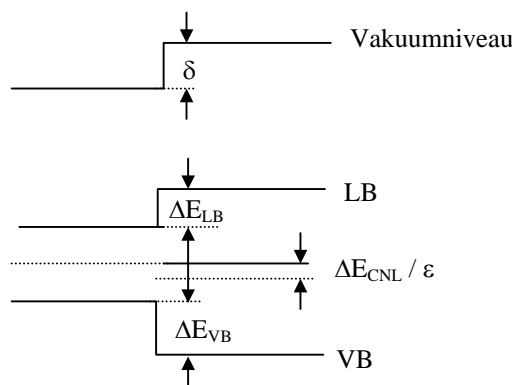
Eine für die theoretische Beschreibung von Valenzbanddiskontinuitäten weitaus erfolgreicherer Modell basiert ebenfalls auf der Analogie von Schottky-Kontakten, führt jedoch zum einen die Existenz von elektronischen Zuständen in der Bandlücke der Heterostruktur und zum anderen ein Ladungsneutralitätsniveau ein, das sogenannte „charge neutrality level“ (CNL). Diese Theorie wurde im Jahre 1984 von Tersoff entwickelt und widersprach weitgehend der Annahme anderer linearer Theorien, die den Einfluß des Grenzflächendipols als vernachlässigbar gering abschätzten [98], [99].

#### 3.3.2.3 Tersoffs Modell

Eines der erfolgreichsten Modelle zur theoretischen Beschreibung von Banddiskontinuitäten wurde von Tersoff entwickelt [97]. Dieses Modell beruht auf der Forderung nach minimalen Dipolen an der Grenzfläche. Nach ihr stellen sich die Bänder der beteiligten Halbleiter an der Grenzfläche so ein, daß keine atomaren Dipole entstehen. Grundlage dieser Theorie, die nur Volumeneigenschaften der Halbleiter verwendet, ist die Konstruktion von Ladungsneutralitätsniveaus (CNL), wie in Abbildung 3.17 dargestellt. Der Einfluß eines solchen Neutralitätsniveaus kann mit dem Fermienergie im Metall-Metall-Kontakt verglichen werden. In einem solchen Kontakt findet so lange ein Ladungstransfer über die Grenzfläche hinweg statt, bis sich dort ein Dipol ausgebildet hat, der die Differenz der unterschiedlichen Austrittsarbeiten ausgleicht, so daß im thermodynamischen Gleichgewicht die Fermienergien

beider Metalle angeglichen werden. Im Gegensatz dazu findet bei einem Isolator-Isolator-Kontakt aufgrund fehlender freier Ladungsträger kein Ladungstransfer über die Grenzfläche statt, so daß sich die Vakuumniveaus angleichen (natural lineup). Der Fall eines Halbleiter-Halbleiter-Kontaktes liegt nun irgendwo in der Mitte dieser beiden Grenzfälle. Es ist zu erwarten, daß zu einem gewissen Teil ein Ladungstransfer über die Grenzfläche stattfindet, der jedoch unter Umständen die Ladungsneutralitätsniveaus nicht vollständig angleicht. Wird nun das Valenzbandmaximum eines Halbleiters bezüglich dieses Referenzniveaus bestimmt, so ergibt sich unwillkürlich ein falscher Wert für den Valenzbandoffset.

Bei genauerer Betrachtung muß nämlich das Abschirmverhalten des Halbleiters, das durch die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  gegeben ist, mit berücksichtigt werden. Das bedeutet, daß ein Potentialsprung  $\Delta E_{\text{CNL}}$  der Ladungsneutralitätsniveaus nur bis auf eine Stufe  $\Delta E_{\text{CNL}}/\epsilon$  reduziert wird (Abb. 3.16). Tejedor und Flores haben in Rechnungen abgeschätzt, daß sich für einige III-V-Halbleiterkontakte ein Unterschied in der Lage der Ladungsneutralitätsniveaus bis zu 0.2 eV ergeben können [100]. Da aber die Dielektrizitätskonstante der meisten Halbleiter zwischen 10 und 15 liegt, wird der Potentialsprung  $\Delta E_{\text{CNL}}/\epsilon$  in den meisten Darstellungen vernachlässigt (Abb. 3.15).



**Abbildung 3.16:** Bei einem Halbleiter-Halbleiter-Kontakt werden aufgrund des unterschiedlichen Abschirmverhaltens der beiden Halbleiter die CNL nicht vollständig angeglichen.

Ausgangspunkt zur Konstruktion der Ladungsneutralitätsniveaus ist die Existenz von virtuellen Bandlückenzuständen (VIGS: Virtual Induced Gap States) an der Grenzfläche der Heterostruktur. Diese Zustände besitzen im Gegensatz zu den Blochwellen der Volumenlösungen der Schrödingergleichung einen komplexen Wellenzahlvektor und sind daher räumlich auf einen kleinen Bereich nahe der Grenzfläche beschränkt. Bei diesen Wellenfunktionen tunneln Elektronen und Löcher des einen Halbleiters in die Bandlücke des Anderen, ihre Zustände fallen dort exponentiell ab. Neben diesen Semiresonanzen, deren Energien in einem Band des Halbleiters B und in der Bandlücke des Halbleiters A liegen, kann es noch lokalisierte, intrinsische Bandlückenzustände im gemeinsamen Teil der Bandlücke geben. Entsprechend ihrer energetischen Position in der Bandlücke besitzen sie einen gemischten Ladungscharakter, der von mehr valenzbandartig in der Nähe des Valenzbandes bis zu mehr leitungsbandartig in der Nähe der Leitungsbandkante reicht. Da valenzbandartige Zustände mit Elektronen besetzt sind, spricht man hier auch von „donatorartigen“ Zuständen bzw. von „akzeptorartigen“ für solche nahe des Leitungsbandes (Abb. 3.17 oben).

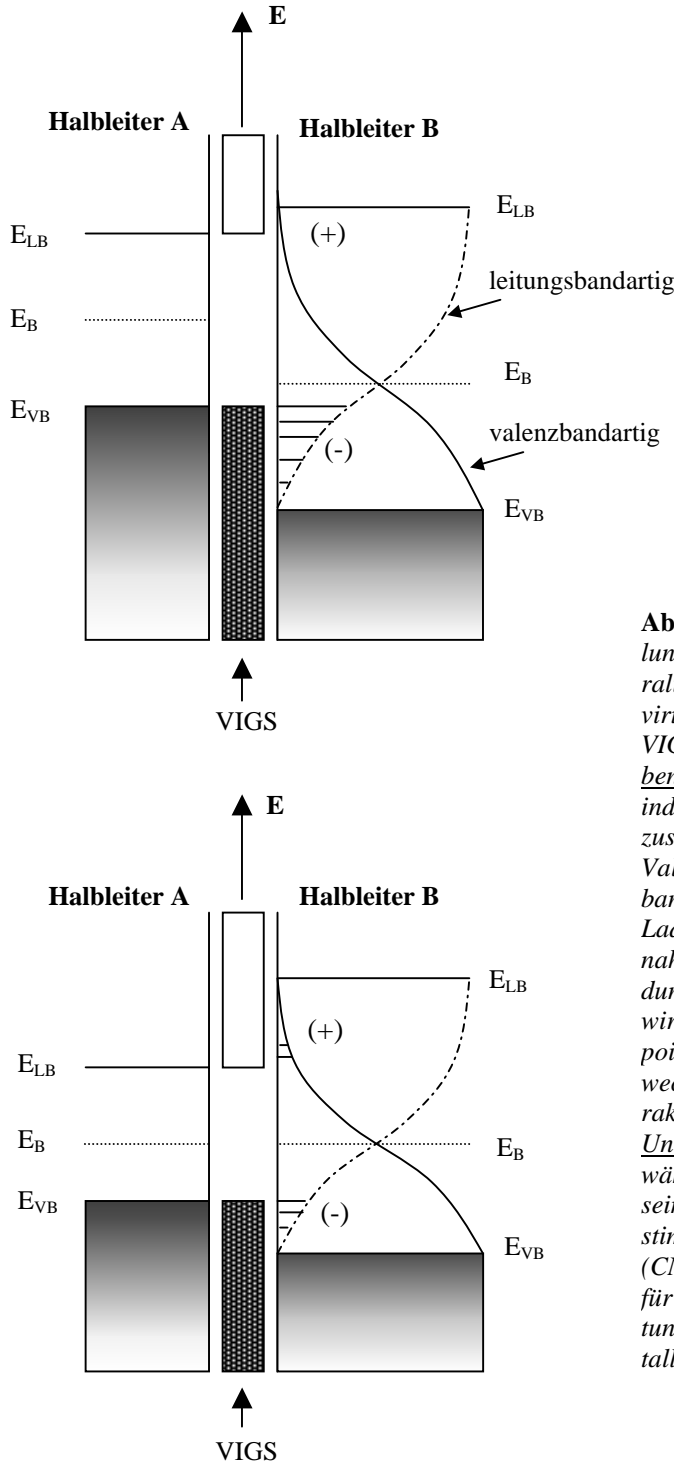
Bei Zusammenführung der Halbleiter A und B müssen nun zwei Bedingungen erfüllt werden: Zum einen müssen aus der Sicht der Quantenmechanik die Lösungen der Schrödingergleichung für Elektronen auf beiden Seiten der Grenzfläche angepaßt werden. Dabei muß die Bedingung der stetigen Differenzierbarkeit an der Grenzfläche beachtet werden, was zu einer Einschränkung in der Wahl der Bandlückenzustände führt. Aus dem Kontinuum prinzipiell möglicher Zustände, das durch die komplexe Bandstruktur beider Halbleiter beschrieben wird, werden also durch die speziellen Randbedingungen an der Grenzfläche diejenigen zulässigen Lösungen ausgewählt, die charakteristisch für die spezielle Form der Grenzfläche sind.

Zum anderen besteht nach Tersoff bei der Konstruktion eines Ladungsneutralitätsniveaus die Forderung nach minimalen Dipolen an der Grenzfläche. Das bedeutet, daß zum Erreichen einer Ladungsneutralität an der Grenzfläche Zustände mit überwiegend Valenzbandcharakter besetzt werden müssen und die eher akzeptorartigen VIGS leer sein sollten (Abb. 3.17 unten).

Der Punkt, an dem der überwiegende Ladungscharakter der Bandlückenzustände wechselt, der sogenannte „branching point“,  $E_B$ , ist von großer Bedeutung für die Bandanordnung der Heterostruktur. Er wurde von Tersoff als das gesuchte Neutralitätsniveau identifiziert



[97]. In einem dreidimensionalen Festkörper muß die Lage unter Berücksichtigung der vollständigen komplexen Bandstruktur des Kristalls oder geeigneter Näherungsverfahren ermittelt werden.



**Abbildung 3.17:** Schematische Darstellung der Konstruktion des Ladungsneutralitätsniveaus unter der Annahme von virtuellen Bandlückenzuständen, den sog. VIGS (Virtual Induced Gap States). Oben: Die Blochwellen des Halbleiters A induzieren im Halbleiter B Bandlückenzustände; diese Zustände tragen nahe des Valenzbandes negative Ladung (leitungsbandartiger Charakter) bzw. positive Ladung (valenzbandartiger Charakter) nahe der Leitungsbandkante. Das Ladungsneutralitätsniveau eines Halbleiters wird nach Tersoff am sog. „branching point“ ( $E_B$ ) bestimmt. An diesem Punkt wechselt der überwiegende Ladungscharakter der Bandlückenzustände. Unten: Um Ladungsneutralität zu gewährleisten, müssen beide Anteile gleich sein. Dies ist annähernd bei übereinstimmender Lage der Neutralitätsniveaus (CNL) der Fall. Die Lage des CNL hat für den Halbleiter eine ähnliche Bedeutung wie das Fermi-niveau in einem Metall.

Der Valenzbandoffset läßt sich dann durch die Position der Bandkanten relativ zum gemeinsamen Referenzniveau  $E_B$  der Heterostruktur beschreiben:

$$\Delta E_V = (E_B^A - E_A^{VBM}) - (E_B^B - E_B^{VBM}) \quad (3.23)$$

Dabei entspricht  $E_A^{VBM}$  bzw.  $E_B^{VBM}$  dem Valenzbandmaximum des Halbleiters A bzw. B am Gamma-Punkt und  $E_B^A$  bzw.  $E_B^B$  dem „branching point“ von A bzw. B. Die auf diese Weise ermittelten Werte geben die experimentell bestimmten Größen im Vergleich zu anderen Modellen recht genau wieder.

Grundlage der Bestimmung des „branching point“,  $E_B$ , ist die selbstkonsistente Bestimmung der Volumenbandstruktur der entsprechenden Halbleiter. Die Grenzfläche stellt eine erhebliche Störung der dreidimensionalen Periodizität der Volumenhalbleiter dar und ist somit die Ursache für die Existenz der virtuellen Bandlückenzustände. Ein sehr beliebtes Verfahren zur Beschreibung von gestörten Systemen ist die Greensche Funktionsmethode. Die Greensche Funktion, die eine Lösung der Kohn-Sham Gleichung mit einer  $\delta$ -förmigen Inhomogenität ist, beschreibt dabei die stationäre Ausbreitung von Elektronen der Energie  $E$ , die von einer Quelle am Ort  $\vec{r}$  erzeugt und im Potential  $V$  propagieren. Sie enthält die vollständige Information über das elektronische System.

Zur Berechnung des „branching points“ wird die Spektraldarstellung der Greenschen Funktion, d.h. die Darstellung der Greenschen Funktion durch die Zustände des idealen Volumenkristalls, benötigt:

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \sum_{ki} \frac{\psi_{\vec{k}i}(\vec{r}') \cdot \psi_{\vec{k}i}(\vec{r})}{E - \varepsilon_{\vec{k}i}} \quad (3.24)$$

Unter der Berücksichtigung des Blochschen Theorems kann man die Summe von Gleichung 3.24 in zwei Anteile zerlegen, einen Anteil besetzter und einen unbesetzter Zustände. Der „branching point“ ist durch die Energie gegeben an der beide Summanden, d.h. die besetzten und unbesetzten Zustände, den gleichen Betrag mit unterschiedlichem Vorzeichen liefern. In Abbildung 3.3.5 entspricht das gerade dem Schnittpunkt der punktierten und der durchgezogenen Linien, die den Ladungscharakter der VIGS angeben (leitungsbandartig bzw. valenzbandartig). Für die Berechnung des „branching points“ ist also „lediglich“ die Kenntnis der elektronischen Bandstruktur der Volumenkristalle erforderlich.

Interessant an diesem Modell ist, daß auf ähnliche Weise die Barrierenhöhe an einem Schottky-Kontakt bestimmt werden kann. Hierzu müssen entsprechend den bisherigen Überlegungen das Fermi-niveau des Metalls und das Neutralitätsniveau des Halbleiters aneinandergereiht werden. Der sich daraus ergebende Zusammenhang zwischen Schottkybarrierenhöhe und Valenzbandoffset erlaubt zudem eine weitere Überprüfung des Tersoffschen Modells; er ergibt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Tersoff schlug in diesem Zusammenhang eine semiempirische Regel vor, die es erlaubt ohne die Berechnung der komplexen Bandstruktur im reziproken Raum den „branching point“ der Bandlückenzustände näherungsweise zu bestimmen. Unter der Annahme, daß die größten Beiträge in Gleichung 3.24 aus Bereichen kommen, die eine hohe lokale Zustandsdichte und eine große effektive Masse aufweisen, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem „branching point“,  $E_B$ , dem indirekten Leitungsbandminimum  $E_{i,LB}$  und einem effektiven Valenzbandmaximum am  $\Gamma$ -Punkt  $E_{VB}$  [39]:

$$E_B = \frac{1}{2}(E_{VB} + E_{i,LB}) \quad (3.25)$$

Das effektive Valenzbandmaximum  $E_{VB}$  ergibt sich aus dem Valenzbandmaximum am  $\Gamma$ -Punkt, korrigiert um die Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta_{SB}$  zu:

$$E_{VB} = E_{VBM} - \frac{1}{3}\Delta_{SB}. \quad (3.26)$$

Obwohl bei diesem Modell von Tersoff mikroskopische Effekte an der Grenzfläche wie atomare Diffusion bzw. Umordnung der Grenzflächenatome oder chemische Reaktionen zwischen den Halbleitermaterialien in keiner Weise berücksichtigt worden sind, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gerade bei Elementhalbleiterkombinationen und III-V-Verbindungen größtenteils sehr gut. Bei ionischen II-VI-Halbleitern oder Heterostrukturen mit mindestens einer II-VI-Komponente ist die Aussagekraft des Tersoffschen Modells jedoch fragwürdig. Um diese Problematik untersuchen zu können, weist Tersoff selbst in einer Ausweitung seiner Theorie auf die II-VI-Halbleiter auf den Mangel an experimentellen Daten zu diesem System hin [99]. Insbesondere für polare Grenzflächen entsteht aufgrund von Bindungspolarisationen der jeweiligen Bindungspartner an der Grenzfläche ein zusätzlicher Grenzflächendipol, dessen Auswirkung auf die Größe des Valenzbandoffsets bei

der Beschreibung durch lineare Theorien in keiner Weise berücksichtigt wird. Dennoch liefert ein Vergleich der verschiedenen Theorien mit den experimentellen Ergebnissen einen Einblick in die grundlegenden physikalischen Mechanismen zur Ausbildung der Banddiskontinuitäten. Eine Vorhersage über die Größe der Diskontinuitäten allein aus linearen Theorien ohne zusätzliche experimentelle Informationen (Austauschreaktionen, Defektdichten, usw.) wird meist skeptisch beurteilt.

#### 3.3.2.4 Andere Modelle

Es gibt noch eine Vielzahl anderer linearer Theorien zur Bestimmung und Erklärung von Banddiskontinuitäten. Modelle, die auch auf dem Prinzip des Ladungsneutralitätsniveaus basieren, wurden von Harrison und Tersoff [101], sowie von Cardona und Christensen [93] entwickelt. Harrison und Tersoff haben das ursprüngliche Modell von Harrison modifiziert, so daß intrinsische Grenzflächendipole (Ladungstransfer) berücksichtigt werden könnten [102]. Dabei übernimmt die „tight-binding“  $sp^3$ -Hybrid Orbital-Energie die Rolle, die dem Ladungsneutralitätsniveau im Tersoffschen Modell entspricht. In dem Modell von Cardona und Christensen wird die „dielectric midgap“ Energie (DME) als Referenzniveau postuliert [94]. Das Niveau ist in der Mitte des sog. „Penn-Gaps“ lokalisiert, das nach Cardona und Christensen durch die Bandlücke am ersten „Baldereschi-Punkt“ der Brillouinzone hinreichend genau angenähert werden kann [103]. Eine Vereinfachung des DME-Modells wurde von Jaros durchgeführt, der die Bestimmung des Penn-Gaps allein auf die experimentell ermittelten Werte der statischen Dielektrizitätskonstante, der Plasmafrequenz der Valenzelektronen und der Gitterkonstante zurückgeführt hat [104].

Bereits 1977 haben Tejedor, Flores und Louis ein Quantendipolmodell für Metall-Halbleiterübergänge entwickelt, das ausgehend vom Jellium-Modell den Grenzflächendipol einer Heterostruktur in drei voneinander unabhängige Anteile zerlegt [100]. Dabei wird der Dipolterm, der durch den Ladungstransfer über die Grenzfläche hinweg erzeugt wird, durch einen Abschirmfaktor modifiziert. Ausgehend von diesem Modell haben Ruan und Ching den Heteroübergang mit dem sog. „effective dipole“ Modell behandelt [105]. Diese Rechnungen liefern Aussagen über die Transitivität und die Eindringtiefe des Grenzflächendipols, was somit zu einer Abschätzung über den Grenzflächenbereich führt. Ein typischer Wert liegt in

der Größenordnung von ungefähr  $10 \text{ \AA}$  und stimmt relativ gut mit Ergebnissen aus XPS-Untersuchungen überein.

Empirische Modelle wie die „Common-Anion“ Regel von McCaldin, McGill und Mead [106] sagen einen sehr kleinen Valenzbandoffset für Heterostrukturen aus Verbindungshalbleitern mit einem gemeinsamen Anion voraus, da die wichtigsten Beiträge zu den Valenzbändern am Valenzbandmaximum vorwiegend von den s- und p-Orbitalen des Anions stammen. Genauere Messungen durch Miller und Rechnungen von Wei und Zunger haben jedoch gezeigt, daß die äußersten d-Orbitale des Kations bei weitem nicht zu vernachlässigen sind [107], [108].

Die Valenzbanddiskontinuitäten mit Hilfe der Thermodynamik zu bestimmen, versuchte 1985 Van Vechten über die Gleichgewichtsbedingung der elektrochemischen Potentiale (vVP). Daraus ergab sich ein Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante und dem Ionisationspotential, der jedoch gerade bei stark ionischen Systemen erheblich von den Vorhersagen abwich [109-111].

Ein Modell, das im Rahmen der Harrison Tight-Binding Theorie die Energiebänder der Halbleiter aus den Zuständen des freien Atoms unter Berücksichtigung einer interatomaren Kopplung berechnet, ist das sog. „Harrison Atomiclike Orbitals“-Modell (HAO) [102]. Die Annahme freier Atome bedingt allerdings, daß als Referenzenergie das Vakuumniveau verwendet wird, um eine gemeinsame Energieskala für die Bestimmung der Banddiskontinuitäten zu definieren. Das Vakuumniveau als Bezugspunkt zu wählen, ist aber nur dann erfolgversprechend, wenn der Einfluß von Grenzflächendipolen vernachlässigt werden kann (siehe oben). In gemeinsamen Arbeiten mit Tersoff erkannte er jedoch, daß der Grenzflächendipol von entscheidender Bedeutung für die Berechnung von Valenzbandoffsets ist und führte daher eine gemittelte Hybridenergie (Hybrid = Linearkombinationen aus s- und p-Zuständen des jeweiligen Atoms) als Ladungsneutralitätsniveau ein [112].

Im Jahre 1976 wurde eine Pseudopotentialmethode von Frensley und Krömer (FKP) vorgeschlagen, die versucht das Problem der Valenzbandoffsetbestimmung bei Heterostrukturen auf zwei Anteile zu reduzieren. Die Berechnung der Volumenbandstruktur bezüglich eines periodischen elektrostatischen Potentials und die Bestimmung der Ladungsumverteilung an der Grenzfläche. Der Valenzbandoffset ergibt sich dann aus der Differenz der berechneten

### 3. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

Valenzbandmaxima korrigiert um einen Dipolterm, der proportional zur Differenz der gemittelten Elektronegativitäten ist [113].

System	Experiment [eV]	sp <sup>3</sup> -Hybrid	DME	Effective dipole	HAO	FKP	vVP	Tersoff
HgTe/ CdTe	0.36±0.05 [114]	-	0.64 eV	-	-	-	-	0.51 eV
HgTe/ ZnTe	0.25±0.05 [58]	-	0.47 eV	-	-	-	-	0.50 eV
ZnTe/ CdTe	0.10±0.05 [115]	0.03 eV	0.18 eV	0.00 eV	-	-	0.21 eV	0.01 eV
ZnTe/ CdS	0.84±0.05 [25]	0.74 eV	-	0.92 eV	1.62 eV	0.68 eV	1.11 eV	0.92 eV
ZnTe/ InP	0.36±0.05 [58]	0.63 eV	-0.10 eV	-0.04 eV	0.14 eV	-0.16	-0.66 eV	-0.08 eV
ZnSe/ GaAs Se-term.	0.58±0.1 [14]	1.35 eV	0.99 eV	0.95 eV	1.05 eV	1.11 eV	1.76 eV	1.20 eV
ZnSe/ GaAs Zn-term.	1.20±0.1 [14]	1.35 eV	0.99 eV	0.95 eV	1.05 eV	1.11 eV	1.76 eV	1.20 eV

**Tabelle 3.1:** Berechnete Valenzbanddiskontinuitäten von II-VI/II-VI- und II-VI/III-V-Systemen mit den Annahmen linearer Theorien [89] im Vergleich mit experimentell bestimmten Daten. Bei der ZnSe/GaAs-Heterostruktur war die Grenzfläche Se- bzw. Zn-terminiert.

In Tabelle 3.1 ist eine kleine Übersicht über die nach linearen Theorien ermittelten Werte für Valenzbanddiskontinuitäten von einigen II-VI/x-Systemen dargestellt [89]. Gerade bei diesen Systemen ist es aufgrund der geringen Zahl an untersuchten Systemen sehr schwierig eine klare Aussage aus den Modellen herauszufiltern. Was man allerdings gut erkennen kann, ist die besonders große Abweichung der Werte bei den heterovalenten Systemen ZnSe/GaAs und ZnTe/InP. Diese Abweichungen sind auf einen zusätzlichen Grenzflächendipol zurückzuführen, der durch den unterschiedlichen Ladungstransfer an der Grenzfläche entsteht und von den linearen Theorien unberücksichtigt bleibt [14], [89].

Versucht man nicht mehr die Banddiskontinuitäten als eine Funktion geeigneter makroskopischer Volumen- und Oberflächeneigenschaften auszudrücken, so läuft dies auf eine Bestimmung der vollständigen elektronischen Struktur des Heterokontakts hinaus. Die wohl

wohl modernste Methode zur Beschreibung von Banddiskontinuitäten ist die Beschreibung der elektronischen Grenzflächenstruktur durch selbstkonsistente *ab initio* Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Diese selbstkonsistenten Bandstrukturrechnungen ermöglichen es, den Einfluß der konkreten atomaren Struktur an der Grenzfläche und damit den entstehenden Grenzflächendipol zu untersuchen. Die Berechnungen der Banddiskontinuitäten erfolgen meist nach dem gleichen Prinzip nur in der Verwendung von Näherungen (LDA, GW) oder Pseudopotentialen treten Unterschiede zwischen den verschiedenen Theoriegruppen auf.

In einem ersten Schritt wird das Potential der Heterostruktur selbstkonsistent berechnet und mit den Potentialen der isolierten Halbleiter verglichen. Im Rahmen einer Superzellenmethode wird eine theoretische Heterostruktur konstruiert und in drei Bereiche: Halbleiter A, Halbleiter B und die Grenzfläche eingeteilt. Mit Hilfe dieses Modells, das die natürlichen Bindungsverhältnisse möglichst genau widerspiegeln soll, kann nun der Potentialverlauf über diese drei Regionen selbstkonsistent berechnet werden und somit auch die Größe des Valenzbandoffsets. Experimentelle Daten aus Röntgenstrukturuntersuchungen, LEED- und XPS-Messungen, die einen Aufschluß über Atompositionen, Defektdichten, Segregationen, Grenzflächenterminierungen und Austauschreaktionen geben können, sind aber auch bei dieser Art der theoretischen Behandlung von großer Bedeutung bzw. unverzichtbar. So ist zum Beispiel der Einfluß von Defekten, die während des Wachstums an der Grenzfläche eingebaut werden, weitgehend ungeklärt, da sie in theoretischen Berechnungen nur schwer berücksichtigt werden können.

Bis heute ist noch weitgehend offen, ob und wie die Vielzahl von mikroskopischen Effekten an der Grenzfläche in einer umfassenden theoretischen Beschreibung eines Heterokontakts Eingang finden kann und wie gut die Vorhersagen für neue Materialsysteme sind. Die experimentelle Bestimmung der Banddiskontinuitäten mit der im folgenden dargestellten Methode der Photoelektronenspektroskopie bleibt daher von großem Interesse sowohl für die Grundlagenphysik, um Modelle zu finden, die atomare Prozesse an der Grenzfläche möglichst gut beschreiben, als auch für die Technologie bei der praktischen Anwendung in elektronischen oder optischen Bauelementen.

## 3.4 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität mittels Photoemission

Wie man bisher gesehen hat, ist eine Untersuchung der Banddiskontinuitäten auf einer Skala atomarer Größenordnungen nötig, um möglichst genaue Aussagen über die Größe der Offsets und die Einflüsse, die diese Größe variieren, machen zu können. Daher werden Heterokontakte insbesondere mit oberflächenempfindlichen Methoden und hier vor allem mit der Photoelektronenspektroskopie untersucht. Durch die im Vergleich zur Ausdehnung der Raumladungszonen geringe Austrittstiefe der Elektronen sind die Bänder auf der Längenskala der Photoemission als „flach“ anzusehen. Der Bandverlauf an der Grenzfläche wird daher im sogenannten Flachbandmodell dargestellt (Abb. 3.16).

Die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuitäten mittels Photoemission zeichnet sich gegenüber allen anderen Methoden (Transport-, Photolumineszenz und Röntgenabsorptionsmessungen) dadurch aus, daß der Valenzbandoffset direkt aus dem Spektrum bestimmt werden kann, ohne jegliche theoretische Annahmen bzw. Rechnungen machen zu müssen. Das heißt, die Photoemissionsuntersuchungen können quasi während der Epitaxie durchgeführt werden und erlauben im Gegensatz zu elektrischen Messungen detaillierte Aussagen über die Entwicklung und Morphologie der Heterostruktur. Bei derartigen Photoemissionsuntersuchungen werden im allgemeinen auf das Substrat (Halbleiter A) in einem oder in mehreren Depositionsschritten sukzessive wenige Monolagen des Halbleiters B aufgebracht. Nach jedem Bedampfungsschritt wird die Position der Rumpfniveaus und der Valenzbandkanten bestimmt und mit der Lage des reinen Substrats (Halbleiter A ohne Deckschicht) verglichen. Daraus kann man die Größe der Valenzbanddiskontinuität ermitteln. Beim Aufbringen der Deckschicht (Halbleiter B) ist darauf zu achten, daß die Schichtdicke nicht zu gering gewählt wird, da sich sonst die elektronische Struktur und somit das Valenzbandmaximum der Deckschicht noch nicht vollständig ausgebildet hat. Die Schicht von Halbleiter B darf aber auch nicht zu dick aufgedampft werden, da sonst die Intensität des darunterliegenden Substratrumpfniveaus zu gering ist und die Position dieses Zustands nicht mehr genau bestimmt werden kann. Daher ist es von Vorteil, mehrere Depositionsschritte durchzuführen, um diese Entwicklungen der Grenzfläche *in situ* beobachten zu können.

Um die genaue Position der Rumpfniveaus bestimmen zu können, muß zuvor sichergestellt werden, daß es sich bei dem untersuchten Zustand ausschließlich um die Volumen-



komponente des Rumpfniveaus handelt und nicht um eine chemisch verschobene Komponente (CCLS = chemical core level shift bzw. SCLS = surface core level shift). Diese verschobenen Komponenten, die die geänderten Bindungsverhältnisse der Atome an der Grenzfläche bzw. an der Oberfläche widerspiegeln, können unter Umständen die Größe der Banddiskontinuitäten erheblich verfälschen. Daher muß vor der Bestimmung der Position der Rumpfniveaus eine genaue Analyse ihrer Linienform vorgenommen werden. Welche Annahmen (Anzahl der Komponenten, Linienbreite, usw.) dabei physikalisch sinnvoll sind und wie sie im gegebenen Fall umgesetzt wurden, wird bei der Auswertung der experimentellen Daten näher erläutert (siehe Kap. 4).

Die Bestimmung des Valenzbandmaximums erfolgt meist über eine lineare Extrapolation der hochenergetischen Kante des EDC-Spektrums auf den Untergrund (Abb. 3.7). Dabei müssen jedoch zwei Punkte berücksichtigt werden:

- Es muß überprüft werden, ob die höchsten besetzten Zustände tatsächlich aus dem Valenzband der Volumenbandstruktur stammen oder ob Oberflächenzustände bzw. Resonanzen zu einer Fehlinterpretation der genauen Lage des Valenzbandmaximums führen.
- Zudem ist zu berücksichtigen, daß das Valenzbandmaximum mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  eine Dispersion  $E(\vec{k})$  zeigt, d.h. im Experiment sollte sichergestellt sein, daß die Zustandsdichte vorwiegend aus Übergängen nahe des  $\Gamma$ -Punkts resultierte (siehe Kap. 3.1.4).

Das bedeutet, daß sowohl für die Bestimmung der Oberflächenzustände als auch für die Ermittlung des Valenzbandmaximums am  $\Gamma$ -Punkt eine detaillierte Information über die Oberflächen- und Volumenbandstruktur des Substrats und des aufgedampften Halbleiters notwendig ist. Neben den direkten Übergängen zwischen Anfangs- und Endzustand sind auch indirekte Übergänge im Spektrum zu beobachten (siehe Kap. 5), die durch Streuung der Elektronen an Phononen oder Störstellen verursacht werden. Diese indirekten Übergänge spiegeln sich in der Zustandsdichte der Anfangszustände wider, d.h. unabhängig von der Photonenenergie werden im Valenzbandspektrum immer auch Zustände vom  $\Gamma$ -Punkt zu beobachten sein. Das gilt insbesondere, wenn die Zustandsdichte am  $\Gamma$ -Punkt sehr groß ist wie im Fall von BeTe und BeSe (siehe Kap. 5). Wenn nun der Verlauf der Volumenbandstruktur am Va-

lenzbandmaximum sehr ähnlich ist, so wird der Fehler, der bei der Bestimmung der Valenzbanddiskontinuitäten durch eine Differenzmessung gemacht wird (siehe unten) in der Größenordnung der instrumentellen Auflösung liegen. Für den Fall, daß die Oberflächenzustände das Valenzbandmaximum im Spektrum nicht überlagern, genügt es also die VBM mittels linearer Extrapolation zu bestimmen.

#### 3.4.1 Direkte Methode

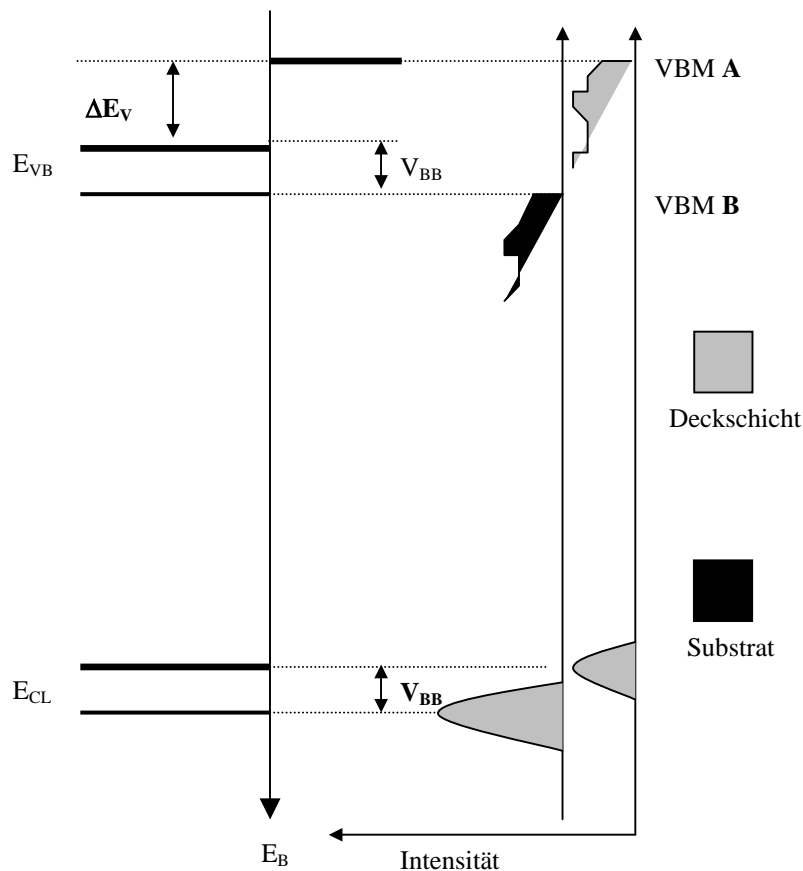
Im einfachsten Fall sind während des Wachstums des Heterokontakts beide Valenzbandmaxima im Spektrum gleichzeitig sichtbar [89], so daß der Wert des Valenzbandoffsets direkt durch Extrapolation beider VBM bestimmt werden kann. Auf diese Weise erhält man durch eine relativ Messung mit vergleichsweise hoher Genauigkeit einen direkten Wert für den Valenzbandoffset. Allerdings muß hierbei  $\Delta E_V$  größer als die experimentelle Auflösung der Meßapparatur sein und zudem muß der Offset positiv sein, um nicht durch den Sekundärelektronenuntergrund des Substrats verdeckt zu werden. Bei Halbleiterschichten mit schlechter kristalliner Qualität oder bei Heterostrukturen bei denen eine Vielzahl von Defekten an der Grenzfläche während des Wachstums eingebaut werden (Abb. 4.11), kommt es meistens zu einer Verbreiterung der Zustandsdichte im Valenzbandbereich und dementsprechend zu einer „Aufweichung“ der Valenzbandkante. Eine klare Trennung der Valenzbandmaxima wie im Fall von Ge/ZnSe ist daher nicht mehr möglich [89]. Falls die Valenzbandmaxima von Substrat und Deckschicht in einem Spektrum aufgelöst werden können, ergibt sich der Valenzbandoffset  $\Delta E_V$  durch die Differenz der beiden Valenzbandmaxima (Substrat = Halbleiter A, Deckschicht = Halbleiter B). Ein Grenzflächendipol aufgrund des Ladungstransfers über die Grenzfläche muß bei dieser Methode im Gegensatz zur Bandverbiegungsmethode nicht explizit berücksichtigt werden, da die Werte für die Valenzbandmaxima aus dem gleichen Spektrum bestimmt werden und sich deshalb auf das gleiche Referenzniveau beziehen.

### 3.4.2 Bandverbiegungsmethode

Es gibt nur sehr wenige Fälle in denen die Valenzbandmaxima in zwei getrennte Anteile zerlegt werden können. Meist ist der Valenzbandoffset zu klein bzw. negativ oder die Valenzbandkanten überlagern sich gegenseitig. In diesem Fall muß der Valenzbandoffset daher unter Berücksichtigung der Bandverbiegung ermittelt werden. Bei dieser Bestimmung sind zwei getrennte Messungen (Substrat und Substrat plus Deckschicht) nötig. Die Berücksichtigung der Bandverbiegung spiegelt hierbei das Angleichen der Referenzniveaus wider, um die Banddiskontinuitäten auf einer gemeinsamen Energieachse bestimmen zu können. Die Bandverbiegung auf Seiten des Substrats wird sich erst während der Deposition auf den endgültigen Wert einstellen. Mißt man also lediglich die Position des Valenzbandmaximums des Substrats vor Aufbringen der ersten Schicht,  $E_A$ , und das einer dicken Deckschicht,  $E_{B/A}$ , so muß dieser Wert um die Bandverbiegungsänderung  $V_{BB}$  an der Oberfläche des Substrats korrigiert werden.

Da die Oberflächenbandverbiegung des Substrates zuvor unbekannt war, kann man nur eine Bandverbiegungsänderung angeben und keinen Absolutwert. Die Bandverbiegung, die sich in der Regel bereits nach einer geringen Schichtdicke auf ihren endgültigen Wert eingestellt hat und dadurch alle energetischen Niveaus des Halbleiters A in gleicher Weise verschiebt, kann durch die Lage der Rumpfniveaus des Substrats,  $E_{CL,A}$ , im Vergleich zu ihrer Position nach Aufbringen einer Deckschicht (Halbleiter B) ermittelt werden,  $V_{BB} = E_{CL,A/B} - E_{CL,A}$ . Der Valenzbandoffset ergibt sich damit zu (Abb. 3.18) [25]:

$$\Delta E_V = E_{B/A} - E_A - V_{BB}. \quad (3.27)$$



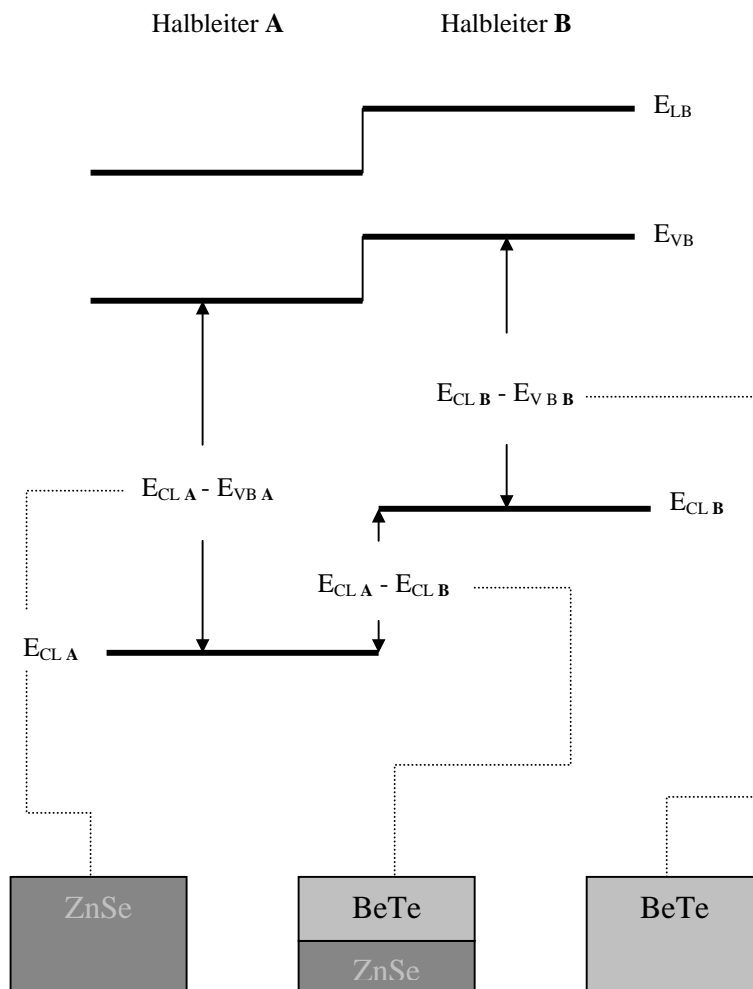
**Abbildung 3.18:** Bandverbiegungsmethode: die Position der Valenzbänder von Substrat und Deckschicht werden bestimmt und ihr Abstand um die Bandverbiegung  $V_{BB}$  des Substrats korrigiert. Die Bandverbiegungsänderung ergibt sich aus dem energetischen Abstand des Substratrumpfniveaus  $E_{CL}$  vor Deposition der Deckschicht (dünne Linie) und seiner endgültigen Position bei vollausgebildeter Heterostruktur (dicke Linie).

#### 3.4.3 Core-Level Methode

Vor allem bei XPS-Untersuchungen findet diese Art der Valenzbandoffsetbestimmung häufig Anwendung, da im Gegensatz zu Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung der Wirkungsquerschnitt bei XPS für Anregungen im Valenzbandbereich gering ist. Die relative Lage der Rumpfniveaus von Substrat und Deckschicht bezogen auf die jeweiligen Valenzbandkanten, die bei dieser Methode ausschließlich wichtig sind, kann relativ genau bestimmt werden (Abb. 3.19).

Oft wird die Zustandsdichte am Valenzbandmaximum noch zusätzlich durch eine theoretische Rechnung angepaßt, um die Genauigkeit des Experiments zu verbessern. Kennt man nun die relativen Positionen dieser Rumpfniveaus der isolierten Halbleiter,  $E_{CL,A}$  bzw.  $E_{CL,B}$ , so reduziert sich die Bestimmung von  $\Delta E_V$  auf die Messung der Bindungsenergie­differenz dieser beiden Niveaus  $\Delta E_{CL}$  in der Heterostruktur. Der Valenzbandoffset ergibt sich in diesem Fall zu [116]:

$$\Delta E_V = (E_{CL,A} - E_{CL,B}) - \Delta E_{CL} \quad (3.29)$$



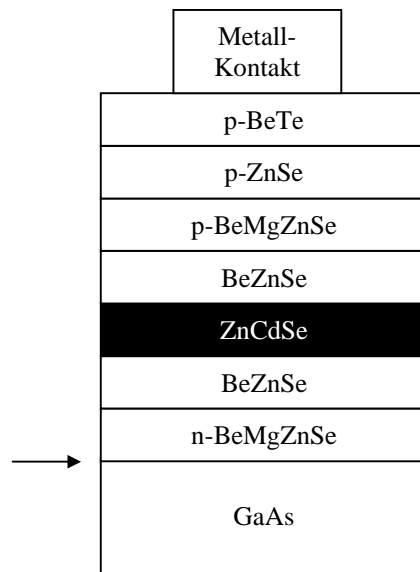
**Abbildung 3.19:** Core Level Methode: bei Kenntnis der Bindungsenergien von Substratrumpfniveau und Deckschicht relativ zum jeweiligen Valenzbandmaximum kann der Valenzbandoffset durch die Messung der Bindungsenergie­differenz der Rumpfniveaus in der Heterostruktur bestimmt werden.

Die zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuitäten benötigten Bindungsenergien relativ zum Valenzbandmaximum könnten dabei prinzipiell der Literatur entnommen werden. Sie sind jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet, da man im allgemeinen zu wenig Information über diese Werte hat (Defektdichten, Verspannungsgrad, Art der Herstellung, Art der Messung und Spektrometereichung). Wird z.B. Halbleiter B verspannt auf den Halbleiter A aufgebracht, so kann die Verspannung einen Einfluß auf den Bandoffset nehmen, der durch die Verwendung der Tabellenwerte unberücksichtigt bleibt, da sich diese auf reine Volumenangaben beziehen.

Die Photoemissionsspektroskopie bietet neben der direkten Bestimmung der Valenzbanddiskontinuitäten zudem den Vorteil, daß durch eine Analyse der Linienform und die Variation der Anregungsenergie oft wertvolle Informationen über den Aufbau der Heterostruktur gewonnen werden können. So können z.B. Interdiffusion von Komponenten des Substrats und der Deckschicht oder auch lokale Austauschreaktionen an der Grenzfläche nachgewiesen und ihr Einfluß auf den Valenzbandoffset bestimmt werden.

## 4. Experimentelle Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität

Das Ziel dieser Arbeit war es, II-VI-Halbleiterlaserstrukturen, die auf der Basis von BeTe hergestellt wurden, mittels Photoemission zu charakterisieren und durch interaktiven Ergebnisaustausch mit der MBE-Gruppe zu verbessern. Dazu wurde die Laserstruktur aus Abbildung 4.1, bestehend aus einem Metall-Halbleiterkontakt und einer Vielzahl von Halbleiter-Halbleiter-Übergängen, in einzelne Heterostrukturen separiert, um die Einflüsse der einzelnen Grenzflächen gezielt untersuchen zu können. Neben der ZnSe/BeTe(100)-Kontaktstruktur wurde in dieser Arbeit auch der Einfluß der heterovalenten BeTe/GaAs(100)-Grenzfläche auf die Halbleiterlaserstruktur untersucht.



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung einer Laserstruktur auf der Basis von BeTe. Die aktive Zone (schwarz) setzt sich aus Zink, Cadmium und Selen zusammen. Daran schließt der sog. Wellenleiter eine gitterangepaßte Kombination aus Beryllium, Zink und Selen.

### 4.1 Das heterovalente System BeTe/GaAs(100)

Die BeTe/GaAs-Grenzfläche ist in Abbildung 4.1 aufgrund ihrer Größe (ca. 5 Monolagen) nicht explizit eingezeichnet (Pfeil). Sie befindet sich zwischen dem GaAs-Puffer, der zur Verbesserung der GaAs(100)-Substratoberfläche verwendet wird, und der n-dotierten BeMgZnSe-Schicht. Neben der Reduktion der Defektdichte an der Grenzfläche wird diese

dünne BeTe-Lage als Pufferschicht verwendet, um eine chemische Reaktion zwischen Gallium und Selen zu verhindern [15].

Im Hinblick auf den Einsatz in einem Laserbauelement muß jedoch geprüft werden, inwieweit sich diese dünne BeTe-Schicht an der Grenzfläche auf die elektrischen Transporteigenschaften auswirkt. Ein entscheidender Parameter ist hierbei die Valenzbanddiskontinuität zwischen GaAs und BeTe.

#### 4.1.1 Präparation der Grenzfläche

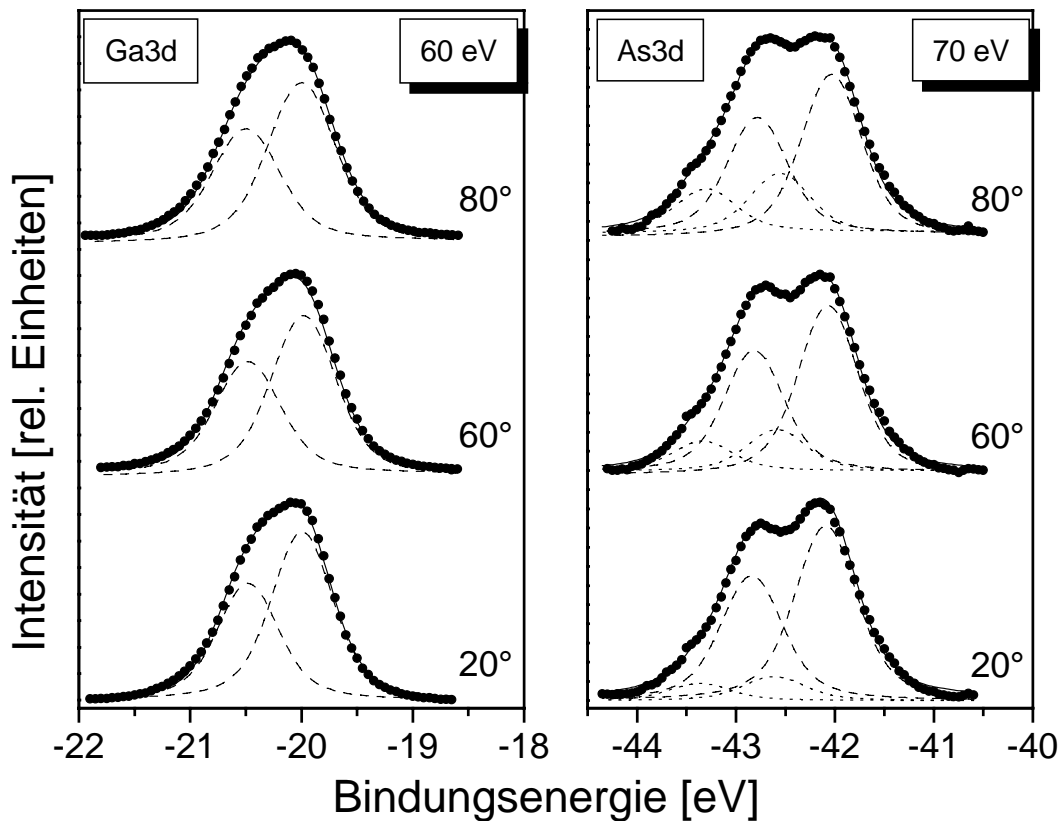
Der Verbindungshalbleiter BeTe wurde mittels Molekularstrahlepitaxie unter Tellurüberschuß (Te:Be-Verhältnis = 10) bei Wachstumstemperaturen von 300°C hergestellt. Unter diesen Bedingungen bildet sich an der BeTe(100)-Oberfläche eine Te-reiche (2x1)-Rekonstruktion aus (siehe Kap. 5.1) [37]. Für die Untersuchung der Valenzbanddiskontinuität wurden drei Monolagen BeTe auf eine As-reiche (2x4)-GaAs(100)-Schicht aufgebracht.

Die epitaktische GaAs-Schicht (200 nm) wurde bei einer Wachstumstemperatur von 580°C auf ein Si-dotiertes GaAs(100)-Substrat aufgebracht. Durch anschließendes Abkühlen der Probe auf 500°C unter As-Fluß stellt sich eine unter diesen Bedingungen energetisch günstige (2x4)-Rekonstruktion der Oberfläche ein [117], [22]. Insgesamt existieren drei unterschiedliche Phasen ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase) der (2x4)-Rekonstruktion, die jeweils von den Wachstumsbedingungen Substrattemperatur und As-Fluß abhängen und dementsprechend unterschiedliche As-Bedeckungen besitzen (Gl. 4.1).

Die  $\alpha$ -Phase entspricht einer Bedeckung von 0.5 ML, die  $\beta$ -Phase einer Bedeckung von 0.75 ML und die von uns präparierte  $\gamma$ -Phase hat eine Oberflächenbedeckung von 1 ML. Hält man den As-Fluß während des Wachstums konstant, so kann man die verschiedenen Phasen durch eine Reduzierung der Wachstumstemperatur folgendermaßen einstellen [118]:

$$\begin{array}{ccccccc}
 (2x4)-\alpha & \Rightarrow & (2x4)-\beta & \Rightarrow & (2x4)-\gamma & \Rightarrow & c(4x4). & (4.1) \\
 \underbrace{\hspace{1.5cm}} & & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & & \underbrace{\hspace{1.5cm}} & \\
 > 595^\circ\text{C} & & \sim 550^\circ\text{C} & & > 505^\circ\text{C} & & > 470^\circ\text{C} & 
 \end{array}$$





**Abbildung 4.2:** Ga3d und As3d XPS-Spektren einer As-reichen (2x4)-GaAs(100)-Oberfläche für verschiedene Emissionswinkel. Der Ga3d-Zustand zeigt im Gegensatz zum As3d-Niveau für verschiedene Emissionswinkel jeweils nur eine Volumenkomponente (gestrichelte Linie) für den Spin-Bahn-aufgespaltenen Zustand  $3d_{3/2}$  und  $3d_{5/2}$ . Die Oberflächenkomponente (punktierete Linie) der As-Atome hingegen zeigt zu flacheren Emissionswinkeln hin eine starke Zunahme der Intensität. Die Energieverschiebung der Oberflächenrumpfniveaushiftung (SCLS) beträgt 0.52 eV.

In der c(4x4) Struktur erhält man aufgrund zusätzlicher Dimere in der ersten Lage eine noch größere Bedeckung von 1.75 ML als in der  $\gamma$ -Phase. Tempert man diese c(4x4)-Struktur, so desorbieren die überschüssigen As-Atome an der Oberfläche je nach Temperatur (Gl.4.1) und es stellt sich eine (2x4)-x Rekonstruktion ein.

Die As-reiche Oberfläche des GaAs-Puffers wurde zum einen mit RHEED während des Wachstums und zum anderen mit einer Oberflächenrumpfniveaushiftung (SCLS) nachgewiesen (Abb. 4.2). Bindungsenergieverschiebungen von Oberflächenatomen von III-V-Halbleitern wurden schon von mehreren Autoren untersucht [119]. Neuere Untersuchungen und insbesondere Rechnungen haben gezeigt, daß bereits durch die an der Oberfläche geän-

derte Koordinationszahl eine Änderung des Madelungpotentials resultiert und die dadurch auftretende Verschiebung quantitativ erklärt werden kann. Der Beitrag des Ladungstransfers, der in früheren Arbeiten als Hauptursache angenommen wurde, scheint diesen neueren Untersuchungen zur Folge einen untergeordneteren Beitrag zu liefern [120-122].

In Abbildung 4.2 sind die Spektren der Ga3d und As3d Rumpfniveaus der As-reichen (2x4)-GaAs(100)-Oberfläche einander gegenüber gestellt. Der As3d-Zustand zeigt eine Oberflächenkomponente, die zu höheren Bindungsenergien verschoben ist (SCLS) und mit flacheren Emissionswinkeln stark an Intensität zunimmt. Durch die Änderung des Emissionswinkels  $\vartheta$  wird die Austrittstiefe und damit die Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronen stark variiert (siehe Kap. 3.1.1). Die Energieverschiebung der Oberflächenkomponente (punktierete Linie) relativ zum Volumenbeitrag (gestrichelte Linie) beträgt 0.52 eV. Dieser Wert stimmt gut mit dem überein, der von Ludeke et al. ( $SCLS_{As} = 0.55$  eV) beobachtet wurde [118].

Im Gegensatz dazu läßt die Linienform des Ga3d-Zustands auch bei sehr flachen Austrittswinkeln der Photoelektronen keine zusätzliche Komponente erkennen, die einer SCLS zugeordnet werden könnte. Die Annahme einer As-reichen Oberfläche anhand der RHEED-Aufnahmen wird somit auch durch die Untersuchungen der Oberflächenrumpfniveaushiftung der As-Atome bestätigt.

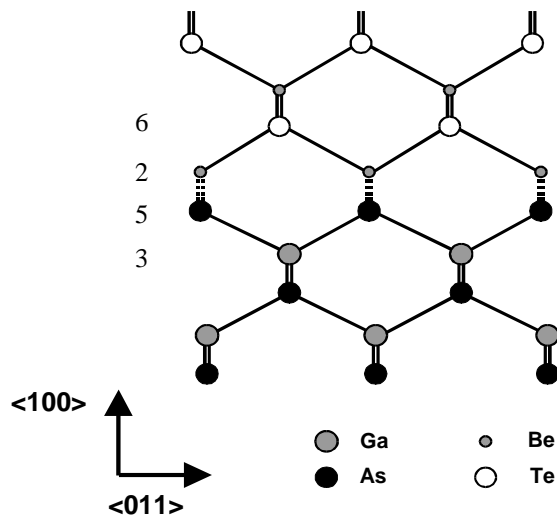
Nach dem Transfer der GaAs-Probe in die II-VI-Wachstumschamber wurden auf die so präparierte GaAs(100)-Oberfläche 3 ML BeTe abgeschieden. Der Transfer erfolgte über das Transfersystem der MBE-Anlage bei einem Hintergrunddruck von  $2.0 \times 10^{-10}$  mbar. Um etwaige Verunreinigungen durch das Restgas auszuschließen, wurde das GaAs-Substrat nochmals kurz auf 500°C getempert.

Beim epitaktischen Abscheiden von BeTe auf GaAs(100) treten ausgeprägte RHEED-Wachstumsoszillationen auf, die vergleichbar sind mit dem Wachstum von BeTe auf ZnSe (siehe Abb. 4.10). Auffällig ist in beiden Fällen, daß die Intensität des Spiegelreflexes kurz nach dem Wachstumsstart von BeTe ein Einschwingverhalten zeigt (siehe Abb. 4.10; b-d, 0-8s), das erst nach rund zwei Maximaldurchgängen in eine Periode übergeht, die mit der gewohnten Wachstumsrate korreliert (siehe Abb. 4.10; c, 15-30s). Die Ursache dafür ist weitgehend unbekannt. Gründe dafür können in einem Wechsel der Oberflächenrauigkeit oder ei-

#### 4. EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER VALENZBANDDISKONTINUITÄT

ner Änderung des Streuquerschnitts liegen, der durch das große Tellurangebot bei Wachstumsbeginn hervorgerufen wird [38]. Problematisch ist dieser Einschwingvorgang vor allem für die genaue Angabe der aufgetragenen Schichtdicke (siehe Kap. 2.2). Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu den Informationen aus den Wachstumsoszillationen noch weitere Messungen an sogenannten „Eichschichten“ vorgenommen, bei denen die Wachstumsrate über die Aufdampfzeit und die Aufdampf Flüsse von Tellur und Beryllium geeicht wurde [37].

Durch die Präparation einer As-reichen GaAs(100)-Oberfläche und anschließendem Aufwachsen von BeTe nehmen wir an, daß eine ionischen Bindung zwischen Arsen und Beryllium an der BeTe/GaAs-Grenzfläche vorlag (Abb. 4.2). Um dies näher zu untersuchen, haben wir die Linienform der XPS-Spektren der einzelnen Komponenten (Tellur, Gallium) analysiert (Abb. 4.3). Im Fall einer Be-As-Bindung sollte sowohl beim Te4d als auch beim Ga3d keine chemisch verschobene Komponente (CCLS) beobachtet werden, die auf eine Grenzflächenbeteiligung dieser Atome hindeutet.

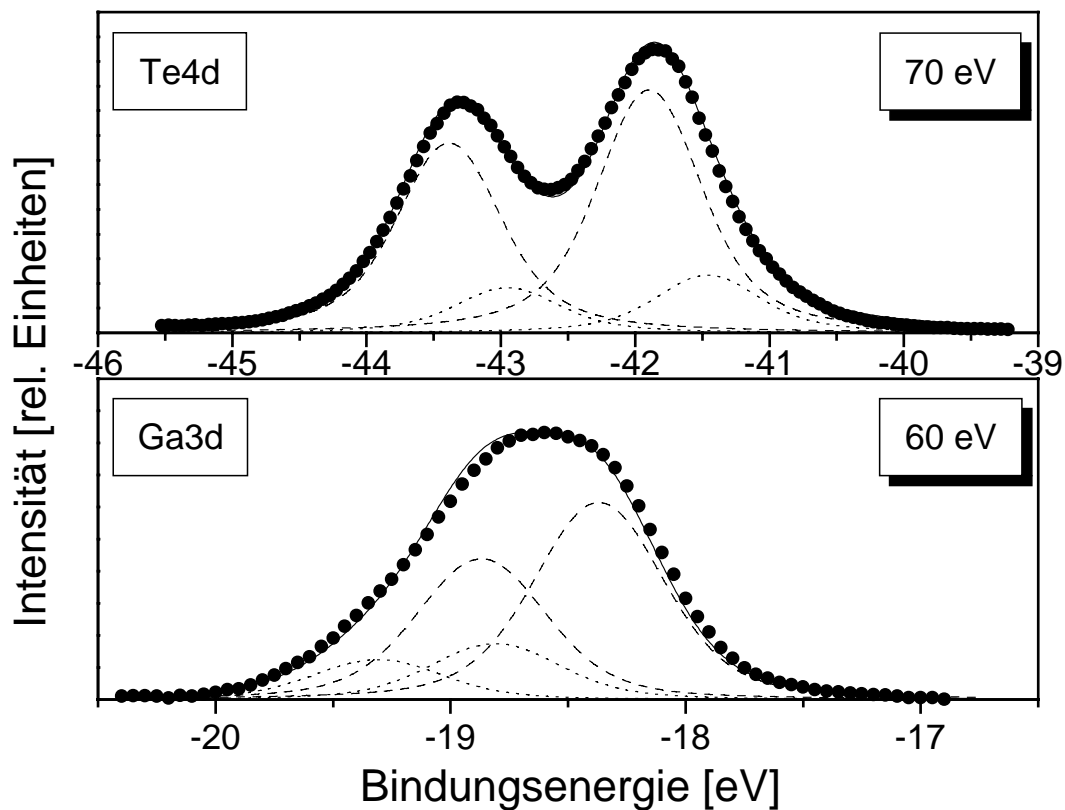


**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der vermuteten Grenzflächenkonfiguration (gestrichelte Linie) einer BeTe/GaAs(100)-Heterostruktur. Die Zahlenwerte entsprechen den zur Verfügung gestellten Elektronen. An der Grenzfläche fehlt dementsprechend ein Elektron pro Bindung.

Die Elektronenkonfiguration an der BeTe/GaAs(100)-Grenzfläche führt zu einer nicht abgesättigten Bindung am Interface. Dies wiederum verursacht einen Grenzflächendipol, der den Wert des Valenzbandoffsets beeinflusst.

In Abbildung 4.3 sind die Te4d- und Ga3d-Rumpfniveaus einer BeTe/GaAs-Heterostruktur dargestellt. Eine Analyse des As3d- und des Be1s-Niveaus konnte nicht durchgeführt werden, da der As3d-Zustand bei der gleichen Bindungsenergie lag wie der

Te4d-Übergang aus der BeTe-Deckschicht und dadurch von dessen Intensität völlig verdeckt wurde. Der Be1s-Zustand lag außerhalb des Energiebereichs unseres Monochromators (TGM-1).



**Abbildung 4.3:** *Te4d und Ga3d –Rumpfniveau nach der Deposition von 3 ML BeTe. Das Te4d-Niveau zeigt eine chemische Komponente (punktierter Linie) die relativ zum Volumenbeitrag (gestrichelte Linie) um 0.43 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben ist. Der Ga3d-Zustand hingegen weist eine chemische Komponente auf, die um 0.44 zu höheren Bindungsenergien verschoben ist.*

Im Gegensatz zu unseren Annahmen erscheinen bei beiden Atom-Sorten (Ga, Te) zusätzliche Komponenten, die zu kleineren bzw. zu größeren Bindungsenergien verschoben sind. Mittels der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Annahmen für die Anpassung der Spektren erhält man folgendes Bild:

Das Te4d-Spektrum zeigt eine Komponente (punktierter Linie), die relativ zum Volumenbeitrag (gestrichelte Linie) um 0.43 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben ist. Diese Verschiebung ist im Rahmen des sogenannten „chemical shift“ als reagierte Kompo-

nente zu verstehen, deren Bindungsenergie sich durch eine Ladungsumverteilung an der Grenzfläche im Vergleich zu BeTe unterscheidet (CCLS). Hierbei kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei der beobachteten Energieverschiebung um eine Oberflächenkomponente handelt, da wir bei reinen Te-terminierten BeTe-, ZnTe- und CdTe-Volumenproben niemals eine Oberflächenkomponente des Te4d-Zustands beobachten konnten [27]. Diese Beobachtungen sind ebenfalls konsistent mit XPS-Untersuchungen an Te-terminiertem PbTe [123].

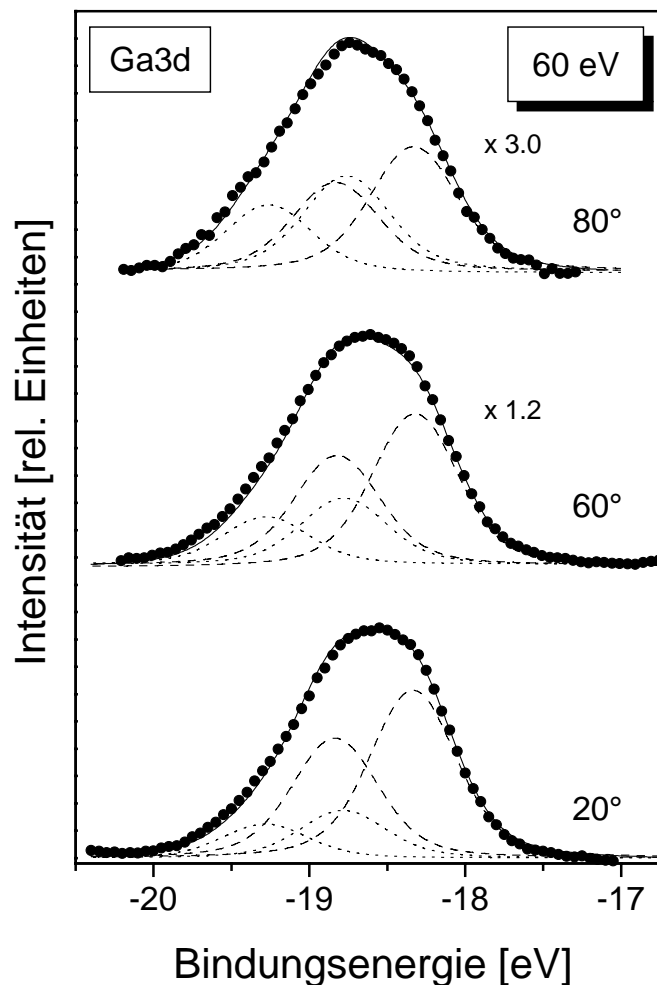
Am Ga3d-Zustand tritt im Gegensatz zum Te4d-Niveau eine um 0.44 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Komponente (punktierte Linie) auf, die für reines GaAs(100) nicht beobachtet wurde (Abb. 4.2). Diese chemische Verschiebung wurde möglicherweise durch eine chemische Reaktion und dem damit verbundenen Ladungstransfer zwischen den Te- und den Ga-Atomen zu Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> an der Grenzfläche verursacht.

Ähnlich Hinweise für eine derartige Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Konfiguration finden sich auch in der Literatur: Untersuchungen an einer ZnTe/GaSb-Heterostruktur haben ebenfalls eine chemisch verschobene Komponente sowohl des Ga3d-Niveaus als auch des Te4d-Zustands ergeben [58]. Von Bullet et al. wurde nachgewiesen, daß es sich bei Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> um einen Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.7 eV handelt [124]. Die Bildung von Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> an der Grenzfläche der BeTe/GaAs-Heterostruktur erscheint demnach auch in unserem Fall sehr wahrscheinlich.

Cohen-Solal et al. haben für ein ähnliches System CdTe/GaAs ein Modell beschrieben, das die ersten Stadien des Grenzflächenwachstums beschreibt. Dabei nehmen die Tellur-Atome die Positionen der Substratkationen ein und erst diese ersten Te-Atome initiieren das Wachstum von CdTe [125]. Desweiteren zeigt ein Vergleich zwischen gerechneten und experimentell ermittelten Valenzbanddiskontinuitäten für verschiedene Grenzflächenkompositionen am System ZnSe/GaAs, daß sich an der Grenzfläche sowohl Se-As- als auch Zn-Ga-Verbindungen in einem Verhältnis von 50 zu 50 ausbilden [14].

Projeziert man dieses Ergebnisse aus der Literatur auf die BeTe/GaAs-Grenzfläche, so ergäben sich in unserem Fall sowohl Te-As- als auch Be-Ga-Bindungen im Bereich der Grenzfläche. Berücksichtigt man die Elektronegativitätswerte aller beteiligten Atome (Te: 2.1; As: 2.2; Be: 1.6; Ga: 1.8), so würde sich unter der Annahme eines einfachen Ladungstransfermodells jeweils eine chemische Komponente ergeben, die sich genau entgegengesetzt verhält, als wie beobachtet. Eine Bindung zwischen den Tellur- und Gallium-Atomen an der

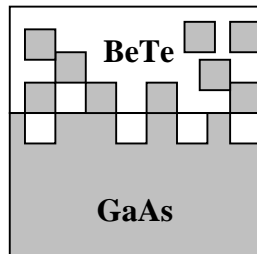
Grenzfläche scheint daher am wahrscheinlichsten. Unter Umständen ist durch das nochmalige Tempern des GaAs-Substrats zum Reinigen der Oberfläche eine größere Menge an Arsen desorbiert. Folglich war an der GaAs(100)-Oberfläche mehr Gallium vorhanden, als vermutet. Durch den Tellurüberschuß bei Wachstumsbeginn reagierten die Grenzflächen-atome dementsprechen zu einer  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ -Verbindung.



**Abbildung 4.4:** Winkelaufgelöste Spektren des Ga3d-Zustandes einer BeTe/GaAs-Heterostruktur für verschiedene Emissionswinkel 20°, 60° und 80°, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 60 eV. Die chemisch verschobene Komponente (punktierte Linie) gewinnt mit zunehmender Oberflächenempfindlichkeit an Intensität.

Winkelaufgelöste Messungen des Ga3d-Zustands der BeTe/GaAs-Heterostruktur zeigen eine zu größeren Emissionswinkeln hin chemisch verschobenen Komponente (punktierte Linie), deren Intensität im Gegensatz zur Intensität der Volumenkomponente nahezu konstant bleibt. Diese Beobachtung kann folgendermaßen interpretiert werden: Eine chemische Reaktion zwischen Ga und Te entsteht nicht nur in einem kleinen Bereich an der Grenzfläche, son-

der erstreckt sich homogen über die gesamte BeTe-Deckschicht (Abb. 4.5). Allerdings kann man dabei nicht ausschließen, daß sich  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  auch an der Oberfläche der BeTe-Schicht befinden.



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung des Diffusionsprozesses der Ga-Atome (grau) in die BeTe-Deckschicht und der Austauschreaktion der Te-Atome (weiß) mit den Substratkationen.

#### 4.1.2 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität

Wie in Kapitel 3.3.2.5 ausführlich dargelegt, kann mit Hilfe der Bandverbiegungs- und Core-Level-Methode die Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_V$  bestimmt werden. Dazu benötigt man die genaue Lage der Valenzbandmaxima und der Rumpfniveaus aus den reinen Volumenproben und der BeTe/GaAs(100)-Heterostruktur. Die Positionen der Valenzbandmaxima wurden durch lineare Extrapolation der hochenergetischen Kante auf den Untergrund bestimmt. Eine ausführliche Diskussion der Kritikpunkte dieser Methode wurde schon in Kap. 3.1.4 gegeben.

Um die genaue Position des Ga3d- und Te4d-Rumpfniveaus in den reinen Volumenproben und der Heterostruktur bestimmen zu können, wurde zuerst eine Entfaltung der Spektren in Volumen- und SCLS- bzw. CCLS –Komponente vorgenommen. Die Rumpfniveaulinienform wurde durch Voigtprofile angepaßt. Dieses Linienprofil ist eine Faltung aus einer Gaußfunktion, die die instrumentelle Verbreiterung wiedergibt, und einer Lorentzlinie. Die Lorentzverbreiterung berücksichtigt dabei die Lebensdauer des Rumpflochs, das durch den Photoemissionsprozeß entstanden ist.

Eine einzelne Photoemissionslinie wird daher durch eine Fitfunktion mit vier Parametern beschrieben:

1. energetische Position  $x_c$
2. Intensität  $A$
3. Lebensdauerbreite FWHM1
4. Gaußverbreiterung FWHM2

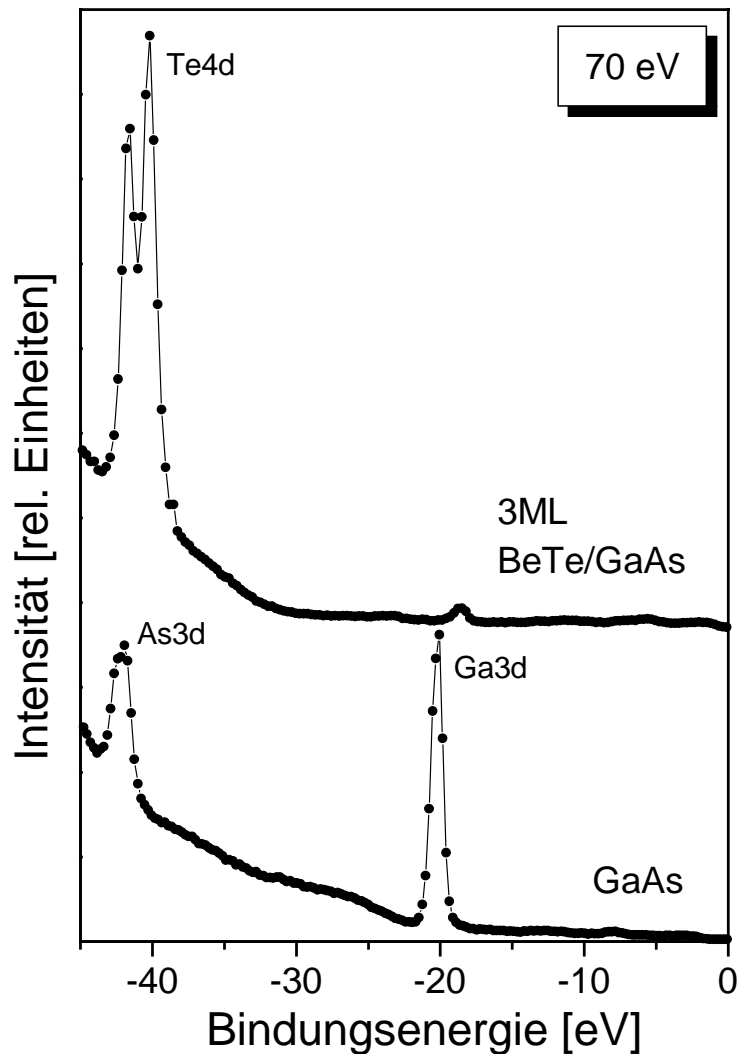
Außer den s-Niveaus sind alle zusätzlichen Linien durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten. Das heißt, neben den vier Parametern für eine einzelne Linie muß man bei einem Spin-Bahn-Dublett noch zusätzlich das Intensitätsverhältnis  $A_1/A_2$  und die Spin-Bahn-Aufspaltung  $x_{c1}-x_{c2}$  berücksichtigen. Bei einer Modellfunktion mit einer Spin-Bahn-aufgespaltenen Volumen- und Oberflächenkomponente würden dementsprechend 20 Fitparameter vorliegen. Um nun eine physikalisch sinnvolle und eindeutige Aussagen über das betrachtete System machen zu können, muß dieser große Parameterraum durch geeignete Annahmen reduziert werden. Dazu nahmen wir an, daß für die Oberflächen- bzw. chemisch verschobene Komponente jeweils die Lebensdauer- und Gaußverbreiterung die gleiche ist wie bei den Volumenbeiträgen. Für alle Komponenten die gleiche Gaußverbreiterung anzunehmen erscheint sinnvoll, sofern sie hauptsächlich durch die instrumentelle Auflösung beschrieben wird. Auch die Spin-Bahn-Aufspaltung sollte für Volumen- und SCLS- bzw. CCLS- Beitrag in erster Näherung der gleiche sein [120], [51].

Die Lebensdauerbreiterung der einzelnen Zustände wurde aus einer Veröffentlichung abgeschätzt, die einen Zusammenhang zwischen der Kernladungszahl  $Z$  und der Lebensdauerbreiterung angibt [126]. Die Größenordnungen der Lebensdauern für As3d, Ga3d, Zn3d und Se3d lagen im Bereich von 0.25-0.3 eV; für Te4d ließ sich ein Wert von 0.35 eV abschätzen.

Genau genommen können sich die Lebensdauer- und die inhomogenen Verbreiterungen des Volumens und der reagierten Komponenten voneinander unterscheiden, da sich in der reagierten Phase die Ankopplung an Phononenanregungen sehr stark ändern kann. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde allerdings durch eine Variation der Lebensdauerbreiterung für die unterschiedlichen Komponenten keine ausschlaggebende Verbesserung der Fit-ergebnisse erzielt.



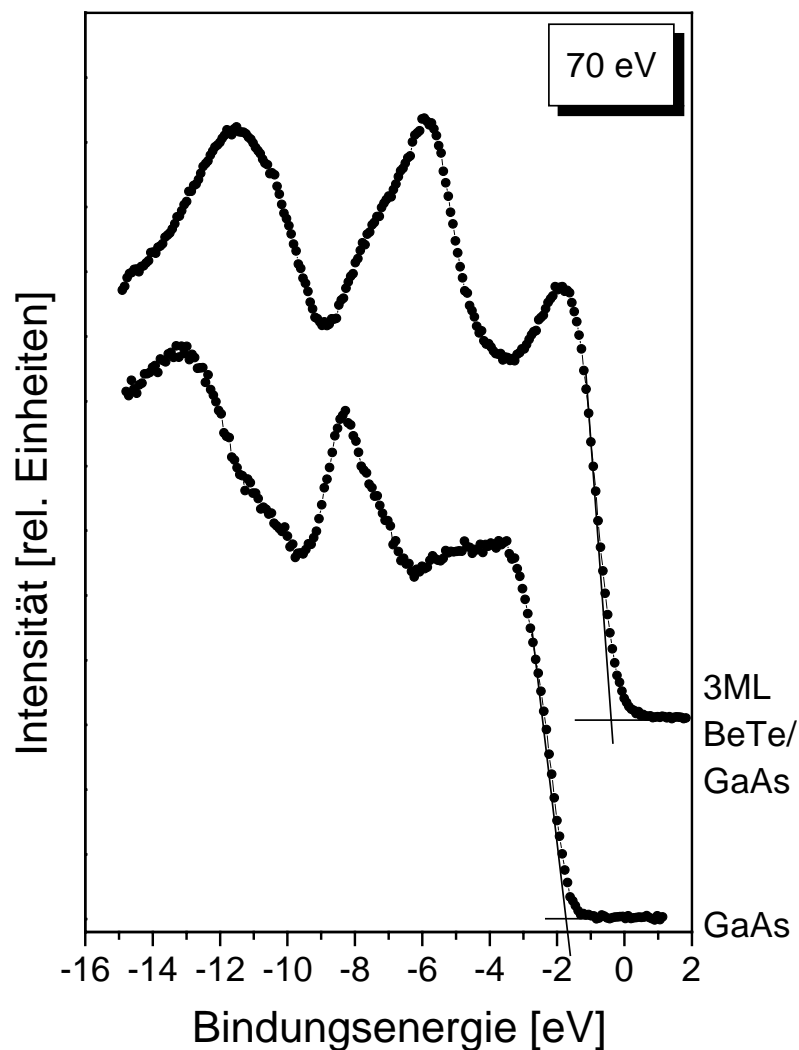
Für die Bestimmung des Valenzbandoffsets wurden 3 ML BeTe auf ein As-terminiertes GaAs(100)-Substrat aufgewachsen. Abbildung 4.6 zeigt ein Übersichtsspektrum der reinen GaAs-Probe und der BeTe/GaAs-Heterostruktur bei einer Anregungsenergie von 70 eV. Die Gitterfehlanpassung bei diesem System beträgt 0.46 %.



**Abbildung 4.6:** Winkelintegriertes Übersichtsspektrum von GaAs(100) und BeTe/GaAs(100), aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 70 eV.

Für die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_V$  mußte die genaue Position der Ga3d-Rumpfniveaus und die Lage der Valenzbandmaxima der reinen Volumenproben und der Heterostruktur ermittelt werden. Dazu wurden sowohl die Valenzbandmaxima als auch die Rumpfniveaus mit einer höheren Auflösung gemessen, um die Valenzbandkanten exakt zu

bestimmen (Abb. 4.7) und gegebenenfalls die Rumpfniveauspektren in ihre einzelnen Komponenten (Abb. 4.8) entfalten zu können. Aus der Differenz der Ga3d-Bindungsenergie in der Heterostruktur und der GaAs-Volumenprobe errechnet sich die durch den Ladungstransfer entstandene Bandverbiegung  $V_{BB}$ . Hierbei handelt es sich jedoch nicht um eine absolute Bandverbiegung, sondern um eine relative Angabe, da die Oberflächenbandverbiegung des Substrats vor dem Aufbringen der BeTe-Schicht unbekannt war.



**Abbildung 4.7:** Valenzbandbereich von GaAs(100) und BeTe/GaAs(100), aufgenommen bei einer Photonenenergie von 70 eV. Die Valenzbandmaxima sind mit linearer Extrapolation bestimmt worden.

Aus Untersuchungen an einer BeTe/ZnSe-Heterostruktur an der Messungen für verschiedene Schichtdicken durchgeführt wurden (siehe Kap.4.2) stellten wir fest, daß für die vollständige Ausbildung des Valenzbandmaximums eine Schichtdicke von mindestens 3 ML

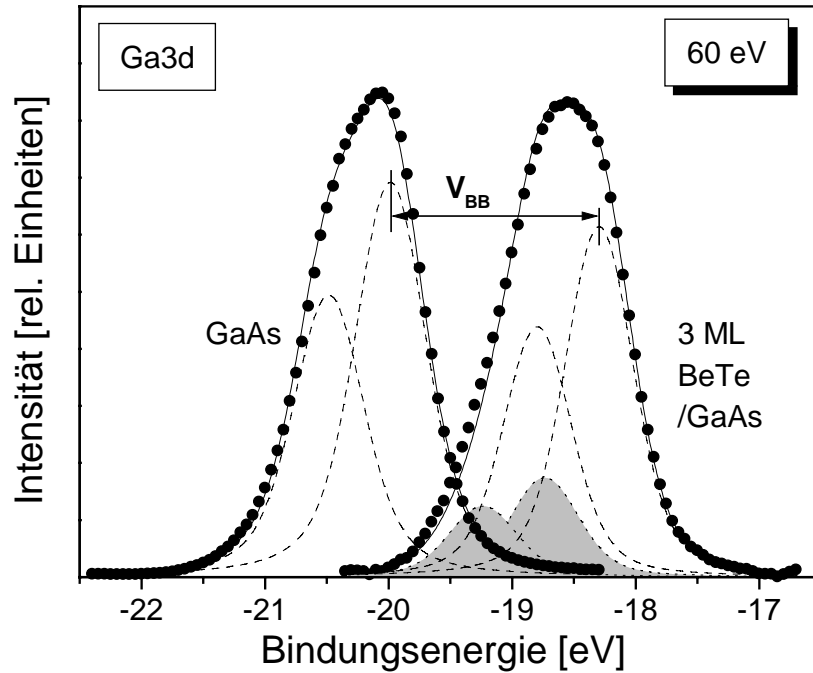
( $\approx 90^\circ$ ) nötig sind, wohingegen sich die Bandverbiegung an der Grenzfläche schon bei einer Deckschicht von 2 Monolagen auf ihren endgültigen Wert eingestellt hat.

Das Valenzbandmaximum wurde durch lineare Extrapolation bestimmt, wie sie in Abbildung 4.7 angedeutet ist. Für GaAs(100) ergibt sich ein Schnittpunkt auf der Bindungsenergieskala bei -1.7 eV. Für die Heterostruktur liegt der Schnittpunkt bei -0.3 eV, wobei sich beide Werte auf die Fermi-Energie ( $E_F = 0$ ) des Analysators beziehen (siehe Kap. 3.1.2).

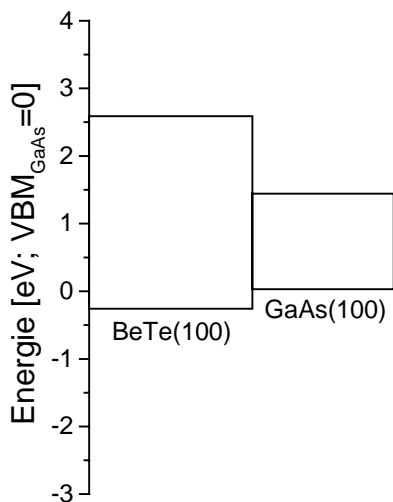
Aus der Differenz der Valenzbandkanten korrigiert um die Bandverbiegung, die mit Hilfe der Ga3d-Spektren aus Abbildung 4.8 zu  $V_{BB} = 1.7$  eV bestimmt wurde, ergibt sich der Valenzbandoffset mit der Bandverbiegungs-Methode nach Gleichung 3.27 zu **-0.30 eV** [127].

Die Core-Level-Methode (Kap.3.3.2.5) liefert einen Wert von **-0.20 eV** [127], der im Rahmen des Meßfehlers von  $\pm 0.15$  eV sehr gut mit dem Wert aus der Bandverbiegungsmethode übereinstimmt. Der Fehler von 0.15 eV ergibt sich zum einen aus der Genauigkeit mit der die Peakposition der Rumpfniveaus bestimmt werden kann und zum anderen aus den linearen Extrapolation zur Bestimmung der Valenzbandkanten, wobei darin die größte Unsicherheit liegt. Allerdings scheint bei einer konsistenten Auswertung der Daten der angenommene Fehler als durchwegs realistisch. Die relativen Abstände für Valenzbandmaximum-Rumpfniveau bzw. Rumpfniveau-Rumpfniveau wurden dabei aus den hochaufgelösten Spektren des As3d (Abb. 4.2) und des Ga3d (Abb. 4.8) entnommen. Der Wert für reines BeTe(100) wurde aus Abbildung 4.18 bestimmt.

Die negative Valenzbanddiskontinuität bestimmt die Lage des Valenzbandmaximums von BeTe relativ zum Valenzbandmaximum des Substrats an der Grenzfläche (Flachbandmodell), d.h. bei der Heterostruktur BeTe/GaAs(100) liegt am Interface das Valenzbandmaximum von BeTe(100) um 0.3 eV tiefer als das von GaAs(100) (Abb. 4.8). Unter der Berücksichtigung der Energielücken von GaAs (1.43 eV) und BeTe (2.8 eV) ergibt sich für den Bandverlauf an der Grenzfläche ein sogenannter „straddling lineup“ (siehe Kap. 3.3.1).



**Abbildung 4.8:** Hochaufgelöste Spektren des Ga3d-Rumpfniveaus von reinem GaAs(100) und nach der Deposition mit 3 ML BeTe, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 60 eV. In der GaAs-Volumenprobe zeigt der Ga3d-Zustand nur eine Volumenkomponente (gestrichelte Linie) für die Spin-Bahn-aufgespaltenen Ga3d<sub>5/2</sub> und Ga3d<sub>3/2</sub> Zustände. Im Gegensatz dazu zeigt der Ga3d-Zustand in der Heterostruktur neben dem Volumenbeitrag zusätzlich noch eine um 0.44 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Komponente (grau), die Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bindungen zugeordnet wird. Die Verschiebung der Volumenkomponenten des Ga3d in der reinen Probe und in der Heterostruktur ergibt eine Bandverbiegung  $V_{BB}$  von 1.7 eV.



**Abbildung 4.8:** Schematischer Bandverlauf an der BeTe/GaAs(100)-Grenzfläche. Die Energieskala wurde auf das Valenzbandmaximum von GaAs(100) bezogen. Für die relative Anordnung der Valenz- und Leitungsbänder wurde der Mittelwert von -0.25 eV aus beiden Methoden berücksichtigt.

Für den Einsatz dieser Heterostruktur in einem elektronischen oder optischen Halbleiterbauelement ist der geringe Valenzbandoffset von 0.25 eV (Mittelwert) natürlich von

großem Vorteil, da die Potentialschwelle für die Ladungsträgerinjektion in die darauffolgende BeMgZnSe-Schicht sehr gering ist. Wie sich allerdings die chemische Reaktion zwischen Tellur und Gallium auf die Defektdichten an der Grenzfläche auswirkt, muß mit anderen geeigneten Verfahren wie Röntgenbeugung oder TEM<sup>1</sup> noch untersucht werden.

Eine weitere Grenzfläche, die für die Transporteigenschaften der in Abbildung 4.1 dargestellten Laserstruktur von entscheidender Bedeutung ist, ist die zur Kontaktstruktur gehörende BeTe/ZnSe-Grenzfläche. Vorhersagen, die sich auf die Kommutativitätsregel und die Analogie zu Metall-Halbleiter-Übergängen stützen, sagen einen Valenzbandoffset von 1.5 - 1.8 eV voraus [128]. Dieser Wert wäre allerdings für eine Kontaktstruktur, die eine möglichst geringe Potentialbarriere für die Majoritätsladungsträger ("Löcher") darstellen soll, sehr ungünstig. Deshalb galt es zum einen, diesen abgeschätzten Wert mit Hilfe der Photoemission genau zu bestimmen und gegebenenfalls Möglichkeiten zu entwickeln, diese relativ große Valenzbanddiskontinuität mittels unterschiedlicher Grenzflächenpräparationen zu reduzieren. Diese Thematik wird im nächsten Kapitel behandelt.

---

<sup>1</sup> Transmission electron microscopy

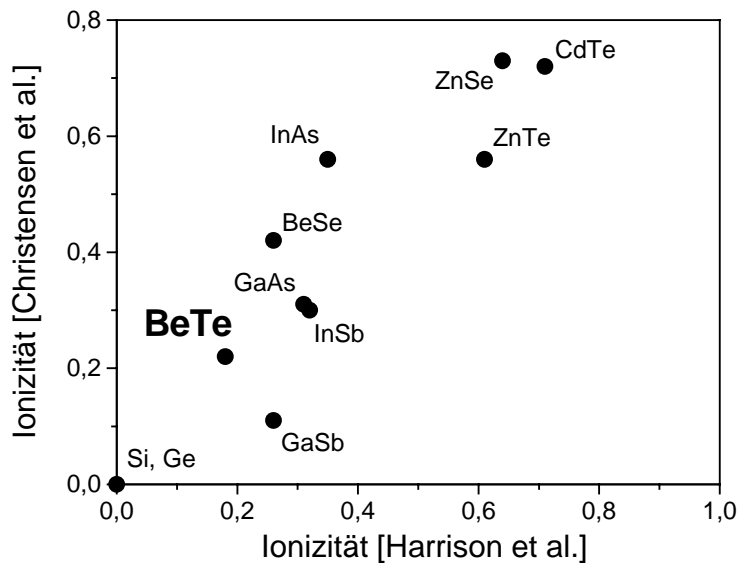
### 4.2 Das isovalente System BeTe/ZnSe(100)

Das große Interesse an der Kombination von BeTe und ZnSe in Halbleiterheterostrukturen liegt in der hohen p-Leitfähigkeit [129] und der guten Gitteranpassung von BeTe zu ZnSe und GaAs(100) [130]. Dadurch können, basierend auf diesem Materialsystem, Kontaktstrukturen hergestellt werden, die einen geringen ohmschen Kontakt zur aktiven Zone in einem ZnSe-Laserbauelement besitzen.

Obwohl die BeTe/ZnSe-Grenzfläche in der Laserstruktur von Abbildung 4.1 eine entscheidende Rolle für die elektrische Ankopplung an die aktive Zone spielt, sind die elektronischen und strukturellen Eigenschaften dieser Heterostruktur und auch der einzelnen Komponenten, insbesondere von BeTe(100), noch weitgehend unbekannt. Neben theoretischen Vorhersagen über die Größe des Valenzbandoffsets [128], [131] existieren in der Literatur Ergebnisse aus PL-Untersuchungen [130], die allerdings keine Aussagen über die atomare Zusammensetzung, Diffusionsprozesse oder chemische Reaktionen an der Grenzfläche machen können, da sie aufgrund der großen Austrittstiefe der Photonen ausschließlich Volumeneigenschaften berücksichtigen [132].

Aus diesem Grund wird sich dieses Kapitel hauptsächlich mit der Charakterisierung der elektronischen Struktur der BeTe/ZnSe-Grenzfläche beschäftigen. Dazu wird zuerst auf die Möglichkeiten der Grenzflächenpräparation näher eingegangen (Kap. 4.2.1) und anschließend werden die Valenzbanddiskontinuitäten in Abhängigkeit dieser Präparationen bestimmt (Kap. 4.2.2). Die Diskussion der Ergebnisse unter zu Hilfenahme weiterer Beispiele wird ein zusätzlicher Punkt dieses Abschnitts werden. Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von reinem BeTe(100) werden dann den Hauptteil des nächsten Kapitels 5.1 markieren.

Neben dem Aspekt als Kontaktstruktur in einem II-VI-Halbleiterlasers eingesetzt zu werden, ist BeTe(100) auch aus der Sicht der Grundlagenphysik sehr von Interesse. Aufgrund des großen kovalenten Bindungscharakters [133] und der großen Energielücke im sichtbaren Bereich [37] verspricht dieses Material neue elektronische und „mechanische“ Eigenschaften gerade im Hinblick auf eine Kombination mit anderen II-VI-Verbindungen, die eher ionisch gebundenen sind (Abb. 4.9) [134].



**Abbildung 4.9:** Ionizitäten von verschiedener Element-, III-V- und II-VI -Halbleitern.

In Abbildung 4.9 ist für einige Element- und Verbindungshalbleiter der ionische Charakter der bei der Kristallisation eingegangenen Bindungen dargestellt. Für die Elementhalbleiter Si und Ge ergibt sich ein Wert für die Ionizität von Null, da diese Halbleiter ausschließlich kovalent gebunden sind. Die höchste Ionizität erreichen die II-VI-Verbindungen mit Ausnahme von BeTe und BeSe, die aufgrund ihrer kovalenten Bindungen eher in dem Gebiet der III-V-Verbindungen anzusiedeln sind. Dementsprechend ergeben sich bei Kombinationen von BeTe bzw. BeSe mit anderen II-VI-Verbindungen wie ZnSe oder ZnTe Heterostrukturen, die eher unter die Rubrik der heterovalenten Grenzflächen fallen; von denen ist bekannt, daß der Valenzbandoffset mit der Grenzflächenterminierung über einen weiten Bereich (100-600 meV) variiert [14], [39], [18].

Bei isovalenten Kontakten dagegen gibt es theoretische Untersuchungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie, die eine Änderung des Valenzbandoffsets mit der Grenzflächenterminierung von höchstens 100 meV als realistisch vorhersagen [131].

Es stellt sich folglich die Frage: „Kann der Valenzbandoffset der BeTe/ZnSe-Heterostruktur mit der Änderung der Grenzflächenterminierung variiert werden und welche Möglichkeiten einer solchen Terminierung gibt es?“

Um eine definierte Grenzfläche mittels Molekularstrahlepitaxie herstellen zu können, wurden zunächst eine Reihe von Voruntersuchungen zum epitaktischen Wachstum von BeTe auf ZnSe durchgeführt [37], [38]. Dabei stellte sich heraus, daß im Fall einer **BeTe/ZnSe**-Heterostruktur zwei unterschiedliche Grenzflächenterminierungen (Zn und Se) präpariert werden können. Bei einem **ZnSe/BeTe**-Kontakt hingegen kann nur eine Te-reiche Grenzfläche eingestellt werden, da das MBE-Wachstum von BeTe nur unter Te-Überschuß stattfinden kann, um ein „Clustern“ der Be-Atome auf der ZnSe-Oberfläche zu unterbinden [37]. In diesem Te-reichen Regime tritt an der BeTe(100)-Oberfläche eine Te-Te-Dimerisierung ein [135], die sowohl mit RHEED während des Aufdampfens [37] als auch mit LEED (siehe Abb. 2.13) nach dem Transfer der Proben anhand der (2x1)-Rekonstruktion der BeTe(100)-Oberfläche in [110]-Richtung identifiziert wurde (Kap. 5.1).

Bei der **ZnSe/BeTe**-Struktur führt das Abscheiden von ZnSe unter Se-Überschuß entgegen den Erwartungen nicht zum gleichen Ergebnis wie im Fall der Se-terminierten **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche, sondern es wurde ein neuer Aspekt deutlich, der sich in einer Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur an der Grenzfläche bemerkbar machte. Die dadurch verursachten Auswirkungen auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften sind Bestandteil von Kapitel 4.3. Zunächst werden im folgenden die beiden Möglichkeiten der Grenzflächenpräparation der **BeTe/ZnSe**-Heterostruktur vorgestellt.

#### 4.2.1 Präparation der Grenzfläche

Für die Untersuchungen der **BeTe/ZnSe**-Heterostruktur mit unterschiedlich terminierter Grenzfläche (Zn, Se) wurde auf eine mit Zink bzw. Selen bedeckte ZnSe(100)-Oberfläche jeweils 3 ML BeTe abgeschieden. Die Schichtdicke der darunterliegenden ZnSe-Schicht betrug jeweils 100 nm. Für die Zn-terminierte ZnSe(100)-Oberfläche resultiert eine c(2x2)-Rekonstruktion, die einer Bedeckung mit einer halben Monolage an Zink-Atomen entspricht [49], [50]. Die Se-reiche Oberfläche zeigt hingegen eine (2x1)-Rekonstruktion, die durch eine Dimerisierung der obersten Selen-Atome entsprechend der BeTe(100)-Oberfläche (siehe Kap. 5.1) erklärt wird. Die Bedeckung in diesem Fall beträgt eine ganze Monolage an Selen [49].



LDA-Rechnungen und EELS<sup>1</sup>-Untersuchungen an den unterschiedlich rekonstruierten ZnSe(100)-Oberflächen haben ergeben, daß die Bandlücke der (2x1)-rekonstruierten Oberfläche um 1.1 eV geringer ist als die der Zn-reichen Oberfläche [136]. Diese signifikante Änderung wird auf delokalisierte Dimerzustände im Bereich der Volumenbandlücke zurückgeführt. Desweiteren ergibt sich ein Unterschied in der Elektronenaffinität in Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung. Für die Zn-reiche c(2x2)-rekonstruierte Oberfläche wurde eine Abnahme der Elektronenaffinität aufgrund der Existenz eines Oberflächendipoles ermittelt. Im Gegensatz dazu besitzt die Se-reiche Oberfläche durch den Vorgang der Dimerisierung keinen Oberflächendipol mehr [136].

Inwieweit sich diese Unterschiede in Abhängigkeit von den verschiedenen Oberflächenzusammensetzungen auf die elektronischen Eigenschaften der BeTe/ZnSe-Heterostruktur auswirken, wird sich im Laufe dieser Diskussion noch zeigen.

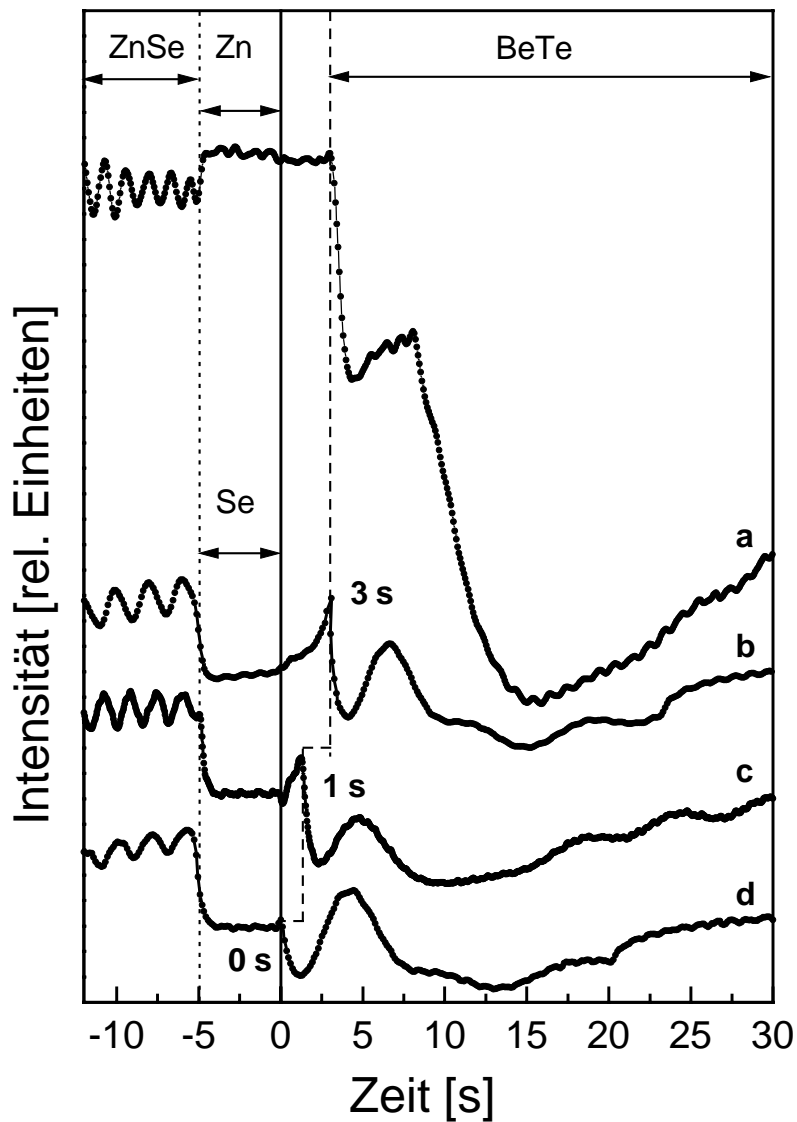
Für die **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche ergeben sich zwei mögliche Präparationen: *eine Zn-terminierte Grenzfläche und eine Se-terminierte Grenzfläche*. Wie diese Präparation für den jeweiligen Fall umgesetzt wurde, ist in Abbildung 4.10 gezeigt, wo die Formation der BeTe/ZnSe-Grenzfläche mit RHEED *in-situ* beobachtet wurde. Hierbei wurde die Intensität des direkt von der Oberfläche reflektierten Elektronenstrahls als Funktion der Wachstumszeit aufgetragen.

Kurve a zeigt den Intensitätsverlauf beim Wachstum von BeTe auf ZnSe bei einer Vorbelegung der ZnSe-Schicht mit einer halben Monolage Zink. Der Nullpunkt der Zeitachse wurde auf das Ende dieser Oberflächenstabilisierung mit Zink gesetzt.

Für Zeiten unter  $-5$  s ist eine ausgeprägte Intensitätsoszillation zu beobachten, die auf das lagenweise Wachstum einer glatten ZnSe-Schicht zurückgeführt wird (siehe Kap. 2.2). Nach Beendigung des ZnSe-Wachstums bei  $t = -5$  s steigt die RHEED-Intensität durch die Zinkstabilisierung der Oberfläche ( $p_{\text{Zn}} = 1.5 \cdot 10^{-6}$  mbar) auf einen konstanten Wert an. Bei  $t = 0$  s wurde die Deposition von Zink durch das Schließen des Hauptschutters beendet. Eine Verweildauer von weiteren 3 s bei einer Substrattemperatur von  $300^\circ\text{C}$  zeigte keinen Einfluß auf das Intensitätssignal der RHEED-Aufnahme. Dies ist auch zu erwarten, da die Zn-reiche ZnSe-Oberfläche bis zu Wachstumstemperaturen von  $530^\circ\text{C}$  stabil ist [49]. Bei  $t = 3$  s wurde

<sup>1</sup> Electron Energy Loss Spectroscopy

zuerst die Tellur-Blende geöffnet, um eine reproduzierbare „ZnTe“-Konfiguration an der Grenzfläche einzustellen. Zu Beginn der Wachstumsphase ergibt sich ein steiler Abfall der Intensität aufgrund der geänderten Oberflächenreflexion. Der leichte Anstieg der RHEED-Intensität in einem Zeitintervall von 4 – 8 s ist auf die Tellur-Bedeckung der ZnSe-Oberfläche zurückzuführen. Nach dem Öffnen der Beryllium-Blende bei  $t = 8$  s beginnt das charakteristische Wachstum von BeTe (siehe Kap. 4.1.1) [38].



**Abbildung 4.10:** Intensitätssoszillationen des elastisch gestreuten Elektronenstrahls entlang der [010]-Richtung bei einer Energie von 15 keV. Die punktierte Linie markiert das Ende des lagenweisen Wachstums von ZnSe(100); die gestrichelte Linie zeigt den Beginn des BeTe-Wachstums nach unterschiedlichen Verzögerungszeiten (0s, 1s, 3s). (a) Zn-Stabilisation der ZnSe-Oberfläche und Einstellen einer „ZnTe“-Konfiguration. (b)-(d) Se-Stabilisation der ZnSe-Oberfläche und Präparation einer „BeSe“-Konfiguration.

Die Kurven b-d in Abbildung 4.10 dokumentieren die Präparation der „BeSe“-Grenzfläche. Nach dem lagenweisen Wachstum von ZnSe(100) für Zeiten  $t < -5$  s beginnt bei  $t = -5$  s die Stabilisation der ZnSe-Oberfläche mit Selen ( $p_{\text{Se}} = 2.0 \cdot 10^{-6}$  mbar). Dies äußert sich in einem Absinken der Intensität des reflektierten Elektronenstrahls auf ein konstantes Niveau. Nach Beendigung der Stabilisationsphase mit Selen bei  $t = 0$  s zeigt sich ein Anstieg der RHEED-Intensität in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Die Verzögerungszeit stellt dabei das Zeitintervall zwischen Stabilisationsende (Schließen des Se-Schutters) und Beginn des BeTe-Wachstums dar. Kurve b wurde für eine Verzögerungszeit von 3 s aufgenommen. Deutlich ist ein Anstieg in der Intensität des Elektronenstrahls zu erkennen, der auf eine Desorption von Selen während der Verweildauer von 3 s zurückzuführen ist. Die Se-reiche ZnSe-Oberfläche ist bei einer Wachstumstemperatur von 300°C nicht mehr stabil [49], was zu einer Desorption von Selen-Atomen in Abhängigkeit mit der Verzögerungszeit führt. Das heißt, je größer die Verzögerungszeit gewählt wird, desto größer ist auch die Verarmung der ZnSe-Oberfläche an Selen.

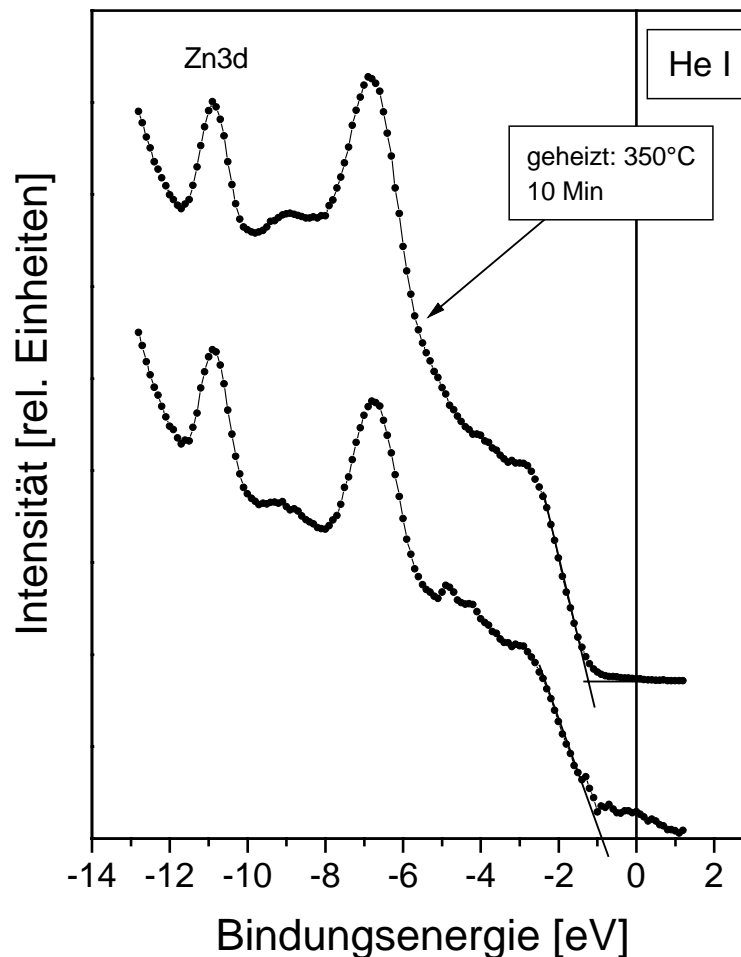
Hier wird einmal mehr deutlich, daß es sich bei einem MBE-Wachstum nicht um einen Prozeß handelt, der im thermodynamischen Gleichgewicht abläuft, sondern um einen „eingefrorenen“ Zustand bei dem die Art und Weise der Probenherstellung dadurch vielmehr in den Mittelpunkt rückt als bei anderen Herstellungsverfahren, die näher am thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen [39].

Bei direktem Wachstumsbeginn von BeTe auf ZnSe(100) ohne Verzögerungszeit produziert man aufgrund der hohen Se-Grenzflächenbedeckung eine sehr große Zahl an Defektzuständen in der Nähe der Bandlücke, wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist. Derartige Defektzustände können durch nicht abgesättigte Se-Se-Bindungen oder durch Se-Agglomerate an der Grenzfläche hervorgerufen werden.

In Abbildung 4.11 sind Photoemissionsuntersuchungen an einer Se-terminierten Heterostruktur Grenzfläche mit Verzögerungszeiten kleiner 0.5 s dargestellt, die eine sehr große Defektzustandsdichte ( $> 10^{22} \text{ 1/cm}^3$ ) im Bereich der Bandlücke beschreiben. Dies äußert sich in den Photoemissionsspektren als „Fuß“, der über die Fermi-Energie hinausreicht (Abb. 4.11 unten). Für Verzögerungszeiten größer als 0.5 s verschwinden diese Zustände bzw. liegen unterhalb der Nachweisgrenze der Photoemission. Tempert man die Heterostruktur für 10 Minuten auf eine Temperatur von 350°C so verschwinden diese Zustände in der Bandlücke

#### 4. EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER VALENZBANDDISKONTINUITÄT

(Abb. 4.11 oben). Das Valenzbandmaximum, das durch eine lineare Extrapolation bestimmt wurde, verändert seine Position durch den Temperschritt innerhalb der Meßgenauigkeit nicht. Die Steigung der Valenzbandkante jedoch erfährt beim Tempern eine leichte Änderung, was auf eine Umbesetzung der Valenzbandzustände in diesem Bereich hindeutet.

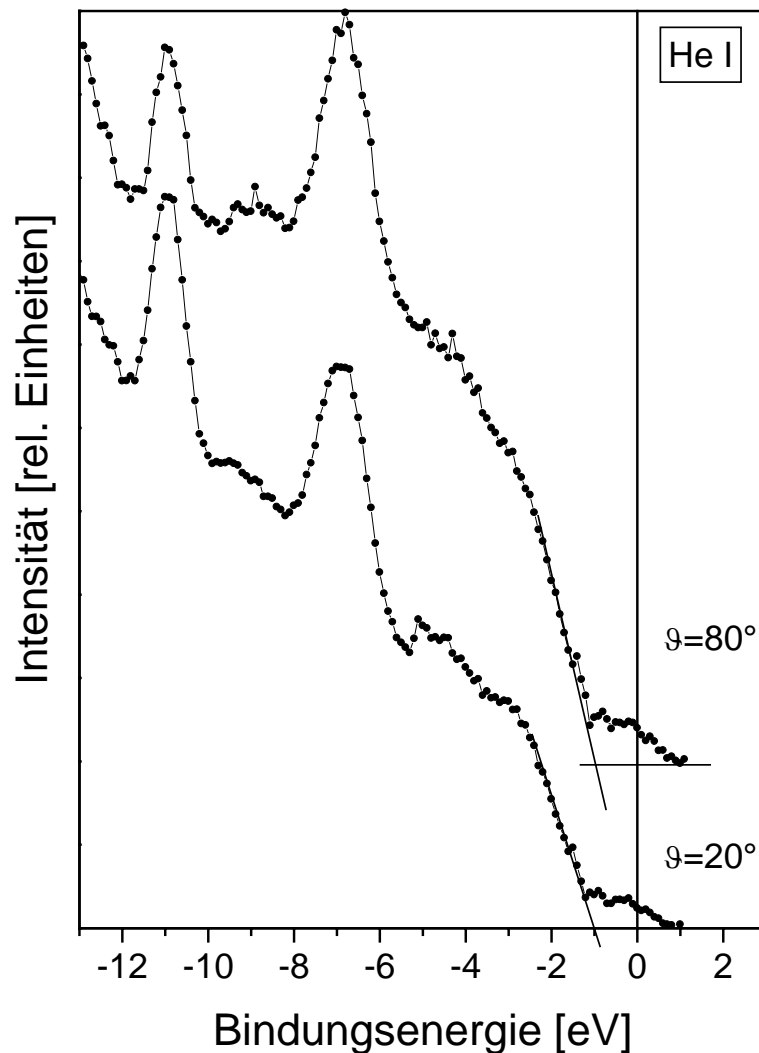


**Abbildung 4.11:** Se-terminierte BeTe/ZnSe-Grenzfläche, hergestellt mit einer Verzögerungszeit von 0.2 s. Das obere Spektrum wurde für 10 Minuten auf eine Temperatur von 350°C geheizt, was zu einem Verschwinden der Defektzustände im Bereich der Bandlücke führte.

Das Verschwinden der Defektzustände im Bereich der Bandlücke in Abhängigkeit von der Heiztemperatur ist in der III-V-Technologie schon seit längerem bekannt und wird dort auf ein Ausheilen der Defekte an der Grenzfläche zurückgeführt [137-139]. Bei einer GaN/GaAs-Heterostruktur hat Ding et al. [56] ebenfalls eine Emission aus dem Bereich der Bandlücke beobachtet, die sich in den Photoemissionsspektren ebenfalls als „Fuß“ an der Valenzbandkante geäußert hat. Die Autoren führten diese Erscheinung jedoch auf Zustände in

der Bandlücke von GaN zurück und nicht auf eingebaute Defekte an der Grenzfläche während des Wachstums, obwohl die Gitterfehlpassung von GaN und GaAs in der Größenordnung von 20 % einen deutlichen Hinweis dafür liefern könnte.

Um eine Abschätzung über die Verteilung der Defekte im Bereich der Grenzfläche zu erhalten, wurden winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen durchgeführt. Diese Untersuchungen für einen Emissionswinkel von  $20^\circ$  bzw.  $80^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen deuten daraufhin, daß die Defektzustände in den gesamten 4 Monolagen BeTe homogen verteilt sind (Abb. 4.12). Im oberen Spektrum aus Abbildung 4.12, das bei einem Emissionswinkel von



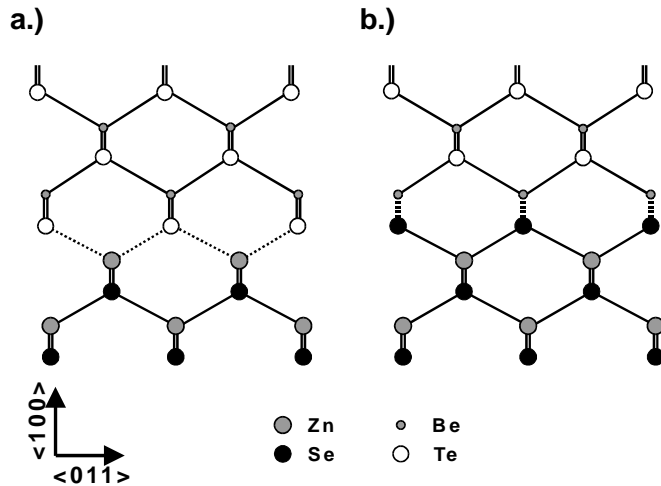
**Abbildung 4.12:** Winkelaufgelöste Spektren für verschiedene Emissionswinkel einer Se-terminierten BeTe/ZnSe(100)-Heterostruktur, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 21.2 eV.

80° aufgenommen wurde, erkennt man deutlich eine Intensitätsabnahme des Zn3d-Rumpfniveaus im Gegensatz zum 20°-Spektrum, das vorwiegend durch die Volumenbeiträge der ZnSe-Schicht bestimmt wird. Die Dämpfung der Signalintensität für größere Emissionswinkel wird durch die größere „Weglänge“ der Photoelektronen in der Probe verursacht. Die Zustände aus dem Bereich der Bandlücke dagegen zeigen eine gleichmäßige Zunahme der Intensität mit zunehmendem Emissionswinkel.

Die bisherige Diskussion zeigt, daß bei zu kurzen Verzögerungszeiten ( $t < 0.5$  s) die Präparation der **Se-terminierten** Grenzfläche zu einer sehr großen Defektdichte im Bereich der Bandlücke führt. Für Verzögerungszeiten, die größer sind als eine 1 s, können diese Defektzustände mittels PES nicht mehr beobachtet werden, was aber nicht ausschließt, daß in der Heterostruktur dennoch mehrere Defekte vorhanden sind. Die Existenz von besetzten Bandlückenzuständen kann sich in vielerlei Hinsicht bemerkbar machen. Der Effekt kann zu einer Absenkung bzw. Erhöhung der Potentialbarriere für die Majoritätsladungsträger führen, da sich der Grenzflächendipol entsprechend ändert, oder es kann zu einem „Fermi-level-pinning“ kommen, das durch die hohe Zustandsdichte der Defekte an der Grenzfläche verursacht wird. Dieses „Verankern“ des Referenzniveaus im Bereich der Bandlücke führt zu einer Umbesetzung der Grenzflächenzustände und damit verbunden zu einer Änderung des Grenzflächendipols [39].

Die Präparation der „BeSe“-Konfiguration, wie sie in Abbildung 4.13b schematisch dargestellt ist, hängt also sehr von den Wachstumsbedingungen ab, wobei unter anderem die Verzögerungszeit eine sehr wichtige Rolle spielt.

Im Fall der „ZnTe“-Grenzfläche (Abb. 4.13a) hat sich dagegen gezeigt, daß diese sehr definiert eingestellt werden kann. Dies beruht auf der hohen Stabilität der Zn-reichen ZnSe-Oberfläche und dem bedingten Tellur-Überschuß beim BeTe-Wachstum. Defektzustände wie bei der „BeSe“-Grenzfläche konnten bei der „ZnTe“-Konfiguration unter keinen experimentellen Bedingungen jemals beobachtet werden.

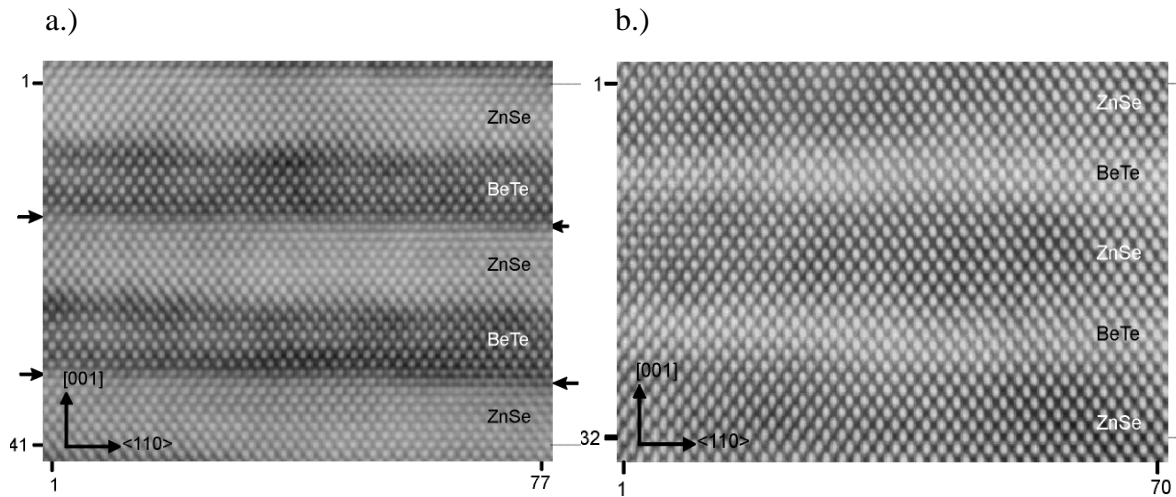


**Abbildung 4.13:** Schematische Darstellung der idealisierten BeTe/ZnSe-Grenzflächen für die beiden verschiedenen Grenzflächenterminierungen. (a): Zn-terminierte Grenzfläche mit einer „ZnTe“-Konfiguration am Interface. (b): Se-terminierte Grenzfläche mit einer „BeSe“-Konfiguration am Interface.

Die beiden unterschiedlichen Grenzflächenterminierungen unterscheiden sich auch strukturell voneinander [140]. Für die Zn-terminierte Grenzfläche resultiert aufgrund der reduzierten Bindungslänge als im Vergleich zu reinem ZnTe-Volumenmaterial eine tensile Grenzflächenverspannung (7%). Im Gegensatz dazu verursacht die Se-Terminierung der Grenzfläche eine vergrößerte Bindungslänge verglichen mit BeSe-Volumenmaterial eine kompressive Grenzflächenverspannung (10%).

Hochauflösende TEM-Aufnahmen von BeTe/ZnSe-Supergittern liefern zusätzliche Informationen über die strukturellen Unterschiede in Abhängigkeit von den Grenzflächenterminierung (Abb. 4.14). Die Zn-reiche Grenzfläche in Abbildung 4.14a zeigt ein sehr scharfes, nahezu abruptes Interface mit einer Variation, die höchstens im Bereich einer atomaren Lage liegt. Die betrachtete Grenzfläche ist mit schwarzen Pfeilen markiert.

Bei der Se-terminierten Grenzfläche in Abbildung 4.14b hingegen ist das Interface deutlich mehr „aufgeweicht“ als im Zn-terminierten Fall. Auswertungen dieser TEM-Aufnahmen mit Hilfe von Lochmasken und unter der Annahme gleicher Schichtdicken für BeTe und ZnSe haben ergeben, daß „überschüssiges“ Selen von der ZnSe-Oberfläche in die BeTe-Schicht hineindiffundiert ist [37]. Das BeTe/ZnSe-Supergitter wurde bei einer Verzögerungszeit von 1 s hergestellt.



**Abbildung 4.14:** Hochauflösende TEM-Aufnahmen von BeTe/ZnSe-Supergittern für verschiedene Grenzflächenterminierungen. (a): Zn-terminierte Grenzfläche (schwarze Pfeile). (b): Se-terminierte Grenzfläche hergestellt bei einer Verzögerungszeit von 1 s. Die Wachstumsrichtung war in beiden Fällen die [100]-Richtung. Zu beachten ist, daß die Skalen und die Kontraste von a.) und b.) unterschiedlich sind.

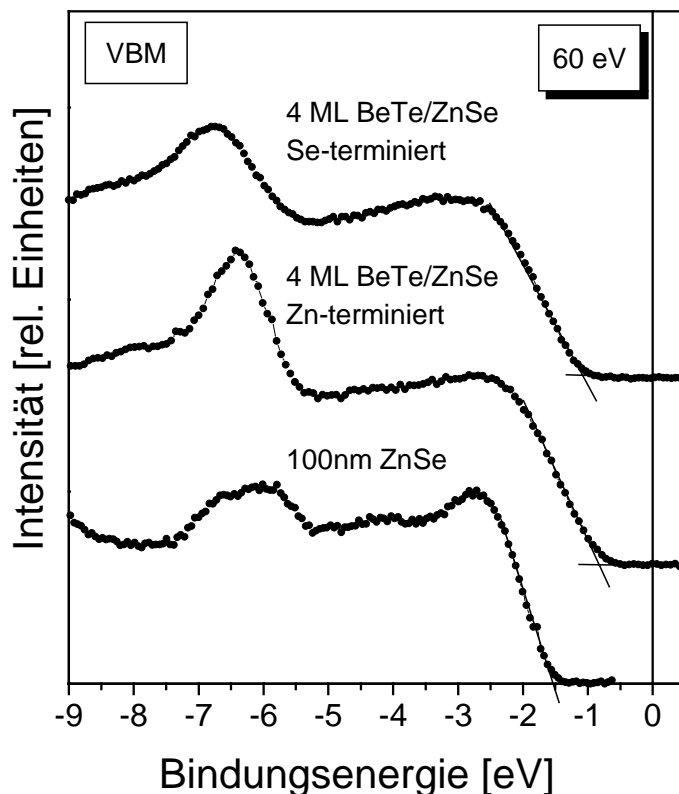
Die TEM-Aufnahmen belegen also, daß zwei unterschiedliche Grenzflächenterminierungen hergestellt werden können, die sich sowohl strukturell als auch elektronisch (Diffusion) von einander erheblich unterscheiden. Die Zn-terminierte Grenzfläche kann sehr definiert gewachsen werden und ist dementsprechend nahezu abrupt. Die Se-terminierte Grenzfläche hingegen läßt sich nur sehr schwer definiert herstellen. Eine große Rolle spielt hierbei der Selen-Fluß und die Verzögerungszeit, die die Verarmung der ZnSe-Oberfläche an Selen maßgeblich beeinflusst. Für Verzögerungszeiten von kleiner als 0.5 s beobachtet man eine sehr starke Defektzustandsdichte im Bereich der Bandlücke, die jedoch für Zeiten  $t > 0.5$  s verschwindet.

Für den Einsatz der BeTe/ZnSe-Kontaktstruktur in einem optischen Halbleiterbauelement sind diese hier vorgestellten Präparationsmöglichkeiten natürlich von entscheidender Bedeutung gerade im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften. Wie sich nun diese gravierenden Unterschiede der Grenzflächenpräparation auf die Valenzbanddiskontinuität auswirken, wird im folgenden vorgestellt.



## 4.2.2 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität in Abhängigkeit von der Grenzflächenpräparation

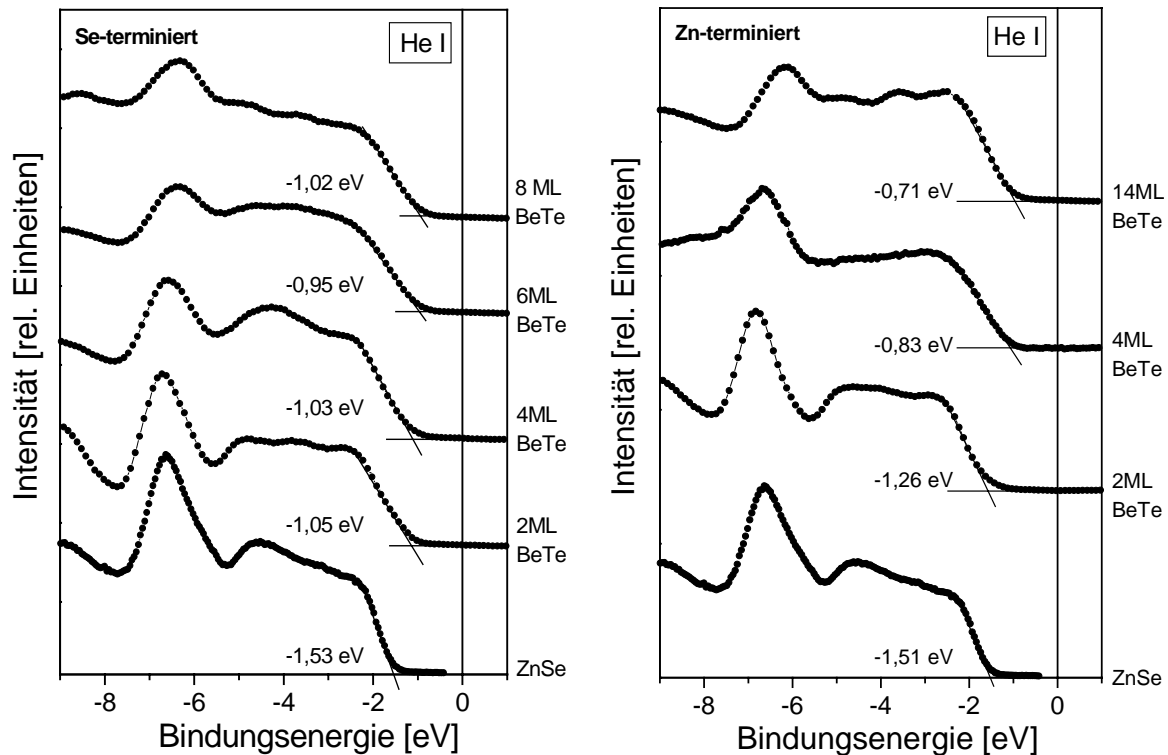
Für die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität der BeTe/ZnSe-Heterostruktur in Abhängigkeit von den verschiedenen Grenzflächenterminierungen wurden die jeweiligen BeTe/ZnSe-Grenzflächen, wie zuvor beschrieben, präpariert. Der Valenzbandoffset wurde sowohl mit der Bandverbiegungsmethode als auch mit der Core-level-Methode bestimmt. In Abbildung 4.15 sind die Valenzbandkanten der reinen ZnSe-Schicht und der beiden Heterostrukturen dargestellt. Die Dicke der BeTe-Schicht betrug in beiden Fällen 4 Monolagen. Diese Schichtdicke wurde gewählt, da sich bei schichtdickenabhängigen Messungen herausgestellt hat, daß mindestens 3 Monolagen der Deckschicht benötigt werden, um ein vollständiges Ausbilden des BeTe-Valenzbandes zu gewährleisten (siehe Kap. 3.3.2.5). In Abbildung 4.16 ist die Entstehung der Valenzbandspektren als Funktion der BeTe-Schichtdicke für beide Grenzflächenterminierungen dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke der BeTe-Schicht verschiebt sich die Valenzbandkante zu geringeren Bindungsenergien hin, bis sich einen Wert von  $-1.02 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$  für das Se-reiche Interface und einen Wert von  $-0.71 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$  für die Zn-terminierte Grenzfläche eingestellt hat.



**Abbildung 4.15:** Valenzbandspektren einer BeTe/ZnSe-Heterostruktur mit Se-terminierter bzw. Zn-terminierter Grenzfläche im Vergleich zu einer reinen ZnSe-Schicht. Die Photonenenergie betrug 60 eV. Die Valenzbandmaxima wurden mittels linearer Extrapolation bestimmt.

#### 4. EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER VALENZBANDDISKONTINUITÄT

Die Spektren aus Abbildung 4.16 zeigen, daß das Valenzbandmaximum von BeTe an der Grenzfläche (Flachbandmodell: Abb. 3.15) oberhalb jenem von ZnSe liegt. Dies gilt sowohl für die Zn-reiche als auch die Se-reiche Grenzfläche. Im Se-terminierten Fall scheint sich das Valenzbandmaximum im Gegensatz zur Zn-terminierten BeTe/ZnSe-Grenzfläche schon nach 2 Monolagen vollständig ausgebildet zu haben, da bei zunehmender Bedeckung keine weitere Verschiebung der Valenzbandkante mehr zu beobachten ist.



**Abbildung 4.16:** Entwicklung des Valenzbandmaximums von BeTe mit zunehmender Schichtdicke für eine Se-terminierte (linke Abbildung) und eine Zn-terminierte Grenzfläche (rechte Abbildung). Die Valenzbandmaxima wurden mittels linearer Extrapolation bestimmt. Die Messungen wurden im Labor mit He-I Strahlung (21.2 eV) durchgeführt. Die Verzögerungszeit betrug und jeweils 1 s.

Im Zn-terminierten Fall tritt dieser Zustand erst nach 4 Monolagen ein. Berücksichtigt man jedoch die unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften beider Grenzflächenterminierungen, so ist dieses Verhalten in den Photoemissionsspektren aus Abbildung 4.15 durchaus verständlich:

Im Se-terminierten Fall erhält man aufgrund der Diffusion der Selen-Atome in die BeTe-Deckschicht ein quasi ternäres Material (BeSeTe), dessen Valenzbandentwicklung nicht genau definiert ist. Das Valenzbandspektrum für 8 ML BeTe/ZnSe zeigt dementsprechend nur sehr schwache Strukturen im Valenzbandbereich, die nicht vergleichbar sind mit denen von

reinem BeTe(100). Das 14 ML-Spektrum der Zn-terminierten Wachstumsserie hingegen ist nahezu identisch mit dem Valenzbandspektrum von BeTe-Volumenmaterial. Dies zeigt sich insbesondere in dem Zustand, der bei einer Bindungsenergie von -6.2 eV liegt. Er ist charakteristisch für alle II-VI-Halbleiter und wird auf die hohe Zustandsdichte am X-Punkt zurückgeführt (siehe Kap. 5.2). Seine Bindungsenergie stimmt sehr gut mit dem in Kapitel 5 errechneten Wert von -5.5 eV (bezogen auf VBM = - 0.7 eV) für reines BeTe(100) überein.

Wie im Kapitel über die experimentelle Bestimmung von  $\Delta E_V$  ausführlich beschrieben, kann mit Hilfe der Bandverbiegungsmethode aus der Verschiebung des Valenzbandmaximums (Abb. 4.16) und der Bandverbiegung (Abb. 4.17) der Wert der Valenzbanddiskontinuität  $\Delta E_V$  ermittelt werden:

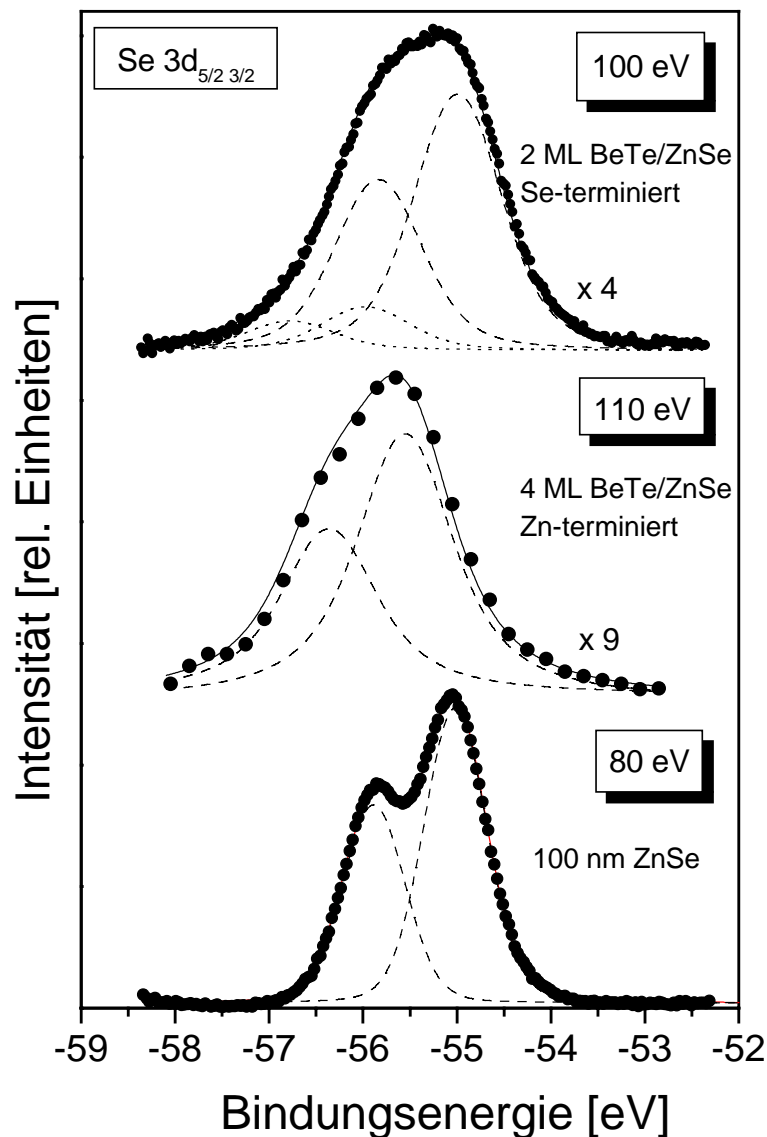
$$\Delta E_V = [E_{VBM}(BeTe/ZnSe) - E_{VBM}(ZnSe)] - [E_{Se3d}(BeTe/ZnSe) - E_{Se3d}(ZnSe)] \quad (4.1)$$

Die Bandverbiegung, die sich aus der Energieverschiebung des Se3d-Rumpfniveaus mit und ohne einer BeTe-Deckschicht ergibt, stellt sich schon bei Schichtdicken von 2 Monolagen auf ihren endgültigen Wert ein. Aus diesem Grund wurden, um eine höhere Intensität der „vergrabenen“ Substratrumpfniveaus zu erhalten, vielfach zwei identisch präparierte Proben vermessen (2 und 4 Monolagen). In Abbildung 4.17 sind die Se3d-Rumpfniveaus für die jeweils unterschiedlichen Grenzflächen im Vergleich zu einer reinen ZnSe-Schicht dargestellt. Die Se3d<sub>5/2</sub>-Bindungsenergien für die reine ZnSe-Oberfläche, die Zn-terminierte BeTe/ZnSe-Grenzfläche und die Se-terminierte Grenzfläche liegen bei -55.04 eV, -55.55 eV und -54.94 eV.

Die Bandverbiegung ergibt sich daraus im Zn-terminierten Fall zu 0.51 eV und bei einer Se-terminierten Grenzfläche zu -0.10 eV. Mit den Werten für die Verschiebung der Valenzbandmaxima von 0.70 eV für die Zn-terminierte Grenzfläche und 0.49 eV für die Se-terminierte Grenzfläche ergeben sich mittels der Bandverbiegungsmethode folgende Ergebnisse:

⊙ **Zn-terminierte BeTe/ZnSe(100)-Grenzfläche:  $\Delta E_V = 1.21 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$**

⊙ **Se-terminierte BeTe/ZnSe(100)-Grenzfläche:  $\Delta E_V = 0.39 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$**



**Abbildung 4.17:** *Se3d-Rumpfniveauspektren für eine Se-terminierte bzw. eine Zn-terminierte BeTe/ZnSe-Grenzfläche und einer reinen ZnSe-Schicht, aufgenommen bei Photonenergien von 100 eV, 110 eV und 80 eV. Die gestrichelten Linien kennzeichnen jeweils die Volumenbeiträge, die punktierten Linien repräsentieren die Beiträge der chemisch verschobenen Komponente.*

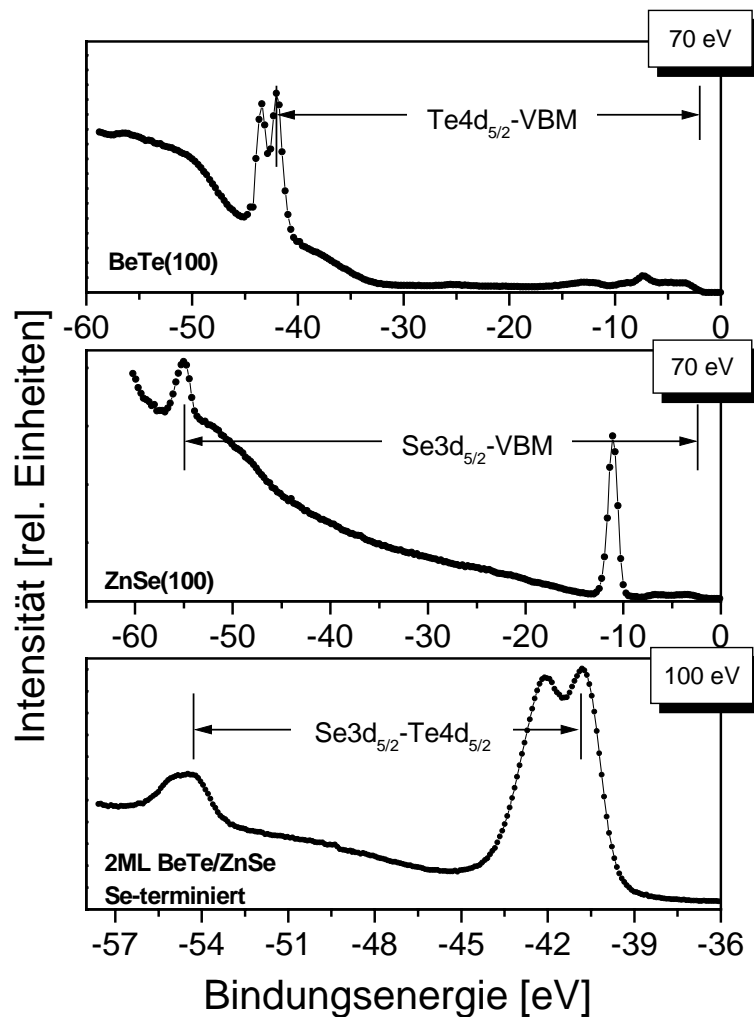
Die Core-level-Methode, die den Valenzbandoffset aus den relativen Abständen der Rumpfniveaus zum VBM der reinen Volumenproben (BeTe, ZnSe) und der Heterostruktur bestimmt (Abb. 4.18), liefert für die beiden unterschiedlichen Grenzflächenterminierungen folgende Werte:

⑨ **Zn-terminierte BeTe/ZnSe(100)-Grenzfläche:**  $\Delta E_V = 1.31 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$

⑨ **Se-terminierte BeTe/ZnSe(100)-Grenzfläche:**  $\Delta E_V = 0.54 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$

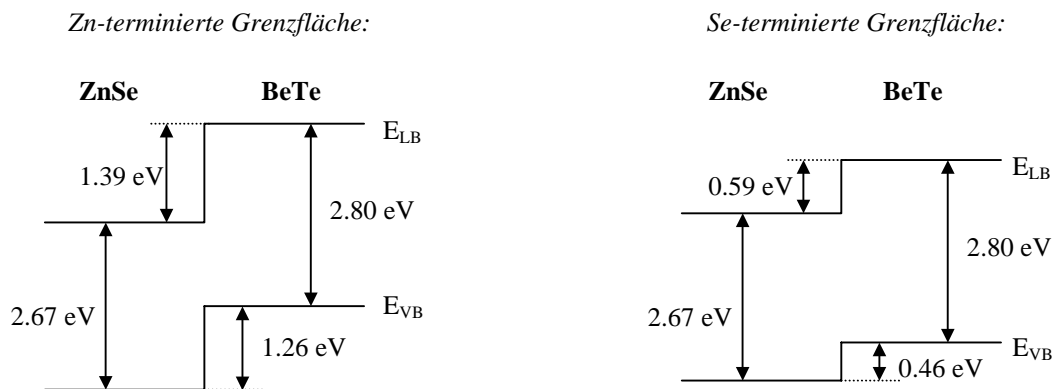
Die ermittelten Werte aus der Bandverbiegungs- und Core-level-Methode stimmen innerhalb des angegebenen Fehlers sehr gut miteinander überein. Vergleiche mit Vorhersagen aus linearen Theorien ( $\Delta E_V(\text{BeTe/ZnSe}) = 1.5 - 1.8 \text{ eV}$ ) [128] und mit PL-Messungen ( $\Delta E_V(\text{BeTe/ZnSe}) = 0.9 \text{ eV}$ ) [132] ergeben eine relativ gute Übereinstimmung für den Zn-terminierten Fall, wohingegen der Wert für die Se-terminierte Kontaktstruktur eine sehr große Diskrepanz aufweist. Für den Unterschied von 0.3 - 0.4 eV für die PL und die PES gibt es mehrere Begründungen:

1. Für die PL-Untersuchungen mußten Heterostrukturen hergestellt werden, die aus mehreren Schichtfolgen von BeTe und ZnSe bestanden, d.h. in diesem Schichtsystem kamen neben der **BeTe/ZnSe**-Struktur auch Schichten der Form **ZnSe/BeTe** vor. Diese in der Schichtfolge gedrehte Heterostruktur zeigte einen weiteren Grenzflächeneffekt (siehe Kap. 4.2), der den Valenzbandoffset ( $\Delta E_{\text{ZnSe/BeTe}} = 0.8 \text{ eV}$ ) maßgeblich beeinflußt hat. Für die PL-Messungen könnte dies bedeutete, daß sie einen über mehrere Grenzflächen gemittelten Wert für die Valenzbanddiskontinuität angibt (1.2 eV, 0.8 eV) [132].
2. Aus den schichtdickenabhängigen Photoemissionsuntersuchungen hat sich eine Debye-Länge im Bereich der Grenzfläche von 6 nm ergeben [127], die verglichen mit dem Excitonenradius von 10 nm [132] unter Umständen zu einer „Unterschätzung“ des „richtigen“ Wertes geführt hat, da der Valenzbandoffset nicht „direkt“ an der Grenzfläche, sondern auf der abfallenden Flanke der Bandverbiegung gemessen wurde (bzw. in Subbändern). Die Größe der Debye-Länge deutet auf eine sehr hohe Hintergrunddotierung hin. Abschätzungen aus PL-Messungen, die den Einfluß der Laserintensität auf die Bandverbiegung an der Grenzfläche untersuchten, ergaben eine sehr gute Übereinstimmung mit unserem Wert von  $4 \diamond 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [132].



**Abbildung 4.18:** Schematische Darstellung der Core-level-Methode anhand einer Se-terminierten BeTe/ZnSe-Heterostruktur. Zur Berechnung des Valenzbandoffsets wird jeweils die Bindungsenergie der Rumpfniveaus der reinen Volumenproben BeTe (oberes Spektrum) und ZnSe (mittleres Spektrum), bezogen auf das VBM, benötigt und der relative Abstand der Rumpfniveaus in der Heterostruktur (unteres Spektrum).

Eine Zusammenfassung aller bisherigen Ergebnisse in Form eines Bandverlaufdiagramms ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Unter der Berücksichtigung der Bandlücken für BeTe (2.80 eV) und ZnSe (2.67) ergibt sich ein sogenannter Typ-II-Übergang („staggered band lineup“). Der Leitungsbandoffset errechnet sich hierbei zu **1.39 eV** für die Zn-terminierte Grenzfläche bzw. zu **0.59 eV** für die Se-terminierte Grenzfläche.



**Abbildung 4.19:** Schematische Darstellung des Bandverlaufes eines BeTe/ZnSe-Heterokontaktes mit Zn- bzw. Se-terminierter Grenzfläche im Flachbandmodell. Für die Berechnung der Leitungsbanddiskontinuitäten wurden jeweils die Mittelwerte des Valenzbandoffsets aus der Bandverbiegungs- und der Core-level-Methode verwendet.

Diese drastische Reduzierung der Valenzbanddiskontinuität einer BeTe/ZnSe-Heterostruktur aufgrund der unterschiedlichen Grenzflächenterminierungen eröffnet gerade im Bereich der optischen Halbleiterbauelemente dem Materialsystem BeTe/ZnSe eine neue Perspektive. Der große Einfluß der Grenzflächenpräparation auf die Valenzbanddiskontinuität zeigt, daß die elektronischen Eigenschaften vorwiegend von der Grenzfläche bestimmt werden und dementsprechend die Annahmen der linearen Theorien oft nicht angewendet werden können. Folglich können hier nur theoretische Berechnungsmethoden (DFT), die die atomare Zusammensetzung an der Grenzfläche berücksichtigen, zum Ziel führen.

Um neben den TEM-Untersuchungen weitere Aussagen über die atomaren Prozesse an der Grenzfläche vornehmen zu können, wurde die Linienform der Spektren derjenigen Atome analysiert, die aufgrund unserer idealisierten Annahme (Abb. 4.13) an der Bildung der Grenzfläche beteiligt waren.

### 4.2.3 Weiterführende Diskussionen

Bei der Zn-terminierten Grenzfläche wurde angenommen, daß es sich am Interface um eine „ZnTe“-Konfiguration handelt. Das heißt, die Zn- bzw. die Te-Atome müßten eine Komponente im Spektrum zeigen, die auf eine Änderung der chemischen Umgebung in diesem Bereich zurückzuführen ist. Berücksichtigt man dabei das Ergebnis der hochauflösenden TEM-Untersuchungen (Abb. 4.14a), die für die Zn-terminierte Grenzfläche eine nahezu abrupte Grenzfläche fordern, so erwarten man keine allzu große Intensität der chemischen Komponente, da im Idealfall nur wenige Zn- bzw. Te-Atome an der Bildung der Grenzfläche beteiligt sind.

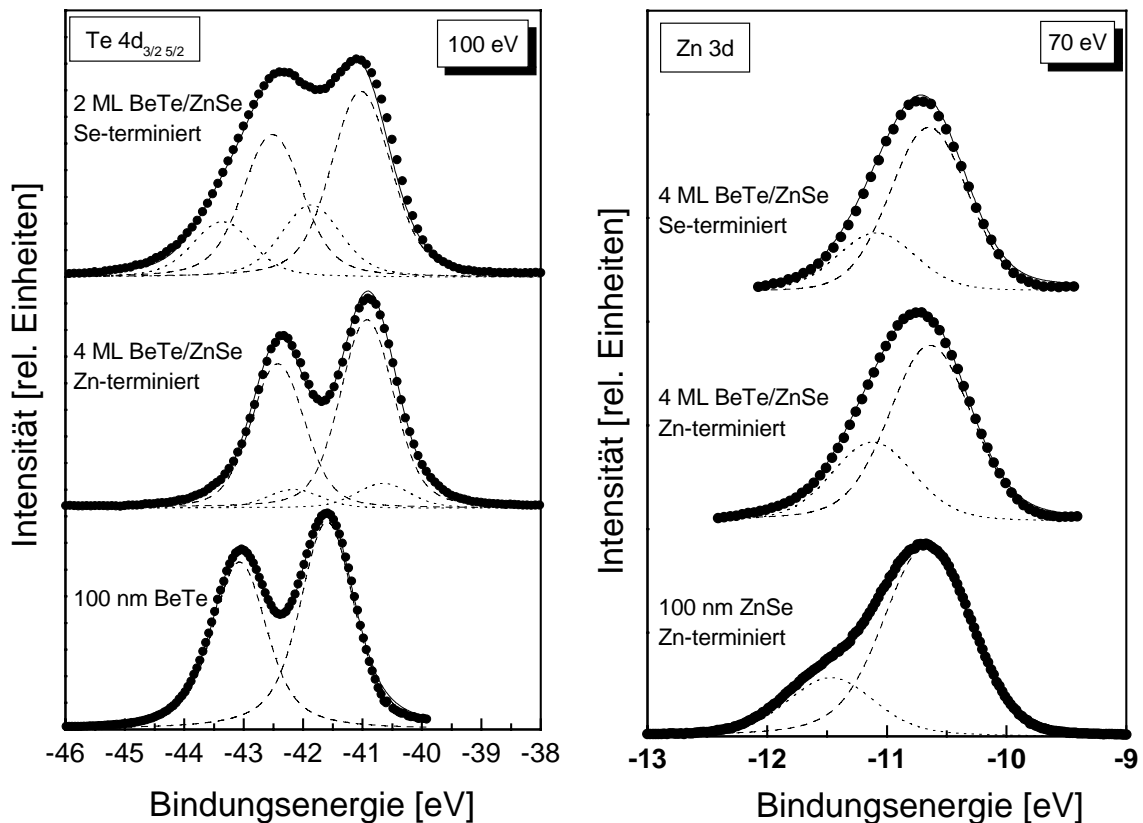
Im Se-terminierten Fall hingegen haben wir gesehen, daß die TEM-Untersuchungen (Abb. 4.14b) eine sehr starke Diffusion von Se-Atomen in die darüberliegende BeTe-Schicht zeigen, die bis zu einigen Monolagen beträgt. Die BeTe/ZnSe-Grenzfläche „weicht“ damit sehr stark auf und man erwartet daher sowohl bei der Selen- als auch bei der Tellurkomponente eine größere chemische Verschiebung. Zudem gibt es Anhaltspunkte, die eine sehr hohe Defektdichte im Bereich der Grenzfläche vermuten lassen, die speziell für Verzögerungszeiten kleiner 0.5 s in einem sehr ausgeprägten Maße beobachtet wurde.

In Abbildung 4.20 sind für verschiedene Grenzflächenterminierungen die Te4d-Rumpfniveaus und die Zn3d-Zustände gegenübergestellt. Die Volumenkomponenten sind jeweils gestrichelt, die chemisch verschobenen Komponenten jeweils mit punktierte Linien eingezeichnet. Wie erwartet, zeigt die chem. verschobene Komponente des Te4d-Niveau im Zn-terminierten Falle nur eine geringe Verschiebung um -0.28 eV zu kleineren Bindungsenergien. Das Zn3d-Spektrum hingegen zeigt eine um 0.45 eV zu höheren Energien verschobene Komponente. Dies deutet auf einen Ladungstransfer von den Zn- zu den Te-Atomen hin. Die Bindungsenergie der verbleibenden Elektronen am Zn-Atom ist daher größer, was sich in einer chemischen Verschiebung zu höheren Bindungsenergien äußert; beim Tellur verhält es sich genau entgegengesetzt. Untersuchungen bei denen 5 ML Zink auf BeTe(100) abgeschieden wurden (siehe Abb. 4.26; 4.27), unterstreichen diese Aussage im Rahmen eines einfachen Ladungstransfermodells [141].

Um auszuschließen, daß es sich bei der auftretenden Komponente (punktierte Linie) um eine Oberflächenrumpfniveaushiftung handelt, sind in Abbildung 4.20 jeweils die



Spektren der reinen Volumenproben zum Vergleich mit eingezeichnet. Eine Oberflächenkomponente der Te-terminierten BeTe(100)-Oberfläche wurde nicht beobachtet im Gegensatz zur Zn-terminierten ZnSe(100)-Oberfläche, die eine Oberflächenrumpfniveaushiftung von 0.84 eV gezeigt hat. Am Se3d-Niveau einer (2x1)-rekonstruierten ZnSe(100)-Oberfläche wurde ebenfalls keine SCLS beobachtet, was vermutlich aber an der zu geringen Auflösung unseres Spektrometers bei einer Anregungsenergie von 100 eV lag. Chen et al. haben nämlich an einer Se-terminierten ZnSe-Probe eine SCLS von -0.32 eV angegeben [49].



**Abbildung 4.20:** Winkelintegrierte Photoemissionsspektren des Te4d-Rumpfniveaus (links) und des Zn3d-Zustandes (rechts) für unterschiedliche Grenzflächenterminierungen. Zusätzlich sind die Spektren des Te4d bzw. Zn3d einer reinen Te-terminierten BeTe(100)- und einer Zn-terminierten ZnSe(100)-Oberfläche dargestellt. Die gestrichelten Linien repräsentieren die Volumen-, die gepunkteten Linien die chemisch verschobenen Komponenten. Die einzelnen Serien sind jeweils bei gleicher Anregungsenergie 100 eV bzw. 70 eV durchgeführt, um die gleich experimentelle Auflösung zu erhalten.

Nimmt man zusätzlich noch das Spektrum des Se3d-Niveau für die Zn-terminierte Grenzfläche aus Abbildung 4.17 zur Interpretation hinzu, so beobachtet man dort konsistent zur Annahme einer Zn-Te-Bindung an der Grenzfläche ebenfalls keine chemisch verschobene Komponente. Die Datenpunktdichte in diesem Spektrum ist wegen der größeren Schichtdicke

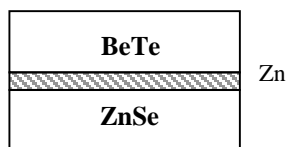
#### 4. EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER VALENZBANDDISKONTINUITÄT

von BeTe etwas geringer als im Se-terminierten Fall. Deshalb wurden für die weiteren Messungen jeweils Schichtdicken von 2 Monolagen zur Auswertung herangezogen.

Bei der Se-terminierten Grenzfläche zeigen beinahe alle Spektren entsprechend dem strukturellen Unterschied (Abb. 4.14b) ein ebenso geändertes Verhalten in der Photoemission: Das Se3d-Rumpfniveau in Abbildung 4.17 zeigt ähnlich wie der Te4d-Zustand in Abbildung 4.20 eine Komponente, die um 0.98 eV bzw. um 0.86 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Diese großen Verschiebungen sind nur zu verstehen, wenn man eine Diffusion von Selen in die darüberliegende BeTe-Schicht annimmt oder davon ausgeht, daß eine hohe Defektdichte an der Se-terminierten Grenzfläche vorliegt.

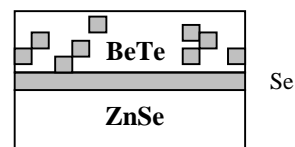
Berücksichtigt man alle bisherigen Ergebnisse aus den TEM- und den Photoemissionsuntersuchungen, so ergibt sich folgendes Bild, das eine derartige Variation der Valenzbanddiskontinuität in Abhängigkeit von der Grenzflächenterminierung erklären könnte (Abb. 4.21).

Zn-terminierte Grenzfläche:



$$\Delta E_V = 1.26 \text{ eV}$$

Se-terminiert Grenzfläche:



$$\Delta E_V = 0.46 \text{ eV}$$

**Abbildung 4.21:** Schematische Darstellung der BeTe/ZnSe-Heterostruktur mit Zn- bzw. Se-terminierter Grenzfläche.

Im Fall der Zn-terminierten Grenzfläche kann davon ausgegangen werden, daß es sich um ein nahezu abruptes Interface handelt, bei dem die atomare Diffusion auf einen sehr kleinen Bereich (wenige  $\text{\AA}$ ) beschränkt ist. Diese Vermutung ist konsistent zu TEM- und Röntgenaufnahmen an BeTe/ZnSe-Übergittern mit unterschiedlichen Grenzflächenpräparationen [37]. Die theoretischen Annahmen einer abrupten Grenzfläche (siehe Kap. 3.3.1) sind demzu-

folge gut erfüllt, was für die Definition der Valenzbanddiskontinuität von sehr entscheidender Bedeutung ist.

Bei der Se-terminierten Grenzfläche ergibt sich aus den Photoemissionsuntersuchungen eine sehr starke Selen-Diffusion in die darüberliegende BeTe-Schicht. Diese Beobachtungen stimmen mit den Auswertungen der TEM-Untersuchungen und der Röntgendaten sehr gut überein [37]. Geht man nämlich von einer „BeSe“-Konfiguration an der Grenzfläche aus, sollte neben der Beryllium-Komponente, die außerhalb des TGM-1-Energiebereichs lag, nur der Se-Zustand eine chemisch verschobene Komponente aufweisen. Allerdings beobachteten wir zusätzlich einen sehr starken Einfluß auf den Te4d-Zustand (Abb. 4.20), der höchstwahrscheinlich durch das in die BeTe-Schicht diffundierte Selen verursacht wurde. Diese Vermutungen werden durch Untersuchungen an einer Se/BeTe-Struktur unterstützt, die ein ähnliches Verhalten der chemisch verschobenen Komponente am Te4d-Spektrum zeigen (siehe unten, Abb. 4.30).

Im Fall der Se-terminierten Grenzfläche kann man also nicht von einer, im Sinne der theoretischen Annahme geforderten, abrupten Grenzfläche sprechen. Dies macht folglich eine klare Definition des Valenzbandoffsets unmöglich. Der Übergang im Bänderschema (Abb. 4.19) wird dementsprechend nicht als Stufe verlaufen, sondern sich eher kontinuierlich an die Werte im Volumen angleichen.

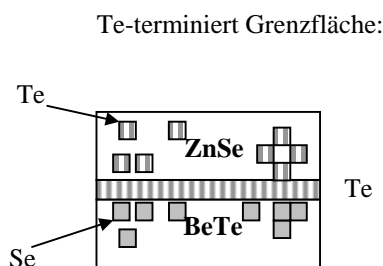
Für eine technologische Anwendung ist jedoch nur der Effekt von Bedeutung, daß durch die Se-Terminierung der BeTe/ZnSe(100)-Grenzfläche die Valenzbanddiskontinuität um **0.8 eV** reduziert werden kann [142].

### 4.3 Das isovalente System ZnSe/BeTe(100)

Neben der zuvor diskutierten **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche kommt in Abbildung 4.14, noch eine weitere mögliche Kombination aus ZnSe und BeTe vor. Hierbei handelt es sich, um die in Wachstumsrichtung vertauschte Anordnung von ZnSe und BeTe. Zur Herstellung des Schichtsystems wurden 4 Monolagen ZnSe auf BeTe(100) abgeschieden, wobei sowohl das BeTe- als auch das ZnSe-Wachstum jeweils unter Te- bzw. Se-reichen Bedingungen stattfand. Die BeTe-Oberfläche war dementsprechend Te-terminiert.

Bei der Herstellung des **ZnSe/BeTe**-Materialübergangs kommt neben der Präparation der Grenzfläche ein neuer Aspekt hinzu. Dieser äußert sich in Form einer Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur an der Grenzfläche [143]. Die Tellur-Atome, die sich bereits in einem chemisorbierten Zustand befinden, werden durch die aufgedampften Selen-Atome aus ihrer Kristallbindung verdrängt und folglich beim ZnSe-Wachstum mit „aufgeschwemmt“ [144]. Umgekehrt findet diese Verdrängung nicht statt [143].

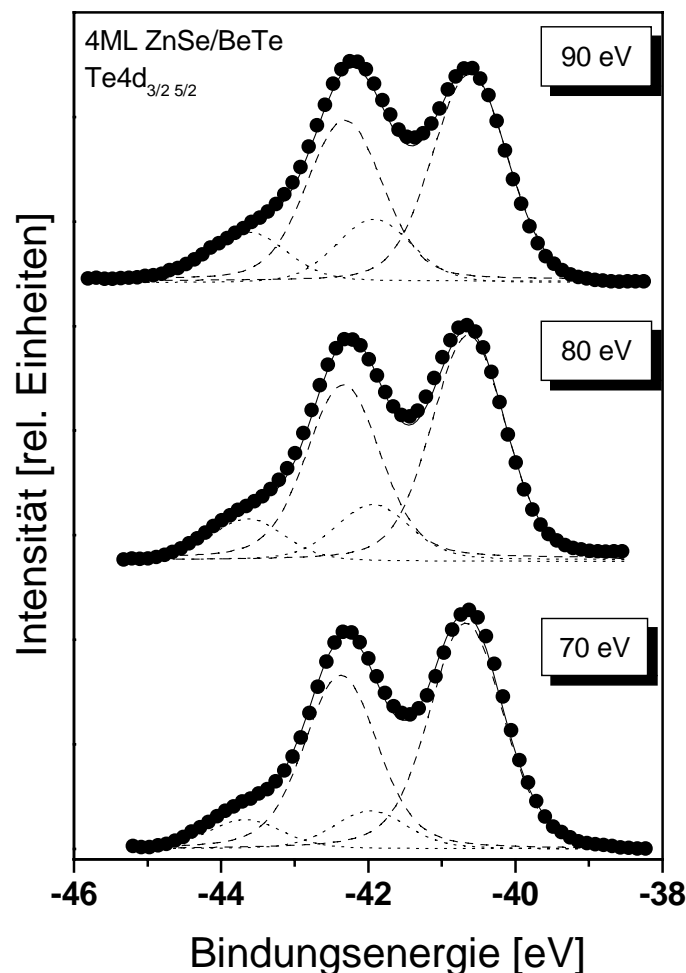
Man würde also erwarten, daß die chemische Verschiebung der betroffenen Tellur-Atome mindestens gleich, wenn nicht größer ist, als bei der Se-terminierten **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche, da die Tellur-Atome an der Grenzfläche aus ihrem Atomverband herausgerissen werden und in der ZnSe-Matrix hochdiffundieren. Die Selen-Atome sollten im Großen und Ganzen das gleiche Verhalten zeigen, wie bei der Se-terminierten **BeTe/ZnSe**-Kontaktstruktur, da auch dort Selen in die BeTe-Schicht hineindiffundiert. Diese Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur an der Grenzfläche und die anschließende Diffusion der Tellur-Atome ist in Abbildung 4.22 schematisch dargestellt.



**Abbildung 4.22:** Schematische Darstellung der Austauschreaktion von Tellur (gestreifte Quadrate) und Selen (graue Quadrate) einer ZnSe/BeTe-Heterostruktur, deren Grenzfläche Te-terminiert war.

Um dieses Modell bestätigen zu können, wurde zum einen die Linienform der jeweiligen Peaks (Te4d, Se3d, Zn3d) analysiert und zum anderen wurden die einzelnen Komponenten (Se, Zn) separat auf BeTe(100) abgeschieden, um den jeweiligen Einfluß von Zink bzw. Selen auf BeTe(100) unterscheiden zu können.

In Abbildung 4.23 ist für verschiedene Photonenenergien (70 eV, 80 eV, 90 eV) der Te4d-Zustand der **ZnSe/BeTe**-Heterostruktur über die Bindungsenergie aufgetragen. Dabei ist deutlich eine Komponente (punktierte Linie) zu beobachten, die relativ zum Volumenbeitrag um 1.30 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist.

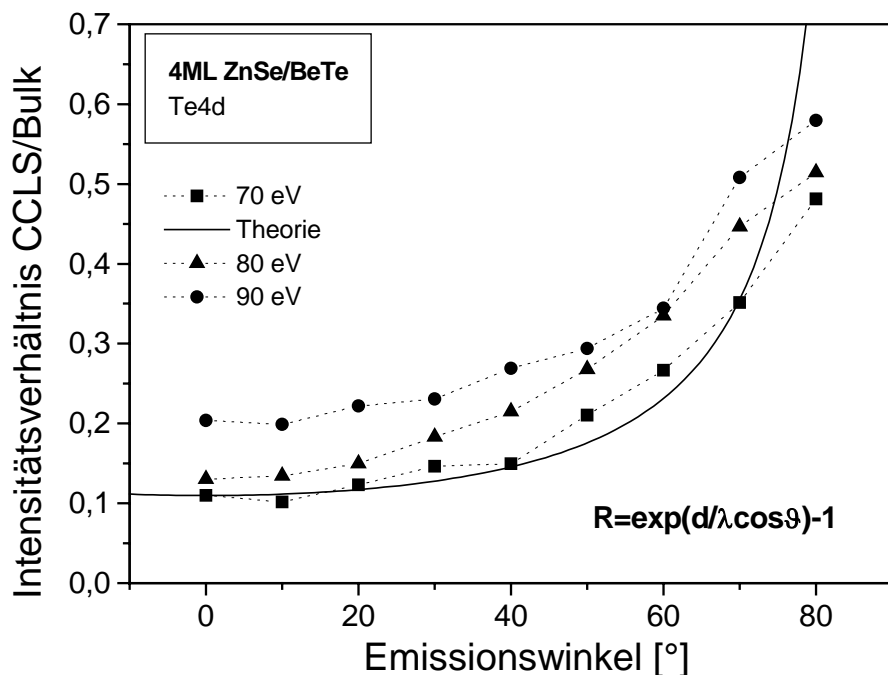


**Abbildung 4.23:** Winkelintegrierte Photoemissionsspektren des Te4d-Zustands in einer 4 Monolagen dicken ZnSe/BeTe-Heterostruktur, aufgenommen bei verschiedenen Photonenenergien 70 eV, 80 eV und 90 eV. Die Volumenkomponente ist dabei durch die gestrichelten Linien, der chemische Beitrag durch die punktierten Linien dargestellt.

#### 4. EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER VALENZBANDDISKONTINUITÄT

Diese Verschiebung ist um 0.44 eV größer als im Vergleich zur Se-terminierten **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche.

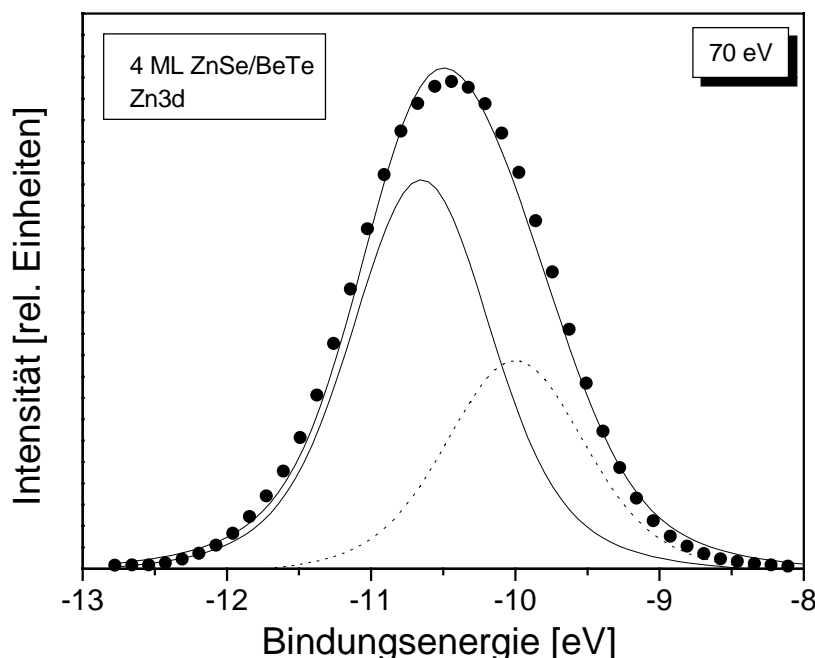
Mit steigender Photonenenergie gewinnt der Beitrag der chemischen Komponente zunehmend an Intensität, da die kinetische Energie (29.5 eV, 39.5 eV und 49.5 eV) der emittierten Elektronen näher an das Minimum der mittleren freien Weglänge heranrückt (siehe Kap. 3.1.1). Eine Abschätzung der Austrittstiefe bekommt man aus den winkelaufgelösten Spektren für die jeweilige Photonenenergie (Abb. 4.24). Dabei wurde jeweils über einen Winkelbereich von  $10^\circ$  integriert und das Intensitätsverhältnis von Volumenbeitrag und CCLS ermittelt (Abb. 4. 24). Dieses Verhältnis nimmt mit größeren Emissionswinkeln aufgrund der größeren Oberflächenempfindlichkeit deutlich zu. Paßt man die experimentellen Daten für die jeweiligen Photonenenergien mit Gleichung 3.3 an, so ergibt sich zu jeder Anregungsenergie die zugehörige mittlere freie Weglänge  $\lambda$ . Für die Photonenenergien von 70, 80 und 90 eV ergeben sich Austrittstiefen von 9.7  $\text{\AA}$ , 7.8  $\text{\AA}$  und 5.5  $\text{\AA}$  (siehe Abb. 3.2).



**Abbildung 4.24:** Intensitätsverhältnis aus chemisch verschobener Komponente (CCLS) und Volumenbeitrag (Bulk) des Te4d-Zustands in einer ZnSe/BeTe-Heterostruktur; für Photonenenergien von 70, 80 und 90 eV. Der Fit wurde für ein  $\lambda$  von 9.7  $\text{\AA}$  eingezeichnet (durchgezogene Linie).

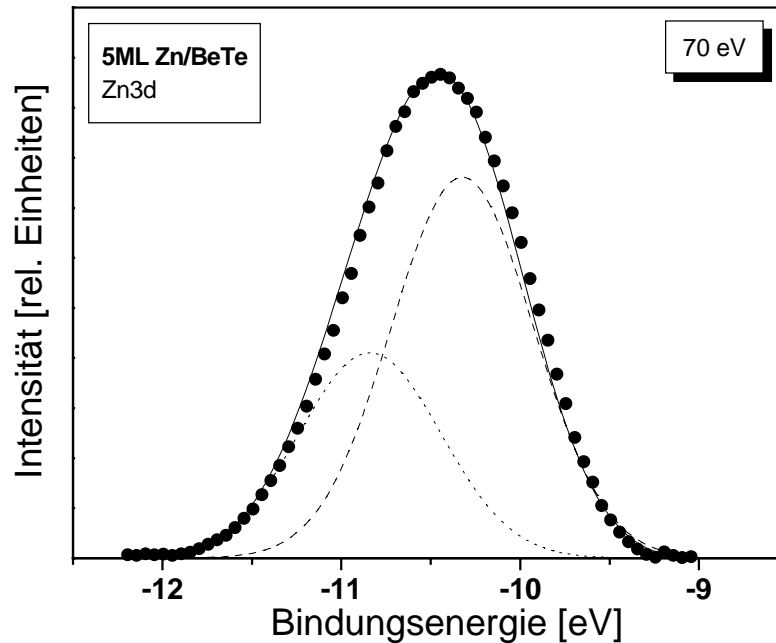
Neben der Winkelabhängigkeit läßt sich aus Abbildung 4.24 auch sehr schön die Zunahme der Oberflächenempfindlichkeit mit steigender Photonenenergie ablesen. In einem Winkelbereich von 0 bis  $30^\circ$  liegt ein deutlicher Unterschied in den Anfangswerten für die jeweiligen Anregungsenergien vor: Für das 90 eV-Spektrum ist das Intensitätsverhältnis im Vergleich zum 70 eV-Spektrum um fast 50% gestiegen. Die Intensität der Volumenkomponente des Te4d-Zustands in Abbildung 4.23 nimmt mit zunehmender Photonenenergie ab, da das Signal durch die ZnSe-Schicht bei größeren Emissionswinkeln stärker gedämpft wird. Der Beitrag der chemischen Komponente hingegen gewinnt an Intensität. Das heißt, Tellur hat sich entweder während des Wachstums in die ZnSe-Schicht miteingebaut oder ist bei Wachstumstemperaturen von  $300^\circ\text{C}$  an der ZnSe-Oberfläche „aufgeschwommen“. Dies ist eine Beobachtung, die schon öfters gemacht wurde [27], [144].

Bei der Analyse des Zn3d-Zustands stellt man einen deutlichen Unterschied für die **ZnSe/BeTe**-Heterostruktur (Abb. 4.25) im Vergleich zum **BeTe/ZnSe**-Kontakt fest (Abb. 4.20): Die chemische Komponente zeigt bei dieser Struktur eine Verschiebung um  $-0.65\text{ eV}$  zu kleineren Bindungsenergien; die Verschiebung bei der **BeTe/ZnSe**-Heterostruktur betrug hingegen  $0.45\text{ eV}$ . Diesen Unterschied führen wir auf die Diffusion von Tellur-Atomen in die



**Abbildung 4.25:** Photoemissionsspektrum des Zn3d-Zustands aus einer ZnSe/BeTe-Heterostruktur, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 70 eV. Die Verschiebung der chemischen Komponente (punktierte Linie) relativ zum Volumenbeitrag (durchgezogene Linie) beträgt  $-0.65\text{ eV}$ .

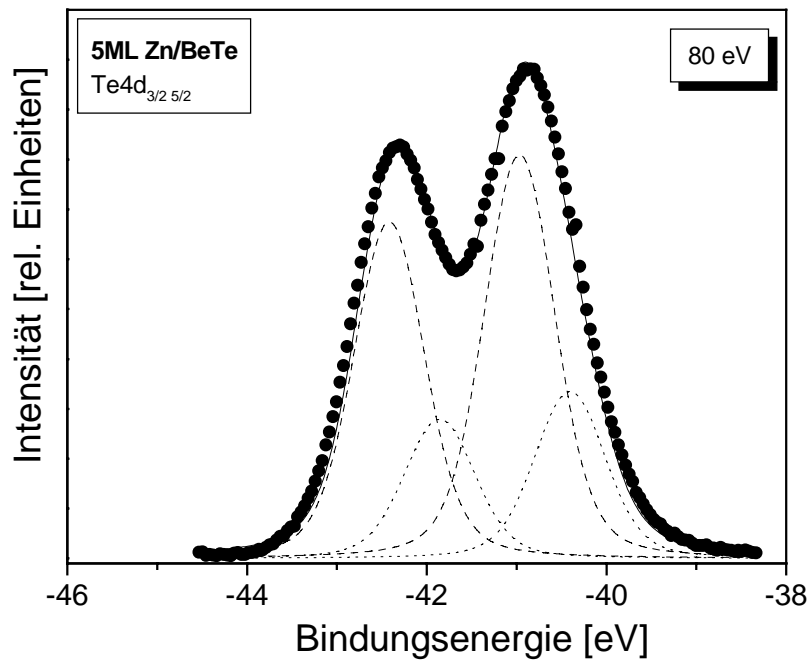
darüberliegende ZnSe-Schicht zurück. Im Gegensatz dazu wurde weder bei der Se-terminierten noch bei der Zn-terminierten **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche eine Diffusion von Tellur in das ZnSe-Substrat beobachtet, da die Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur nur in einer Richtung abläuft [143].



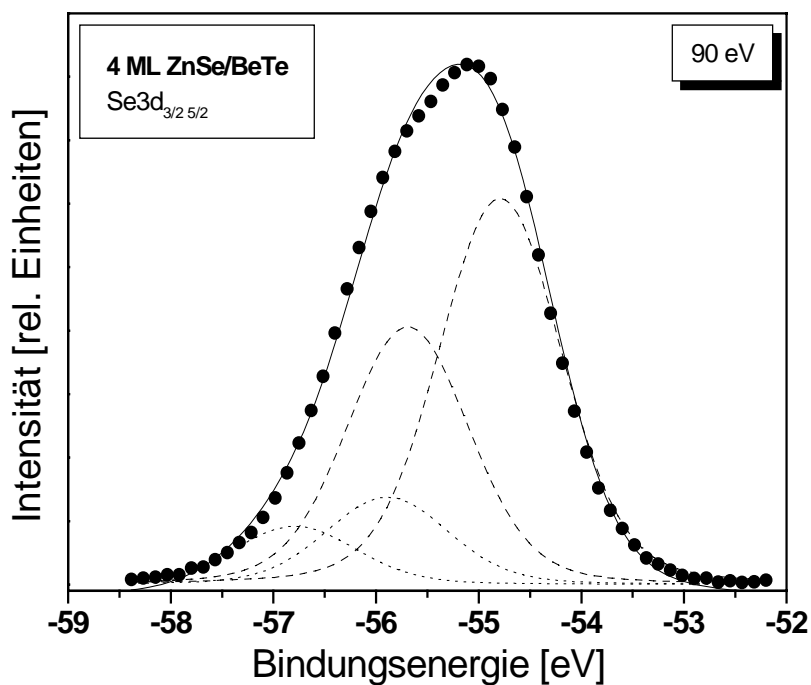
**Abbildung 4.26:** Photoemissionsspektrum des  $Zn_{3d}$ -Zustands, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 70 eV. Die chemisch verschobene Komponente (punktierte Linie) ist relativ zum Volumenbeitrag (gestrichelte Linie) um 0,51 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Einen Anhaltspunkt für eine „ZnTe“-Bindung innerhalb der ZnSe-Schicht erhält man durch diese Verschiebung allerdings nicht. Für reines Zink (5 ML) auf BeTe(100) beobachtet man nämlich in Abbildung 4.26, daß die chemisch verschobene Komponente des  $Zn_{3d}$ -Zustands zu höheren Bindungsenergien verschiebt, wohingegen der chemische Beitrag des  $Te_{4d}$ -Niveaus (siehe Abb. 4.27) zu kleineren Bindungsenergien wandert analog wie für die Zn-terminierte **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche (siehe Abb. 4.20).





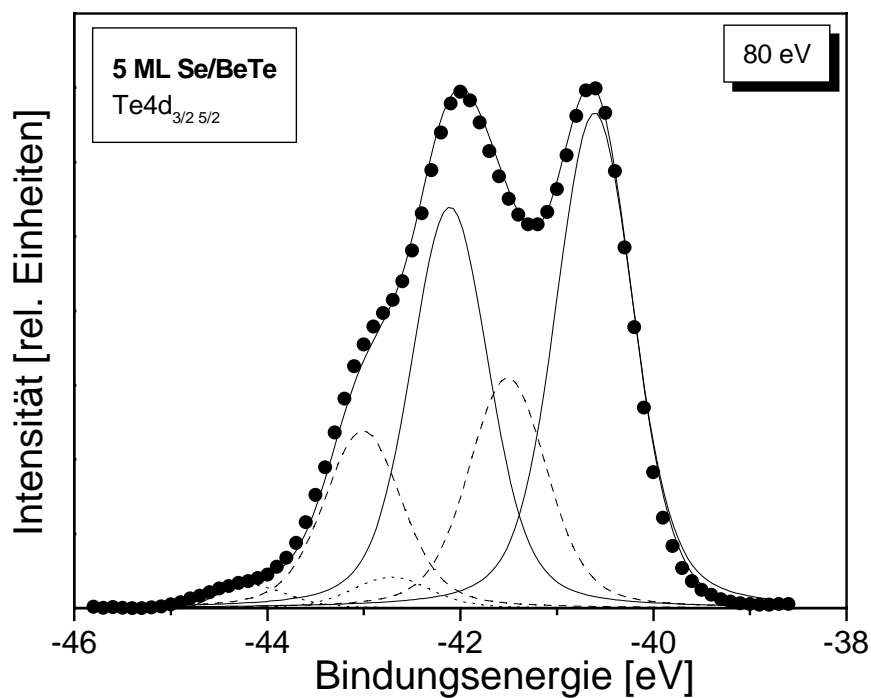
**Abbildung 4.27:** Photoemissionsspektrum des Te4d-Zustands, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 80 eV. Die chemisch verschobene Komponente (punktierte Linie) ist relativ zum Volumenbeitrag (gestrichelte Linie) um -0.56 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben.



**Abbildung 4.28:** Chemische Verschiebung am Se3d der ZnSe/BeTe-Heterostruktur. Die CCLS (punktierte Linie) ist relativ zur Volumenkomponente (gestrichelte Linie) um 1.1 eV verschoben. Die Photonenenergie betrug 90 eV.

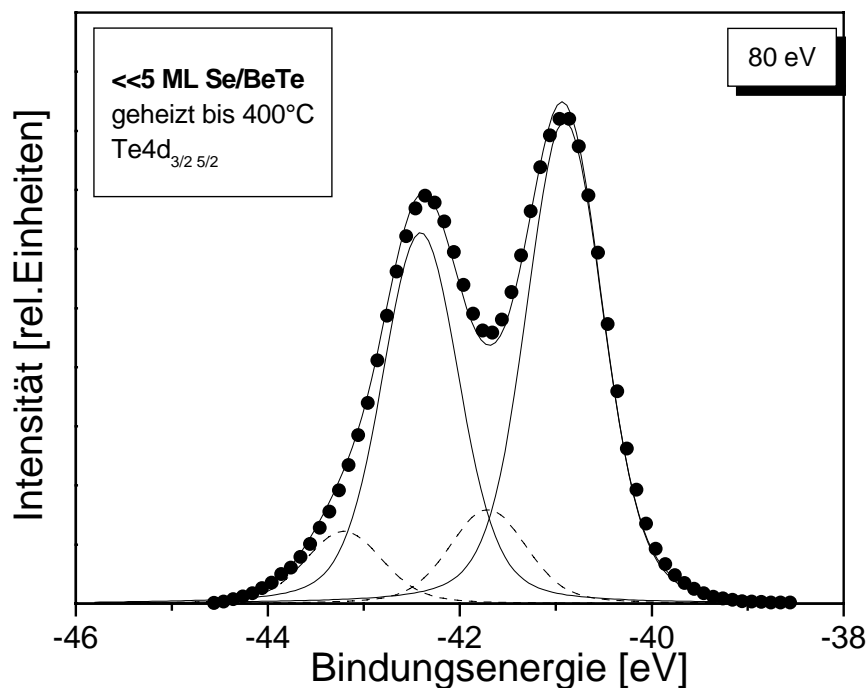
Die chemische Verschiebung des  $\text{Se}3d$ -Zustands beträgt wie bei der  $\text{Se}$ -terminierten  $\text{BeTe}/\text{ZnSe}$ -Grenzfläche  $1.1\text{ eV}$  (Abb. 4.28). In beiden Fällen schließen wir auf eine Diffusion von Selen in die  $\text{BeTe}$ -Schicht, d.h. die chemische Umgebung der Selen-Atome ist in beiden Fällen in erster Näherung gleich. Um weitere Informationen über die Austauschreaktion zwischen Tellur und Selen zu bekommen, wurden zusätzlich noch Untersuchungen an einer Struktur durchgeführt, bei der  $5\text{ ML}$  Selen auf  $\text{BeTe}(100)$  abgeschieden wurden. Scheidet man reines Selen auf  $\text{BeTe}(100)$  ab (Abb. 4.29), so erhält man im Gegensatz zu Zink auf  $\text{BeTe}(100)$  eine chemische Komponente im  $\text{Te}4d$ -Spektrum, die zu höheren Bindungsenergien verschoben ist analog zu unseren Beobachtungen bei der  $\text{Se}$ -terminierten  $\text{BeTe}/\text{ZnSe}$ -Grenzfläche bzw.  $\text{ZnSe}/\text{BeTe}$ -Heterostruktur. Bei der  $\text{Se}$ -terminierten  $\text{BeTe}/\text{ZnSe}$ -Grenzfläche diffundierte überschüssiges Selen in die  $\text{BeTe}$ -Schicht; bei der  $\text{ZnSe}/\text{BeTe}$ -Struktur kam es zu einer Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur, wobei Tellur in die  $\text{ZnSe}$ -Schicht diffundierte.

Für die Selen-Adsorption auf  $\text{BeTe}$  beobachtet man im  $\text{Te}4d$ -Spektrum insgesamt zwei Beiträge (Abb. 4.29), die eine unterschiedliche Energieverschiebung relativ zum Volumenbeitrag besitzen ( $2.12\text{ eV}$  bzw.  $0.85\text{ eV}$ ).



**Abbildung 4.29:** Winkelintegriertes  $\text{Te}4d$ -Spektrum einer  $\text{Se}/\text{BeTe}$ -Struktur, aufgenommen bei einer Photonenenergie von  $80\text{ eV}$ . Neben den Volumenkomponenten (durchgezogene Linie) sind jeweils noch zwei weitere chemische Beiträge (gestrichelte bzw. gepunktete Linie) zu erkennen (Details siehe Text). Die Verschiebungen betragen  $2.12\text{ eV}$  (gepunktete Linie) bzw.  $0.85\text{ eV}$  (gestrichelte Linie).

Ein Beitrag (gestrichelte Linie) wird auf die Diffusion von Selen in die BeTe-Schicht zurückgeführt; der andere Beitrag (punktierte Linie) kann nicht unmittelbar zugeordnet werden. Wenn man jedoch diese Struktur kurz auf 400°C tempert, so verschwindet eine der Komponenten (punktierte Linie) (Abb. 4.30) und man erhält eine Linienform des Te4d-Spektrums, die beinahe identisch ist mit dem Spektrum einer Se-terminierten **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche. Dies ist nicht allzu überraschend, da es sich in beiden Fällen um eine Selen-Diffusion in die BeTe-Schicht handelt. Bei der Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur, im Fall der **ZnSe/BeTe**-Heterostruktur haben wir dagegen eine um 0.45 eV größerer Verschiebung beobachtet, da dort Tellur in die ZnSe-Schicht diffundierte. Folglich findet bei der Se-terminierten **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche keine Austauschreaktion zwischen Tellur und Selen statt [37], [143].

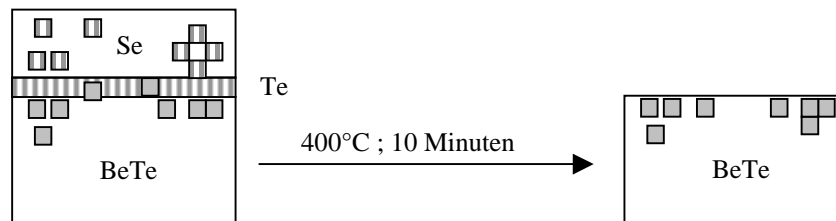


**Abbildung 4.30:** Winkelintegriertes Photoemissionsspektrum des Te4d-Zustands in einer Se/BeTe-Struktur, die für 10 Minuten bei 400°C getempert wurde. Die Photonenenergie betrug 80 eV. Die CCLS (gestrichelte Linie) ist um 0.85 eV relativ zum Volumenbeitrag (durchgezogene Linie) verschoben.

#### 4. EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER VALENZBANDDISKONTINUITÄT

Worauf das Verschwinden der kleineren chemischen Komponente nach dem Tempern zurückzuführen sein könnte, soll anhand von Abbildung 4.31 deutlich gemacht werden.

Te-terminiert Grenzfläche:

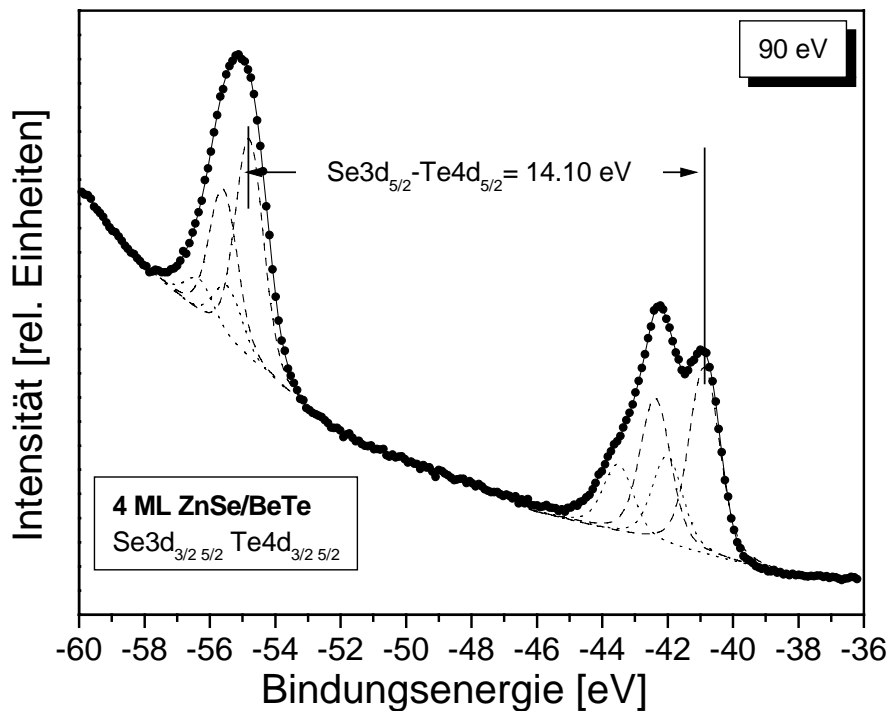


**Abbildung 4.31:** Schematische Darstellung der Austauschreaktion von Tellur (gestreifte Quadrate) und Selen (graue Quadrate) einer Se/BeTe-Struktur, deren Grenzfläche Te-terminiert war. Durch das Tempern auf 400°C wird die amorphe Selen-Schicht samt dem darin „aufgeschwemmten“ Tellur desorbiert.

Abbildung 4.31 zeigt eine BeTe(100)-Schicht auf der 5 ML Selen abgeschieden wurden. Verursacht durch die Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur kommt es dabei, wie im Fall der **ZnSe/BeTe**-Heterostruktur zu einem „Aufschwimmen“ von Tellur. Dieser Austauschvorgang kann sich unter Umständen über mehrere Atomlagen hinziehen [143]. Im Te4d-Spektrum beobachtet man folglich zwei chemisch verschobene Beiträge: Einen Beitrag, der verursacht wird durch die Diffusion der Tellur-Atome in die amorphe Selen-Schicht, der beim Tempern auf 400°C verschwindet, da das Tellur mit der amorphen Selen-Schicht desorbiert. Und einen weiteren Beitrag, der durch die Diffusion des Selens in die BeTe-Schicht zustande kommt. Die Intensität dieses Beitrags ist abhängig von der Heizdauer und der Temperatur, da nach und nach die obersten Lagen abgeheizt werden. Allerdings konnte bei einer Heizdauer von 30 Minuten und einer Temperatur von 400°C sowohl der Se3d-Zustand als auch die chemisch verschobene Komponente am Tellur nicht völlig reduziert werden. Anscheinend diffundieren die Selen-Atome bei jedem Tempersschritt weiter in das BeTe-Volumenmaterial hinein.

### 4.3.1 Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität

Der Valenzbandoffset wurde an einer 4 Monolagen dicken ZnSe/BeTe-Heterostruktur mit Hilfe der Core-level-Methode bestimmt. Die dazu nötigen relativen Abstände der Rumpfniveaus zu den entsprechenden Valenzbandmaxima für die BeTe und ZnSe Volumenproben wurden aus Abbildung 4.18 entnommen: Die relative Position des  $\text{Se}3d_{5/2}$ -Zustands zum Valenzbandmaximum in ZnSe(100) beträgt 53.51 eV und die Bindungsenergie des  $\text{Te}4d_{5/2}$ -Niveaus bezogen auf das Valenzbandmaximum einer 100 nm dicken BeTe(100)-Schicht ergibt sich zu 40.20 eV. Der relative Abstand des Te4d- und des Se3d-Zustands in der Heterostruktur wurde aus Abbildung 4.32 zu 14.10 eV bestimmt.



**Abbildung 4.32:** Winkelintegrierte Photoemissionsspektren des  $\text{Se}3d$  und des  $\text{Te}4d$  einer ZnSe/BeTe-Heterostruktur, aufgenommen bei 90 eV. Die Volumenbeiträge sind jeweils durch gestrichelte Linien, die chemischen Komponenten durch punktierte Linien dargestellt. Der relative Abstand zwischen dem  $\text{Se}3d_{5/2}$  und dem  $\text{Te}4d_{5/2}$  beträgt 14.10 eV.

#### 4. EXPERIMENTELLE BESTIMMUNG DER VALENZBANDDISKONTINUITÄT

Mit dem relativen Abstand von 14.10 eV zwischen dem  $\text{Se}3d_{5/2}$  und dem  $\text{Te}4d_{5/2}$  – Niveau der ZnSe/BeTe-Heterostruktur aus Abbildung 4.32 ergibt sich gemäß Gleichung 4.2 für den Valenzbandoffset ein Wert von **-0.79 eV ± 0.15 eV**.

$$\Delta E_V = [E_{\text{Se}3d}(\text{ZnSe}) - E_{\text{Te}4d}(\text{BeTe})] - [E_{\text{Se}3d}(\text{ZnSe/BeTe}) - E_{\text{Te}4d}(\text{ZnSe/BeTe})] \quad (4.2)$$

Das negative Vorzeichen der Valenzbanddiskontinuität ergibt sich aus der Vertauschung der Schichtfolge der ZnSe/BeTe-Heterostruktur. Als Bezugspunkt für die Berechnung des Valenzbandoffsets wird definitionsgemäß jeweils die untere Schicht (BeTe) verwendet. Der Bandverlauf ist also ebenfalls vom gestuften „staggered“-Typ.

In Tabelle 4.1 sind nochmals alle Ergebnisse mit den jeweiligen Grenzflächenkonfigurationen zusammengestellt:

Heterostruktur	Grenzflächenkonfiguration	Strukturelle Eigenschaften	Valenzbandoffset
BeTe/ZnSe(100)	<b>Te-Zn</b>	<i>abrupte Grenzfläche</i>	<b>1.26 eV</b>
BeTe/ZnSe(100)	<b>Be-Se</b>	<i>Diffusion von Selen in die BeTe-Schicht</i>	<b>0.46 eV</b>
ZnSe/BeTe(100)	<b>Zn-Te</b>	<i>Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur an der Grenzfläche; Diffusion von Tellur in die ZnSe-Schicht</i>	<b>-0.79 eV</b>

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung aller Ergebnisse der BeTe/ZnSe-Heterostruktur mit unterschiedlicher Grenzflächenterminierung und gedrehter Schichtfolge.

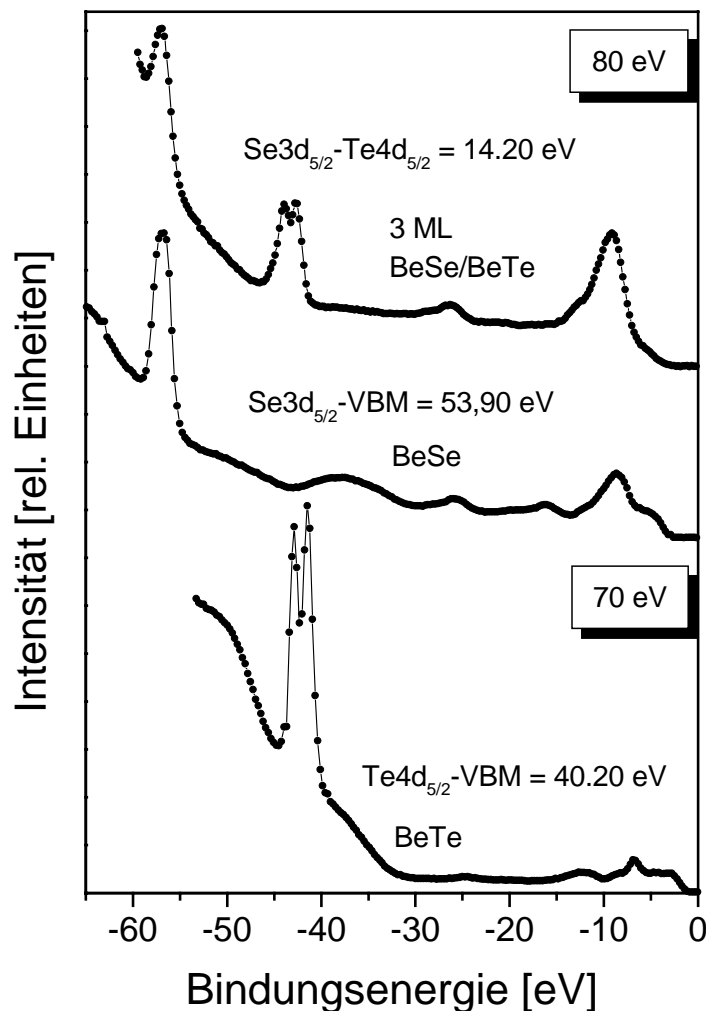
Durch die an der Grenzfläche ablaufenden atomaren Prozesse wie Diffusion und Austauschreaktion kann sich die relative Lage der Valenzbänder an der Grenzfläche in einem deutlichen Maß ändern. Wie groß dabei der Einfluß der Verspannung auf die Änderung des Valenzbandoffsets ist, muß im Detail noch geklärt werden. Theoretische Untersuchungen an einer InP/GaAs-Struktur haben ergeben, daß eine Vertauschung der Schichtfolge eine Änderung des Valenzbandoffsets in der Größenordnung von 0.38 eV nach sich zieht [145]. Die Gitterfehlpassung hierbei beträgt 5%.

Photoemissionsuntersuchungen an einer verspannten ZnTe/ZnSe-Heterostruktur mit einer Gitterfehlانpassung von 7% haben gezeigt, daß der Valenzbandoffset um 0.3 eV im Vergleich zu einer relaxierten Struktur variiert [24]. Bei der BeTe/ZnSe-Heterostruktur beträgt die Gitterfehlانpassung nur 0.7 %, was zu vernachlässigbaren Effekten durch die Verspannung führen sollte.

Das heißt, die große Variation des Valenzbandoffsets ist entweder auf die Diffusions- und Austauschprozesse an der Grenzfläche oder auf den kovalenten Bindungscharakter von BeTe (siehe Abb. 4.9) zurückzuführen.

#### 4.4 Das isovalente System BeSe/BeTe(100)

Während sich die bisherigen Untersuchungen jeweils an gitterangepaßten Materialsystemen orientiert haben, wird nun ein System untersucht, daß eine Gitterfehlpassung von ca. 9 % besitzt. Diese Fehlanpassung führt dazu, daß die auf BeTe(100) abgeschiedene BeSe-Schicht schon nach den ersten 2 Monolagen vollständig relaxiert [117]. Das Wachstum dieser beiden Materialien findet analog zur ZnSe/BeTe-Struktur, jeweils unter Se- bzw. Te-reichen Bedingungen statt. Unter der Berücksichtigung der Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts könnte man in diesem Fall ebenfalls eine Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur erwarten.



**Abbildung 4.33:** Übersichtsspektrum von BeTe, BeSe und einer BeSe/BeTe-Heterostruktur. Der Zustand bei einer Bindungsenergie von -37 eV im BeSe-Spektrum wird einem Auger-Übergang zu geordnet



Für die Untersuchungen wurden 3 Monolagen BeSe auf eine Te-reich (2x1)-rekonstruierte BeTe(100)-Oberfläche abgeschieden. Abbildung 4.33 zeigt ein Übersichtsspektrum der reinen BeSe- bzw. BeTe-Probe sowie der BeSe/BeTe-Heterostruktur.

Der Valenzbandoffset dieser Heterostruktur wurde mittels der Core-level-Methode zu  $0.50 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$  bestimmt. Unter Berücksichtigung der Bandlücken für BeSe (3.80 eV) und BeTe (2.80 eV) ergibt sich folgender Bandverlauf an der Grenzfläche, wie dies in Abbildung 4.34 veranschaulicht ist.

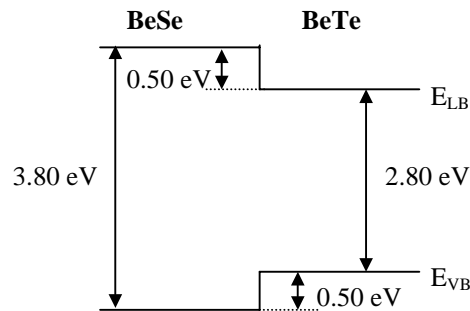


Abbildung 4.34: Schematische Darstellung des Bandverlaufs eines BeSe/BeTe-Heterokontaktes im Flachbandmodell.

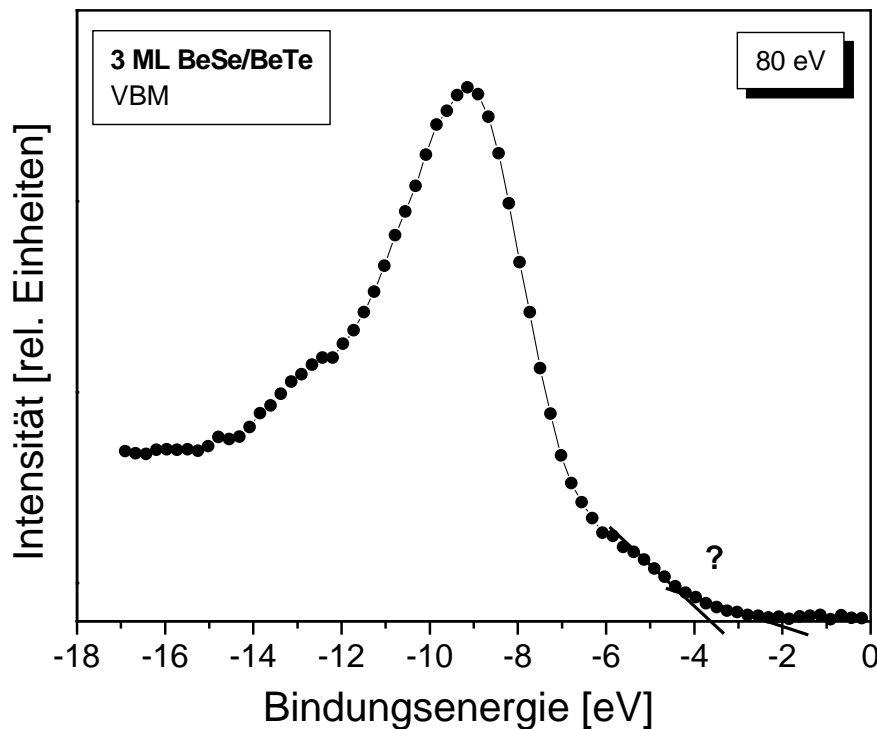


Abbildung 4.35: Valenzbandspektrum der BeSe/BeTe-Heterostruktur, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 80 eV. Die Valenzbandkante konnte nicht mittels linearer Extrapolation bestimmt werden.

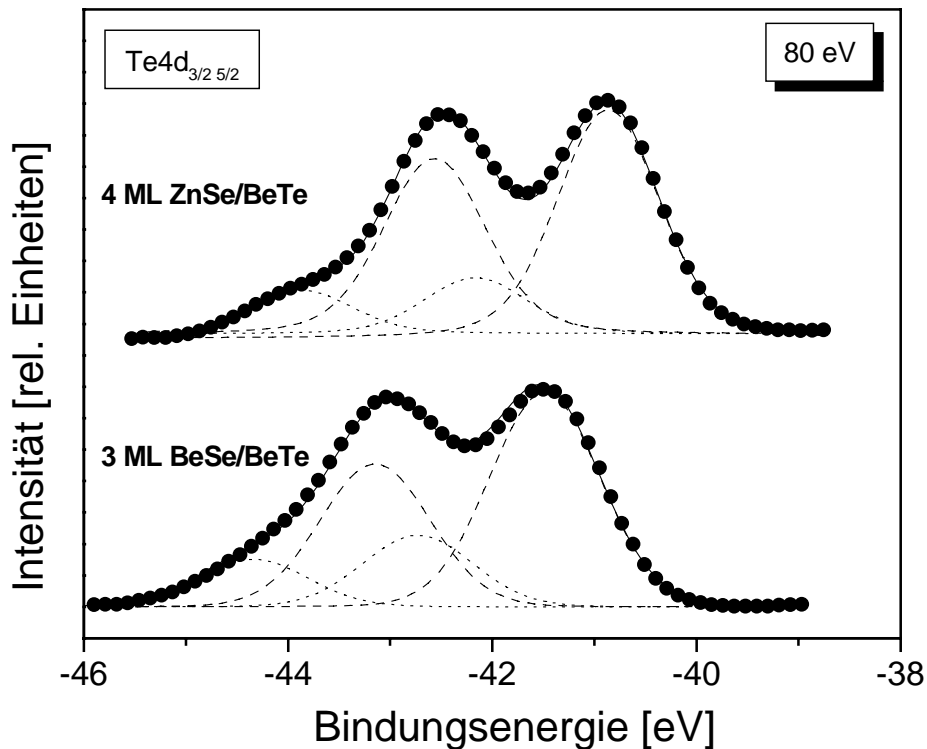
Bei der BeSe/BeTe-Heterostruktur handelt es sich demnach um einen sog. „straddling lineup“ mit einer Leitungsbanddiskontinuität von -0.50 eV. Die Bandverbiegungsmethode konnte in diesem Fall nicht angewandt werden, da keine eindeutige lineare Extrapolation an der Valenzbandkante der Heterostruktur durchführbar war (Abb. 4.35). Hierbei wird nochmals an einem praktischen Beispiel deutlich, wie problematisch diese Bestimmung des Valenzbandmaximums durch die lineare Extrapolation sein kann. In derartigen Fällen (Abb. 4.35) kann kein exaktes Valenzbandmaximum bestimmt werden, da man die Emission aus Volumenzuständen nicht von den Oberflächen- bzw. Grenzflächenzuständen unterscheiden kann. Diese „Aufweichung“ der Valenzbandkante ist meist ein Indiz dafür, daß die Grenzfläche sowohl strukturell als auch elektronisch von einer „idealen“ Grenzfläche abweicht (siehe Kap. 4.2.1). Die Dichte der Defektzustände muß, um sie mit Photoemission nachweisen zu können, in der Größenordnung von  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  liegen [146]. Eine derartige Defektdichte in der Nähe der Valenzbandkante wirkt sich, wie schon in Kapitel 4.2.2 gezeigt, vehement auf die elektronischen Eigenschaften des gesamten Systems aus. Die zuvor schon angesprochene Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur könnte dafür eine mögliche Ursache sein.

Am Te4d-Zustand der **BeSe/BeTe**-Heterostruktur beobachtet man in Abbildung 4.33 eine leichte Schulter, die zu höherer Bindungsenergie hin verschoben ist. In Abbildung 4.36 ist der Te4d-Zustand einer **BeSe/BeTe**-Heterostruktur im Vergleich zu dem Te4d-Niveau einer **ZnSe/BeTe**-Kontaktstruktur mit besserer Auflösung dargestellt. Die genaue Analyse dieses Zustands zeigt eine chemische Komponente, die um 1.25 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben ist.

Die Peakbreite des Te4d-Zustands ist im Falle der **BeSe/BeTe**-Heterostruktur um 0.15 eV größer als bei der **ZnSe/BeTe**-Struktur. Dies ist möglicherweise auf die schlechtere kristalline Qualität der **BeSe/BeTe**-Probe zurückzuführen. Die große Gitterfehlانpassung, verbunden mit dem unstöchiometrischen Wachstum dieses Schichtsystems, verursacht eine große Zahl von Gitterfehlstellen und Versetzungen [117].

Bei der **BeSe/BeTe**-Struktur beobachtet man ähnlich wie beim **ZnSe/BeTe**-Kontakt eine sehr große Verschiebung der chemischen Komponente des Te4d-Zustands zu höherer Bindungsenergie. Die CCLS der beiden Heterostrukturen unterscheiden sich nur geringfügig um 0.05 eV.

Eine derart große Verschiebung der CCLS von 1.30 eV wurde im Rahmen dieser Arbeit nur für die **ZnSe/BeTe**-Heterostruktur beobachtet, bei der eine Austauschreaktion zwischen Selen und Tellur stattgefunden hat. Die vergleichbare große chemische Verschiebung am Te4d-Niveau legt eine solche Austauschreaktion auch für das System **BeSe/BeTe** nahe.



**Abbildung 4.36:** Photoemissionsspektrum des Te4d-Zustands in einer BeSe/BeTe- (unten) und einer ZnSe/BeTe-Heterostruktur (oben), aufgenommen bei einer Photonenenergie von 80 eV. Die Verschiebung der chemischen Komponente (punktierete Linie) relativ zum Volumenbeitrag (gestrichelte Linie) beträgt 1.25 eV bzw. 1.30 eV.

Die Annahme einer abrupten Grenzfläche bei der **BeSe/BeTe**-Heterostruktur ist demnach ebenfalls nicht erfüllt, wenn man das Linienprofil des Te4d-Zustands (Abb. 4.36) und die Emission aus dem Valenzbandbereich (Abb. 4.35) berücksichtigt. Für die Valenzbanddiskontinuität bedeutet dies, daß sie hauptsächlich von den an der Grenzfläche ablaufenden atomaren Diffusionsprozessen bestimmt wird wie im Fall der Se-terminierten **BeTe/ZnSe**-Grenzfläche und der **ZnSe/BeTe**-Heterostruktur.

## 5. Experimentelle Bestimmung der elektronischen Bandstruktur von BeTe(100) und BeSe(100)

Theoretische Untersuchungen zur elektronischen Bandstruktur der Beryllium-Chalkogenide BeTe(100) und BeSe(100) wurde in der Literatur schon vielfach vorgestellt [147-149]. Die Angaben erwiesen sich jedoch als widersprüchlich und entbehrten einer experimentellen Überprüfung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher winkelaufgelöste Photoemissionsuntersuchungen an epitaktisch gewachsenen BeTe(100)- und BeSe(100)-Schichten vorgenommen.

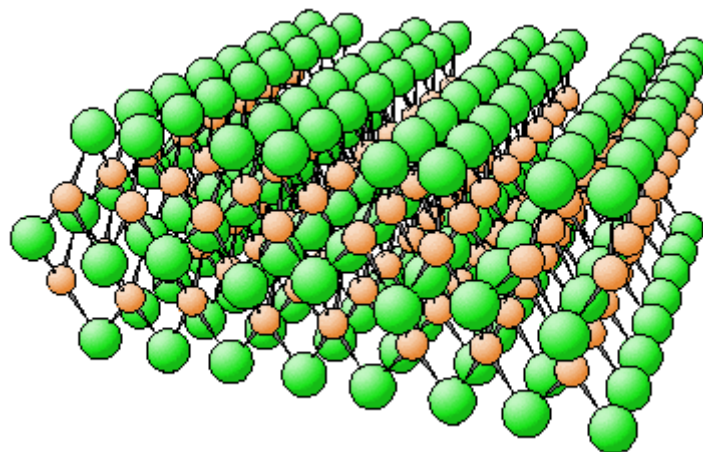
Die Kristallstruktur eines Festkörpers ergibt sich aus dem Kristallgitter und der zugehörigen Basis. Das Gitter wird durch die primitiven Vektoren und die Gitterkonstante beschrieben, die Basis durch die Anordnung der Atome in der durch die primitiven Vektoren aufgespannten Elementarzelle. Daraus resultiert der reziproke Raum, in dem die elektronische Bandstruktur im Bändermodell dargestellt wird. Experimentell wird die elektronische Bandstruktur mit Hilfe der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) bestimmt (siehe Kap. 3.2.1). Aus der Bindungsenergie und dem Emissionswinkel der Photoelektronen (siehe Abb. 3.1) kann unter geeigneten Annahmen (Kap. 3.2) der Wellenvektor  $\vec{k}$  der Elektronen im Kristall zurückgerechnet werden. Wie sich diese Annahmen voneinander unterscheiden und welche Auswirkungen sie auf die Interpretation der elektronischen Bandstruktur haben, wird am Beispiel von BeTe(100) und BeSe(100) im folgenden näher erläutert.

### 5.1 Materialeigenschaften von BeTe(100) und BeSe(100)

BeTe(100) und BeSe(100) gehören zur Klasse der II-VI-Halbleiter, die aus Verbindungen von Elementen der Gruppe II und der Gruppe VI des Periodensystems bestehen [150]. Wie viele Verbindungen dieser Gruppe kristallisieren auch BeTe und BeSe bei Normaldruck

vorzugsweise in der Zinkblende (ZB)-Struktur [151-153]. Diese leitet sich von der Diamantstruktur ab, indem die C-Atome alternierend durch Be- und Te- bzw. Se-Atome ersetzt werden und ist durch die tetraedrische Konfiguration der vier nächsten Nachbarn charakterisiert. Damit handelt es sich um zwei kubisch-flächenzentrierte (fcc = face centred cubic) Untergitter, die um  $\frac{1}{4}$  der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind. Gegenüber dem Diamantgitter ist die Anzahl der Punktsymmetrieoperationen des ZB-Gitters um die Hälfte auf 24 Symmetrieoperationen reduziert [154]. Insbesondere gibt es kein Inversionszentrum mehr. Damit sind die [111]-Flächen chemisch nicht äquivalent. Die Gitterkonstante  $a_0$  von BeTe(100) bzw. BeSe(100) bei 300 K beträgt 5.627 Å bzw. 5.139 Å [37]. Durch den vorwiegend kovalenten Bindungscharakter der beiden Materialien (Abb. 4.9) weisen sie eine deutlich größere Härte auf als andere II-VI-Verbindungen (ZnSe, ZnTe, HgSe, usw.) [133].

Für die PES-Untersuchungen wurden 100 nm dicke BeTe- bzw. BeSe-Schichten auf einem GaAs(100)-Substrat unter Te- bzw. Se-reichen Bedingungen abgeschieden. Unter diesen Bedingungen erhält man eine Te- bzw. Se-terminierte Oberfläche, die sich in einer (2x1)-Rekonstruktion der Oberflächenatome in [011]-Richtung äußert. Theoretische Untersuchungen, die an der KFA Jülich von Herrn Frielinghaus in der Arbeitsgruppe von Herrn Dr. Blügel durchgeführt wurden, haben ergeben, daß diese Rekonstruktion der Oberfläche auf eine Dimerisierung der Tellur- bzw. der Selen-Atome in der obersten Lage zurückzuführen ist [135].



**Abbildung 5.1:** (2x1)-rekonstruierte Oberfläche eines BeTe(100) bzw. BeSe(100)-Kristalls im Ortsraum. (große Kugeln = Tellur-Atome; kleine Kugeln = Beryllium-Atome)

Die Rechnungen wurden für ein System mit einer Dicke von 9 Lagen durchgeführt. Mehrere „Versuche“, den Te- bzw. Se-Dimer aus der waagerechten Lage herauszukippen,

fürten jeweils zu einer Erhöhung der Gesamtenergie und haben ergeben, daß die polare (2x1)-rekonstruierten (100)-Oberflächen stabiler sind als die unrekonstruierten (1x1)-Strukturen. Aus diesem Grund wird vermutet, daß die Dimere nicht getiltet sind, sondern flach auf der Oberfläche „liegen“ (Abb. 5.1).

Die durch die Dimerisierung abgesättigten „dangling bonds“ führen zu einer Absenkung der Energie der bindenden Zustände, die voll besetzt werden. Die antibindenden Zustände dagegen steigen in der Energie und sind deshalb nicht mehr besetzt. Für die Bandlücken von BeTe(100) bzw. BeSe(100) bedeutet dies, daß für die (2x1)-rekonstruierten Oberfläche die direkte Bandlücke um 1.94 eV bzw. 2.15 eV und die Indirekte um 0.78 eV bzw. 0.74 eV reduziert wird [135], ähnlich wie bei ZnSe [136]. Im Rahmen dieser theoretischen Arbeiten konnten zudem die Oberflächenbandstrukturen von BeTe(100) und BeSe(100) mittels einer *ab initio* Pseudopotentialmethode hinreichend genau beschrieben werden [135].

### 5.2 Volumenbandstruktur von BeTe(100) und BeSe(100)

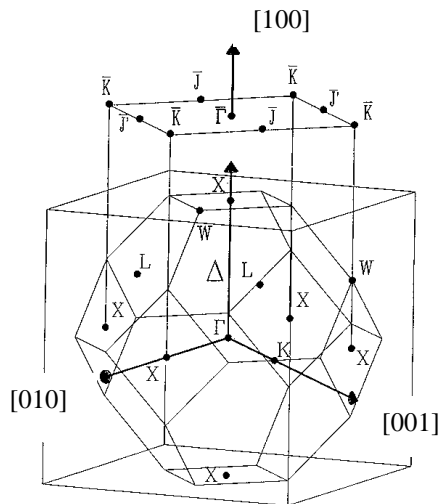
Wie in Kapitel 3.2.3 bereits erwähnt, ist die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche beim Durchtritt des Elektrons durch die Grenzfläche Kristall/Vakuum keine Erhaltungsgröße mehr. Daher müssen geeignete Annahmen gemacht werden, um eine Aussage über den Betrag und die Richtung des Wellenvektor  $\vec{k}$  der Elektronen im Kristall treffen zu können.

Je näher die Modelle die Realität beschreiben, desto genauer ist auch die ermittelte Volumenbandstruktur. In dieser Arbeit werden unabhängig voneinander zwei verschiedene Modelle zur Auswertung der winkelaufgelösten Photoemissionsdaten herangezogen:

*die Annahme der freien Elektronenparabeln als Endzustände und die Annahme theoretisch berechneter Elektronenbänder als Endzustände.*

Die Photoemissionsmessungen wurden in normaler Emission durchgeführt. Durch die Orientierung der Kristalloberfläche in [100]-Richtung konnten so die Bänder in  $\Gamma$ -X-Richtung bestimmt und mit den entsprechenden theoretischen Rechnungen verglichen werden.

In Abbildung 5.2 ist sowohl die Oberflächen-Brillouinzone als auch die Volumen-Brillouinzone der Zinkblendestruktur mit den entsprechenden Hochsymmetriepunkten im reziproken Raum dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Volumen- und Oberflächen-Brillouinzone der Zinkblendestruktur.

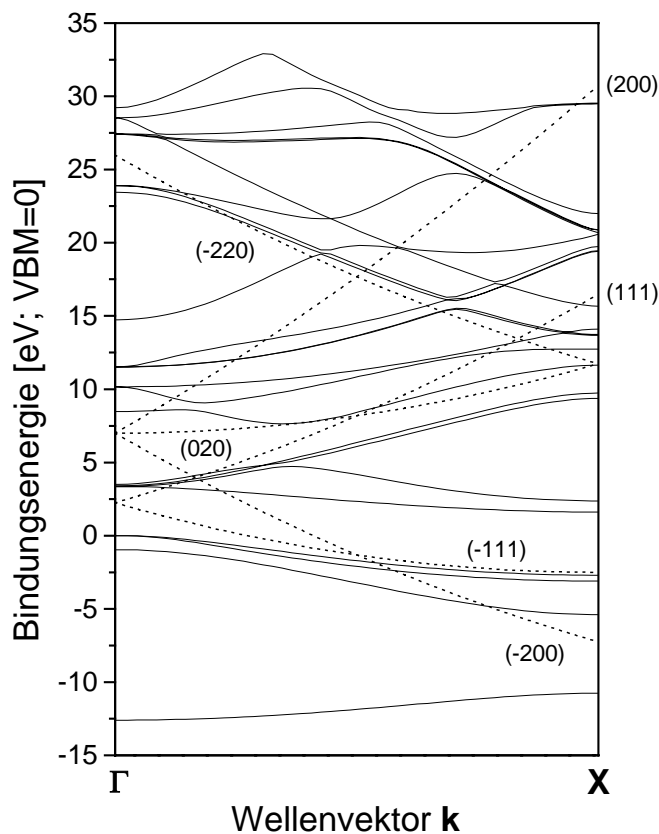
### 5.2.1 Freie Elektronennäherung

In der Literatur wird größtenteils das Modell der freien Elektronen für die Bestimmung der Volumenbandstruktur eines Kristalls zu Grunde gelegt [59], [75], [120], [155-157]. Hierbei wird angenommen, daß die emittierten Photoelektronen aus einem Anfangszustand im Kristall in einen unbesetzten freien Elektronenendzustand im Vakuum gestreut werden (siehe Kap. 3.2.3.1). Für den Wellenvektor  $\vec{k}$  ergibt sich dadurch der in Gleichung 3.11 gezeigte Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$ , dem inneren Potential  $V_0$  und dem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$ .

Dieses etwas vereinfachte Modell liefert in sehr vielen Fällen eine „scheinbar“ zufriedenstellende Lösung bei der Bestimmung der Bandstruktur, wie man anhand der Veröffentlichungen entnehmen kann. Die Annahme, daß bei Halbleitern hauptsächlich direkte Übergänge im Rahmen des Dreistufenmodells (siehe Kap. 3.2.3) in den Valenzbandstrukturen beobachtet werden, ist vor allem in den Fällen gerechtfertigt und führt dort auch zu überraschend

guten Resultaten, wenn die Endzustände nahezu identisch mit den Zuständen freier Elektronen sind, d.h. wenn sie in dem betreffenden Energiebereich parabelförmig verlaufen [20].

Leckey et al. haben dies am Beispiel der GaAs(100)- und GaAs(110)-Oberfläche ausführlich gezeigt, in dem sie die Endzustände der freien Elektronen mit theoretisch berechneten Endzuständen für beide Kristalloberflächen verglichen haben [20]. Für GaAs(110) erhalten sie in einem Energiebereich von 0 - 30 eV eine sehr gute Übereinstimmung mit den Parabeln der freien Elektronen, wohingegen sie im Falle der GaAs(100)-Orientierung für kein Energieintervall eine zufriedenstellende Deckung zwischen den parabelförmigen Endzuständen der freien Elektronen und den theoretisch berechneten Endzuständen (LDA) des GaAs(100)-Kristalls erzielen konnten.



**Abbildung 5.3:** LDA-Volumenbandstruktur der besetzten und unbesetzten Zustände (durchgezogene Linien) von BeTe(100) im Vergleich zu den parabelförmigen Endzuständen (punktierte Linien) freier Elektronen in  $\Gamma$ -X-Richtung. Die Parabeln wurden für ein inneres Potential  $V_0 = 12$  eV und verschiedene reziproke Gittervektoren berechnet (runde Klammer).

Die experimentell bestimmte Volumenbandstruktur zeigte eine dementsprechend schlechte Übereinstimmung mit der Theorie. In diesem Zusammenhang machten die Autoren darauf aufmerksam, daß bei der Verwendung der freien Elektronennäherung die Interpretation der Photoemissionsdaten unter Umständen zu einer falschen Beschreibung der Anfangszustände führen kann.

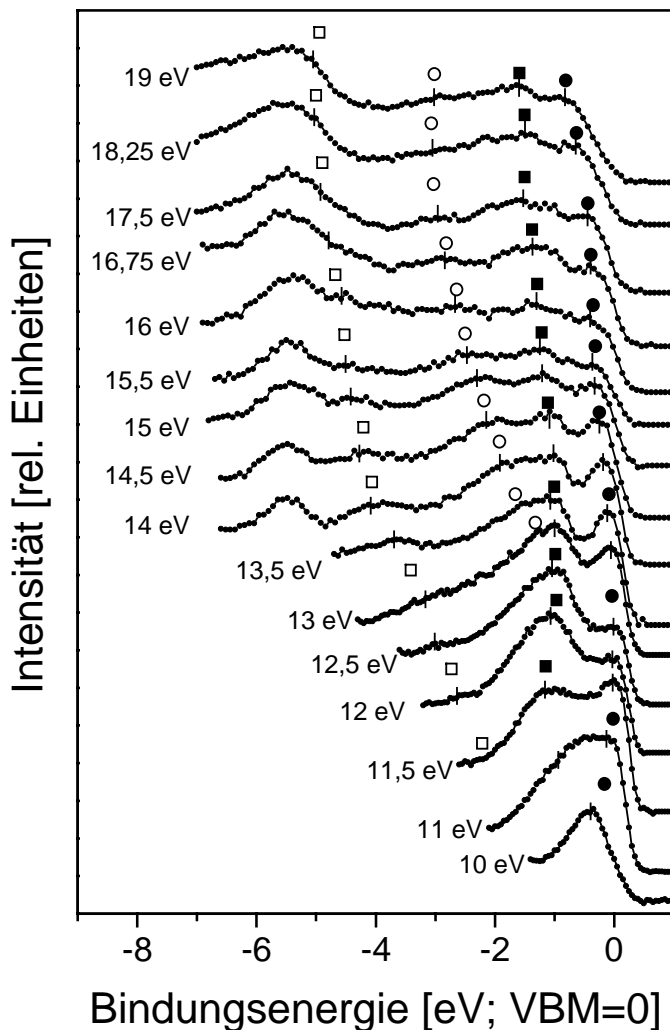


In Abbildung 5.3 sind die theoretisch berechneten Endzustände von BeTe(100) (siehe Kap. 3.2.3.2) im Vergleich zu den Endzuständen freien Elektronen dargestellt. Mit Ausnahme des Bands, das mit einem reziproken Gittervektor  $\vec{G} = (-220)$  berechnet wurde, erhält man für BeTe(100) in einem größeren Energiebereich keine zufriedenstellende Übereinstimmung der theoretisch berechneten Endzustände mit den Endzuständen der freien Elektronen. Zwar gibt es einzelne freie Elektronenparabeln, die abschnittsweise für einige  $\vec{k}$ -Wert eine brauchbare Näherung liefern, aber für eine vollständige Beschreibung der Volumenbandstruktur bei der hauptsächlich das Endzustandsband mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{G} = (200)$  („*primary cone emission*“) verwendet wird, ist die freie Elektronennäherung zu ungenau. Dies gilt auch für BeSe(100), wie sich unschwer beim Vergleich der Bandstrukturen von BeTe(100) und BeSe(100) aus Abbildung 3.10 ergibt. Die Näherung der freien Elektronenendzustände ist demnach hier kein sehr gutes Modell, um die Volumenbandstruktur von BeTe(100) bzw. BeSe(100) richtig zu beschreiben.

### 5.2.2 Volumenbandstruktur von BeTe(100)

Am Beispiel von BeTe(100) wird nun gezeigt, daß eine Auswertung der Photoemissionsdaten im Rahmen der freien Elektronennäherung zu einer Fehlinterpretation der dispersiven Strukturen führt, obwohl die experimentell ermittelte Bandstruktur mit der theoretisch berechneten Dispersionsrelation  $E(\vec{k})$  in weiten Bereichen recht gut übereinstimmt.

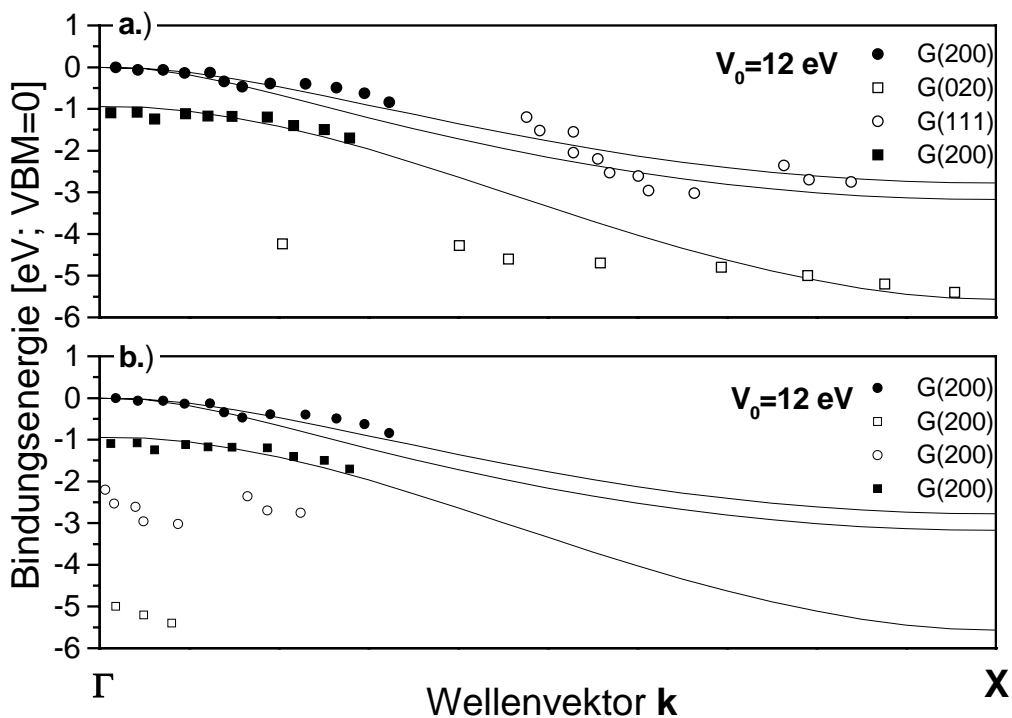
Zur Untersuchung der Bandstruktur wurden Valenzbandspektren in normaler Emission bei verschiedenen Photonenenergien (10 – 19 eV) aufgenommen (Abb. 5.4). Die Bindungsenergien sind dabei auf das Valenzbandmaximum des Volumens bezogen, welches sich aus den Messungen in normaler Emission aus derjenigen dispersiven Struktur ergibt, die die größte kinetische Energie, d.h. die kleinste Bindungsenergie, aufweist. In der Spektrenserie aus Abbildung 5.4 äußert sich dies in einem Wendepunkt der Struktur, die mit vollen Kreisen dargestellt ist und mit einer Photonenenergie von 13 eV angeregt wurde. Da die Bandstruktur von BeTe(100) im Bereich des  $\Gamma$ -Punktes sehr flach verläuft (Abb. 5.5), ist der Wendepunkt nicht sehr deutlich ausgeprägt (vergl. Abb. 3.6).



**Abbildung 5.4:** Dispersion der Valenzbandstrukturen einer BeTe(100)-Schicht bei Variation der Photonenenergie von 10 bis 19 eV. Die Symbole kennzeichnen dabei die dispergierenden Volumenzustände. Das Valenzbandmaximum befindet sich im 13 eV-Spektrum.

Neben den vier dispergierenden Strukturen, die durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet sind, ist besonders eine Struktur auffällig, die keine Dispersion mit steigender Photonenenergie zeigt. Sie liegt bei einer Bindungsenergie von -5.5 eV. Diese Struktur ist bei allen II-VI-Halbleiterkristallen zu finden und variiert in der Bindungsenergie entsprechend der Position des X-Punkts in der Bandstruktur des betrachteten Halbleiters. Daher wird dieser Zustand in der Literatur meist auf die hohe Zustandsdichte am X-Punkt zurückgeführt, wodurch nicht nur direkte Übergänge, sondern auch indirekte Übergänge aus der ganzen Brillouinzone zum Photoemissionsspektrum beitragen [155].

Für BeTe(100) und auch BeSe(100) ist dieser Zustand ebenfalls identisch mit der Lage des X-Punktes in der jeweiligen theoretischen Bandstruktur. Zudem ist der Bandverlauf im Bereich der Zonengrenze von X sehr flach, was eine sehr große Zustandsdichte zur Folge hat [155]. Dementsprechend deutet auch im Fall von BeTe(100) und BeSe(100) (siehe unten, Abb. 5.13) alles darauf hin, daß der Zustand bei -5.5 eV für BeTe(100) und -5.3 eV für BeSe(100) ebenfalls auf die hohe Zustandsdichte am X-Punkt zurückgeführt werden kann. Bei der Bestimmung der Volumenbandstruktur werden nur direkte Übergänge berücksichtigt; deshalb geht dieser Zustand sowohl bei der Auswertung mit freien Elektronenparabeln als auch bei der Auswertung mit theoretisch berechneten Endzuständen nicht in die Bandstrukturbestimmung mit ein.



**Abbildung 5.5:** Theoretisch (Linien) und experimentell (Symbole) bestimmte Bandstruktur für die  $\Gamma$ -X-Richtung der Volumenbrillouinzone. Die Rückfaltung wurde für den Fall der (a) „secondary cone emission“ und für die (b) „primary cone emission“ durchgeführt. Die Symbole entsprechen denjenigen aus Abbildung 5.3.

Für die anderen dispersiven Strukturen lassen sich mit Gleichung 3.11 die zugehörigen  $\vec{k}$ -Vektoren entlang der  $\Gamma$ -X-Richtung berechnen (Abb. 5.5). Hierbei wurde das innere Potential  $V_0$  als Fitparameter verwendet; für BeTe(100) erhält man einen Wert von 12 eV. Theore-

tisch ergibt sich für den Abstand vom unteren zum oberen Valenzband ein Mittelwert von 11.7 eV, was dem Potentialsprung entspricht, den die Elektronen erfahren, wenn sie den Kristall verlassen [88].

Die Rückfaltung in die erste Brillouinzone erfolgte für die „*primary cone emission*“ mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{G}(200)$  ( $G_{\perp} = 4\pi/a_0 = 2.24 \text{ \AA}^{-1}$ ), da dieser parallel zum Normalenvektor  $\vec{n}$  der (100)-Oberfläche ist und damit die höchste Transmissionswahrscheinlichkeit besitzt (siehe Kap. 3.2.3.2). Die Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Für die beiden Strukturen nahe der Valenzbandkante von BeTe(100) (volle Kreise, volle Quadrate) ist die Übereinstimmung mit der theoretischen Bandstruktur (durchgezogene Linie) sehr gut und variiert nur innerhalb der Fehlergrenzen ( $\pm 0.15 \text{ eV}$ ,  $\pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ). Die experimentell ermittelte Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen dem  $\Gamma_8$ - und dem  $\Gamma_7$ -Band beträgt  $1,0 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$ . Der mittels LDA errechnete Wert für die Spin-Bahn-Aufspaltung von BeTe ergibt sich zu  $0.95 \text{ eV}$  [88], was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Wert ist.

Für Wellenvektoren, die in der Mitte der Brillouinzone liegen, wird die Zuordnung der einzelnen Strukturen aufgrund der „light hole–heavy hole“-Aufspaltung des  $\Gamma_8$ -Valenzbandes etwas schwieriger. In Abbildung 5.5 äußert sich dies darin, daß die experimentellen Werte etwas mehr streuen.

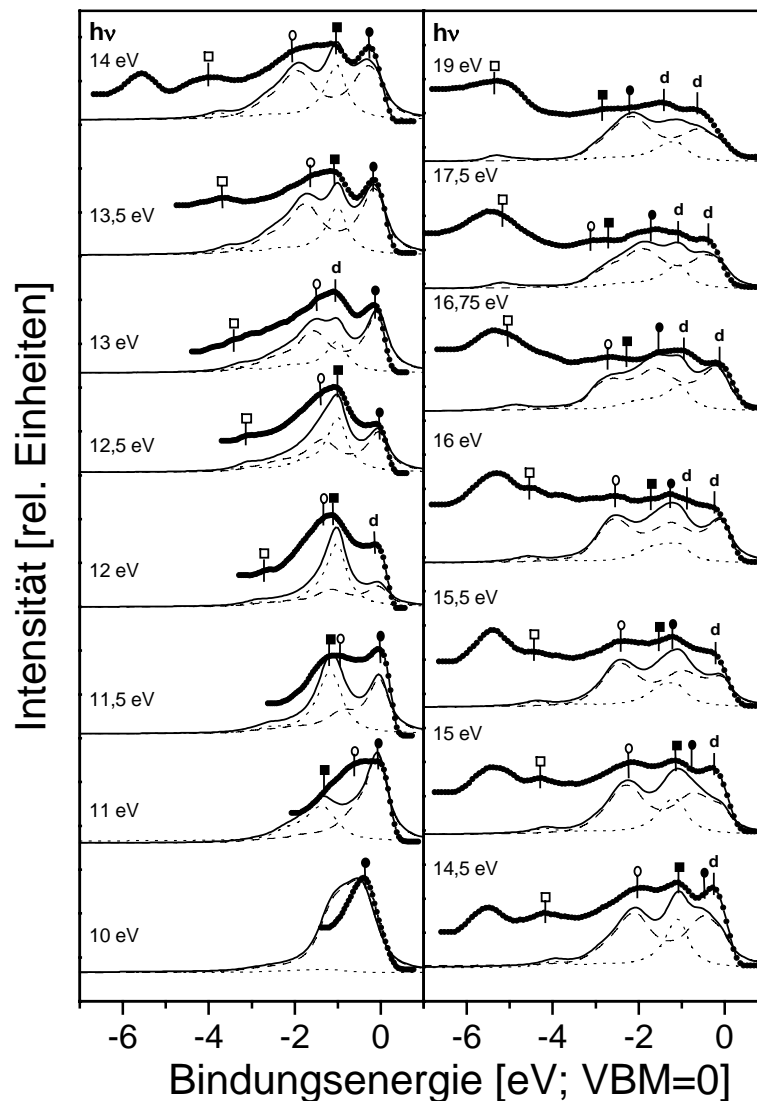
Für die Strukturen bei höheren Bindungsenergien (offene Kreise, offene Quadrate) erhält man durch die Rückfaltung mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{G} = (200)$  Bänder, die in der Bandlücke der berechneten Bandstruktur liegen, obwohl sie mit zunehmender Photonenenergie eine deutliche Dispersion aufweisen (Abb. 5.4) und dementsprechend keine Oberflächenzustände sein können (siehe Kap. 3.2.2). Bei einem derartigen Fall wird in der Literatur häufig auf die sogenannten „*secondary cone emission*“-Prozesse „zurückgegriffen“ [155], [76]. Bei diesen Prozessen wird ein Elektron, das nicht unter senkrechtem Winkel zur Oberfläche emittiert wird, mit einer Parallelkomponente eines reziproken Oberflächen- bzw. Volumengittervektors zurückgefaltet, um in normaler Emission detektiert zu werden (siehe Kap. 3.2.3.1).

In Abbildung 5.5a sind diese „*secondary cone emission*“-Prozesse anhand zweier Volumengittervektoren  $\vec{G} = (111)$  ( $G_{\parallel} = 2^{1/2} \diamond 2\pi/a_0$ ) und  $\vec{G} = (020)$  ( $G_{\parallel} = 2 \diamond 2\pi/a_0$ ) bei der Auswertung dieser Strukturen (offenen Symbolen) berücksichtigt worden, um unter Umstän-

den eine bessere Übereinstimmung mit der Theorie zu erhalten. Die theoretische Bandstruktur wird durch die Verwendung zusätzlicher „*secondary cone emission*“-Prozesse für die Strukturen, die in Abbildung 5.5 durch die offenen Kreise dargestellt sind, wesentlich besser reproduziert, als wenn man zur Rückfaltung der  $k_{\perp}$ -Werte nur den reziproken Gittervektors  $\vec{G} = (200)$  verwendet. Die Struktur, die mit offenen Quadraten gekennzeichnet ist, zeigt hingegen weder bei der Rückfaltung mit  $\vec{G} = (111)$  noch mit  $\vec{G} = (020)$  ein überzeugendes Ergebnis. Zudem sollte die Intensität der beiden „*secondary cone emission*“-Strukturen um einige Größenordnungen geringer sein als die der „*primary cone emission*“-Übergänge (siehe Kap. 3.2.3.1) [76], [59]. Dieser Sachverhalt ist weder in Abbildung 5.4 noch in so mancher Veröffentlichung klar zu erkennen [155], [156]. Die Strukturen, die mit offenen Symbolen gekennzeichnet sind, haben etwa die gleiche Intensität wie die Übergänge, die mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{G} = (200)$  zurückgefaltet wurden. Folglich scheint diese Interpretation ihrer Entstehung etwas fraglich.

### 5.2.3 Bandstrukturbestimmung von BeTe(100) mittels berechneter Endzustandsbänder

Die Vorgehensweise bei dieser Art der Bandstrukturbestimmung wurde in Kapitel 3.2.3.2 schon ausführlich erläutert. In diesem Abschnitt soll daher das Augenmerk auf die Entstehung und die Interpretation der einzelnen dispersiven Strukturen in Abbildung 5.4 gelegt werden, um sie konsistent mit den Ergebnissen der Theorie erklären zu können. Dazu haben wir die Intensität des Photostroms nach Gleichung 3.15 berechnet und direkt mit den Photoemissionsspektren verglichen (Abb. 5.6). Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, daß zum einen die in die Berechnung des Photostroms eingehenden Parameter entsprechend den experimentellen Vorgaben (Lichteinfall, Photonenenergie, Detektionsgeometrie) gewählt werden können und zum anderen, daß der unmittelbare Einfluß der physikalischen Größen (Lebensdauer, mittlere freie Weglänge, Transmissionskoeffizient) auf die „simulierten“ Photoemissionsspektren beobachtet werden kann. Durch den Vergleich der experimentellen Photoemissionsspektren mit den Rechnungen erhält man so ein detailliertes Verständnis über den Ursprung einzelner Strukturen. Für BeTe(100) ist dieser Vergleich zwischen Theorie und Experiment in Abbildung 5.6 durchgeführt.



**Abbildung 5.6:** Vergleich der experimentell bestimmten Valenzbandspektren von BeTe(100) (Datenpunkte) mit der berechneten Elektron-Loch-Anregungsrate (durchgezogene Linien). Die gestrichelte Linie beschreibt den Beitrag des oberen besetzten Bandes, wobei die Beiträge der „light und heavy hole“-Bänder zusammengefaßt wurden; die punktierte Linie repräsentiert den Beitrag des Spin-Bahn-aufgespaltenen unteren Bandes. Die Symbole kennzeichnen die Position der Peak-Maxima in den experimentellen Spektren, die in Anlehnung an die Theorie ermittelt wurden. Die mit „d“ bezeichneten Zustände werden auf die hohe Zustandsdichte am  $\Gamma$ -Punkt zurückgeführt. Der Lichteinfall betrug  $0^\circ$ .

Für die experimentelle Bestimmung der Volumenbandstruktur von BeTe(100) entlang der  $\Gamma$ -X-Richtung haben wir Photoemissionsspektren der BeTe(100)-Oberfläche unter normaler Emission für Anregungsenergien von 10 bis 19 eV aufgenommen und mit der berechneten Elektron-Loch-Anregungsrate verglichen (Abb. 5.6). Neben den schon aus Abbildung 5.4

bekanntesten Symbolen wurden hier noch zwei weitere Strukturen mit „d“ bezeichnet; auf deren Interpretation wird im Laufe dieser Ausführungen noch eingegangen.

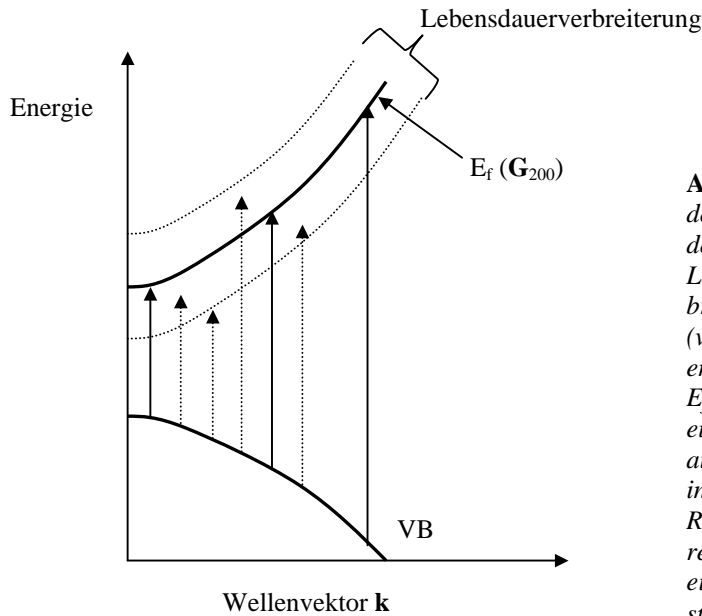
Bei einem Vergleich von Abbildung 5.4 und 5.6 stellt man fest, daß sich die Zuordnung der Maxima einzelner Zustände im Vergleich zur Auswertung mit der freien Elektronennäherung zum Teil geändert haben. Die Bestimmung der Peak-Maxima in den experimentellen Photoemissionsspektren wurde in Anlehnung an die Maxima der berechneten Photoströme durchgeführt. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde dadurch erreicht, daß man den Satz der theoretischen Parameter, sowohl innerhalb physikalisch sinnvoller Grenzen als auch im Bereich der experimentellen Vorgaben variieren konnte.

Um die dispergierenden Zustände in den berechneten Spektren herauszufiltern, wurde in einer Rechnung die Verbreiterung der Endzustände vernachlässigt (Abb. 5.9). Dadurch muß jeder direkte Übergang genau auf einem Endzustandsband liegen, d.h. die Energiedispersion  $E(\vec{k})$  der Anfangszustände folgt mit steigender Photonenenergie direkt dem Bandverlauf des Endzustandes (Abb. 5.7). Dabei wird vorausgesetzt, daß die Anfangszustände eines Bandes alle in das selbe Endzustandsband streuen. Im theoretischen Photoemissionsspektrum erhält man so alle Zustände, die eine Banddispersion aufweisen.

Berücksichtigt man bei den theoretischen Photoemissionsspektren eine Verbreiterung der Endzustände aufgrund der endlichen Lebensdauer der Elektron-Loch-Anregung, so beobachtet man zusätzliche Strukturen im Spektrum („d“), die nur geringfügig mit der Photonenenergie dispergieren (Abb. 5.6). Diese Verbreiterung der Endzustände führt dazu, daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, einen direkten Übergang zu beobachten, der nicht genau auf einem Endzustandsband liegt sondern in der Verbreiterungszone (Abb. 5.7).

Faltet man diese Übergänge mittels eines reziproken Gittervektors ( $G_{200}$ ) zurück, so liegen diese Zustände in der Bandlücke der theoretischen Bandstruktur. Um so mehr Endzustandsbänder der betrachtete Halbleiter besitzt und um so enger diese Bänder zusammenliegen, desto größer ist die gegenseitige „Überlappung“ der Verbreiterungszonen und es entsteht sozusagen ein „Kontinuum“ von möglichen Endzustandsbändern, in die ein Elektron, ohne bestimmte Auswahlkriterien erfüllen zu müssen, gestreut werden kann. Dieser Vorgang wird durch eine große Zahl von bereitgestellten Elektronenzuständen zusätzlich noch verstärkt. Je

flacher nun die Anfangszustände verlaufen, desto größer ist die Zustandsdichte und damit die Zahl der Elektronen, die in derart verbreiterte Zustände gestreut werden können.



**Abbildung 5.7:** Schematische Darstellung der Endzustandsverbreiterung aufgrund der endlichen Lebensdauer der Elektron-Loch-Anregung. Für eine Endzustandsverbreiterung von Null liegen die Übergänge (volle Pfeile) für verschiedene Photonenenergien genau auf dem Endzustandsband  $E_f$ . Hat die Verbreiterung der Endzustände einen endlichen Wert, so existieren jeweils auch Übergänge (gestrichelte Pfeile), die in der Verbreiterungszone liegen. Bei einer Rückfaltung dieser Übergänge mit dem reziproken Gittervektor  $G_{200}$  käme es so zu einer falschen Interpretation der Bandstruktur.

Für die Rechnungen, deren Ergebnisse in Abbildung 5.6 dargestellt sind, wurde um ein möglichst physikalisch sinnvolles Modell zu haben, eine Lebensdauererweiterung der Endzustände aus dem Imaginärteil einer sogenannten GW-Rechnung abgeschätzt (siehe Abb. 3.12). Bei BeTe(100) betrug die maximale Energieverbreiterung der Endzustände bei einer Photonenenergie von 19 eV 1 eV. Als Folge der Verbreiterung wird um jedes Endzustandsband aus Abbildung 5.3 ein „Schlauch“ gelegt, der sich mit zunehmender Anregungsenergie entsprechend der Funktion aus Abbildung 3.12 verbreitert. Die zahlreichen Endzustandsbänder von BeTe(100) und die relativ hohe Dichte dieser Zustände (Abb. 3.10) ermöglichen es, daß ein direkter Übergang bei einer festen Anregungsenergie nicht nur bei einem bestimmten Wellenvektor  $\vec{k}$  stattfinden kann sondern auch in anderen Bereichen der Brillouinzone. Voraussetzung dabei ist, daß eine genügend große Anzahl von besetzten Elektronenzuständen zur Verfügung steht.

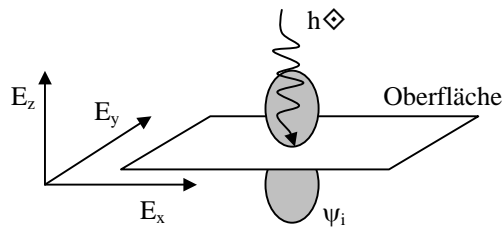
Da BeTe(100) am  $\Gamma$ -Punkt einen sehr flachen Bandverlauf besitzt (Abb. 5.5), hat es eine sehr große Zustandsdichte in diesem Bereich. Diese verursacht die „d“-Übergänge nahe der Valenzbandkante. Für diese Interpretation sprechen zusätzlich noch folgende Kriterien:



- Die Aufspaltung der Zustände hoher Zustandsdichte („d“) von 1 eV entspricht im Rahmen des Meßfehlers der von der Theorie geforderten Spin-Bahn-Aufspaltung von 0.95 eV.
- Diese Zustände verschwinden in der Rechnung, wenn man die Lebensdauererweiterung vernachlässigt (Abb. 5.9).
- Am  $\Gamma$ -Punkt verschwinden diese Zustände (Theorie: 13.5 eV-Spektrum), da sie mit den dispergierenden Strukturen zusammenfallen. Verfolgt man diese „d“-Zustände in Richtung des X-Punktes, so können sie bei einer Photonenenergie von 14.5 eV wieder aufgelöst werden.

Die Tatsache, daß diese Strukturen eine leichte Dispersion mit steigender Photonenenergie haben, läßt sich damit erklären, daß die Dispersion der Endzustandsbänder durch die Verbreiterung nicht völlig aufgehoben wird, falls sich die Verbreiterungszonen nicht zu sehr überschneiden. Bei einer nicht zu großen Anzahl von Endzuständen, die zudem nur gering verbreitert sein dürfen, bleibt also die grobe Banddispersion in einem gewissen Maße erhalten.

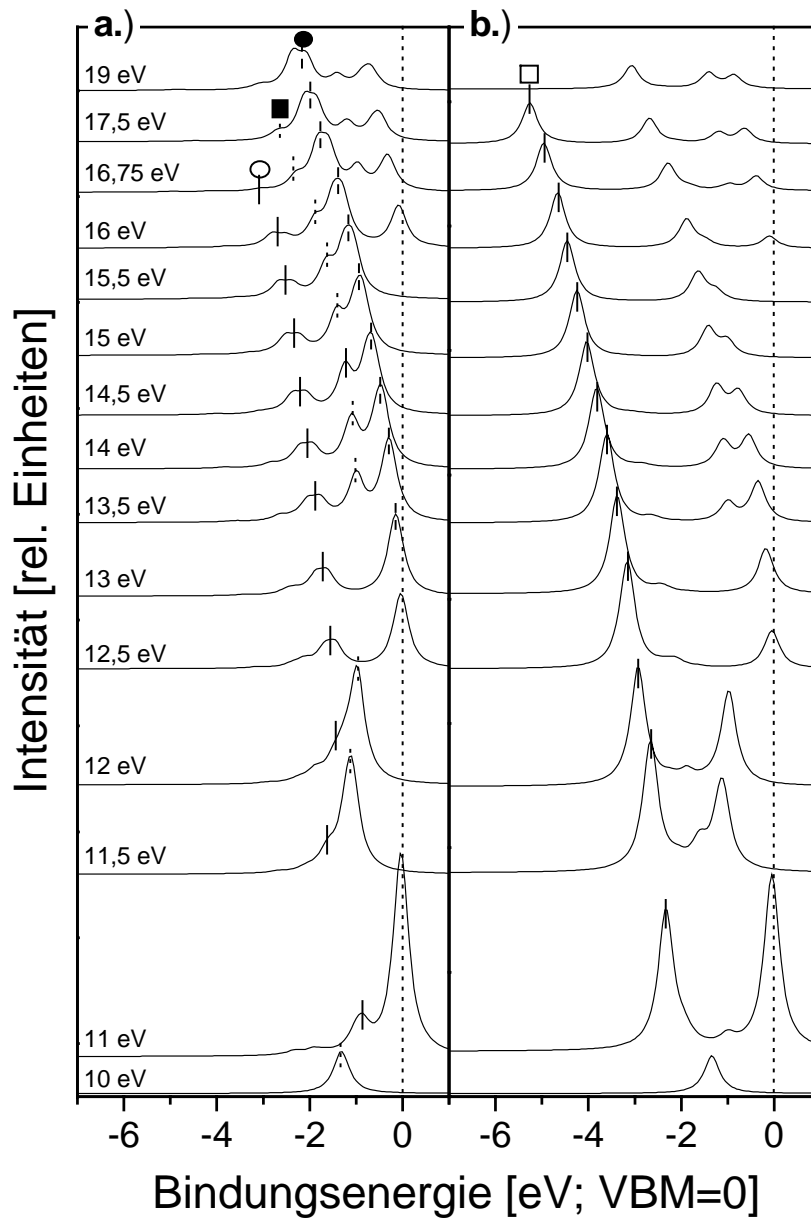
Eine weitere Struktur (offene Quadrate) bei deren Erklärung die Theorie überaus hilfreich war, zeigt in Abbildung 5.6 eine sehr ausgeprägte Dispersion mit steigender Photonenenergie, die sehr gut mit der Theorie übereinstimmt. Diese Übergänge konnten schon bei der Interpretation im Rahmen der freien Elektronennäherung nicht zufriedenstellend erklärt werden. Aus einer Analyse der Koeffizienten der Übergangsmatrix hat sich ergeben, daß diese Übergänge unter unseren experimentellen Bedingungen (senkrechter Lichteinfall) eigentlich verboten sein müßten, da der elektrische Feldvektor  $\vec{E} = (E_x \ E_y \ 0)$  des einfallenden Lichts (80 % linear polarisiert) in der Ebene der Oberfläche liegt. Das heißt, ein Anfangszustand  $\psi_i$ , dessen Knotenebene parallel zur Kristalloberfläche liegt, kann bei einem senkrechten Lichteinfall nicht angeregt und dementsprechend auch nicht im Detektor registriert werden (Abb. 5.8).



**Abbildung 5.8:** Schematische Darstellung der Symmetriewahlregeln unter einem senkrechten Lichteinfall.

In den theoretischen Photoemissionsspektren haben wir diesen Sachverhalt dadurch simuliert, daß wir das Vektorpotential  $\vec{A}$  aus Gleichung 3.15 entsprechend den Komponenten des elektrischen Feldvektors  $\vec{E} = (E_x \ E_y \ 0)$  variiert haben. In Abbildung 5.9 wurde für die Berechnung der Photoemissionsspektren nur eine x-Komponente bzw. eine z-Komponente des elektrischen Feldes verwendet, um den direkten Einfluß der Symmetriewahlregeln auf die Intensität der Spektren zu beobachten. Dabei wurde festgestellt, daß eine „Beimischung“ von 5 % an „z-Licht“ benötigt wird, um den experimentellen Messungen gerecht zu werden. Eine Erklärung dafür liefern folgende Punkte:

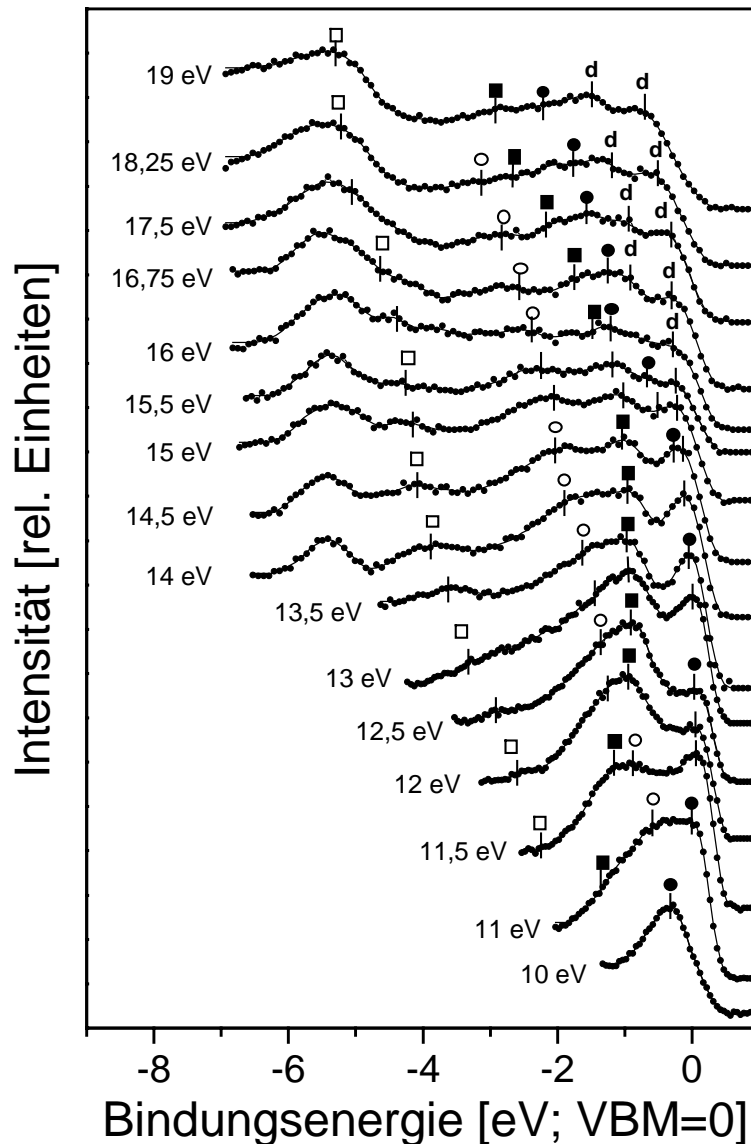
- Die Symmetriebetrachtungen bzw. die Analyse der Übergangsmatrixelemente wurde nur für den Fall ohne Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt. Bei einer Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung relaxieren die Symmetriewahlregeln, was dazu führt, daß dieser Übergang eine gewisse Wahrscheinlichkeit bekommt, erlaubt zu sein.
- Die Integration der Spektren unter normaler Emission fand in einem Winkelbereich von  $3^\circ$  statt.
- Unter Umständen war die Probenoberfläche nicht genau senkrecht zur einfallenden Strahlung orientiert. Eine Justierungenauigkeit von  $2^\circ$  liegt dabei im Bereich des Möglichen.



**Abbildung 5.9:** Berechnete Photoemissionsspektren von BeTe(100) für Photonenenergien von 10 bis 19 eV für verschiedene Komponenten des elektrischen Feldes. a.): nur  $x$ -Komponente des elektrischen Feldvektors  $\mathbf{E} = (E_x, 0, 0)$ . b.): nur  $z$ -Komponente des  $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ -Feldes.

Durch den Vergleich des Experiments mit der Theorie erhalten wir dadurch eine ganz andere Interpretation der Photoemissionsdaten als bei der Annahme der freien Elektronen-näherung. Die Zuordnung der einzelnen Strukturen ist in Abbildung 5.10 nochmals verdeutlicht.

Ohne die Theorie wäre eine genaue Analyse der Peaklagen aufgrund der vielen Zustände im Valenzbandbereich und der begrenzten Auflösung der Apparatur nur sehr schwer durchführbar gewesen. Besonders deutlich wird dies bei BeSe(100) noch zu beobachten sein (siehe unten).

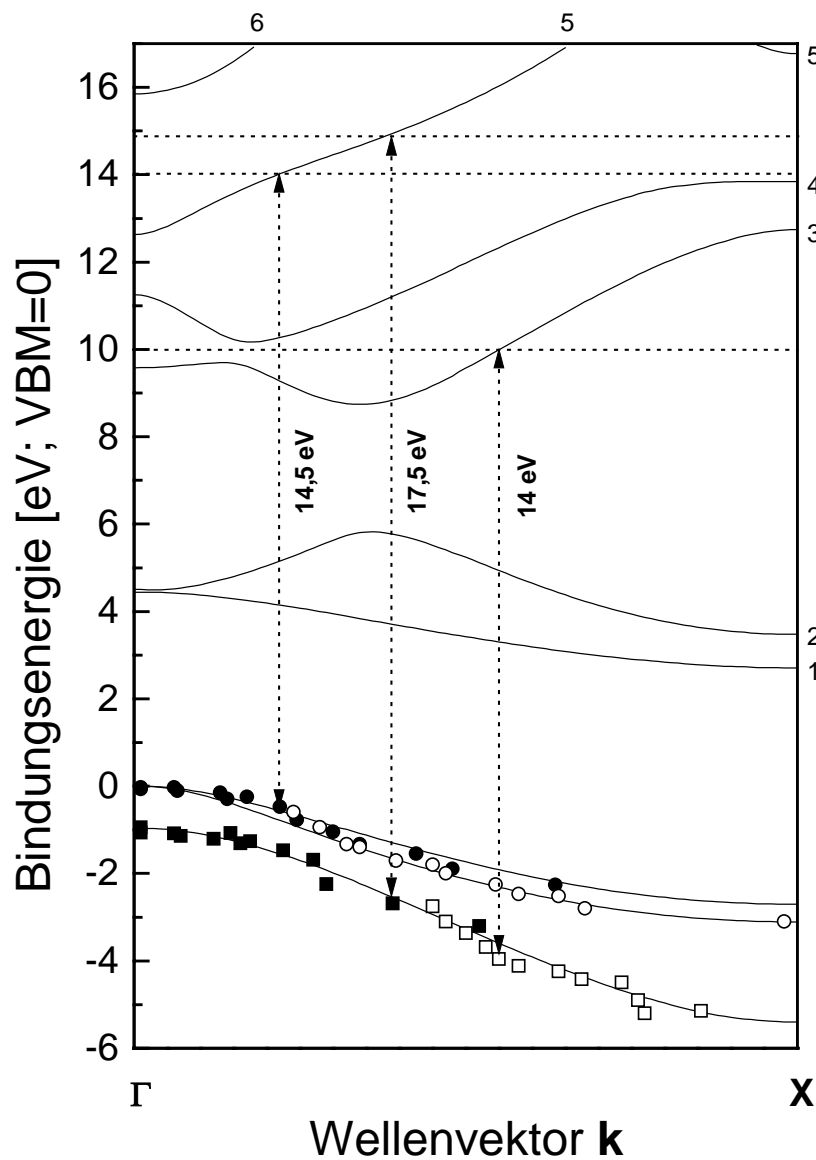


**Abbildung 5.10:** Dispersion der Valenzbandstrukturen einer BeTe(100)-Oberfläche bei Variation der Photonenenergie von 10 bis 19 eV. Die Symbole sind aus Abbildung 5.6 entnommen.

Nachdem die einzelnen Strukturen zugeordnet wurden, kann im nächsten Schritt die Bandstruktur der besetzten Zustände bestimmt werden (Abb. 5.11). Dazu wurde die

Bindungsenergie der entsprechenden Maxima einer dispergierenden Struktur ermittelt und der zugehörige  $\vec{k}$ -Vektor bestimmt.

In Abbildung 5.11 ist dies am Beispiel dreier Punkte explizit eingezeichnet worden. Anhand der Bindungsenergie wurde die kinetische Energie errechnet und als horizontale Linie in Abbildung 5.11 eingetragen (punktirierte Linie).



**Abbildung 5.11:** Vergleich der experimentell ermittelten Bandstruktur von BeTe(100) und einer LDA-Rechnung entlang der  $\Gamma$ -X-Richtung. Die Symbole entsprechen denjenigen aus Abb. 5.6. Neben den drei Übergängen für verschiedene Photonenenergien (14 eV, 14,5 eV, 17,5 eV) sind zudem die symmetrischen Endzustände eingezeichnet.

Der Schnittpunkt einer solchen Linie mit einem symmetrischen Endzustandsband (siehe Kap. 3.2.3.2) ergibt beim Zurückfallen mit der entsprechenden Anregungsenergie (punktierter Pfeil) den zugehörigen  $\vec{k}$ -Wert.

Unter Umständen ergeben sich dabei mehrere Schnittpunkte mit den Endzustandsbändern, die aber auf einen Schnittpunkt reduziert werden können, da aus den theoretischen Spektren (punktierte bzw. gestrichelte Linie in Abb. 5.6) die "Entstehung" der Übergänge bekannt ist, d.h. ob sie aus dem oberen Spin-Bahn-aufgespaltenen oder unteren Band stammen. Führt man diese Prozedur für alle Datenpunkte (Symbole) aus Abbildung 5.6 durch, so erhält man eine exzellente Übereinstimmung mit der theoretischen Bandstruktur der besetzten und unbesetzten Zustände (durchgezogene Linie). Das Experiment bestätigt also die Rechnung. BeTe(100) ist demnach ein indirekter Halbleiter mit einer indirekten bzw. direkten Bandlücke von 2.71 eV bzw. 4.45 eV (theoretische Werte). Die effektiven Massen am  $\Gamma$ -Punkt ergeben sich aus den Rechnungen zu 0.28, 0.39 und 0.35 ( $m_x/m_0$ ) für light-hole, heavy hole und Spin-Bahn-aufgespaltenem unterem Band.

Das Fazit dieser ausführlichen Diskussion über die Bandstruktur von BeTe(100) ist folgendes:

*Mit Hilfe der freien Elektronennäherung konnte zwar ein großer Bereich der theoretischen Bandstruktur aufgrund des flachen Bandverlaufs am  $\Gamma$ -Punkt von BeTe(100) reproduziert werden; allerdings ergab eine genaue Analyse mittels berechneter Photoemissionsspektren, daß die Interpretation der einzelnen Zustände fehlerhaft und nicht konsistent war. Nur durch den Vergleich der theoretischen Spektren mit den experimentellen Daten ist es gelungen, die theoretische Bandstruktur sehr genau zu beschreiben und die Entstehung der einzelnen Übergänge in den experimentellen Spektren zu erklären.*

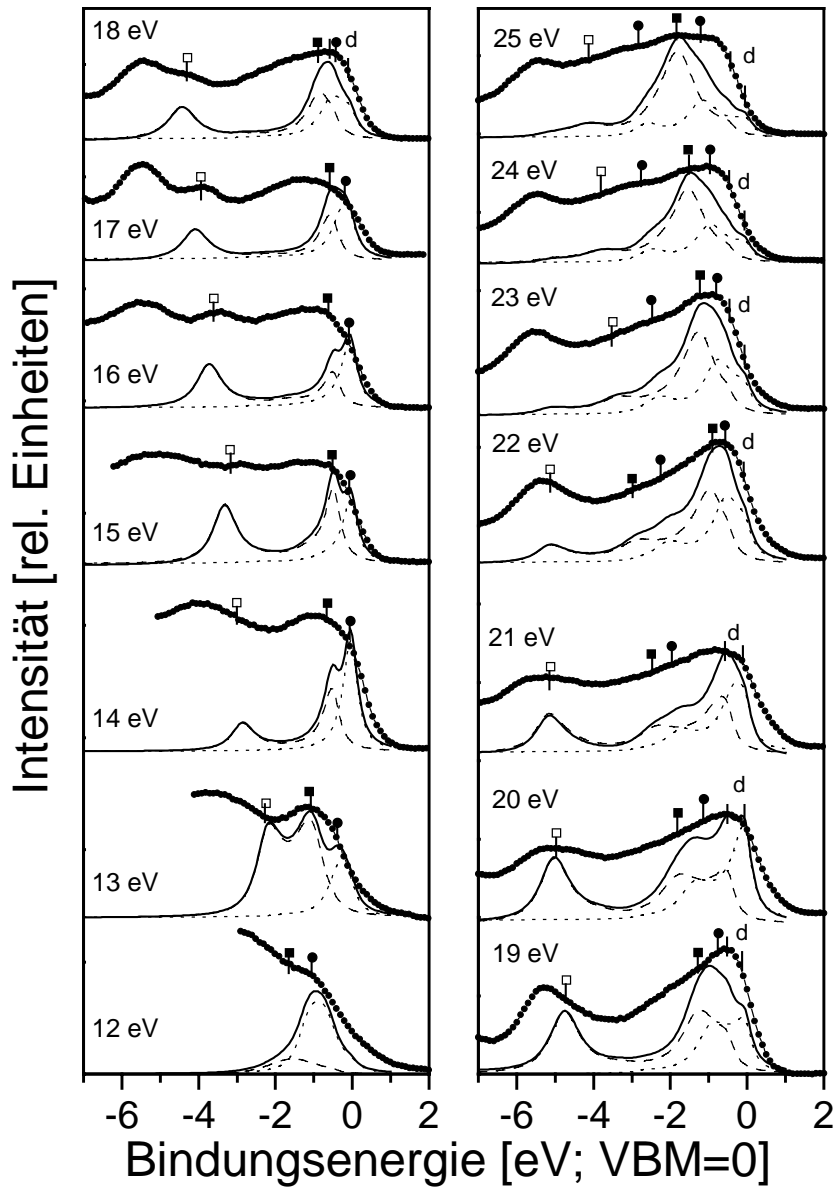
### 5.2.4 Volumenbandstruktur von BeSe(100)

Wie hilfreich diese Methode der Bandstrukturbestimmung sein kann, wenn die Auflösung des Spektrometers an seine „Grenzen gelangt“, wird am Beispiel der Bandstruktur von BeSe(100) besonders deutlich. Für diesen Kristall wurden Photoemissionsspektren bei einer

Photonenenergie von 12 bis 25 eV aufgenommen und völlig analog zu BeTe(100) mit theoretischen Spektren verglichen. Die dafür notwendige Volumenbandstruktur von BeSe(100) wurde ebenfalls mittels einer LDA-Rechnung bestimmt. Unter Verwendung von Gleichung 3.15 wurde daraus die Intensität des Photostroms berechnet. Der Betrag des reziproken Gittervektors  $G = 2\pi/a_0$  ist aufgrund der kleineren Gitterkonstante  $a_0 = 5.1390 \text{ \AA}$  etwas größer als für BeTe(100) und beträgt  $1.22 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Struktur der unbesetzten Bänder von BeSe(100) ist nahezu identisch mit derjenigen von BeTe(100) (Abb. 3.10), da sich die in der Rechnung verwendeten Pseudopotentiale von Selen und Tellur ebenfalls nur gering voneinander unterscheiden [88].

Ein merklicher Unterschied ist nur in der Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenzbänder zwischen BeSe(100) und BeTe(100) zu erkennen. Die Selenide zeigen aufgrund der geringeren Abschirmung der Selen-Atome eine etwas geringere LS-Kopplung als die Telluride [88]. Die Spin-Bahn-Aufspaltung bei BeSe beträgt 0.46 eV im Vergleich zu 0.95 eV für BeTe.

Der Bandverlauf von BeSe(100) am  $\Gamma$ -Punkt verhält sich analog zu BeTe(100) (siehe Abb. 3.10), was ebenfalls auf eine hohe Zustandsdichte schließen läßt. Berücksichtigt man die endliche Lebensdauererweiterung der Endzustände (GW-Rechnung), so werden sich auch hier vermutlich die Zustände hoher Zustandsdichte im Photoemissionsspektrum bemerkbar machen, wenn man sich vom Zentrum der Brillouinzone weg in Richtung X-Punkt „bewegt“. Mit dem Unterschied, daß sich diese Zustände, die dispergierenden Spin-Bahn-aufgespaltenen Beiträge und die jeweils dazugehörigen Zustände hoher Zustandsdichte, auf einem sehr engen Bindungsenergiebereich überschneiden (Abb. 5.12). Eine experimentelle Auflösung der einzelnen Beiträge erscheint daher von vornherein schwierig. So gelang es auch nur in Anlehnung an die Theorie, in den experimentellen Daten Indizien zu finden, die den vorhergesagten Verlauf der theoretischen Bandstruktur unterstützen.



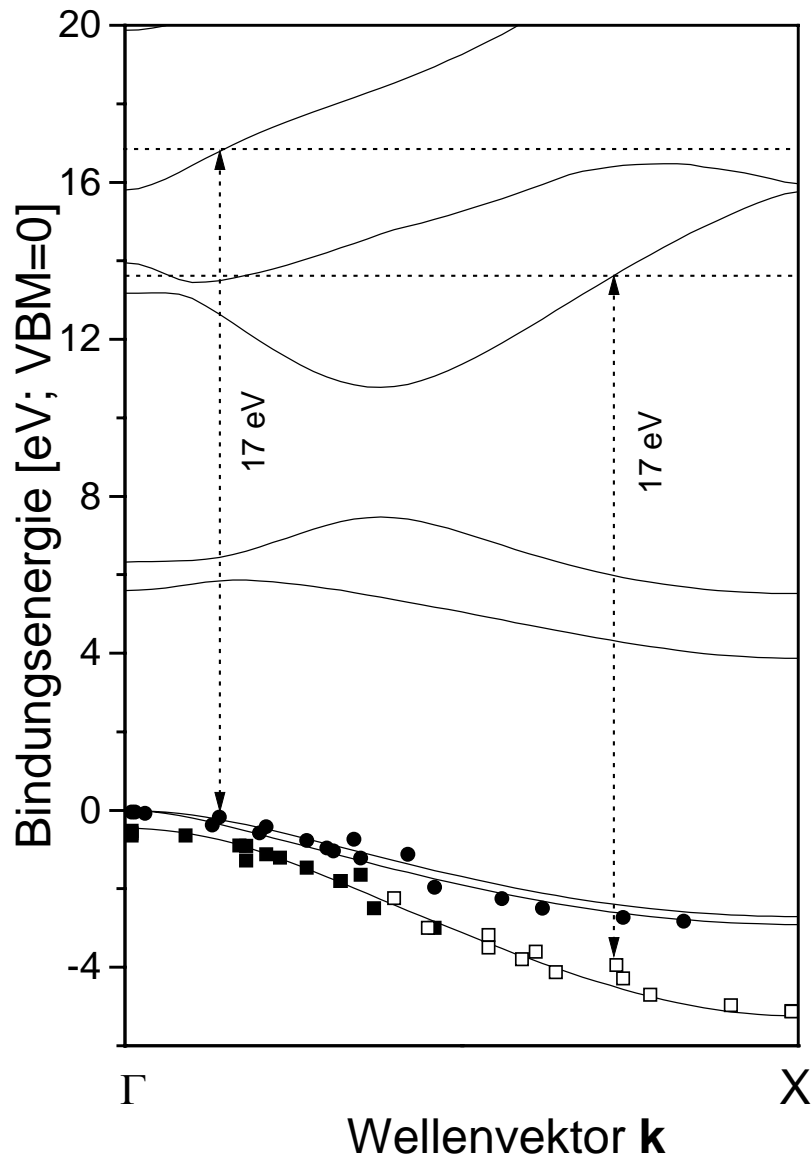
**Abbildung 5.12:** Vergleich der experimentell bestimmten Valenzbandspektren von BeSe(100) (Datenpunkte) mit der berechneten Elektron-Loch-Anregungsrate (durchgezogene Linien). Die gestrichelte Linie beschreibt den Beitrag des oberen besetzten Bandes, wobei die Beiträge von „light und heavy hole“ zusammengefaßt wurden; die punktierte Linie repräsentiert den Beitrag des Spin-Bahn-aufgespaltenen unteren Bandes. Die Symbole kennzeichnen die Position der Peak-Maxima in den experimentellen Spektren, die in Anlehnung an die Theorie ermittelt wurden. Der mit „d“ bezeichnete Zustand wird auf die hohe Zustandsdichte am  $\Gamma$ -Punkt zurückgeführt. Der Lichteinfall betrug  $45^\circ$ .



Die Photoemissionsmessungen von BeSe(100) wurden im Gegensatz zu denen von BeTe(100) unter einem Lichteinfall von  $45^\circ$  vorgenommen. Diese experimentelle Vorgabe wurde bei der Rechnung entsprechend berücksichtigt und führte dementsprechend sowohl bei den berechneten Photoemissionsspektren als auch bei den experimentellen Daten in Abbildung 5.12 zu einer höheren Intensität des Zustands, der mit offenen Quadraten gekennzeichnet ist als vergleichsweise bei BeTe(100). Bei BeTe wurde dieser Zustand nur durch die „Aufweichung“ der Symmetrieauswahlregeln bzw. durch eine etwas ungenaue Justage des Kristalls verursacht. Der Zustand (offene Quadrate) zeigt bei BeSe(100) eine deutliche Dispersion hin zu einer Struktur, die keine Veränderung der energetischen Lage ( $E_B = -5.40 \text{ eV} \pm 0.15 \text{ eV}$ ) mit steigender Photonenenergie zeigt. Beide Strukturen stimmen in ihrer energetischen Lage sehr gut mit denen aus der Rechnung überein. Bei BeSe(100) beträgt die Bindungsenergie am X-Punkt  $E_B = -5.31 \text{ eV}$ . Der flache Bandverlauf im Bereich dieses Punktes verursacht eine hohe Zustandsdichte, die auch im Falle von BeSe(100) die Interpretation eines Zustands hoher Zustandsdichte nahe legt.

Bei der Bestimmung der Peak-Maxima der anderen Zustände in Abbildung 5.12 (Quadrate, Kreise) haben wir uns sehr stark an den Vorgaben der theoretischen Photoemissionsspektren orientiert. Die Übereinstimmung mit der theoretischen Bandstruktur in Abbildung 5.13 ist daher nicht allzu überraschend. Allerdings gibt es mehrere Punkte, die diese Zuordnung rechtfertigen: Wenn man die Entwicklung der Valenzbandspektren im Bereich der Photonenenergie von 14 eV betrachtet, so ergibt sich bis einschließlich des 17 eV-Spektrums der flache Bandverlauf von BeSe(100) in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes (14 eV-Spektrum) recht gut wider ( $E_B = 0$ ). Ab einer Anregungsenergie von 18 eV spalten die Spin-Bahn-aufgespaltenen Zustände an der Valenzbandkante etwas auf, was deutlich in den Schultern der gestrichelten und punktierten Linie zu erkennen ist. Diese Aufspaltung wird durch die endliche Lebensdauer bzw. durch die Verbreiterung der Endzustände verursacht. Erhöht man die Anregungsenergie noch weiter, so nimmt die Aufspaltung zu, da die dispergierenden Zustände weitgehend dem Bandverlauf der theoretischen Bandstruktur folgen. Die Zustände, die im 20 eV-Spektrum mit „d“ gekennzeichnet sind, bleiben hingegen in ihrer energetischen Lage unverändert. Die Aufspaltung der „d“-Zustände beträgt die von der Theorie geforderte Spin-Bahn-Aufspaltung von etwa 0.5 eV. Im 21 eV-Spektrum verbreitern diese Zustände schon ein wenig, was darauf hin deutet, daß die Übergänge aus der nächsten Brillouinzone langsam wieder an Intensität gewinnen.

Im 23 eV-Spektrum hat man für den Zustand bei einer Bindungsenergie von -5.40 eV den X-Punkt erreicht. Hier fällt der dispergierende Zustand (offene Quadrate) mit dem Zustand hoher Zustandsdichte zusammen.



**Abbildung 5.13:** Vergleich der experimentell ermittelten Bandstruktur von BeSe(100) und einer LDA-Rechnung entlang der  $\Gamma$ -X-Richtung. Die Symbole entsprechen denjenigen aus Abb. 5.12. Neben den Übergängen für zwei gleiche Photonenenergien (17 eV) sind zusätzlich die symmetrischen Endzustände eingezeichnet. In der Rechnung wurde der „LDA“-Fehler berücksichtigt.

Bei einer weiteren Erhöhung der Photonenenergie trennen sich die dispergierenden Zustände von den „d“-Übergängen analog zum 19 V-Spektrum und der Bandverlauf beginnt in der nächsten Brillouinzone von neuem.

Die Auswertung der Peak-Maxima und die Bestimmung der experimentellen Bandstruktur wurde völlig analog zu BeTe(100) durchgeführt. In Abbildung 5.13 sind zur Veranschaulichung für die gleiche Photonenenergie zwei Übergänge und die Schnittpunkte mit den symmetrischen Endzustandsbändern von BeSe(100) punktiert eingezeichnet.

Anhand dieser beiden Beispiele hat man gesehen, daß ein Vergleich der berechneten Spektren mit den experimentellen Daten nicht nur zur eindeutigen Bestimmung der elektronischen Bandstruktur verwendet werden kann, sondern auch den Ursprung bzw. die Entstehung einzelner Zustände sehr gut erklärt. Was in den bisherigen Diskussionen über die Volumibandstruktur von BeTe(100) bzw. BeSe(100) allerdings nicht berücksichtigt wurde, sind Oberflächenzustände (siehe Kap. 3.2.2). In die theoretischen Photoemissionsspektren gingen ausschließlich Volumeneigenschaften der betreffenden Halbleiterkristalle ein und dennoch konnten alle Zustände in den „normal emission“-Spektren (siehe Abb. 5.6 / 5.12) zugeordnet und interpretiert werden, ohne die Oberfläche explizit zu berücksichtigen.

Da man aber die Effekte der Oberfläche im Experiment im Gegensatz zur Theorie nicht „ausschalten“ kann, müssen sie dementsprechend vorhanden sein. Warum deren Auswirkung auf die experimentellen Spektren nicht unmittelbar beobachtet werden konnte, hat möglicherweise folgende Ursachen:

- Die gewählte Photonenenergien lagen in beiden Fällen in einem Bereich, in dem die emittierten Photoelektronen vorwiegend von Volumeneigenschaften geprägt waren ( $\lambda \approx 25 \text{ \AA}$ ).
- Oftmals sind die Zustände derart verbreitert, daß ein Beitrag eines Oberflächenzustands nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

## 6. Zusammenfassung:

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die neue Materialklasse der Beryllium-Chalkogenide mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Proben wurden in der zentralen MBE-Anlage der Universität Würzburg hergestellt und über ein neu entwickeltes Vakuumtransfersystem zu den jeweiligen Meßapparaturen (Labor der Experimentellen Physik II, Universität Würzburg und Berliner Elektronenspeicherring BESSY) transportiert.

Das Ziel dieser Arbeit bestand zum einen darin, verschiedene Heterostrukturen (BeTe/ZnSe(100), BeTe/GaAs(100), BeSe/BeTe(100)) eines II-VI-Halbleiterbauelements durch eine gezielte Grenzflächenpräparation zu optimieren und zum anderen die elektronische Bandstruktur von BeTe(100) und BeSe(100) zu bestimmen.

Die Untersuchungen an den verschiedenen Grenzflächen liefern folgende Ergebnisse:

- Der Valenzbandoffset der As-terminierten **BeTe/GaAs(100)** Grenzfläche beträgt **-0.25 eV**. Unter Berücksichtigung der Bandlücke der beteiligten Materialien ergibt sich damit ein Bandverlauf vom Typ: „straddling lineup“. Die Linienformanalyse der XPS-Spektren der an der Grenzflächenbildung beteiligten Atome ergibt, daß trotz der As-Terminierung der Grenzfläche eine chemische Reaktion zwischen Gallium und Tellur stattfindet, bei der sich mit großer Wahrscheinlichkeit  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  bildet.
- Bei dem isovalenten System **BeTe/ZnSe(100)** wurde der Valenzbandoffset in Abhängigkeit von der Grenzflächenterminierung bestimmt, die durch geeignete Steuerung des Wachstumsprozesses eingestellt werden konnte. Für die Zn-terminierte Grenzfläche erhält man einen Valenzbandoffset von **1.26 eV**; für die Se-reiche Grenzfläche dagegen wurde ein Wert von **0.46 eV** ermittelt. In beiden Fällen ergibt sich ein „staggered lineup“ der Bänder. XPS-Messungen und ergänzende TEM-Untersuchungen zeigen, daß im Fall der Zn-terminierten Grenzfläche ein abruptes Interface vorliegt. Für das Se-terminierte Substrat findet hingegen eine Diffusion von Se in die darüberliegende BeTe-Schicht statt, was zu einer „verwaschenen“ Grenzfläche führt. Dieser strukturelle Unterschied wird als Hauptursache für die un-

terschiedlichen Valenzbandoffsets für die beiden Terminierungen angesehen.

- Der Valenzbandoffset für die Te-terminierte **ZnSe/BeTe(100)** Grenzfläche wurde zu **-0.79 eV** bestimmt, was wiederum einen „staggered lineup“ ergibt. Für dieses System wurde eine Austauschreaktion zwischen Se und Te festgestellt, die ebenfalls zu einer „verwaschenen“ Grenzfläche führt. Diese Austauschreaktion, die sich über mehrere Monolagen erstreckt, beobachtet man nur beim Abscheiden von Selen auf der Te-terminierten Oberfläche. Im umgekehrten Fall machte sich diese Grenzflächenreaktion nicht bemerkbar.
- Bei der Te-terminierten **BeSe/BeTe(100)** Heterostruktur wurde der Valenzbandoffset zu **0.50 eV** bestimmt. Der Bandverlauf an der Grenzfläche ergibt sich unter Berücksichtigung der Bandlücken der beteiligten Halbleiter zu einem „straddling lineup“. Auch für dieses System wurde eine Se-Te-Austauschreaktion festgestellt.

Der Vergleich der verschiedenen Grenzflächenterminierungen zwischen BeTe und ZnSe zeigt, daß nur für die **Zn-terminierte BeTe/ZnSe(100)** Heterostruktur eine abrupte Grenzfläche hergestellt werden kann. Der Valenzbandoffset an den verschiedenen Grenzflächen wird durch die Details der Grenzflächenzusammensetzung bzw. Diffusionsprozesse bestimmt. Die Untersuchungen zeigen, daß der Offset durch eine geeignete Präparation definiert eingestellt werden kann. Insbesondere kann die Valenzbanddiskontinuität der **BeTe/ZnSe(100)** Kontaktstruktur um **0.80 eV** reduziert werden, was sich positiv auf die Langzeitstabilität der ZnCdSe/BeMgZnSe-Laserstrukturen auswirkt.

Die Untersuchungen der elektronischen Bandstruktur wurden an 100 nm dicken **BeTe(100)** und **BeSe(100)** Schichten durchgeführt und durch Modellrechnungen unterstützt. Im Rahmen dieser Rechnungen wurden sowohl die Bandstrukturen als auch die Photoemissionsspektren berechnet.

- Für **BeTe(100)** wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Photoemissionsspektren und den berechneten Photoströmen festgestellt. Auf deren Basis konnten die einzelnen Zustände in den Spektren spezifischen Übergängen zugeordnet werden. Die aus den experimentellen Spektren unter Verwendung der berechneten

unbesetzten Endzustände bestimmten Bandstrukturen geben die theoretische Bandstruktur der besetzten Zustände sehr gut wieder. Eine wichtige Erkenntnis in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, daß die in der Literatur oft verwendete Annahme freier-Elektronenparabeln zu falschen Ergebnissen führt. Die detaillierte Analyse der experimentellen und theoretischen Spektren zeigt, daß **BeTe(100)** ein indirekter Halbleiter ist mit einer direkten Bandlücke von **4.45 eV** und einer indirekten Bandlücke von **2.71 eV**.

- Für **BeSe(100)** wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Photoemissionsspektren festgestellt. Aufgrund der kleineren Spin-Bahn-Aufspaltung und der vermutlich etwas schlechteren kristallinen Qualität ist man bei der Auswertung der experimentellen Daten stärker auf die Unterstützung durch die Modellrechnungen angewiesen als bei **BeTe(100)**. Die indirekte bzw. direkte Bandlücke des indirekten Halbleiters **BeSe(100)** ergibt sich zu **3.63 eV** bzw. **5.47 eV**.

Der hier vorgestellte Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Photoemissionsspektren zur Bestimmung der Volumenbandstruktur soll unter anderem als Anregung verstanden werden, genau zu prüfen, ob die in der Literatur oft verwendete freie Elektronennäherung im jeweiligen Fall für eine eindeutige Beschreibung der Bandstruktur überhaupt geeignet ist.

## Literaturverzeichnis

- [1] C.T. Troy; *Photonics Spectra*, **1** (1997) 54
- [2] H. Luo und J.K. Furdyna; *Semicond. Sci. Technol.*, **10** (1995) 1041
- [3] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi und M. Ikeda; *Elec. Lett.*, **32** (1996) 553
- [4] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, H. Kiyoku; *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 1477
- [5] G. Fasol; *Phys. Bl.*, **53** (2) (1997) 109
- [6] G. Fasol; *Phys. Bl.*, **54** (1) (1998) 19
- [7] M.A. Haase, J. Qiu, J.M. dePuydt und H. Cheng; *App. Phys. Lett.*, **59** (1991) 1272
- [8] A.V. Nurmikko, R.L. Gunshor, ed.: G. Chris, Van de Walle; Elsevier Verlag Amsterdam (1993)
- [9] G. Mandel; *Phys. Rev.*, A **134** (1964) 1073
- [10] T. Yao, Y. Makita, S. Maekawa; *Appl. Phys. Lett.*, **35** (1979) 97
- [11] S. Guha, J. Petrzello; in *Semiconductors and Semimetals*, **44**, ed.: R.L. Gunshor, A.V. Nurmikko; Academic Press, San Diego (1997) 229
- [12] C. Maierhofer; Dissertation, Technische Universität Berlin (1992)
- [13] M. Nagelstraßer, H. Dröge, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr und H.-P. Steinrück; *Appl. Phys.*, **83** (1998) 4253
- [14] R. Nicolini, L. Vanzetti, G. Mula, G. Bratina, L. Sorba und A. Franciosi; *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 294
- [15] A. Waag; Habilitationsschrift, Experimentelle Physik, Universität Würzburg (1996)
- [16] E.T. Yu, J.O. McCaldin, T.C. McGill, *Band Offsets in Semiconductor Heterojunctions*, Vol 46; Academic Press, London (1985)
- [17] F. Capasso und Margaritondo, *Heterojunction and Band Discontinuities*, North-Holland, Amsterdam (1987)
- [18] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*; Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [19] M.S. Hybertsen und S.G. Louie; *Phys. Rev., Lett.* **55** (1985) 1418

- [20] R.C.G. Leckey und J.D. Riley, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*; CRC Press, Inc., **17** (1992) 307
- [21] K. Horn; *Surf. Sci.*, **269/270** (1992) 938
- [22] J. Olde, G. Mante, H.-P. Barnscheidt, L. Kipp, J.-C. Kuhr, R. Manzke und M. Skibowski, *Phys. Rev.*, B **41** (1990) 9958
- [23] H. Luo und J.K. Furdyna; *Semicond. Sci. Technol.*, **10** (1995) 1041
- [24] P. Link, G. Grobbel, M. Wörz, S. Bauer, H. Berger, W. Gebhardt, J.J. Paggel, K. Horn; *J. Vac. Sci. Technol.*, A **13** (1995) 11
- [25] K. Horn; *Appl. Phys.*, A **51** (1990) 289
- [26] H. Dröge; Dissertation, Universität Würzburg (1999)
- [27] D. Eich; Diplomarbeit, Universität Würzburg (1996)
- [28] G. Michalk; Dissertation, Technische Universität München (1987)
- [29] D. Mehl, Dissertation, Technische Universität München (1994]
- [30] M. Henzler, W. Göpel; *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner, Stuttgart (1994) 42
- [31] H.A. Engelhardt, A. Zartner und D. Menzel; *Rev. Sci. Instrum.*, **52** (1981) 1161
- [32] H.A. Engelhardt, W. Bäck, D. Menzel und H. Liebl; *Rev. Sci. Instrum.*, **52** (1981) 835
- [33] H. Winick; *Applications of Synchrotron Radiation*, CCAST Workshop Proceedings, Vol. **4** (1988)
- [34] DPG-Schule für Physik: *Synchrotronstrahlung und ihre Anwendung* (1996)
- [35] K.v. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper; *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 494
- [36] J.P. Faurie, A. Million; *J. Cryst. Growth*, **54** (1981) 577
- [37] F. Fischer; Dissertation, Physikalisches Institut, Universität Würzburg (1998)
- [38] M. Keller; Diplomarbeit, Physikalisches Institut, Universität Würzburg (1997)
- [39] H. Lüth; *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [40] M. Vos, G.S. Anderson und J.H. Weaver, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 3274
- [41] Leybold-Heraeus GmbH; *Grundlagen der Vakuumtechnik, Berechnungen und Tabellen*
- [42] H. Hertz; *Wied. Ann.*, **31** (1887) 983
- [43] A. Einstein; *Ann. Phys. Lpz.*, **17** (1905) 132
- [44] E.W. Plummer, W. Eberhardt; *Adv. Chem. Phys.*, **49** (1982) 533
- [45] A. Zangwill; *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1988)



- [46] M.P. Seah, W.A. Dench; *Surface Interface Anal.*, **1** (1979) 2
- [47] C.N. Berglund, W.E. Spicer; *Phys. Rev.*, A **136** (1964) 1030
- [48] T. Miller, A.P. Shapiro und T.-C. Chiang; *Phys. Rev.*, B **31** (1985) 7915
- [49] W. Chen, A. Kahn, P. Soukiassian, P.S. Mangat, J. Gaines, C. Ponzoni, D. Olego, *Phys. Rev.*, B **49** (1994) 10790
- [50] H.H. Farrell, M.C. Tamargo und S.M. Shibli; *J. Vac. Sci. Technol.*, B **8** (1990) 884
- [51] C. Heske, U. Winkler, G. Held, R. Fink, E. Umbach, Ch. Jung, P.R. Bressler, Ch. Hellwig; *Phys. Rev.*, B **56** (1997) 2070
- [52] F. Fischer; private Mitteilung, Physikalisches Institut, Universität Würzburg (1997)
- [53] J. Bardeen; *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1947) 717
- [54] A.D. Katnani; heterojunction band discontinuities physics and device applications, ed.: F. Capasso, G. Margaritondo; North-Holland, Amsterdam (1987) 131
- [55] E.A. Kraut, R.W. Grant, J.R. Waldrop und S.P. Kowalczyk; *Phys. Rev.*, B **28** (1984) 1965
- [56] S.A. Ding, S.R. Barman, K. Horn, H. Yang, O. Brandt und K. Ploog; *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 2407
- [57] J.-P. Faurie, C. Hsu und T.M. Duc; *J. Vac. Sci. Technol.*, A **5** (1987) 3074
- [58] W.G. Wilke; Dissertation, Technische Universität Berlin (1989)
- [59] D.W. Niles und H. Höchst; *Phys. Rev.*, B **43** (1991) 1492
- [60] M. Nagelstrasser, H. Dröge, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr, A. Fleszar, W. Hanke, H.-P. Steinrück; *Phys. Rev.*, **B** (1998) in press
- [61] G. Ertl und J. Küppers; *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Weinheim (1985)
- [62] D.A. Shirley; *Chem. Phys. Lett.*, **16** (1972) 220
- [63] A.S. Dawydow; *Quantenmechanik*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin (1972)
- [64] C.R. Brundle und A.D. Baker; *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Vol. **1-5**, Academic Press, London (1977-1984)
- [65] I.E. Tamm; *Z. Phys.*, **76** (1932) 849
- [66] P. Hohenberg, W. Kohn; *Phys. Rev.*, B **136** (1964) 864
- [67] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, A **140** (1965) 1133

- [68] W.A. Harrison; *Electronic Structures and th. Properties of Solids*, Freeman & Co, San Fransisco (1980)
- [69] T. Strasser, F. Starrost, C. Solterbeck und W. Schattke; *Phys. Rev., B* **56** (1997) 13326
- [70] G. Borstel; *Appl. Phys., A* **38** (1985) 193
- [71] P.J. Feibelman und D.E. Eastman; *Phys. Rev., B* **10** (1974) 4932
- [72] C.O. Almbadh; *Phys. Scr.*, **32** (1985) 341
- [73] J.B. Pendry; *Surf. Sci.*, **57** (1976) 679
- [74] C.M. Stampfl; Ph.D. thesis, La Trobe University, Bundoora, Australia (1991)
- [75] S.A. Ding, G. Neuhold, J.H. Weaver, P. Häberle, K. Horn, O. Brandt, H. Yang, K.Ploog, *J. Vac. Sci. Technol., A* **14** (1996) 819
- [76] G.D. Mahan; *Phys. Rev., B* **2** (1970) 4334
- [77] R.M. Dreizler, J. da Providencia; *Density Functional Methods in Physics*, Plenum Press, New York (1983)
- [78] J.P. Dahl, J. Avery, *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics*, Plenum Press, New York (1984)
- [79] E.K.U. Gross, S. Kurth, ed.: G.L. Malli, *Relativistic and Electron Correlation Effects in Molecules and Solids*, Plenum Press, New York (1993)
- [80] C. Herring; *Phys. Rev.*, **57** (1940) 1169
- [81] D.R. Hamann, M. Schlüter und C. Chiang; *Phys. Rev. Lett.*, **43** (1979) 1494
- [82] D.R. Hamann; *Phys. Rev., B* **40** (1989) 2980
- [83] G.B. Bachelet, D.R. Hamann und M. Schlüter; *Phys. Rev., B* **26** (1982) 4199
- [84] N. Troullier, J.L. Martins; *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993
- [85] J. Henk, W. Schattke, H.-P. Barnscheidt, C. Janowitz, R. Manzke, M. Skibowski; *Phys. Rev., B* **39** (1989) 13286
- [86] W.M. Yim, J.P. Dismukes, E.J. Stofko, R.J. Paff; *J. Phys. Chem. Solids*, **33** (1972) 501
- [87] V. Wagner; private Mitteilung, Physikalisches Institut, Universität Würzburg (1998)
- [88] A. Fleszar; private Mitteilung, Physikalisches Institut, Universität Würzburg (1998)
- [89] G. Margaritondo und P. Perfetti; *heterojunction band discontinuities physics and device applications*, ed.: F. Capasso, G. Margaritondo; North-Holland, Amsterdam (1987) 61

- [90] J.H. van der Merwe; *Critical Review in Solid State and Materials Science* **17** (1991) 187
- [91] R.L. Anderson; *Solid State Electron*, **5** (1962) 341
- [92] W. Schottky; *Physik. Z.*, **41** (1940) 570
- [93] M. Cardona, N.E. Christensen; *J. Vac. Sci. Technol. B* **6** (1987) 1285
- [94] M. Cardona, N.E. Christensen; *Phys. Rev.*, **B 35** (1987) 6182
- [95] C.G. Van de Walle, R.M. Martin; *Phys. Rev.*, **B 35** (1987) 8154
- [96] D.W. Niles und G. Margaritondo; *Phys. Rev.*, **B 34** (1986) 2923
- [97] J. Tersoff; *Phys. Rev.*, **B 30** (1984) 4874
- [98] J. Tersoff; *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984) 465
- [99] J. Tersoff; *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 2755
- [100] C. Tejedor, F. Flores; *J. Phys.*, **C 11** (1978) 19
- [101] W.A. Harrison; *J. Vac. Sci. Technol.*, **14** (1977) 1016
- [102] W.A. Harrison; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 3** (1985) 1231
- [103] D. Penn; *Phys. Rev.*, **128** (1962) 2093
- [104] M. Jaros; *Phys. Rev.*, **B 37** (1988) 7112
- [105] Y.-C. Ruan, W.Y. Ching; *Appl. Phys.*, **62** (1987) 2885
- [106] J.O. McCaldin, T.C. McGill und C.C. Mead; *Phys. Rev. Lett.*, **36** (1976) 56
- [107] R.C. Miller, A.C. Gossard, D.A. Kleinman und O. Munteau; *Phys. Rev.*, **B 29** (1984) 3740
- [108] Su-Huai Wie und R.E. Watson; *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987) 144
- [109] J.A. van Vechten; *Phys. Rev.*, **187** (1969) 1007
- [110] J.A. van Vechten; *Phys. Rev.*, **182** (1969) 891
- [111] J.A. van Vechten; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 3** (1985) 1240
- [112] W.A. Harrison, J. Tersoff; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 4** (1986) 1068
- [113] W.R. Frensly, H. Krömer; *J. Vac. Sci. Technol.*, **13** (1974) 810
- [114] S.P. Kowalcyk, J.T. Cheng, E.A. Kraut, R.W. Grant; *Phys. Rev. Lett* **56** (1986) 1605
- [115] C. Maierhofer; *Dissertation, Technische Universität Berlin* (1992)
- [116] R.W. Grant, E.A. Kraut, S.P. Kowalcyk und Waldrop; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 1** (1983) 320
- [117] F. Fischer; *private Mitteilung, Physikalisches Institut, Universität Würzburg* (1998)

- [118] W. Mönch; *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [119] D.E. Eastman, T.-C. Chiang, P. Heinmann, F.J. Himpsel; *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 656
- [120] V. Hinlel, L. Sorba, K. Horn; *Surf. Sci.* **194** (1988) 597
- [121] J.W. Davenport, M.L. Perlman, T.K. Sham; *Phys. Rev.*, **B 24** (1981) 1799
- [122] C. Priester, G. Allan, M. Lannoo; *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 1989
- [123] V. Hinkel, K. Horn und N.E. Christensen; *Phys. Rev.*, **40** (1989) 5549
- [124] D.W. Bullet; *Solid State Commun.*, **51** (1984) 51
- [125] G. Cohen-Solal, F. Bailly, M. Barbe; *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 1519
- [126] O. Keski-Rahkonen und M.O. Krause; *Atomic data und nuclear data Tables*, Academic Press, **14** (1974) 139
- [127] M. Nagelstrasser, H. Dröge, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, G. Landwehr, H.-P. Steinrück; *J. Cryst. Growth*, **184/185** (1998) 173
- [128] P.M. Mensz; *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 2184
- [129] D.B. Laks und S.T. Pantelides; *Phys. Rev.*, **B 51** (1995) 2570
- [130] A. Waag, F. Fischer, H.-J. Lugauer, T. Litz, J. Laubender, U. Lunz, U. Zehnder, W. Ossau, T. Gerhard, M. Möller und G. Landwehr; *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 792
- [131] R.G. Dandrea, C.B. Duke, A. Zunger; *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 10** (1992) 1744
- [132] U. Zehnder; *Dissertation*, Physikalisches Institut, Universität Würzburg (1998)
- [133] C. Verie; in *Proceedings International Conference on Semiconductor Heteroepitaxy*, ed.: Gil, R.-L. Aulombaud, Montpellier, France (1995) 73
- [134] W. Harrison; *Electronic structure and properties of solids*, Freeman, San Francisco (1980)
- [135] D. Frielinghaus; *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Aachen (1998)
- [136] G.P. Lopinski, J.R. Fox, J.S. Lannin, F.S. Flack, N. Samarth; *Surf. Sci.*, **355** (1996) 355
- [137] W.G. Bi, C.W. Tu, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 2889
- [138] E.C. Larkins, W. Rothmund, M. Maier, Z.M. Wang, J.D. Ralston, W. Jantz; *J. Cryst. Growth*, **127** (1993) 541
- [139] G. Zhang, A. Ovtchinnikov, M. Pessa; *J. Cryst. Growth*, **127** (1993) 209

- [140] M.T. Litz, F. Fischer, H.-J. Lugauer, M. Keim, U. Zehnder, W. Ossau, Th. Gerhard, R. Gall, M. Nagelstasser, H.-P. Steinrück, A. Waag und G. Landwehr; Appl. Surf. Sci., **123/124** (1998) 429
- [141] D.E. Eastman, F.J. Himpsel, J.F. van der Veen; J. Vac. Sci. Technol., **20** (1982) 609
- [142] Patent: Elektrischer Kontakt und Methode zur Herstellung von verlustarmen Kontaktstrukturen zu einem II-VI-Halbleiterbauelement, eingereicht beim Deutschen Patentamt, amt. Az..**19729396.4**
- [143] F.S. Turco-Sandroff, R.E. Nshory, M.J.S.P. Brasil, R.J. Martin-Besermann, L.A. Farrow, J.M. Worlck, A.L. Weaver; J. Cryst. Growth, **111** (1991) 762
- [144] W. Spahn, Dissertation, Physikalisches Institut, Universität Würzburg (1997)
- [145] P. Richard; Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH (1996)
- [146] Prof. Dr. H.-P. Steinrück; private Mitteilung, Physikalisches Institut, Universität Würzburg (1997)
- [147] D.J. Stukel; Phys. Rev., B **2** (1970) 1852
- [148] A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, A. Mujica; Phys. Stat. Sol., (b) **198** (1996) 439
- [149] R.L. Sarkar und S. Chatterjee, J. Phys. C: Solid State Phys., **10** (1977) 57
- [150] W.M. Yim, J.P. Dismukes, E.J. Stofko und R.J. Paff; J. Phys. Chem. Solids, **33** (1972) 501
- [151] W. Zachariasen, Z. Phys. Chem., **124** (1926) 277
- [152] W. Zachariasen, Z. Phys. Chem., **124** (1926) 440
- [153] W. Zachariasen, Z. Phys. Chem., **119** (1926) 210
- [154] Ch. Weißmantel, C. Hamann; Grundlagen der Festkörperphysik, Springer-Verlag, Berlin (1980)
- [155] K.O. Magnusson, S.A. Flodstöm, P.E.S. Persson; Phys. Rev. B **38** (1988) 5384
- [156] H. Qu, J. Kanski und P.O. Nilsson; Phys. Rev., B **43** (1991) 9843
- [157] A.P.J. Stampfl, Ph. Hofmann, O. Schaff und A.M. Bradshaw; Phys. Rev., B **55** (1997) 9679

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück gilt mein herzlicher Dank für die interessante Themenstellung, für die Freiheit in der experimentellen Umsetzung und die ständige Bereitschaft über auftretende Probleme zu diskutieren.

Herrn Prof. Dr. E. Umbach danke ich für die bereitgestellten Mittel an seinem Lehrstuhl und die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern der „*CT-Crew*“, die mich sehr freundlich in ihren Kreis aufgenommen und unterstützt haben. Stellvertretend dafür möchte ich mich bei Dr. F. Fischer bedanken, der stets durch vollen „Einsatz“ und kreative Ideen bei der Probenpräparation einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Dr. A. Fleszar danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der theoretischen Auswertung der Photoemissionsspektren und das große Interesse an meiner experimentellen Arbeit.

Bei allen Institutskollegen und Angestellten bedanke ich mich für die kameradschaftliche Atmosphäre und die stets vorhandene Hilfsbereitschaft. H. Dröge, H. Koschel, D. Eich und dem „*Münchner WUPPSY-Team*“ danke ich für die massive Hilfe bei allen BESSY-Meßzeiten und für die zahlreichen Diskussionen, die weit über das Gebiet der Physik hinausgingen.

Allen Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt gilt mein Dank für die präzise und schnelle Erledigung der Aufträge, insbesondere Herrn Carl und Herrn Oechsner, die auch nach den unmöglichsten Zeichnungen das gewünschte Teil anfertigen konnten, sowie Herrn Rüb und Herrn Seubert, die stets ein „offenes Ohr“ für meine elektronischen Belange hatten.

Meinen ganz besonderen Dank jedoch möchte ich meinen Eltern und meiner Frau Ruth aussprechen, die mich nicht nur in finanzieller Hinsicht sondern auch durch ihr Verständnis und ihre liebevolle Unterstützung ermutigt haben, niemals aufzugeben.

# Lebenslauf

*Name:* Mario Michael Nagelstraßer

*Geburtstag,  
Geburtsort:* 3. Oktober 1967 in Lauingen a.d. Donau

*Staatsangehörigkeit:* Österreich

*Familienstand:* verheiratet, 1 Kind

*Schulbildung:* 1974-1978 Grundschule Gundelfingen a.d. Donau  
1978-1980 Hauptschule Gundelfingen a.d. Donau  
1980-1989 Albertus Magnus Gymnasium Lauingen - Abitur

*Ausbildung:* 1989-1995 Studium der Physik an der Universität Ulm

Aug. 1994-  
Juli 1995 Diplomarbeit

17. Juli 1995 Abschluß: Diplom-Physiker

Aug. 1995-  
Sept. 1998 Doktorarbeit in experimenteller Physik  
an der Julius-Maximilians-Universität  
Würzburg

11. September 1998

Mario Nagelstraßer