



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

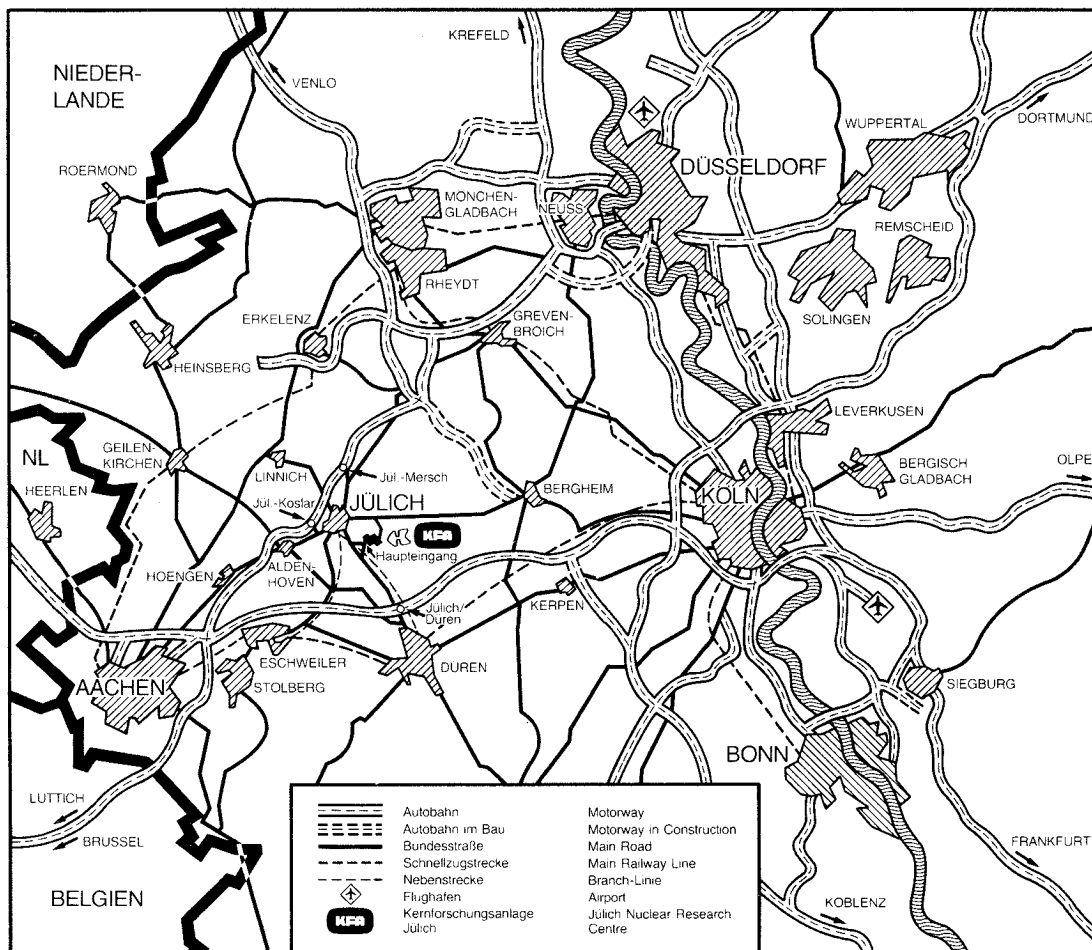
Institut für Schicht- und Ionentechnik

Elektronenspektroskopische Untersuchung von Antimon-, Arsen- und Phosphor-Schichten auf III-V-Halbleiteroberflächen

von

Andreas Tulke

Jül-2256
Dezember 1988
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2256
 Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2256

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 19 13 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833 556-0 kf d

Elektronenspektroskopische Untersuchung von Antimon-, Arsen- und Phosphor-Schichten auf III-V-Halbleiteroberflächen

von

Andreas Tulke

D 82 (Diss. TH Aachen)

INHALTSVERZEICHNIS		Seite
	ZUSAMMENFASSUNG	1
1	EINLEITUNG	3
2	DER METALL-HALBLEITER-KONTAKT	6
2.1	Die Schottky-Barriere	6
2.2	Modellvorstellungen zur Schottky-Barriere	9
3	GRUNDLAGEN DER ANGEWENDETEN MESS-VERFAHREN	17
3.1	Photoemissionsspektroskopie	17
3.1.1	Der Photoemissionsprozeß	19
3.1.2	Winkelaufgelöste Photoemissions-spektroskopie	23
3.1.3	Photoemissionsspektroskopie an Schottky-Barrieren	27
3.1.4	Röntgenphotoemissionsspektroskopie	31
3.2	Augerelektronenspektroskopie	34
3.3	Beugung langsamer Elektronen	35
3.4	Rasterelektronenmikroskopie	36
4	EXPERIMENTELLES	37
4.1	UHV-Apparatur und Meßmethoden	37
4.2	Proben und Probenpräparation	45



5	ANTIMON AUF GaAs(110) und GaP(110)	49
5.1	Meßergebnisse	52
5.2	Analyse und Diskussion der Meßergebnisse	58
6	WACHSTUM VON ARSEN-SCHICHTEN AUF InP(110)	68
6.1	Meßergebnisse	69
6.2	Analyse der Meßergebnisse und Diskussion	83
6.2.1	Morphologische Eigenschaften	83
6.2.2	Elektronische Eigenschaften der Grenzfläche InP(110)-As	86
7	ARSEN- UND PHOSPHOR-SCHICHTEN AUF InP(100)	93
7.1	Meßergebnisse	94
7.2	Diskussion	106
7.2.1	Dicke Arsen- und Phosphor-Schichten auf InP(100)-Oberflächen	106
7.2.2	Die InP(100)-Oberfläche nach dem Ab- heizen von Arsen- bzw. Phosphor- Schichten	108
7.2.3	Passivierung von III-V-Halbleiter- oberflächen	111
8	SCHLUSS	113
	LITERATURVERZEICHNIS	115

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Adsorption von Antimon-, Arsen- und Phosphor-Schichten auf verschiedenen III-V-Halbleiteroberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) mit elektronenspektroskopischen Methoden untersucht.

Antimon wächst auf den (110)-Spaltflächen von GaAs und GaP in der ersten Monolage epitaktisch auf. Dabei ordnen sich die Sb-Atome zu "Zickzackketten" und setzen so fast die ideale, nicht relaxierte Substratoberfläche fort. Die zweidimensionalen elektronischen Bandstrukturen $E(K_{||})$ der dadurch entstandenen Systeme GaAs(110)-p(1x1)-Sb(1ML) und GaP(110)-p(1x1)-Sb(1ML) werden mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie experimentell ermittelt. Durch einen Vergleich der experimentellen Daten mit vorhandenen Bandstrukturrechnungen erfolgt die Zuordnung der beobachteten Dispersionszweige zu Bindungen zwischen Sb-Atomen innerhalb der Ketten bzw. zu Bindungen zwischen den Sb-Ketten und Gruppe III- sowie Gruppe V- Substratatomten.

Arsen wächst bei Zimmertemperatur auf den (110)-Spaltflächen von InP in seiner amorphen Modifikation auf. Die Grenzfläche zum Substrat ist scharf, und es findet keine chemische Reaktion von Arsen mit Indium oder Phosphor statt. Beim Aufbringen der amorphen As-Schicht findet man ein Fermi-Niveau-Pinning bei 0,95 eV oberhalb der Valenzbandkante für p- und n-InP. Die Ausbildung der Schottky-Barriere ist bei Bedeckungen von weniger als einer Monolage abgeschlossen und wird durch Grenzflächenzustände auf Grund von Gitterdefekten verursacht. Beim Heizen des Systems auf 320 °C desorbieren Arsen-Multilag von der Oberfläche. Gleichzeitig kommt es zu einer Austauschreaktion, bei der in der obersten Lage die P-Atome weitgehend durch As-Atome ersetzt werden. Es bildet sich eine einkristalline Oberflächenschicht vom Typ $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x \approx 0,5$) mit elektronischen Eigen-

schaften, die zwischen denen von InP und InAs liegen. Eine solche Grenzflächenschicht wird auch für Arsen auf den (100)-Oberflächen von InP beobachtet.

Dicke Schichten aus amorphem Arsen lassen sich durch Heizen im UHV leicht reinigen und bei weiterer Temperaturerhöhung von der Oberfläche verdampfen. Damit sind sie zur Passivierung solcher Systeme einsetzbar, bei denen eine nach dem Abheizen vorhandene Arsenid-Schicht nicht störend wirkt, d. h. zumindest für ohnehin As-haltige Verbindungen.

Es wird gezeigt, daß sich InP mit einer Doppelschicht von Phosphor und Arsen passivieren läßt. Da beim Abheizen im UHV zunächst die äußere As-Schicht vollständig verdampft, schützt die Phosphor-Zwischenschicht das InP vor dem Kontakt mit Arsen.

Amorphe Phosphor-Schichten allein eignen sich wegen ihrer Reaktivität an Luft nicht zur Passivierung von III-V-Halbleiteroberflächen.

1 EINLEITUNG

Im Bereich der Mikroelektronik findet man heute eine zunehmende Verbreitung von Bauelementen aus III-V- Halbleitermaterialien. Auf Grund ihrer direkten Bandlücke eignen sich diese Materialien zur Herstellung optoelektronischer Komponenten. Wegen der im Vergleich zum Silizium hohen Elektronenbeweglichkeit in GaAs und InP finden diese Halbleiter in sogenannten schnellen Bauelementen Verwendung, da mit ihren Eigenschaften kurze Schaltzeiten erreicht werden können.

Die Konzeption moderner Bauelemente verlangt z. T. die Erzeugung komplexer Schichtstrukturen, die extrem scharfe Grenzflächen mit wohldefinierten Eigenschaften besitzen. Genauso wie bei der Kontaktierung von Halbleitern haben Potentialbarrieren, die sich an den Grenzflächen ausbilden, entscheidenden Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, Prozesse, die bei der Erzeugung solcher Grenzflächen ablaufen und deren elektronische Eigenschaften festlegen, zu verstehen. Dabei kommt es im allgemeinen auf die jeweiligen mikroskopischen Bedingungen in einer wenige Atomlagen umfassenden Schicht im Bereich der Grenzfläche an (vgl. Kap. 2.2). Die bei der Erzeugung ablaufenden Prozesse lassen sich im Experiment simulieren, indem man auf Oberflächen mit wohlbekannten Eigenschaften unter Ultrahochvakuum-Bedingungen dünne Adsorbatschichten im Monolagenbereich aufbringt.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, bei unterschiedlichen Adsorbat-III-V-Halbleiter-Grenzflächen die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen und Zusammenhänge zu den jeweils speziellen chemischen und morphologischen Bedingungen aufzuzeigen.

Die Untersuchungen werden mit verschiedenen Methoden der Elektronenspektroskopie durchgeführt, welche die für die Analyse notwendige Oberflächenempfindlichkeit gewährleisten. Mit AES (Auger Electron Spectroscopy) und LEED (Low Electron Energy Diffraction) werden die chemische Zusammensetzung bzw. die kristallographische Ordnung der

Grenzflächen und der adsorbierten Filme beobachtet. Mit der Photoemissionsspektroskopie erhält man gleichzeitig Informationen über die morphologischen und elektronischen Eigenschaften des Systems. Sie beruht auf dem Prinzip des Photoeffektes und wird in dieser Arbeit zur Analyse von Elektronen aus den Energiebereichen des Valenzbandes und der Rumpfniveaus von Substrat und Adsorbat eingesetzt.

Als Substrate dienen die (110)-Oberflächen von GaAs, GaP und InP. Sie lassen sich leicht durch Spalten präparieren. Da die Eigenschaften der reinen Oberflächen auf Grund zahlreicher theoretischer und experimenteller Arbeiten sehr gut verstanden sind, ist eine fundierte Interpretation des Einflusses dünner Adsorbatschichten zu erwarten.

Antimon, Arsen und Phosphor werden als Gruppe V-Elemente bei der Epitaxie von Halbleiterstrukturen verwendet. Daher ist die Adsorption dieser Elemente gerade bei dünnen Schichten im Bereich einer Monolage von grundlegendem Interesse für das Verständnis der Prozesse, die die Ausbildung der Grenzflächen bestimmen.

Bei der Adsorption von Antimon auf den (110)-Spaltflächen von III-V-Halbleitern (Kap. 5) wächst die erste Monolage epitaktisch als eine einkristalline quasi-zweidimensionale Schicht auf /1/. Die elektronischen Eigenschaften der dabei entstehenden neuen Oberflächen sind durch die zugehörige, ebenfalls zweidimensionale elektronische Bandstruktur $E(\underline{k}_{||})$ gegeben. $E(\underline{k}_{||})$ soll für die Systeme GaAs(110)-Sb(1ML) und GaP(110)-Sb(1 ML) experimentell ermittelt und vor dem Hintergrund vorhandener theoretischer Berechnungen im Zusammenhang mit einem Strukturmodell diskutiert werden.

Neben den morphologischen Verhältnissen wird beim Wachstum von Arsen-Schichten auf InP(110)-Oberflächen (Kap. 6) die Ausbildung der Schottky-Barriere in Abhängigkeit von der Arsen-Bedeckung für n- und p-Typ Material untersucht. Durch Tempern des Systems erhält man veränderte morphologische Bedingungen an der Grenzfläche, die sich auch auf die elektronischen Eigenschaften auswirken.

In Kapitel 7 werden die Eigenschaften von Arsen- und Phosphor-Schichten auf InP(100)-Oberflächen untersucht. Damit besteht die Möglichkeit, die Ergebnisse der Arsen-Adsorption auf den (110)-Spaltflächen mit denen von den technologisch relevanten (100)-Oberflächen zu vergleichen. Außerdem soll geklärt werden, ob sich dicke Schichten von Arsen und Phosphor auf Grund ihrer Wechselwirkung mit dem Substrat auf der einen Seite und mit atmosphärischer Luft auf der anderen Seite zur Passivierung von Halbleiteroberflächen eignen. Gelingt es nämlich, die Oberflächen von Halbleitern gegen den Einfluß der Atmosphäre zu passivieren, so hat man z. B. die Möglichkeit, einen Epitaxieprozeß zu unterbrechen, um ex situ Kontrollmessungen durchzuführen oder verschiedene Epitaxieverfahren miteinander zu kombinieren. Außerdem würde man damit Epitaxieverfahren wie der MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition), mit der die InP(100)-Wafer gewachsen wurden und die nicht im Vakuum stattfinden, den Zugang zu den Methoden der Oberflächenanalytik eröffnen.

2 DER METALL-HALBLEITER-KONTAKT

Dieses Kapitel behandelt den Metall-Halbleiter-Kontakt. Es werden grundlegende Eigenschaften der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Halbleiter erörtert.

Zunächst erfolgt eine Einführung in die Problematik der Schottky-Barrieren (Kap.2.1). Anschließend werden in Kapitel 2.2 Modelle diskutiert, mit denen gegenwärtig die Ausbildung der Potentialbarriere im Schottky-Kontakt erklärt wird.

2.1 DIE SCHOTTKY-BARRIERE

Bringt man ein Metall auf einen Halbleiter auf, so erhält man in den meisten Fällen einen Kontakt mit gleichrichtenden Eigenschaften. Nach Walter Schottky, der als erster die gleichrichtenden Eigenschaften solcher Metall-Halbleiterkontakte durch eine Verarmungsschicht erklärte [2,3], werden sie *Schottky-Barrieren* genannt.

Abb. 2.1a zeigt die vereinfachten Bandschemata von einem Metall und einem Halbleiter, die nicht miteinander verbunden sind und sich jeweils im thermodynamischen Gleichgewicht befinden; d. h. die energetische Lage der Fermi-Niveaus der beiden Materialien ist unterschiedlich. Verbindet man Metall und Halbleiter leitend, so müssen sich die Fermi-Niveaus im thermodynamischen Gleichgewicht angleichen. Es bildet sich ein Kontaktpotential aus, das der Differenz der Austrittsarbeiten $\Phi_M - \Phi_S$ entspricht (Abb. 2.1b). Das damit verbundene elektrische Feld kann auf Grund der schwachen Abschirmung durch die dort geringe Zahl frei beweglicher Ladungen weit in den Halbleiter eindringen. Dies führt zu einer Bandverbiegung (Fermi-Niveau-Pinning) in der Halbleiterrandschicht, die umso stärker wird, je geringer der Abstand zwischen den Oberflächen ist. Bei Berührung fällt dann das gesamte Kontaktpotential über der Randschicht ab (Abb. 2.1c).

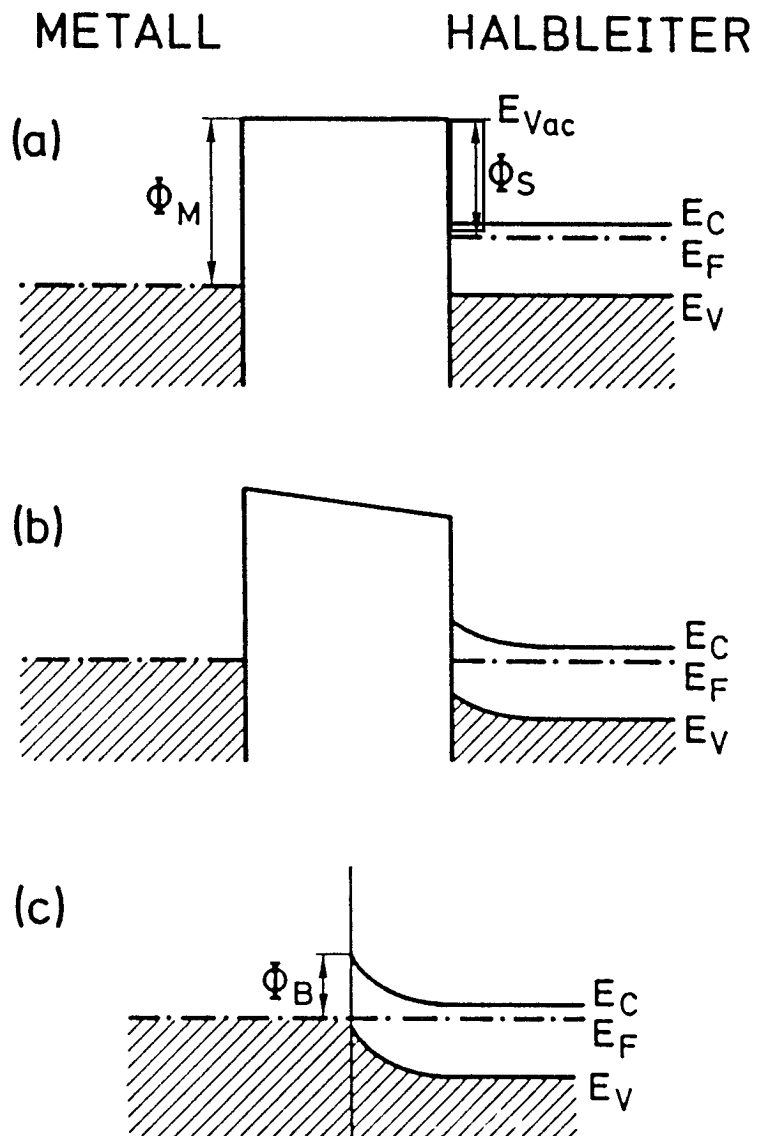


Abb. 2.1: Energieniveau-Diagramme eines Metalls und eines n-dotierten Halbleiters mit den Austrittsarbeiten Φ_M bzw. Φ_S (a) elektrisch isoliert, (b) in thermodynamischem Gleichgewicht ohne Berührung der Oberflächen und (c) in räumlichem Kontakt. E_C und E_V sind die Energien von Leitungs- und Valenzbandkante, E_F ist die Fermi-Energie und E_{vac} die Energie des Vakuumniveaus.

Für den n-Halbleiter ist die Barrierenhöhe Φ_B^N definiert als der Abstand der Leitungsbandkante E_c zum Fermi-Niveau E_F an der Grenzfläche. Damit ergibt sich

$$\Phi_B^N = \Phi_M - \Phi_S + (E_c - E_F)_{\text{volumen}}. \quad (2.1)$$

Bringt man verschiedene Metalle auf die Oberfläche eines Halbleiters, so sollte nach Gl. 2.1 die Barrierenhöhe linear von der Austrittsarbeit des adsorbierten Metalls abhängen, was für eher ionogene Halbleiterverbindungen auch bestätigt wird. Dies wird jedoch für Halbleiter mit einem ausgeprägten kovalenten Bindungsanteil wie GaAs oder InP nicht beobachtet. Für GaAs z. B. zeigen Experimente mit so unterschiedlichen Adsorbaten wie Cs, O, Al, Ga und In, daß die Barrierenhöhe weitgehend unabhängig von der Austrittsarbeit des Adsorbates ist. Außerdem ist die Schottky-Barriere in vielen Fällen schon bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage (ML) vollständig ausgebildet, also bevor eine geschlossene Metallschicht vorhanden ist und man makroskopisch von einer definierten Austrittsarbeit für das Metall ausgehen kann.

Die Austrittsarbeit des Metalls ist also nicht die einzige Größe, die die Schottky-Barriere bestimmt. Vielmehr scheinen mehrere Faktoren einen Einfluß zu haben. Welcher Parameter eine dominierende Rolle spielt, hängt dann von den speziellen Bedingungen am Metall-Halbleiter-Kontakt ab.

2.2 MODELLVORSTELLUNGEN ZUR SCHOTTKY-BARRIERE

Bei der Vielzahl von möglichen Kombinationen von Metallen und Halbleitern findet man in der Realität Schottky-Kontakte mit den unterschiedlichsten morphologischen Eigenschaften. Das Metall kann in einer homogenen Schicht und mit einer scharfen Grenzfläche zum Halbleiter aufwachsen. Es kann aber auch sein, daß sich bei kleinen Bedeckungen erst Metallinseln oder Cluster bilden, die dann bei großen Schichtdicken zu einem rauhen Metallfilm führen. Es wird aber auch eine Diffusion von Halbleitermaterial in den Metallfilm beobachtet. Es können sich Legierungen bilden oder chemische Reaktionen stattfinden, die zu neuen Verbindungen an der Grenzfläche führen. Daher ist es bisher nicht gelungen, ein Modell zu entwickeln, das in der Lage ist, alle Metall-Halbleiterkontakte einheitlich zu beschreiben. Ein solches Modell müßte neben den Eigenschaften des Metalls auch die des Halbleiters und insbesondere die speziellen Gegebenheiten an der Grenzfläche von Metall und Halbleiter berücksichtigen. Neben makroskopischen Größen, wie Austrittsarbeit oder Elektronenaffinität, dürften auch die mikroskopischen Bedingungen auf atomarer Skala eine Rolle spielen.

Ausgehend von einem alten Vorschlag von Bardeen /4/, sollte man erwarten, daß an der Grenzfläche neue elektronische Zustände gebildet werden, die je nach Charakter (Donator oder Akzeptor) und abhängig von der energetischen Lage des Fermi-Niveaus Ladung tragen können. Abb. 2.2 zeigt ein erweitertes Bänderschema von Metall und Halbleiter, in dem die Grenzflächenzone ($\leq 5 \text{ \AA}$) gegenüber der Raumladungszone im Halbleiter (ca. $500 \text{ \AA}$) vergrößert eingezeichnet ist. Die Barrierenhöhe hängt hier, außer von der Austrittsarbeit des Metalls Φ_M und der Elektronenaffinität des Halbleiters χ_s noch von einem Dipolbeitrag Δ der Grenzfläche ab. Δ wird durch jede Form der Ladungsumverteilung an der Grenzfläche beeinflusst. Insbesondere können hier die Eigenschaften von Reaktionsschichten mit komplizierter Morphologie berücksichtigt werden. Auch die Ladung in den Grenzflächenzuständen muß in die Ladungsbilanz zwischen Metall und Halbleiter mit einbezogen werden und hat so einen großen Einfluß auf Δ . Für Systeme mit einer

scharfen Grenzfläche ohne ausgedehnte Reaktionsschicht sollten die Grenzflächenzustände sogar eine dominierende Rolle spielen. Damit hängen die Eigenschaften solcher Schottky-Barrieren wesentlich von der Natur dieser Grenzflächenzustände ab.

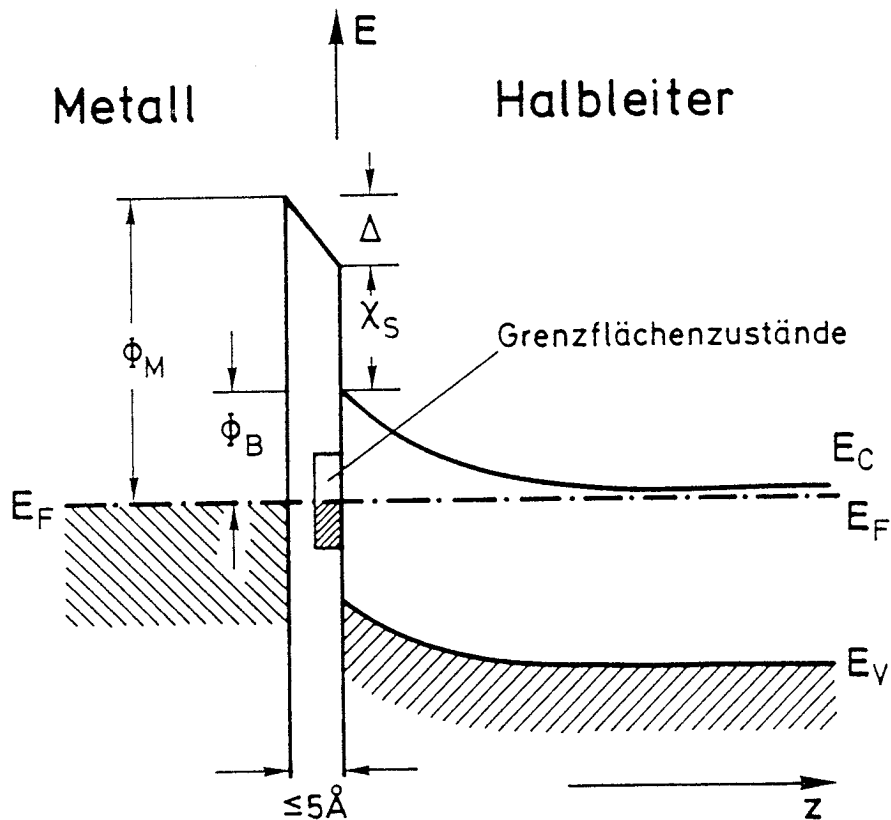


Abb. 2.2: Energieniveau-Diagramme eines Metalls und eines Halbleiters mit der Austrittsarbeit des Metalls Φ_M und der Elektronenaffinität des Halbleiters χ_s . Die Grenzflächenzone mit einem Dipolbeitrag Δ auf Grund von Grenzflächenzuständen ist vergrößert gezeichnet.

In letzter Zeit wurden zwei unterschiedliche Typen von elektronischen Zuständen vorgeschlagen, um das Pinning vom Fermi-Niveau an Grenzflächen mit einfachen morphologischen und chemischen Verhältnissen zu erklären. Dies sind zum einen die sogenannten "virtuellen Gap Zustände" (VIGS = Virtual Gap States), die sich im wesentlichen aus der Volumenbandstruktur des Halbleiters ableiten lassen /5/, und zum anderen Defektzustände, die an der Halbleiteroberfläche während der Metalladsorption gebildet werden /6-9/. Nach der Darstellung dieser beiden Modelle folgt eine kurze Aufzählung von Überlegungen zu komplizierteren Systemen.

Im Rahmen des *Defektmodells* gehen Wieder /6/ und Spicer /8/ davon aus, daß durch die Adsorption von Metallatomen die Kristalloberfläche gestört wird und es zur Ausbildung von Defektzuständen kommt. Damit ist die Pinning-Position von E_F unabhängig von den Eigenschaften des Metalls und hängt nur von den Eigenschaften der Halbleiteroberfläche, d. h. von der Art der Defektzustände ab. Als mögliche Defekte stehen Lücken im Kristallgitter oder Antisite-Defekte, also ein Platzwechsel von Kation und Anion, zur Diskussion /10/. Es gibt theoretische Berechnungen für die verschiedenen Defektzustände in einigen Halbleitermaterialien /11/. Daraus erhält man qualitative Aussagen über den Charakter eines Zustandes (Donator/Akzeptor) und die ungefähre energetische Lage im Bänderschema.

Für Metallbedeckungen bis zu einer ML genügen Defektdichten von 5 % aller Oberflächenatome (d. h. 10^{12} cm^{-2}), um eine vollständige Bandverbiegung einzustellen. Insbesondere bei solch kleinen Bedeckungen läßt sich die Ausbildung der Schottky-Barriere für sehr unterschiedliche Adsorbate auf Halbleiteroberflächen im Rahmen dieses Modells verstehen. Bei dickeren Metallschichten ist wegen der größeren Abschirmung der freien Elektronen im Metall eine Defektkonzentration von 10^{14} cm^{-2} erforderlich, um das Fermi-Niveau zu pinnen. Obwohl diese hohe Defektkonzentration bereits oberhalb der Nachweisgrenze von Photoemissionsexperimenten liegt, sind sie bisher nicht experimentell beobachtet worden /12/.

Das Modell der "virtuellen Gap-Zustände" (VIGS) wurde von Tersoff vorgeschlagen /13/ und geht auf eine Arbeit von Heine /5/ zurück. Auf Grund der Brechung der Periodizität an der Grenzfläche werden exponentiell abfallende Oberflächenzustände mit einem imaginären Wellenzahlvektor $k = iq$ gebildet. In einem vereinfachten eindimensionalen Bild (Abb. 2.3a) erhält man Dispersionszweige $E(q)$, die im Bereich der Bandlücke des Halbleiters liegen. Die zugehörige Zustandsdichte weist Singularitäten im Bereich der Valenzbandkante und der Leitungsbandkante auf (Abb. 2.3b).

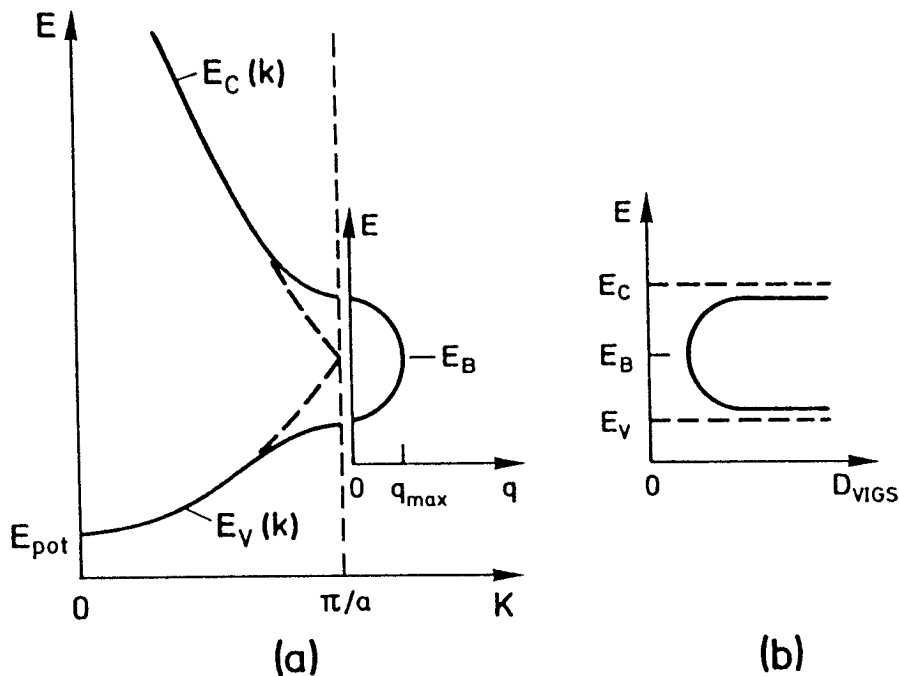


Abb. 2.3: a) Bänderschema für einen "eindimensionalen Kristall mit Oberfläche". Am Rand der Brillouin-Zone entstehen Zustände in der Bandlücke mit imaginärem Wellenzahlvektor $k = -iq$
b) Zugehörige Zustandsdichte

Die Randbedingungen für die Wellenfunktionen an der Grenzfläche legen dann fest, welche Zustände sich ausbilden. Im Falle des Metall-Halbleiter-Kontaktes führen die kontinuierlich verteilten Bloch-Zustände aus dem Leitungsband des Metalls zu einem breiten Kontinuum von Zuständen in der verbotenen Zone des Halbleiters, die auch MIGS (Metal Induced Gap States) genannt werden.

Da alle induzierten Gap-Zustände eine Mischung von Valenz- bzw. Leitungsband-abgeleiteten Zuständen sind, haben sie mehr Akzeptor-Charakter, wenn sie im oberen Teil der Bandlücke liegen, und mehr Donator-Charakter, wenn sie sich im unteren Teil der Bandlücke befinden. Dazwischen liegt ein Neutralitätsniveau E_B (branching point), das die beiden Sorten von Zuständen trennt. In dem einfachen eindimensionalen Modell liegt es exakt in der Mitte der Bandlücke (vgl. Abb. 2.3); im allgemeinen 3-dimensionalen Fall kann es natürlich von dieser Position abweichen. Die Bedeutung von E_B für die Pinning-Position des Fermi-Niveaus liegt darin, daß, falls E_F oberhalb (unterhalb) von E_B liegt, eine große negative (positive) Ladungsmenge in die Grenzflächenzustände fließen würde. Aus energetischen Gründen liegt E_F also immer in der Nähe von E_B . Eine kleine Korrektur δ_M ergibt sich nach Pauling aus den Elektronegativitäten von Metall und Halbleiter /14/.

Für viele Systeme ist man in der Lage, mit der Berechnung von E_B die Ausbildung der Schottky-Barriere richtig zu beschreiben. Neben der exakten quantenmechanischen Methode schlägt Tersoff auch ein mehr anschauliches, halbempirisches Verfahren vor /15/. In einem realen 3-dimensionalen Halbleiter besteht die Zustandsdichte aus Beiträgen von verschiedenen Richtungen der Brillouin-Zone. Insbesondere erhält man hohe Beiträge von den indirekten Minima in der Bandstruktur von vielen III-V-Halbleitern, da man dort eine große effektive Masse findet. D. h. für die Berechnung von E_B repräsentiert die indirekte Bandlücke viel eher die Zustandsdichte des Halbleiters als das direkte Gap.

Tersoff legt demnach E_B folgendermaßen fest:

$$E_B = \frac{1}{2} (\bar{E}_V + E_C^I) \quad . \quad (2.2)$$

Dabei ist E_C^I das indirekte Leitungsbandminimum. Da das Valenzband bei Γ eine Spin-Bahn-Aufspaltung Δ_{so} aufweist, muß auch das Valenzbandmaximum (VBM) durch einen effektiven Wert E_V ersetzt werden, der die Zustandsdichten dort repräsentiert. Im Vergleich zum 3fach entarteten Valenzband (ohne Spin-Bahn-Aufspaltung) ist das 2fach entartete VBM um den Betrag $1/3 \Delta_{so}$ angehoben, während das "Split-off Band" um $2/3 \Delta_{so}$ abgesenkt ist. Daraus ergibt sich

$$\bar{E}_V = E_V - 1/3 \Delta_{so} \quad . \quad (2.3)$$

Berücksichtigt man weiterhin, daß auch in dieser einfachen Berechnung eine Korrektur auf Grund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Metall und Halbleiter hinzukommt, so ergibt sich mit $E_G^I = E_C^I - E_V$ (kleinste indirekte Bandlücke) für die Höhe der Schottky-Barriere beim p-Halbleiter:

$$\Phi_B^P = 1/2 (E_G^I - \Delta_{so}/3) + \delta_M \quad . \quad (2.4)$$

Mit diesem Modell lassen sich die Eigenschaften vieler Schottky-Barrieren mit einfacher Morphologie an der Grenzfläche richtig vorhersagen /14/. Dabei ist die Übereinstimmung von Modell und Experiment genauer für Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke, da hier die Zustandsdichte der VIGS bei E_B größer ist als bei den Halbleitern mit größerer Bandlücke und so E_B schärfer festgelegt ist. Andererseits ist die Genauigkeit des Modells durch δ_M begrenzt, dessen Betrag bei 0 eV bis 0,2 eV liegen kann.

Dieses Modell läßt sich auch auf die Berechnung von Valenzbanddiskontinuitäten in Halbleiterheterostrukturen anwenden /16,17/. Man muß die Bandschemata der verschiedenen Halbleiter so aneinander ausrichten, daß sie in E_B übereinstimmen. Aus der energetischen Lage von E_B

relativ zu den Bandkanten erhält man dann z. B. die Valenzbanddiskontinuität.

Nach der ausführlichen Behandlung der Modellvorstellungen für eine einfache Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter werden nun kurz einige Modelle aufgeführt, die bei komplizierteren morphologischen Bedingungen angewendet werden können.

Für den Fall, daß ein Inselwachstum vorliegt, schlägt Ludecke /18/ ein Modell vor, das die elektronischen Zustände in Metall-Clustern berücksichtigt. Es gewährleistet auch, daß sich die Bandverbiegung noch bei Bedeckungen oberhalb 1 ML ändern kann.

Das "effective work function" Modell von Freeouf und Woodall /19/ findet bei solchen Systemen Anwendung, wo das Anion des Halbleitermaterials in die Metallschicht eindiffundiert. Die Barrierenhöhe ergibt sich dann aus der effektiven Austrittsarbeit der Zwischenschicht, in die das Anion eindiffundiert ist, und der Elektronenaffinität des Halbleiters.

Brillson /20/ hat die Schottky-Barrieren bei reaktiven Systemen untersucht. Er findet eine starke Abhängigkeit der Barrierenhöhe von der Reaktionswärme der ablaufenden chemischen Reaktion.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß es zwar eine Reihe von Modellvorstellungen zur Entstehung von Schottky-Barrieren gibt, aber eine einheitliche Beschreibung bisher nicht möglich ist. Dies liegt an der Komplexität der Grenzfläche und an der Vielfalt der Möglichkeiten, einen Schottky-Kontakt zu realisieren. In jedem Fall ist eine genaue Kenntnis der Morphologie und der Chemie notwendig, um Aussagen über

das Entstehen der Schottky-Barrieren machen zu können. Möglicherweise überlagert sich auch der Einfluß verschiedener Pinning-Mechanismen, d. h. zum Beispiel von Defektzuständen einerseits und VIGS andererseits. Welches der Modelle dann eine dominierende Rolle spielt, könnte von speziellen Parametern der Grenzfläche, wie Temperatur, Schichtdicke, Kristallinität oder Ordnung, abhängen.

3 GRUNDLAGEN DER ANGEWENDETEN MESSVERFAHREN

Die im Rahmen dieser Arbeit angewendeten Meßverfahren sind heute in der modernen Oberflächenanalytik weit verbreitete Methoden. Sie sind vielseitig unter verschiedenen Gesichtspunkten einsetzbar. Je nach Anwendung erfolgt die Interpretation der Meßergebnisse vor einem speziellen theoretischen Hintergrund.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Methoden beschrieben. Dabei wird jeweils zunächst kurz das Prinzip der Methode vorgestellt. Danach folgt eine Beschreibung des theoretischen Hintergrundes, soweit er für das Verständnis der Meßergebnisse dieser Arbeit notwendig ist.

3.1 PHOTOEMISSIONSSPEKTROSKOPIE

Ein großer Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurden aus der Photoemissionsspektroskopie gewonnen. Das Meßprinzip bei der Photoemissionsspektroskopie beruht auf dem Photoeffekt. Bestrahlt man einen Festkörper mit Licht genügend hoher Energie, dann werden aus ihm Elektronen emittiert. Man analysiert die austretenden Elektronen nach ihrer kinetischen Energie und erhält so als Photoemissionsspektren Energieverteilungskurven $N(E)$ (Abb. 3.1b). Mit UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) untersucht man die Valenzbandeigenschaften von Festkörpern. Die Energie der eingestrahnten Photonen liegt dabei im Bereich unter 50 eV. Um Untersuchungen an den stärker gebundenen Elektronen aus den Rumpfniveaus der Atome durchführen zu können, benutzt man für die Anregung Röntgenlicht (XPS = X-ray Photoemission Spectroscopy). Es gibt eine Reihe ausgezeichnete Übersichtsartikel /21-24/, so daß im folgenden die Darstellung auf die für die Interpretation der Ergebnisse relevanten Aspekte beschränkt werden kann.

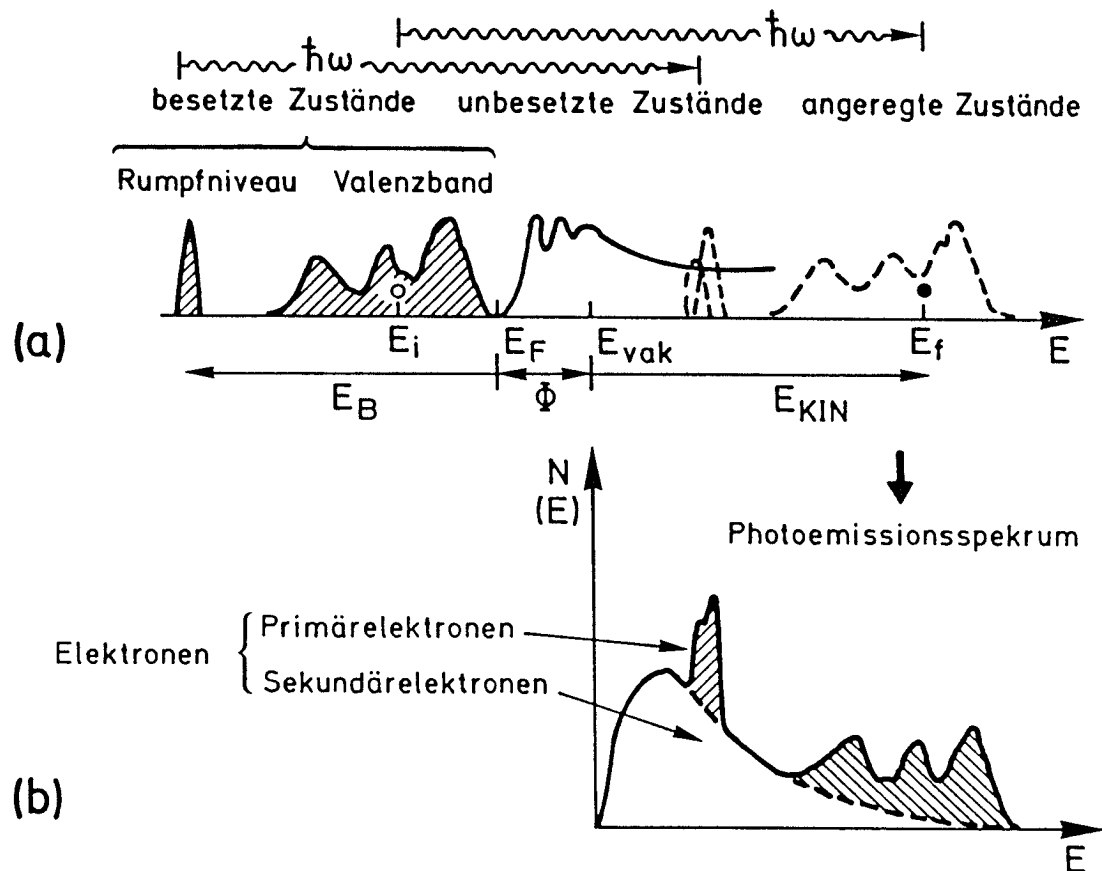


Abb. 3.1: Prinzip des Photoemissionsprozesses

a) Anregung von Elektronen aus besetzten in unbesetzte Zustände.
 E_i , E_f : Energie des Anfangs- bzw. Endzustands
 E_B : Bindungsenergie in bezug auf das Fermi-Niveau E_F
 E_{KIN} : Kinetische Energie oberhalb des Vakuum-Niveaus E_{vak}
 Φ : Austrittsarbeit

b) Schematisches Photoemissionsspektrum, bestehend aus dem Spektrum der angeregten Primärelektronen, dem ein Untergrund von Sekundärelektronen überlagert ist.

3.1.1 DER PHOTOEMISSIONSPROZESS

Der Photoemissionsprozeß im Festkörper kann näherungsweise im Rahmen einer Einteilchennäherung mit dem 3-Stufen-Modell beschrieben werden. Der erste Schritt umfaßt die Absorption des einfallenden Photons durch ein Elektron, das hierbei in einen angeregten Festkörperzustand übergeht. Der zweite Schritt beschreibt den Transport des angeregten Elektrons an die Oberfläche. Im dritten Schritt durchquert das Elektron die Festkörperoberfläche und tritt ins Vakuum aus. Diese drei Schritte werden näherungsweise als unabhängig voneinander angesehen. Sie werden im folgenden detaillierter betrachtet.

Zunächst wird der Anregungsprozeß, der in Abb. 3.1a schematisch dargestellt ist, in einem quantenmechanischen Bild erläutert. Das elektromagnetische Feld des eingestrahlten Lichts ist durch sein Vektorpotential $\underline{A}$ gegeben, wenn man durch eine geeignete Eichung das skalare Potential zu Null wählt. Dieses Feld wirkt auf ein Elektron im Grundzustand $|\psi_i\rangle$, das dadurch in den angeregten Endzustand $\langle\psi_f|$ "angehoben" wird. Die Wechselwirkung wird durch den folgenden Hamilton-Operator beschrieben /25/:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{mc} (\underline{p} \cdot \underline{A} + \underline{A} \cdot \underline{p}) + \frac{e^2}{2mc^2} \underline{A}^2 \quad . \quad (3.1)$$

$\underline{p}$: Impulsoperator des Elektrons

m : Elektronenmasse

e : Elektronenladung

Faßt man $\underline{A}$ als Störung des Hamilton-Operators des Elektrons im Grundzustand auf, so kann man im Rahmen einer zeitabhängigen Störungsrechnung in niedrigster Ordnung Terme, die quadratisch in $\underline{A}$ sind, vernachlässigen. Man erhält die als "Goldene Regel" bekannte Übergangsrate R_{if} zwischen $|\psi_i\rangle$ und $\langle\psi_f|$:

$$\begin{aligned} R_{if} &\sim |\langle\psi_f| \underline{A} \cdot \underline{p} + \underline{p} \cdot \underline{A} |\psi_i\rangle|^2 \delta(E_f(\underline{k}_f) - E_i(\underline{k}_i) - \hbar \omega) \\ &= |M_{fi}|^2 \delta(E_f(\underline{k}_f) - E_i(\underline{k}_i) - \hbar \omega) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Bei diesem Anregungsprozeß gilt die Energieerhaltung. Dies wird in Gl. (3.2) durch die δ -Funktion berücksichtigt:

$$E_f = E_i + \hbar \omega . \quad (3.3)$$

Das Übergangsmatrixelement M_{fi} beinhaltet die physikalischen Eigenschaften sowohl des Anfangszustandes als auch des Endzustandes sowie die Wechselwirkung mit dem Lichtfeld. D. h. R_{if} - und damit die spektrale Struktur der Photoemissionsspektren - hängt neben der Dichte der Anfangs- bzw. Endzustände auch von der Frequenz des eingestrahlten Lichtes ab. Für den Fall, daß $|\psi_i\rangle$ und $\langle\psi_f|$ beide dreidimensionale Blochfunktionen sind, hat M_{fi} nur dann einen von Null verschiedenen Wert, wenn bei dem Übergang der Wellenzahlvektor erhalten bleibt:

$$\underline{k}_f = \underline{k}_i . \quad (3.4)$$

Beim Transport zur Oberfläche können die Elektronen gestreut werden. Die dabei mögliche Änderung ihrer Bewegungsrichtung bzw. ihrer Energie führt zu einem Untergrund von Sekundärelektronen. Dieser Untergrund ist dem gesamten Photoemissionsspektrum überlagert und besonders ausgeprägt im Bereich niedriger kinetischer Energie (vgl. Abb. 3.1b).

An der Kristalloberfläche können die Elektronen, die auf Grund ihrer Bewegung senkrecht zur Oberfläche genügend Energie haben, um die Potentialbarriere zu überwinden, den Kristall verlassen. Der Durchtritt durch die Oberfläche kann dabei als Streuung an einem zweidimensionalen periodischen Streupotential beschrieben werden (Abbruch der Periodizität). Für Elektronen, die nach der Anregung den Kristall verlassen haben, ohne eine inelastische Streuung zu erfahren, erhält

man aus einer einfachen Energiebilanz den Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie E_B und der kinetischen Energie (Abb. 3.1a)

$$E_{\text{KIN}} = \hbar \omega - E_B - \Phi \quad . \quad (3.5)$$

Die Bindungsenergie ist dabei auf die Energie des Fermi-Niveaus bezogen und Φ ist die Austrittsarbeit. Diese Energiebilanz gilt nur im Rahmen einer Einteilchennäherung für nicht untereinander wechselwirkende Elektronen /26/. Dabei sind dann Vielteilcheneffekte vernachlässigt, die in Form von Relaxationsenergien berücksichtigt werden müßten (vgl. Kap. 3.1.4).

Die Ausdringtiefe λ für Photoelektronen ist durch Streuprozesse begrenzt. Nach einer Arbeit von Seah und Dench /27/ hängt sie von der kinetischen Energie der Elektronen ab (Abb. 3.2).

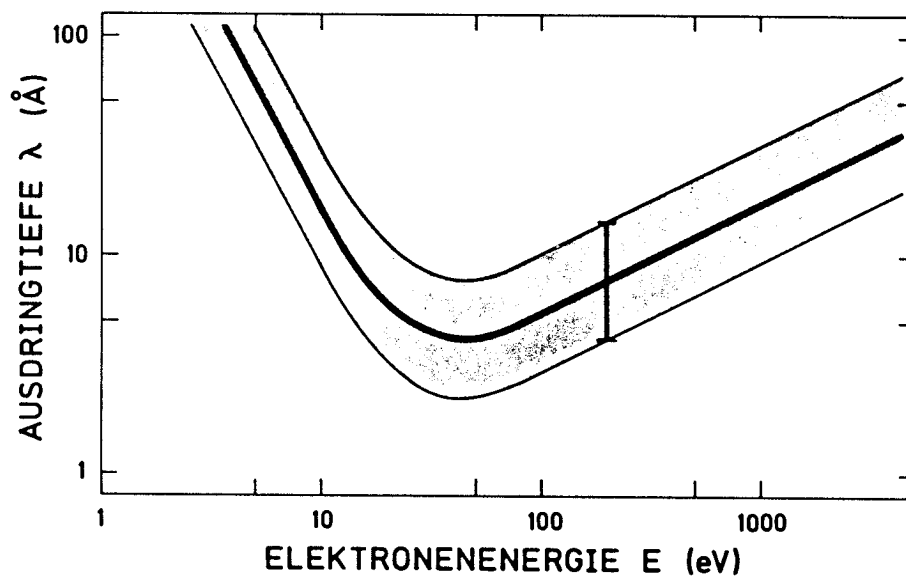


Abb. 3.2: Ausdringtiefe für Elektronen als Funktion der Energie nach /27/.

Mit zunehmender kinetischer Energie wächst die Zahl der möglichen Streuprozesse im Festkörper. Gleichzeitig nimmt auf Grund der wachsenden Geschwindigkeit die Verweildauer und damit die Zeit für eine Wechselwirkung ab. Qualitativ läßt sich also der Verlauf von λ in Abb. 3.2 verstehen.

Nach Gl. (3.5) hat man nun die Möglichkeit, über die Frequenz des eingestrahlten Lichtes die kinetische Energie der Photoelektronen und damit die Informationstiefe einzustellen. Bei geeigneter Wahl ist es möglich, mit einer Ausdringtiefe von einigen Atomlagen, d. h. sehr oberflächenempfindlich, zu messen.

3.1.2 WINKELAUFGELOSTE PHOTOEMISSIONSSPEKTROSKOPIE

Die Emission von Photoelektronen aus Kristalloberflächen ist u. a. auch vom Emissionswinkel abhängig. Benutzt man für ein Photoemissionsexperiment einen Energieanalysator mit eng begrenztem Akzeptanzwinkel, kann man diese Winkelabhängigkeiten auswerten. Man erhält daraus Informationen z. B. über elektronische Eigenschaften des Festkörpers oder über die Struktur und Symmetrie von Adsorbaten. Insbesondere besteht die Möglichkeit, mit ARUPS (Angle Resolved UPS) sowohl die Energien als auch die Wellenzahlvektoren der besetzten Zustände der elektronischen Bandstruktur $E(\underline{k}_i)$ von kristallinen Materialien zu ermitteln. Auf Grund des Potentialsprunges an der Oberfläche ist beim Austritt des Photoelektrons aus dem Kristall lediglich die Komponente des Wellenzahlvektors parallel zur Oberfläche eine Erhaltungsgröße (3. Schritt im 3-Stufenmodell):

$$\underline{K}_{||} = \underline{k}_{f||} + \underline{G}_{||} \quad . \quad (3.6)$$

$\underline{K}_{ }$:	Parallelkomponente des Wellenzahlvektors des freien Elektrons im Vakuum
$\underline{k}_{f }$:	Parallelkomponente des Wellenzahlvektors des angeregten Elektrons im Kristall
$\underline{G}_{ }$:	Parallelkomponente eines reziproken Gittervektors

Die Komponente $\underline{k}_f$ senkrecht zur Oberfläche bleibt nicht erhalten und daher unbestimmt. Dies macht eine Angabe der vollen 3-dimensionalen Bandstruktur direkt aus den ARUPS-Spektren unmöglich, weil dazu die Kenntnis des vollständigen 3-dimensionalen $\underline{k}$ -Vektors notwendig ist.

Bei 2-dimensionalen periodischen Systemen dagegen, wie man sie in guter Näherung zum Beispiel bei Oberflächenzuständen oder extrem dünnen Adsorbatfilmen auf Halbleiteroberflächen findet, ist die Bandstruktur $E(\underline{k}_{||})$ nur von dem 2-dimensionalen $\underline{K}$ -Vektor parallel zur Oberfläche abhängig. Hier ist es also direkt möglich, mit ARUPS die

2 D-Dispersion der elektronischen Bandstruktur anzugehen. In Abb. 3.3 ist die prinzipielle geometrische Anordnung für ein ARUPS-Experiment dargestellt.

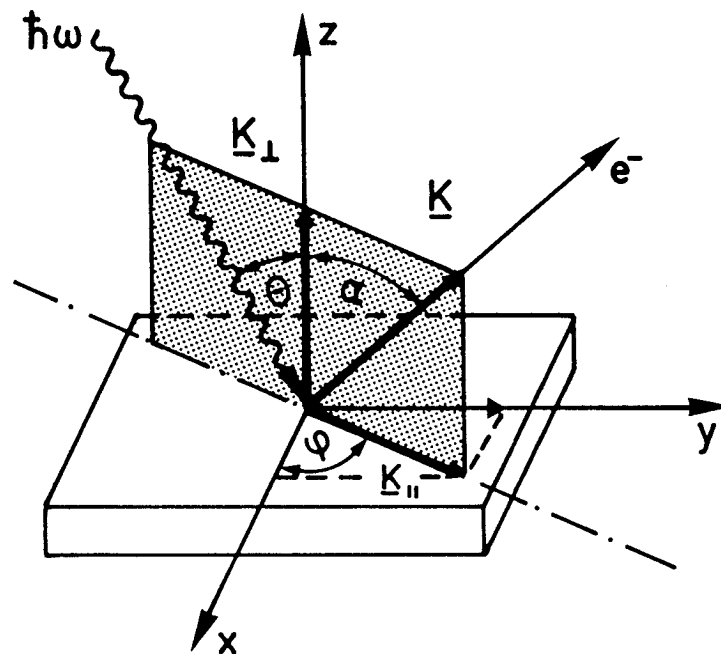


Abb. 3.3: Emissionsgeometrie an der Kristalloberfläche
 $\underline{K} = \underline{K}_{\parallel} + \underline{K}_{\perp}$: Wellenzahlvektor des emittierten Elektrons

Bestimmt man außer der kinetischen Energie der Photoelektronen auch noch ihre Bewegungsrichtung, so kann man auch ihren Wellenzahlvektor parallel zur Oberfläche angeben.

Mit

$$E_{\text{KIN}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (3.7)$$

folgt

$$K_{||} = K \sin \alpha = \left(\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{KIN}} \right)^{1/2} \sin \alpha. \quad (3.8)$$

Mit Gl. 3.6 und Gl. 3.4 ist damit der Wellenzahlvektor $\underline{k}_{||}$ des Anfangszustandes $|\psi_i\rangle$ bestimmt.

Kennt man nun die kinetische Energie, bei der Elektronen, die vom Fermi-Niveau stammen, nachgewiesen werden, so kann man die Dispersionsrelation $E(\underline{k}_{||})$ direkt in bezug auf E_F angeben, ohne dabei Aussagen über die Austrittsarbeit machen zu müssen.

In realen Photoemissionsspektren findet man stets einen großen Beitrag von Volumenzuständen, dem eine Emission aus Oberflächenzuständen überlagert ist. Um abzusichern, daß die Strukturen in ARUPS-Spektren, die man für eine solche Auswertung heranzieht, auch tatsächlich Oberflächenzuständen zuzuordnen sind, kann man vier Kriterien heranziehen:

- (i) Da die Dispersion für ein 2-dimensionales System nicht von $\underline{k}_\perp$ abhängt, muß für jede eingestrahlte Photonenenergie derselbe Verlauf von $E(\underline{k}_{||})$ erhalten werden.
- (ii) Bei Messung unter Normalemission, d. h. $\underline{K}_{||} = \underline{k}_{||} = 0$, erhält man aus der Bandstruktur nur Beiträge vom Γ -Punkt. Bei einer 2-dimensionalen Bandstruktur findet man die Strukturen in den Spektren unabhängig von der Photonenenergie immer bei derselben Bindungsenergie relativ zu E_F . Dagegen zeigen Volumenzustände,

deren Dispersion auch bei $\underline{k}_{1||} = 0$ noch von $\underline{k}_{\perp}$ abhängt, eine Veränderung in ihrer energetischen Lage in Abhängigkeit von der Photonenenergie.

- (iii) Ein echtes Oberflächenzustandsband liegt in einem für Volumenzustände verbotenen Energiebereich. D. h. es bietet sich ein Vergleich der gemessenen Dispersion $E(\underline{k}_{1||})$ mit der projizierten Volumenbandstruktur an.
- (iv) Im Gegensatz zu Oberflächenzuständen sollten Volumenzustände von einer Behandlung der Oberfläche unbeeinflusst bleiben. So verschwinden Oberflächenzustände in der Regel bei der Adsorption von Gasen. Dabei muß man aber darauf achten, daß nicht die gesamte Grenzschicht z. B. durch chemische Reaktionen verändert wird.

3.1.3 PHOTOEMISSIONSSPEKTROSKOPIE AN SCHOTTKY-BARRIEREN

Mit der Photoemissionsspektroskopie kann man die Valenzbandeigenschaften von Festkörpern untersuchen. Wegen der guten energetischen Auflösung ist insbesondere UPS dazu geeignet, feine Strukturen und kleine Verschiebungen in den Spektren zu analysieren. Die Informationstiefe von etwa 10 Å (UPS, HeI) ist klein gegenüber der Ausdehnung der Raumladungszone, die sich in der Halbleiterrandschicht von Schottky-Barrieren ausbildet. Die Raumladungszone kann sich bis zu mehr als 1000 Å ins Kristallinnere erstrecken /28/ und legt damit die Längenskala fest, auf der die Energiebänder ihre energetische Lage vom Volumen bis zur Oberfläche verändern. D. h. bei der Auswertung der Valenzbandspektren kann man die Bandverbiegung über den Bereich der Informationstiefe (10 Å) als konstant annehmen. Als Bezugsgröße für die energetische Lage der Valenzbandstrukturen benutzt man zweckmäßigerweise das Fermi-Niveau. Eine Bandverbiegung äußert sich dann in einer Verschiebung des gesamten Photoemissionsspektrums gegenüber dem Fermi-Niveau, dessen energetische Lage konstant bleibt (thermisches Gleichgewicht). Die Bandverbiegung ist gegeben durch

$$\begin{aligned} qV_s &= E_v(z=0) - E_v(z \rightarrow \infty) \\ &= E_F - E_v(z \rightarrow \infty) - (E_F - E_v(z=0)) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Dabei ist E_v die Energie der oberen Valenzbandkante.

Der erste Term von Gl. (3.9) ist durch die Volumendotierung festgelegt und läßt sich berechnen. $E_v(z=0)$ erhält man aus der energetischen Lage des Valenzbandmaximums. Dabei müssen Elektronen vom Γ -Punkt der Brillouin-Zone nachgewiesen werden. Dazu ist es notwendig, unter Normalemission zu messen.

Im experimentell ermittelten Valenzbandspektrum kann man den Kurvenverlauf $N(\tilde{E})$ (Abb. 3.4) im Bereich des hochenergetischen Einsatzpunktes durch eine Gerade annähern.

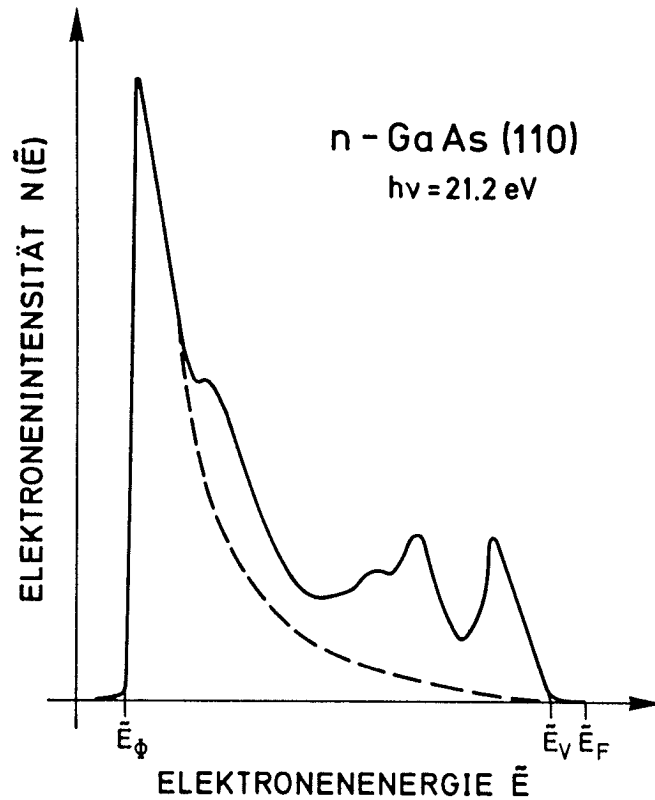


Abb. 3.4: Photoemissionsspektrum der (110)-Spaltfläche eines n-dotierten GaAs Kristalls, aufgenommen mit der HeI-Spektrallinie. Der Untergrund der Sekundärelektronen ist gestrichelt eingetragen. $\tilde{E}_\phi$ bezeichnet die Energie des niederenergetischen und $\tilde{E}_v$ die Energie des hochenergetischen Einsatzenpunktes. Um $\tilde{E}_\phi$ genau bestimmen zu können, wurde die Probe auf -5 V gegenüber Masse gelegt, was zu einer Verschiebung des Nullpunktes der Energieskala führt.

Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Energieachse erhält man die Position des Valenzbandmaximums $\tilde{E}_v(z=0)$. Die energetische Lage des Fermi-Niveaus $\tilde{E}_F$ bestimmt man analog aus Spektren, die von einem galvanisch mit der Halbleiterprobe verbundenen Metall stammen, indem man z. B. einen dicken Metallfilm auf die Oberfläche aufdampft. Für die Größen $\tilde{E}_v$ und $\tilde{E}_F$, die auf einer auf das Spektrometer bezogenen Energieskala bestimmt werden, gilt:

$$\tilde{E}_F - \tilde{E}_v = E_F - E_v(z=0) \quad . \quad (3.10)$$

Mit Gl. (3.9) ist man damit in der Lage, absolute Werte für die Bandverbiegung anzugehen. Änderungen in der Bandverbiegung ΔqV_s können direkt aus der Verschiebung von $\tilde{E}_v$ bzw. aus der Verschiebung jeder scharfen Struktur der Volumenzustandsdichte in den Photoemissionsspektren bestimmt werden.

Untersucht man die Bandverbiegung auf Grund von Adsorbaten auf der Halbleiteroberfläche, so ist es möglich, daß Adsorbat bedingte Zustände dem Valenzbandmaximum überlagert sind /29/. In dem Fall sind Aussagen meist nur bei kleinen Schichtdicken unterhalb einer Monolage möglich. Für den Fall, daß bei anderen Strukturen im Photoemissionsspektrum keine zusätzlichen Verschiebungen (z. B. chemical shift) auftreten, kann man durch die Auswertung dieser Peaks ebenfalls Aussagen über die Schottky-Barriere erhalten.

Weitere Informationen über die Bandverbiegung liefert die Auswertung der Austrittsarbeit. Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

$$\Delta\Phi = \Delta\chi + \Delta\Phi_{\text{Dipol}} + \Delta qV_s \quad . \quad (3.11)$$

Dabei sind die Änderung der Elektronenaffinität $\Delta\chi$ und der Beitrag von Dipolen an der Grenzfläche $\Delta\Phi_{\text{Dipol}}$ von der Dotierung unabhängige Größen. Wenn dieser Beitrag bekannt ist, kann man aus $\Delta\Phi$ direkt die Änderung der Bandverbiegung nach Gl. (3.11) bestimmen. Die Änderung der Austrittsarbeit erhält man aus der Verschiebung des niederenergetischen Einsatzpunktes $\tilde{E}_s$ der Photoemissionsspektren

$$\Delta\Phi = \Delta\tilde{E}_s \quad . \quad (3.12)$$

Den Absolutwert für die Austrittsarbeit kann man ebenfalls angeben:

$$\hbar\omega - \Phi = \tilde{E}_F - \tilde{E}_s , \quad (3.13)$$

denn die Elektronen vom Fermi-Niveau haben im Vakuum die kinetische Energie $\hbar\omega - \Phi$, während die Elektronen bei $\tilde{E}_s$ gerade den Festkörper verlassen konnten und so keine kinetische Energie mehr haben.

Die Photoemissionsspektroskopie bietet verschiedene Ansätze zur Bestimmung der Bandverbiegung. Da die Photoemissionsspektren eine Faltung der Durchlaßkurve des Analysators und der Energieverteilung der Elektronen sind, muß bei der Angabe von Absolutwerten das Auflösungsvermögen berücksichtigt werden. Da man zur Bestimmung der Bandverbiegungsänderungen die Verschiebung von Strukturen in den Spektren auswertet, läßt sich diese direkt, also auch weitgehend unabhängig vom Auflösungsvermögen, angeben.

3.1.4 RÖNTGENPHOTOEMISSIONSPEKTROSKOPIE

Benutzt man für die Anregung der Photoelektronen Röntgenstrahlung, so kann man Elektronen auch aus stark gebundenen Rumpfniveaus herauslösen. Ihre Bindungsenergien sind elementspezifisch. Daher erhält man Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe. Insbesondere kann man die Sauberkeit von Halbleiteroberflächen kontrollieren.

Aus den Intensitäten von Substrat- und Adsorbat-Peaks in den XPS-Spektren kann man für Systeme mit einfacher Morphologie Aussagen über die Schichtdicke des Adsorbates machen. Die Emission aus Substratatomten wird durch eine adsorbierte Schicht der Dicke d exponentiell abgeschwächt. Für eine homogene Adsorbatschicht gilt:

$$I_{\text{Sub}}(d) = I_0 e^{-d/\lambda \cos \alpha} \quad (3.14)$$

Dabei ist I_0 die Intensität der Photoelektronen, gemessen an einer adsorbatfreien, sauberen Substratoberfläche. λ ist die Ausdringtiefe der Photoelektronen (Abb. 3.2), und α ist der Winkel zwischen der Emissionsrichtung der Photoelektronen und der Oberflächennormalen. Die Intensität von Photoelektronen aus der Adsorbatschicht wächst mit zunehmender Schichtdicke. Hier gilt ebenfalls für eine homogene Schicht:

$$I_{\text{Ad}}(d) = I_{\infty} (1 - e^{-d/\lambda \cos \alpha}) \quad (3.15)$$

I_{∞} ist dabei die Intensität, die an einer im Vergleich zur Ausdringtiefe λ dicken Schicht gemessen wurde.

Die nach Gl. (3.5) bestimmte Bindungsenergie E_B hängt von der chemischen Umgebung der betrachteten Atomsorte ab. Dieser sogenannte Anfangszustandseffekt ist plausibel, wenn man berücksichtigt, daß E_B zum einen von einem anziehend wirkenden Kernpotential, und zum anderen von der abstoßend wirkenden Coulomb-Wechselwirkung mit den

übrigen Elektronen bestimmt wird. Je nach chemischer Umgebung ist die räumliche Verteilung der Elektronen in den Valenzbändern unterschiedlich. Dies macht sich durch die chemische Verschiebung der Bindungsenergie des Rumpfniveaus bemerkbar. Den Bindungsenergieunterschied $\Delta E_{Bi}(A,B)$ eines bestimmten Rumpfniveaus, gemessen für eine Atomsorte i in zwei unterschiedlichen Verbindungen A und B, kann man folgendermaßen angeben:

$$\Delta E_{Bi}(A,B) = K (q_i^A - q_i^B) + (V_i^A - V_i^B) . \quad (3.16)$$

Der erste Term beschreibt die Unterschiede in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zwischen dem Rumpfniveau und den Valenzladungen q^A und q^B . Sie wird oft einfach als Abschirmungseffekt mit einem Abschirmungspotential

$$K q_i = \frac{q_i}{F_{v,i}} \quad (3.17)$$

beschrieben. Dabei ist $F_{v,i}$ der mittlere Radius der Valenzschale der Atomsorte i . Der zweite Term hat den Charakter eines Madelung-Potentials,

$$V_i = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{R_{ij}} , \quad (3.18)$$

gegeben durch die Ionenladungen q_j , die sich in Abständen R_{ij} vom Atom i befinden.

Außer der chemischen Verschiebung haben auch Endzustandseffekte einen Einfluß auf die Bindungsenergie. Dabei berücksichtigt man, daß nach der Emission ein einfach ionisiertes Atom im Festkörper zurückbleibt. Das Elektronensystem als Ganzes wechselwirkt mit dieser lokalisierten positiven Ladung und relaxiert in einen neuen Grundzustand. Die dabei anfallende Relaxationsenergie wird dem Photoelektron als zusätzliche kinetische Energie übertragen. Man unterscheidet zwischen

intramolekularer Relaxation, die von einer Kontraktion der Wellenfunktionen von Rumpfelektronen im ionisierten Atom herrührt und einer extramolekularen Relaxation. Darunter sind die Unterschiede zwischen der Relaxation eines freien Atoms (Moleküls) im Vakuum und der von einem Atom zusammengefaßt, das sich in einer andersartigen Umgebung befindet (Oberfläche, Kristall). Die Relaxation ist auf die Polarisierung der Rumpfelektronen benachbarter Atome und auf eine Bewegung von Valenzelektronen in Richtung auf die positive Ladung zurückzuführen.

Die große Zahl von Korrekturen, die vorgenommen werden müßten, um die experimentell ermittelte Bindungsenergie E_b mit der Anfangsenergie eines Photoelektrons im Grundzustand E_i vergleichen zu können, macht die Komplexität des Photoemissionsprozesses deutlich. Um in der Praxis Aussagen über den Bindungszustand von Atomen in Festkörpern zu erhalten, vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit denen von Referenzmessungen an Substanzen mit bekannter Stöchiometrie.

3.2 AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Mit AES (Auger Electron Spectroscopy) kann man die chemische Natur der Atome in den obersten Atomlagen eines Festkörpers bestimmen. Das Meßprinzip beruht auf dem Auger-Effekt. Durch Beschuß des Festkörpers mit hochenergetischen Elektronen werden Rumpfniveaus ionisiert. Dadurch werden Übergänge von Elektronen aus höheren Schalen in die tiefer gelegenen Rumpfniveaus möglich. Die dabei freiwerdende Energie wird einem weiteren Elektron übertragen, das dann als Augerelektron den Festkörper verlassen kann.

Man nutzt dabei aus, daß die kinetischen Energien der Auger-Elektronen elementspezifisch sind. Die Ausdringtiefe, die die Oberflächenempfindlichkeit bestimmt, hängt von der kinetischen Energie der Auger-Elektronen ab (vgl. Abb. 3.2).

Im Rahmen dieser Arbeit wird AES im wesentlichen dazu benutzt, um Aussagen über Zusammensetzung der Proben im oberflächennahen Bereich, insbesondere in bezug auf mögliche Kontaminationen, wie Kohlenstoff oder Sauerstoff, zu erhalten. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1 % einer Monolage. Eine ausführliche Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten findet man in einem Übersichtsartikel von R. Kern /30/ oder in Lehrbüchern /31,32/.

3.3 BEUGUNG LANGSAMER ELEKTRONEN

LEED (Low Energy Electron Diffraction) ist eine Methode, mit der man Aussagen über die Periodizität der Atomanordnung in einer Festkörperoberfläche erhält. Elektronen mit einer kinetischen Energie im Bereich unter 100 eV werden senkrecht auf eine Kristalloberfläche geschossen. Durch Interferenz der rückgestreuten Elektronen entsteht ein Beugungsbild. Die Eindringtiefe der Elektronen beträgt bei der Energie von 100 eV nur 3 Å bis 4 Å. Daher tragen nur Elektronen, die an Atomen in den obersten Atomlagen eines Kristalls gestreut werden, zum Beugungsbild bei. LEED ist daher eine sehr oberflächenempfindliche Methode.

Man erhält detaillierte Informationen über die Lage der Atome in den obersten Lagen, wenn man die Intensität der einzelnen Reflexe in Abhängigkeit von der Elektronenenergie untersucht (vgl. /32/). Eine Auswertung, die nur die Lage der einzelnen Reflexe berücksichtigt, liefert Aussagen über die Periodizitätsintervalle an der Oberfläche.

Im Rahmen dieser Arbeit wird LEED dazu benutzt, die Kristallinität der Oberfläche zu prüfen, und die Auswertung ist auf einen qualitativen Vergleich der LEED-Bilder von mit Adsorbat bedeckten Oberflächen und der Gitterstruktur des Volumens beschränkt. Die Beschreibung einer rekonstruierten Oberflächenstruktur geschieht dabei mit der Nomenklatur nach Wood /33/.

3.4 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (SEM, Scanning Electron Microscopy) kann man kleinste Objekte betrachten und photographieren. Dazu wird ein sehr fein fokussierter Elektronenstrahl mit einem Strahldurchmesser von 25 Å bis 200 Å mit Hilfe von Ablenkspulen über die Probe gerastert. Aus einer Punkt zu Punkt Zuordnung des Strahlortes und der an diesem Ort erzeugten Sekundärelektronenintensität auf einem Monitor erhält man eine Abbildung der Probe. Bei der Auswertung der Bilder ist zu beachten, daß die Sekundärelektronen hier unter einem Winkel von 70° zur Oberflächennormalen nachgewiesen werden. Dadurch wird die Empfindlichkeit für kleine Strukturen in vertikaler Richtung gegenüber einem senkrechten Nachweis verbessert. Eine ausführliche Beschreibung der Rasterelektronenmikroskopie findet man bei Wells /34/ und Reimer /35/.

4 EXPERIMENTELLES

Die Untersuchung von Adsorbat-Halbleiter-Grenzflächen erfordert extrem saubere Oberflächen. Schon eine Konzentration von adsorbatinduzierten Oberflächenzuständen, die nur einem Hundertstel der Zahl aller Oberflächenatome entspricht, kann zu einer Bandverbiegung in der Halbleiterrandschicht führen (vgl. Kap. 2). Deshalb werden die Untersuchungen im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt.

In diesem Kapitel werden die experimentellen Bedingungen beschrieben, die durch die UHV-Apparatur und die zur Verfügung stehenden Analysemethoden festgelegt sind. Außerdem werden Angaben über die untersuchten Proben und ihre Präparation gemacht.

4.1 UHV-APPARATUR UND MESSMETHODEN

Die Versuchsanlage besteht aus einem Edelstahlrezipienten, der die Proben und die Oberflächenanalysengeräte aufnimmt, und einer Pumpeneinheit aus einer Ionengetterpumpe und einer Titansublimationspumpe. Nach dem Ausheizen des Systems wird ein Basisdruck von etwa 7×10^{-9} Pa erreicht. Der Elektronenenergieanalysator und die UV-Lampe befinden sich in der Arbeitsebene des Rezipienten, genauso wie ein 4-Gitter-LEED-System. Ebenfalls sind in dieser Ebene eine Spaltzange, ein Verdampfer für Metalle und eine Arsenquelle angebracht. Die Röntgenröhre sowie eine Elektronenquelle zur Aufnahme von Auger-Spektren [36] sind oberhalb des Elektronenenergieanalysators in einem Winkel von $62,5^\circ$ bzw. 70° zur Arbeitsebene eingebaut. Durch ein 8"-Fenster gegenüber dem LEED-System kann man die Elektronenbeugungsbilder beobachten und photographieren. Mehrere kleine Fenster erleichtern die Justierung der Probe für die einzelnen Präparations-schritte und vor den Analysengeräten.

Zum Einschleusen der Proben ins UHV-System und für vorbereitende Präparationsschritte wurde ein zweiter, kleinerer Rezipient, der mit einer Turbomolekularpumpe mit zugehöriger mechanischer Vorpumpe evakuiert werden kann, über ein 4 1/2"-Ventil mit dem Hauptrezipienten verbunden. Ohne auszuheizen erreicht man in der Schleusenkammer einen Druck von 5×10^{-6} Pa. Mit einem Transfermechanismus, bei dem außer der mechanischen Befestigung fünf elektrische Kontakte mit übergeben werden können /37/, lassen sich Proben zwischen den beiden Rezipienten hin- und hertransferieren.

Im Hauptrezipienten werden die Proben an einem Manipulator befestigt /38/, dessen Drehachse vertikal im Zentrum des Rezipienten sitzt. Man kann die Proben in alle drei Raumrichtungen verschieben, um die zentrale Drehachse drehen und um eine zweite, dazu senkrechte Achse kippen.

Als Photonenquelle wurde bei den UPS-Messungen eine differentiell gepumpte He-Gasentladungslampe verwendet. Bei einem Druck von ca. 1 Torr in der Gasentladungszone werden vorwiegend Photonen der HeI-Spektrallinie mit einer Energie von 21,22 eV erzeugt. Bei Messungen mit der HeII-Spektrallinie ($\hbar\omega = 40,81$ eV) wird sie bei einem Druck von ca. 0,1 Torr betrieben. Die Halbwertsbreiten für die Spektrallinien betragen 3 meV für HeI und 17 meV für HeII /21/ und können damit im Vergleich zur Energieauflösung des Elektronenanalysators vernachlässigt werden.

Durch eine Edelstahlkapillare von 2 mm Durchmesser gelangt ein Lichtstrahl mit einem Öffnungswinkel von ca. $0,3^\circ$ auf den Kristall. Da der Winkel zwischen der Richtung des einfallenden Lichtstrahls und der Probennormalen etwa 65° beträgt, ist der Lichtfleck auf der Probenoberfläche eine Ellipse von etwa 5 mm Breite und 2,3 mm Höhe. Bei einer Spaltflächengröße von mindestens 5×5 mm sind damit zwei unabhängige Messungen in zwei getrennten Bereichen derselben Spaltfläche möglich (Abb. 4.1).

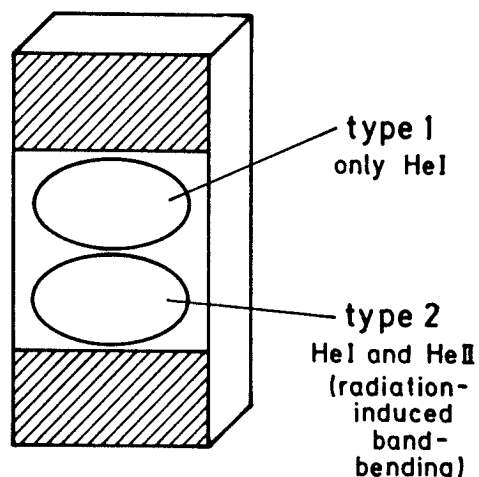


Abb. 4.1: Gespaltener III-V-Halbleiterkristall.

Die schraffierten Bereiche haben vom Einsägen der Schlitze eine raue Oberfläche. Die Ellipsen markieren den Lichtfleck von der UV-Quelle auf der zur Messung zur Verfügung stehenden spiegelnden (110)-Spaltfläche. An InP(110)-Spaltflächen wird durch die Bestrahlung mit HeII-Licht im Bereich 2 eine lokale Bandverbiegung induziert (vgl. Kap. 6), während im Bereich 1 nur mit der HeI-Linie gemessen wird.

Dies wird in Kapitel 6 ausgenutzt, um den Effekt einer durch HeII-Licht induzierten Bandverbiegung (im Bereich 2) mit der Ausbildung der Schottky-Barriere durch Arsen-Adsorption (im Bereich 1) zu vergleichen. Eine detaillierte Beschreibung konstruktiver Einzelheiten der UV-Quelle findet man in den Arbeiten von Büchel /39/ und Spitzer /36/.

Für die XPS-Untersuchungen stand eine separat gepumpte Röntgenröhre der Firma VG zur Verfügung. Die Messungen wurden mit den K_{α} -Linien von Aluminium mit einer Photonenenergie von 1486,6 eV und einer Halbwertsbreite von 0,83 eV bzw. Magnesium mit einer Energie von 1253,6 eV und einer Halbwertsbreite von 0,68 eV durchgeführt. Eine dünne Aluminiumfolie ($d \approx 1 \mu\text{m}$) in der Austrittsöffnung der Röntgenröhre absorbiert die ebenfalls anfallende Bremsstrahlung und verhindert einen Druckanstieg im Rezipienten während des Betriebes der Röhre. Weitere Bemerkungen zur Funktion und zum Betrieb der Röntgenröhre findet man bei Mattern-Klosson /40/.

Die Energieanalyse der Photoelektronen geschieht mit einem 180°-Kugelanalysator der Firma Leybold. Eine Elektronenoptik aus zwei Linsen und einer Beschleunigungsstrecke zwischen den beiden Linsen bildet einen Bereich der Probe auf den Eintrittsspalt des energiedispersiven Halbkugelkondensators ab (Abb. 4.2). Nur solche Elektronen, bei denen die ihrer Geschwindigkeit entsprechende Zentrifugalkraft und die im Kugelkondensator wirkende elektrische Feldkraft entgegengesetzt gleich groß sind, können den Austrittsspalt erreichen. Sie werden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher und einer nachgeschalteten Elektronik nachgewiesen. Die Spannung zwischen den beiden Halbschalen des Kugelkondensators legt also die sogenannte Durchlaßenergie des Spektrometers fest.

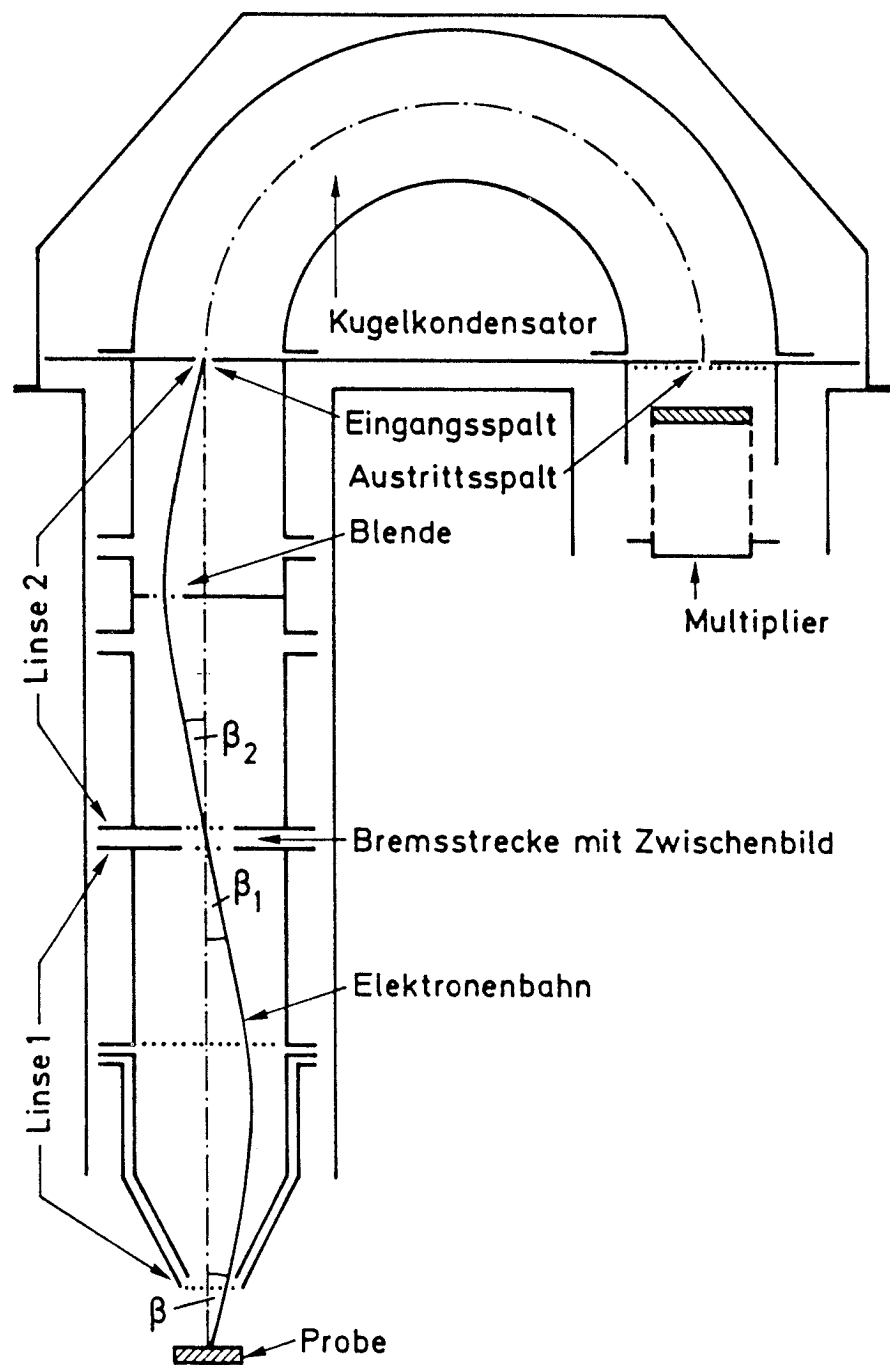


Abb. 4.2: Halbkugelanalysator mit vorgeschalteter Elektronenoptik. In der Beschleunigungsstrecke ändert sich die Bewegungsrichtung der Elektronen nach Gl. (4.1). β = Eintrittswinkel der Elektronen in das Spektrometer.

Die relative Energieauflösung $\Delta E/E$ ist eine Konstante, die durch die Analysatorgeometrie festgelegt ist. Die Photoemissionsspektren wurden mit konstanter absoluter Auflösung ΔE aufgenommen, d. h. mit konstanter Durchlaßenergie, da so die Transmissionsfunktion des Kugelkondensators konstant ist. Daher müssen Elektronen, die mit unterschiedlichen kinetischen Energien in das Spektrometer eintreten, in der Beschleunigungsstrecke auf die Durchlaßenergie beschleunigt oder abgebremst werden. Dabei ändern sie ihre Bewegungsrichtung nach folgendem "Brechungsgesetz":

$$\frac{\sin\beta_1}{\sin\beta_2} = \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^{1/2} \quad (4.1)$$

Dabei sind E_1 und β_1 bzw. E_2 und β_2 Energie und Winkel zur elektronenoptischen Achse vor bzw. nach dem Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke (Abb. 4.2). E_2 ist die Durchlaßenergie und β_2 ist durch eine Blende auf $4^\circ \pm 2^\circ$ festgelegt.

Da die Elektronenlinse, die sich zwischen der Probe und der Beschleunigungsstrecke befindet, eine Abbildung im Maßstab 2 : 1 macht, ist der Winkel β , unter dem die Elektronen in das Spektrometer eintreten müssen, damit sie den Eintrittsspalt des Kugelkondensators treffen, festgelegt zu

$$\beta = 2 \beta_1 \quad (4.2)$$

β ist dabei gegen die elektronenoptische Achse gemessen, die ihrerseits in der Arbeitsebene des Rezipienten liegt. Der Eintrittswinkel β hängt also genau wie die Winkelauflösung vom Verhältnis aus Elektronenenergie (E_1) und Durchlaßenergie (E_2) ab. Da die Durchlaßenergie während der Aufnahme eines Spektrums konstant bleibt, werden demnach Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie unter verschiedenen Winkeln nachgewiesen.

Die Ausgangsposition für die ARUPS-Messungen in Kap. 5 ist die Normalemission. In dieser Einstellung werden auch die UPS-Spektren zur Bestimmung der Bandverbiegung in Kap. 6 und in Kap. 7 aufgenommen. Die Einstellung der Normalemission erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird die Probe mit ihrer Oberfläche senkrecht vor den Energieanalysator justiert. Diese Position kann man an Hand des einfallenden und an der Probenoberfläche reflektierten Lichtstrahls aus der UV-Quelle kontrollieren. Der einfallende und der reflektierte Strahl liegen dann symmetrisch in bezug auf die optische Achse des Analysators beide in der Arbeitsebene des Rezipienten. Im zweiten Schritt wird die Probe mit dem Kipp-Mechanismus so lange um eine Achse, die senkrecht zur optischen Achse und in der Arbeitsebene liegt, gedreht, bis der hochenergetische Einsatzzpunkt der UPS-Spektren, der sich in Abhängigkeit von der Winkelstellung ändert, bei maximaler Energie liegt. Dann stammen die energiereichsten Elektronen vom Valenzbandmaximum bei Γ und treten somit senkrecht aus dem Kristall aus. Für HeI-Spektren von GaAs ist der Kristall dann etwa 8° gegen die optische Achse geneigt, und die Winkelauflösung beträgt etwa $\pm 4^\circ$.

Der Eintrittsspalt des Halbkugelkondensators hat eine Größe von 10 mm x 3 mm. Damit legt bei den UPS-Messungen die Größe der beleuchteten Fläche die Begrenzung für den Bereich der Probe fest, aus dem Elektronen im Analysator nachgewiesen werden. Bei einer Energieauflösung von $\Delta E = 0,13$ eV bei den Messungen mit der HeI-Linie ergibt sich eine $K_{||}$ -Auflösung von $\Delta K_{||} = \pm 0,12 \text{ \AA}^{-1}$. Für HeII-Spektren erhält man bei einer Energieauflösung von $\Delta E = 0,2$ eV eine $K_{||}$ -Auflösung von $\Delta K_{||} = \pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$. Damit liegt die K-Auflösung je nach Richtung in $\underline{K}$ -Raum im Bereich von 15 % bis 20 % des Durchmessers der halben Brillouin-Zone für HeI und 20 % bis 35 % für HeII.

Bei der Aufnahme der ARUPS-Spektren (Kap. 5) wird zunächst die Normalemission eingestellt. Ausgehend von dieser Position wird der Kristall dann mit dem Kipp-Mechanismus um den jeweils angegebenen Winkel gekippt, wobei 32 Skalenteile am Manipulator 10° entsprechen. Da Röntgenquelle und Analysator in festen Richtungen zueinander

stehen, wird beim Kippen des Kristalls auch der Einfallswinkel des Röntgenlichts geändert. Dies müßte bei einer Untersuchung polarisationsabhängiger Effekte berücksichtigt werden.

Bei der Aufnahme der XPS-Spektren beträgt die Energieauflösung $\Delta E = 0,8$ eV für die Rumpfniveaus von Indium und Arsen und $\Delta E = 1,2$ eV für Phosphor. Die Analyse der Intensitäten der einzelnen Banden erfolgt durch Integration über die Spektren nach Abzug eines linearen Untergrundes.

Zur Steuerung des Meßablaufs und zur Erfassung und Verarbeitung der Meßdaten wurde das Spektrometer mit einem Rechner vom Typ KWS SAM 68 K gekoppelt. Die Aufnahme der Spektren kann über einen Bildschirm kontrolliert werden, und die punktweise Ausgabe erfolgt über einen Plotter.

4.2 PROBEN UND PROBENPRÄPARATION

Die Messungen wurden an unterschiedlichen einkristallinen III-V-Halbleiterproben durchgeführt. Für die gekauften Proben gelten laut Hersteller folgende Angaben (Ladungsträgerkonzentration bei Zimmertemperatur):

n-GaAs:	Te-dotiert, $n = 2,5 - 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	(Wacker)
n-GaP:	Te-dotiert, $n = 1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	(Wacker)
n-InP:	Sn-dotiert, $n = 0,6 - 1,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	(MCP)
p-InP:	Zn-dotiert, $p = 4,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	(MCP)

Mit einer Diamantsäge werden die Kristalle in kleine Quader mit den Abmessungen 5 mm x 5 mm x 9 mm zersägt. In ihre quadratischen Stirnflächen werden parallel zur [110]-Richtung etwa 2 mm tiefe Schlitzze eingesägt, die als Führungen für die Spaltkeile dienen. In der Schleusenkammer werden die Kristalle zum Ausgasen für einige Stunden auf etwa 150 °C geheizt. Nach dem Abkühlen werden sie in den UHV-Rezipienten eingeschleust und noch einmal auf etwa 200 °C geheizt. Die Präparation der reinen (110)-Oberflächen erfolgt durch Spalten im UHV.

Zum Heizen sind die Kristalle auf einem kalibrierten PTC-Widerstand (Pt 1000) befestigt, der sowohl als Heizwiderstand als auch zur Temperaturmessung benutzt werden kann. Zusätzlich wird die Temperatur mit einem Infrarotpyrometer kontrolliert. Die relative Skala des IR-Pyrometers und die Temperaturangabe des Pt 1000 werden mit der Oberflächentemperatur korreliert, indem in einer Vergleichsmessung auf die Spaltfläche ein Gold-Konstantan-Thermoelement aufgebracht wird.

Für die Präparation der Antimon-Filme wurde Sb der Reinheit 6 N bezüglich metallischer Verunreinigungen verwendet. In dem benutzten Verdampfer /40,41/ ist eine Quarzwaage eingebaut, mit der die Schichtdicke bis auf 20 % genau bestimmt werden kann. Das Sb kann bei einem Druck von 3×10^{-10} mbar verdampft werden. Der Sb-Dampf

besteht weitgehend aus Sb_4 -Molekülen /42/, die wegen ihrer geringen Stabilität /43/ beim Auftreffen auf eine Oberfläche zerfallen.

Als Arsenquelle dient ein GaAs-Wafer ($n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), aus dem durch thermische Zersetzung bei Temperaturen um 500°C Arsen verdampft wird. Zum Aufdampfen werden die Spaltflächen ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) in einem Abstand von etwa 2 mm bis 3 mm direkt vor den GaAs-Wafer ($8 \text{ mm} \times 11 \text{ mm}$) positioniert, der durch direkten Stromfluß heizbar ist. Beim Heizen des Wafers wird als Folge des vorhandenen Arsendampfes, der sich hauptsächlich aus As_2 -Molekülen zusammensetzt /44,45/, ein Anstieg des Hintergrunddrucks beobachtet. Der Hintergrunddruck wird mit einem Ionisationsmanometer im unteren Teil des Rezipienten gemessen. Über den Heizstrom wird beim Verdampfen der Druckanstieg vom Basisdruck ($7 \times 10^{-9} \text{ Pa}$) im Bereich von $5 - 10 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ geregelt. Es stellt sich heraus, daß die aus dem Anstieg des Hintergrunddruckes gewonnene As-Dosis (10^{-2} Langmuir) eine reproduzierbare Skala für das Arsenverdampfen darstellt, obwohl der lokale Druckanstieg in dem kleinen Volumen zwischen As-Quelle und Probenoberfläche - und damit die tatsächlich dem Kristall angebotene As-Dosis - erheblich größer sein dürfte. Mit XPS lassen sich nach dem As-Verdampfen keine Verunreinigungen, insbesondere kein Gallium, nachweisen.

Ein Teil der Messungen wird an InP-Proben durchgeführt, die mit Plasma-MOCVD hergestellt werden (Abb. 4.3). In einem ersten Schritt wird dabei aus den gasförmigen Ausgangssubstanzen Triethylindium (TEI) und Phosphin (PH_3) bei einer Wachstumstemperatur von 600°C eine mit Disilan (Si_2H_6) n-dotierte ($n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) InP-Schicht auf InP-Substrat abgeschieden.

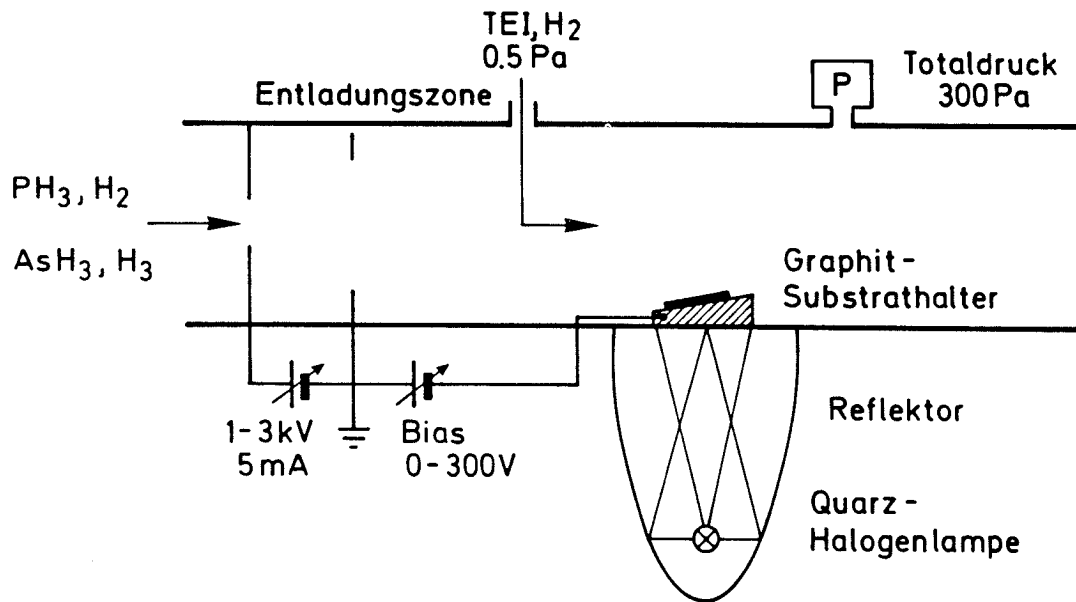


Abb. 4.3: Plasma-MOCVD-Reaktor

Bei der InP-Epitaxie gelangen die gasförmigen Ausgangssubstanzen Triethylindium (TEI , $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) und Phosphin (PH_3) zusammen mit Wasserstoff als Trägergas in den Bereich des auf 600°C geheizten InP-Substrates. Dort werden sie thermisch zerlegt, und es wird epitaktisch InP abgeschieden. Beim Abscheiden dicker Arsen- und Phosphor-Schichten befindet sich das Substrat bei Temperaturen von weniger als 300°C . Zur Zerlegung des Arsins (AsH_3) bzw. des Phosphins wird dabei in der Entladungszone durch Anlegen einer Hochspannung eine Gasentladung (Plasma) gezündet.

In einem zweiten Schritt besteht dann die Möglichkeit, auf den Oberflächen einen dicken Film von As oder P abzuscheiden. Die As-Filme (P-Filme) sind nur bei Temperaturen unterhalb von 300 °C (380 °C) stabil, was nicht ausreicht, um die gasförmigen Ausgangssubstanzen AsH_3 (Arsin) bzw. PH_3 (Phosphin) zu zerlegen. Bei der Plasma-MOCVD kann man im vorderen Bereich des Reaktors - der Entladungszone - durch Anlegen einer Hochspannung eine Gasentladung zünden, in der das AsH_3 (PH_3) zerlegt wird. Auf diese Weise kann man in 15 Minuten eine As- bzw. P-Schicht von mehr als 100 Å Dicke abscheiden. Eine genaue Beschreibung der Plasma-MOCVD findet man bei Heinecke /46/, und Details über die Reinigung des InP-Substrates und die Präparation der dicken As- und P-Schichten sind bei Leiber /47/ beschrieben.

Die so präparierten Proben werden durch Luft in die Schleusenkammer der UHV-Apparatur gebracht und im Vakuum der Schleusenkammer auf 150 °C geheizt. Nach dem Abkühlen werden sie ins UHV eingeschleust und stehen zum weiteren Experiment zur Verfügung.

5 ANTIMON AUF GaAs(110) UND GaP(110)

In den folgenden Abschnitten werden die elektronischen Eigenschaften von Sb auf den (110)-Oberflächen von GaAs und GaP untersucht. Der Schwerpunkt dieser Untersuchung liegt bei der experimentellen Bestimmung der 2-dimensionalen Bandstruktur $E(\underline{k}_{||})$, die man für geordnete Sb-Bedeckungen von einer Monolage auf III-V-Halbleiteroberflächen erwartet. Aus der Kenntnis der 2-D-Bandstruktur lassen sich mittels Vergleich mit theoretischen Modellen weitere Rückschlüsse auf die Atomgeometrie ziehen.

Zunächst wird eine Einführung in die Problematik von Sb-Schichten auf III-V-Halbleiteroberflächen gegeben. Daran schließt sich die Vorstellung der eigenen Meßergebnisse an. Schließlich erfolgt die Analyse und Diskussion der Meßergebnisse vor dem Hintergrund verschiedener theoretischer Modelle.

Die Adsorption von Sb auf III-V-Halbleiteroberflächen wurde in der letzten Zeit von einer Reihe von Arbeitsgruppen mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht /1,48-56/. Sb-Schichten der Dicke einer Monolage zeigen auf den (110)-Oberflächen aller III-V-Halbleiter eine geordnete Struktur mit einem scharfen $p(1 \times 1)$ LEED-Bild.

Insbesondere für Sb auf GaAs(110) findet man in der Literatur einiges an Hintergrundinformationen. Aus einer Intensitätsanalyse der LEED-Reflexe erhält man ein Strukturmodell für die geordnete Sb-Schicht /1/ (Abb. 5.1). Dabei setzen die Sb-Atome näherungsweise das ideale, nicht relaxierte GaAs-Gitter fort. Für Sb-Bedeckungen von mehr als 1 ML findet man auf der ersten geordneten Monolage ein Inselwachstum von zunächst amorphem und bei noch größeren Schichtdicken polykristallinem Sb /48-50/. Bei Temperaturen oberhalb von 250 °C desorbieren die Sb-Multilagen von der Oberfläche, und es bleibt die

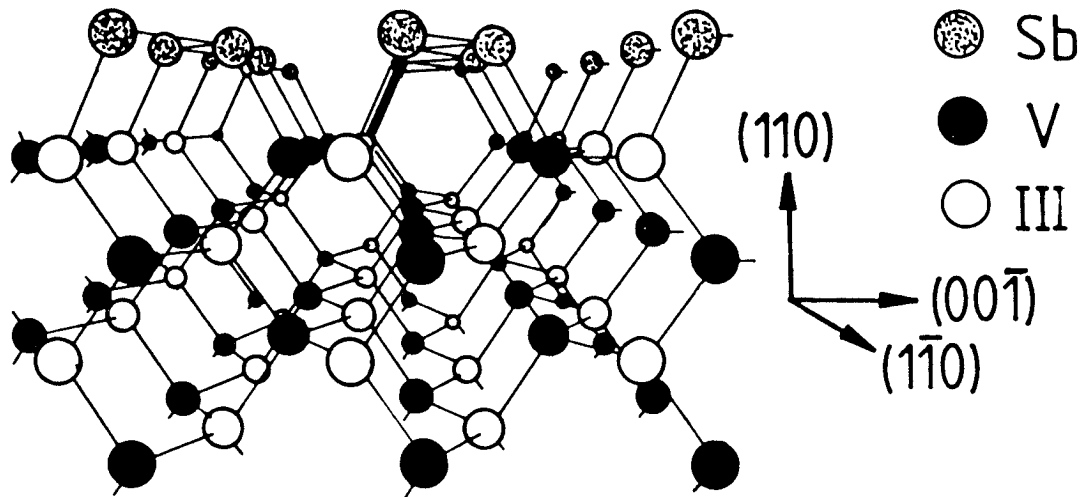


Abb. 5.1: Modellvorstellung zur Adsorption der ersten Monolage Sb auf (110)-Oberflächen von III-V-Halbleitern nach Duke /1/

erste, stärker an das Substrat gebundene Monolage zurück. Diese bleibt bis zu 550 °C stabil und wird erst bei der Zersetzungstemperatur des Substrates zerstört /48,51/. Die Ausbildung der Schottky-Barriere durch Sb-Adsorption hängt außer von den Substrateigenschaften auch von den Strukturparametern der Sb-Schicht ab /49,52-55/. Sb-Filme, aufgebracht bei Temperaturen unterhalb von 300 °C, führen zu einer Bandverbiegung, die durch Tempern bei Temperaturen von mehr als 330 °C zum Teil wieder rückgängig gemacht werden kann. Dabei scheint die Ordnung, d. h. der Grad der Kristallinität, in der Sb-Schicht eine Rolle zu spielen.

Zur theoretischen Beschreibung der elektronischen Bandstruktur des quasi 2-dimensionalen Systems, das bei einer Sb-Bedeckung von 1 ML gegeben ist, gibt es zwei unterschiedliche Ansätze. Mailhot verwendet im Rahmen eines "Tight-Binding-Modells" einen Formalismus zur Minimierung der Gesamtenergie des Systems, um die Positionen der

Atome und die elektronischen Zustände für Systeme vom Typ III-V(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) zu berechnen /56/. Das dabei erhaltene Strukturmodell gleicht dem experimentell aus der LEED-Analyse ermittelten /1/. Ein anderer Ansatz für die Berechnung ist ein selbst-konsistentes Pseudopotentialverfahren. Calandra und Mitarbeiter gehen dabei von dem gleichen Strukturmodell aus und berechnen die elektronischen Zustände für GaAs(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) an einigen Symmetriepunkten der Brillouin-Zone /57/. Für das entsprechende GaP-System berechnen sie ganze Dispersionskurven /58/.

Experimentelle Daten für die 2-dimensionale Bandstruktur vom GaAs(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) lagen bisher entweder nur an einigen diskreten Punkten der Brillouin-Zone vor /59/ oder die Messungen konnten die Dispersion dieser Zustände nicht auflösen /60/. Zum System GaP(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) liegen bislang keine Daten vor.

5.1 MESSERGEBNISSE

Für das System GaAs(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) wurden die UPS-Spektren für Elektronen mit einem Wellenzahlvektor $\underline{k}_{||}$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$ bzw. $\bar{\Gamma}\bar{X}'$ aufgenommen; d. h. entlang der $[1\bar{1}0]$ - bzw. der $[001]$ -Richtungen im Realraum (Abb. 5.2).

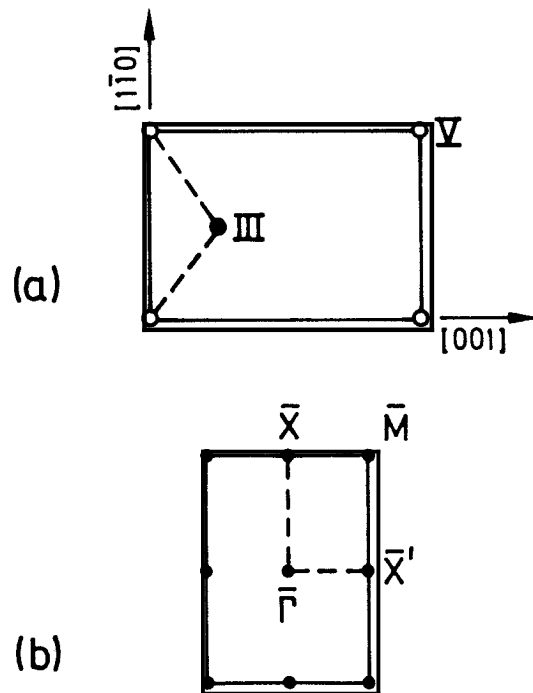


Abb. 5.2: Geometrie der (110)-Oberfläche von III-V-Halbleitern; (a) Einheitszelle und Atompositionen von Gruppe III- und Gruppe V-Elementen im Realraum; (b) dazugehörige Einheitszelle im reziproken Raum mit einigen Symmetriepunkten.

An GaP(110) wurden nur Spektren entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ (Abb. 5.2b) gemessen. Der Nachweiswinkel α (gegen die Oberflächennormale gemessen, Abb. 3.3) wurde etwa in $2,5^\circ$ -Schritten variiert. Für jeden Winkel wurden sowohl an den reinen Oberflächen als auch an den mit 1 ML Sb be-

deckten Oberflächen gemessen. Sowohl bei GaAs als auch bei GaP ergeben sich auf Grund der Sb-Bedeckung in den mit der HeI-Linie aufgenommenen Spektren signifikante spektrale Änderungen. Da die Spektren, die mit der HeII-Linie aufgenommen wurden, weniger deutliche Änderungen zeigten, und deshalb eine eher qualitative Auswertung erfolgte, wird hier auf eine explizite Darstellung verzichtet.

Abb. 5.3 zeigt eine charakteristische Auswahl von HeI-Valenzbandspektren für verschiedene Emissionswinkel α entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}'$, gemessen am System GaAs(110)-p(1x1)-Sb(1 ML). Die scharfen Strukturen, die man im Bereich des oberen Valenzbandes in den Spektren der sauberen Oberfläche erkennt, sind auf den mit Sb bedeckten Flächen zum Teil stark abgeschwächt. Bei Normalemission ($\bar{\Gamma}$) (Abb. 5.3a) erscheint im oberen Bereich des Valenzbandes eine neue, auf das adsorbierte Sb zurückzuführende Struktur S_6 . Neben dieser gut sichtbaren Bande, die bei allen Emissionswinkeln deutlich auflösbar ist, erscheint in den Spektren, die nicht unter Normalemission aufgenommen wurden, reproduzierbar eine zweite Struktur S_5 . Sie ist als Schulter im Anstieg oberhalb von S_6 erkennbar. Außerdem werden bei größeren Emissionswinkeln, d. h. für $k_{||}$ -Werte nahe $\bar{X}'$, zwei weitere adsorbatbedingte Peaks S_3 und S_4 aufgelöst (Abb. 5.3b,c). Qualitativ ähnliche spektrale Strukturen mit vergleichbarer Abhängigkeit vom Nachweiswinkel werden für die Emission entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$ beobachtet (Abb. 5.4). Außer den bisher für das System GaAs(110)-Sb beschriebenen Veränderungen treten bei Energien unter -2,5 eV zusätzliche Strukturen auf, die aber nicht in allen Messungen reproduziert werden können. Wie die weitere Diskussion zeigt (vgl. Kapitel 5.2), kann man diese Peaks nicht eindeutig der 2-dimensionalen Oberflächenbandstruktur der Grenzschicht GaAs(110)-Sb zuordnen.

Eine Serie von drei charakteristischen Valenzbandspektren vom System GaP(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ zeigt Abb. 5.5. Hier ist als einzige neue, gut aufgelöste Struktur das Band S_6 zu erkennen. Bei etwas größeren Bindungsenergien, bei denen beim System GaAs(110)-Sb das Band S_5 liegt, ist für das GaP-System ebenfalls eine Bande zu

erkennen. Sie liegt jedoch bei der gleichen Energie wie der oberste Peak in den Spektren der reinen GaP-Spaltfläche (Abb. 5.5b,c; gestrichelte Linien). Im übrigen scheint die Adsorption einer ML Sb, zumindest in dieser experimentellen Anordnung, lediglich die scharfen Banden in den Valenzbandspektren der reinen GaP(110)-Spaltfläche abzuschwächen.

Nachdem alle ARUPS-Messungen an einer mit 1 ML Sb bedeckten Oberfläche von GaAs oder GaP beendet waren, wurde ein Auger-Spektrum aufgenommen, um die Sauberkeit der Oberfläche zu überprüfen. Dabei wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verunreinigungen nachgewiesen. Danach wurde die Kristallinität der Oberfläche an Hand eines LEED-Experimentes kontrolliert. Dabei zeigten die Oberflächen ein scharfes $p(1 \times 1)$ LEED-Bild.

Abschließend wurde ein "dicker" Sb-Film von etwa 30 ML aufgebracht, um die Position des Fermi-Niveaus E_F zu bestimmen. Daraus ergibt sich einerseits, daß alle Bindungsenergien auf das Fermi-Niveau bezogen sind. Andererseits kann man auch direkt die Bandverbiegung an der Halbleiteroberfläche bestimmen, die durch die adsorbierte Monolage Sb hervorgerufen wird. Für das System GaAs(110)-Sb, bei dem die Sb-Schicht bei Zimmertemperatur aufgebracht wurde, findet man in Übereinstimmung mit vorherigen Arbeiten /52-54/ ein Fermi-Niveau-Pinning bei 750 meV oberhalb der Valenzbandkante E_v . Für das System GaP(110)-Sb kann die Pinning-Position von E_F lediglich im Bereich niedriger Sb-Bedeckungen (ca. 0,05 ML) bestimmt werden. Sie liegt bei etwa 1,3 eV oberhalb der Valenzbandkante. Bei dickeren Sb-Filmen ist die genaue Lage der Valenzbandkante E_v nicht bestimmbar, da dieser Bereich von dem Sb-induzierten Band S_6 überlagert wird (Abb. 5.5a).

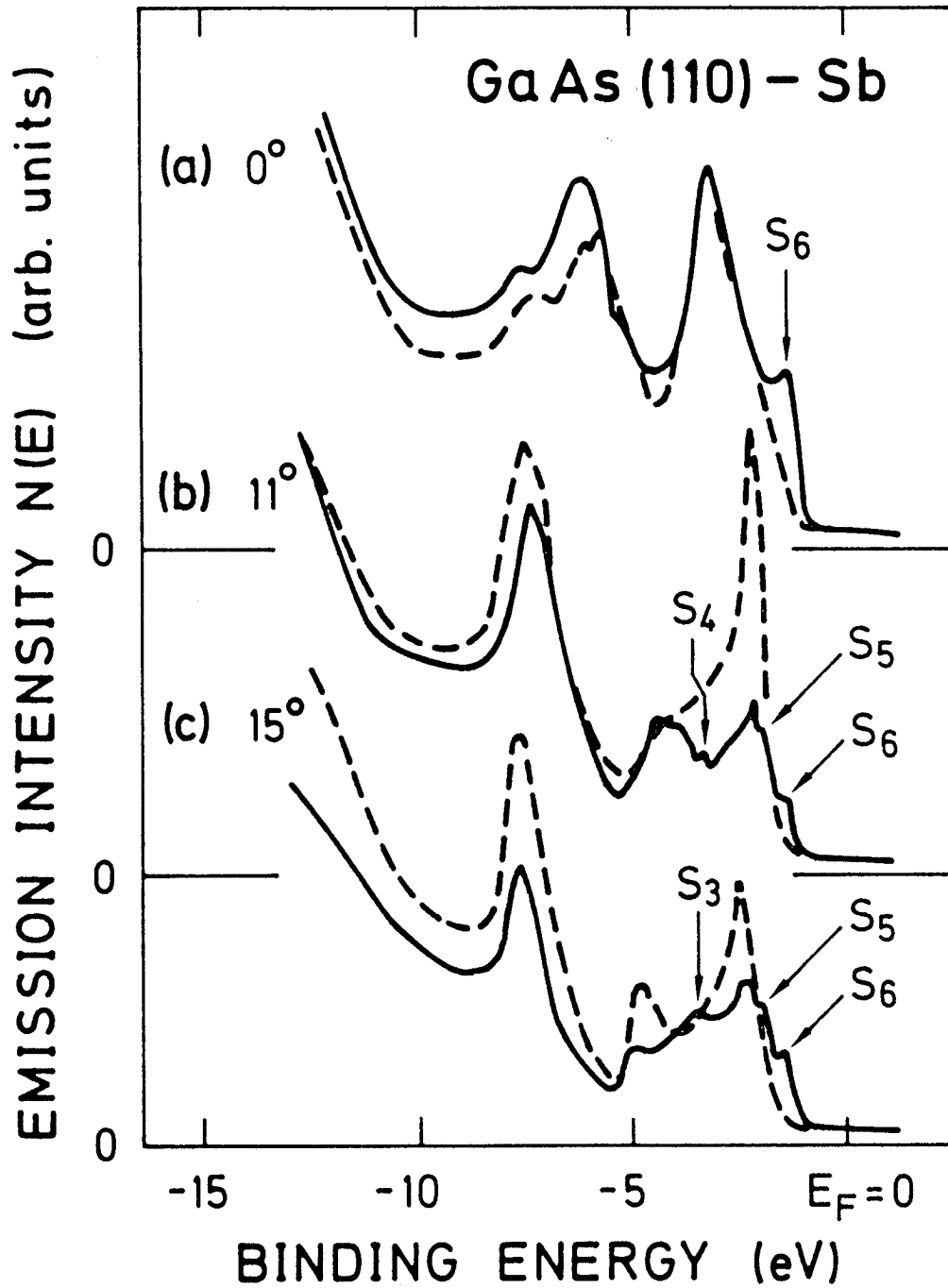


Abb. 5.3: Charakteristische HeI-Valenzbandspektren entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}'$ für die reine GaAs(110)-Oberfläche nach der Spaltung (gestrichelte Kurven) und die mit 1 ML Sb bedeckte Oberfläche (durchgezogene Linien):
 (a) Normalemission; (b) $k_{||}$ entlang $[00\bar{1}]$; (c) $k_{||}$ entlang $[001]$. Mit S_i sind die Stellen markiert, an denen die neuen Grenzflächenzustände sichtbar werden.

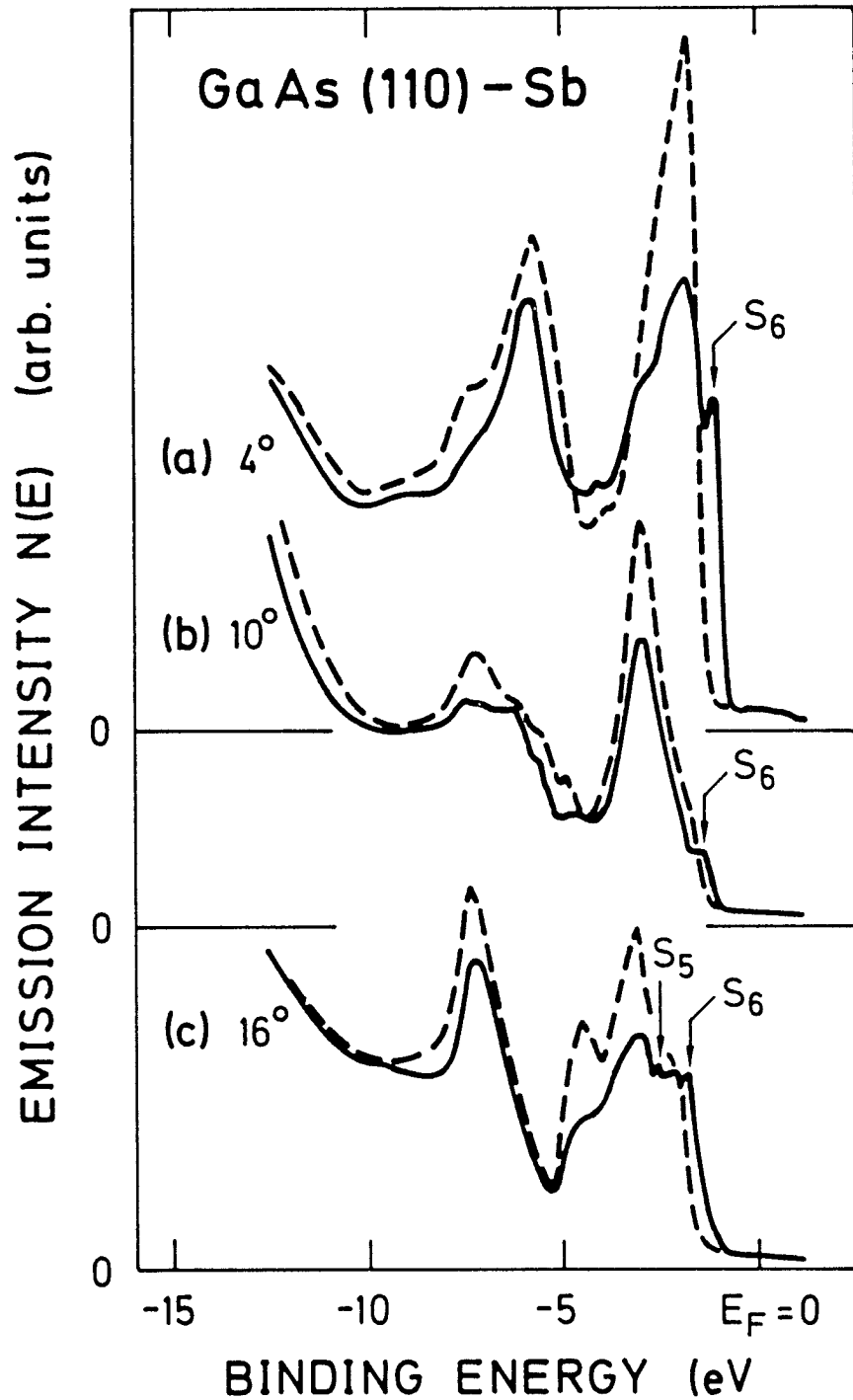


Abb. 5.4: Charakteristische HeI-Valenzbandspektren entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$ für die reine GaAs(110)-Oberfläche nach der Spaltung (gestrichelte Kurven) und die mit 1 ML Sb bedeckte Oberfläche (durchgezogene Linien) für verschiedene Nachweiswinkel. Mit S_5 bzw. S_6 sind die Stellen markiert, an denen neue Grenzflächenzustände sichtbar werden.

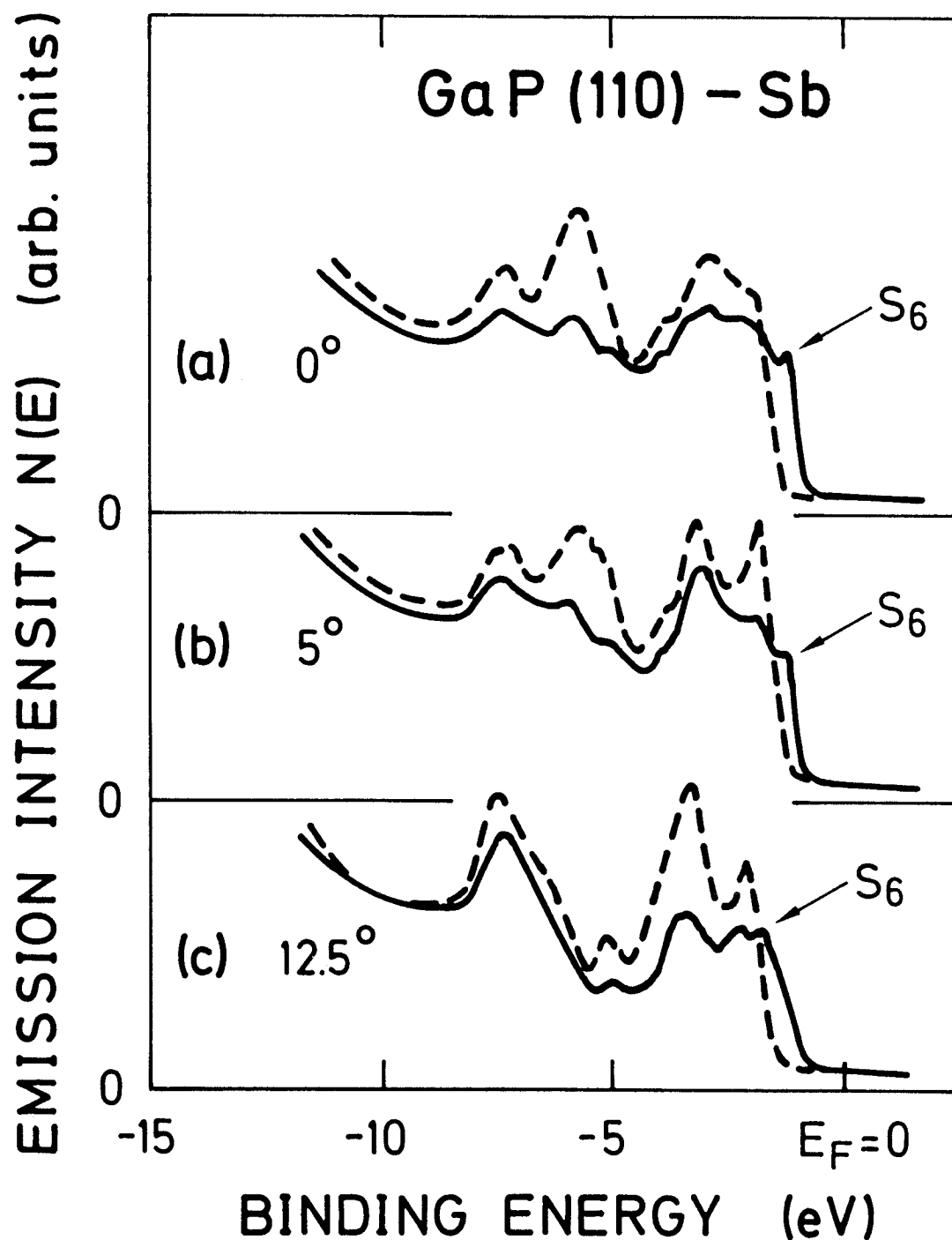


Abb. 5.5: Charakteristische HeI-Valenzbandspektren entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ für die reine GaP(110)-Oberfläche nach der Spaltung (gestrichelte Linien) und die mit 1 ML Sb bedeckte Oberfläche (durchgezogene Linien). Die Emissionsbande S₆ stammt von einem neuen Zustand an der Grenzfläche.

5.2 ANALYSE UND DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Der asymmetrische Aufbau der Elementarzelle von III-V-Halbleiteroberflächen bezüglich der Vertauschung von $[001]$ - und $[00\bar{1}]$ -Richtung (Abb. 5.2a) wirkt sich auf das Emissionsverhalten von Elektronen mit $\underline{k}$ -Vektoren entlang dieser Richtungen aus. Eine Unterscheidung zwischen den beiden Richtungen ist mit der in dieser Arbeit verwendeten LEED-Analyse nicht möglich. Eine Zuordnung der Spektren zu den exakten Emissionsrichtungen erhält man aus einem Vergleich der Messungen an der reinen GaAs-Spaltfläche mit einer Arbeit von Huijser /61/. Danach ist für Elektronen, die entlang der $[001]$ -Richtung im Winkelbereich von 10° bis 15° nachgewiesen werden, in den HeI-Valenzbandspektren eine Bande bei etwa 4 eV - 5 eV Bindungsenergie charakteristisch, während in entsprechenden Spektren entlang $[00\bar{1}]$ lediglich eine Schulter auftritt (vgl. Abb. 5.3b,c; gestrichelte Linien). Diese Arbeit zeigt auch, daß die scharfen Strukturen im oberen Bereich der Valenzbandspektren der reinen GaAs(110)-Oberflächen von Oberflächenzuständen herkommen. D. h. die durch das adsorbierte Sb bedingte Unterdrückung der Intensität dieser Banden deutet auf Veränderungen der Verteilung der Oberflächenzustände hin. Die weitere Analyse der ARUPS-Spektren konzentriert sich auf die Auswertung der 2-dimensionalen Oberflächenbandstruktur der geordneten Sb-Schicht (1 ML).

In den Spektren von den mit 1 ML Sb bedeckten Oberflächen treten im Vergleich zur reinen Oberfläche neue Peaks auf (Abb. 5.3 - 5.5). Für jeden dieser Peaks wird die Parallelkomponente des Wellenzahlvektors $k_{||}$ der emittierten Elektronen aus der kinetischen Energie E_{kin} und dem Emissionswinkel α (in bezug auf die Oberflächennormale) berechnet (Gln. (3.4), (3.8))

$$k_{||} = \left(\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{kin}} \right)^{1/2} \sin \alpha . \quad (5.1)$$

Da die zugehörige Bindungsenergie ebenfalls aus den Spektren ermittelt werden kann und die Emissionsrichtung relativ zur Einheitszelle

der Oberfläche bekannt ist, erhält man so aus jedem neuen Peak einen Meßpunkt in einem vorläufigen Bandstrukturplot für die 2-dimensionale Bandstruktur $E(\underline{k}_{||})$. In dieses Diagramm werden zusätzlich die Meßpunkte eingetragen, die sich aus den Messungen mit der HeII-Linie ergeben. Dabei ist zu berücksichtigen, daß aus diesen Meßpunkten wegen der schlechteren k -Auflösung in den HeII-Spektren keine genauen Aussagen über die Dispersion der einzelnen Bänder abgeleitet werden können, aber zumindest ein qualitativer Vergleich der energetischen Lagen möglich ist. Um zu entscheiden, welche der in dieser Darstellung auftretenden Meßpunkte tatsächlich der 2-dimensionalen Bandstruktur zuzuordnen sind, werden zwei Auswahlkriterien angewendet (vgl. Kap. 3.1.2).

Zum einen müssen Oberflächenzustandsbänder unabhängig von der verwendeten Photonenenergie (HeI, HeII) nachweisbar sein. Andererseits können Meßpunkte, die in Energielücken der projizierten Volumenbandstruktur liegen, nur von Oberflächenzuständen herkommen. Auf Grund dieser Auswahlkriterien werden eine Reihe von Banden unterhalb von $-2,5$ eV, die in den Spektren der mit einer Monolage Sb bedeckten Oberflächen neu auftreten, aussortiert. Diese Strukturen sind nicht eindeutig Oberflächenzuständen zuzuordnen. Sie können von Volumenübergängen stammen, deren Übergangsmatrixelement durch die Sb-Bedeckung beeinflußt wird. Diese Punkte sind daher auch nicht in der endgültigen Darstellung der Bandstruktur enthalten (Abbn. 5.6 und 5.7).

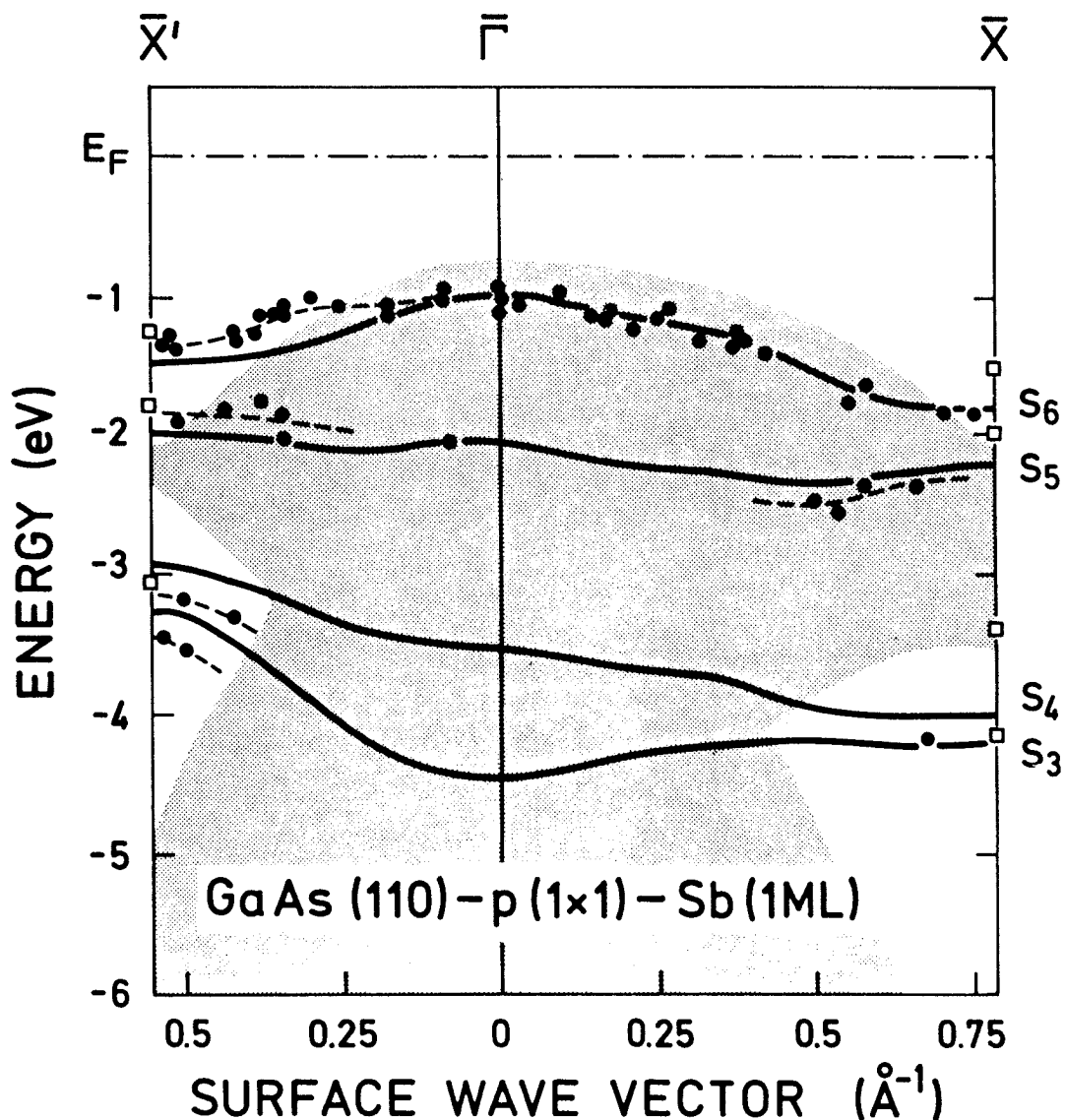


Abb. 5.6: Energiedispersion $E(\mathbf{k}_{||})$ von elektronischen Grenzflächenzuständen von 1 ML Sb auf GaAs(110) [LEED : p(1x1)]. Die experimentellen Daten sind als Punkte eingezeichnet, ihre Mittelwerte als gestrichelte Kurven; berechnete Energiebänder S_3 - S_6 nach Mailhot /56/ (durchgezogene Kurven) und nach Bertoni /57/ (Quadrate); die schattierte Fläche zeigt die projizierte Volumenbandstruktur /56/.

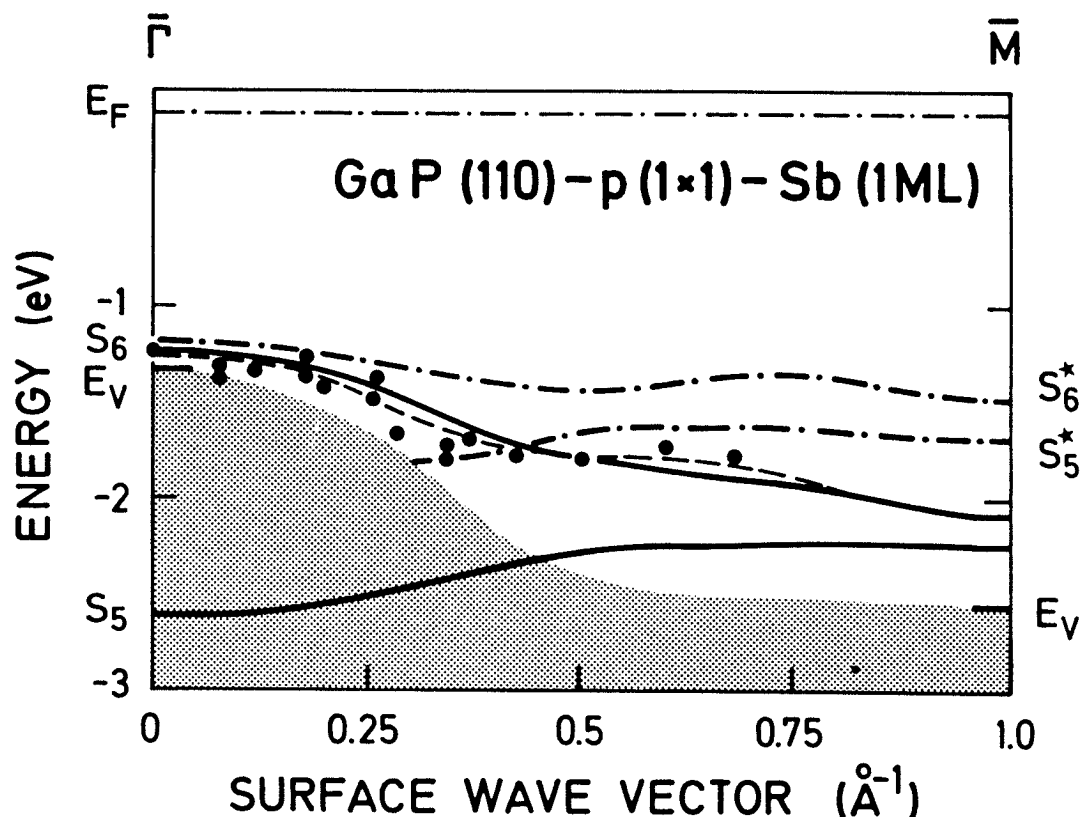


Abb. 5.7: Energiedispersion $E(k_{||})$ von elektronischen Grenzflächenzuständen nach der Adsorption von 1 ML Sb auf GaP(110) [LEED: p(1x1)]. Die experimentellen Daten sind als Punkte eingezeichnet, ihre Mittelwerte als gestrichelte Kurve. Die theoretischen Oberflächenzustandsbänder S_5^* und S_6^* (nach Manghi /58/), S_5 , S_6 und die Valenzbandkante E_v (nach Mailhot /56/) wurden näherungsweise aus den Originaldaten durch eine Mittelung der Energieeigenwerte entlang der Strecken $\bar{\Gamma}\bar{X}'\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}$ berechnet. Bei $\bar{\Gamma}$ und $\bar{M}$ ergibt das Mittelungsverfahren wieder die Originalwerte.

Für das System GaAs(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) liefern die verbleibenden Datenpunkte Beiträge zu vier getrennten Bändern S_3 - S_6 . Die einzelnen Meßpunkte streuen von Messung zu Messung ein wenig um ihren Mittelwert (Abb. 5.6, gestrichelte Kurve). Diese Streuung ist sicherlich teilweise durch die Unsicherheit in der Bandverblegung bedingt.

In Abb. 5.6 werden die experimentellen Daten für das System GaAs(110)-Sb mit der theoretisch bestimmten projizierten Volumenbandstruktur (schattierter Bereich) und mit berechneten Oberflächenzustandsbändern (durchgezogene Kurven nach /56/) verglichen. In den theoretischen Rechnungen werden die Energielagen der Bänder in bezug auf das Valenzbandmaximum bei $\bar{\Gamma}$ angegeben. Andererseits sind die Energielagen der experimentell ermittelten Datenpunkte auf die ebenfalls im Experiment bestimmte Lage des Fermi-Niveaus E_F bezogen. Man muß dabei berücksichtigen, daß 1 ML Sb, das bei Zimmertemperatur auf eine n-GaAs Spaltfläche aufgebracht wird, eine Bandverbiegung von 650 meV hervorruft /52,53/. Damit ist dann der energetische Abstand zwischen E_F und der Valenzbandkante bei $\bar{\Gamma}$ mit einer Genauigkeit von ± 50 meV, die durch die Unsicherheit in Bestimmung der Bandverbiegung gegeben ist, bestimmt. Das bedeutet, daß der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Kurven in Abb. 5.6 ohne einen willkürlichen Angleich der Bezugspunkte der Energieskalen erfolgt.

Die ARUPS-Spektren von System GaP(110)-Sb zeigen entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ lediglich eine neue Sb-bedingte Bande (vgl. Abb. 5.5). Ihre energetische Position oberhalb der Valenzbandkante E_V zeigt, daß sie der 2-dimensionalen Grenzflächenbandstruktur $E(k_{||})$ zuzuordnen ist. Die Dispersionskurve, die sich nach Gl. (5.1) ergibt, ist in Abb. 5.7 dargestellt. Auch in diesem Fall ist die energetische Lage der experimentellen Punkte auf die Energie des Fermi-Niveaus E_F bezogen. Aber der Vergleich mit den theoretischen Daten (Abb. 5.7, durchgezogene und strich-punktierte Kurven, schattiertes Gebiet) ist nicht in der gleichen Weise abgesichert wie in Abb. 5.6, da für das System GaP(110)-Sb bislang keine detaillierten Untersuchungsergebnisse über die Schottky-Barrierenhöhe vorliegen. Für die Darstellung in Abb. 5.6 wird angenommen, daß das Fermi-Niveau E_F 1,3 eV oberhalb der Valenzbandkante gepinnt ist, wie es für eine Sb-Bedeckung von 0,05 ML beobachtet wurde. Dabei muß unterstellt werden, daß sich diese Position bei höheren Bedeckungen bis zu 1 ML Sb nicht mehr ändert. Dies wird gestützt durch die Erfahrung, daß bei vielen Metall-III-V-Halb-

leiterkontakten die Schottky-Barriere schon nach Bruchteilen einer ML ausgebildet ist. Außerdem wird eine vergleichbare Pinning-Position von E_F (ca. 1,3 eV oberhalb von E_V) von Guichar /62/ nach einer Sauerstoffbehandlung von GaP(110) beobachtet.

Die theoretischen Bandstrukturechnungen für das System GaP(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) liegen nur für die Symmetrierichtungen $\bar{\Gamma}\bar{X}$, $\bar{X}\bar{M}$, $\bar{\Gamma}\bar{X}'$ und $\bar{X}'\bar{M}$ vor /56,58/ (vgl. Abb. 5.2). Für den Vergleich in Abb. 5.7 müssen daher sowohl die Oberflächenzustandsbänder S_5^* , S_6^* (nach /58/), S_5 , S_6 sowie die projizierte Volumenbandstruktur (schattierter Bereich) (nach /56/) näherungsweise berechnet werden. Für diese Näherung werden Parallelen zu der Verbindungslinie zwischen $\bar{X}$ und $\bar{X}'$ gezogen (vgl. Abb. 5.2b). Anschließend werden die Schnittpunkte dieser Verbindungslinien mit den Strecken $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}$, $\bar{\Gamma}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{X}'\bar{M}$ bestimmt. Damit ist jedem $\underline{k}$ -Vektor entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ ein Paar von $\underline{k}$ -Vektoren entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}$ bzw. $\bar{\Gamma}\bar{X}'\bar{M}$ zugeordnet. Auf diese Weise ist es möglich, für jedes $k_{||}$ entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ $E(k_{||})$ als Mittelwert der Energieeigenwerte der zugehörigen $\underline{k}$ -Vektoren entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}'\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}$ zu berechnen. Dieses Verfahren liefert für die Punkte $\bar{\Gamma}$ und $\bar{M}$ selbst natürlich wieder die Originalwerte der Theorie. Da die Dispersionskurven entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{X}'\bar{M}$ relativ flach verlaufen und sich ähnlich verhalten, bleibt der Fehler, mit dem dieses Näherungsverfahren behaftet ist, klein /63/.

Auffällig ist, daß - im Unterschied zum System GaAs(110)-Sb - keine experimentellen Daten zu dem mit S_5 bezeichneten Dispersionszweig ermittelt werden. Der Grund liegt sicherlich darin, daß in der Nähe von $\bar{\Gamma}$ der von S_5 zu erwartende Peak von dem starken Emissionsmaximum bei -2,8 eV überlagert wird (Abb. 5.5a). Für größere $k_{||}$ -Werte ($k_{||} > 0,5 \text{ \AA}^{-1}$), bei denen S_5 in der Bandlücke liegt, ist entlang $\bar{\Gamma}\bar{M}$ ein Oberflächenzustand an der reinen GaP(110)-Oberfläche Ursache für einen starken Peak (Abb. 5.5b,c) /56/. Dieser Oberflächenzustand wird mit wachsender Sb-Bedeckung abgeschwächt. Gleichzeitig würde man bei der gleichen Energie das Entstehen einer neuen Bande auf Grund von S_5 erwarten. Aus diesem Grund ist es nicht klar, ob die kleine Struktur bei -2,3 eV (Abb. 5.5b,c) eine Restemission aus dem Ober-

flächenzustand von GaP ist oder auf den Sb-abgeleiteten Zustand S_5 zurückzuführen ist. Sie wird deshalb in $E(k_{||})$ nicht berücksichtigt.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Berechnungen zeigt für beide Systeme eine gute Übereinstimmung mit den Bandstrukturechnungen von Mailhiot /56/ (Abbn. 5.6, 5.7). Sowohl die energetischen Lagen der einzelnen Bänder als auch die Größe der Dispersion werden experimentell bestätigt. Die berechnete Bandstruktur resultiert aus einem Strukturmodell, bei dem die Sb-Atome Zickzackketten bilden, die fest an eine fast unrelaxierte (110)-Oberfläche der III-V-Halbleiter gebunden sind. Mit Hilfe dieser Bandstrukturechnung ist es möglich, die einzelnen Dispersionszweige mit bestimmten Bindungen an der Grenzfläche zu korrelieren (Abb. 5.8).

Die oberen beiden Dispersionszweige S_6 und S_5 stammen in diesem Modell im wesentlichen von p_z -Orbitalen der Sb-Atome, die senkrecht zu den Ketten und senkrecht zur Oberfläche gerichtet sind und die Bindung der Ketten an das Substrat herstellen. Dabei resultiert S_6 aus der Bindung an Gruppe III-Atome der Oberfläche (Ga, In, ...) und S_5 aus der Bindung an Gruppe V-Elemente (As, P, ...) (Abb. 5.8). Die Energiebänder S_3 und S_4 sind hauptsächlich Bindungszuständen in der Ebene der Sb-Ketten zuzuordnen. Diese Bindungen werden dabei von den p_x - und p_y -Orbitalen der Sb-Atome aufgebaut und führen zu Ladungsanhäufungen zwischen den Sb-Atomen. Die theoretischen Rechnungen vom Mailhiot /56/ werden ebenfalls für das System InP(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) experimentell bestätigt /64,65/.

Trotz der experimentellen Bestätigung dieser Bandstrukturechnungen ist im Zusammenhang mit der exakten Struktur der Sb-Ketten der genaue Charakter der Bindungen in den Sb-Ketten nicht ganz geklärt. Da die Sb-Atome, die an Gruppe V-Elemente gebunden sind, geringfügig näher am Substrat lokalisiert sind als an Gruppe III-Elemente gebundene /56/, sind die Ketten nicht ganz eben. Diese Verklüppung der

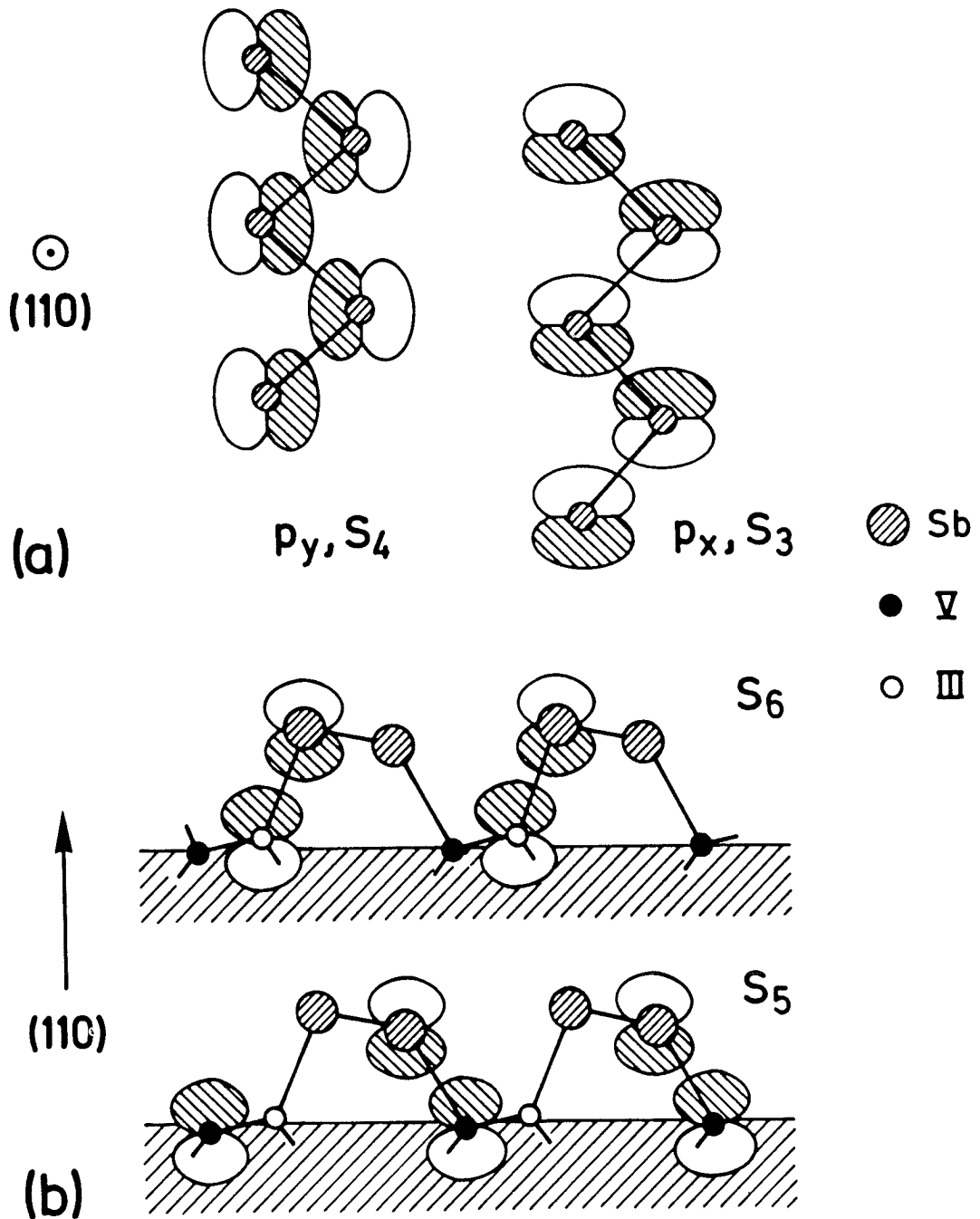


Abb. 5.8: Zuordnung der Dispersionszweige von $E(k_{||})$ für eine geordnete Monolage Sb auf den (110)-Oberflächen von III-V-Halbleitern.

(a) Aufsicht auf die Sb-Ketten, die parallel zur Oberfläche verlaufen. Schematische Darstellung der bindenden p_x - und p_y -Orbitale des Sb.

(b) Seitenansicht der Sb-Ketten auf der Oberfläche. Schematische Darstellung der Bindungen zwischen den Sb-Atomen in der Kette und dem Gruppe III-Element (S_6) und dem Gruppe V-Element (S_5).

Sb-Ketten hängt von der Ionizität des Substrates ab und ist daher für GaP, das einen stärker ionogenen Charakter hat, ausgeprägter als für GaAs. Sie müßte sich auch im Charakter der Bindungen zwischen den Sb-Atomen widerspiegeln (S_3 , S_4). Hierin unterscheiden sich die beiden theoretischen Modelle. Bei Mailhiot /56/ setzen sich Bindungen zwischen den Sb-Atomen aus p_x - und p_y -Orbitalen zusammen, die eine ausschließlich planare Geometrie erzeugen. Bei Bertoni /57/ und Manghi /58/ wird die Verkipfung explizit berücksichtigt, indem die Bindungen zwischen den Sb-Atomen in der Kette (S_3 , S_4) zusätzlich einen Anteil aus den p_z -Orbitalen des Sb enthalten, der je nach Ionizität des Substrates unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit ermöglichen detaillierte Aussagen nur für die Dispersionszweige S_5 und S_6 . Für diese Zweige ist die Übereinstimmung mit den Berechnungen von Bertoni für GaAs bzw. von Manghi für GaP weniger gut. Insbesondere wird eine größere Dispersion gemessen als diese Rechnungen vorhersagen (Abbn. 5.6, 5.7). Die Energiebänder S_3 und S_4 sind für Experimente mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung besser zugänglich. Außerdem müßte man damit für bestimmte Orientierungen den p_z -Charakter von S_3 und S_4 direkt nachweisen können. Für das System GaAs(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) war dies aber nicht möglich /66/, was aber auch an der geringeren Ionizität des GaAs liegen kann, auf Grund derer der p_z -Anteil in S_3 und S_4 zwar vorhanden ist, aber unterhalb der experimentellen Nachweisgrenze liegt.

Insgesamt scheinen also die derzeit vorliegenden experimentellen Ergebnisse über III-V(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) die Modellrechnungen von Mailhiot /56/ zu bestätigen, obwohl der Orbitalcharakter von S_3 und S_4 noch nicht geklärt ist. Bei der Bewertung der Modelle muß man jedoch berücksichtigen, daß es sich bei den Rechnungen von Bertoni /57/ und Manghi /58/ um sogenannte "first principle"-Rechnungen handelt. Die Bedeutung dieser Art Rechnungen liegt darin, daß aus einfachsten Grundannahmen prinzipielle Merkmale der elektronischen Eigenschaften richtig abgeleitet werden. Dabei ist eine exakte Über-

einstimmung mit experimentellen Ergebnissen zwar angestrebt, aber nicht ohne weiteres zu erwarten /67/.

Eine weitere Klärung könnte sich durch eine Untersuchung des Systems GaP(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung ergeben. Wegen des ausgeprägten ionogenen Bindungsanteils im GaP ist für dieses System eine stärkere Abweichung von der planaren Struktur zu erwarten. Entsprechend größer muß dann auch der Beitrag der p_z -Orbitale zum Charakter von S_3 und S_4 sein, so daß er sich im Unterschied zum GaAs-System möglicherweise direkt nachweisen läßt.

6 WACHSTUM VON ARSEN-SCHICHTEN AUF InP(110)

Die folgenden Abschnitte befassen sich mit dem Wachstum von As-Schichten auf InP(110)-Spaltflächen. Als Arsenquelle diente ein GaAs-Wafer aus dem durch thermische Zersetzung Arsen verdampft wurde (vgl. Kap. 4.2). Die Spaltflächen werden zum Aufdampfen unmittelbar vor die Waferoberfläche gebracht. Während des Verdampfens wurde ein Anstieg des Hintergrunddruckes im Rezipienten von 7×10^{-9} Pa (Basisdruck) auf $5-10 \times 10^{-8}$ Pa gemessen, der auf Arsendampf zurückzuführen ist, der hauptsächlich aus As_2 -Molekülen besteht /44,45/. Durch Auswertung des zeitlichen Verlaufs des Druckanstiegs erhält man eine relative Skala für die Arsen-Dosis (10^{-2} Langmuir). Es zeigte sich, daß man mit dieser Skala ein reproduzierbares Maß für die aufgebrachte Arsen-Bedeckung zur Verfügung hat, obwohl der Druckanstieg in dem kleinen Volumen zwischen As-Quelle und Spaltfläche sicherlich erheblich größer war als der Anstieg des Hintergrunddruckes. Nach dem Aufbringen der As-Schichten waren mit XPS keine Kontaminationen, insbesondere auch kein Ga, nachweisbar.

Die As-Schichten werden bei Zimmertemperatur auf die Spaltflächen von n- und p-InP aufgebracht. Es werden sowohl die morphologischen als auch die elektronischen Eigenschaften untersucht. Beim Heizen des Systems verändert sich die Grenzfläche, und es ergeben sich neue interessante Eigenschaften.

Zunächst werden die Meßergebnisse dargestellt. Anschließend erfolgt die Analyse der Meßdaten und eine Diskussion sowohl des Wachstums der Arsen-Schichten auf InP als auch der elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche.

6.1 MESSERGEBNISSE

Um die Belastung des UHV-Systems durch Arsen so gering wie möglich zu halten, wurden die meisten Meßreihen im Bereich bis zu einer As-Dosis von 100×10^{-2} L durchgeführt. In einem Fall wurde eine dicke As-Schicht aufgebracht, um einen Vergleich mit den Messungen am System InP(100)-As zu erhalten (vgl. Kap. 7).

Um Informationen über die morphologischen Bedingungen an der Grenzfläche von As und InP(110) zu erhalten, werden XPS-Spektren von den Rumpfniveaus von In, P und As mit der AlK_{α} -Strahlung aufgenommen. Zusätzlich werden auch HeII-Spektren vom In4d-Niveau untersucht. In Abb. 6.1 sind die normierten Intensitäten der oberflächenempfindlichen As2p ($E_{KIN} = 158$ eV) und In4d-Niveaus ($E_{KIN} = 18,8$ eV) in Abhängigkeit von der Arsen-Dosis auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Bis zu einer Dosis von etwa 15×10^{-2} L zeigt die In4d-Intensität einen exponentiellen Abfall. Danach ist die Intensitätsabnahme langsamer. Andererseits steigt das As2p³-Signal bis 15×10^{-2} L exponentiell an. Bei weiterer Bedampfung mit As wird der Anstieg flacher. Die entsprechenden normierten Intensitäten der weniger oberflächenempfindlichen Banden des In3d-Niveaus (1038 eV) und des P2p-Niveaus (1353 eV) sind in Abb. 6.2 eingetragen. Die Intensitätsabnahme mit steigender As-Dosis ist geringer und die Lage des Knickes schwankt für die einzelnen Messungen zwischen 10×10^{-2} L und 20×10^{-2} L. Trotz der größeren Streuung der Meßwerte zeigen diese Kurven ein ähnliches Verhalten wie die für das In4d-Niveau.

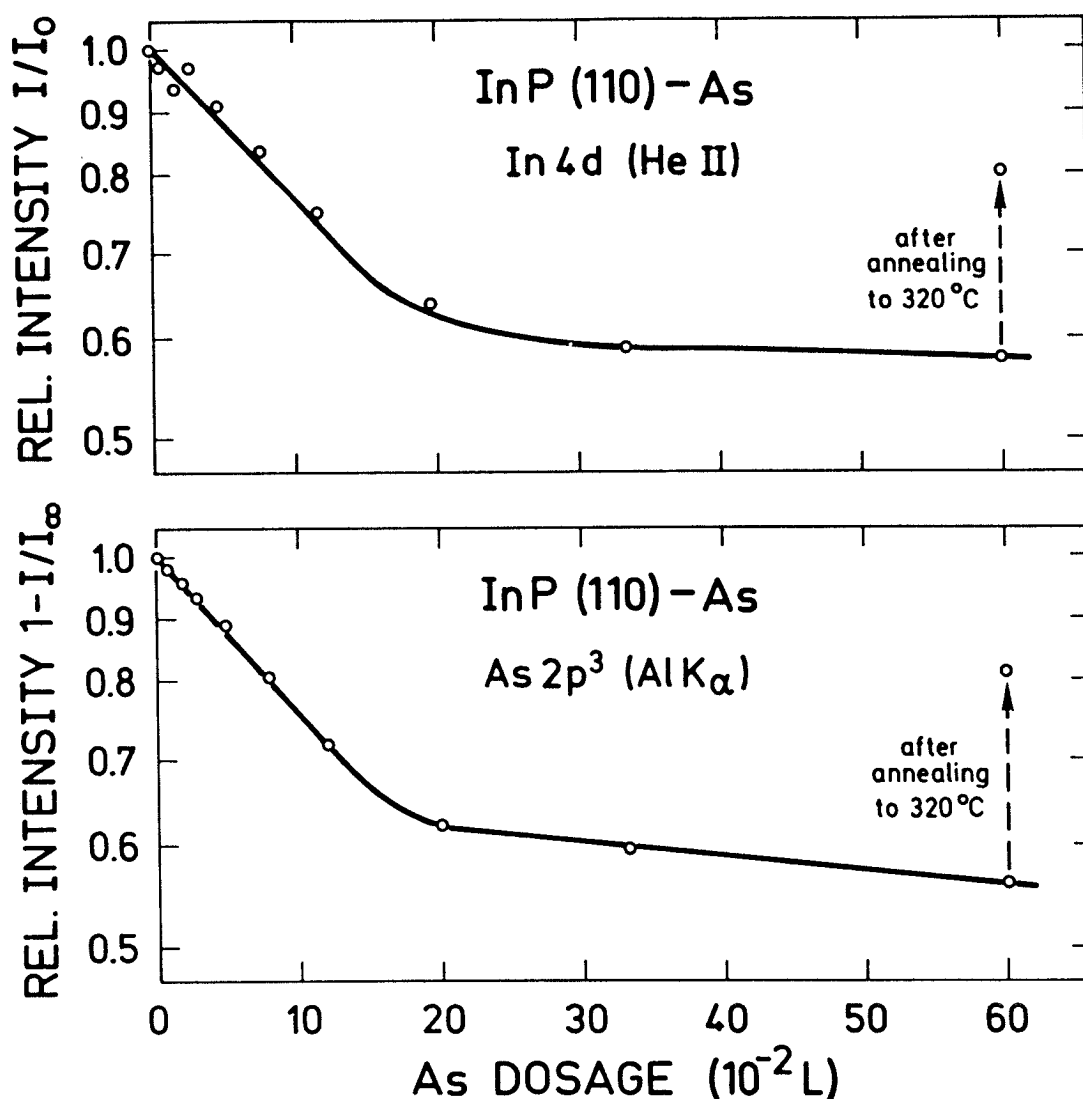


Abb. 6.1: Relative Intensitäten des In4d-Niveaus (Ausdringtiefe $\lambda \approx 6,5$ Å) und des As $2p^3$ -Niveaus ($\lambda \approx 6,8$ Å) in Abhängigkeit von der As-Dosis. Die Intensität des In4d-Niveaus ist auf den Wert an der reinen Spaltfläche normiert; die des As $2p$ -Niveaus auf den Wert einer dicken As-Schicht. Die Schichtdicke bei 15×10^{-2} L beträgt etwa 3 Å.

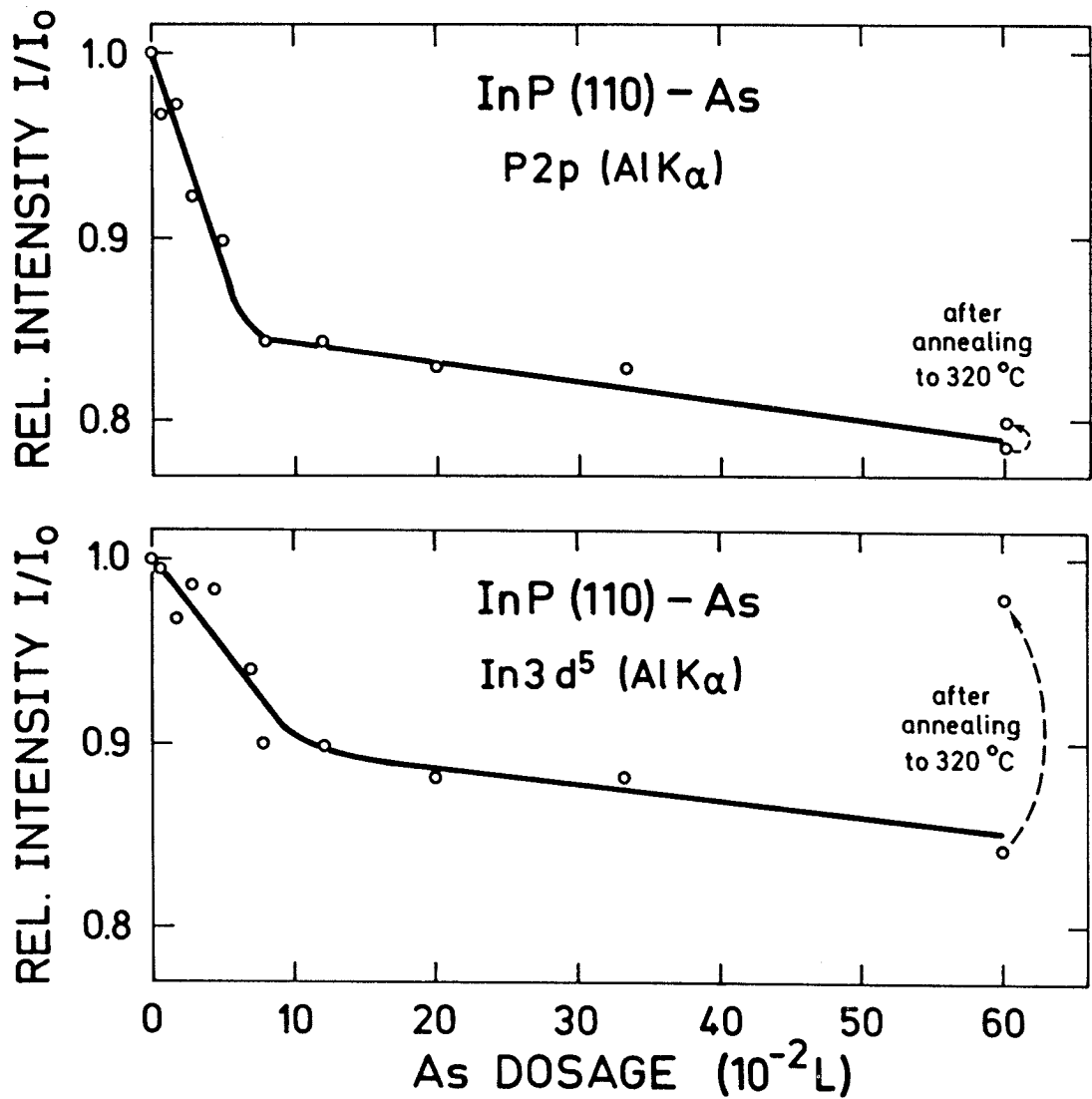


Abb. 6.2: Relative Intensitäten des In3d-Niveaus ($\lambda \approx 17,5$ Å) und des P2p-Niveaus ($\lambda \approx 19,9$ Å) in Abhängigkeit von der As-Dosis. Die Intensitäten sind auf die Werte an den reinen Spaltflächen normiert.

Im Rahmen der Fehlergrenzen, die durch die endliche Energieauflösung gegeben sind, bleiben die energetischen Lagen und die spektrale Gestalt aller Rumpfniveaubanden vom Substrat während des Aufbringens der As-Schichten unverändert. Das $\text{As}2p^3$ -Signal zeigt dagegen eine leichte Energieverschiebung von 158,6 eV bei niedriger Bedeckung nach 158,2 eV für eine dicke As-Schicht (Abb. 6.3, oberer Teil).

Das scharfe (1x1) LEED-Bild, das man von der reinen Oberfläche nach der Spaltung erhält (Abb. 6.4a), verliert mit steigender As-Dosis an Kontrast und ist nach 60×10^{-2} L bei den meisten Messungen verschwunden.

Ein Anlassen des Systems auf Temperaturen bis zu 280 °C beeinflusst die Grenzfläche nicht. Aber die Rumpfniveau-Spektren von Grenzflächen, die für 10 - 20 Minuten auf 320 °C geheizt werden, zeigen einige charakteristische Veränderungen. Die $\text{As}2p^3$ -Emission nimmt an Intensität ab, und die energetische Position ist nach 159,2 eV verschoben (Abb. 6.3, oberer Teil). Dieses übrig gebliebene As-Signal wird auch bei Temperaturen oberhalb von 400 °C beobachtet. Die $\text{In}3d$ -Bande wächst auf ihre Größe von der reinen Spaltfläche (Abb. 6.2) und die Intensität des $\text{In}4d$ -Niveaus erreicht 80 % - 90 % ihres Wertes von der reinen Oberfläche. Aber die Intensität der $\text{P}2p$ -Bande verbleibt auf dem niedrigen Wert, der auch nach einer As-Dosis von 30×10^{-2} L bis 60×10^{-2} L beobachtet wurde.

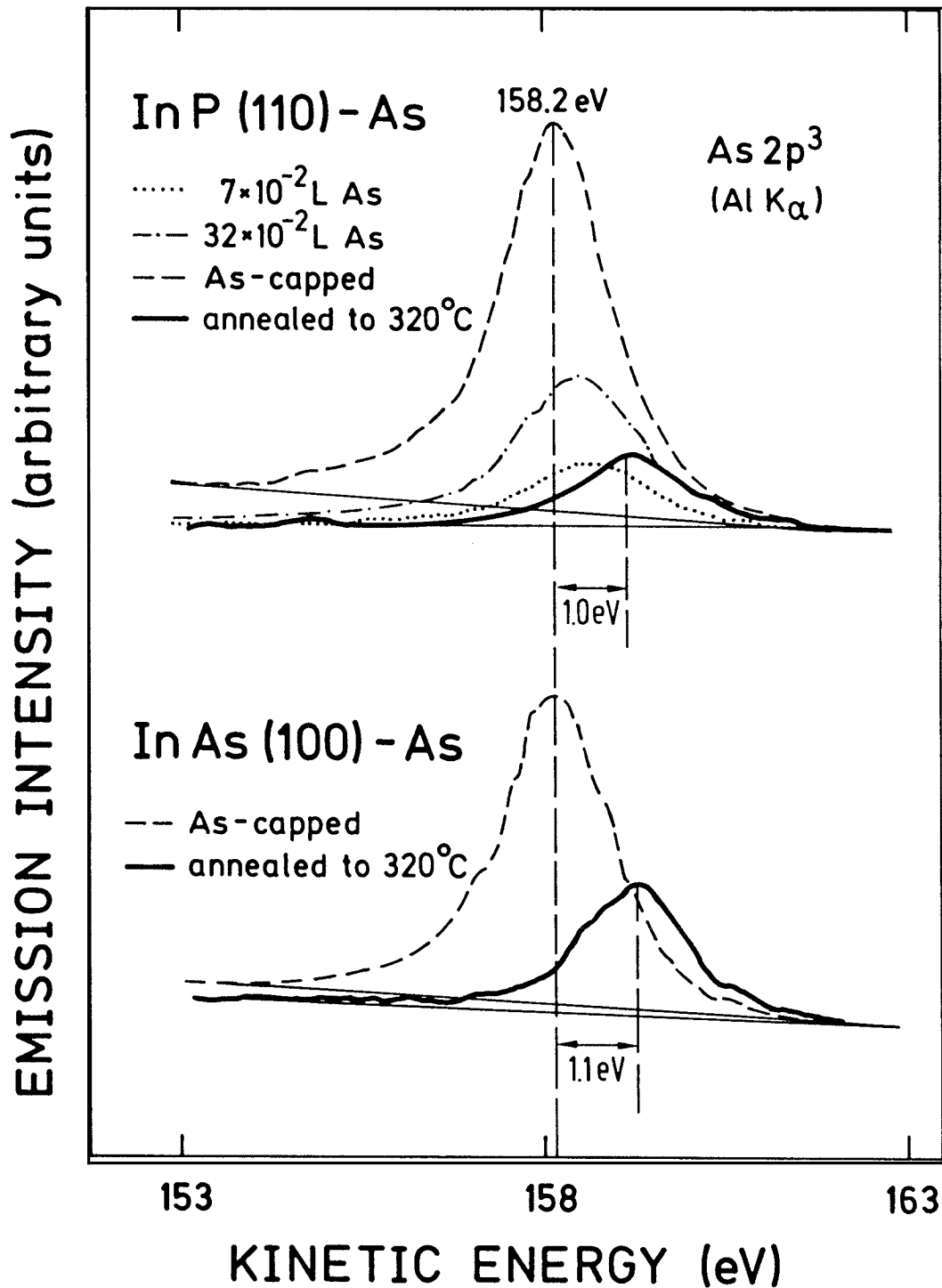


Abb. 6.3: As₂p₃ Rumpfniveau-Spektren der Grenzfläche InP(110)-As nach verschiedenen As-Angeboten und nach einem Heizschritt. Alle As-Schichten auf InP werden in situ präpariert. Die InAs-Probe wurde ex situ gewachsen und mit einem dicken As-Film passiviert /68/.

a)



b)

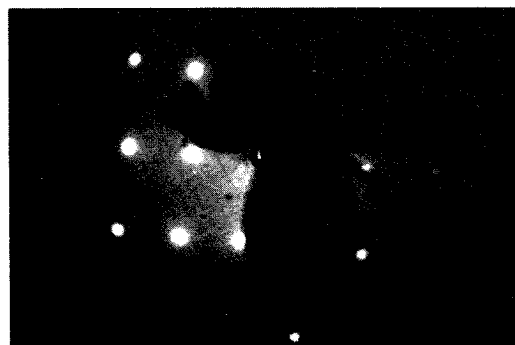


Abb. 6.4: LEED-Bilder des Systems InP(110)-As

- a) reine Oberfläche nach der Spaltung, Primärenergie $E_0 = 71$ eV;
- b) Arsen-bedeckter Kristall nach einem Heizschritt bei 320 °C, $E_0 = 82$ eV.

Für die Substrat-Banden ergeben sich während des Heizens keine bedeutenden Veränderungen der Lage oder der Form. Insbesondere das In4d-Niveau erscheint nach dem Heizen bei derselben Energie und zeigt lediglich eine leichte Schulter auf der niederenergetischen Seite. Nach dem Heizen erhält man wieder ein scharfes, deutlich aufgelöstes (1x1) LEED-Bild, vergleichbar mit dem von der reinen Fläche (Abb. 6.4.b).

Das System InP(110)-As wurde ex situ mit der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Es wurden immer glatte Oberflächen beobachtet, die an einigen Stellen Spaltstufen zeigten. Exemplarisch ist eine Aufnahme von der Oberfläche des Systems nach dem Heizen auf 320 °C in Abb. 6.5 dargestellt.

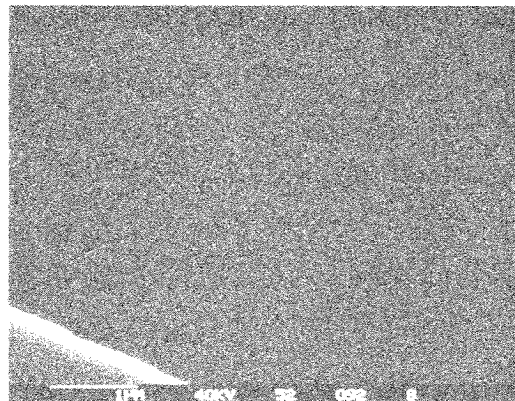


Abb. 6.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Systems InP(110)-As nach dem Heizen auf 320 °C. Mit dickeren Arsen-Filmen bedeckte Proben liefern qualitativ gleiche Bilder.

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung der Schottky-Barriere am System InP(110)-As dargestellt. Die Analyse geschieht an Hand von UPS-Spektren, die Informationen über die Valenzbandeigenschaften beinhalten. In den Spektren ist die Bindungsenergie auf das Fermi-Niveau bezogen. Die energetische Lage von E_F wurde an einem dicken Metallfilm (Fe, Sn) bestimmt, der nach Abschluß der Messungen an den As-Schichten auf die Oberfläche aufgedampft wurde.

Nach der Bestrahlung mit HeII-Licht oder Röntgenstrahlung zeigten die reinen InP-Spaltflächen eine irreversible Bandverbiegung, die räumlich auf die bestrahlten Oberflächenbereiche begrenzt ist. Eine ausgedehnte Bestrahlung mit HeI-Photonen beeinflußt dagegen die elektronischen Eigenschaften nicht. Wegen des kleinen Durchmessers des von der UV-Quelle herkommenden Lichtstrahls und der räumlichen Begrenzung für die mit HeII-Licht erzeugte Bandverbiegung ist es möglich, zwei unabhängige Messungen an zwei getrennten Bereichen auf derselben Spaltfläche durchzuführen. Von einem Bereich (im folgenden mit Typ 1 bezeichnet; vgl. Abb. 4.1) wurden Valenzbandspektren nur mit der HeI-Linie aufgenommen. Von dem anderen Bereich (im folgenden mit Typ 2 bezeichnet; vgl. Abb. 4.1) werden sowohl mit HeII-Licht angeregte Spektren vom In4d-Niveau aufgenommen als auch HeI-Valenzbandspektren gemessen. Da die Arsen-Schichten gleichmäßig auf die gesamte Spaltfläche aufgebracht werden, ist es möglich, die UPS-Ergebnisse über die durch As-Adsorption bedingte Ausbildung der Schottky-Barriere mit dem Effekt der Strahlungs-induzierten Bandverbiegung zu vergleichen.

Zunächst werden die Ergebnisse von Bereichen betrachtet, die nur mit HeI-Licht bestrahlt werden (Typ 1; vgl. Abb. 4.1). In Abb. 6.6 ist eine charakteristische Auswahl von UPS-Spektren dargestellt, die mit der HeI-Linie an reinen und mit As bedeckten (110)-Spaltflächen von n-InP aufgenommen wurden. Nach der Spaltung ist keine Bandverbiegung beobachtbar (Abb. 6.6a). Bei sehr kleinen As-Dosen verschiebt sich das gesamte Spektrum zum Fermi-Niveau hin und die scharfe Emission

der obersten Bande wird abgeschwächt (Abb. 6.6b). Bedingt durch ein weiteres As-Angebot werden die Spektren etwas geglättet. Die Emission bei 6,7 eV unterhalb von E_F verschiebt sich zu größeren Bindungsenergien, und das Tal zwischen den beiden Hauptpeaks wird aufgefüllt. Außerdem wird eine Verbreiterung der Emission am Valenzbandmaximum beobachtet, die zu einer weiteren Verschiebung des Einsatzpunktes der UPS-Spektren zum Fermi-Niveau hin führt (Abb. 6.6c). Bei einer Messung wurde eine dicke As-Schicht aufgebracht. Ihr UPS-Spektrum ist in Abb. 6.6d dargestellt. Nach einem Heizschritt bei 320 °C zeigen die UPS-Spektren zwei deutliche Strukturen, und der Einsatzpunkt der Spektren ist - im Vergleich zur dicken Schicht - wieder vom Fermi-Niveau weg verschoben (Abb. 6.6e).

Für p-Typ InP werden im allgemeinen die gleichen strukturellen Veränderungen in den UPS-Spektren beobachtet (Abb. 6.7). Aber die reine Oberfläche zeigt nach der Spaltung eine Anfangsbandverbiegung von etwa 0,5 eV. Außerdem geht die Verschiebung des gesamten Spektrums in bezug auf E_F für kleine As-Bedeckungen in die entgegengesetzte Richtung wie für n-InP.

In Abb. 6.8 (oberer Teil) ist die energetische Lage des Einsatzpunktes der UPS-Spektren am Valenzbandmaximum (VBM) relativ zum Fermi-Niveau für n- und p-Typ InP(110) dargestellt (ausgefüllte Symbole). Für n-InP liegt er nach der Spaltung bei 1,35 eV und nach einer As-Dosis von etwa 7×10^{-2} L ist seine Position 0,95 eV. Bei weiterer As-Zugabe bis 60×10^{-2} L verschiebt er sich weiter bis nach 0,75 eV. Bei p-Typ InP verschiebt sich der Einsatzpunkt während der ersten 7×10^{-2} L vom Fermi-Niveau weg, und zwar von 0,5 eV nach der Spaltung nach 0,95 eV. Das weitere Verhalten ist wie beim n-Typ Material.

Aus der Position des niederenergetischen Einsatzpunktes der UPS-Spektren erhält man die Austrittsarbeit der Oberfläche (vgl. Kap. 3.1.3). Das Verhalten der Austrittsarbeit Φ in Abhängigkeit von der As-Dosis ist im unteren Teil von Abb. 6.8 dargestellt (ausgefüllte

Symbole). Für n-InP wächst die Austrittsarbeit von 4,68 eV nach der Spaltung bis zu 4,93 eV nach 15×10^{-2} L As. Bei weiterer Zugabe von As bleibt Φ konstant. Bei p-InP(110)-Oberflächen hat die Austrittsarbeit nach der Spaltung einen Wert von 5,35 eV, nimmt dann ab und erreicht nach einem schwach ausgeprägten Minimum einen gleichen Wert wie für n-InP. Für die mit einer dicken As-Schicht "gecapte" InP-Oberfläche (Abb. 6.6d) beträgt die Austrittsarbeit 4,83 eV.

Im weiteren folgt die Darstellung der Meßergebnisse, die im Zusammenhang mit der Bestrahlung der Kristalloberflächen mit HeII- bzw. Röntgenstrahlung stehen. Die mit der HeI-Linie direkt nach der Spaltung aufgenommenen UPS-Spektren zeigen eine Flachbandsituation für n-InP und eine Anfangsbandverbiegung von etwa 0,5 eV für p-Typ InP (Abb. 6.8, oberer Teil, offene Symbole). Nach einer 15minütigen Bestrahlung mit HeII-Licht wurde noch einmal ein HeI-Spektrum aufgenommen. Sowohl für n- als auch für p-Typ InP liegt dann der Einsatzzpunkt am VBM 0,95 eV unterhalb von E_F . Mit XPS sind Kontaminationen der Oberfläche nicht nachweisbar. Beim Bedampfen dieser Typ 2-Bereiche mit As bleibt die energetische Lage des Einsatzzpunktes zunächst konstant ($D < 3 \times 10^{-2}$ L), verschiebt sich bei größeren As-Dosen zum Fermi-Niveau hin und bleibt in der gleichen Position wie für Typ 1-Bereiche.

Nach dem Heizen der Grenzfläche auf 320 °C wird für die Typ 2-Bereiche eine Position des VBM von 0,98 eV unterhalb von E_F beobachtet. In den Typ 1-Bereichen dagegen liegt die VBM-Position bei 0,83 eV.

Die Werte für die Austrittsarbeit zeigen auf den Typ 2-Bereichen eine etwas größere Streuung als für die nur mit HeI-Licht bestrahlten

Teilflächen. Nach der Spaltung haben die Austrittsarbeiten für beide Dotierungen zunächst Anfangswerte wie in den Typ 1-Bereichen. Nach der Bestrahlung mit HeII-Licht findet man sowohl für n- als auch für p-InP eine Austrittsarbeit von etwa 4,5 eV. Mit steigender As-Bedeckung wächst Φ auf etwa den gleichen Wert wie er auch für Typ 1-Bereiche beobachtet wird.

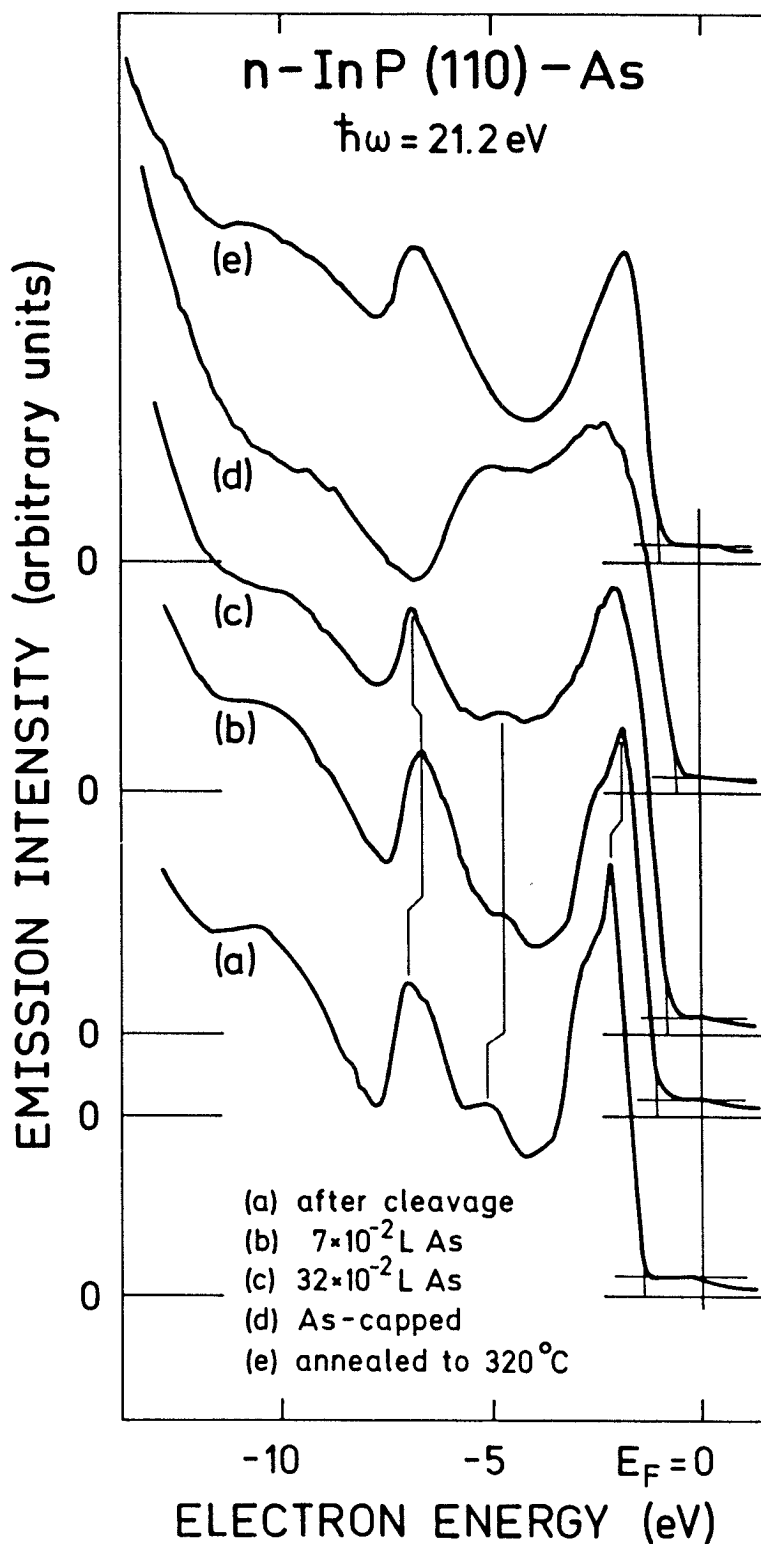


Abb. 6.6: Charakteristische UPS-Spektren der reinen und mit As bedeckten (110)-Oberfläche von n-InP. Die Elektronenenergie ist auf das Fermi-Niveau bezogen. Der hochenergetische Einsatzzpunkt am VBM wird durch Extrapolation des Abfalls der Valenzbandspektren zur Nulllinie ermittelt (dünne Linien).

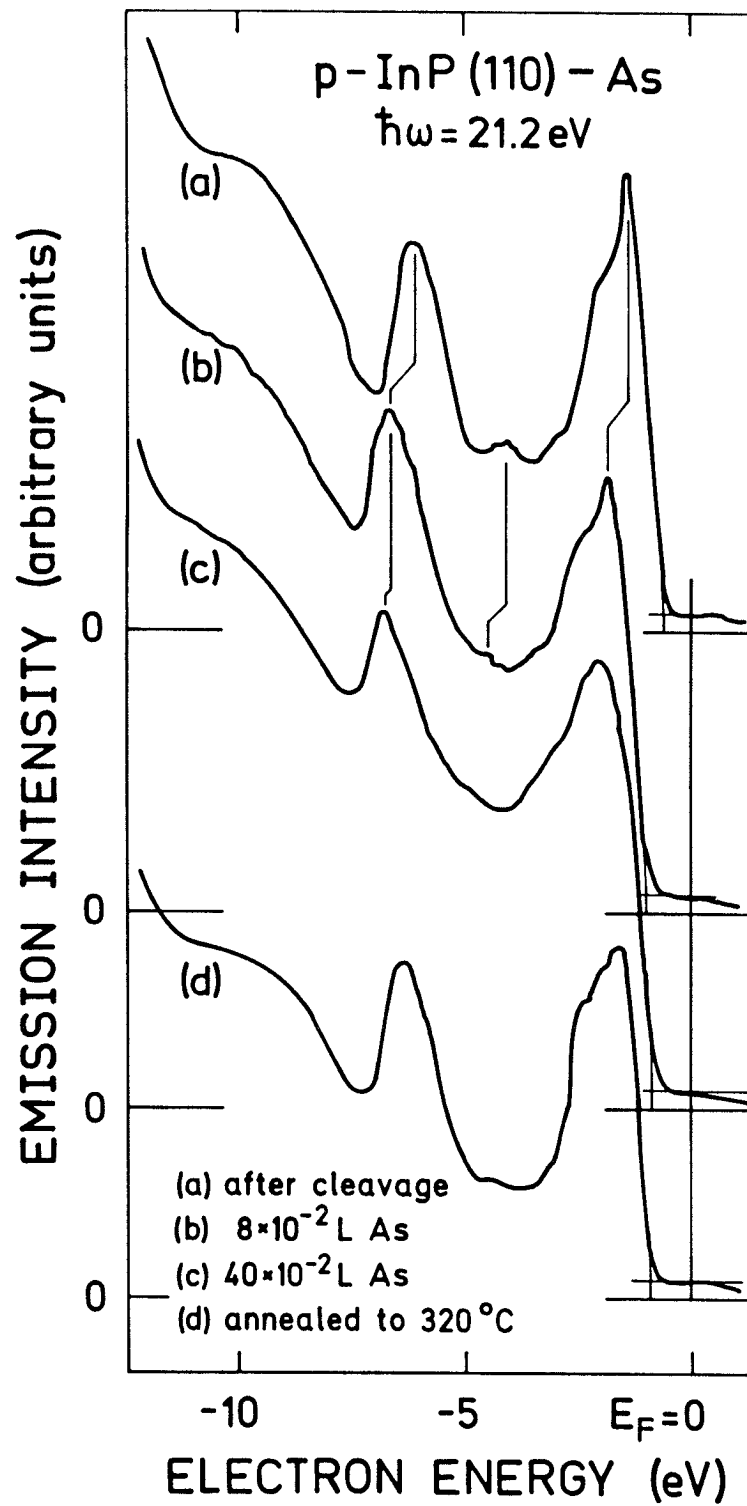


Abb. 6.7: Charakteristische UPS-Spektren einer reinen und der mit As bedeckten (110)-Oberfläche von p-InP. Die Elektronenenergie ist auf das Fermi-Niveau bezogen.

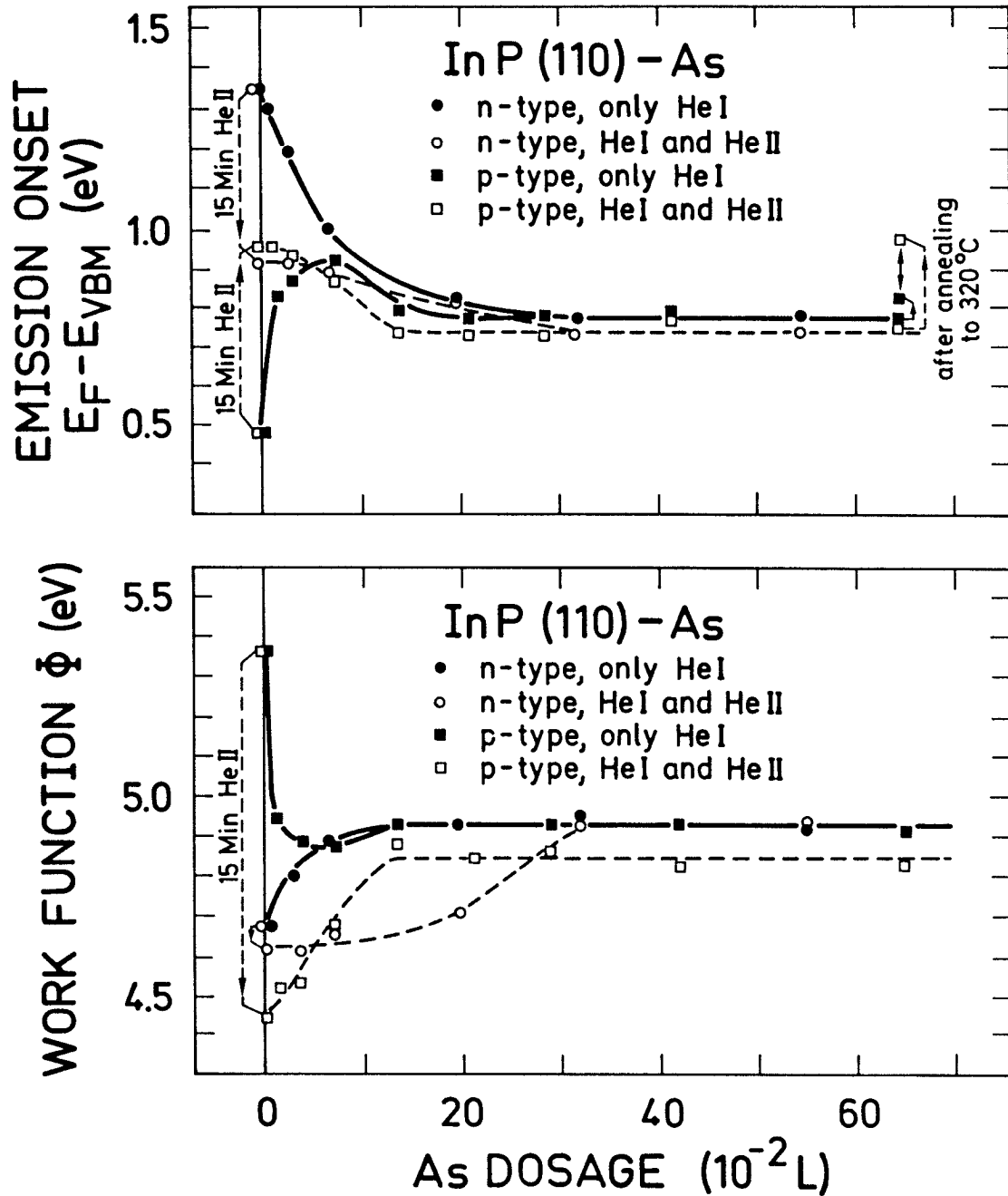


Abb. 6.8: Die energetische Position des Einsatzpunktes der UPS-Spektren am VBM in bezug auf das Fermi-Niveau E_F (oberer Teil) und die Austrittsarbeit (unterer Teil) in Abhängigkeit von der As-Dosis. Alle Daten stammen aus HeI-Valenzbandspektren. Mit offenen Symbolen (○, □) gekennzeichnete Meßpunkte stammen von Bereichen, die vorher mit HeII-Licht bestrahlt wurden (Typ 2).

6.2 ANALYSE DER MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Interpretation der Meßergebnisse erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Teil werden die morphologischen Eigenschaften des Systems diskutiert. Vor diesem Hintergrund folgt dann die Analyse der elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche von InP(110)-As.

6.2.1 MORPHOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN

Für eine As-Dosis bis zu 15×10^{-2} L zeigt die Intensität des In4d-Niveaus einen exponentiellen Abfall, wogegen das As-Signal exponentiell anwächst (Abb. 6.1). Da gleichzeitig eine starke Schwächung des (1x1) LEED-Bildes beobachtet wird, kann man für diesen Bedeckungsbereich auf ein gleichförmiges Wachstum der As-Schichten schließen. Man kann annehmen, daß bei dieser Dosis die erste ML As abgeschlossen ist. Die Auswertung der XPS-Intensitäten liefert für die Dicke der As-Schicht etwa 3 Å (oberflächenempfindliche In4d- und As2p-Niveaus) bzw. 2 Å - 2,5 Å (weniger oberflächenempfindliche Banden). Dies ist ein vernünftiger Wert für die Bedeckung mit einer Monolage; er ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen am System InP(100)-As, wenn man die unterschiedliche Flächendichte der Oberflächenatome an den beiden Oberflächen berücksichtigt (vgl. Kap. 7.2) /69/. Die Austrittsarbeit zeigt lediglich bei kleineren Bedeckungen Veränderungen und hat bei 15×10^{-2} L ihren Sättigungswert erreicht (Abb. 6.8). Dies ist konsistent mit der Annahme, daß hier die erste ML abgeschlossen ist.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop ist auch für größere Schichtdicken keine sichtbare Rauigkeit nachweisbar. Deshalb kann man ein Inselwachstum auch bei größeren Schichtdicken ausschließen und annehmen, daß das As in mehr oder weniger gleichförmigen Lagen aufwächst, wie es auch auf GaAs(100) beobachtet wird /37/. Der Knick in den Inten-

sitätsverläufen (Abbn. 6.1, 6.2) kann dann mit einem Wechsel des Haftkoeffizienten erklärt werden, der auf die veränderten Oberflächeneigenschaften für das auftreffende Arsen nach Abschluß der ersten ML zurückzuführen ist. So wird z. B. für GaAs(100) eine Verkleinerung des As-Haftkoeffizienten um einige Größenordnungen festgestellt, sobald sich an der Oberfläche 1 ML As befindet /70/.

Die Intensitätsabnahme zeigt ein gleichartiges Verhalten für alle Rumpfniveaus von In und P. Da keine der Banden eine Veränderung in ihrer Gestalt oder in ihrer energetischen Lage aufweist und nach dem Heizen wieder ein scharfes (1x1) LEED-Bild beobachtet wird (Abb. 6.4), kann man schlußfolgern, daß sich eine scharfe Grenzfläche zwischen As und InP(110) ausbildet. Bei Zimmertemperatur kann daraus auch eine chemische Reaktion von As mit In oder P ausgeschlossen werden.

Das UPS-Spektrum von der dicken As-Schicht (Abb. 6.6d) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturdaten für amorphes As /71,72/. Auch die energetische Position des $As2p^3$ -Signals (Abb. 6.3) ist charakteristisch für dicke Schichten amorphen Arsens auf verschiedenen III-V-Halbleitern (vgl. Kap. 7) /73/. Die optischen Eigenschaften solcher As-Filme wurden mittels Ellipsometrie untersucht und zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturdaten für amorphes Arsen /74,75/. Zusammen mit der Beobachtung, daß das LEED-Bild sehr schnell unterdrückt wird, kann man daraus schließen, daß das Arsen auf InP(110)-Oberflächen in seiner amorphen Modifikation schon von der ersten Monolage an aufwächst. Die Abweichungen, die für die Bindungsenergie des $As2p^3$ -Niveaus bei sehr niedrigen Bedeckungen von dem Wert für eine dicke amorphe As-Schicht gemessen werden (Abb. 6.3), können mit der räumlichen Nähe der As-Atome der ersten Monolage zum geordneten Substrat erklärt werden. Das Madelung-Potential des InP-Gitters beeinflusst die Relaxationsenergie der Photoelektronen besonders aus der ersten Monolage, während die Photoelektronen bei dickeren Schichten von Atomen mit einer vollständig amorphen Umgebung stammen.

Während des Heizens auf 320 °C nehmen die Intensitäten der Substrat-Niveaus zu, wogegen die Emission von As2p-Niveau auf einen Wert zurückgeht, der einer Bedeckung von 0,5 ML entspricht (Abb. 6.1, 6.2). Gleichzeitig wird für das As eine energetische Verschiebung der Bande beobachtet (Abb. 6.3). Zum Vergleich ist im unteren Teil von Abb. 6.3 das As2p³-Signal eines mit einer dicken Schicht amorphen Arsens bedeckten InAs-Wafers sowie das von der reinen InAs(100)-Oberfläche dargestellt /68/. Man erkennt, daß die nach dem Heizen verschobene Bande des As auf InP(110) die gleiche Bindungsenergie hat wie von As im InAs. Das P-Signal zeigt nach dem Heizen eine niedrigere Intensität als nach der Spaltung, bleibt in der energetischen Lage jedoch unverändert (Abb. 6.2). Die Intensität ist etwa so groß wie bei einer Oberfläche, die mit 1 ML amorphen As bedeckt ist. Untersuchungen anderer Autoren zeigen, daß es bei InP beim Heizen auf Temperaturen über 300 °C zu einer Phosphorverarmung kommt /76-78/. Dabei diffundiert P an die Oberfläche und verdampft. Bei einem zu großen Mangel an P kommt es zu einer Segregation von metallischem In an der Oberfläche. In den UPS Valenzbandspektren tritt dann eine Emission vom Fermi-Niveau auf, und für das In4d-Niveau erhält man eine chemisch verschobene Komponente. Das metallische In segregiert in Inseln, die mit dem Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen werden können (vgl. Kap. 7, Abb. 7.7). Da nach dem Heizen keines dieser Merkmale an den mit As bedeckten (110)-Oberflächen von InP nachgewiesen wird, tritt keine Segregation von metallischem In an der Oberfläche auf.

Zusammenfassend kann man annehmen, daß durch das Heizen As-Multilagen von der Oberfläche desorbieren und an der Oberfläche vom InP ein Austausch von As und P stattfindet. Da ein (1x1) LEED-Bild wie nach der Spaltung beobachtet wird, bildet sich während des Heizens an der Oberfläche des InP-Substrates eine kristalline Schicht, in der anstelle der P-Atome As-Atome in das InP-Gitter eingebaut sind. Welche elektronischen Eigenschaften diese Grenzfläche aufweist und ob man bei der Schichtdicke von 1 ML schon Merkmale von InAs erhält, wird in den nächsten Abschnitten erörtert.

6.2.2 ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN DER GRENZFLÄCHE InP(110)-As

Die Analyse der elektronischen Eigenschaften des Systems InP(110)-As ist in drei Abschnitte unterteilt. Zunächst erfolgt eine Diskussion der Phänomene im Zusammenhang mit der Bestrahlung der reinen InP(110)-Oberfläche mit HeII-Licht bzw. Röntgenstrahlung. Daran schließt sich die Interpretation der Meßdaten über die Schottky-Barriere an, die sich ausbildet, wenn man Arsen bei Zimmertemperatur auf die (110)-Oberfläche von InP aufbringt. Als letztes werden die elektronischen Eigenschaften des Systems nach dem Anlassen auf 320 °C diskutiert.

In den Bereichen der InP(110)-Oberfläche, die nach der Spaltung mit HeII- oder Röntgenlicht bestrahlt werden (Typ 2), erhält man nach der Bestrahlung für p- und n-Typ Material ein Fermi-Niveau-Pinning bei 0,95 eV oberhalb vom Valenzbandmaximum (Abb. 6.8, oberer Teil). Dieser Effekt der strahlungsinduzierten Bandverbiegung wird auch für GaAs beobachtet /40,79/. Wie auch im Fall von InP(110) sind bei GaAs(110) mit XPS keinerlei Verunreinigungen an der Oberfläche nachweisbar. Wegen der energetischen Lage der Pinning-Position kann man annehmen, daß die Bandverbiegung von Defekten verursacht wird (vgl. Abb. 6.9). Diese Defekte könnten von der Strahlung direkt erzeugt werden, wie z. B. im ZnO, wo man einen Photolyseprozeß beobachtet /80/. Eine andere Möglichkeit für die Defekterzeugung ist in der stimulierten Adsorption kleinster Mengen von Wasserstoff aus dem Restgas zu sehen. Dieser Wasserstoff ist mit XPS nicht nachweisbar.

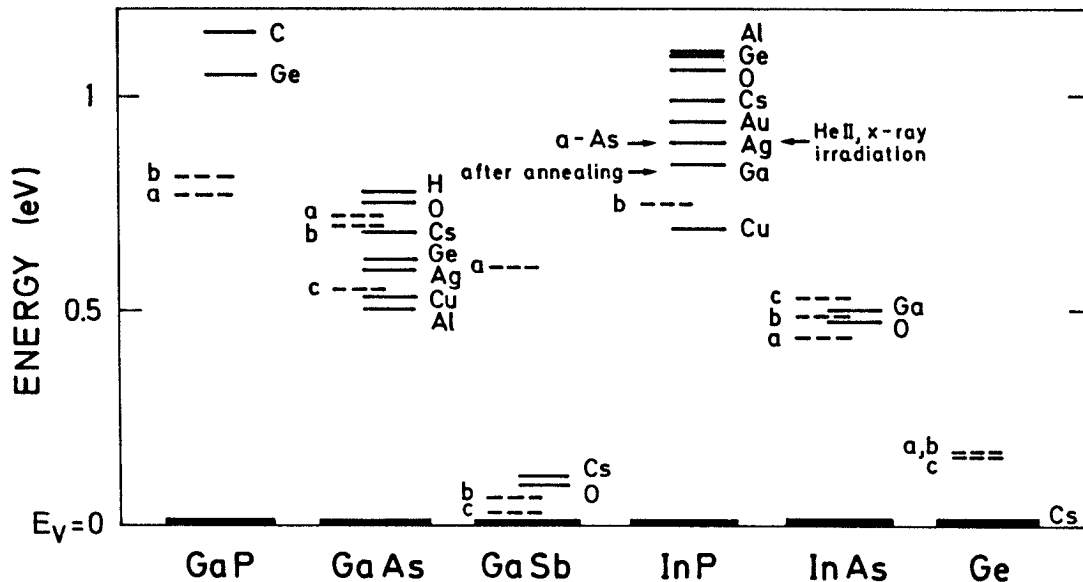


Abb. 6.9: Pinning-Position des Fermi-Niveaus für unterschiedliche Adsorbate auf verschiedenen III-V-Halbleitern, verglichen mit der Lage des Neutralitätsniveaus E_B ("branching point") nach /14/. Als Energienullpunkt ist die Lage des Valenzbandmaximums gewählt. Die verschiedenen Werte E_B (a,b,c) stammen aus unterschiedlichen Quellen (vgl. /14/).

Die Bandverbiegungsänderung hat auch eine Änderung der Austrittsarbeit zur Folge (vgl. Gl. (3.11)), wobei zu berücksichtigen ist, daß eine mögliche Veränderung des Oberflächendipols ebenfalls einen Einfluß auf Φ hat. So setzt sich die Austrittsarbeitsänderung, die nach der Bestrahlung mit HeII-Licht beobachtet wird (Abb. 6.8), aus zwei Beiträgen zusammen. Außer der Bandverbiegungsänderung, die die Austrittsarbeit von n-InP auf etwa 4,9 eV erhöhen und die von p-InP auf den gleichen Wert erniedrigen sollte, wirkt noch ein zusätzlicher Dipolbeitrag. Dieser Dipolbeitrag erniedrigt Φ für beide Dotierungen um etwa 0,4 eV, so daß nach der Bestrahlung eine Austrittsarbeit von etwa $4,5 \pm 0,1$ eV gemessen wird (Abb. 6.8). Das bedeutet, daß die oberste Schicht der InP(110)-Oberfläche gegenüber dem Zustand vor der Bestrahlung mehr positive Ladung trägt. Da bei einer relaxierten Spaltfläche von III-V-Halbleitern die Gruppe V-Elemente, die eine

leicht negative Ladung tragen, etwas aus der idealen Oberfläche heraus ins Vakuum verschoben sind /81/, könnte der Dipolbeitrag von einer teilweisen Aufhebung der Relaxation herkommen. Eine andere Ursache könnte auch ein strahlungsinduzierter Verlust von P an der Oberfläche sein, da P als elektronegativeres Element eine leicht negative Ladung trägt.

Nun folgt eine Analyse der elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche InP(110)-As. Dabei wird, unabhängig davon, daß der Pinning-Mechanismus für die strahlungsinduzierte Bandverbiegung nicht ganz geklärt ist, dieser Effekt ausgenutzt. Wegen der Lokalisierung der Bandverbiegung auf die mit HeII-Licht beleuchteten Teilflächen, kann man die Ausbildung der Schottky-Barriere in Bereichen mit gepinntem und nicht gepinntem Fermi-Niveau auf derselben Spaltfläche miteinander vergleichen.

Nach der Spaltung findet man eine Flachbandsituation für n-InP und eine Anfangsbandverbiegung von 0,5 eV bei p-Typ Material (Abb. 6.8, oben). Für Typ 1-Bereiche beobachtet man bei den beiden Dotierungen eine entgegengesetzte Verschiebung des hochenergetischen Einsatzpunktes der Valenzbandspektren mit steigender As-Dosis. Bei 7×10^{-2} L, d. h. einer Bedeckung von einigen Zehntel Monolagen, befindet sich das Valenzbandmaximum für beide Dotierungen bei etwa 0,95 eV unterhalb von E_F . In diesem Bedeckungsbereich wird das ganze UPS-Spektrum verschoben, ohne daß sich - abgesehen von einer abgeschwächten Emission aus Oberflächenzuständen - die Struktur der Spektren ändert (Abb. 6.6a-c; Abb. 6.7a,b; Abb. 6.8, ausgefüllte Symbole). Daher ist die Verschiebung des Einsatzpunktes der Spektren durch eine Bandverbiegung bedingt. Bei Typ 2-Bereichen bleibt der Einsatzpunkt für diese Bedeckungen im wesentlichen in der gleichen energetischen Position, die sich durch die Bestrahlung mit HeII-Licht ergeben hat. Erst bei größeren Bedeckungen werden Zustände sichtbar, die der Zustandsdichte des amorphen As zuzuordnen sind. Sie sind dem VBM überlagert. Damit repräsentiert der hochenergetische Einsatzpunkt der Spektren nicht mehr das VBM des InP, sondern wird durch die mit

wachsender Bedeckung langsam dominierenden As-Zustände geprägt, die für die weitere Verschiebung (ab 7×10^{-2} L) des Einsatzpunktes in Richtung auf E_F verantwortlich sind, ohne daß sich die Bandverbiegung ändert.

Diese Annahme ist konsistent mit dem Verhalten der Austrittsarbeit Φ . Für p-InP wird an der reinen Spaltfläche eine Austrittsarbeit gemessen, die in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten ist /82/, wenn man die Anfangsbandverbiegung von 0,5 eV berücksichtigt. Die Differenz der Austrittsarbeiten von p- und n-Typ InP entspricht in etwa der energetischen Breite der Bandlücke des InP (Abb. 6.8, unten) /83/. Für Typ 1-Bereiche wird die Änderung der Austrittsarbeit während der ersten 7×10^{-2} L As für beide Dotierungen durch die Bandverbiegungsänderung dominiert. Bei weiterer As-Zugabe bleibt Φ nach einem kleinen Anstieg von etwa 50 meV konstant. Falls sich bei diesen größeren Bedeckungen die Bandverbiegung noch einmal ändern würde, so müßte das auch einen Einfluß auf die Austrittsarbeit haben, und Φ dürfte nicht konstant bleiben.

Durch die Adsorption von amorphem Arsen ergibt sich also für p- und n-InP(110) ein Fermi-Niveau-Pinning bei 0,95 eV oberhalb von VBM. Eine Pinning-Position von E_F bei 0,9 eV bis 1,1 eV in der Energielücke findet man für eine Reihe von unterschiedlichen Metallen, die auf InP(110)-Oberflächen aufgebracht werden /84-86/. In Abb. 6.9 ist die Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche für verschiedene Adsorbate auf unterschiedlichen III-V-Halbleitern dargestellt /14/. Zusätzlich sind die energetischen Lagen der "branching points" (E_B) eingezeichnet, die nach dem Tersoff-Modell auch die Pinning-Position von E_F bestimmen (vgl. Kap. 2.2). Man erkennt für die Halbleiter mit kleiner Energielücke (Ge, InAs, GaSb) und für GaAs eine gute Übereinstimmung mit der Lage des "branching points". Für die P-haltigen Verbindungen GaP und InP liegen die experimentell ermittelten Daten jedoch deutlich oberhalb von E_B . Wegen der geringeren Stabilität der Oberflächen der P-haltigen Verbindungen muß man mit einer gegenüber den anderen Halbleitern verstärkt auftretenden Defektbildung rechnen.

Speziell beim InP ist die energetische Lage einiger Defekte (z. B. P-Lücken oder "Antisite" Defekte) in dem Bereich oberhalb von E_B /11/. Deshalb kann man auch aus den in dieser Arbeit vorliegenden Daten sowohl bei der strahlungsinduzierten Bandverbiegung als auch für die Adsorption amorphen Arsens auf InP(110) auf Defekte als Ursache für die Bandverbiegung schließen.

Nach dem Heizen des Systems auf 320 °C erhält man unterschiedliche Pinning-Positionen für E_F in Typ 1- bzw. Typ 2-Bereichen. Bedingt durch die große Zahl von strahlungsinduzierten Defekten, die in Typ 2-Bereichen auch in tieferen Lagen vorhanden sein dürften, bleibt das Fermi-Niveau bei 0,95 eV gepinnt (Abb. 6.8, oben). In Bereichen, die nur mit HeI-Licht bestrahlt werden, verschiebt sich die Pinning-Position nach 0,83 eV. Während des Heizens verdampft amorphes Arsen von der Oberfläche. Es kommt in der obersten Lage des InP zu einem Austausch von P-Atomen gegen As-Atome, und nach dem Heizen findet man wieder eine kristalline Oberfläche. Dabei muß eine Umverteilung von Grenzflächenzuständen stattgefunden haben, die für die neue Pinning-Position verantwortlich ist. Die gleiche Position von E_F findet man an der ebenfalls kristallinen Grenzfläche InP(100)-As(1 ML) (Kap. 7) /69/. Bei verschiedenen Adsorbaten auf InAs(110) liegt E_F im Leitungsband etwa 0,5 eV oberhalb vom Valenzbandmaximum /87,88/ (vgl. Abb. 6.9). Damit liegt das Pinning-Verhalten, das in dieser Arbeit beobachtet wird, zwischen dem von InP (0,95 eV) und InAs (0,5 eV). Das scheint auch plausibel zu sein, wenn man bedenkt, daß die Schichtdicke von etwa 1 ML nicht ausreicht, um eine InAs-Bandstruktur auszubilden. Für die Halbleiterheterostruktur InP/InAs ergibt sich ein Valenzbandoffset von etwa 0,25 eV /69/, um den die Emission aus der oberen InAs-Valenzbandkante der des InP vorgelagert sein müßte. Entsprechende Strukturen werden aber in den UPS-Spektren nicht nachgewiesen (Abbn. 6.6e, 6.7d).

Die chemische Umgebung eines In-Atoms an der Oberfläche besteht zum Teil aus As-Atomen (in der gleichen Atomlage oder darüber) und teilweise aus P-Atomen (hauptsächlich unter der obersten Atomlage).

Außerdem ist die Bindungslänge eher die von InP ($a = 5,85 \text{ \AA}$) als die von InAs ($a = 6,05 \text{ \AA}$). Diese Überlegungen sind konsistent mit der Beobachtung, daß nach dem Heizen für das In4d-Niveau keine chemisch verschobene Komponente nachgewiesen wird, wie man es für InAs erwarten würde /69,82/. Es erscheint daher sinnvoll, die obersten Atomlagen als einen ternären Halbleiter vom Typ $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x \approx 0,5$) aufzufassen. Die Bandlücke für einen solchen Halbleiter verändert sich in guter Näherung linear von 1,35 eV (InP, $x=0$) nach 0,4 eV (InAs, $x=1$) /89-92/. Um Aussagen über theoretische Modelle für die Schottky-Barriere machen zu können, müßten z. B. der "branching point" oder die Lage von Defektzuständen für ein solches System in Abhängigkeit von der Zusammensetzung berechnet werden. Abschätzungen für das isoelektronische System $\text{GaAs}_{1-x}\text{Px}$ ergeben, daß die energetische Lage der Defektzustände ebenfalls ein fast lineares Verhalten beim Übergang von $x=0$ nach $x=1$ /10/ zeigt. Genauere Angaben sind auf Grund der relativ großen Unsicherheit in den Rechnungen nicht möglich.

Das System InP(110)-As ist ein Beispiel für eine Grenzfläche, an der man möglicherweise den Einfluß verschiedener Pinning-Mechanismen studieren kann. Zum einen scheinen Defektzustände auf den Flächen, die mit HeII-Licht bestrahlt werden, eine entscheidende Rolle zu spielen. Auch die Ausbildung der neuen kristallinen Oberfläche beim Heizen, die einen ordnenden Effekt hat, und die die Defektdichte an der Oberfläche reduzieren sollte, verändert die Pinning-Position von E_F nicht. Daher muß man annehmen, daß nach wie vor die strahlungsinduzierten Defekte das Pinningverhalten dominieren. Auf den Flächen, auf denen solche dominierenden Strahlungsschäden fehlen, werden andere Faktoren wichtig, die von den spezifischen Bedingungen an der Oberfläche abhängen. So ändert sich die Schottky-Barriere z. B. durch die Ausbildung einer neuen Stöchiometrie beim Heizen, während sie in Gegenwart von Strahlungsschäden unverändert bleibt.

Trotz des scharfen 1×1 LEED-Bildes scheint ein Rest an Fehlordnung an der Oberfläche vorzuliegen. Die UPS-Spektren zeigen nach dem Heizen z. B. keine scharfen Strukturen, die man sonst typischerweise von Oberflächenzuständen erhält /93/. Eine Ursache dafür könnte sein, daß der Austausch von As und P in der obersten Lage noch nicht abgeschlossen ist. Da die Intensität des In4d-Niveaus nach dem Heizen etwas niedriger ist als nach der Spaltung, ist es möglich, daß sich eine kleine Zahl As-Atome auch auf der Oberfläche auf In-Atomen befindet. Es sollte möglich sein, diese verbleibende Fehlordnung weiter zu reduzieren, indem man die InP-Oberflächen längere Zeit bei einem höheren As-Partialdruck heizt.

Unabhängig von dem Grad der Perfektion der Oberfläche hat man hier ein System, bei dem ein III-V-Halbleiter (hier InP) eine künstliche Oberfläche erhalten hat (hier $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$). Solche pseudomorphen Deckschichten im Bereich von 1 ML können sonst nur mit einer aufwendigen MBE-Technik erzeugt werden /94/. Wie für die Beispiele Ge/Si /95/, InAs/InP /69/, InAs/GaAs und GaAs/GaP /96/ gezeigt ist, hat man die Möglichkeit bei einer Reihe von Substraten, die natürlichen Oberflächen gezielt durch künstliche zu ersetzen, die für bestimmte Anwendungen günstigere Eigenschaften haben.

7 ARSEN- UND PHOSPHOR-SCHICHTEN AUF InP(100)

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften dicker Arsen- und Phosphor-Filme auf InP(100)-Oberflächen untersucht. Die InP-Wafer und die Arsen- bzw. die Phosphor-Schichten wurden im Institut für Halbleitertechnik der RWTH Aachen präpariert. Zunächst wurde mit MOCVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition) eine n-dotierte InP-Schicht auf InP-Substrat abgeschieden (vgl. Kap. 4.2). Anschließend wurden die Oberflächen mit dicken As- bzw. P-Filmen beschichtet, wobei zur Zerlegung des Arsins bzw. des Phosphins im MOCVD-Reaktor eine Gasentladung gezündet wurde (Kap. 4.2). Außerdem wurden Doppelschichten aufgebracht, bei denen sich zwischen dem InP und der Arsen-Schicht eine dicke P-Zwischenschicht befindet.

Nach der Präparation wurden die Proben aus dem MOCVD-Reaktor ausgebaut und in die Schleusenkammer des UHV-Rezipienten eingebaut. Dabei waren sie etwa 15 Minuten atmosphärischer Luft ausgesetzt. Zum Ausgasen wurden die Proben in der Schleusenkammer bei einem Druck von etwa 10^{-4} Pa für einige Stunden auf ca. 150 °C geheizt. Nach dem Abkühlen wurden sie in das UHV eingeschleust und noch einmal für einige Stunden bei 150 °C - 200 °C geheizt.

Durch einen Heizschritt bei Temperaturen über 320 °C bzw. 380 °C lassen sich die Arsen- bzw. Phosphor-Schichten von der Oberfläche verdampfen, wobei dann der InP-Wafer freigelegt wird. Die elektronischen und strukturellen Eigenschaften dieser InP(100)-Oberflächen werden ebenfalls untersucht.

Abschließend wird diskutiert, ob sich dicke Schichten aus Phosphor bzw. Arsen, die mit MOCVD abgeschieden werden können, zur Passivierung von Halbleiteroberflächen gegen die Einflüsse atmosphärischer Luft eignen.

7.1 MESSERGEBNISSE

Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse für As-Schichten auf InP(100) dargestellt. Danach folgen die Meßergebnisse für P-Schichten bzw. Doppelschichten aus Phosphor und Arsen auf InP(100).

Abb. 7.1 zeigt Auger-Spektren eines InP(100)-Wafers, der mit einer dicken As-Schicht bedeckt ist, nach dem Transfer ins UHV-System (a) und nach Heizschritten bei verschiedenen Temperaturen (b) und (c). In Spektrum (a) sind außer den Auger-Signalen von Arsen lediglich eine Kontamination mit Kohlenstoff und evtl. Spuren von Sauerstoff zu erkennen. Es fehlen Strukturen, die auf In oder P zurückzuführen sind. Nach einem Heizschritt, bei dem die Probe zunächst in der Schleusenkammer auf 150 °C und danach im UHV auf ca. 250 °C - 280 °C geheizt wurde, ergeben sich Auger-Spektren wie in Abb. 7.1b. Die Kohlenstoff-Kontamination ist fast verschwunden, das Sauerstoff-Signal ist nach wie vor an der Nachweisgrenze. In dem Energiebereich um 400 eV, in dem die größten Indium-Signale zu erwarten sind, sind sehr kleine Strukturen zu erkennen. Phosphor wird nicht nachgewiesen. Wenn die Proben vor dem Einbau in das Vakuum einige Stunden der atmosphärischen Luft ausgesetzt waren, bleiben die Kontaminationen, insbesondere Kohlenstoff, immer nachweisbar.

Bei einer Temperatur von 320 °C verdampft das Arsen von der Oberfläche. Dabei ist ein Druckanstieg im Rezipienten bis zu 1×10^{-5} Pa zu beobachten. Nach 10 - 20 Minuten fällt der Druck dann wieder in den Bereich von 10^{-8} Pa. Nach einem solchen Heizschritt aufgenommene Auger-Spektren zeigen deutliche Signale von In und P (Abb. 7.1c). Kohlenstoff und Sauerstoff sind nicht nachweisbar. Aber das oberflächenempfindliche As-Signal bei 31 eV bleibt, wenn auch mit erheblich geringerer Intensität. Dieses As-Signal wird selbst nach einem Heizschritt bei über 500 °C noch beobachtet.

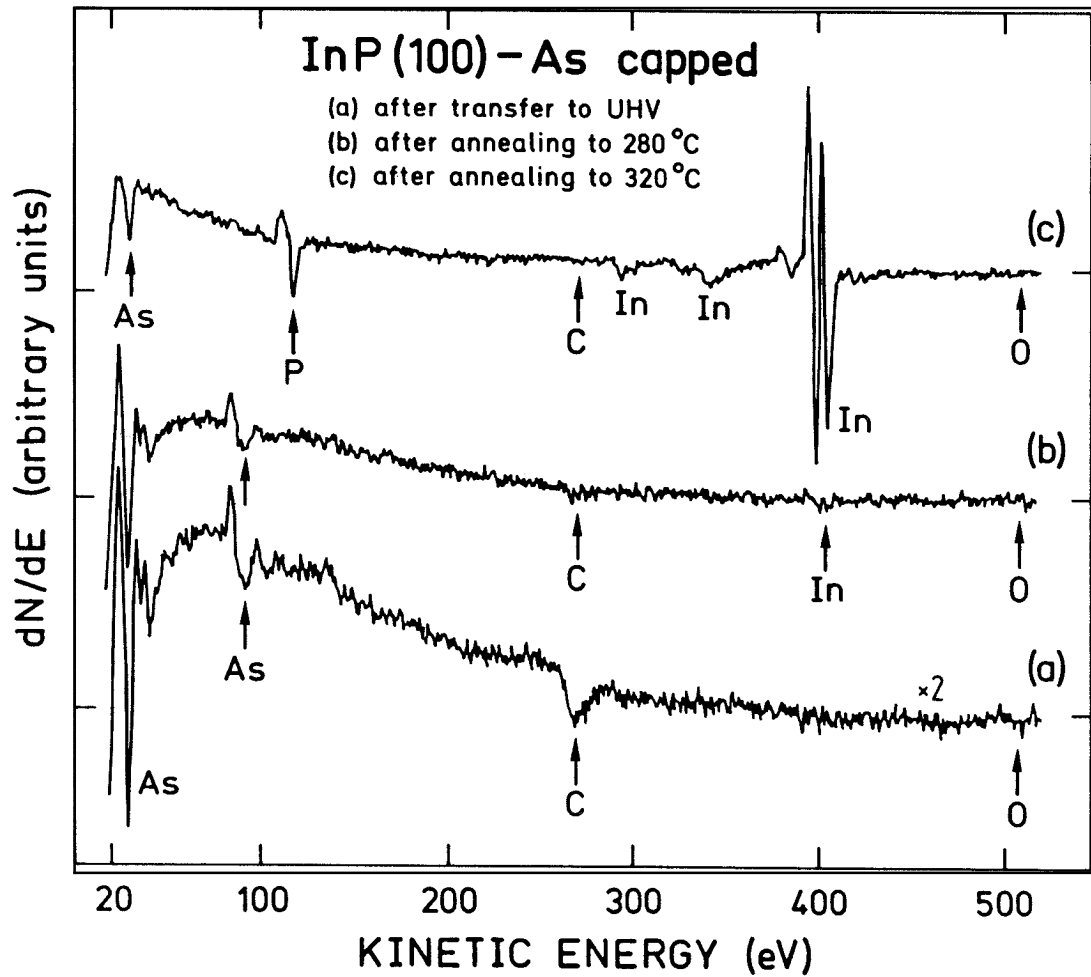


Abb. 7.1: Auger-Spektren von InP(100)-Oberflächen, die mit einer dicken Arsen-Schicht bedeckt sind, nach dem Einbau ins UHV-System (a) und nach Heizschritten auf 280 °C (b) bzw. 320 °C (c).

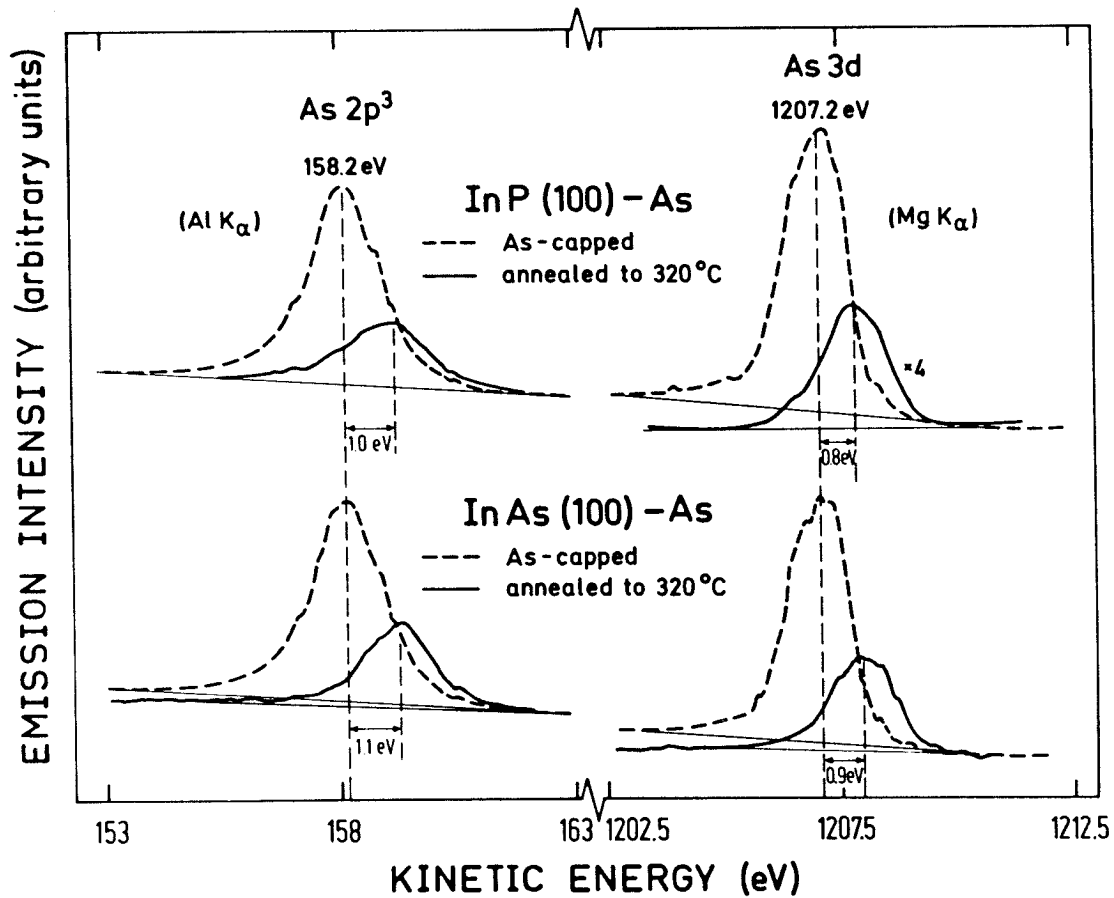
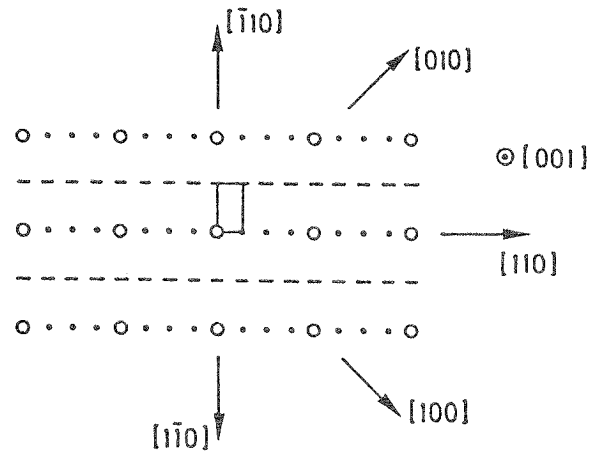
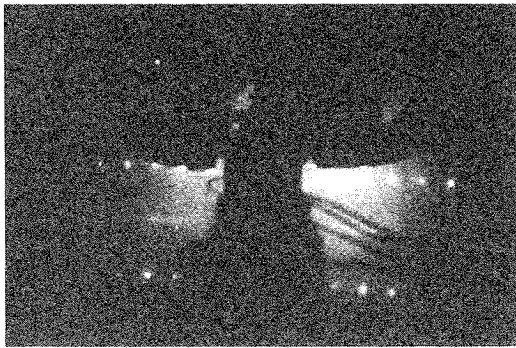


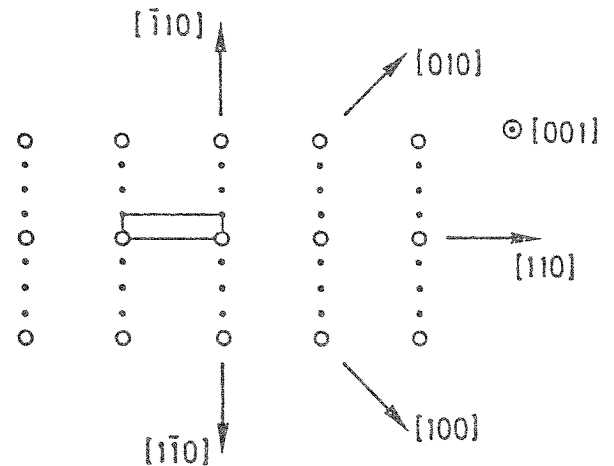
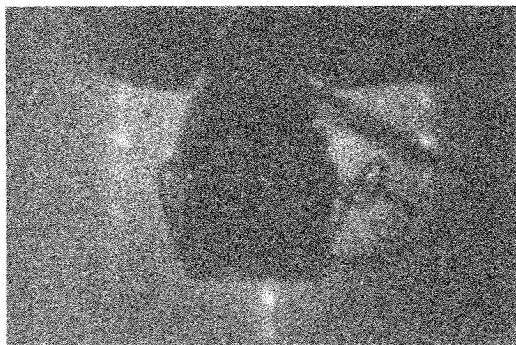
Abb. 7.2: XPS-Spektren von InP(100)- bzw. InAs(100)-Oberflächen /68/, die mit einem dicken As-Film bedeckt sind (gestrichelte Kurven) und nach einem Heizschritt bei 320 °C (durchgezogene Kurven). Die Spektren vom As2p³- bzw. As3d-Niveau wurden mit der AlK_α- bzw. MgK_α-Line aufgenommen.

Um Aussagen über den chemischen Bindungszustand des Arsens zu erhalten, wurde das Abheizen des gereinigten As-Films (Abb. 7.1b-c) zusätzlich mit XPS untersucht. Die XPS-Spektren von der dicken, durch Heizen gereinigten As-Schicht zeigen kein In oder P. Die Banden des $\text{As}2p^3$ - und des $\text{As}3d$ -Rumpfniveaus sind im oberen Teil von Abb. 7.2 gestrichelt dargestellt. Nach dem Abheizen des As-Films bei 320°C verbleibt für beide As-Niveaus eine intensitätsschwächere Bande, deren energetische Lage für das $\text{As}2p^3$ -Niveau um $1,0\text{ eV}$ und beim $\text{As}3d$ -Niveau um etwa $0,8\text{ eV}$ gegenüber den Werten der dicken Schicht verschoben sind. Zum Vergleich sind die entsprechenden XPS-Spektren für eine mit As-bedeckte $\text{InAs}(100)$ -Oberfläche im unteren Teil von Abb. 7.2 dargestellt /68/. Die As-Banden der dicken Schicht liegen bei der gleichen Energie wie beim System $\text{InP}(100)$ -As. Nach einem Heizschritt bei 320°C , bei dem die dicke As-Schicht verdampft und die $\text{InAs}(100)$ -Oberfläche freigelegt wird, ergeben sich ebenfalls intensitätsschwächere und verschobene As-Banden. Die energetischen Verschiebungen betragen $1,1\text{ eV}$ für das $\text{As}2p^3$ -Niveau bzw. $0,9\text{ eV}$ für das $\text{As}3d$ -Niveau.

Aussagen über die Kristallinität der As-Schichten und der nach dem Heizen freigelegten Oberflächen erhält man aus einer LEED-Analyse. Die dicken As-Schichten zeigen keine LEED-Reflexe. Nach dem Heizen auf 320°C erhält man jedoch ein scharfes LEED-Bild mit deutlichen Reflexen bei allen Primärenergien im Bereich von 30 eV bis 150 eV . Abb. 7.3a zeigt die Photographie eines typischen LEED-Bildes bei einer Primärenergie von 63 eV . Man erkennt deutliche Reflexe, die in horizontalen Reihen angeordnet sind. Dazwischen befinden sich Reihen mit schwächeren Reflexen, die aber bei anderen Primärenergien auch deutlicher zu erkennen sind. Neben der Photographie ist die Struktur des LEED-Bildes in einer Skizze dargestellt. Die Kreise repräsentieren die von einer (1×1) -rekonstruierten Oberfläche zu erwartenden Reflexe. Die Punkte sind die im beobachteten LEED-Bild zusätzlich auftretenden deutlichen Reflexe, und die Striche deuten die Lage der schwächeren Reflexe an. An der eingezeichneten Elementarzelle erkennt man, daß das LEED-Bild eine (4×2) -Rekonstruktion aufweist.



a)



b)

Abb. 7.3: LEED-Bilder der InP(100)-Oberfläche

- a) nach dem Abheizen eines dicken As-Films bei 320 °C, aufgenommen mit einer Primärenergie von 63 eV. Die Kreise repräsentieren die von einer (1x1)-rekonstruierten Oberfläche zu erwartenden Reflexe, die Punkte und Striche die deutlichen bzw. undeutlichen Zwischenreflexe. Die eingezeichnete Elementarzelle zeigt die (4x2)-Rekonstruktion der Oberfläche.
- b) nach dem Abheizen einer Doppelschicht aus P und As bei 380 °C bzw. 320 °C, aufgenommen mit einer Primärenergie von 56 eV. In die zugehörige Skizze des LEED-Bildes ist die Elementarzelle der (1x4)-rekonstruierten Oberfläche eingezeichnet.

Die elektronischen Eigenschaften der As-Schichten und der durch das Heizen erzeugten Oberflächen wurden mit UPS untersucht. Die UPS-Spektren sind mit der HeI-Linie unter Normalemission aufgenommen. Für die dicken As-Filme ergeben sich UPS-Spektren wie in Abb. 6.6d. In Abb. 7.4b ist ein UPS-Spektrum vom System InP(100)-As nach dem Heizen auf 320 °C dargestellt. Die Energieskala ist willkürlich auf das Valenzbandmaximum (VBM) bezogen. Das Spektrum zeigt drei Hauptstrukturen bei -1,35 eV, -3,2 eV und -6,25 eV. Die energetische Lage des Fermi-Niveaus E_F , die an einem dicken, nach der Messung auf die InP-Oberfläche aufgebrachten, Metall-Film bestimmt wurde, ist 0,85 eV oberhalb des VBM. Zum Vergleich sind die UPS-Spektren einer reinen InAs(100)-Oberfläche (Abb. 7.4a) und einer reinen InP(100)-Oberfläche ohne As-Restbedeckung (Abb. 7.4c) eingetragen.

Ex situ wurden die so präparierten InP(100)-Oberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abb. 7.7a zeigt die SEM-Aufnahme einer Oberfläche, die beim Heizen auf eine maximale Temperatur von 360 °C gebracht wurde. Außer einer Struktur auf Grund eines Wachstumsfehlers ist eine glatte Oberfläche zu erkennen.

Im folgenden werden die Meßergebnisse an Phosphor-Schichten und Doppelschichten aus Phosphor und Arsen auf InP(100)-Oberflächen dargestellt. Phosphor-Schichten zeigen nach ihrem Kontakt mit atmosphärischer Luft eine starke Kontamination ihrer Oberflächen mit Kohlenstoff und Sauerstoff. Mit XPS beobachtet man die Bildung von Phosphoroxiden. Da eine breite Kohlenstoff-Bande gemessen wird, scheint der Kohlenstoff in verschiedenen Bindungsstufen an der Oberfläche vorzuliegen. Diese Kontaminationen werden durch Heizschritte bei Temperaturen unter 350 °C zwar reduziert, lassen sich aber nicht unter die Nachweisgrenze von AES oder XPS vermindern. Eine Temperaturerhöhung auf über 380 °C führt zum Verdampfen der P-Filme. Nach dem Verdampfen erhält man eine InP(100)-Oberfläche, auf der sich mit AES und XPS noch deutliche Kontaminationen von C und O nachweisen lassen. Auf diese Weise erzeugte Oberflächen zeigen im LEED-Experiment keine kristalline Struktur.

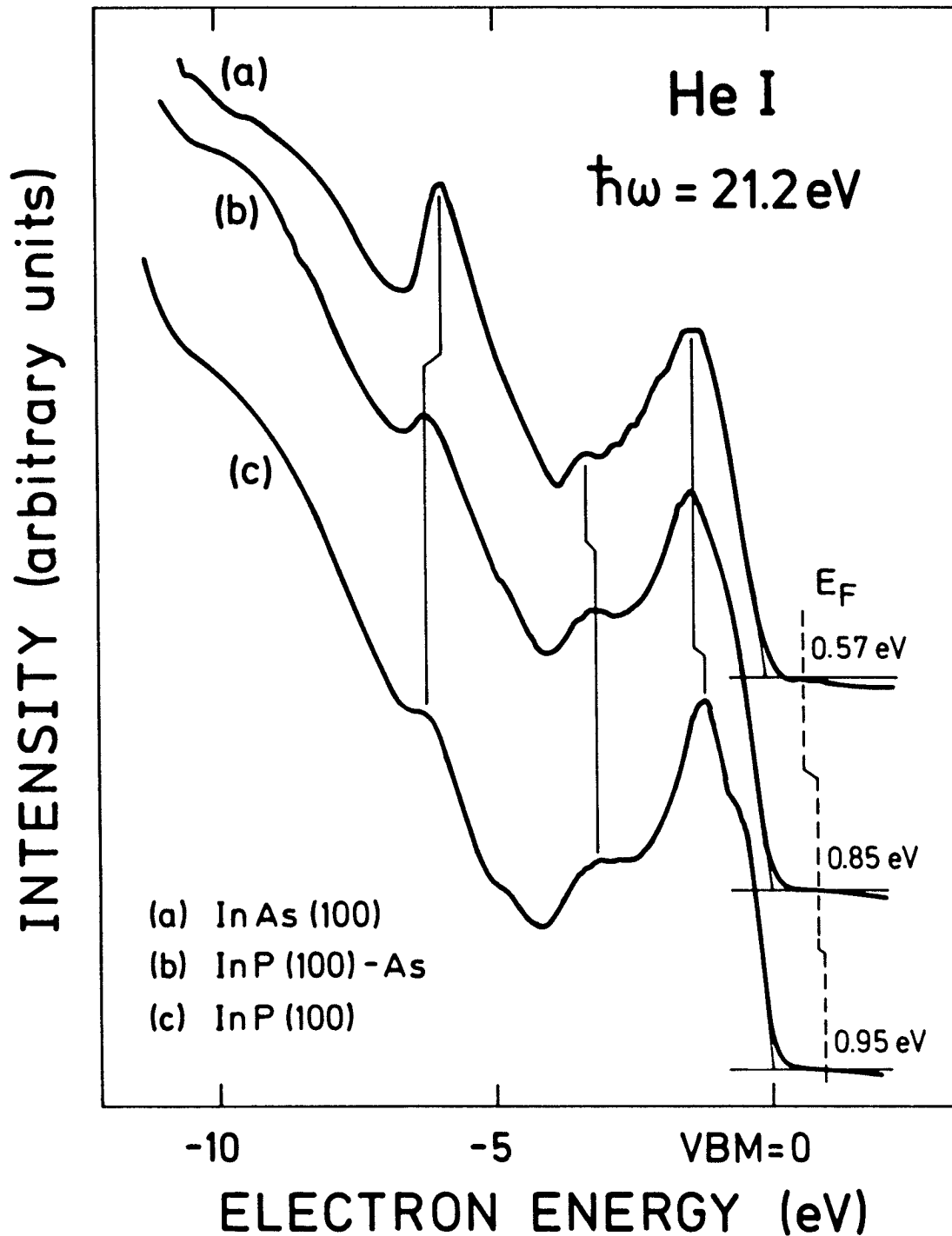


Abb. 7.4: UPS HeI-Valenzbandspektren einer reinen InAs(100)-Oberfläche (a) sowie von InP(100)-Oberflächen nach dem Abheizen einer dicken As-Schicht (b) bzw. einer Doppelschicht aus P und As (c). Die Energieskala ist auf das Valenzbandmaximum (VBM) bezogen. Zusätzlich ist die energetische Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche eingetragen.

Scheidet man im MOCVD-Reaktor jedoch auf einer dicken P-Schicht auf InP(100)-Oberflächen zusätzlich eine As-Schicht ab, so ist man in der Lage, saubere Oberflächen für die einzelnen Schichten und nach deren Desorption auch für das InP zu präparieren. Die Präparation einer kontaminationsfreien As-Oberfläche geschieht genauso wie im Fall einer einzelnen As-Schicht auf InP(100). Die dabei erhaltenen Auger-Spektren entsprechen den in Abb. 7.1a,b dargestellten. Auch in diesem Fall sind die As-Schichten so dick, daß mit AES bzw. XPS kein Phosphor-Signal nachweisbar ist. Bei einem Heizschritt auf 320 °C bis 350 °C verdampft die äußere As-Schicht. Dabei steigt der Druck im UHV-System kurzzeitig in den Bereich von 10^{-5} Pa. Wenn die As-Schicht desorbiert ist, fällt der Druck bei konstant hoher Temperatur schnell auf Werte um 5×10^{-8} Pa. Abb. 7.5a zeigt das Auger-Spektrum, der auf diese Weise freigelegten sauberen Phosphor-Zwischenschicht.

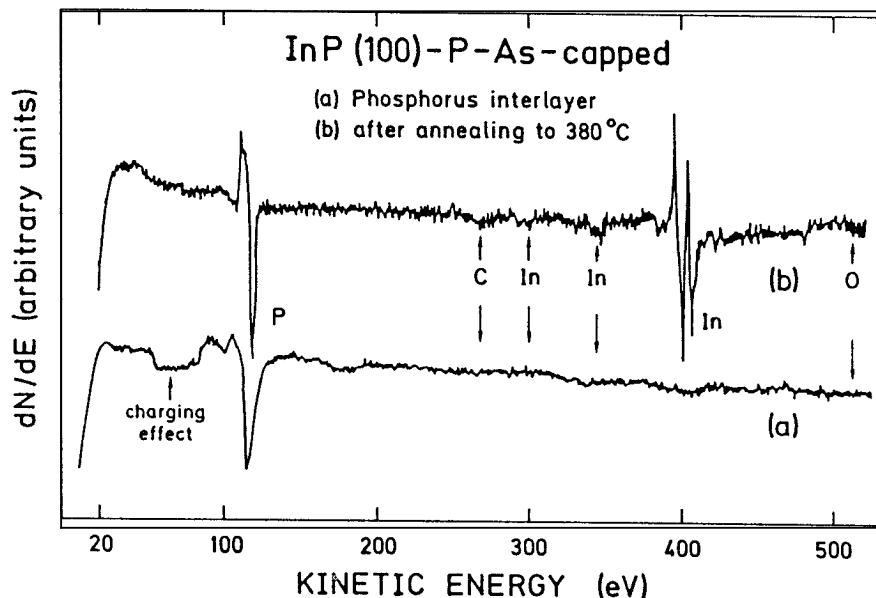


Abb. 7.5: Auger-Spektrum von InP(100)-Oberflächen, die mit einer Doppelschicht aus Phosphor und Arsen bedeckt waren.
a) Phosphor-Zwischenschicht nach dem Abheizen der Arsen-Deckschicht
b) Freigelegte InP(100)-Oberfläche nach dem Abheizen der Phosphor-Schicht bei 380 °C

Das Spektrum zeigt gegenüber dem von InP einen verbreiterten P-Peak und außerdem im Bereich um 70 eV eine breite Struktur. Beides hängt mit Aufladungseffekten zusammen, die sich beim Beschuß des P-Films mit einem Elektronenstrahl bemerkbar machen. Diese Aufladungen wurden jedoch nur bei Messungen an der Phosphor-Zwischenschicht festgestellt, nicht aber bei der vollständigen Doppelschicht und ebenfalls nicht an der reinen InP(100)-Oberfläche. Bei XPS-Messungen werden evtl. auftretende positive Aufladungen der Oberfläche durch Sekundärelektronen kompensiert, die von den Röntgenstrahlen in der dünnen Aluminium-Folie im Ausgang der Röhre erzeugt werden und direkt auf die Oberfläche "abgesaugt" werden können. Abb. 7.6 zeigt ein XPS-Spektrum von der P-Zwischenschicht. Man erkennt die beiden Banden vom P2s-Niveau bei 1061,5 eV und vom P2p-Niveau bei 1119,7 eV. Auf der Seite der niedrigeren Energie sieht man für beide Banden im Abstand von etwa 19 eV bzw. 38 eV zwei weitere Strukturen. Außerdem ist auf der hochenergetischen Seite jeweils im Abstand von etwa 9 eV eine zusätzliche Emission zu erkennen.

Durch einen weiteren Heizschritt bei 380 °C läßt sich die Phosphor-Schicht verdampfen. Abb. 7.5b zeigt das Auger-Spektrum der dabei freigelegten InP(100)-Oberfläche. Man erkennt deutlich die scharfen Signale von Phosphor und Indium. Das Sauerstoff-Signal ist unterhalb der Nachweisgrenze, und es ist lediglich eine minimale Kohlenstoff-Kontamination sichtbar.

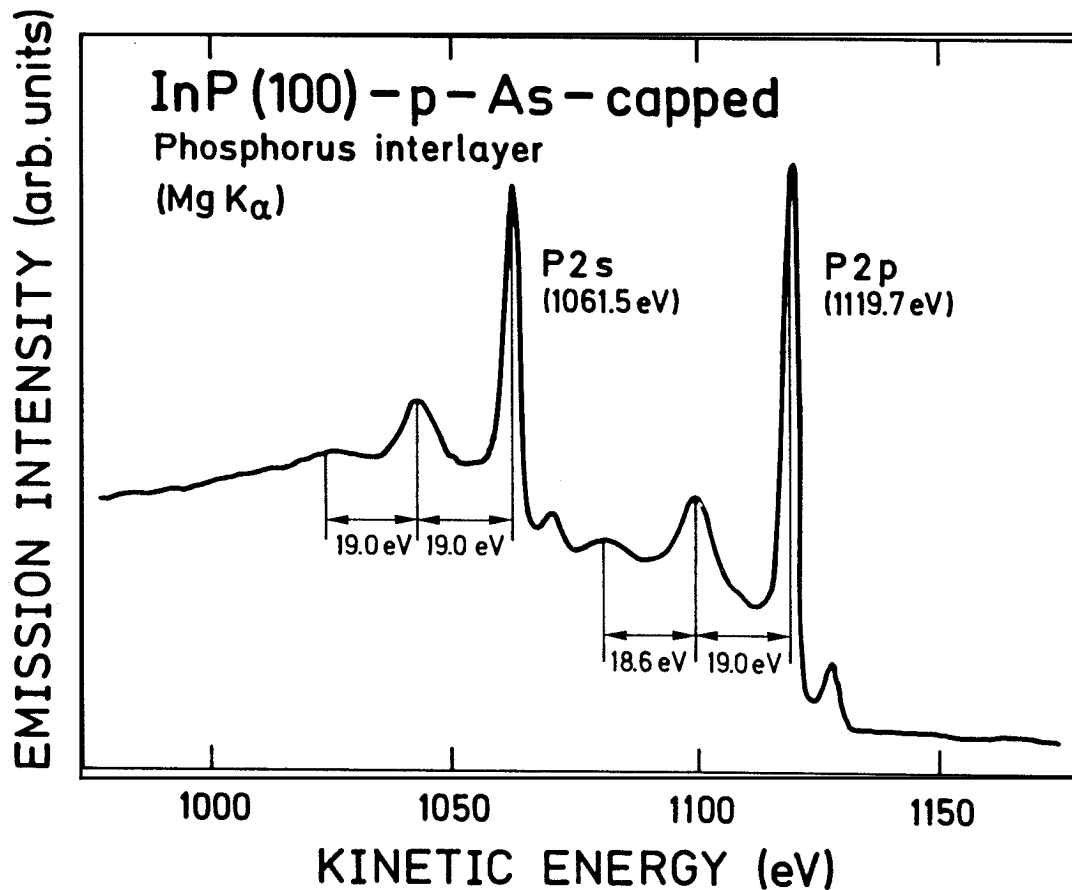


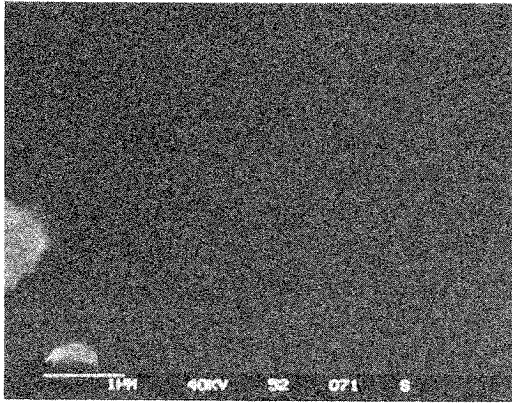
Abb. 7.6: XPS-Spektrum einer dicken Phosphor-Schicht auf einer InP(100)-Oberfläche. Neben den Hauptemissionsbanden vom P2s- und P2p-Niveau sind die Energiedifferenzen eingetragen, bei denen Plasmon-Verluste auftreten.

Im LEED-Experiment zeigt die InP(100)-Oberfläche für alle Primärenergien ein Beugungsbild mit scharfen Reflexen, wie in Abb. 7.3b dargestellt. In der schematischen Darstellung des LEED-Bildes repräsentieren die Kreise wieder die Reflexe, die von einer (1x1)-rekonstruierten Oberfläche zu erwarten sind. An der Elementarzelle, die sich für das beobachtete LEED-Bild ergibt, erkennt man, daß hier eine (1x4)-Rekonstruktion der (100)-Oberfläche des InP vorliegt.

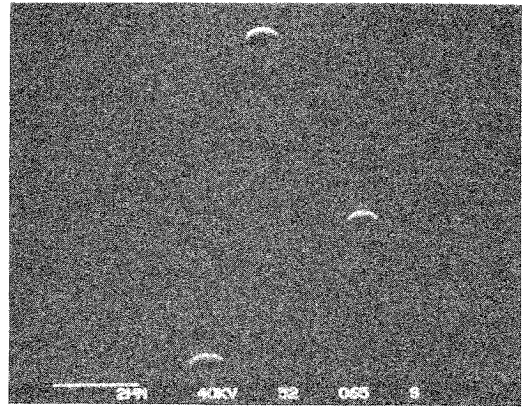
In Abb. 7.4c ist das UPS-Spektrum einer mit Hilfe einer Doppelschicht im UHV präparierten sauberen InP(100)-Oberfläche dargestellt. Man erkennt im wesentlichen drei Strukturen bei $-1,25$ eV, $-3,2$ eV und $-6,25$ eV. Das Fermi-Niveau liegt $0,95$ eV oberhalb des VBM.

Die freigelegten InP(100)-Oberflächen wurden zum Teil auch bei höheren Temperaturen geheizt und anschließend ex situ mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abb. 7.7 zeigt die SEM-Aufnahmen solcher Oberflächen nach Heizschritten bei maximal 410 °C (b), 530 °C (c) und 700 °C (d) und (e). Mit steigender Heiztemperatur wird eine wachsende Anzahl von Ausscheidungen auf den Oberflächen sichtbar. Eine Röntgenmikroanalyse der Ausscheidungen nach dem Heizen auf 700 °C (Abb. 7.7d,e) zeigt, daß die rechteckigen Bereiche aus Indium bestehen. Das zugehörige UPS-Spektrum weist eine Emission vom Fermi-Niveau auf.

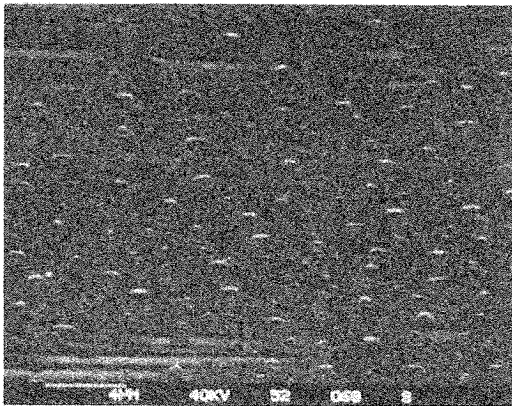
In einem weiteren Experiment wurden auf die mit Hilfe der Doppelschicht präparierten sauberen InP(100)-Oberflächen bei Zimmertemperatur dünne As-Filme aufgebracht. Das LEED-Bild zeigt dabei einen Wechsel in der Rekonstruktion der Oberfläche. Die (1×4) -Rekonstruktion der reinen Oberfläche (Abb. 7.3b) wechselt bei Zimmertemperatur zunächst in eine schwach erkennbare (4×2) -Rekonstruktion, die nach einem Heizschritt auf 320 °C genauso deutlich wird wie in Abb. 7.3a.



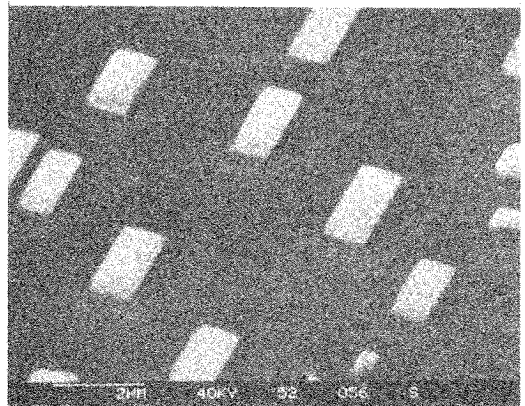
a)



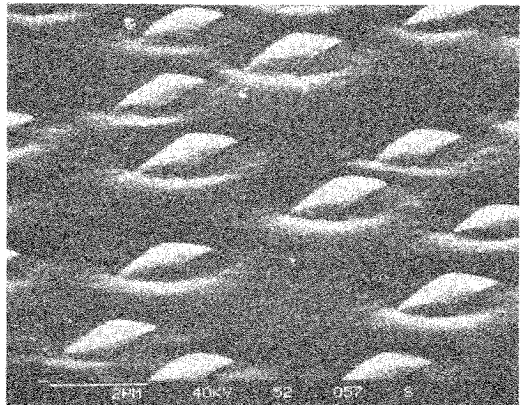
b)



c)



d)



e)

Abb. 7.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der InP(100)-Oberfläche nach dem Abheizen einer dicken As-Schicht bei 320 °C und anschließendem Tempern bei 360 °C (a), bzw. nach dem Heizen auf 410 °C (b), 530 °C (c) und 700 °C (d), (e). In Bild d beträgt der Beobachtungswinkel 45°, bei allen anderen Aufnahmen 70° gegen die Oberflächennormale.

7.2 DISKUSSION

Die Diskussion der Meßergebnisse erfolgt in drei Abschnitten. Zunächst werden die Eigenschaften dicker Arsen- bzw. Phosphor-Schichten auf InP(100)-Oberflächen diskutiert. Darauf folgt eine Analyse der Eigenschaften der InP(100)-Oberflächen, die nach dem Abheizen der dicken Schichten freigelegt werden. Abschließend wird die Eignung dicker Arsen- bzw. Phosphor-Schichten zur Passivierung von Halbleiteroberflächen diskutiert.

7.2.1 DICKE ARSEN- UND PHOSPHOR-SCHICHTEN AUF InP(100)-OBERFLÄCHEN

Dicke Arsen-Schichten lassen sich durch einfaches Heizen im UHV auf Temperaturen unter 300 °C von Kontaminationen befreien (Abb.7.1a,b). Die Dicke der Arsen-Schicht beträgt mindestens 100 Å, da mit XPS weder Indium noch Phosphor nachgewiesen wird. Aus dem Vergleich der UPS-Valenzbandspektren solcher dicken As-Filme mit Literaturdaten (Abb. 6.6d) /71,72/ ergibt sich, daß das Arsen in seiner amorphen Modifikation vorliegt. Dies wird auch durch die optischen Eigenschaften solcher Filme, die mittels spektroskopischer Ellipsometrie bestimmt wurden /74,75/, bestätigt. Arsen wächst somit auf den (110)- und auf den (100)-Oberflächen von InP in gleicher Weise auf. Wie auch für das System InP(110)-As beobachtet, verdampft das Arsen bei Temperaturen oberhalb von 320 °C. Die Eigenschaften der dabei entstehenden Oberflächen werden in Kap. 7.2.2 diskutiert.

Dicke Phosphor-Schichten lassen sich im Gegensatz zum Arsen nicht durch Heizen von den Kontaminationen befreien, die von dem Kontakt ihrer Oberflächen mit atmosphärischer Luft herkommen. Saubere Phosphor-Schichten lassen sich aber mit Hilfe einer Arsen-Schutz-

schicht erzeugen, die im UHV abgeheizt wird (Abb. 7.1a,b; Abb. 7.2a). Ihre Dicke kann - wie für das Arsen - mit mindestens 100 Å nach unten abgeschätzt werden.

Das XPS-Spektrum vom P2s- und P2p-Niveau zeigt auf der höherenergetischen Seite jeweils eine zusätzliche Bande. Diese Bande ist auf eine Anregung mit den $MgK_{\alpha 3,4}$ -Linien zurückzuführen, die als Satelliten der $MgK_{\alpha 1,2}$ -Strahlung auftreten /21/. Die niederenergetischen Zusatzbanden dagegen stammen von der einfachen bzw. zweifachen Anregung eines Plasmons der Valenzelektronen in der P-Schicht. Die Plasmonenergie von $19,0 \pm 0,5$ eV liegt zwischen den Werten für ein-kristallinen schwarzen Phosphor ($\hbar\omega_p = 20,1$ eV) /97/ und amorphen Phosphor ($18,3 \text{ eV} \pm 0,5 \text{ eV}$) /98/. Weißer Phosphor kann nicht vorliegen, da er sehr reaktiv ist, sich an Luft selbst entzündet bzw. sich beim Erhitzen im Vakuum auf Temperaturen über 250 °C, wie es beim Abheizen des As-Films der Fall ist, spontan in roten Phosphor umwandelt /99/. Das Vorliegen von rotem Phosphor kann man ebenfalls ausschließen, da für diese Modifikation eine Plasmonenergie von $\hbar\omega_p = 15$ eV angegeben wird /100/. Wahrscheinlich bestehen die dicken P-Schichten aus amorphem Phosphor. Dabei handelt es sich um halbleitendes Material, das auf Grund seiner Bandlücke von 2,5 eV bis 3 eV /100/ bei Zimmertemperatur einen hohen elektrischen Widerstand aufweist /101/. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, daß bei den P-Schichten unter Elektronenbeschuß Aufladungen auftreten. Einkristalliner schwarzer Phosphor hat eine Bandlücke von nur 0,35 eV /97/ und läßt daher auf einen deutlich geringeren elektrischen Widerstand schließen.

Bei Temperaturen oberhalb von 380 °C verdampft die Phosphorschicht von der Oberfläche des InP-Substrates.

7.2.2 DIE InP(100)-OBERFLÄCHE NACH DEM ABHEIZEN VON ARSEN- BZW. PHOSPHOR-SCHICHTEN

Durch einen Heizschritt bei Temperaturen oberhalb von 380 °C verdampft die Phosphor-Schicht von der Oberfläche. Mit AES wird eine reine InP(100)-Oberfläche beobachtet (Abb. 7.5b). Die LEED-Analyse zeigt eine kristalline Oberfläche mit einer (1x4)-Rekonstruktion (Abb. 7.3b). Diese Rekonstruktion ist charakteristisch für eine an Phosphor verarmte InP(100)-Oberfläche /102/. Dies ist plausibel, wenn man berücksichtigt, daß bei InP beim Heizen oberhalb von 300 °C eine P-Verarmung auftritt /76,77,102/.

Die UPS-Messungen zeigen eine Bandverbiegung im oberflächennahen Bereich des InP. Das Fermi-Niveau ist ca. 0,95 eV oberhalb des VBM gepinnt (Abb. 7.4c). Diese Pinning-Position wird auch von anderen Autoren an n- und p-InP(100)-Oberflächen beobachtet, die durch Sputtern und Heizen gereinigt wurden /103/. Damit erhält man das gleiche Pinning-Verhalten wie bei den InP(110)-Oberflächen, bei denen durch die Adsorption von amorphem Arsen Defekte erzeugt werden (vgl. Kap. 6.2). Im Falle der InP(100)-Oberflächen können die Gitterdefekte im Zusammenhang mit der beobachteten P-Verarmung im InP stehen.

Die Verarmung an Phosphor im Bereich der InP-Oberfläche hängt von der Heiztemperatur ab. Bei Temperaturen oberhalb von 400 °C segregiert das freiwerdende Indium zu kleinen Inseln auf der Oberfläche. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 7.7b-e) zeigen eine mit der Temperatur zunehmende Dichte an Indium-Inseln auf der Oberfläche. Bei Temperaturen von über 700 °C sammeln sich die Indium-Tröpfchen in rechteckigen Mulden und bilden Bereiche mit metallischem Charakter auf der Oberfläche. Dies äußert sich darin, daß in den UPS-Spektren eine Emission vom Fermi-Niveau beobachtet wird. Die beim Heizen auf 380 °C freigelegten InP(100)-Oberflächen zeigen zwar eine P-Verarmung; sie ist aber nicht so weit fortgeschritten, daß eine Segregation von metallischem Indium auftritt.

Im folgenden werden die Eigenschaften der InP(100)-Oberflächen diskutiert, die man durch das Abheizen der Arsen-Schichten bei einer Temperatur von 320 °C erhält. Nach dem Heizen wird mit AES (Abb. 7.1c) und XPS (Abb. 7.2) eine Restbedeckung von Arsen beobachtet. Die Auswertung der entsprechenden Intensitäten im Vergleich zu ihren Werten an der mit Arsen bedeckten Oberfläche ergibt eine Restbedeckung von etwa 1 Monolage Arsen. Die Vergleichsmessung mit der InAs-Probe zeigt, daß das Arsen auf der InP-Oberfläche bis auf 0,1 eV die gleiche Bindungsenergie hat wie im InAs (Abb. 7.2).

Die LEED-Analyse ergibt, daß es sich um eine kristalline Oberfläche mit einer (4x2)-Rekonstruktion handelt (Abb. 7.3a). Eine solche Oberflächenrekonstruktion findet man bei As-stabilisierten InAs(100)-Oberflächen /104/ bzw. P-reichen InP(100)-Oberflächen /102,103/, während man bei P-verarmten InP(100)-Oberflächen eine (1x4)-Rekonstruktion beobachtet /102/. Die Temperatur beim Abheizen der Arsen-Multilagen ist ausreichend, um im InP zu einer P-Verarmung zu führen /76,77,102/ (vgl. Kap. 6.2). Trotzdem wird das LEED-Bild einer P-reichen InP(100)-Oberfläche beobachtet. Der Grund ist darin zu sehen, daß die As-Atome in der obersten Lage des InP als isoelektrische Atome der V. Gruppe die für die Rekonstruktion wichtige Rolle der P-Atome übernehmen. Dies wird besonders in dem Experiment deutlich, bei dem die (1x4)-Rekonstruktion der P-verarmten InP(100)-Oberfläche (Abb. 7.3b) durch die Zugabe von Arsen in eine (4x2)-Rekonstruktion überführt wird (Abb. 7.3a). Wie die weitere Diskussion zeigt, ist es nicht sinnvoll, die kristalline Oberfläche auf dem InP als eine InAs-Schicht zu interpretieren, für die man ebenfalls eine (4x2)-Rekonstruktion erwartet /104/.

Der Vergleich der UPS-Valenzbandspektren von InAs(100)-, InP(100)- und einer InP(100)-Oberfläche mit 1 ML Arsenbedeckung (Abb. 7.4) zeigt, daß die wesentlichen Strukturen von Spektrum (b) zum Teil mit InAs und zum Teil mit InP erklärt werden können. Auch die energetische Lage des Fermi-Niveaus an der Oberfläche zeigt ein Verhalten

zwischen dem von InAs (0,57 eV) (vgl. /87,88/) und dem von InP (0,95 eV). Da die III-V-Halbleiter in ihrer [100]-Richtung aus aufeinander folgenden polaren Schichten aus Gruppe III- bzw. Gruppe V-Atomen bestehen, sind In-Atome, die sich in der zweiten Atomlage befinden, sowohl an As-Atome (oberste Lage) als auch an P-Atome (dritte Atomlage) gebunden. Daher ist es sinnvoll, in Analogie zum System InP(110)-As, die ersten Atomlagen als eine ternäre Mischung vom Typ $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x \approx 0,5$) zu interpretieren (vgl. Kap. 6.2). Dabei muß man zusätzlich berücksichtigen, daß eine solch geringe Schichtdicke nicht ausreicht, um eine Volumenbandstruktur mit entsprechenden Eigenschaften auszubilden. Erst durch längeres Heizen einer InP(100)-Oberfläche in einer Arsen-Atmosphäre kann man erreichen, daß auch die P-Atome in der dritten Atomlage gegen As-Atome ausgetauscht werden. Bei einem solchen System werden dann bereits teilweise Eigenschaften von InAs beobachtet /69/.

Auch im Fall von As auf InP(100)-Oberflächen erhält man nach dem Abheizen der amorphen As-Schicht eine Oberfläche mit neuen Eigenschaften. Genauso wie für As auf InP(110)-Oberflächen würde eine dynamische LEED-Analyse weitere Klarheit über die genaue Oberflächengeometrie liefern. Wegen der Kristallinität des Systems erscheint es ebenfalls als interessant für Bandstrukturrechnungen. In Analogie zu Systemen vom Typ III-V(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) könnte man weitere Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen den strukturellen und elektronischen Eigenschaften solcher Oberflächen erhalten.

7.2.3 PASSIVIERUNG VON III-V-HALBLEITEROBERFLÄCHEN

Vor der Anwendung oberflächenanalytischer Untersuchungsmethoden auf Proben, die nicht in situ präpariert worden sind, müssen in vielen Fällen die Probenoberflächen von Kontaminationen befreit werden, die von dem Kontakt der Proben mit atmosphärischer Luft stammen. Die Passivierung solcher Proben mit einer Schutzschicht, die im UHV abgeheizt werden kann, hat Vorteile gegenüber dem Verfahren, bei dem die Reinigung durch Sputtern und Heizen geschieht. Der apparative Aufwand ist geringer, und die Zerstörung der Probenoberfläche kann gegenüber dem Sputtervorgang, bei dem immer die obersten Atomlagen abgetragen werden, verringert werden. Dies ist besonders bei der Passivierung dünner Schichtstrukturen von Vorteil.

Die Schutzschichten sollen sich leicht aufbringen und wieder entfernen lassen. Außerdem sollen sie die Halbleiteroberfläche nicht beeinflussen und sich leicht von Kontaminationen befreien lassen. Es ist bekannt, daß Arsen-Schichten, die mit MBE (Molecular Beam Epitaxy) /105/ oder MOMBE (Metal Organic Molecular Beam Epitaxy) /106/ aufgebracht werden, sich zur Passivierung von GaAs-Oberflächen eignen. In dieser Arbeit werden die InP-Proben mit MOCVD erzeugt, einem Epitaxieverfahren, daß nicht im Vakuum abläuft.

Die dicken, mit Hilfe einer Plasmaentladung abgeschiedenen Arsen-Schichten lassen sich durch einfaches Heizen bei Temperaturen von 250 °C bis 280 °C leicht von Kontaminationen befreien (Abb. 7.1) und sich bei 320 °C von der Oberfläche abheizen. Dabei werden saubere kristalline Substratoberflächen erzeugt. Im Fall von InP bildet sich jedoch an der Oberfläche eine dünne Schicht vom Typ $\text{In}_{1-x}\text{As}_x$. Mit dem Rasterelektronenmikroskop sind keine Indium-Ausscheidungen nachweisbar (Abb. 7.7a). Solche Ausscheidungen wurden nach dem Sputtern und Heizen meistens beobachtet /103/, da hierbei Temperaturen von über 400 °C notwendig sind. Dicke Arsen-Schichten sind also zur Passivierung von InP-Oberflächen nur in solchen Fällen geeignet, in denen die dünne Arsenid-Schicht an der Oberfläche nicht

stört. Diese Einschränkung entfällt bei allen ohnehin Arsen-haltigen Verbindungen.

Phosphorschichten allein eignen sich nicht zur Passivierung, da sich ihre Oberflächen wegen der an Luft auftretenden chemischen Reaktionen nicht durch einfaches Heizen von Kontaminationen befreien lassen. Aber mit Doppelschichten, bei denen sich auf der P-Schicht eine As-Schicht befindet, kann man saubere, kristalline InP(100)-Oberflächen präparieren. Die P-Schicht läßt sich bei 380 °C von der Oberfläche abheizen. Damit liegt die Temperatur etwas niedriger als beim Sputtern und Heizen /103/. Die Qualität der erzeugten Oberflächen ist vergleichbar mit der beim Sputtern und Heizen erzielten. In beiden Fällen muß man mit segregiertem, metallischem Indium an der Oberfläche rechnen (Abb. 7.7b), dessen Auftreten aber durch höhere Temperaturen begünstigt wird (Abb. 7.7) /102/. Bei den in dieser Arbeit präparierten InP(100)-Oberflächen wird im UPS-Spektrum keine Emission vom Fermi-Niveau beobachtet (Abb. 7.4c), d. h. der Einfluß von evtl. vorhandenem segregiertem Indium ist eher gering einzuschätzen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich mit Plasma-MOCVD abgeschiedene Arsen-Schichten und Doppelschichten aus Phosphor und Arsen zur Passivierung von III-V-Halbleiteroberflächen eignen. Damit wird zum ersten Mal Proben, die mit einem Epitaxieverfahren erzeugt werden, das nicht im Vakuum abläuft, der Zugang zu den Methoden der Oberflächenanalytik ermöglicht.

8 SCHLUSS

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß mit den Methoden der Oberflächenanalytik, insbesondere mit der Photoemissionsspektroskopie, auf sehr direkte Weise eine Charakterisierung der morphologischen und elektronischen Eigenschaften von Adsorbat-Halbleiter-Grenzflächen möglich ist.

An Hand der geordneten Struktur, in der Antimon in der ersten Monolage auf den (110)-Oberflächen von III-V-Halbleitern aufwächst, können Zusammenhänge zwischen den elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche und den Strukturparametern in der geordneten Schicht aufgezeigt werden. Durch die Arbeiten vieler Autoren mit unterschiedlichen Methoden ist gerade das System GaAs(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) in der letzten Zeit zu einem Modellsystem geworden, das viel zum Verständnis von Halbleitergrenzflächen beigetragen hat.

Bei der Adsorption von Arsen-Schichten auf InP(110)- und (100)-Oberflächen bildet sich bei einem Tempersschritt an der Oberfläche eine kristalline Schicht vom Typ $\text{InP}_{1-x}\text{As}_x$ ($x \approx 0,5$) mit elektronischen Eigenschaften zwischen denen von InP und InAs. Damit ist mit einfachen Mitteln im Laborsystem die natürliche InP-Oberfläche durch eine neue, künstliche Oberfläche ersetzt worden, was bisher nur mit Hilfe einer aufwendigen MBE-Technik möglich war. Durch die Übertragung dieses Prinzips auch auf andere Halbleiter ergibt sich die Möglichkeit, auf Halbleitersubstraten gezielt neue Oberflächen mit gewünschten Eigenschaften zu erzeugen. Die Kristallinität der neuen Oberflächenschicht und ihre Dicke im Monolagenbereich lassen diese Systeme in Analogie zu GaAs(110)-p(1x1)-Sb(1 ML) auch für Bandstrukturrechnungen interessant erscheinen.

Der Vergleich der Ergebnisse der Adsorption von Arsen auf (110)- und (100)-Oberflächen zeigt, daß Erkenntnisse, die an den mehr akademischen (110)-Spaltflächensystemen gewonnen wurden, auch auf techno-

logisch relevante Systeme mit (100)-Oberflächen übertragen werden können.

Die dabei entwickelte Passivierungstechnik eröffnet zum ersten Mal Proben, die mit MOCVD erzeugt werden, den Zugang zu den Methoden der Oberflächenanalytik. Sie stellt damit ein Bindeglied dar zwischen einem Epitaxieverfahren, mit dem man auch komplexe Schichtstrukturen erzeugen kann und das nicht im Hochvakuum abläuft, und einem Instrumentarium, mit dem man unter UHV-Bedingungen die physikalischen Eigenschaften solcher Strukturen analysieren kann.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ C.B. Duke, A. Paton, W.K. Ford, A. Kahn und J. Carelli,
Phys. Rev. B26 (1982) 803.
- /2/ W. Schottky,
Naturwissenschaften 26 (1938) 843.
- /3/ W. Schottky,
Z. Physik 113 (1939) 367.
- /4/ J. Bardeen,
Phys. Rev. 71 (1947) 717.
- /5/ V. Heine,
Phys. Rev. 138 (1965) A 1698.
- /6/ H.H. Wieder,
J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 1498.
- /7/ R.H. Williams, R.R. Varma und V. Montgomery,
J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 1418.
- /8/ W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeath und I. Lindau,
J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 1422.
- /9/ W.E. Spicer, P. Skeath, C.Y. Su und I. Lindau,
J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) Suppl. A 1079.
- /10/ W. Mönch,
Surf. Sci. 132 (1983) 92.
- /11/ R.E. Allen, O.F. Sankey und J.D. Dow,
Surf. Sci. 168 (1986) 376-385.
- /12/ W. Mönch,
Festkörperprobleme FDS 86.
- /13/ J. Tersoff,
Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 465.
J. Tersoff,
J. Vac. Sci. Technol. B3 (1985) 1157.
- /14/ W. Mönch,
J. Vac. Sci. Technol. B4 (4) (1986) 1085.
- /15/ J. Tersoff,
Phys. Rev. B32, 10 (1985) 6968.
- /16/ C. Tejedor und F. Flores,
J. Phys. C11 (1978) L19.

- /17/ J. Tersoff,
Phys. Rev. B30 (1984) 4874.
- /18/ R. Ludecke, T.C. Chiang und T. Miller,
J. Vac. Sci. Technol. B1 (1983) 581.
- /19/ J.L. Freeouf und J.M. Woodall,
Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 727.
- /20/ L.J. Brillson,
Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 260.
- /21/ Photoemission in Solids I,
Eds.: M. Cardona und L. Ley
(Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1979).
- /22/ Photoemission in Solids II,
Eds.: L. Ley und M. Cardona
(Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1979).
- /23/ Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces,
Eds.: B. Feuerbacher, B. Fitton und R.F. Willis
(Wiley, Chichester, 1978).
- /24/ Electron Spectroscopy for Surface Analysis
Ed.: H. Ibach
(Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1977).
- /25/ L.I. Schiff,
Quantum Mechanics
(McGraw - Hill Book Company, New York, 1955).
- /26/ T. Koopmans,
Physica 1 (1934) 104.
- /27/ M.P. Seah und W.A. Dench,
Surf. and Interface Anal. 1 (1979) 2.
- /28/ S.H. Sze,
Physics of Semiconductor Devices
(J. Wiley, New York, 1981), 2nd Edition.
- /29/ A. Förster, A. Tulke und H. Lüth,
J. Vac. Sci. Technol. B5 (4) (1987) 1054.
- /30/ R. Kern, G. Le Lay, J.J. Metois,
"Basic Mechanisms in the early Stages of Epitaxy"
in: Current Topics in Materials Science, Vol. 3.

- /31/ H.J. Dudek,
"Auger-Elektronen-Mikroanalyse, Grundlagen und
Anwendungen"
in: Angewandte Oberflächenanalyse
(Springer Verlag, 1985).
- /32/ G. Ertl, J. Küppers,
"Low Energy Electrons and Surface Chemistry"
(VCH-Verlagsgesellschaft, 1985).
- /33/ E.A. Wood,
J. Appl. Phys. 35 (1964) 1306.
- /34/ O.C. Wells,
Scanning Electron Microscopy
(McGraw - Hill (1974)).
- /35/ L. Reimer, G. Pfefferkorn,
Rasterelektronenmikroskopie, Springer (1973).
- /36/ A. Spitzer,
Dissertation, RWTH Aachen (1982).
- /37/ B.J. Schäfer,
Diplomarbeit, RWTH Aachen (1987).
- /38/ A. Spitzer,
Diplomarbeit, RWTH Aachen (1978).
- /39/ M. Büchel,
Dissertation, RWTH Aachen (1978).
- /40/ M. Mattern-Klosson,
Dissertation, RWTH Aachen (1985).
- /41/ M. Mattern,
Diplomarbeit, RWTH Aachen (1982).
- /42/ K. Sattler, J. Mühlbach und E. Recknagel,
Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 821.
- /43/ Hollemann-Wieberg,
Lehrbuch der anorganischen Chemie
(W. de Gruyter, Berlin, 1971).
- /44/ J.M. Woodal, H. Rupprecht, R.C. Chicotka und G. Wicks,
Appl. Phys. Lett. 38 (8) (1981).
- /45/ J.H. Pugh und S. Williams,
J. Mater. Res. 1 (2) (1986) 343.

- /46/ H. Heinecke,
Dissertation, IHT RWTH Aachen (1987).
- /47/ J. Leiber,
Diplomarbeit, IHT RWTH Aachen (1988).
- /48/ R. Strümpfer, H. Lüth,
Surf. Sci. 182 (1987) 545.
- /49/ W. Pletschen, N. Esser, H. Münder, D. Zahn, J. Geurts und
W. Richter,
Surf. Sci. 178 (1986) 140.
- /50/ M. Hühnermann, W. Pletschen, U. Resch, U. Rettweiler,
W. Richter, J. Geurts und P. Lautenschlager,
Surf. Sci. 189/190 (1987) 322.
- /51/ J. Carelli und A. Kahn,
Surf. Sci. 116 (1982) 380.
- /52/ M. Mattern-Klosson und H. Lüth,
Solid State Commun. 56 (1985) 1001.
- /53/ K. Li und A. Kahn,
J. Vac. Sci. Technol. A4 (3) (1986) 958.
- /54/ F. Schäffler, R. Ludecke, A. Taleb-Ibrahimi, G. Hughes
und D. Reiger,
J. Vac. Sci. Technol. B5 (4) (1987) 1048;
Phys. Rev. B36 (1987) 1328.
- /55/ R. Cao, K. Miyano, T. Kendelewicz, I. Lindau und
W.E. Spicer,
wird veröffentlicht in Surf. Sci. (demnächst).
- /56/ C. Mailhot, C.B. Duke und D.J. Chadi,
Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2114;
Phys. Rev. B31 (1985) 2213.
- /57/ C.M. Bertoni, C. Calandra, F. Manghi und E. Molinari,
Phys. Rev. B27 (1983) 1251.
- /58/ F. Manghi, C. Calandra und E. Molinari,
wird veröffentlicht in Surf. Sci. (demnächst).
- /59/ J.R. Myron, J. Anderson und G.J. Lapeyre,
Proc. Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors,
San Francisco (1985).

- /60/ P. Skeath, C.Y. Su, W.A. Harrison, I. Lindau und W.E. Spicer,
Phys. Rev. B27 (1983) 6246.
- /61/ A. Huijser, J. van Laar und T.L. van Rooy,
Phys. Letters A65 (1978) 337.
- /62/ G.M. Guichar, C.A. Sébenne und C.D. Thuault,
J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 1212.
- /63/ C. Calandra,
priv. Mitteilung.
- /64/ C.B. Duke, C. Mailhot, A. Paton, K. Li, C. Bonapace
und A. Kahn,
Surf. Sci. 163 (1985) 391.
- /65/ C. Maani, A. McKinley und R.H. Williams,
J. Phys. C18 (1985) 4975.
- /66/ P. Martenson, G.V. Hansson, M. Lädeniemi, K.O. Magnusson,
S. Wiklund, J.M. Nicholls,
Phys. Rev. B33 (1986) 7399.
- /67/ C. Calandra,
Vortrag ECOS 8, Jülich 1986.
- /68/ Die InAs-Probe wurde von M. Kamp am Institut für Halbleitertechnik der RWTH Aachen mit MOMBE (Metalorganic Beam Epitaxy) hergestellt. Nach der Epitaxie wurde die Oberfläche mit einem dicken As-Film passiviert.
- /69/ J.M. Moison, M. Bensoussan und F. Houzay,
Phys. Rev. B34, 3 (1986) 2018.
- /70/ R.Z. Bachrach, R.S. Bauer, P. Chiaradia und G.V. Hansson,
J. Vac. Sci. Technol. 19, 3 (1981) 335.
- /71/ N.J. Shevchik,
Phil. Mag. 35, 2 (1977) 261.
- /72/ L. Ley, R.A. Pollak, S.P. Kowalczyk, R. McFeely und D.A. Shirley,
Phys. Rev. B8, 2 (1972) 641.
- /73/ A. Tulke, A. Brauers, J. Leiber, H. Lüth und P. Balk,
wird veröffentlicht (demnächst).
- /74/ M. Lonschien,
Diplomarbeit, RWTH Aachen (1987).

- /75/ G.N. Greaves, E.A. Davis und J. Bordas,
Phil. Mag. 34, 2 (1976) 265.
- /76/ L.G. van Uitert, P.K. Gallagher, S. Singh und G.J. Zydzik,
J. Vac. Sci. Technol. B1 (1983) 825.
- /77/ C.R. Bayliss und D.L. Kirk,
Thin Solid Films 29 (1975) 97.
- /78/ R.H. Williams und I.T. McGovern,
Surf. Sci. 51 (1975) 14.
- /79/ J. Geurts, E. Latta, B. Reihl,
wird veröffentlicht in Surf. Sci. (demnächst).
- /80/ D. Kohl und G. Heiland,
Surf. Sci. 63 (1977) 96.
- /81/ W. Mönch,
in: Festkörperprobleme 24
(Vieweg-Verlag, Wiesbaden, 1984).
- /82/ J. van Laar, A. Huijser und T.L. van Rooy,
J. Vac. Sci. Technol. 14, 4 (1977) 894.
- /83/ Landolt Börnstein,
Numerical Data und Functional Relationships in Science
and Technology, New Series, Group III, Vol. 17a,
"Physics of Group IV-Elements and III-V-Compounds",
(Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- /84/ T. Kendelewicz, M.D. Williams, W.G. Petro, I. Lindau
und W.E. Spicer,
Phys. Rev. B32, 6 (1985) 3758.
- /85/ P.W. Chye, I. Lindau, P. Pianetta, C.M. Garner, C.Y. Su
und W.E. Spicer,
Phys. Rev. B18, 10 (1978) 5545.
- /86/ M. Dumas, M. BenKacem, J.M. Palau und L. Lassabatère,
Surf. Sci. 189/190 (1987) 315.
- /87/ W. Gudat und D.E. Eastman,
J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 831.
- /88/ H.U. Baier, L. Koenders und W. Mönch,
Solid State Commun 58, 5 (1986) 327.
- /89/ O.G. Folberth,
Z. Naturforsch. 10a (1955) 502.

- /90/ H. Weiss,
Z. Naturforsch. 11a (1956) 430.
- /91/ H. Welker und H. Weiss,
Solid State Phys. 3 (1956) 1.
- /92/ F. Oswald,
Z. Naturforsch. 14a (1959) 374.
- /93/ J. van Laar, A. Huijser und T.L. van Rooy,
J. Vac. Sci. Technol. 16, 5 (1979) 1164.
- /94/ J.M. Moison,
in: Semiconductors Interfaces: Formation and Properties
Hrsg.: G. Le Lay, J. Derrien und N. Boccara
(Springer-Verlag, 1987).
- /95/ Ping Cheng, B. Bolmont und C.A. Sébenne,
Solid State Commun. 46 (1983) 6689.
- /96/ J.M. Moison, M. van Rompay, C. Guille, F. Houzay,
F. Barthe und M. Bensoussan,
Proceedings of the 18th Int. Conf. on the Physics of
Semiconductors, Stockholm 1986.
- /97/ Hideo Asahina und Akira Marita,
J. Phys. C17 (1984) 1839.
- /98/ T. Takahashi, H. Tokailin, S. Suziky,
T. Sagawa und I. Shirotani,
J. Phys. C18 (1985) 825.
- /99/ E. Belin, C. Senemaud und S. Zuckermann,
Solid State Commun. 44, 3 (1982) 413.
- /100/ J. Brunner, M. Thüler, S. Veprek und R. Wild,
J. Phys. Chem. Solids 40 (1979) 967.
- /101/ R. Schachter, D.J. Olego, J.A. Baumann,
L.A. Bunz, P.M. Raccah und W.E. Spicer,
App. Phys. Lett. 47, 3 (1985) 272.
- /102/ C.R. Bayliss, D.L. Kirk,
J. Phys. D9 (1976) 233.
- /103/ J.M. Moison und M. Bensoussan,
Surf. Sci. 168 (1986) 68.
- /104/ R. Hancock und H. Kroemer,
J. Appl. Phys. 55, 12 (1984) 4239.

- /105/ G.L. Price,
Collected Papers of the 2nd International Conference on Molecular Beam Epitaxy and Related Clean Surface Techniques, 27-30 August 1982, Tokyo (Japan Society for Applied Physics), p. 259.
- /106/ B.-J. Schäfer, A. Förster, M. Lonschien,
A. Tulke, K. Werner, M. Kamp, H. Heinecke,
M. Weyers, H. Lüth und P. Balk,
angenommen zur Veröffentlichung in Surf.
Sci. 1988.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Lüth, der über die Anregung zu dieser Arbeit hinaus durch sein förderndes Interesse und zahlreiche nützliche Diskussionen viel zu ihrem Gelingen beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. G. Heiland danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Ferner bedanke ich mich bei den Mitgliedern des Institutes für Halbleitertechnik der RWTH Aachen für die Probenpräparation mit Hilfe von MOCVD und MOMBE sowie die Präparation der Spaltkristalle und die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Herrn A. Förster danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Außerdem gilt mein Dank allen anderen Mitarbeitern des II. Physikalischen Instituts, nicht zuletzt auch den Mitgliedern der Werkstatt, die mich bei meiner Arbeit sehr hilfreich unterstützten.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie für ihre Rücksichtnahme in vielen Dingen bedanken, besonders bei meiner Frau Anne für ihre Hilfe bei der Korrektur des Manuskripts und für ihre Geduld. Besondere Erwähnung verdienen auch unsere Kinder Annika und Jan, die in gesunder Weise oft für die notwendige Ablenkung sorgten.

