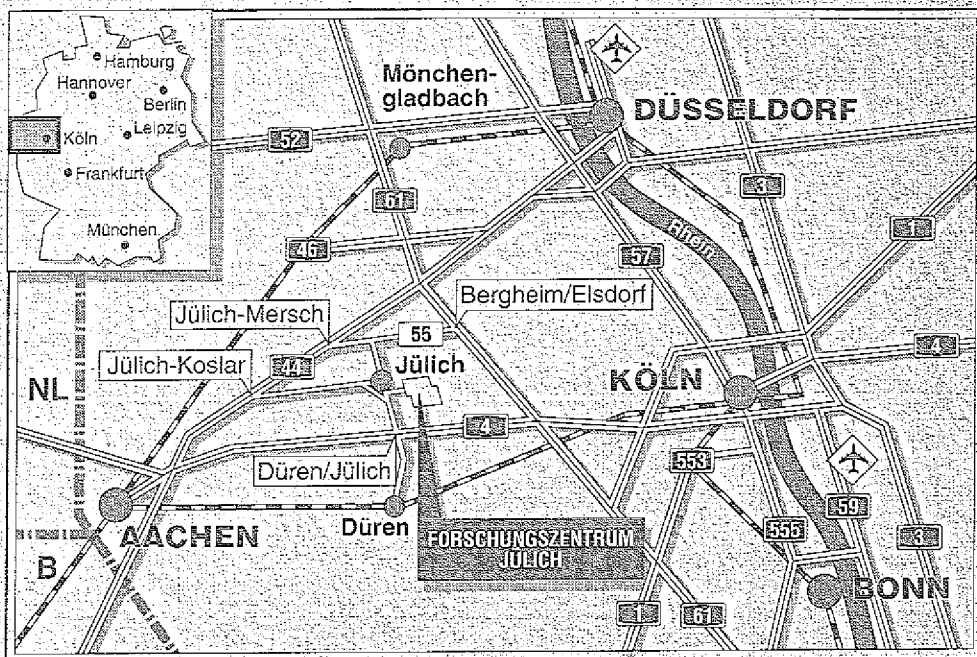


Institut für Schicht- und Ionentechnik

**Photoemissionsspektroskopische
Untersuchungen zum Einfluß hetero-
valenter Grenzflächen auf die Band-
diskontinuität von GaAs(100)/Ge
und III-V Halbleiterkontakten**

Reinhard Kohleick



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2828

ISSN 0944-2952

Institut für Schicht- und Ionentechnik Jül-2828

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Photoemissionsspektroskopische Untersuchungen zum Einfluß hetero- valenter Grenzflächen auf die Band- diskontinuität von GaAs(100)/Ge und III-V Halbleiterkontakten

Reinhard Kohleick

Inhalt

Zusammenfassung	7
1 Einleitung	9
2 Der Halbleiter-Heterokontakt	11
2.1 Die Bandanordnung	11
2.2 Modellvorstellungen	12
2.2.1 lineare Modelle	12
2.2.2 Grenzflächen-betonte Modelle	19
2.3 Beeinflussung von Banddiskontinuitäten	21
3 Experimentelle Methoden	23
3.1 Photoemissionsspektroskopie	23
3.1.1 Das Drei-Stufen-Modell	23
3.1.2 Das Ein-Stufen-Modell	28
3.1.3 Charakterisierung von Halbleiter-Heterostrukturen	29
3.2 Elektronenbeugung	35
3.2.1 LEED	35
3.2.2 RHEED	38
3.3 Inelastische Lichtstreuung	39
3.3.1 Prinzip	39
3.3.2 Kontrolle der Kristallqualität	42
3.4 Molekularstrahlepitaxie	42
3.4.1 Prinzip	42
3.4.2 Wachstumsprozeß	43
4 Experimenteller Aufbau	47
4.1 UHV-Apparatur	47
4.1.1 Analysekammer	47
4.1.2 Präparationskammer	53
4.2 Proben und Probenpräparation	55
4.3 Zur Bestimmung der Banddiskontinuität	56
5 Datenauswertung	59
5.1 Methoden der Kurvenanpassung	59
5.2 Auswahl der Modellfunktionen	60
5.2.1 Rumpfniveaubanden	60

5.2.2	Bestimmung des Valenzbandmaximums	62
5.2.3	Modellierung der HeI-Satelliten	64
5.3	Analyse der Mischbetriebsspektren	66
6	III-V Zwischenschichten in GaAs(100)/Ge Strukturen	69
6.1	Das Schichtsystem GaAs(100)/Ge	69
6.1.1	Meßergebnisse	70
6.1.2	Diskussion	74
6.2	GaAs(100)/AlAs/Ge	76
6.2.1	Meßergebnisse	76
6.2.2	Diskussion	80
6.3	GaAs(100)/InAs/Ge	82
6.3.1	Meßergebnisse	82
6.3.2	Diskussion	83
7	Gruppe IV Zwischenschichten in III-V Strukturen	87
7.1	GaAs/AlAs Heterostrukturen	87
7.1.1	Beeinflussung von ΔE_v	89
7.1.2	Beeinflussung der Grenzflächenmorphologie	92
7.2	GaAs/InAs Heterostrukturen	100
7.2.1	Wachstum der Heterostrukturen	101
7.2.2	Si- und Ge-Zwischenschichten	110
7.3	GaAs und InAs Homostrukturen	115
7.3.1	Meßergebnisse	115
7.3.2	Diskussion	117
8	Schluß	119
	Literaturverzeichnis	121
	Danksagung	129

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bandverlauf am Halbleiter-Heterokontakt	12
2.2	Elektronenaffinitätsregel	13
2.3	Komplexe Bandstruktur	16
2.4	SIGS und Neutralitätsniveau am Heterokontakt	17
3.1	Schematische Darstellung der Photoemission	24
3.2	Verlauf der Austrittslänge	27
3.3	Oberflächenbandverbiegung an GaAs	31
3.4	Bandverbiegungsmethode	33
3.5	Rumpfniveaumethode	34
3.6	LEED-Bilder der GaAs(001) Oberfläche	35
3.7	Ewald Konstruktion	36
3.8	RHEED Oszillationen	39
4.1	Übersicht über die UHV-Anlage	48
4.2	Intensität des HeI-Satelliten	51
4.3	UPS Spektrum einer GaAs-Oberfläche	52
4.4	GaAs(001) Wafer	55
5.1	Analytische Linienform zur Anpassung an Rumpfniveaubanden . .	61
5.2	Analytische Bandenform zur Ermittlung des Valenzbandmaximums	63
5.3	Kurvenanpassung zur Ermittlung des Valenzbandmaximums . . .	64
5.4	Unter HeI/HeII Mischbetrieb aufgenommenes UPS-Spektrum . . .	66
6.1	3d-Rumpfniveauintensitäten im System GaAs(100)/Ge	70
6.2	2p-Rumpfniveauintensitäten im System GaAs(100)/Ge	71
6.3	Mischbetriebsspektrum der GaAs(100)/Ge Heterostruktur	72
6.4	Abstand von Ga3d Niveau zum VBM an GaAs(100)/Ge	73
6.5	Al2p Intensität an der GaAs(100)/AlAs/Ge Struktur	77
6.6	Ramanspektrum an der GaAs(100)/AlAs/Ge Struktur	78
6.7	Double-Domain (2 × 1) Rekonstruktion	79
6.8	Abstand des Ga3d Niveaus zum VBM an GaAs(100)/AlAs/Ge . .	80
6.9	In3d Intensität an der GaAs(100)/InAs/Ge Struktur	83
6.10	In4d und Ga3d Rumpfniveaus im System GaAs(100)/InAs/Ge . .	84
7.1	Intensität des Ge2p-Zwischenschichtsignals	90
7.2	Bandenform des Ga3d Niveaus im System GaAs(100)/AlAs	92
7.3	Intensitätsverlauf der Ga3d Banden im System GaAs(100)/AlAs .	94

7.4	Bindungsenergieabstände im System GaAs(100)/AlAs	95
7.5	Einfluß der Zwischenschicht auf die Bandenform des Al2p-Niveaus	99
7.6	Ga3d und In4d Intensitäten	101
7.7	Beugungsbilder der GaAs(100)/InAs Oberfläche	103
7.8	Bindungsenergieabstand von Ga3d _{5/2} zu In4d _{5/2} -Niveau	104
7.9	Veränderung von ΔE_{CL} im System GaAs(100)/InAs	110
7.10	Si- und Ge-Zwischenschichten im System GaAs/InAs	111
7.11	GaAs und InAs Homostrukturen	116

Tabellenverzeichnis

4.1	Emissionslinien und Entladungsbedingungen der UV-Quelle . . .	50
5.1	Parameter zur Anpassung der Ga3d und In4d Rumpfniveaus . . .	67
6.1	Literaturwerte zur GaAs(100)/Ge Valenzbanddiskontinuität . . .	75
7.1	Banddiskontinuitäten von GaAs/AlAs und AlAs/GaAs Heterostrukturen	88
7.2	Parameter der Kurvenanpassung für das System GaAs(100)/AlAs	93
7.3	Modellrechnungen zum verspannten System GaAs/InAs	107
7.4	Anpassungsergebnisse für GaAs und InAs Homostrukturen	117

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Beeinflussung der Banddiskontinuitäten von Halbleiter-Heterokontakten vorgestellt. Hierbei wird insbesondere die Wirkungsweise von Grenzflächen zwischen elementaren Halbleitern der Gruppe IV und III-V Verbindungshalbleitern entlang der *polaren* [100] Kristallorientierung untersucht. Die Charakterisierung der Heterostrukturen erfolgt vornehmlich durch XPS sowie UPS-Messungen an Ga3d und In4d Rumpfniveaus unter Ausnutzung der Strahlung der HeII-Satelliten. Die betrachteten Materialsysteme umfassen einerseits das System GaAs(100)/Ge, in das dünne Schichten von III-V Verbindungshalbleitern eingebracht werden (AlAs, InAs), und andererseits III-V Hetero- und Homostrukturen, in die Si- und Ge-Zwischenschichten eingefügt werden.

Zunächst wird die GaAs(100)/Ge Heterostruktur umfassend charakterisiert und auch ihre Banddiskontinuität bestimmt. Anschließend werden dünne (2 ML) AlAs und InAs-Zwischenschichten in die Grenzfläche der Heterostruktur eingebracht. AlAs verbleibt während der Ge-Epitaxie an seiner Position an der Grenzfläche und ist daher als Zwischenschichtmaterial geeignet. Sein Einfluß auf die Banddiskontinuität der GaAs(100)/Ge Heterostruktur ist jedoch im Rahmen des Meßfehlers vernachlässigbar. Demgegenüber segregiert InAs vollständig an die Oberfläche des aufwachsenden Ge-Films und entfernt sich so von der Heterogrenzfläche. Aufgrund dieser Reaktion ist InAs für dieses System als Zwischenschichtmaterial ungeeignet.

Im Gegensatz hierzu vermögen Si und auch Ge-Zwischenschichten im System GaAs(100)/AlAs sowie in der invertierten Heterostruktur eine Veränderung der Banddiskontinuität um bis zu ± 0.4 eV herbeizuführen. Die Wirkungsweise der Zwischenschicht ist dabei von ihrer Lokalisierung an der Grenzfläche und damit von der Mikrostruktur der Grenzfläche abhängig. Sie zeigt bei Umkehrung der Wachstumsrichtung lediglich einen Vorzeichenwechsel, jedoch keine Veränderung ihres absoluten Wertes. Wie Dotierungsexperimente zeigen, kann die Veränderung der Banddiskontinuität vermutlich nicht durch Artefakte aufgrund einer zusätzlichen, diffusiven Dotierung der Deckschicht erklärt werden.

Darüber hinaus können in der GaAs(100)/AlAs Heterostruktur anhand hochaufgelöster UPS zusätzliche spektrale Anteile in den Ga3d-Rumpfniveauspektren nachgewiesen werden, die durch segregiertes Ga des Substrats hervorgerufen werden. Die Aktivierungsenergie für die Segregation wird zu 0.15 ± 0.1 eV bestimmt. Da die Ga-Segregation im Gegensatz zur reinen GaAs/AlAs Struktur durch Si- und Ge-Zwischenschichten unterdrückt wird, stellt sich die Frage, ob die Segregation einen Einfluß auf die Banddiskontinuität nimmt. Temperaturabhängige

Messungen zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Die Banddiskontinuität wird also durch die Zwischenschicht selbst und nicht indirekt durch eine Veränderung der Kationverteilung verändert.

Zur Untersuchung des verspannten GaAs/InAs Systems wird zunächst das Wachstum sowohl der GaAs(100)/InAs als auch der InAs(100)/GaAs Heterostruktur charakterisiert. Hierbei wird für beide Systeme eine kritische Schichtdicke von 2.5 bzw. 4 ML bestimmt. Die Banddiskontinuität des GaAs/InAs Systems wird ebenfalls durch Si- und Ge-Zwischenschichten beeinflusst. Im Gegensatz zum unverspannten GaAs/AlAs System zeigt sich hier insbesondere für Si-Zwischenschichten jedoch eine deutliche Abhängigkeit des absoluten Wertes der Banddiskontinuitätsveränderung von der Wachstumsrichtung, was vermutlich auf die in diesem System vorliegende, starke Gitterfehlانpassung zurückzuführen ist. Wie im GaAs/AlAs System wechselt die experimentell bestimmte Veränderung der Diskontinuität ihr Vorzeichen bei Umkehrung der Wachstumsrichtung.

Die Abhängigkeit des zusätzlichen Dipols von der Zwischenschichtdicke entspricht qualitativ weitgehend dem Verhalten der Zwischenschichten im GaAs/AlAs System. Lediglich die absoluten Werte liegen unterhalb der für das GaAs/AlAs System bestimmten. Während die Veränderung für Ge-Schichten einem Sättigungswert von rund ± 0.25 eV zustrebt, erreicht ihr Wert für Si-Bedeckungen von rund 0.5 ML ein Maximum, um anschließend wieder abzufallen. Die Rumpfniveau-Bindungsenergieabstände der Kationen von Substrat und Deckschicht sind im Rahmen des experimentellen Fehlers *unabhängig* vom Verspannungsgrad des Systems, was angesichts des hohen Gitterfehlانpassung von rund 7% im System GaAs/InAs überrascht.

Abschließend wird versucht, durch das Einbringen von Si bzw. Ge eine künstliche Banddiskontinuität in GaAs und InAs Homostrukturen zu erzeugen. Trotz der vergleichsweise hohen Auflösung der Rumpfniveau-UPS werden jedoch weder für GaAs noch für InAs eindeutige Indizien für eine künstliche Banddiskontinuität gefunden. Mit den hier vorgestellten Untersuchungen können jedoch obere Grenzen für die künstlichen Banddiskontinuitäten angegeben werden. Die Beobachtungen lassen es fraglich erscheinen, ob etwaige Banddiskontinuitäten derartiger Homostrukturen prinzipiell mit Photoemissionsmessungen nachgewiesen werden können.

1 Einleitung

Die modernen Epitaxieverfahren wie die Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder auch die Chemische Gasphasenepitaxie (CVD) eröffnen neue Wege, um Strukturen aus elementaren oder auch Verbindungshalbleitern kontrolliert mit einer geringen Zahl von Defekten und störenden Fremdatomen in großtechnischem Maßstab abzuscheiden. Diese Verfahren erlauben es ferner, die Dimensionen der so präparierten Strukturen bis in den Bereich atomarer Größenordnungen gezielt einzustellen, so daß sich neue Möglichkeiten für die Grundlagenforschung aber auch für die Herstellung neuartiger elektronischer Bauelemente eröffnen.

In diesem Zusammenhang sind insbesondere auch Halbleiter-Heterostrukturen von großem Interesse. Obwohl sie von erheblicher technischer Bedeutung sind und eine weite Verbreitung – etwa in Halbleiterlasern oder Hochfrequenzbauelementen – gefunden haben, sind die Mechanismen, die für die Ausbildung der Banddiskontinuitäten verantwortlich sind, auch nach langjähriger Forschung noch nicht eindeutig geklärt. Im Besonderen stellt sich hier auch die Frage nach einer möglichen Beeinflussung der Banddiskontinuität, dem „band-offset engineering“. Die Entwicklung theoretischer Modelle sowie die verlässliche Voraussage der absoluten Größen der Banddiskontinuitäten und auch Möglichkeiten zu ihrer Beeinflussung sind daher gegenwärtig aktive Felder der internationalen Forschung.

Für die Untersuchung der Heterogrenzfläche bieten sich vor allem oberflächenempfindliche Methoden an. Sie erlauben sowohl Aussagen über die atomare als auch die elektronische Struktur der betrachteten Systeme. Das Schwergewicht dieser Arbeit liegt daher auf photoemissionsspektroskopischen Methoden (XPS, UPS), die eingehend in Kapitel 3 dargestellt werden. Zur reproduzierbaren, quantitativen Auswertung der experimentellen Daten ist ferner eine eingehende numerische Analyse der Spektren erforderlich, die in Kapitel 5 erläutert wird.

Wie vorausgehende theoretische Untersuchungen zeigen (s. Kapitel 2), ist eine Beeinflussung der Banddiskontinuitäten prinzipiell durch das Einbringen von dünnen (≈ 1 ML), teilweise „exotischen“ Zwischenschichten in die Heterogrenzfläche möglich. Dies ist jedoch im Einzelfall stark von den vielfältigen chemischen Reaktionen zwischen der Zwischenschicht und den Halbleitermaterialien abhängig. In der Mehrzahl der Fälle lassen sich daher die gewünschten Schichtsysteme nicht kontrolliert herstellen [1]. In dieser Arbeit soll daher insbesondere das Verhalten von Zwischenschichten aus miteinander „vergleichbaren“ Materialien untersucht werden. Für typische III-V Verbindungshalbleiter sind dies insbesondere Elementhalbleiter der Gruppe IV, d.h. Si und Ge. Die Schichtsysteme werden dabei im Ultrahochvakuum mit MBE und ähnlichen Epitaxietechniken abgeschieden (s. Kapitel 3).

Wie in Kapitel 2 dargestellt wird, lassen theoretische Überlegungen vermuten, daß gerade die *heterovalente* III-V/IV Halbleitergrenzfläche in besonderer Weise zu einer Veränderung der Bandanordnung des Heterokontaktes geeignet ist. Daher wird zunächst in Kapitel 6 die GaAs(100)/Ge Heterostruktur eingehend untersucht. Dieses System ist zwar nicht von besonderem technologischen Interesse, jedoch erlaubt es als Modellsystem eine vergleichbar einfache, reproduzierbare Präparation und ist auch in der Literatur eingehend untersucht worden. Die Eigenschaften der III-V/IV Grenzfläche sollen hier gezielt durch das Einbringen zusätzlicher, dünner III-V Schichten verändert werden.

Im Gegensatz hierzu werden in Kapitel 7 die Eigenschaften von III-V Hetero- und Homostrukturen, in die Si bzw. Ge-Zwischenschichten eingebracht werden, untersucht. In der Literatur finden sich teilweise bereits Berichte über erfolgreiche Ansätze wie etwa im System GaAs/AlAs [2]. Hier stellt sich daher nicht nur die grundsätzliche Frage nach der Möglichkeit der Beeinflussung sondern auch nach den Mechanismen, die für die Wirkungsweise der Zwischenschicht verantwortlich sind. Die in Kapitel 2 angesprochenen Modellvorstellungen legen insbesondere die Frage nach dem Zusammenhang der atomaren Mikrostruktur in der Nähe der Grenzfläche und dem Einfluß der Zwischenschicht auf die Banddiskontinuität nahe.

Im Gegensatz zum gitterangepaßten GaAs/AlAs System, für das die Wirkungsweise der Zwischenschicht bereits vergleichsweise ausführlich dokumentiert ist, liegen vergleichbare Untersuchungen zum stark verspannten GaAs/InAs System noch nicht vor. Hier ist grundsätzlich zu klären, inwieweit das Verhalten der Gruppe IV Schichten in diesem System dem in der GaAs/AlAs Heterostruktur beobachteten entspricht und inwieweit sich Unterschiede aufgrund der starken Gitterfehlانpassung ergeben. Da in beiden Systemen deutliche Effekte beobachtet werden können, stellt sich darüber hinaus die Frage, ob sich nicht auch künstliche Banddiskontinuitäten in GaAs bzw. InAs Volumenmaterial erzeugen lassen. Die Untersuchungen hierzu werden ebenfalls in Kapitel 7 dargestellt.

2 Der Halbleiter-Heterokontakt

Das folgende Kapitel soll einen kurzen Überblick über die gegenwärtig zur Beschreibung des Halbleiter-Heterokontaktes diskutierten Modelle geben. Einen guten Überblick hierzu geben z.B. Yu et al. [3]. Zur Einführung wird zunächst die Bandanordnung der Heterostruktur vorgestellt. Darüber hinaus werden Verfahren dargestellt, mit denen versucht wird die Banddiskontinuitäten der Heterostruktur gezielt zu modifizieren.

2.1 Die Bandanordnung

Mit modernen Epitaxieverfahren können Halbleitermaterialien atomar abrupt mit einer geringen Zahl von Defekten abgeschieden werden. Die elektronischen Eigenschaften dieser Halbleiter-Halbleiter Grenzflächen sind sowohl Grundlage für die Beobachtung einer Vielzahl physikalischer Phänomene als auch Voraussetzung für wichtige Bauelementanwendungen. Abbildung 2.1 zeigt den Bandverlauf, wie er an einem typischen n-n Heteroübergang beobachtet wird. Neben dieser „straddling“ Anordnung, bei der die Bandlücke E_g^B innerhalb von E_g^A liegt, werden auch sogenannte „staggered“ und „broken-gap“ Anordnungen beobachtet [4], in denen die Bandlücken gegeneinander versetzt sind, so daß sich nur eine geringe bzw. keine gemeinsame Bandlücke ergibt.

Die Bandverbiegung auf beiden Seiten der Heterostruktur ist dotierungsabhängig. Die Raumladungszone nimmt hierbei für typische Dotierungskonzentrationen eine Ausdehnung von einigen 100 bis zu 1000 Å an. Demgegenüber verlaufen die Bandsprünge in Valenz- und Leitungsband unmittelbar an der Grenzfläche auf einer atomaren Skala, so daß von Diskontinuitäten im Valenz- und Leitungsbandverlauf gesprochen wird. Diese materialabhängigen Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten sind hierbei über die Beziehung

$$\Delta E_v + \Delta E_c = \Delta E_g \quad (2.1)$$

miteinander verknüpft.

Aufgrund der Unterschiede in der Längen- und Feldstärkeskala kann bei der theoretischen Beschreibung der Heterostruktur der Einfluß von Raumladungseffekten auf die Bandanordnung der Heterostruktur von der Beschreibung der Banddiskontinuitäten getrennt werden [5, 6]. Es verbleibt daher bei der Beschreibung der Heterostruktur im Wesentlichen die Frage nach der Größe der Banddiskontinuitäten sowie den Mechanismen, die für ihre Entwicklung verantwortlich sind.

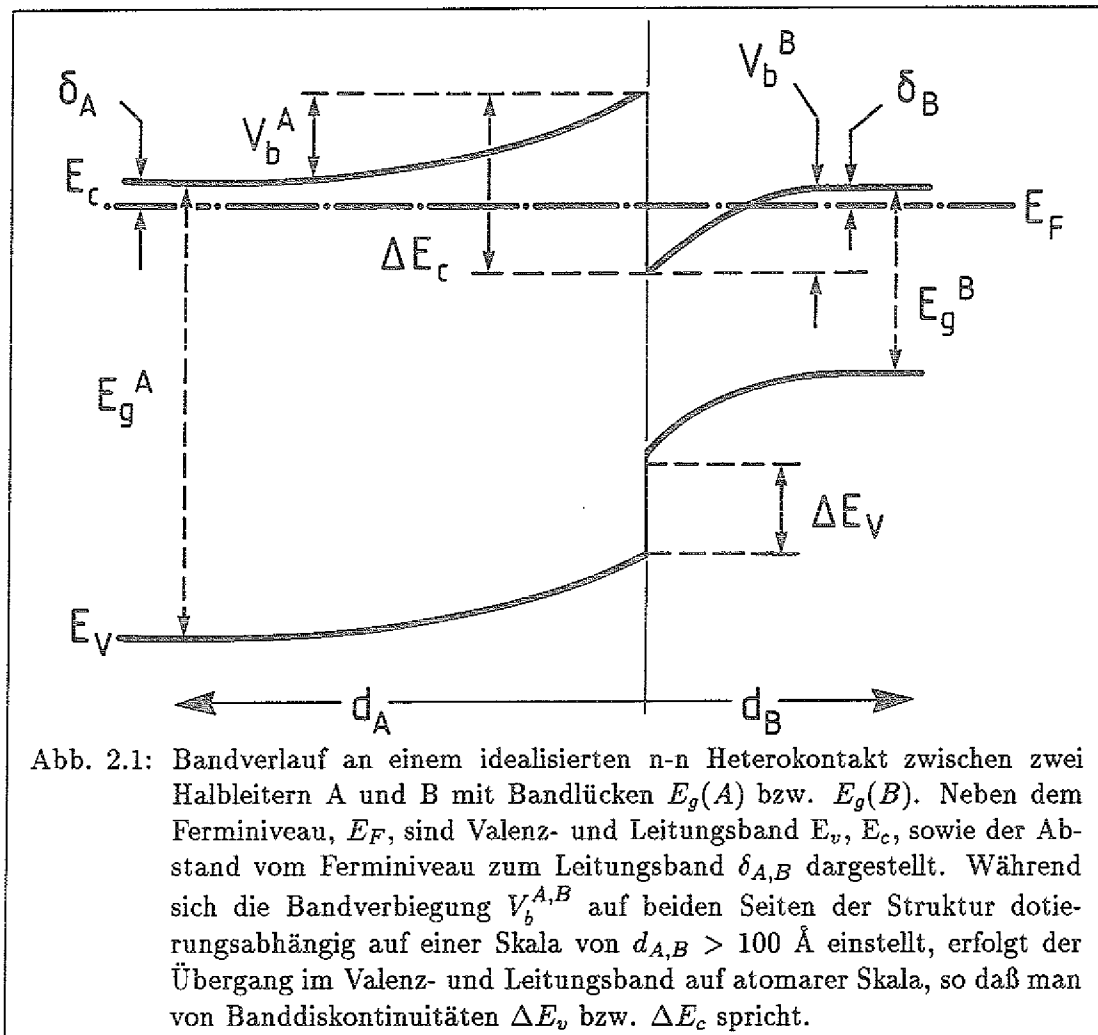


Abb. 2.1: Bandverlauf an einem idealisierten n-n Heterokontakt zwischen zwei Halbleitern A und B mit Bandlücken $E_g(A)$ bzw. $E_g(B)$. Neben dem Fermi-niveau, E_F , sind Valenz- und Leitungsband E_V , E_C , sowie der Abstand vom Fermi-niveau zum Leitungsband $\delta_{A,B}$ dargestellt. Während sich die Bandverbiegung $V_b^{A,B}$ auf beiden Seiten der Struktur dotierungsabhängig auf einer Skala von $d_{A,B} > 100 \text{ \AA}$ einstellt, erfolgt der Übergang im Valenz- und Leitungsband auf atomarer Skala, so daß man von Banddiskontinuitäten ΔE_V bzw. ΔE_C spricht.

2.2 Modellvorstellungen

2.2.1 lineare Modelle

Zur theoretischen Beschreibung der Banddiskontinuitäten sind vor allem solche Modelle geeignet, die die Größe der Banddiskontinuitäten durch Volumeneigenschaften der beteiligten Halbleiter erklären. Da Volumengrößen insbesondere im Falle der hier betrachteten kubischen Materialien richtungsunabhängig sind, folgt hieraus unmittelbar, daß auch die Banddiskontinuitäten einer vorgegebenen Materialkombination für verschiedene kristallographische Orientierungen der Heterogrenzfläche übereinstimmen müssen [7].

Eine weitere Konsequenz derartiger auf Volumeneigenschaften basierender, linearer Modelle ist die „Transitivität“ der beobachteten Offsets. Ist die bestimmende Größe für die Ausbildung der Offsets eine Eigenschaft der Volumenmaterialien und sind Grenzflächeneffekte (z.B. Interdiffusion, Antiphasenausbildung)

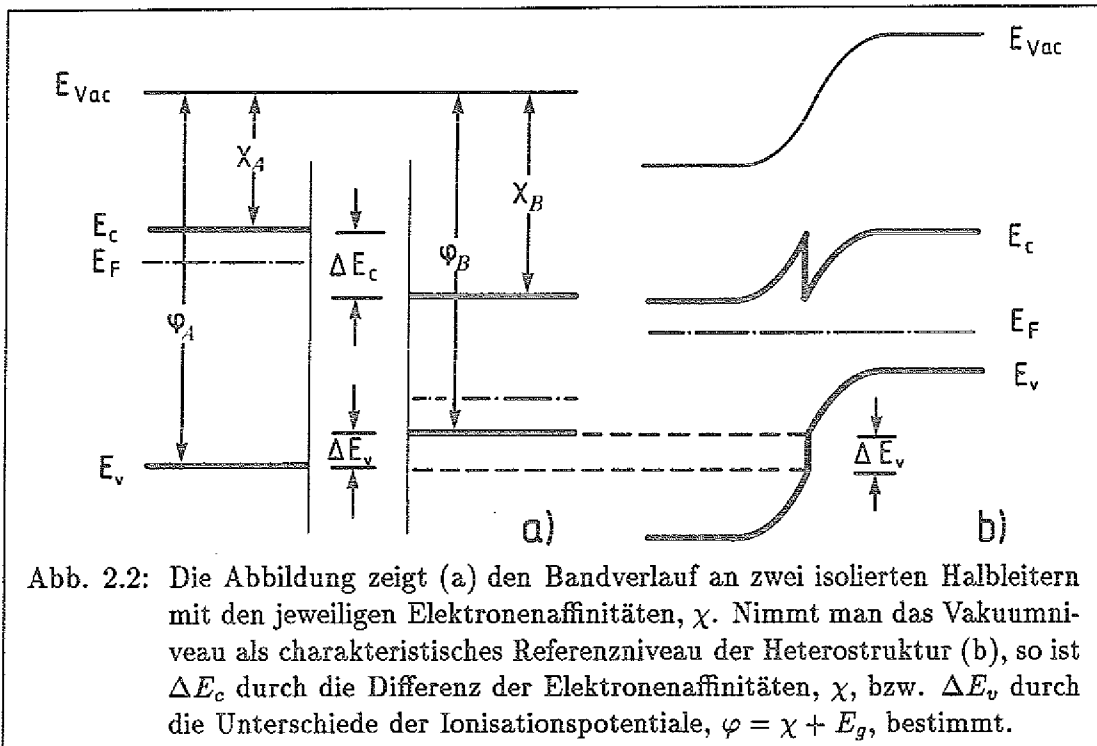


Abb. 2.2: Die Abbildung zeigt (a) den Bandverlauf an zwei isolierten Halbleitern mit den jeweiligen Elektronenaffinitäten, χ . Nimmt man das Vakuumniveau als charakteristisches Referenzniveau der Heterostruktur (b), so ist ΔE_c durch die Differenz der Elektronenaffinitäten, χ , bzw. ΔE_v durch die Unterschiede der Ionisationspotentiale, $\varphi = \chi + E_g$, bestimmt.

vernachlässigbar, so muß für drei Halbleitermaterialien A, B und C die „Transitivitätsbeziehung“ gelten:

$$\Delta E_v(A, B) + \Delta E_v(B, C) = \Delta E_v(C, A), \quad (2.2)$$

die sich im Spezialfall $A = C$ auf die „Kommutativität“ der Offsets reduziert:

$$\Delta E_v(A, B) + \Delta E_v(B, A) = \Delta E_v(C, C) = 0. \quad (2.3)$$

Wird also eine Heterostruktur in zwei verschiedenen Wachstumsfolgen realisiert, so sollten die beobachteten Banddiskontinuitäten sich lediglich durch ihr Vorzeichen unterscheiden.

Die Beziehungen 2.2-2.3 erlauben andererseits auch eine Überprüfung der Frage, ob die Banddiskontinuität durch Volumeneigenschaften bestimmt ist. Wie Untersuchungen von Katnani und Margaritondo [8, p. 137] zeigen, sind diese Beziehungen zumindest für gitterangepaßte III-V/III-V sowie Si/Ge Heterostrukturen im Rahmen des Meßfehlers erfüllt. Selbst bei III-V/IV Strukturen, die im Gegensatz hierzu komplexere Grenzflächeneffekte aufweisen (s.u.), bewegen sich die Abweichungen von der Kommutativitätsbeziehung lediglich im Bereich von 0.15 eV [8]. Diese Beobachtung unterstützt also die Vorstellung von weitgehend durch das Volumen bestimmten Banddiskontinuitäten.

In der von Anderson [9] formulierten Elektronenaffinitäts-Regel, wird in Anlehnung an das Schottky-Modell des Metall-Halbleiterkontaktes [5] die Elektronenaffinität als die charakteristische Volumengröße des Halbleiters gewählt (s.

Abb. 2.2):

$$\Delta E_c = \chi_B - \chi_A. \quad (2.4)$$

Das Modell nimmt damit das Vakuumniveau des Halbleiters als Referenzniveau an. Wie die experimentellen Befunde zeigen, ist dieses Modell jedoch nicht erfolgreich in der Vorhersage der Banddiskontinuitäten [10].

Die Elektronenaffinität ist keine für das Volumen des Festkörpers charakteristische Größe, sondern hängt vielmehr stark von Dipolen ab, die sich an der Oberfläche des Festkörpers ausbilden. Diese Oberflächendipole werden durch Adsorbate, Oberflächenrekonstruktionen und durch verschiedene Orientierungen der Kristalloberfläche beeinflusst. Andere Autoren versuchen daher, ein dem Vakuumniveau vergleichbares Referenzniveau zu definieren, um das Problem des „band-alignment“ zu lösen. Die Volumenbandstrukturen der verschiedenen Halbleitermaterialien können dann an diesem dem Vakuumniveau entsprechenden Referenzniveau ausgerichtet werden und sind so auf einer absoluten Energieskala vergleichbar.

So versuchen van de Walle und Martin [11] in ihrer model-solid Theorie, ein der Elektronenaffinitätsregel ähnliches Modell durch Ermittlung eines „theoretischen Vakuumniveaus“ für die Halbleiter zu entwickeln. Als Referenzniveau wird hier das mittlere Pseudopotential des Modell-Festkörpers gewählt, dessen Ladungsdichte aus der Superposition der Ladungsdichten neutraler Atome gewonnen wird. Obwohl die numerischen Ergebnisse zum Teil Abweichungen von experimentell bestimmten Werten aufweisen, ist dieses Modell insofern nützlich, als daß es Tendenzen im Verhalten der Banddiskontinuitäten korrekt aufzuzeigen vermag. Darüber hinaus erlaubt es eine einfache und auch anschauliche Behandlung der Bandanordnung an verspannten Halbleitersystemen wie sie in Ref. [12] ausführlich dargestellt wird.

Andere Autoren wählen mit unterschiedlichem Erfolg andere Referenzniveaus zur Bestimmung der Banddiskontinuitäten. Neben den Werten von Pseudopotentialen an Zwischengitterplätzen [13] werden auch die mittlere Energie der sp^3 -Hybridorbitale der Halbleiter [14] oder die energetische Position der Störstellen von Übergangsmetallen [15] als geeignete Werte angegeben.

Die Vielzahl der vorgeschlagenen Modelle suggeriert, daß das Problem lediglich durch die exakte Angabe eines *beliebigen* Referenzniveaus gelöst werden kann. Bei der Konstruktion des geeigneten Referenzniveaus müssen jedoch Dipole berücksichtigt werden, die sich an der Grenzfläche der Halbleiter ausbilden. Bei Zusammenführung der beiden zunächst isolierten Halbleiter zur Heterostruktur wird in der Regel an der Grenzfläche ein Ladungstransfer über atomare Dimensionen stattfinden, der neben den Oberflächendipolen der ursprünglich freien Halbleiteroberflächen, δ_A , δ_B , zur Ausbildung eines zusätzlichen Grenzflächendipols, δ_I , führt. Dieser durch Ladungstransfer entstehende Dipol wird zwar mit der hohen Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon_{Si} = 11.9$, $\epsilon_{GaAs} = 13.1$) des umgebenden Halbleitermaterials abgeschirmt, führt jedoch zu einem prinzipiellen Fehler in der Voraussage der Offsets.

Tersoffs Modell

Diese Beobachtung führte Tersoff [16, 17] dazu, das Referenzniveau gerade so zu konstruieren, daß der zusätzlich an der Heterogrenzfläche auftretende Dipol minimiert wird. Die Forderung nach einem minimalem Grenzflächendipol ist auch aus energetischen Gründen vorteilhaft, da ein minimaler Dipol über die mit ihm verbundene geringere Feldenergie auch die Gesamtenergie der Heterostruktur verringert. Die von Tersoff angegebene Methode zur Konstruktion des Referenzniveaus berücksichtigt dabei elektronische Zustände in der Bandlücke der Halbleiter [16], die bereits früh von Shockley [18], Tamm [19] und Heine [20] untersucht wurden.

Bei einem Volumenkristall mit voller, dreidimensionaler Periodizität sind die elektronischen Niveaus Blochzustände mit reellem Wellenzahlvektor, k . Betrachtet man statt des idealen, unendlich ausgedehnten Kristalls einen Halbraum, ($z < 0$), mit einer Grenzfläche zum Vakuum, so ergeben sich je nach der Energie der im Halbleiter gebundenen Elektronen zwei Möglichkeiten für die Form der an der Oberfläche auftretenden Lösungen.

Liegt das Elektron energetisch in einem Band des Kristalls, ergibt sich eine exponentiell in das Vakuum hinein abfallende Lösung für alle möglichen Energien des Bandes, so daß das Spektrum bis nahe an der Grenzfläche im wesentlichen das des unendlichen Kristalls ist. Für Elektronenenergien, die in der Bandlücke des Halbleiters liegen, existieren Lösungen an der Grenzfläche mit allgemein komplexem Wellenzahlvektor, $\kappa = k - iq$,

$$\psi(\mathbf{r}) = \left[e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] e^{q\mathbf{r}}. \quad (2.5)$$

Derartige Lösungen wachsen in Richtung von q beliebig an und sind daher im Volumenhalbleiter ausgeschlossen. An der Oberfläche können jedoch normierbare Lösungen der Schrödingergleichung in der Form von Gl. 2.5 auftreten. Sie müssen an der Grenzfläche zum Vakuum stetig differenzierbar an Lösungen für freie Elektronen angepaßt werden.

Diese Bedingung führt jedoch zu einer Einschränkung in der Wahl der Bandlückenzustände, so daß aus dem Kontinuum prinzipiell möglicher Zustände, das durch die komplexe Bandstruktur, $E(k - iq)$, des Kristalls beschrieben wird, diejenigen zulässigen Lösungen ausgewählt werden, die charakteristisch für die spezielle Form der Grenzfläche sind. Die Zustände des Kontinuums prinzipiell möglicher Lösungen werden als virtuelle Bandlückenzustände oder auch ViGS (Virtual Gap States) bezeichnet. Anschaulich können sie am einfachen Beispiel des linearen Kristalls dargestellt werden (s. Abb. 2.3). Ähnlich wie die Volumenzustände des Kristalls besitzen die ViGS eine Zustandsdichte, deren Verlauf ihrer Eindringlänge in das Kristallvolumen entspricht (s. Abb. 2.3b).

Im Beispiel der freien Halbleiteroberfläche, in dem diese Anpassung an die Vakuumlösungen erfolgen muß, wird durch die Anpassungsbedingung aus der Vielzahl der möglichen Zustände für jedes $k_{||}$ genau ein Oberflächenzustand ausgewählt, der stetig differenzierbar in die Vakuumlösung übergeht. Dies führt auf

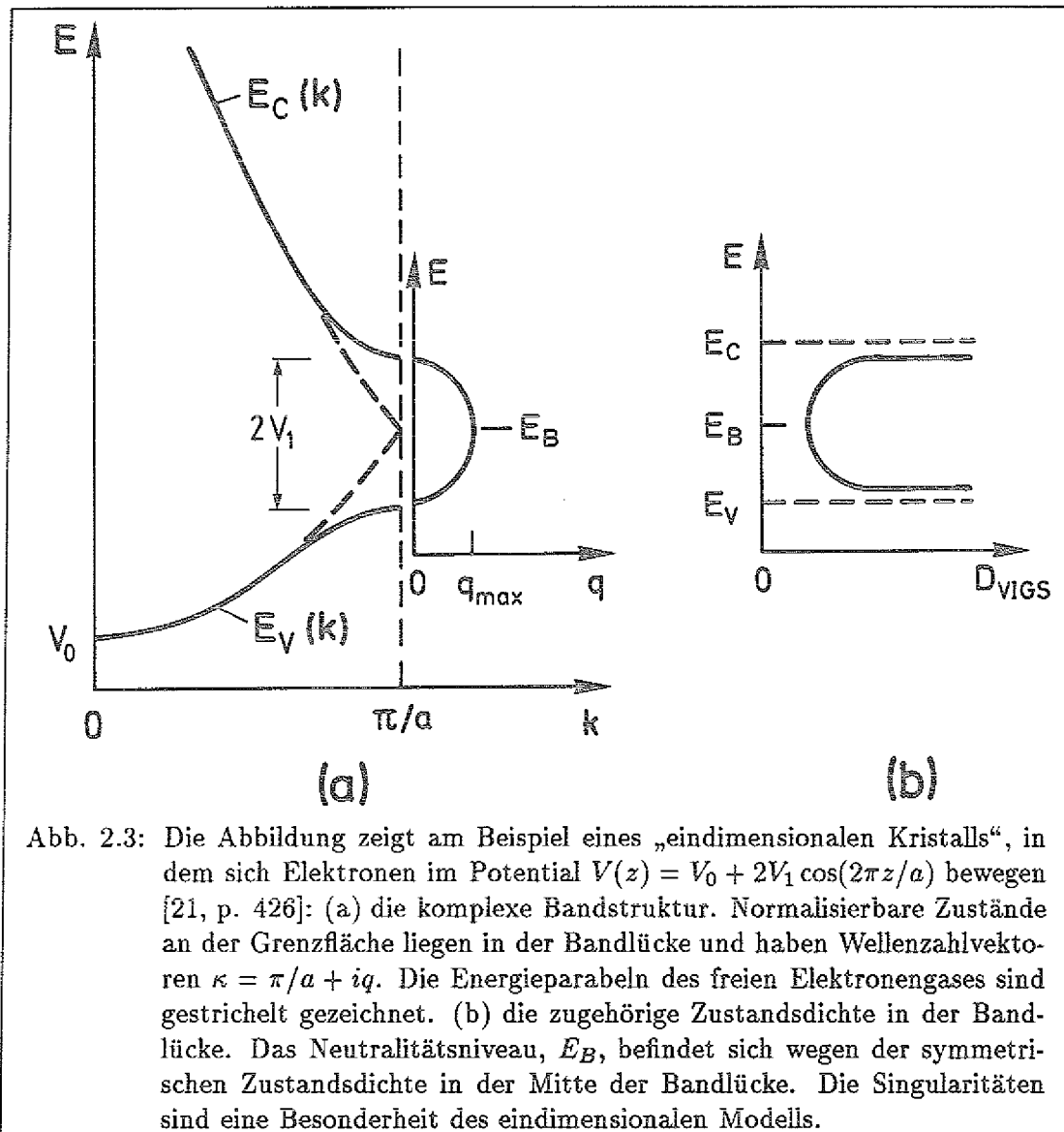
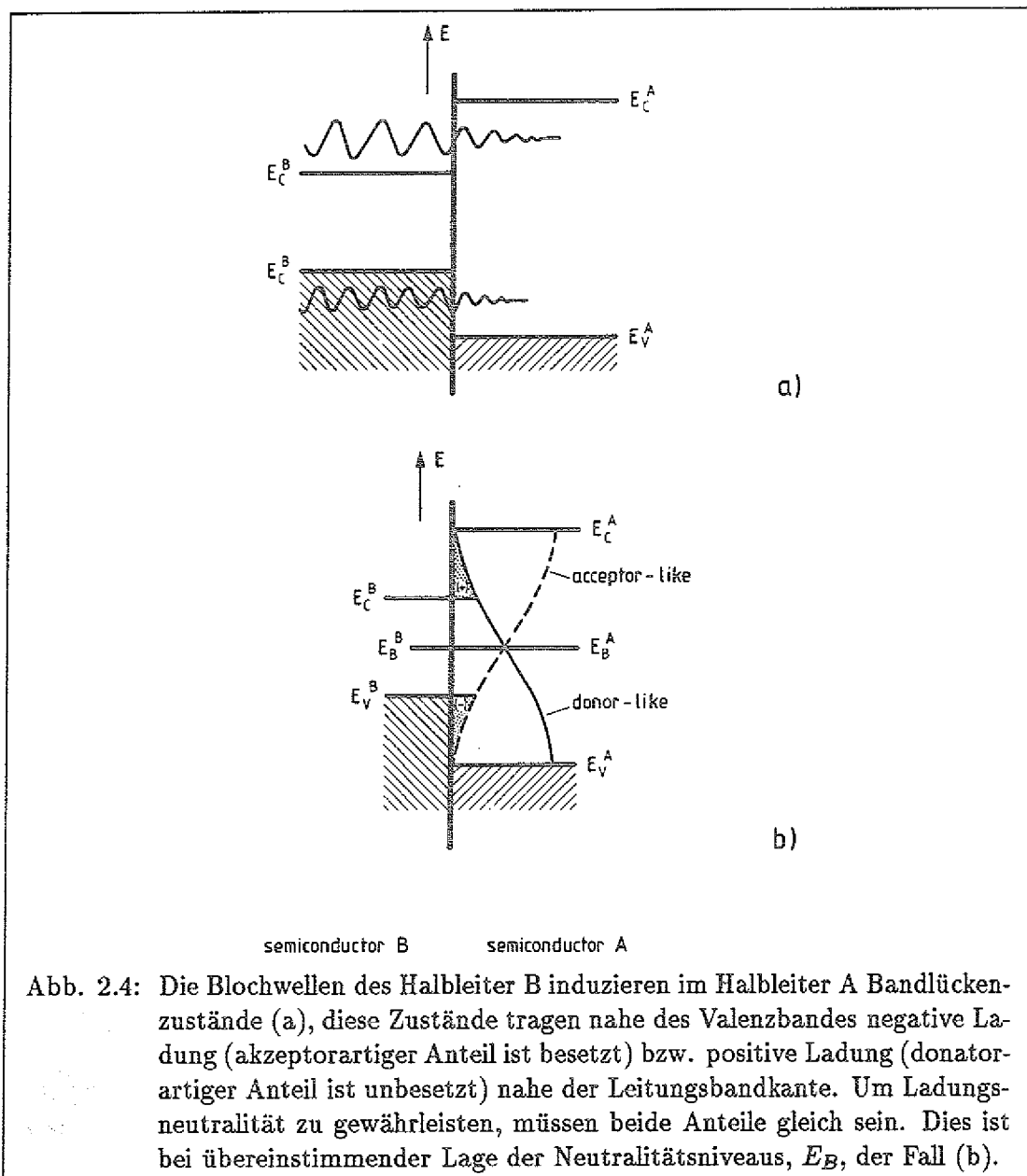


Abb. 2.3: Die Abbildung zeigt am Beispiel eines „eindimensionalen Kristalls“, in dem sich Elektronen im Potential $V(z) = V_0 + 2V_1 \cos(2\pi z/a)$ bewegen [21, p. 426]: (a) die komplexe Bandstruktur. Normalisierbare Zustände an der Grenzfläche liegen in der Bandlücke und haben Wellenzahlvektoren $\kappa = \pi/a + iq$. Die Energieparabeln des freien Elektronengases sind gestrichelt gezeichnet. (b) die zugehörige Zustandsdichte in der Bandlücke. Das Neutralitätsniveau, E_B , befindet sich wegen der symmetrischen Zustandsdichte in der Mitte der Bandlücke. Die Singularitäten sind eine Besonderheit des eindimensionalen Modells.

Oberflächenzustände in der Bandlücke des Halbleiters, die sowohl in den Halbleiter als auch in das Vakuum exponentiell abfallen. Wird der Halbraum ($z > 0$) durch ein anderes Material ausgefüllt, also etwa ein Metall (Schottkykontakt) oder einen anderen Halbleiter (Heterostruktur), so werden durch die Randbedingungen verschiedene Zustände aus den ViGS ausgewählt. Man spricht hier von induzierten Bandlückenzuständen, MIGS (Metal Induced Gap States) bzw. SIGS (Semiconductor Induced Gap States).

Im Falle der Heterostruktur ergeben sich so neben Semiresonanzen, deren Energie in einem Band des Halbleiters A und in der Bandlücke des Halbleiters B liegt (s. Abb. 2.4a) auch lokalisierte, intrinsische Bandlückenzustände im gemeinsamen Teil der Bandlücke.

Für die Bestimmung des Neutralitätsniveaus ist gerade das Kontinuum der



ViGS, aus denen die an der Grenzfläche auftretenden Lösungen ausgewählt werden, von Bedeutung, denn sie sind für die Ausbildung des Grenzflächendipols verantwortlich. Betrachtet man z.B. die Heterostruktur in Abb. 2.4b, so wird durch die Blochwellenfunktionen des Halbleiters B auf der Seite des Halbleiters A ein Kontinuum von SIGS induziert. Die Semiresonanzen haben zwar nur eine geringe Ausdehnung auf Seiten des Halbleiters A [20], besitzen dort jedoch einen nichtverschwindenden Erwartungswert. Sie tragen daher dort eine Ladung und führen so zu einem Grenzflächendipol.

Da die ViGS aus den Volumenzuständen des Kristalls abgeleitet werden, be-

sitzen sie einen gemischten Ladungscharakter, der von mehr donatorartig in der Nähe der Valenzbandkante bis zu eher akzeptorartig nahe der Leitungsbandkante übergeht. In der Bandlücke befindet sich der sogenannte „branching point“, E_B , an dem der überwiegende Ladungscharakter der Bandlückenzustände wechselt. Dieser Punkt wurde von Tersoff [17] als das gesuchte Neutralitätsniveau identifiziert. In einem dreidimensionalen Festkörper wird seine Lage unter Berücksichtigung der vollständigen komplexen Bandstruktur des Kristalls oder eines Näherungsverfahrens ermittelt [22]. Hierzu werden bei den typischen III-V Verbindungshalbleitern statt der gesamten Bandstruktur lediglich Punkte hoher Zustandsdichte wie das mittlere Valenzbandmaximum sowie das niedrigste indirekte Leitungsbandminimum berücksichtigt.

Zum Erreichen der Ladungsneutralität an der Grenzfläche müssen die Zustände mit überwiegendem Valenzbandcharakter ($E < E_B$) besetzt werden, und die eher akzeptorartigen SIGS ($E > E_B$) leer sein. Die Lage des Neutralitätsniveaus hat damit für den Halbleiter eine ähnliche Bedeutung wie das Fermi-niveau in einem Metall. Reiht man bei einer Heterostruktur die Referenzniveaus der Halbleiter aneinander, so hat man in erster Näherung die neutrale Anordnung mit verschwindendem Grenzflächendipol gefunden (Abb. 2.4b). Die Valenzbanddiskontinuität läßt sich dann durch die Position der Bandkanten relativ zum gemeinsamen Referenzniveau der Heterostruktur beschreiben:

$$\Delta E_v = (E_B^A - \text{VBM}_A) - (E_B^B - \text{VBM}_B). \quad (2.6)$$

Die auf diese Weise ermittelten Werte geben die experimentell bestimmten Größen im Vergleich zu anderen Modellen recht genau wieder [16]. Ausgeprägte Grenzflächeneffekte wie sie etwa durch die Bindungspolarisation aufgrund verschiedener Elektronegativitäten auf beiden Seiten der Heterostruktur entstehen, müssen durch Einführung geeigneter Korrekturterme berücksichtigt werden. Dieses Modell erlaubt ebenfalls die Bestimmung der Barrierenhöhe eines Metall-Halbleiterkontaktes [23]. Hier müssen Fermi-niveau des Metalls und Neutralitätsniveau des Halbleiters aneinandergereiht werden, da so die valenzbandartigen MIGS des Halbleiters gefüllt werden und die mehr leitungsbandartigen MIGS leer bleiben. Die ermittelten Werte stimmen ebenfalls gut mit experimentellen Ergebnissen überein.

Einen anderen Weg zur Ermittlung des Neutralitätsniveaus beschreiten Cardona und Christensen [24], die die von ihnen Dielectric Midpoint Energy (DME) genannte Größe quasi als „Nebenprodukt“ bei der Beschreibung der Elektron-Phonon Wechselwirkung bestimmen (s. Abschnitt 3.3).

Bei der Beschreibung der Elektron-Phonon Wechselwirkung über die Deformationspotentialstreuung muß die Abschirmung des Deformationspotentials durch die dielektrische Funktion des Halbleiters berücksichtigt werden. Da die dielektrische Respons symmetrisch durch gefüllte Valenz- und leere Leitungsbandzustände hervorgerufen wird, beschreiben die Autoren die Elektron-Phonon Wechselwir-

kung durch das mit der dielektrischen Funktion abgeschirmte Deformationspotential eines fiktiven Bandlückenzustandes, der sogenannten Dielectric Midpoint Energy. Die DME ist hierbei der gewichtete Mittelwert zwischen Valenz- und Leitungsbandkante. Ähnlich wie der branching-point im Tersoff'schen Modell wird sie durch Integration der elektronischen Bandstruktur über die gesamte Brillouinzone bestimmt. Die numerischen Werte entsprechen für eine Vielzahl von Halbleitermaterialien recht gut den von Tersoff angegebenen Werten [24].

Vorteilhaft an dieser Methode ist, daß sie eine einfache Beschreibung der Banddiskontinuitäten verspannter Heterostrukturen zuläßt. Während im Tersoff'schen Modell prinzipiell eine komplette Neuberechnung der Bandstruktur unter Berücksichtigung der Verspannung erforderlich ist, lassen sich hier im Rahmen einer linearen Näherung über das Deformationspotential der DME auch verspannte Systeme wie GaAs/Si, Si/Ge oder InAs/GaAs beschreiben [24].

2.2.2 Grenzflächen-betonte Modelle

Modelle zu Grenzflächeneffekten

Modelle, die die Bandanordnung am Heterokontakt aus Volumenparametern erklären, vermögen jedoch nicht die mitunter ausgeprägten Reaktionen an der Halbleiter-Grenzfläche zu erklären. Sie schließen sowohl Veränderungen der lokalen Bindungsgeometrie [25] als auch ausgedehnte Interdiffusion [26] sowie Bindungspolarisationen aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten der jeweiligen Bindungspartner auf beiden Seiten der Grenzfläche und intrinsische Defektzustände [27] an der Grenzfläche ein. So zeigt Brillson [28] in einer Arbeit zu Metall-Halbleiterkontakten, die sich ähnlich auch auf Heterostrukturen übertragen läßt, daß die chemische Struktur der Grenzfläche der bestimmende Faktor bei der Ausbildung der Barriere ist. Darüber hinaus wurden von Kane [29] auch Zweifel an der von Tersoff beschriebenen Methode zur Bestimmung der VIGS aus der Volumenbandstruktur geäußert und im Gegensatz hierzu eine ausgeprägte Abhängigkeit der VIGS von den speziellen Randbedingungen der Grenzfläche postuliert.

In all diesen Fällen kann die Heterostruktur nicht mehr als bloße lineare Superposition zweier Volumenhalbleiter beschrieben werden. Dies führt jedoch dazu, daß nicht mehr mit einem umfassenden Modell des Halbleiter-Halbleiterkontaktes gearbeitet werden kann, sondern die individuellen Verhältnisse verschiedener Heterogrenzflächen mit einer Vielzahl von Modellrechnungen beschrieben werden müssen. Aber auch hier lassen sich allgemeine Aussagen zu verschiedenen Klassen von Materialsystemen machen. So finden Dandrea et al. [30] für III-V Heterostrukturen vom Typ AC/BC, daß eine isovalenter (A,B) Austausch über die Grenzfläche hinweg die Banddiskontinuität auch bei verspannten Systemen nicht verändert. Baroni et al. [31] kommen für gitterangepaßte Heterostrukturen zu einem ähnlichen Ergebnis. Darüber hinaus ermitteln sie, daß bei quaternären Systemen vom Typ AB/CD die Größe der Diskontinuität stark von der chemi-

schen Struktur der Grenzfläche abhängt. Sie ermitteln Unterschiede von bis zu 80 meV für Grenzflächen vom Typ A-B-C-D und B-A-D-C-D bzw. A-B-A-D-C, was auch experimentell bestätigt werden konnte [32]. Ähnliches berichten Baroni et al. [31] für heterovalente Systeme (z.B. vom Typ III-V/IV).

Die polare III-V/IV Grenzfläche

Die Abhängigkeit der Banddiskontinuität von der atomaren Struktur der Heterogrenzfläche soll hier am Beispiel der GaAs(100)/Ge Heterostruktur als Prototyp einer heterovalenten III-V/IV Grenzfläche dargestellt werden. Strukturen dieser Art finden derzeit vermehrtes Interesse, da es gelang, die Banddiskontinuität von III-V Heterostrukturen durch Einbringen von Gruppe IV Zwischenschichten gezielt zu modifizieren (s. Kapitel 6).

Wie elementare elektrostatische Überlegungen zeigen, ist die Grenzfläche der Struktur in [100]-Richtung vermutlich nicht abrupt, sondern erstreckt sich über mehrere Monolagen [33]. Eine anschauliche Darstellung hierzu findet sich bei Grant [34, p. 185 ff]. So tragen die in der *polaren* [100]-Richtung abfolgenden Ga- und As-Lagen des GaAs aufgrund der Bindungspolarisation eine geringe Ladung, $\pm\delta$, während die Atome des Ge-Gitters neutral sind. Löst man die Poissongleichung für diese Ladungsverteilung der abrupten Heterostruktur, so führt diese idealisierte Ladungsabfolge in [100]-Richtung:

$$\underbrace{\dots, 0, 0}_{\text{Ge}} \mid \underbrace{+\delta, -\delta, +\delta, -\delta, \dots}_{\text{GaAs}} \quad (2.7)$$

auf Seiten des GaAs zu einem stetig anwachsenden elektrostatischen Potential, was zu einer partiell geladenen Grenzfläche und so zu einem spontanen Strom führen würde und daher nicht sinnvoll ist. Der Festkörper vermag diese Ladungsanhäufung durch Ausbildung einer diffusen Grenzfläche zu vermeiden. Es lassen sich so durch Veränderung der atomaren Geometrie sowohl Anordnungen konstruieren, die einen zusätzlichen Grenzflächendipol besitzen, der dem intrinsischen Dipol der Heterostruktur überlagert ist, als auch neutrale Grenzflächen, bei denen dieser zusätzliche Grenzflächendipol verschwindet. Eine dieser neutralen Anordnungen ist zum Beispiel:

$$\underbrace{\dots, 0, 0}_{\text{Ge}} \mid \overbrace{+\frac{1}{4}\delta, -\frac{3}{4}\delta}^{\text{gemischt}} \mid \underbrace{+\delta, -\delta, +\delta, -\delta, \dots}_{\text{GaAs}} \quad (2.8)$$

Da der Wert des Grenzflächendipols unmittelbaren Einfluß auf die Größe der Banddiskontinuitäten hat, ist die GaAs(100)/Ge Grenzfläche somit ein gutes Beispiel für die mögliche Abhängigkeit der Banddiskontinuität von der Grenzflächenmorphologie.

2.3 Beeinflussung von Banddiskontinuitäten

Die Beeinflussung der Banddiskontinuitäten, das „band-offset engineering“ ist sowohl von technologischem als auch grundsätzlichem wissenschaftlichen Interesse. Für viele praktische Anwendungen ist es bereits ausreichend, die Banddiskontinuität durch eine Veränderung der Materialzusammensetzung zu variieren. Dies wurde für das System $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, bei dem die Variation in der Bandlücke weitgehend eine Veränderung der Valenzbanddiskontinuität zur Folge hat, bereits für schnelle Bauelementanwendungen eingesetzt [35]. Demgegenüber basiert die Mehrzahl der zur Zeit diskutierten Ansätze zur Veränderung der Banddiskontinuitäten auf zusätzlichen mikroskopischen und mesoskopischen Dipolen, die in die Heterostruktur eingebracht werden.

So erzeugen Capasso et al. [36] im System $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$ sowie Shen et al. [37] in InAs/GaAs durch p- und n-Deltadotierungen auf beiden Seiten der Heterostruktur einen mesoskopischen Kondensator, dessen Feld dem Dipol der Heterostruktur überlagert ist und so die effektiven Banddiskontinuitäten verändert. Ähnliches berichten Müller et al. [38] von isolierten Si-Deltadotierungen nahe der Hetero-Grenzfläche, die mit asymmetrischen Quantentöpfen gekoppelt sind. Hier führen die unterschiedlichen Ladungsschwerpunkte von Donatorrümpfen und Leitungselektronen zu einem Dipol.

Im Gegensatz hierzu gehen andere Ansätze von mikroskopischen Dipolen aus, die durch chemisch veränderte Zwischenschichten in die Heterostruktur eingebracht werden. Die von Muñoz et al. [39] vorgestellten Berechnungen der Banddiskontinuitäten weisen auf eine starke Abhängigkeit der Banddiskontinuität der GaP/Si Heterostruktur von H, Cs und Al Zwischenschichten hin. Derartige Strukturen haben jedoch den Nachteil, daß sie zum Teil nicht experimentell realisiert werden können [1] oder aber, daß der Effekt der Zwischenschicht auf die Banddiskontinuität vernachlässigbar ist [40]. Demgegenüber weisen Niles et al. [41] auf eine starke Veränderung der Banddiskontinuität von II-VI/IV Heterostrukturen durch dünne Al und Au Zwischenschichten hin.

Die Mehrzahl der derzeit angestellten Untersuchungen zum band-offset engineering konzentriert sich jedoch auf heterovalente Grenzflächen vom Typ III-V/IV, deren Eigenschaften bereits am Beispiel der $\text{GaAs}(100)/\text{Ge}$ Struktur dargestellt wurden. So findet Marsi et al. in $\text{Si}(111)$ und $\text{Ge}(111)$ Material, in das III-V Zwischenschichten eingebracht werden, eine künstliche Banddiskontinuität von bis zu 0.5 eV. Dies wird durch einen entsprechenden Dipol in der abrupten, geladenen III-V Doppelschicht erklärt (s. Gl. 2.7). Ähnliches wird von McKinley et al. [42] für amorphes $\text{Ge}(111)$ berichtet. Nach Ergebnissen von Sorba et al. [2] läßt sich in III-V Heterostrukturen durch Si und Ge Zwischenschichten im Submonolagenbereich ein zusätzlicher Dipol erzeugen und damit die Banddiskontinuität verändern. Im Falle von GaAs/AlAs Strukturen führt dies in Abhängigkeit von der Zwischenschichtdicke und der Wachstumsrichtung zu einer Variationsbreite von bis zu 0.8 eV. Nach Aussage von Marsi et al. [43] läßt sich

auch durch dünne Si-Zwischenschichten in GaAs-Homostrukturen eine künstliche Diskontinuität erzeugen.

Diese Ergebnisse sind jedoch nicht unumstritten. Akazawa et al. [44] führen die beobachteten Veränderungen in den Rumpfniveau-Bindungsenergien auf Artefakte durch eine starke, Si-induzierte Bandverbiegung, d.h. elektrisch aktive Si-Dotieratome, und zusätzliches Oberflächenpinning zurück. Auch die Versuche einer theoretischen Erklärung des Einflusses der Gruppe IV Zwischenschichten sind bislang widersprüchlich. Während Peressi, Baroni, Resta und Baldereschi [45] für dünne (< 1 ML) Si und Ge Zwischenschichten im Sinne von Gl. 2.7 von zwei abrupten, *geladenen* Grenzflächen (GaAs/Ge bzw. Ge/GaAs entsprechend Gl. 2.7) und einem entsprechenden mikroskopischen Kondensator ausgehen, der für den Dipol verantwortlich ist, schließen Biasiol et al. [46] (mit Peressi, Baroni, Resta und Baldereschi als Koautoren) für Ge-Schichtdicken oberhalb von 1–2 ML auf das Vorhandensein inequivalenter *neutraler* Ge/III-V bzw. III-V/Ge Grenzflächen ähnlich der in Gl. 2.8 dargestellten, die die Banddiskontinuität verändern sollen. Fraglich ist in allen Fällen, inwieweit eine Zwischenschicht die Morphologie der Heterostruktur beeinflusst und inwieweit sie rückwirkt auf die elektronischen Eigenschaften des Systems.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konzentrieren sich ebenfalls auf heterovalente III-V/IV Grenzflächen. Hier werden neben dem Einfluß von III-V Zwischenschichten in GaAs(100)/Ge Heterostrukturen auch Untersuchungen über Morphologie und elektronische Struktur von III-V/III-V Strukturen mit Si und Ge Zwischenschichten vorgestellt. Hierzu zählen GaAs/AlAs, InAs/GaAs Heterostrukturen sowie GaAs und InAs Homostrukturen.

3 Experimentelle Methoden

Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die in dieser Arbeit benutzten experimentellen Methoden. Hierzu zählen neben der Molekularstrahl-epitaxie (MBE), die zur Schichtpräparation benutzt wird, vor allem *in situ* Analyseverfahren wie die Photoemissionsspektroskopie und die Beugung niederenergetischer bzw. hochenergetischer Elektronen (LEED, RHEED), sowie die *ex situ* eingesetzte Methode der Ramanspektroskopie.

3.1 Photoemissionsspektroskopie

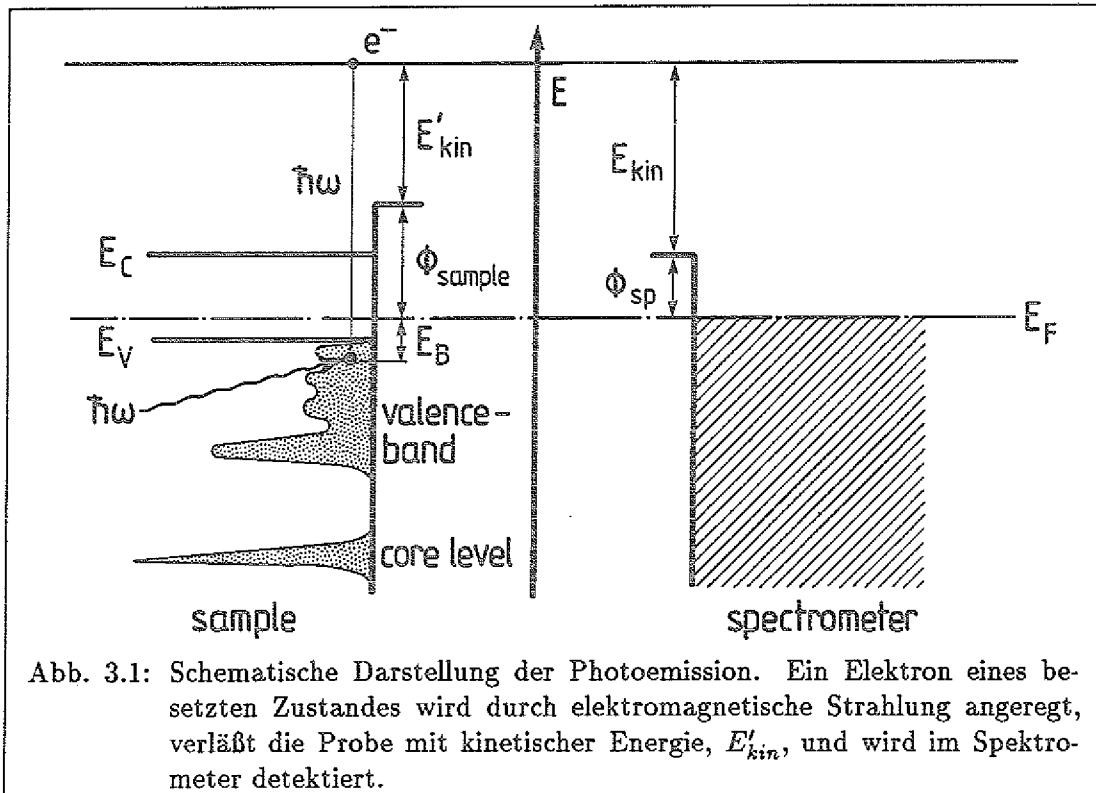
Die Photoemissionsspektroskopie erlaubt neben der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Probe vor allem auch Aussagen über die Bindungsverhältnisse der Elektronen des Festkörpers. Bei dieser Methode werden Elektronen durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung zum Verlassen des Festkörpers angeregt und können anschließend, entsprechend ihrer kinetischen Energie, spektroskopiert werden (s. Abb. 3.1).

Je nach der Energie der verwendeten Strahlung unterscheidet man zwischen UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, bei der ultraviolettes Licht zur Anregung der Elektronen benutzt wird, und XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, bei der die Anregung durch härtere Röntgenstrahlung erfolgt. Im Bereich mittlerer Anregungsenergien spricht man auch von SXPS, Soft-XPS. Entsprechend der unterschiedlichen Energie der benutzten Strahlung finden verschiedene Strahlungsquellen Verwendung. Typische UPS-Anordnungen sind mit Gasentladungsquellen ausgestattet, wohingegen bei der XPS in der Regel charakteristische Röntgenlinien von Metallen (Al, Mg, Y, Cu) Verwendung finden. Neben diesen experimentell recht einfach zu realisierenden Anordnungen wird zunehmend auch die hohe Brillianz von Elektronensynchrotrons zur Erzeugung durchstimmbarer und monochromatischer Anregungsstrahlung benutzt.

3.1.1 Das Drei-Stufen-Modell

Eine anschauliche Beschreibung der Photoemission erfolgt in einem Modell, in dem der Photoemissionsprozeß in drei voneinander unabhängige Schritte gegliedert wird [47].

Im ersten Schritt werden Elektronen im Volumen des Festkörpers durch das einfallende Photon in unbesetzte Zustände höherer Energie angeregt. Die angeregten Elektronen gelangen im zweiten Schritt an die Festkörperoberfläche, von



wo aus sie den Festkörper im dritten Schritt verlassen. Diese künstliche zeitliche Gliederung ist durch ihre Anschaulichkeit sowie die bereits in diesem Modell erreichte gute Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten gerechtfertigt.

Die Anregung

Der Kristall befindet sich ohne anliegendes äußeres Strahlungsfeld im Grundzustand, der durch den Hamilton-Operator H_0 beschrieben wird. Die Wechselwirkung des Elektronensystems mit einem äußeren Strahlungsfeld $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$ wird durch den Hamiltonian

$$H = \underbrace{\frac{e}{2mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p})}_{H_1} - e\Phi + \underbrace{\frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}|^2}_{H_2}. \quad (3.1)$$

beschrieben [48]. Mit der Eichung $\Phi = 0$ sowie unter Vernachlässigung von Mehrphotonenprozessen, die durch H_2 beschrieben werden [49], verbleibt H_1 als der den Photoemissionsprozeß dominierende Anteil.

Mit diesem Ansatz liefert die zeitabhängige Störungsrechnung einen Ausdruck für den Photostrom $\mathbf{J}$ von Elektronen der Energie E_f mit Beiträgen in Form der

„Goldenen Regel“:

$$J(E_f, \hbar\omega) \propto \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.2)$$

$$M_{fi} = \langle f | H_1 | i \rangle. \quad (3.3)$$

Hierbei sind $|i\rangle$ und $|f\rangle$ Eigenfunktionen des ungestörten Systems. Im Abschnitt 3.1.2 wird dargestellt, wie der Photoemissionsprozeß durch ein Ein-Stufen-Modell beschrieben werden kann, was insbesondere eine andere Beschreibung des Endzustandes, $|f\rangle$, erforderlich macht. Die Summation erfolgt in Gl. 3.2 über alle besetzten Anfangs- und unbesetzten Endzustände mit Energien E_i bzw. E_f .

H_1 beschreibt sowohl Anregungen im Volumen als auch Anregungen an der Oberfläche des Festkörpers. Insbesondere $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A})$ liefert jedoch die wesentlichen Oberflächenbeiträge, da das Vektorpotential der Lichtwelle über $\nabla \cdot \mathbf{A} \propto \mathbf{E} \cdot \nabla \epsilon$ mit der Divergenz der dielektrischen Funktion $\nabla \epsilon(\mathbf{r})$ verknüpft ist, die beim Übergang vom Vakuum in den Festkörper verschieden von Null ist [50]. Zur Betrachtung des Volumenphotoeffektes kann jedoch diese Oberflächenkomponente vernachlässigt werden, da im homogenen Festkörper die Divergenz von $\mathbf{A}$ verschwindet. Es verbleibt also

$$H \propto (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}) \quad (3.4)$$

als der wesentliche Störungsterm, der Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld beschreibt.

Da die Wellenlängen der verwendeten Strahlung zumindest für die UPS groß gegen atomare Dimensionen sind ($\hbar\omega(124 \text{ eV}) = 100 \text{ \AA}$) und $\mathbf{A}$ daher auf atomarer Längenskala nur geringfügig variiert, kann man es im Volumen als räumlich konstant annähern. Unter Verwendung der Kommutationsrelationen erhält man so einen einfachen Ausdruck für das Matrixelement:

$$M_{fi} = \mathbf{A}_0 \cdot \langle f | \nabla V | i \rangle, \quad (3.5)$$

wobei V das effektive Einteilchenpotential von H_0 ist.

Im drei-Stufen-Modell sind die Eielektronenzustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ Bloch-zustände $|n, \mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ des periodischen Festkörpers mit reziproken Gittervektoren $\mathbf{G}$. Die strenge Periodizität des Festkörpers und damit des Potentials hat zur Folge, daß in Gl. 3.2 neben der Energieerhaltung auch die Quasiimpulserhaltung gewährleistet sein muß.

$$\begin{aligned} E_f &= E_i + \hbar\omega \\ \mathbf{k}_f &= \mathbf{k}_i + \mathbf{G} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen der XPS und UPS liegt im Charakter der bei der Photoemission beteiligten Eigenfunktionen, $|i\rangle$ und $|f\rangle$. Bei niedrigen Photonenenergien, wie sie bei der UPS verwendet werden, ist die Zustandsdichte der stark delokalisierten Anfangs- und Endzustände deutlich moduliert,

so daß der Photostrom in diesem Energiebereich neben den Erhaltungssätzen in Gl. 3.6 vor allem durch die kombinierte Zustandsdichte, JDOS, von zulässigen Anfangs- und Endzuständen dominiert wird, die in Gl. 3.2 durch die Summation über die beteiligten Zustände Eingang findet. Ein typisches UPS-Spektrum gibt daher im Wesentlichen ein Abbild dieser kombinierten Zustandsdichte wieder.

Bei der XPS hingegen werden in der Regel Elektronen aus energetisch tief liegenden, stark lokalisierten Zuständen mit hohen Photonenenergien in ein hoch liegendes, fast kontinuierlich verteiltes Spektrum von Endzuständen angeregt, so daß die Struktur von Gl. 3.2 lediglich durch die Verteilung der Anfangszustände, $|i\rangle$, beeinflusst wird. Im Gegensatz zur UPS liefert ein XPS-Spektrum daher ein Abbild dieser eher diskret verteilten Anfangszustände. Da die mit der XPS anregbaren atomaren Rumpfniveaus stark elementspezifisch sind, können XPS-Spektren auch zur Identifikation der emittierenden Atome herangezogen werden. Hierzu liegen umfangreiche Literaturwerte zur Zuordnung der experimentell ermittelten Banden vor [51, 52].

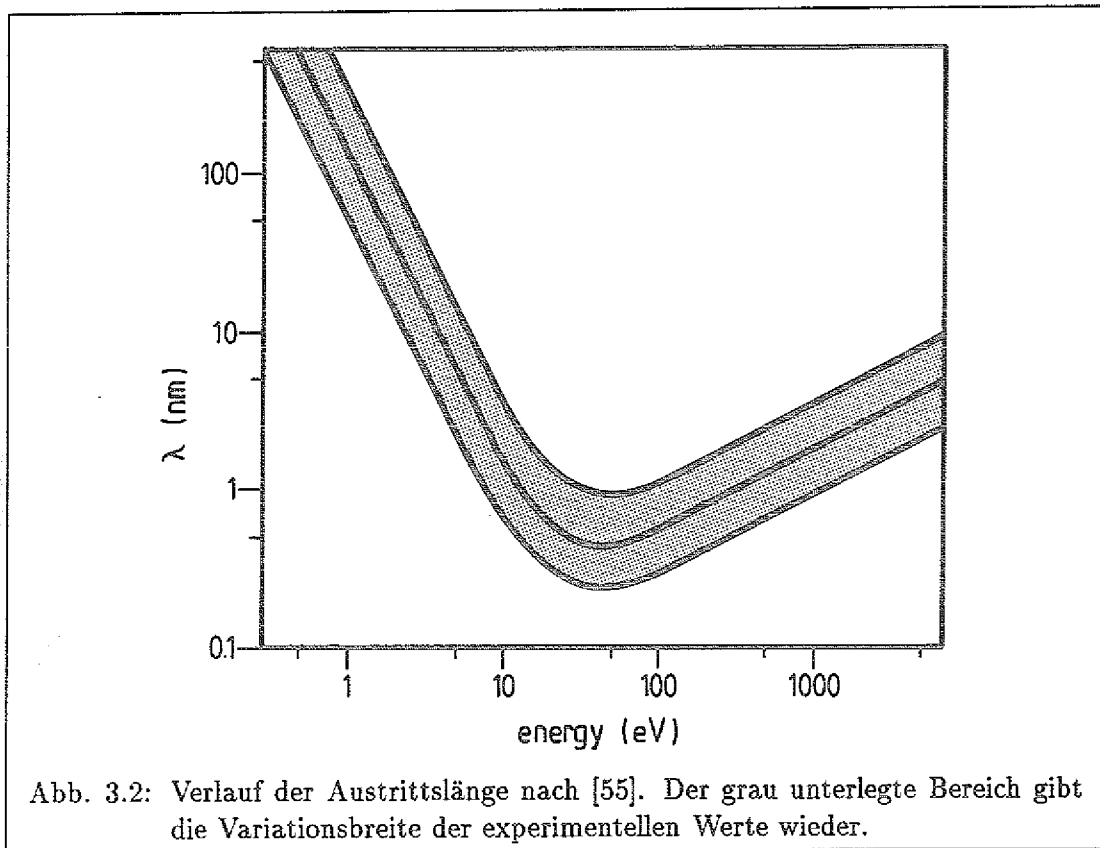
Durch die Wahl einer Blochwelle des Grundzustandes, H_0 , als Endzustand, $|f\rangle$, des Anregungsprozesses vernachlässigt diese Darstellung, daß der Endzustand einen angeregten Zustand repräsentiert, da das Atom bzw. der Festkörper einen Lochzustand enthält. Die verbleibenden Elektronen werden das Loch jedoch abschirmen und verringern durch diese Relaxation ihre Gesamtenergie. Das photoemittierte Elektron erhält daher eine um diese Relaxationsenergie erhöhte kinetische Energie. Die Lebensdauer des Loches, die durch die Zahl der zur Verfügung stehenden Zerfallskanäle bestimmt ist, beeinflusst darüber hinaus unmittelbar die Linienbreite der Photoemissionsbanden.

Statt in seinen Grundzustand kann das photoemittierende Ion auch in einem angeregten Zustand gelangen, was zu energetisch verschobenen „shake-up“ Linien im Photoemissionsspektrum führt [53]. Derartige intrinsische Verluste, die in der Natur des Anregungsprozesses begründet liegen, können jedoch bei Prozessen in Systemen mit einer Vielzahl von Elektronen, wie der Photoemission aus schweren Elementen oder besetzten Bändern, in der Regel vernachlässigt werden.

Transport zur Oberfläche

Derjenige Teil der angeregten Elektronen, der eine Impulskomponente in Richtung der Oberfläche des Festkörpers besitzt, wird während des Transportes zur Oberfläche zum Teil extrinsische Verluste durch inelastische Streuung an Phononen, Plasmonen sowie Elektronen und Löchern erfahren. Die detektierten Elektronen setzen sich daher zusammen aus einem elastisch gestreuten Anteil sowie inelastisch gestreuten Elektronen, die zu einem ausgeprägten Untergrund an Sekundärelektronen im Bereich niedriger kinetischer Energien führen.

Der Verlauf dieses Sekundärelektronenuntergrundes kann in einem einfachen Modell angenähert werden, das von Shirley [54] formuliert wurde. Hierbei wird angenommen, daß die Zahl der im Energieintervall dE inelastisch gestreuten Elek-



tronen, N_{in} , proportional der im Intervall elastisch emittierten Elektronen, N_{el} , ist:

$$dN_{in} = c \cdot N_{el} \cdot dE, \quad (3.7)$$

Diese Differentialgleichung erlaubt die Formulierung einer Iterationsformel zur quantitativen Beschreibung des Sekundärelektronenuntergrundes (s. Abschnitt 5.2.1).

Die Streuvorgänge verringern die Intensität des Photostroms im Außenraum der Probe. Die Zahl der emittierten Elektronen der Energie E ist von der Dicke, d , der durchtretenen Schicht abhängig und gehorcht einem Exponentialgesetz:

$$I(E, d) = I(E, 0)e^{-d/(\lambda \cos \alpha)}, \quad (3.8)$$

wobei α den Winkel ihrer Austrittsrichtung zur Oberflächennormalen angibt. Die Austrittstiefe, λ , die die oben genannten Streuprozesse phänomenologisch beschreibt, ist stoffabhängig und variiert stark mit der Energie der betrachteten Elektronen. Sie besitzt für die meisten Stoffe ein Minimum von 4 – 6 Å im Bereich von 10 bis 100 eV (s. Abb. 3.2).

Eine theoretische Bestimmung der Austrittstiefe für GaAs ergab ein flaches Minimum von ca. 4–5 Å für Elektronenenergien zwischen 40 und 100 eV [56]. Dieser Energiebereich ist daher insbesondere für oberflächensensitive Untersu-

chungen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden, geeignet. Aufgrund der vergleichbaren elektronischen Struktur entspricht dieses Verhalten auch quantitativ weitgehend dem anderer III-V Verbindungshalbleiter [56].

Das Verlassen des Festkörpers

Die angeregten Elektronen erfahren bei Durchtritt durch die Oberfläche einen Energieverlust in Höhe der Austrittsarbeit $e\Phi$ und werden am zweidimensionalen Oberflächenpotential gebeugt. Dabei wird die Komponente des Wellenzahlvektors parallel zur Oberfläche um einen reziproken Gittervektor des Oberflächen-gitters $\mathbf{G}_S$ verändert:

$$\mathbf{k}_{ext||} = \mathbf{k}_{f||} + \mathbf{G}_S. \quad (3.9)$$

Seine Komponente senkrecht zur Oberfläche $\mathbf{k}_{f\perp}$ ist hierdurch jedoch unbestimmt. Eine Bestimmung der Volumenbandstruktur ist daher aus Photoemissionsexperimenten heraus alleine nicht möglich.

Kombiniert man obige Beziehung mit Gl. 3.6, so erhält man einen Ausdruck für die Bindungsenergie und die Parallelkomponente des Wellenzahlvektors des Anfangszustandes eines ungestreut emittierten Primärelektrons (s. Abb. 3.1). Sie sind abhängig von der gemessenen Energie E'_{kin} sowie dem Wellenzahlvektor $\mathbf{k}_{ext||}$:

$$\begin{aligned} E_B &= \hbar\omega - E'_{kin} - e\Phi \\ \mathbf{k}_{i||} &= \mathbf{k}_{ext||} - \mathbf{G}_{B||} - \mathbf{G}_S. \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.1.2 Das Ein-Stufen-Modell

Neben dem vereinfachenden Drei-Stufen-Modell kann die Photoemission auch als einstufiger Prozeß beschrieben werden. Einen guten Überblick geben hierzu z.B. Almbladh und Hedin [57]. Eine derartige Beschreibung führt formal auf eine Gl. 3.2 entsprechende Beziehung, die sich jedoch entscheidend durch die Wahl der Eigenfunktionen unterscheidet.

Im einstufigen Modell wird die Photoemission als Streuung eines Photons beschrieben, bei der ein Elektron emittiert wird. Der Endzustand, $|f\rangle$, wird entsprechend dem allgemeinen streutheoretischen Ansatz [58] als eine Kombination aus ebenen Wellen und Kugelwellen mit geeigneten, richtungsabhängigen Streuamplituden, $f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{r}})$, angesetzt. Eine detaillierte Ableitung mit Hilfe der Störungsrechnung führt auf einen Ausdruck für den Endzustand, $\phi_f(\mathbf{r})$, der asymptotisch die Form einer auslaufenden ebenen Welle mit einem zusätzlichen Anteil einer *einlaufenden* Kugelwelle hat,

$$\phi_f(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} + f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{r}}) \frac{\exp(-ikr)}{r}. \quad (3.11)$$

In Analogie zur Beugung niederenergetischer Elektronen kann $\phi_f(\mathbf{r})$ auch als zeitumgekehrter LEED-Zustand (einlaufende ebene Welle plus *auslaufende* Kugelwelle) interpretiert werden.

Der Beitrag der einlaufende Kugelwelle in Gl. 3.11 wird störungstheoretisch als Korrektur der ebenen Welle durch Mehrfachstreuungen am Potential in der Umgebung des Emissionsortes interpretiert [59]. Die durch $f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{r}})$ gegebene Winkelabhängigkeit ist dabei umso größer, je geringer die Energie des anregenden Photons im Vergleich zum Kristallpotential ist. Bei niedrigen Photonenenergien, wie sie beispielsweise bei der UPS verwendet werden, ist die räumliche Verteilung der photoemittierten Elektronen daher stark anisotrop. Durch die Verwendung von Energieanalysatoren mit geringem Akzeptorwinkel wird daher die UPS oft winkelaufgelöst durchgeführt. Die räumliche Verteilung der emittierten Elektronen verliert mit wachsender Anregungsenergie zunehmend ihren anisotropen Charakter, so daß im Falle der XPS isotrope Elektronenverteilungen resultieren [60].

Die Streuung am Potential in der Nähe des Emissionsortes kann auch zu Strukturen in der gemessenen Energieverteilung führen. Dieser Effekt wird experimentell in Methoden wie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) zur Untersuchungen der lokalen, atomaren Geometrie ausgenutzt.

3.1.3 Charakterisierung von Halbleiter-Heterostrukturen

Bestimmung der Morphologie

In experimentellen Untersuchungen [32] aber auch durch theoretische Überlegungen [30] wurde ein starker Einfluß der atomaren Grenzflächengeometrie auf die Banddiskontinuitäten der Heterostruktur nachgewiesen. Daher stellt sich bei der Charakterisierung einer Heterostruktur zunächst die Frage, welcher Art die atomare Mikrostruktur des betrachteten Schichtsystems ist.

Die Ermittlung des Wachstumsmodus der aufgetragten dünnen Filme erfolgt wohl am einfachsten durch die Auftragung der gemessenen Rumpfniveau-Intensitäten über die nominell aufgetragte Schichtdicke, d . Bei homogenem Schichtwachstum sind entsprechend Gl. 3.8 für die Substrat- bzw. Adsorbatintensitäten, I_{sub}, I_{ads} , in erster Näherung folgende Intensitätsverläufe zu erwarten:

$$I_{sub}(d) = I_{sub}(0)e^{-\frac{d}{\lambda \cos \alpha}} \quad (3.12)$$

$$I_{ads}(d) = I_{ads}(\infty)(1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cos \alpha}}) \quad (3.13)$$

hierbei ist $I_{ads}(\infty)$ der Sättigungswert des Adsorbatfilms, der praktisch nach Filmdicken von etwa 3λ erreicht ist. Abweichungen vom homogenen Schichtwachstum lassen sich aus diesen Beziehungen durch Abweichungen vom idealen Verhalten, d.h., durch kleinere oder größere effektive Austrittslängen oder nicht-exponentielle Funktionen ableiten.

Die Intensität der betrachteten Rumpfniveaubanden hängt neben der Konzentrationsverteilung der atomaren Spezies, $\rho(x)$, vor allem vom Photoionisationswirkungsquerschnitt, σ , ab, der stark von der Energie der anregenden Strahlung abhängig ist. Zur quantitativen Ermittlung der Probenzusammensetzung ist daher in der Regel die Kenntnis der (relativen) Wirkungsquerschnitte notwendig. Derartige quantitative Angaben zu den Wirkungsquerschnitten finden sich bei Yeh et al. [61] sowie Scofield [62]. In der Praxis ist dieses Vorgehen zur Bestimmung der Probenzusammensetzung jedoch dadurch erschwert, daß es nur iterativ (Modellvorgabe $\rightarrow$ Intensitätsberechnung $\rightarrow$ Modellveränderung) und mit vergleichsweise hohem Rechenaufwand durchgeführt werden kann.

Da die Energie eines durch Photoemission angeregten Elektrons in der Regel durch den Ladungstransfer, der sich durch die chemischen Bindungen des photoemittierenden Atoms ausbildet, verändert wird, erlaubt die Photoemission neben Informationen über die vorherrschende Wachstumsform auch Aussagen über eine Veränderung der vorliegenden Bindungsverhältnisse. Diese sogenannten „chemical shifts“ eines atomaren Rumpfniveaus können im sogenannten „charge potential“-Modell abgeschätzt werden. Sie sind proportional zu dem durch die Bindung hervorgerufenen Transfer von Valenzladungen Δq und abhängig vom Potential, das durch die Valenzladungen der nächsten Nachbaratome, ($n.N.$), des emittierenden Ions gebildet wird:

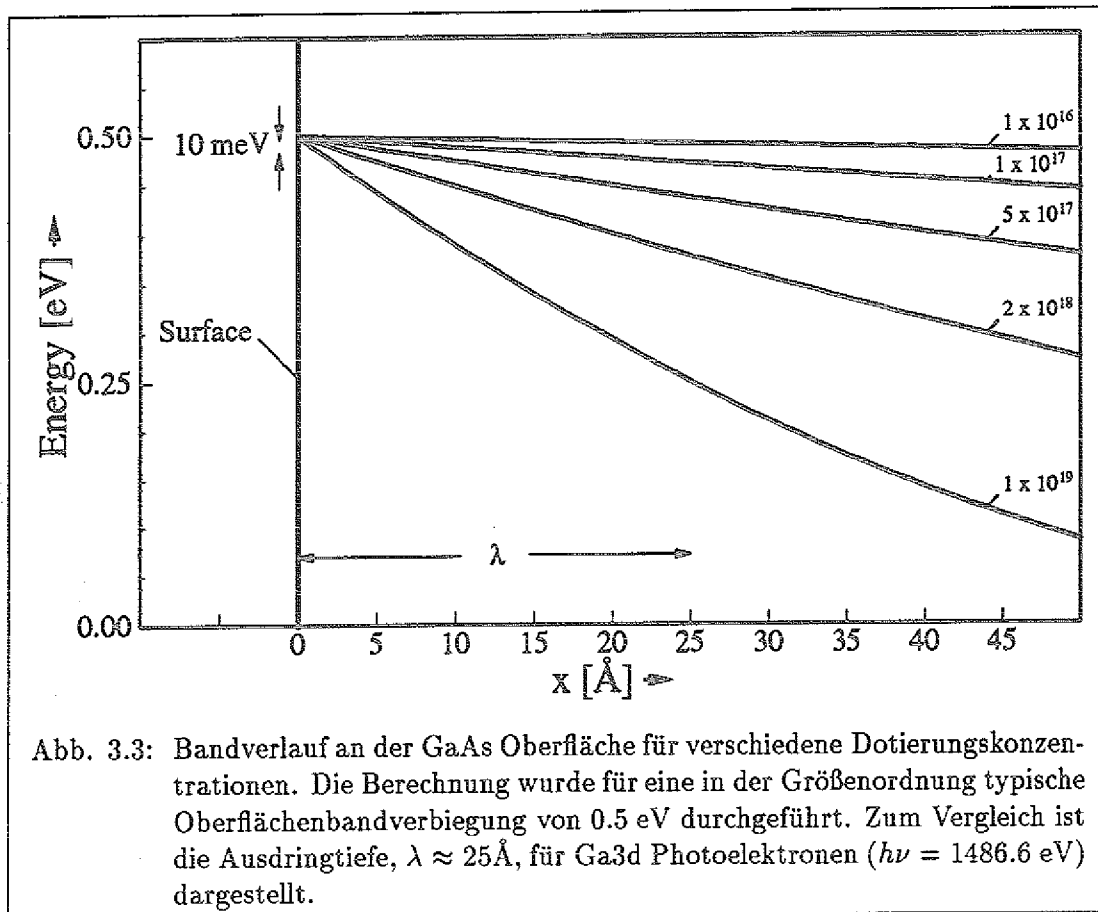
$$\begin{aligned}\Delta E &= k\Delta q + \Delta V \\ V &= \sum_{i=n.N.} \frac{q_i}{r_i}\end{aligned}\quad (3.14)$$

Nach diesem Modell werden die Energien aller Rumpfstände eines Atoms annähernd uniform verschoben. Die Größe der chemischen Verschiebungen kann dabei bis zu einigen eV betragen [63]. Durch die veränderte Koordinationszahl und die unterschiedlichen Bindungspartner von Oberflächenatomen sind ebenfalls „chemical shifts“ im Vergleich zu den entsprechenden Volumenatomen feststellbar. Eine ausführliche, quantitative Übersicht über diese Oberflächen-induzierten Verschiebungen geben Jugnet et al. [64] für verschiedene Halbleitermaterialien.

Bestimmung der Banddiskontinuität

Eine wesentliche Anwendung der Photoemissionsspektroskopie ist die Bestimmung der Banddiskontinuitäten. Zwar sind mit der Photoemissionsspektroskopie lediglich besetzte Zustände und damit auch nur die Valenzbanddiskontinuität beobachtbar, jedoch ist damit unter Benutzung von Gl. 2.1 auch die Leitungsbanddiskontinuität bestimmt.

Zur exakten Bestimmung der Bandpositionen an der Oberfläche ist es notwendig, daß die Bänder in einem Bereich der Austrittslänge flach verlaufen. Wie Abb. 3.3 zeigt ist dies für typische Austrittslängen von 25 Å (Ga3d, $h\nu = 1486.6$ eV) bei Dotierungskonzentrationen unterhalb von $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ erfüllt. Grant [34, p.



175] schätzt den hierbei zu erwartenden Fehler mit rund 10 meV ab. Da die Austrittslängen der UPS mit $\lambda \leq 10 \text{ \AA}$ deutlich geringer sind, verringert sich auch der durch die Bandverbiegung hervorgerufene Meßfehler. Zur Vermeidung derartiger Bandverbiegungseffekte wurden die Dotierungen des in dieser Arbeit präparierten Substratmaterials auf $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ eingestellt. In den folgenden Darstellungen zur Bestimmung der Banddiskontinuität wird daher stets eine Flachbandsituation dargestellt, die stets vorhandene Bandverbiegung an der Oberfläche also vernachlässigt.

Im Folgenden werden drei Methoden dargestellt, mit denen die Banddiskontinuität mit Hilfe der Photoemission ermittelt werden kann.

Die sogenannte „direkte“ Methode kann dort Anwendung finden, wo ΔE_v deutlich größer ist als die experimentelle Auflösung der Meßanordnung. Ist die Schichtdicke der Deckschicht so groß, daß sich bereits eine Volumenbandstruktur hat ausbilden können, jedoch klein genug, um noch ein deutliches Substratsignal durchtreten zu lassen, so wird ein Spektrum des Valenzbandes sowohl die Valenzbandkante des Substrats, VBM_I , als auch die der Deckschicht, VBM_{II} , erkennen lassen. Da das Valenzbandmaximum im Falle der III-V und Gruppe IV Halbleiter am Γ -Punkt liegt [65], findet es sich bei Aufnahme der Spektren in Normalemis-

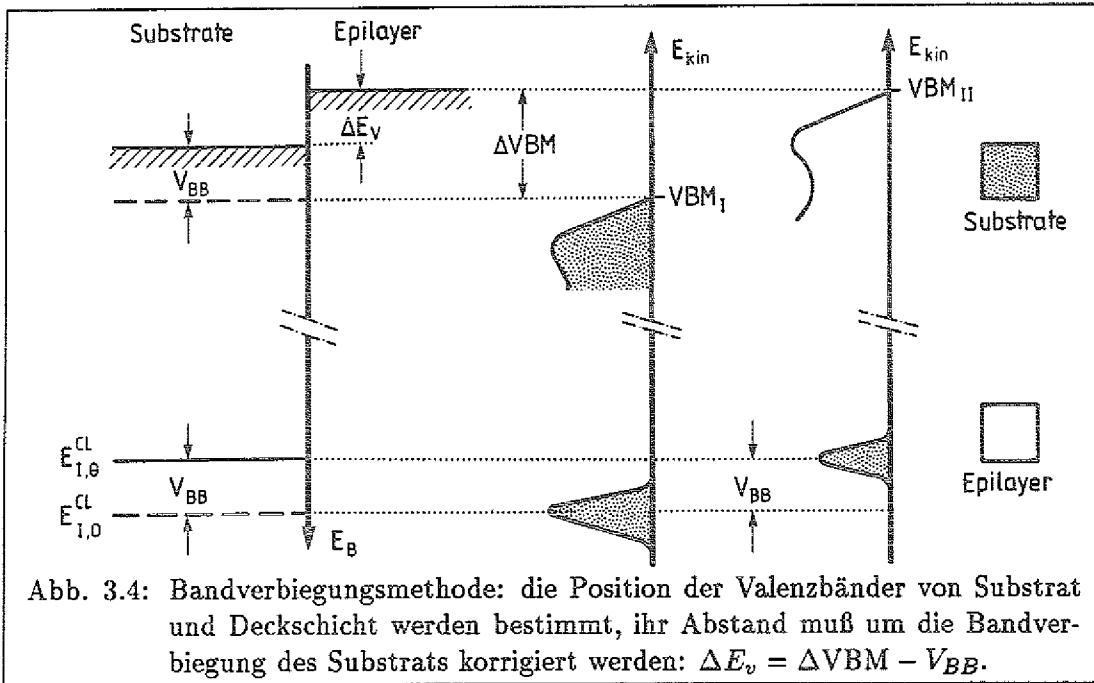
sion (s. Gl. 3.10) am hochenergetischen Einsatzzpunkt des Valenzbandspektrums (s. Abb. 5.3). Seine Position wird oft durch eine lineare Extrapolation der hochenergetischen Flanke des Valenzbandes und deren Schnittpunkt mit der Untergrundlinie bestimmt. Im Fall der direkten Methode ist die Valenzbanddiskontinuität dann lediglich die Differenz beider hochenergetischer Einsatzzpunkte:

$$\Delta E_v = \Delta \text{VBM} = \text{VBM}_{II} - \text{VBM}_I. \quad (3.15)$$

Man erhält zwar auf diese Weise durch eine relative Messung mit vergleichsweise hoher Genauigkeit einen direkten Wert für ΔE_v , jedoch setzt diese Methode voraus, daß die Beiträge der zwei Valenzbandkanten zum Spektrum hinreichend genau getrennt werden können. Bei Schichten schlechter kristalliner Qualität oder auch bei verspannten Materialsystemen, bei denen die Entartung von leichtem und schwerem Löcherband aufgehoben wird, kann es jedoch zu einer Aufweichung bzw. einer zusätzlichen Struktur in der Valenzbandkante kommen, die zur exakten Bestimmung der Banddiskontinuität berücksichtigt werden müssen.

Da selbst bei idealen Voraussetzungen die lineare Extrapolation lediglich eine erste Näherung für die Position der Valenzbandkante darstellt, gehen einige Gruppen dazu über, die gemessenen Spektren an theoretisch ermittelte Zustandsdichten des Valenzbandes anzupassen. Hierbei wird das Valenzbandmaximum als freier Parameter der Anpassung bestimmt [66]. Für viele Materialien liegen derartige Zustandsdichten jedoch noch nicht vor oder sind noch mit zu großen Fehlern behaftet, so daß dieses Vorgehen keinen eindeutigen Genauigkeitsvorteil gegenüber der linearen Extrapolation zu haben scheint. Darüber hinaus ist in der Mehrzahl der Fälle nicht die absolute Position des Valenzbandmaximums, sondern vielmehr seine Positionsveränderung von Interesse, die bei konsistenter Anwendung recht verläßlich durch die lineare Extrapolation der Valenzbandkante wiedergegeben wird [67]. Die lineare Extrapolation und ähnliche Verfahren werden ferner dadurch gerechtfertigt, daß die verwendeten III-V und Gruppe IV Halbleiter in der Nähe der Valenzbandkante eine vergleichbare elektronische Struktur aufweisen, also Artefakte durch die pauschale Verwendung einer linearen Modellfunktion auszuschließen sind. In Analogie zur linearen Extrapolation werden in dieser Arbeit Funktionen der Form Gl. 5.4 zur Ermittlung der Valenzbandkante benutzt, die die begrenzte experimentelle Auflösung explizit berücksichtigen.

Ist ΔE_v zu klein oder kann die Überlagerung der Valenzbandmaxima nicht ohne weiteres in ihre Anteile zerlegt werden, so kann ΔE_v auch unter Berücksichtigung der Bandverbiegung bestimmt werden (s. Abb. 3.4). Die Bandverbiegung auf Seiten des Substrates wird sich während der Deposition auf den endgültigen Wert der Heterostruktur einstellen. Mißt man also lediglich, die Position des Valenzbandmaximums des Substrats vor Aufbringung der Deckschicht, $\text{VBM}_{I,0}$, und die Lage bei einer dicken Deckschicht, $\text{VBM}_{II,\theta}$, so muß dieser Wert um die Bandverbiegungsänderung an der Substratoberfläche, V_{BB} , korrigiert werden. Da die Bandverbiegung sich in der Regel bereits nach nur geringen Bedeckungen, $\theta < 1ML$, auf ihren endgültigen Wert einstellt und sie alle energetischen



Niveaus des Halbleiters I uniform verschiebt, kann sie leicht durch die Position eines Rumpfniveaus des Substrats, E_I^{CL} , im Vergleich zu seiner Position an der unbedeckten Fläche bestimmt werden, $V_{BB} = E_{I,\theta}^{CL} - E_{I,0}^{CL}$, und damit:

$$\Delta E_v = (VBM_{II,\theta} - VBM_{I,0}) - (E_{I,\theta}^{CL} - E_{I,0}^{CL}). \quad (3.16)$$

Eine andere Formulierung dieser Beziehung

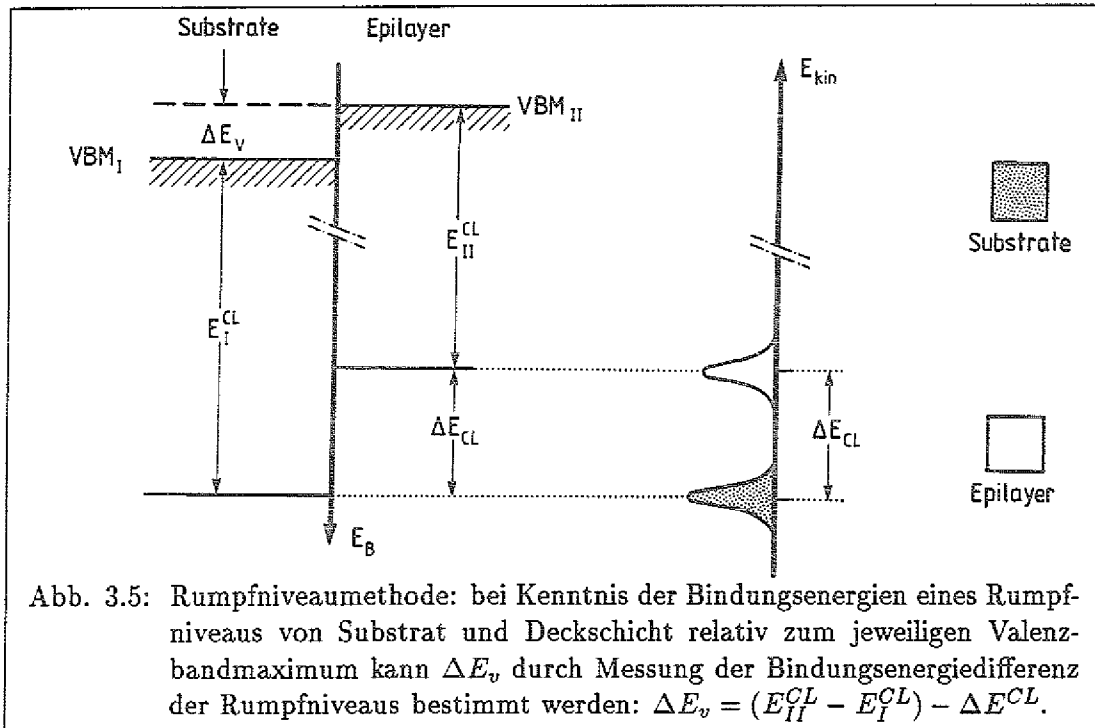
$$\Delta E_v = (VBM_{II,\theta} - E_{I,\theta}^{CL}) - (VBM_{I,0} - E_{I,0}^{CL}) \quad (3.17)$$

erlaubt bei Kenntnis der Materialkonstanten $E_I^{CL} = (VBM_{I,0} - E_{I,0}^{CL})$ des Substrats die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität durch Messung der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus des Substrats relativ zum Valenzbandmaximum der Deckschicht der Heterostruktur. Der Wert von E_I^{CL} wurde mit Hilfe der UPS (s. Abb. 5.4) sowie mit monochromatisierter XPS für das $Ga3d_{5/2}$ Niveau an der GaAs(100) Oberfläche in guter Übereinstimmung zur Literatur [68] zu

$$E_{GaAs}^{Ga3d_{5/2}} = 18.61 \pm 0.025 \text{ eV} \quad (3.18)$$

bestimmt.

Neben den geschilderten Problemen bei der exakten Bestimmung des Valenzbandmaximums sind bei dieser Methode vor allem mögliche Fehlerquellen bei der Bestimmung der Rumpfniveau Positionen zu berücksichtigen. So müssen chemisch verschobene Komponenten der Substratbanden durch eine sorgfältige Analyse der Linienform von den Volumenwerten getrennt werden, da nur diese



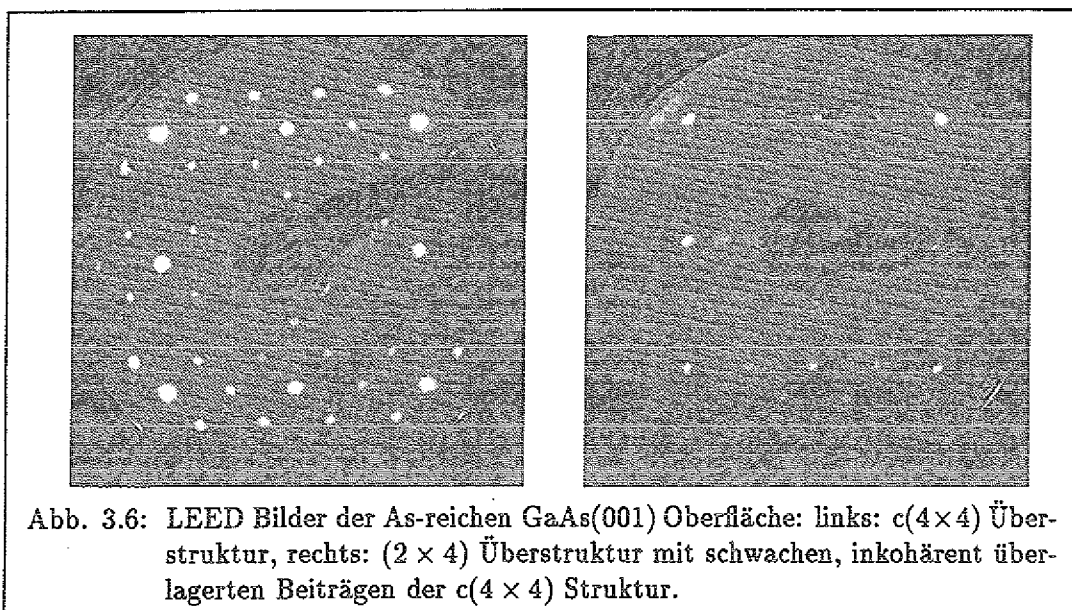
die Bandverbiegung korrekt wiedergeben. Durch die Verwendung von Rumpfniveaus, deren natürliche Linienbreiten in den meisten Fällen deutlich über ca. 200 meV liegen [69], ist die Auflösung dieser Methode jedoch grundsätzlich begrenzt. So können kleine Bandverbiegungsänderungen (< 50 meV) kaum mehr nachgewiesen werden.

Kennt man die relative Lage je eines Rumpfniveaus des Substrats sowie der Deckschicht relativ zu den Valenzbandkanten der jeweiligen Volumenprobe (E_I^{CL} bzw. E_{II}^{CL}), so reduziert sich eine Bestimmung von ΔE_v auf die Messung der Bindungsenergie­differenz dieser beiden Niveaus, ΔE^{CL} . Zur Herleitung dieser sogenannten „Rumpfniveaumethode“ läßt sich folgende Beziehung aufstellen (s. Abb. 3.5):

$$\Delta E_v = (E_{II}^{CL} - E_I^{CL}) - \Delta E^{CL}. \quad (3.19)$$

Bei der Bestimmung von ΔE^{CL} gelten prinzipiell dieselben Fehlerquellen, die schon für die Bandverbiegungsmethode erläutert wurden. Die zur absoluten Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität benötigten Rumpfniveau-Bindungsenergien relativ zum Valenzbandmaximum volumenartiger Schichten entsprechen den in Gl. 3.17 eingeführten.

Ein wesentlicher Vorteil der Rumpfniveau Methode ist, daß sie insbesondere zur Messung relativer Veränderungen der Banddiskontinuitäten herangezogen werden kann, ohne daß hierzu eine Bestimmung der absoluten Werte für ΔE_v notwendig wäre. Wie aus Gl. 3.19 ersichtlich ist, wird eine Veränderung von ΔE_v bei konstanten Werten für E_I^{CL} und E_{II}^{CL} zu einer entsprechenden Änderung des gemessenen Wertes von ΔE^{CL} führen. Die Veränderung von ΔE^{CL} stellt



daher ein unmittelbares Maß für Veränderungen des Grenzflächendipols der Heterostruktur dar.

3.2 Elektronenbeugung

Sowohl die Beugung niederenergetischer Elektronen, Low Energy Electron Diffraction, als auch die Beugung hochenergetischer Elektronen, Reflection High Energy Electron Diffraction, sind verbreitete und hilfreiche Methoden, um Festkörperoberflächen *in situ* zu charakterisieren. Ausführliche Beschreibungen beider Methoden finden sich zum Beispiel bei [63, 70, 71].

3.2.1 LEED

Bei LEED werden langsame Elektronen mit Energien von rund 20–200 eV im Ultrahochvakuum normal auf die Probenoberfläche gelenkt; die elastisch zurückgestreuten Elektronen können dann in der Regel auf einem Fluoreszenzschirm nachgewiesen werden. Da die Wellenlängen der Elektronen dieses Energiebereichs mit atomaren Abständen vergleichbar sind, eignen sie sich insbesondere zur Untersuchung der atomaren Oberflächenstruktur des Festkörpers. Da die Austrittslängen dieser Elektronen überdies rund 3–4 Å betragen, stellt LEED eine äußerst oberflächenempfindliche Charakterisierungsmethode dar.

theoretische Beschreibung

Zur theoretischen Beschreibung der Beugung langsamer Elektronen ist die starke Wechselwirkung von Elektronen dieses Energiebereichs mit dem Festkörper in

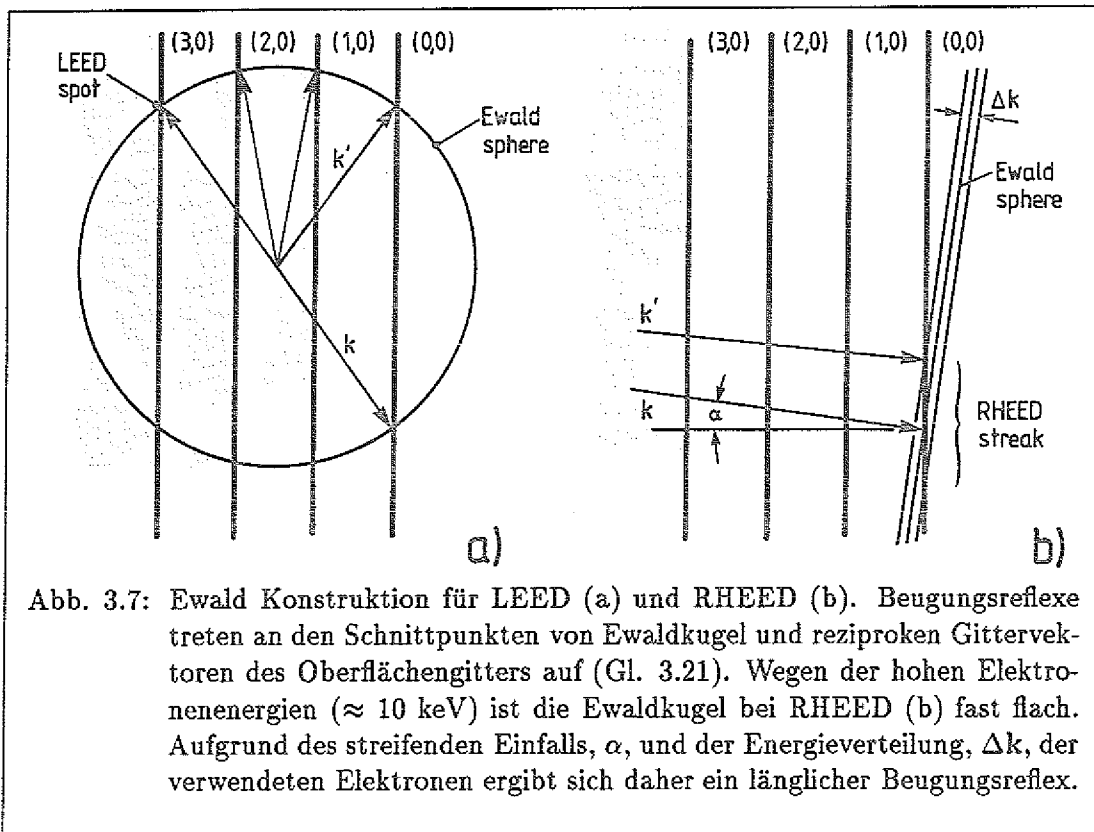


Abb. 3.7: Ewald Konstruktion für LEED (a) und RHEED (b). Beugungsreflexe treten an den Schnittpunkten von Ewaldkugel und reziproken Gittervektoren des Oberflächengitters auf (Gl. 3.21). Wegen der hohen Elektronenenergien (≈ 10 keV) ist die Ewaldkugel bei RHEED (b) fast flach. Aufgrund des streifenden Einfalls, α , und der Energieverteilung, Δk , der verwendeten Elektronen ergibt sich daher ein länglicher Beugungsreflex.

einem dynamischen Modell zu berücksichtigen. Hierzu ist die Schrödingergleichung der am zweidimensionalen Oberflächenpotential gestreuten, auslaufenden Elektronenwelle zu lösen; das Vorgehen ähnelt dem in Abschnitt 3.1.2 geschilderten. Ein derartiges Modell muß Mehrfachstreuungen und inelastische Prozesse berücksichtigen und erfordert in der Regel erheblichen rechnerischen Aufwand [72]. Auf der anderen Seite ermöglicht eine anschaulichere, vereinfachende kinematische Theorie mit weitaus geringerem Aufwand bereits brauchbare Aussagen auch für komplizierte Oberflächenstrukturen.

Diese kinematische Theorie der Elektronenbeugung führt zu ähnlichen Aussagen wie die kinematische Beschreibung der Röntgenstreuung. Die Festkörperoberfläche wird hierbei durch ein zweidimensionales Potential mit Gittervektoren $\mathbf{a}_i$ und zugehörigen reziproken Vektoren $\mathbf{g}_i$ beschrieben. In dieser Arbeit wird hierzu die Nomenklatur nach Woods [63] benutzt.

Die Streuung der Elektronen an der Einheitszelle der Oberfläche kann mit dem Strukturfaktor F beschrieben werden. Man erhält nun einen Ausdruck für die Intensität der gestreuten Welle:

$$I \propto |F|^2 \cdot |G|^2, \text{ wobei} \quad (3.20)$$

$$G = \sum_{m=1}^M e^{i\mathbf{m}\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k})} \cdot \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{n}\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k})}.$$

Hierbei erstreckt sich die Summation über alle $M \cdot N$ Plätze des periodischen Gitters; k' und k sind die Wellenzahlvektoren von gestreuter und einfallender Welle. Dieser Ausdruck führt auf die bekannte – hier jedoch zweidimensionale – Laue-Bedingung für die Beugung an periodischen Potentialen, die die Lage der bei elastischer Streuung zu erwartenden Intensitätsmaxima bestimmt:

$$\begin{aligned} k' - k &= g \\ |k'| &= |k|. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Diese Beziehungen können in der Ewald Konstruktion veranschaulicht werden (s. Abb. 3.7 a).

Eine weitere Auswertung von Gl. 3.20 zeigt, daß die Intensität der Maxima proportional dem Quadrat der Anzahl der interferierenden Elementarzellen ist und daß die Divergenz des gestreuten Strahls $\delta\varphi_M$ in einer Richtung umgekehrt proportional der Zahl der Streuzentren in dieser Richtung ist:

$$\begin{aligned} I_{max} &\propto (M \cdot N)^2 \\ \delta\varphi_M &\propto \frac{1}{M} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Mit einem Aufweichen der Oberflächenperiodizität, die beispielsweise durch schlechte Epitaxiebedingungen hervorgerufen werden kann, verringert sich die Zahl der periodisch angeordneten und damit interferenzfähigen Gitterzellen M bzw. N . Die Konsequenzen sind bereits in Gl. 3.22 erkennbar: Zum einen kommt es zu einer Abschwächung der Intensität der Beugungsmaxima zugunsten eines diffusen, inkohärent gestreuten Untergrundes, zum anderen zu einer Vergrößerung der Strahldivergenz φ und damit zu einer Verbreiterung der beobachtbaren LEED Reflexe. Bei einer vollständig ungeordneten Oberfläche kann dies bis zum völligen Verschwinden der Reflexe führen. Ein Übergang von epitaktischem zu ungeordnetem Wachstum eines Films kann also qualitativ anhand dieses Kontrastverlustes bestimmt werden.

Besitzt die Probenoberfläche Struktur in Richtung der Oberflächennormalen, so tritt neben die genannte zweidimensionale Laue-Bedingung nun noch eine Abhängigkeit vom Wellenzahlvektor normal zur Oberfläche, k_z . Bei einer strengen, dreidimensionalen Periodizität würde dies zur dreidimensionalen Laue Bedingung führen, wie sie zum Beispiel bei der Röntgenbeugung auftritt. Bei einer schwach ausgeprägten Periodizität werden die Reflexintensitäten ebenfalls nur schwach moduliert. Da die Versuchsgeometrie, insbesondere der Abstand zwischen Probe und Fluoreszenzschirm in der Regel vorgegeben ist, ist diese Intensitätsmodulation der Reflexe nur durch Variation von k_z mit der Primärenergie der einfallenden Elektronen beobachtbar. Die Stärke der Intensitätsmodulation kann damit ebenfalls als qualitatives Maß für die Güte der präparierten Oberfläche dienen.

Der Kohärenzbereich

In einem realen LEED-Experiment weicht der Strahl der einfallenden Elektronen durch seine Energieunschärfe, ΔE , und seine Strahldivergenz, β , von der idealen, ebenen Welle ab. Daher werden nur Elektronen, die innerhalb eines durch diese experimentellen Größen bestimmten räumlichen Bereiches der Oberfläche auftreffen, eine feste Phasenbeziehung zueinander haben zur Interferenz fähig sein. Die Größe dieses räumlichen Kohärenzbereiches, r_c , läßt sich mit der Wellenlänge λ der Elektronen nach [70] abschätzen:

$$r_c \approx \frac{\lambda}{\beta \sqrt{1 + (\Delta E/2E)^2}} \quad (3.23)$$

Mit den typischen Werten eines LEED-Systems ergeben sich hieraus Transferweiten von ca. 100 Å bei Elektronenenergien von rund 100 eV. Bereiche der Oberfläche (z.B. verschieden orientierte Domänen), die einen größeren Abstand haben als r_c , können sich jedoch durch eine inkohärente Überlagerung der jeweiligen Beugungsmuster im LEED-Bild bemerkbar machen.

3.2.2 RHEED

Im Gegensatz zu LEED werden in einem RHEED Experiment hochenergetische Elektronen ($\approx 10 - 50$ keV) in streifendem Einfall an der Probenoberfläche gebeugt. Obwohl die verwendeten Elektronen eine höhere Eindringtiefe in den Festkörper besitzen, ist RHEED durch den geringen Einfallswinkel der Elektronen ebenso wie LEED stark oberflächenempfindlich. Diese Versuchsgeometrie limitiert andererseits die Transferweite (Gl. 3.23): trotz höherer Anregungsenergie und besserer Strahlkollimation liegt der Kohärenzbereich in einem RHEED-Experiment aufgrund des streifenden Einfalls nur in einer ähnlichen Größenordnung wie bei LEED.

Die oben dargestellten Überlegungen zur Erklärung der Beugungsreflexe sind prinzipiell auch auf ein RHEED Experiment übertragbar. Jedoch zeigt das Beugungsmuster aufgrund der großen k -Vektoren sowie des streifenden Einfalls längliche Beugungsreflexe (s. Abb. 3.7 b). Besitzt die Probe Strukturen mit Periodizität normal zur Oberfläche (z.B. Stufen) so wird sich – ähnlich der dreidimensionalen Laue-Bedingung – statt dieser idealtypischen „streaks“ ein eher punktförmiges „spotty“ Muster ausbilden, so daß sich auch hier unmittelbar qualitative Aussagen über die Qualität der Probenoberfläche machen lassen.

Neben der Untersuchung der Oberflächenrekonstruktion und -qualität erlaubt RHEED vor allem auch die Kalibrierung der Wachstumsraten in der Molekularstrahlepitaxie. In einem einfachen Wachstumsmodell [73, p. 21] kann davon ausgegangen werden, daß beginnend mit einer atomar perfekten Oberflächenschicht die Oberflächenperiodizität bei Wachstum der folgenden Monolage zunächst abnimmt, da die auftreffenden Atome anfangs relativ ungeordnet an der Wachstumsfront vorliegen. Bei Abschluß der aufwachsenden Monolage nähert sich die

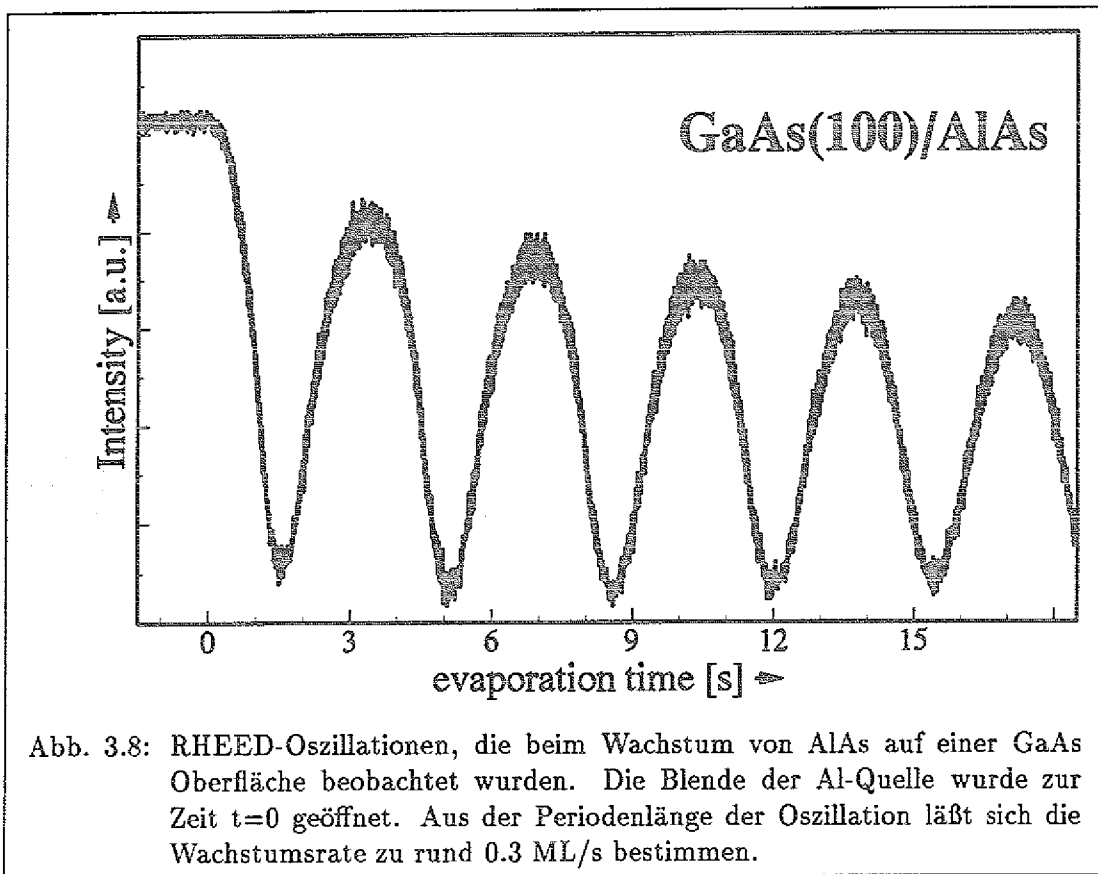


Abb. 3.8: RHEED-Oszillationen, die beim Wachstum von AlAs auf einer GaAs Oberfläche beobachtet wurden. Die Blende der Al-Quelle wurde zur Zeit $t=0$ geöffnet. Aus der Periodenlänge der Oszillation läßt sich die Wachstumsrate zu rund 0.3 ML/s bestimmen.

Oberflächenperiodizität jedoch wieder weitgehend ihrem Ausgangswert. Entsprechend dieser zyklischen Veränderung der Oberflächenperiodizität wird auch die Intensität eines RHEED-Reflexes mit der Periode der Wachstumsrate oszillieren (s. Abb. 3.8). Die Periodendauer der Oszillation entspricht dabei der Zeit, die zum Aufbau einer Monolage benötigt wird.

3.3 Inelastische Lichtstreuung

3.3.1 Prinzip

Bei Untersuchungen mit Hilfe des Ramaneffektes wird Licht inelastisch an der Probe gestreut. Hierbei kommt es zur Erzeugung oder der Vernichtung von elementaren Anregungen im Festkörper wie akustischen und optischen Phononen, Plasmonen, Polaritonen oder Magnonen [21]. Neben dem elastisch gestreuten Anteil, der durch die Raleigh-Streuung beschrieben wird, enthält die Streustrahlung so weitere charakteristische, frequenzverschobene Anteile, die Informationen über die elementaren Anregungen des Kristalls enthält. Im Falle von Phononen lassen sich so Aussagen über die kristalline Ordnung, die Orientierung und gegebenenfalls über die Zusammensetzung der Probe machen. Ausführlichere Darstellungen

hierzu finden sich zum Beispiel in [5, 74] sowie [75].

In einem typischen Ramanexperiment wird Licht bekannter Wellenlänge und Polarisierung mittels einer Abbildungsoptik auf die Probe gelenkt. Wegen des hohen Photonenflusses wird hierzu in der Regel Laserlicht verwendet, das darüber hinaus Vorteile aufgrund seiner Monochromasie und der definierten Polarisierung bietet. Das inelastisch gestreute Licht wird entsprechend der für die Probe und die kollektive Anregung geltenden Symmetrie-Auswahlregeln emittiert und kann dann über ein optisches System dem Monochromator und dem Detektor zugeführt werden.

In der quantenmechanischen Beschreibung wird die inelastische Lichtstreuung an Phononen in drei Stufen gegliedert. Im ersten Schritt regt das einfallende Licht virtuelle Elektron-Loch-Paare an. Im zweiten Schritt wechselwirken die Elektron-Loch-Paare über die Deformationspotentialstreuung oder im Falle infrarotaktiver Phononen (z.B. LO-Phononen der III-V Halbleiter) zusätzlich über die Fröhlich-Wechselwirkung mit dem Gitter, was zur Erzeugung bzw. der Vernichtung von Phononen führt. Im dritten Schritt kehrt das Elektron-Loch-Paar unter Emission des gestreuten Photons, das niedrigere (Stokes) oder auch höhere Energie besitzt (Anti Stokes), schließlich in den Grundzustand zurück [21].

In der phänomenologischen, makroskopischen Beschreibung der Lichtstreuung [76] wird die Wechselwirkung des Lichtes mit dem Festkörper in einer Dipolnäherung beschrieben. Das elektrische Feld des einfallenden Lichtes

$$\mathbf{E}_{i\alpha}(\omega_i) = E_i \cdot \mathbf{e}_{i\alpha} \cdot \exp i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (3.24)$$

induziert im Festkörper eine Polarisierung $\mathbf{P}_{s\beta}$. Polarisierung und anregendes Lichtfeld sind hierbei über den Suszeptibilitätstensor $\chi_{\alpha\beta}$ miteinander verknüpft:

$$\mathbf{P}_{s\beta}(\omega_s) = \epsilon_0 \chi_{\alpha\beta}(\omega_i, \omega_s) \mathbf{E}_{i\alpha}(\omega_i). \quad (3.25)$$

Hierbei sind $\mathbf{e}_{i\alpha}$ bzw. $\mathbf{e}_{s\beta}$ die Polarisationsvektoren von einfallender und auslaufender Welle. In einem homogenen Medium ohne zeitliche und räumliche Fluktuationen der Suszeptibilität führt das mit ω_i zeitlich variierende Dipolmoment zur Rayleighstreuung, der elastischen Emission von Licht der Frequenz ω_i , dessen Ausbreitungsrichtung den Gesetzen der klassischen Optik genügt.

Die Suszeptibilität wird im allgemeinen Fall jedoch zeitlich und räumlich variieren, da sie von elektronischen, phononischen oder ganz allgemein geeigneten Kollektivanregungen, $\mathbf{u}$, des Kristalls abhängt. Diese Abhängigkeit läßt sich durch eine Entwicklung nach den Normalkoordinaten, $\mathbf{u}_j = \mathbf{u}_{j0} \cdot \exp i(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j t)$, der Anregungen beschreiben:

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta}^0 + \frac{\partial \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j} u_j + \frac{\partial^2 \chi_{\alpha\beta}}{\partial u_j \partial u_{j'}} u_j u_{j'} + \dots \quad (3.26)$$

Neben dem für den elastisch gestreuten Rayleigh-Anteil verantwortlichen Anteil χ^0 , findet sich hier nun auch der für den Ramaneffekt verantwortliche Term χ^1 ,

der in erster Ordnung von u_j abhängig ist und zur inelastischen Emission von Streulicht niedrigerer und höherer Frequenz führt. Die höheren Terme in u führen zu entsprechenden Mehrphononenprozessen. Für Wellenvektoren und Frequenzen der inelastisch gestreuten Anteile erster Ordnung gilt sowohl die Energie- als auch die Quasiimpulserhaltung:

$$\begin{aligned}\omega_s &= \omega_i \pm \omega_j \\ \mathbf{k}_s &= \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \pm \mathbf{G},\end{aligned}\tag{3.27}$$

wobei $\mathbf{G}$ ein reziproker Gittervektor ist. Wegen $\mathbf{k}_s \approx \mathbf{k}_i \approx 0$ können nur Wellenvektoren $\mathbf{q}$ Nahe des Zentrums der Brillouinzone am Streuprozess teilnehmen. Je nach der Natur der beteiligten Phononen unterscheidet man zwischen der Brillouinstreuung unter Beteiligung akustische Phononen und der Ramanstreuung im Falle optischer Phononen. Diese inelastisch gestreuten Ramanlinien befinden sich im Falle des GaAs als diskrete Banden entsprechend ihrer Lage bei $\mathbf{q} \approx 0$ bei Wellenzahlen von rund 270 cm^{-1} (TO) und 292 cm^{-1} (LO).

Ist die Kristallperiodizität gestört, so gilt die Quasiimpulserhaltung nicht mehr im strengen Sinne. Sie kann bei einem vollständig amorphen Kristall ihre Gültigkeit völlig verlieren, so daß dann im Ramanspektrum einer amorphen Probe statt diskreter Phononlinien bei $\mathbf{q} \approx 0$ vor allem Beiträge der Einphononzustandsdichte beobachtet werden, zu der alle Vektoren, $\mathbf{q}$, des reziproken Raumes beitragen:

$$\rho_1(\omega) = \sum_j \sum_{\mathbf{q}} \delta(\omega - \omega_{j\mathbf{q}}).\tag{3.28}$$

Die Summation erfolgt hier über alle Phononzweige j [76].

Für das Vorhandensein von ramanaktiven Moden ist die Größe der Ableitung $\partial\chi_{\alpha\beta}/\partial u_j$ maßgebend. Die betrachteten Anregungen u unterliegen den Symmetrieeigenschaften des Kristalls, so daß auch der Wert der Ableitung nur für bei Erfüllung bestimmter Auswahlregeln nichtverschwindende Werte annimmt. Diese Auswahlregeln machen sich im differentiellen Streuquerschnitt durch das Auftreten eines Termes $|\mathbf{e}_{s\beta} \cdot \chi_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{e}_{i\alpha}|^2$ bemerkbar. Der Ramaneffekt kann daher nur unter bestimmten Kombinationen der Kristallorientierung sowie der Polarisations- und Ausbreitungsrichtung von anregendem und gestreutem Licht beobachtet werden. Diese Bedingungen sind in der Regel verschieden von denen, die entsprechend der klassischen Optik zu erwarten sind.

Im Falle streng periodischer Halbleiter-Übergitter, tritt aufgrund der zusätzlichen Periodizität in Wachstumsrichtung eine sogenannte Zonenfaltung auf. Im Beispiel der einatomaren linearen Kette entspricht dies formal dem Übergang von einer Brillouinzone mit lediglich einer akustischen Mode auf eine Zone halber Größe mit je einer optischen und akustischen Mode, der bei einem Wechsel bei der Beschreibung des Systems durch eine einatomare auf eine zweiatomare Basis notwendig wird. Im Ramanspektrum können also neben den üblichen TO-Phonen auch zusätzliche „folded-Phonons“ niedrigerer Frequenz beobachtet werden.

3.3.2 Kontrolle der Kristallqualität

Der Ramaneffekt wird im Rahmen dieser Arbeit insbesondere zur Bestimmung der kristallinen Qualität der Proben benutzt. Hierzu zählen z.B. die Defektfreiheit oder auch Aussagen über die Güte der Grenzfläche zwischen Substrat und Deckschicht. Die Aussagen sind daher vornehmlich qualitativer Natur.

Da in einer polykristallinen Probe bzw. in Proben mit einer hohen Zahl von Defekten die Lebensdauer der Phononen aufgrund der hohen Streuwahrscheinlichkeiten deutlich verkürzt ist, nimmt die Energieunschärfe $\hbar\Delta\omega$ der Phononverteilung zu. Neben den im idealen Kristall beobachtbaren um $\omega(\mathbf{q})$ gestreuten Ramanlinien werden mit zunehmender Defektdichte auch Beiträge der um $\Delta\omega$ verschobenen Linien sichtbar sein. In einem Ramanspektrum einer derartigen Probe ist daher eine symmetrische Verbreiterung der Banden im Vergleich zu denen eines idealen Kristalls feststellbar.

In einer extrem kleinen Kristalliten kann neben der beschriebenen symmetrischen Verbreiterung der Ramanbanden durch die Lokalisierung der Phononen auch eine asymmetrische Linienform auftreten, die überdies eine Verschiebung der Ramanlinie gegenüber der Referenzlinie eines unendlichen Kristalls zur Folge hat.

Schließlich kann sich neben einer Verletzung der Impulserhaltung bei einer gestörten Kristallsymmetrie unter Umständen eine Verletzung der bei einem idealen Kristall gegebenen Auswahlregeln einstellen. So können gestörte Kristallsymmetrien auch durch anderenfalls „verbotene“ Ramanlinien nachgewiesen werden.

3.4 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie, MBE, wird in dieser Arbeit zur Herstellung einer Vielzahl von Heterostrukturen typischer III-V binärer Verbindungshalbleiter (GaAs, AlAs, InAs) benutzt. Da die an der Heterogrenzfläche anzutreffende Morphologie stark durch die jeweiligen Wachstumsbedingungen beeinflusst wird, soll hier ein kurzer Abriß der Methode vorgestellt werden. Umfangreiche Darstellungen hierzu finden sich bei [73, 77, 78].

3.4.1 Prinzip

Im Gegensatz zur MOCVD oder auch der MOMBE, bei denen organometallische Verbindungen und Metallhydride als Quellmaterialien genutzt werden, erfolgt das Wachstum bei der MBE aus Effusionszellen, aus denen bei hohen Temperaturen Feststoffe (As, Al, Si, Be) oder Flüssigkeiten (In, Ga) sublimiert bzw. verdampft werden. Hierbei bestimmt der Dampfdruck der Materialien, der über die Tiegeltemperatur einstellbar ist, die Wachstumsraten. Die Epitaxie erfolgt bei einem Hintergrunddruck, der Ultrahochvakuumbedingungen genügt. Dies hat zwei entscheidende Vorteile: zum einen erreicht die mittlere freie Weglänge der verdampf-

ten Materialien makroskopische Dimensionen, so daß gerichtete Molekularstrahlen entstehen, die über mechanische Blenden steuerbar sind. Hierdurch läßt sich die Schichtkomposition kontrolliert auf atomarer Größenordnung steuern. Zum anderen gewährleistet die geringe Zahl von Kontaminationen im Ultrahochvakuum, daß kein Einbau von elektrisch aktiven Fremdatomen in die aufwachsende Schicht stattfinden kann. Neben der Schichtkomposition kann so durch den gezielten Einbau von Dotieratomen (n: Si, p: Be) auch das Dotierungsprofil der Schicht kontrolliert eingestellt werden.

Eine typische MBE-Anlage besteht aus einem Edelstahlrezipienten, der mit einem aufwendigen UHV-Pumpsystem ausgestattet ist. Da sowohl Probenhalterung als auch die Effusionszellen bei hohen Temperaturen betrieben werden, bei denen der Hintergrunddruck sich durch Desorption von Fremdatomen verschlechtert, sind die Verdampferquellen in der Regel noch mit einem l-N₂ Kühlschild umgeben, an dem Restgasatome ausgefroren werden. Die auf das Substrat auftreffenden Materialflüsse werden als Strahlequivalentdrücke mit einer Ionisationsmeßröhre bestimmt. Diese Röhre kann während der Messung an die Wachstumsposition verbracht werden. Ein RHEED System (s. Abschnitt 3.2.2) erlaubt neben der Untersuchung der Oberflächenrekonstruktionen der Probe die exakte Kalibrierung der Wachstumsraten (s. Abb. 3.8). Typische Wachstumsraten bewegen sich im Bereich von $1\mu\text{m/h} \approx 1\text{ML/s}$.

Die Gesamtanlage wird durch einen Prozeßrechner überwacht und gesteuert, der die Kontrolle der Wachstumsparameter (Substrat und Zellentemperatur, Wachstumsdauer, Bedampfungsdauer) ermöglicht und einen automatisierten Ablauf des Schichtwachstums erlaubt.

3.4.2 Wachstumsprozeß

Zur Beschreibung des MBE-Wachstumsprozesses [73, p. 215 ff.] wird das MBE-System räumlich in drei Zonen untergliedert, für die jeweils eigene thermodynamische Betrachtungen angestellt werden müssen. Es sind dies der Bereich des gewachsenen periodischen Substrats, der Bereich der Gasphase, in dem die Molekularstrahlen einander vor der Probe überschneiden und schließlich der oberflächen-nahe Übergangsbereich zwischen Gasphase und Festkörper, der sogenannte Near Surface Transition Layer, NSTL, in dem die Kristallstruktur aus den auftreffenden Molekularstrahlen aufgebaut wird und die Mehrzahl der für die Epitaxie relevanten Reaktionen ablaufen. Sie können am Beispiel des GaAs anhand des von Joyce und Foxon [79] formulierten Modells dargestellt werden.

In Abwesenheit von Oberflächen-Ga haben auf das Substrat auftreffende As₄ Moleküle, die bei Sublimation von metallischem As entstehen, einen vernachlässigbaren Haftkoeffizienten, verweilen jedoch rund 10^{-5} s als adsorbierte Vorstufe, dem „Precursor“, an der Oberfläche. In Gegenwart von Oberflächen Ga können diese As₄ Moleküle an Ga-Plätzen adsorbieren und benachbarte, adsorbierte As₄ Moleküle können paarweise dissoziieren. Hierbei wird pro As₄ Paar ein

As₄ Molekül freigesetzt, das den NSTL verläßt. Der As₄ Haftkoeffizient ist daher stark vom angebotenen Ga-Fluß abhängig und beträgt maximal 50%. Die nach der Dissoziation verbleibenden vier As Atome diffundieren auf der Oberfläche an die zum Einbau geeigneten Gitterplätze (Stufen, Inselränder) und werden schließlich dort in den Kristall eingebaut.

Im Gegensatz zum As werden Ga-Atome mit einem Haftkoeffizienten von 100 auf der Oberfläche eingebaut. Bei Wachstum unter As₄ Überschuß werden daher stets sämtliche Ga-Atome in die Wachstumsfront eingebaut. Im Gegensatz hierzu ist der As-Einbau jedoch durch das Ga-Angebot limitiert. Das Wachstum von GaAs unter As-Überschuß ist daher stets selbstadjustierend und weitgehend unabhängig von der Substrattemperatur. Darüber hinaus ist die Wachstumsrate durch den auftreffenden Ga-Fluß steuerbar. Dieses Modell kann weitgehend auf andere III-V Verbindungen übertragen werden.

Zum Erreichen von Lagenwachstum und einer möglichst perfekten atomaren Anordnung ist es wünschenswert, eine hohe Oberflächenbeweglichkeit der einzubauenden As bzw. Gruppe III Atome zu erreichen [80]. Hierzu sind Platzwechselraten von mindestens 10⁴/s [73, p. 238] erforderlich, die vergleichsweise hohe Substrattemperaturen zur Voraussetzung haben. So beträgt beispielsweise die optimale Wachstumstemperatur im Falle des GaAs rund 600°C. Da jenseits der sogenannten kongruenten Verdampfungstemperatur [77, p. 48] As von der Oberfläche in Form von As₂ Molekülen desorbiert, muß der As-Verlust zur Vermeidung von freiem Gruppe III Material ausgeglichen werden. Daher wird die Epitaxie in der Regel stets im As-Überschuß durchgeführt. Hierbei werden für GaAs typischerweise Strahlequivalentdruckverhältnisse (kurz V/III Verhältnisse) von $\phi_V/\phi_{III} \approx 15 \dots 20$ eingestellt. Durch Variation des V/III Verhältnisses lassen sich so bei fester Substrattemperatur die verschiedenen Oberflächenrekonstruktionen der Substratoberfläche einstellen. Sie reichen von Gruppe V-reichen Rekonstruktionen bei hohem V/III Verhältnis zu Gruppe III-stabilisierten Rekonstruktionen bei niedrigem Flußverhältnis. Wegen des erhöhten As-Verlustes kann die Gruppe V Rekonstruktion bei festem V/III Verhältnis durch Erhöhung der Substrattemperatur in eine dem Gruppe III Element zuzuordnende Rekonstruktion überführt werden [81].

Im Gegensatz zum MBE-Wachstum von GaAs, bei dem im Überschuß angebotenes As die Schichteigenschaften nicht wesentlich beeinträchtigt, wurde bei der Epitaxie von InAs für hohe V/III Verhältnisse ($\phi_V/\phi_{III} \geq 30$) die Nukleation von As an der Oberfläche beobachtet [82]. Da das V/III Verhältnis bei InAs wegen seiner niedrigen kongruenten Verdampfungstemperatur auch nach unten hin limitiert ist, ergibt sich so für Substrattemperaturen von 520°C ein enger Bereich für das Wachstum defektfreier Schichten, der bei rund $\phi_V/\phi_{III} \approx 16 \dots 20$ liegt [83].

Der NSTL wird sich in der Regel über mehrere atomare Lagen erstrecken, die simultan aufwachsen. Hierdurch bilden sich eine Vielzahl von atomaren Stufen aus, die die Oberflächenperiodizität verringern. Dies macht sich im RHEED Bild

durch eine Verringerung der Reflexintensität und eine allmähliche Dämpfung der Oszillationsamplitude bemerkbar (s. Abb. 3.8). Bei der Wachstumsfolge unterschiedlicher III-V Materialien (z.B. GaAs, AlAs) erstreckt sich der Übergangsbereich ebenfalls über mehrere Monolagen in Wachstumsrichtung. Zur Verbesserung der Grenzflächenschärfe werden daher vielfach Wachstumsunterbrechungen eingesetzt, in denen der Kationenfluß unterbrochen wird und die Substratoberfläche unter Aufrechterhaltung der Gruppe V Stabilisierung verbleibt. Die Glättung erfolgt hier zum einen durch die Oberflächendiffusion einzelner Ga Atome, deren Diffusionslänge, $l_d \propto \sqrt{t}$, nun groß genug ist, um Gitterplätze zu erreichen, an denen sie eingebaut werden können. Zum anderen erfolgt sie durch einen langsameren kollektiven Prozeß, in dem das Stufensystem der Oberfläche umgeordnet wird [84]. Die Reorganisation der Oberfläche geht mit einer Intensitätszunahme der RHEED-Beugungsreflexe einher.

Zum Wachstum von definierten Übergittern wurde dieses Verfahren in Form der sogenannten ALE, Atomic Layer Epitaxy, modifiziert. Hier werden unter konstanter Gruppe V Stabilisierung kurze Pulse des jeweiligen Gruppe III Konstituenten angeboten, die jeweils von einer Wachstumsunterbrechung gefolgt werden. Die Pulsdauern sind dabei definiert auf eine bzw. Bruchteile einer Monolage eingestellt.

Eine weitere Verbesserung der Grenzflächenqualität auf atomarer Skala wurde durch die MEE, Migration Enhanced Epitaxy [85] erreicht, bei der das Wachstum unter alternierendem Gruppe III bzw. V Angebot erfolgt. Da hierdurch GaAs Inselbildung auf der Wachstumsoberfläche vermieden wird, wird auch die Zahl von Adsorptionsplätzen an den Inselrändern für die auftreffenden Ga Atome verringert. Ga Atome werden so auf die Gitterplätze der unvollendeten GaAs-Lage gezwungen, bevor neue Lagen aufgebaut werden. Eine hohe Ga-Oberflächenmigration kann also durch eine Verringerung der Zahl der zum Einbau geeigneten Gitterplätze erreicht werden, so daß die ansonsten erforderlichen hohen Substrattemperaturen vermieden werden können.

In dieser Arbeit wurden sowohl Wachstumsunterbrechungen (z.B. im System GaAs/AlAs) als auch mit der ALE verwandte Techniken (z.B. bei GaAs/InAs Schichtsystemen) zur Verbesserung der Grenzflächenschärfe benutzt.

4 Experimenteller Aufbau

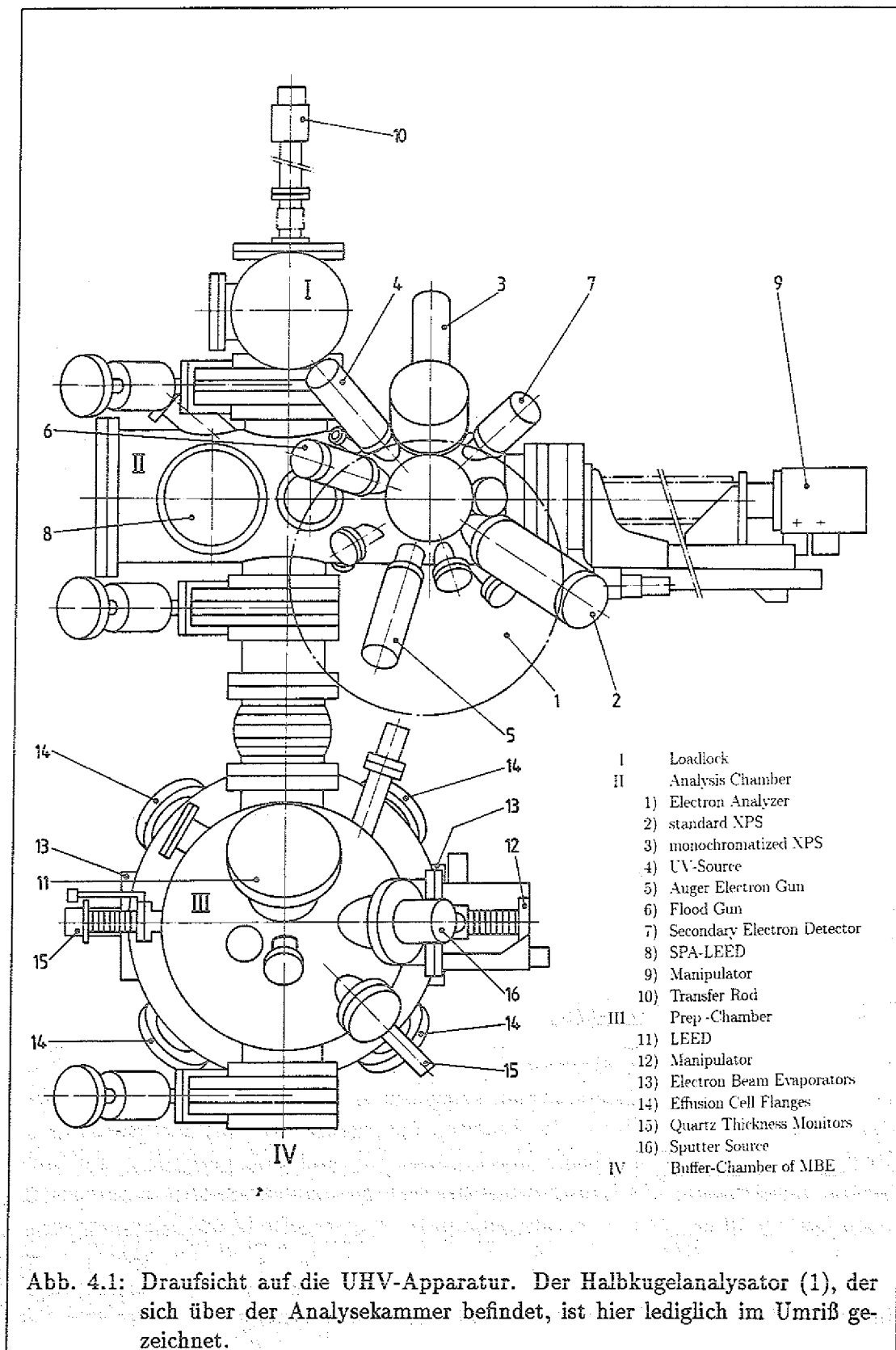
4.1 UHV-Apparatur

Abb. 4.1 gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit benutzte Ultrahochvakuumapparatur. Sie gliedert sich in 3 Rezipienten (I-III) mit voneinander unabhängigen Vakuumsystemen, die über NW 150 Plattenventile miteinander verbunden sind. Die Rezipienten werden jeweils mit einer Kombination aus Drehschieberpumpe (jeweils Leybold Trivac D16B, Pumpleistung 5.6 l/s) und Turbomolekularpumpe gepumpt. Während Schleusen- und Präparationskammer mit Pumpen vom Typ Leybold Turbovac 360 (345 l/s) ausgestattet sind, ist die Analyse- und Präparationskammer mit einer magnetisch gelagerten Turbomolekularpumpe vom Typ Leybold 340 M (270 l/s) versehen. Darüber hinaus besitzen Analyse- und Präparationskammer je eine Titansublimationspumpe (1200 l/s) sowie ein Stickstoffkühlschild. Ohne Einsatz der Stickstoffkühlung sind mit dieser Anordnung bereits Enddrücke von 1×10^{-8} Pa in Analyse- und Präparationskammer erreichbar. Die Schleusenkammer erreicht lediglich einen Druck von 9×10^{-8} Pa.

Der Probentransfer innerhalb der Anlage erfolgt mit einer magnetisch betätigten Transferstange (10), die Bajonettsteckverbindungen zur Aufnahme der Varian Mo-Probenhalter besitzt. Diese finden ihr Gegenstück zur Aufnahme der Proben in den Probenhaltern der Manipulatoren von Analyse- (9) und Präparationskammer (12). Die Proben können der Anlage entweder über die Viton-gedichtete Schnellverschlusstür der Schleusenkammer oder aber *in situ* – ebenfalls mit einer magnetisch betätigten Transferstange – aus der Bufferkammer der MBE (IV) zugeführt werden. Sie ist über ein NW 150 Plattenventil mit der Präparationskammer verbunden.

4.1.1 Analyse- und Präparationskammer

Der Rezipient der Analyse- und Präparationskammer ist seiner Form nach ein Zylinder, der mit seiner Längsachse in der Horizontalen orientiert ist. Das gesamte Vakuumsystem der Anlage ist unterhalb des Rezipienten untergebracht. Auf der Stirnseite des Rezipienten sind der 5-achsige Manipulator (9) und ihm gegenüber ein Sichtfenster angeordnet. Der Linsentubus des Energieanalysators tritt senkrecht von oben kommend ca. 20 cm vor der Manipulator-Stirnseite in den Rezipienten ein. Die Anregungsquellen (2-7) sind konzentrisch um diesen Eintrittspunkt angeordnet und weisen im Winkel von 45° auf den Arbeitspunkt des Analysators, der 13 mm unterhalb des Eintrittsspaltess liegt. Neben den Anregungsquellen sind auch drei Sichtfenster auf diesen Arbeitspunkt ausgerichtet, die den Einblick auf die



Probe erlauben. Die auf dem Manipulator befestigten Proben können unter dem Analysator sowohl um die Manipulatorachse, die in Längsrichtung des Rezipienten weist, als auch um die Normale der Probenoberfläche gedreht werden. Die Probenposition wird von der Manipulatorsteuerung durch Widerstandsaufnehmer bestimmt und ist durch Elektromotore reproduzierbar mit einer Winkelauflösung von 0.1° sowie in Richtung der drei Raumachsen mit Auflösungen von 0.1 mm einstellbar. Auf der dem Energieanalysator gegenüberliegenden Seite der Analysenkammer ist auf der Oberseite des Rezipienten ein NW 150 Flansch vorhanden, der ein SPA-LEED System (8) aufnimmt.

Zum Transfer wird die Probe vom Manipulator in Richtung des gegenüberliegenden Fensters auf die Transferposition bewegt, die durch ein weiteres Fenster einsehbar ist. Hier kann die Probe von der Transferstange aufgenommen und in Schleuse oder Präparationskammer verbracht werden.

Röntgenquellen

Für XPS-Messungen stehen im Analyserezipienten zwei Röntgenquellen der Fa. Leybold zur Verfügung. Die Standardquelle, RQ 10/38, besitzt eine Mg-Al Doppelanode und emittiert nicht monochromatisierte AlK_α ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$) sowie MgK_α Strahlung ($h\nu=1253.6 \text{ eV}$). Die zweite Quelle, RMC 10, ist mit einem nachgeschalteten Monochromator versehen und emittiert AlK_α Strahlung hoher spektraler Reinheit. Aufgrund der starken Intensitätsverluste durch die Monochromatisierung wird sie typischerweise mit Leistungen von 360W betrieben (12 kV, 30 mA); dem stehen Betriebswerte von rund 120W (12 kV, 10 mA) für die Standardquelle gegenüber.

Beide Quellen sind im Winkel von 45° auf die Probe gerichtet und gegenüber dem Analyserezipienten mit einer $1\mu\text{m}$ dicken Al-Folie abgeschlossen. Die Folien verhindern einen Druckanstieg im Rezipienten bei Betrieb der Quellen und bilden eine wirksame Barriere für Elektronen, die von den Filamenten der Quelle emittiert werden, und die während der Messung zu einem unerwünschten Untergrund an Sekundärelektronen führen würden. Darüber hinaus reduzieren sie den Bremsstrahlungshintergrund der Quellen. Während des Betriebs werden beide Quellen durch ein pneumatisch betätigtes Ventil vom Rezipienten getrennt und separat durch eine Ionengetterpumpe (12 l/s) gepumpt.

Aufgrund des Doublettcharakters der von der Standardquelle emittierten $\text{K}_{\alpha 1,2}$ Strahlung sowie den ebenfalls im Emissionsspektrum vorhandenen $\text{K}_{\alpha 3}$ bzw. $\text{K}_{\alpha 4}$ Satelliten ist mit ihr nur eine geringe energetische Auflösung erreichbar. Sie liefert vergleichsweise große Halbwertsbreiten von 680 meV (MgK_α) bzw. 830 meV FWHM (AlK_α) [86]. Daher wird sie vornehmlich zur Aufnahme von „Fingerprint“ Spektren zur Bestimmung der chemischen Komposition herangezogen. Im Gegensatz dazu kann die vom Monochromator erzeugte Strahlung wegen ihrer hohen spektralen Reinheit (FWHM $\approx 400 \text{ meV}$ [87, 88]) bereits für detaillierte Untersuchungen von Rumpfniveaubanden verwendet werden. Nachteilig

Linie	$h\nu$ [eV]	FWHM [meV]	I_E [mA]	U_E [V]	p_E [Pa]	p_K [Pa]
HeI	21.2175	3	80	580	18	1.7×10^{-7}
HeI-Sat.(a)	23.0865					
HeI-Sat.(b)	23.7415					
HeII	40.8136	17	100	480	2	7.9×10^{-7}
HeII-Sat.	48.3702					

Tab. 4.1: Übersicht über die wesentlichen Emissionslinien und Entladungsbedingungen der He-Gasentladungslampe nach [86, 89, 90]. Entladungstrom und -spannung, I_E , U_E , Entladungsdruck, p_E , sowie der Kammerdruck, p_K , beziehen sich auf die in dieser Arbeit benutzte Quelle bei nominell HeI bzw. HeII-Betrieb.

wirkt sich bei ihr vor allem der geringere Photonenfluß aus. In den für diese Arbeit durchgeführten XPS-Messungen wurde die Analysatorauflösung stets unterhalb der Linienbreite der Anregungsstrahlung eingestellt. Daher entsprechen die genannten Werte jeweils der erreichbaren Gesamtauflösung (Elektronen und Photonen).

UV-Quelle

Die zu den Untersuchungen dieser Arbeit benutzte UV-Lichtquelle ist eine differentiell gepumpte Gasentladungslampe vom Typ Leybold UV 10/35, die mit hochreinem 5N bzw. 6N Helium bei einem Entladungsdruck von 2–20 Pa betrieben wird. Die UV Strahlung erreicht die Probe im Winkel von 45° nach Passieren einer Grobvakuumumpfstufe (1.2 l/s) sowie einer turbo-molekularen Pumpstufe (55 l/s) über eine ca. 25 cm lange Quarzglaskapillare. Ihr niedriger Leitwert ($d=0.5$ mm) sowie die hohe Pumpleistung der differentiellen Pumpstufen lassen den Druck in der Analysekommer bei Betrieb der Quelle lediglich bis auf Werte von 7.9×10^{-7} Pa ansteigen. Der Druckanstieg ist hierbei auf einen erhöhten He-Partialdruck zurückzuführen, so daß während des Betriebs keine signifikante, zusätzliche Verunreinigung der Probe durch die Quelle zu erwarten ist.

Die wesentlichen Emissionslinien und die Betriebsbedingungen dieser Lichtquelle sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Im HeI-Betrieb liefert die Quelle fast ausschließlich die von neutralen Gasatomen emittierte HeI-Linie sowie deren Satelliten, HeIa bzw. HeIb. Durch Erniedrigung des Entladungsdrucks, p_E , kann die Ausbeute an HeII-Photonen, die von einfach ionisierten Atomen emittiert werden, bis zum Verhältnis HeI/HeII $\approx 2 : 1$ gesteigert werden. Hierbei nimmt im betrachteten Druckbereich – wie auch von Poole et al. beobachtet [90, 91] – neben der Intensität der HeII-Linie auch die der HeI-Satelliten zu.

Dieses Emissionsverhalten der Quelle ist in Abb. 4.2 dargestellt. Es wurde an einer gesputterten Au-Probe gemessen, deren Spektren neben der durch die HeI-Strahlung bedingten scharfen Fermikante auch weitere ausgeprägte „Fermikanten“ bei höheren kinetischen Energien aufweisen. Sie werden durch die HeI-

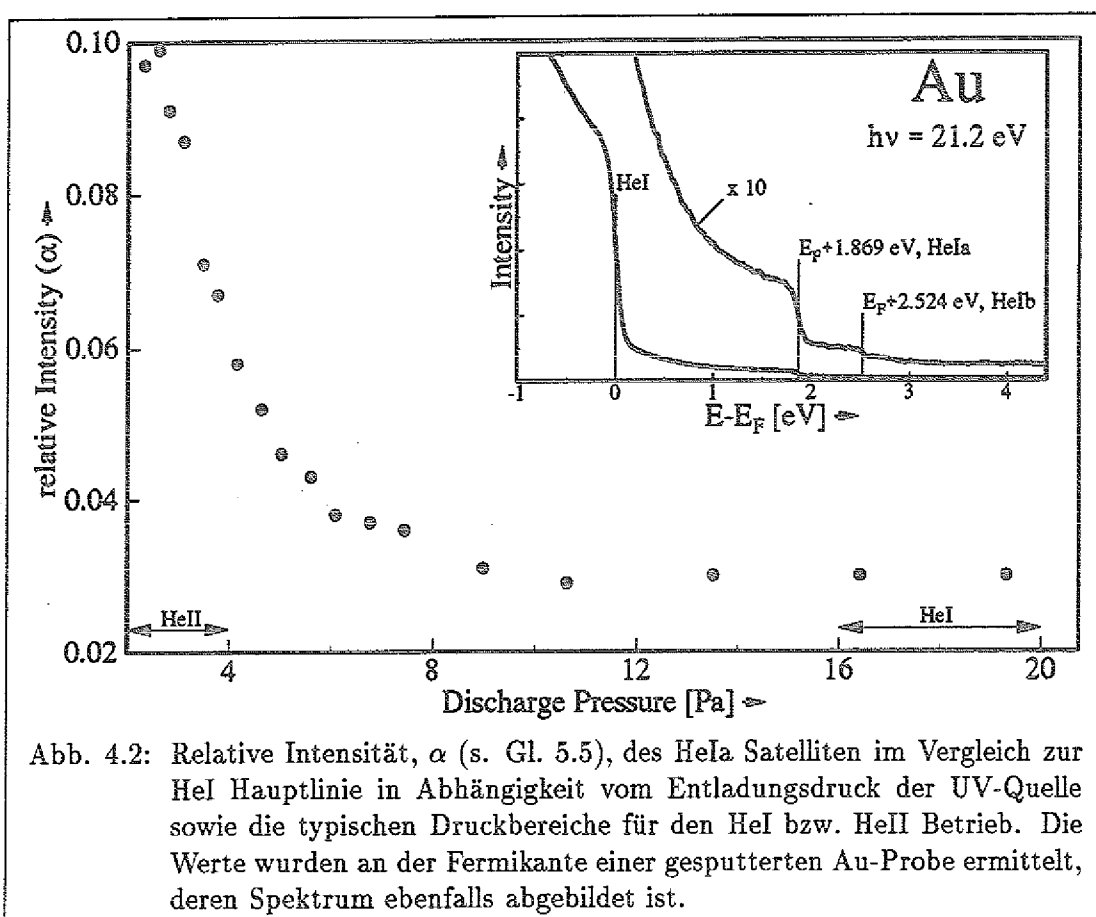


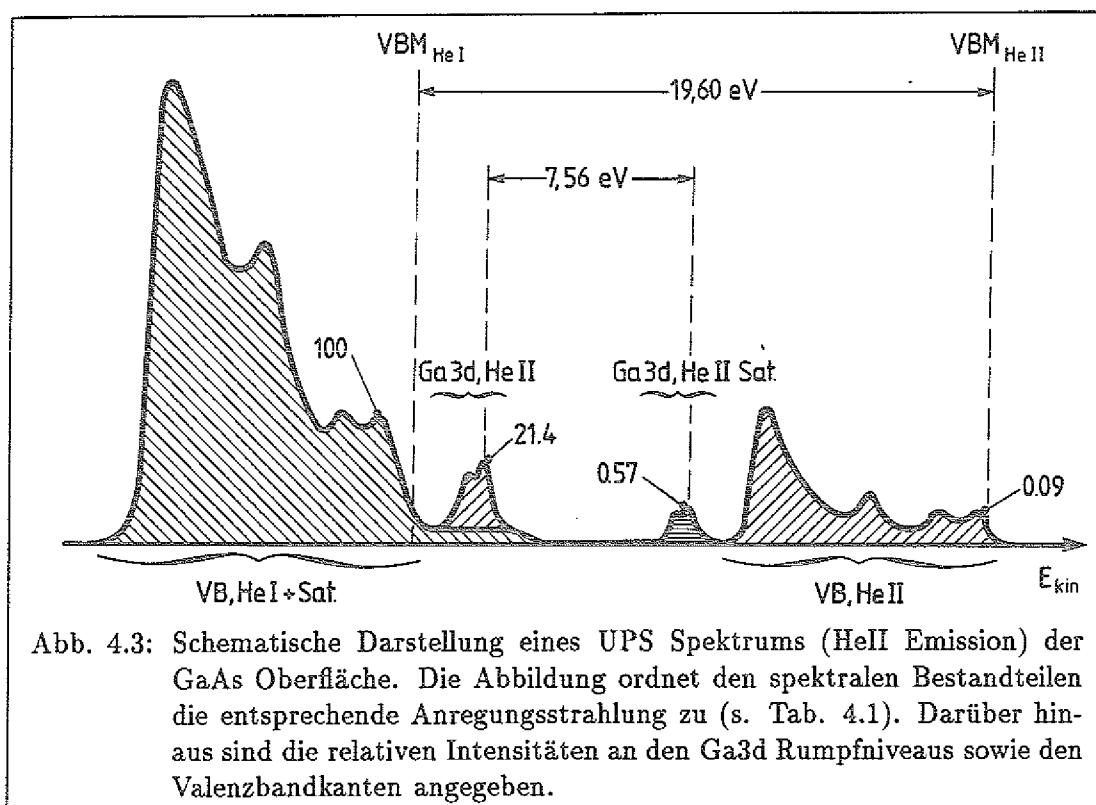
Abb. 4.2: Relative Intensität, α (s. Gl. 5.5), des HeIa Satelliten im Vergleich zur HeI Hauptlinie in Abhängigkeit vom Entladungsdruck der UV-Quelle sowie die typischen Druckbereiche für den HeI bzw. HeII Betrieb. Die Werte wurden an der Fermikante einer gesputterten Au-Probe ermittelt, deren Spektrum ebenfalls abgebildet ist.

Satelliten hervorgerufen. Die Auswertung erfolgte mit den in Kapitel 5 geschilderten Verfahren wobei α bzw. β (s. Gl. 5.5) freie Parameter der Anpassung sind. Diese Messung zeigt, daß das Intensitätsverhältnis der HeIa zur HeIb Linie unabhängig vom Entladungsdruck ist und den festen Wert von HeIa/HeIb ≈ 4.5 hat. Unter Berücksichtigung der bei diesen Messungen auftretenden Fehler sowie den unterschiedlichen Entladungsgeometrien stimmt dies sehr gut mit dem von Rabalais [89] angegebenen Wert von HeIa/HeIb ≈ 4.0 überein.

Die in Abb. 4.2 abgebildeten Fermikanten der Au-Probe erlauben auch eine Abschätzung der Energieauflösung typischer UPS-Messungen. Die Fermikante weist bei Raumtemperatur eine Verbreiterung von $4kT \approx 100$ meV auf. Demgegenüber zeigen die abgebildeten Spektren eine Verbreiterung von rund 150 meV, so daß die Gesamtauflösung für die in dieser Arbeit durchgeführten UPS-Messungen mit Durchlaßenergien von $E_p = 6$ eV nach oben hin zu 60 meV (Elektronen und Photonen) abgeschätzt werden kann.

Energieanalysator

Der Energieanalysator, das eigentliche Herzstück der Analysekanne, besteht aus drei wesentlichen Komponenten: einem zweistufigen elektrostatischen Lin-



senssystem, dem 180° Halbkugelanalysator als energiedispersivem Element sowie einem Multichannel Detektor zum Nachweis der Elektronen.

Die Probe befindet sich im festen Arbeitsabstand von 13 mm vor der Eingangsapertur der ersten Linsenstufe, die die einfallenden Elektronen mit einem einstellbaren Vergrößerungsfaktor auf die Ausgangsapertur der Linsenstufe abbildet. Zur Begrenzung der sphärischen Aberration sowie des Einfallswinkels der eintretenden Elektronen, wie es etwa für winkelaufgelöste Messungen notwendig ist, verfügt die erste Linsenstufe über eine der Ausgangsapertur vorgelagerte Winkelapertur. Ausgangs- und Winkelapertur befinden sich auf einem Metallrad, das über eine Drehdurchführung elektrisch im Inneren der Linsenstrecke bewegt wird. Hierdurch lassen sich 12 verschiedene Kombinationen von Einfallswinkel ($\pm 4^\circ \dots \pm 12^\circ$) und der abgebildeten Probenfläche ($0,1 \times 0,1 \dots 4 \times 7 \text{ mm}^2$) einstellen. Zum Erreichen einer hohen Intensität werden die winkelintegrierten XPS und UPS Messungen dieser Arbeit mit einer Probenfläche von $4 \times 7 \text{ mm}^2$ und einem Einfallswinkel von $\pm 8^\circ$ durchgeführt. Für winkelaufgelöste Messungen wurde bei gleicher Fläche ein Akzeptanzwinkel von $\pm 1^\circ$ gewählt.

Nach Passieren der ersten Linsenstrecke werden die Elektronen in der Bremsstrecke um den Bremsfaktor, R , von ihrer kinetischen Energie auf die Sollbahnenergie, E_p , des Halbkugelanalysators abgebremst. Die Elektronen bewegen sich im elektrischen Feld zwischen den beiden Kondensatorhalbkugeln, $r_1 = 110 \text{ mm}$, $r_2 = 190 \text{ mm}$, auf elliptischen Bahnen, so daß nur Elektronen eines kleinen Ener-

gieintervalls um die Sollbahnenergie von der Eingangsblende des Analysators zur Ausgangsblende gelangen. Sie bewegen sich auf der Sollbahn, einem Halbkreis mit Radius $r_0 = 150$ mm.

Die Energieauflösung des Analysators, ΔE , hängt neben seinen geometrischen Dimensionen wie r_0 , der Größe von Eingangs- und Ausgangsblende, $s_1 = s_2 = 1$ mm, sowie dem Akzeptanzwinkel, α , (jeweils in Dispersionsrichtung) vor allem von der eingestellten Sollbahnenergie, E_p , ab und kann wie folgt genähert werden:

$$\Delta E \approx E_p \left[\frac{s_1 + s_2}{2r_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right] \approx E_p/c. \quad (4.1)$$

Der Wert der Konstanten c beträgt bei dem hier benutzten System für hohe Durchlaßenergien rund 150, zu niedrigen Durchlaßenergien (< 10 eV) hin verschlechtert sich dieser Wert auf rund 100.

Der Analysator kann in zwei Modi betrieben werden. Zum einen ist dies der Modus $R = \text{const}$, bei dem die Sollbahnenergie und damit auch die absolute energetische Auflösung während der Aufnahme des Spektrums variiert, jedoch der Bremsfaktor der zweiten Linsenstufe konstant bleibt. Zum anderen ist dies der Modus $\Delta E = \text{const}$, der bei den hier vorgestellten Messungen ausschließlich genutzt wird. Hier wird der Bremsfaktor variiert. Da die Sollbahnenergie und damit auch die absolute Auflösung (s. Gl. 4.1) vorgegeben sind, werden Strukturen eines Spektrums in dieser Betriebsart auch bei verschiedenen absoluten Energien mit vergleichbarer Auflösung abgebildet.

Nach Verlassen des Halbkugelanalysators werden die Elektronen durch einen 18-Kanal Multichannel Detektor nachgewiesen. Die 18 unabhängigen Kanäle sind in der Austrittsebene des Analysators in Dispersionsrichtung um den Schnittpunkt von Sollbahn und Austrittsebene herum derart angeordnet, daß die Energien der durch benachbarte Schlitze austretenden Elektronen sich gerade um ganzzahlige Vielfache der energetischen Schrittweite unterscheiden. Daher werden Elektronen, die in einem Kanal detektiert werden, nach einer bestimmten Zahl von Schritten im benachbarten Kanal nachgewiesen. Mit einem geeigneten Auslesealgorithmus ist es so möglich, bei gleicher Gesamtmeßdauer eine 18fach höhere Integrationszeit zu erzielen. Die Einschränkungen, die sich aus dieser Anordnung für das Verhältnis von Sollbahnenergie und energetischer Schrittweite ergeben, werden durch den Steuerungsrechner der Anlage überwacht.

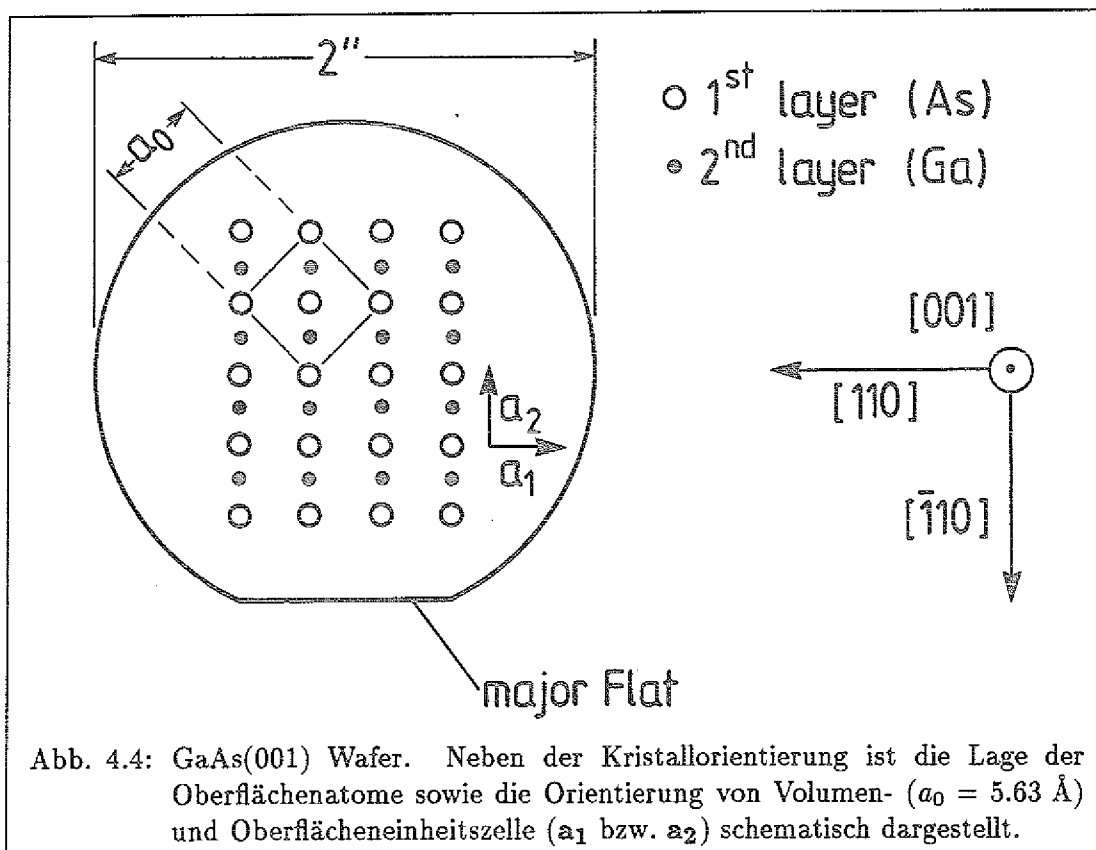
4.1.2 Präparationskammer

In der Präparationskammer, III (s. Abb. 4.1), die sich zwischen der Analysekammer (II) und der Bufferkammer der MBE (IV) befindet, können die Proben mit Elektronenstrahlverdampfern und Knudsenzellen *in situ* beschichtet werden. Sie hat die Form eines aufrechtstehenden Zylinders ($r=27.5$ cm) mit abgerundeten Stirnflächen.

Das Oberteil des Rezipienten wird durch ein Back-View LEED (11) dominiert, das im Winkel von 30° gegen die vertikale Achse des Rezipienten gerichtet ist und in Richtung der Bufferkammer der MBE auf das Zentrum des Rezipienten weist. Zur Probenaufnahme ist die Präparationskammer mit einem 4 Achsen-Manipulator versehen (12). Mit ihm kann die Probe um 270° von der Transferposition in Richtung Analysekammer über die LEED Beobachtungsposition und die Transferposition in Richtung MBE in die Bedampfungsposition gebracht werden. In dieser Stellung weist die Probenoberfläche nach unten auf die Verdampferquellen. Der Kristall kann während der Epitaxie durch Heizwendeln, die sich hinter einem Diffusor unmittelbar hinter der Probenaufnahme des Manipulators befinden, geheizt werden. Die Probentemperatur wird dabei mit einem W-Rh Thermoelement bestimmt, das mit einer Duratherm-Metallzunge von hinten gegen den Wafer gedrückt wird. Die Steuerung der Probenheizung erfolgt durch einen PID-Regler, der es erlaubt, programmierbare Temperaturrampen zu fahren.

Die untere Hälfte des Rezipienten ist mit einem wassergekühlten Kupferschild ausgefüllt, das die beim Betrieb der Verdampfer entstehende Wärmestrahlung absorbieren und Verunreinigungen adsorbieren soll. Die Verdampfer blicken durch Aussparungen im Kupferschild auf die Probenposition im Zentrum der Kammer. Die in dieser Arbeit verwendeten wassergekühlten Elektronenstrahlverdampfer (13) vom Typ Leybold ESV 2 sind einander gegenüberliegend senkrecht zur Transferrichtung angeordnet. Neben den Elektronenstrahlverdampfern sind auf der Unterseite der Kammer noch vier Flansche (14) zur Aufnahme von weiteren Verdampfern, wie etwa Knudsenzellen, vorgesehen. Sie weisen im Winkel von 45° gegen die Kammerachse nach oben. Die Elektronenstrahlverdampfer wurden für die Untersuchungen dieser Arbeit mit hochreinem Si bzw. Ge befüllt und mit Leistungen von 450 bzw. 350 W bei einem Kammerdruck von 1×10^{-6} Pa betrieben. Zum Erreichen dieses Enddruckes müssen die Verdampfer und das Verdampfergut nach dem Belüften der Kammer 24 h lang bei Leistungen von ca. 200 W ausgegast werden.

Die Epitaxie wird durch zwei Schichtdickenmeßgeräte vom Typ Leybold Inficon kontrolliert, die durch gesonderte Aussparungen im Kupferschild direkten Sichtkontakt zu den Verdampfern haben. Die Geräte kontrollieren drei mechanische Blenden, von denen zwei unmittelbar über den Elektronenstrahlverdampfern und eine direkt vor der Probe, unterhalb der Wachstumsposition angeordnet sind. Nach Erreichen der vorbestimmten Schichtdicke wird der Wachstumsvorgang durch Schließen der Blenden automatisch beendet. Alternativ kann die Schichtdicke auch durch Messung der Rate und Festlegung der Bedampfungszeit kontrolliert werden. Die XTC-Schichtdickenmeßgeräte wurden durch Messung dicker Schichten ($\approx 0.5 \mu\text{m}$) mit einem DEKTAK-Schichtdickenmeßgerät kalibriert.



4.2 Proben und Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mit der MBE auf 2 Zoll Si-dotiertem GaAs(001) Wafermaterial der Fa. Crystal Specialties Intl. ($n = 1 \dots 3.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) abgeschieden (s. Abb. 4.4). Die Orientierung wurde vom Hersteller mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5^\circ$ angegeben.

Vor dem Einbringen in die MBE wird in einer Naßprozeßbank der Klasse 100 mit einem Gemisch von H_2SO_4 , H_2O_2 und H_2O im Verhältnis 10:1:1 durch einminütiges Ätzen ein definiertes Oxid an der Waferoberfläche erzeugt. Daraufhin wird der Wafer zur Entfernung von Restverunreinigungen in deionisiertem Wasser gespült bis dieses einen spezifischen Widerstand von $10 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ erreicht. Nach Trockenschleudern des Wafers wird er unter einem Klasse 100 Reinzelt in einen Mo-Halter eingesetzt und kann in die Eingangsschleusenkammer der MBE verbracht werden.

Hier wird er zunächst im Vakuum ca. 30 min. lang bei 200°C ausgeheizt. Der Enddruck der Schleusenkammer beträgt nach Abkühlen des Wafers ca. $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$. Anschließend wird der Kristall in der Bufferkammer der MBE (Basisdruck $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$) auf einer Heizstation etwa 30 min. auf ca. 350°C geheizt, wobei leichtflüchtige Adsorbate desorbieren. Unmittelbar vor Beginn der eigentlichen Epitaxie wird in der Wachstumskammer der MBE durch 30 minüti-

ges Heizen des Wafers auf rund 630°C unter As-stabilisierten Bedingungen die Oxidschicht entfernt. Die Desorption des Oxids erfolgt bereits bei rund 580°C [92, 93, 94] und wird unter den hier gewählten Bedingungen vom Auftreten eines klaren (2×4) RHEED-Musters begleitet. C und O Kontaminationen können bereits in diesem Stadium mit der XPS nicht mehr nachgewiesen werden.

Schließlich wird auf das vorbereitete Substrat ein 1000 Å dicker Si-dotierter GaAs Puffer ($n = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) gewachsen, auf den die zu untersuchenden Schichten aufgebracht werden können. Das Wachstum dieser Pufferschicht erfolgt bei einer Substrattemperatur von 570°C mit einer As-stabilisierten (2×4) Rekonstruktion (s. Abb. 3.6) unter einem As BEP von $\approx 3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ und einem Ga BEP von $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$. Die Wachstumsrate beträgt rund $1 \mu\text{m/h}$. Nach Beendigung des Wachstums wird die Probe bis zu einer Temperatur von 400°C unter As-Partialdruck abgekühlt. Unter den gewählten Bedingungen führte dies stets auf eine As-reiche GaAs $c(4 \times 4)$ Oberfläche.

Die im Verlauf einer Meßreihe aufgetragenen Schichten können zur Wiederherstellung einer definierten GaAs(100) Oberfläche in der Regel problemlos erneut mit einem solchen Puffer überwachsen werden, so daß ein Wafer teilweise für mehrere Meßreihen genutzt werden konnte. In jedem Fall werden Sauberkeit und Kristallinität der Oberfläche vor Beginn der Meßreihe sowohl visuell als auch eingehend mit der XPS, RHEED und LEED überprüft. Das in dieser Arbeit genutzte InAs(001) Substratmaterial war S-dotiert ($n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) und wurde derselben naßchemischen Reinigungsprozedur unterworfen wie das GaAs Wafermaterial. Aufgrund seiner geringeren Abmessungen wurde es anschließend mit In auf einen Mo-Probenhalter aufgeklebt und in die UHV Anlage verbracht. Statt einer aufwendigen Abheizprozedur wurde es lediglich in der MBE unter As-Fluß bei 550°C getempert und anschließend auf die Prozeßtemperatur gebracht. Schließlich erfolgte das Wachstum dicker, unverspannter InAs Pufferschichten ($n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) bei 550°C. Aufgrund der höheren Neigung zu As-Verlusten im Vergleich zu GaAs, wurden die InAs Kristalle bereits bei Temperaturen oberhalb 250°C stets dem As-Fluß ausgesetzt.

4.3 Zur Bestimmung der Banddiskontinuität

Wie schon in Kapitel 3.1 geschildert, ist für die Bestimmung von ΔE_v in der Regel die Positionsbestimmung eines Rumpfniveaus relativ zu anderen Rumpfniveaubanden bzw. zum Valenzbandmaximum der Probe notwendig. Neben Messungen mit Synchrotronstrahlung wird diese Größe von vielen Gruppen [68, 95, 2] auch mit monochromatisierter oder gar nicht-monochromatisierter Röntgenstrahlung bestimmt. Hierbei sind einige Fehlerquellen zu berücksichtigen, die im Folgenden kurz erläutert werden.

Wie Abb. 3.3 zeigt ist eine exakte Bestimmung der Bandpositionen lediglich bei hinreichend niedrig dotierten Proben ($n, p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) gewährleistet.

Bei derart niedrigen Dotierungen können sich jedoch bereits Aufladungseffekte bemerkbar machen, die die gemessenen, absoluten Bandpositionen in Abhängigkeit vom Photonenstrom erheblich beeinflussen. Eine weitere Fehlerquelle ist die kürzlich von Alonso et al. [96, 97] erneut in die Diskussion gebrachte Oberflächenphotospannung, die wie die Probenaufladung die absolute energetische Position der Bänder bei Photoemissionsmessungen unter Beibehaltung ihrer relativen Abstände in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierung der Probe sowie des Photonenflusses verschiebt. Zur Vermeidung derartiger Meßfehler werden in dieser Arbeit lediglich *relative* Bindungsenergiedifferenzen bestimmt. Hierzu werden die Positionen der Banden in *einem* Spektrum bei ansonsten identischen Bedingungen (Photonenfluß, Analysatorauflösung etc.) relativ zu einer anderen spektralen Struktur gemessen.

Darüber hinaus können Meßungenauigkeiten auch durch die Anregungsquelle hervorgerufen werden. So hat eine Messung von ΔE_v mit der XPS neben der vergleichsweise schlechten Energieauflösung, die insbesondere Messungen mit nicht-monochromatisierter XPS gänzlich ungeeignet erscheinen läßt, noch zwei entscheidende Nachteile. Zum einen ist der Wirkungsquerschnitt hochenergetischer Photonen ($h\nu=1486.6$ eV) für Valenzbandelektronen recht gering, so daß zum Erreichen einer akzeptablen Statistik äußerst lange Integrationszeiten erforderlich sind. Zum anderen stellt eine derartige Messung auch hohe Anforderungen an die Linearität (der Sweep-Bereich beträgt typischerweise rund 40 eV) und die Stabilität des Spektrometers, da die nur schwach gebundenen Elektronen ($E_B = 0 \dots 50$ eV) des interessierenden Energiebereiches bei hohen kinetischen Energien von ca. 1.4 keV detektiert werden. Eine geringe Schwankung oder eine geringfügige thermische Drift der Versorgungsspannung von 0.01% bedeutet hier bereits einen absoluten Meßfehler von rund 100 meV. Dies liegt im Bereich der typischen Größenordnung von ΔE_v sowie der zu beobachtenden Effekte.

Da Gasentladungsquellen eine geringe Linienbreite sowie einen vergleichsweise hohen Wirkungsquerschnitt für Valenzbandelektronen und schwachgebundene Rumpfniveaubanden besitzen, bieten sie eine günstige Alternative zur XPS. Bei Anregung mit UV-Strahlung werden typischerweise Elektronen mit einer geringen kinetischen Energie von $E_{kin} \approx 20$ eV emittiert, was deutlich geringere Anforderungen an die Stabilität der Spannungsversorgung des Spektrometers stellt. So führt ein vergleichbarer relativer Fehler hier lediglich zu einem vernachlässigbaren Meßfehler von 2 meV. Nutzt man darüber hinaus – wie in dieser Arbeit – die Entladungsquelle derart, daß sowohl HeII als auch HeI Photonen emittiert werden, so lassen sich Spektren gewinnen, bei denen Rumpfniveaubanden, die durch HeII Strahlung angeregt werden, und Elektronen des Valenzbandmaximums, die durch HeI Photonen angeregt werden, in *einem* Spektrum mit einem energetischen Abstand von ≤ 5 eV deutlich hervortreten (s. Abb. 5.4).

Derartige Messungen erlauben relative Positionsbestimmungen bei ausgezeichneter Auflösung und Statistik (typische Werte liegen für das HeII Ga3d-Niveau bei 6×10^4 cts/s). Zur quantitativen Auswertung eines solchen Spektrums

müssen jedoch seine spektralen Anteile rechnerisch voneinander getrennt werden. Dieses Verfahren muß die spezielle Natur der anregenden Strahlung berücksichtigen und wird in Kapitel 5 vorgestellt.

Die vergleichsweise aufwendige Auswertung der Spektren zur Berücksichtigung der HeI-Satelliten kann teilweise durch die Nutzung des intensitätsschwachen HeII-Satelliten (s. Tab. 4.1) umgangen werden. Er ermöglicht die Beobachtung des Ga3d-Rumpfniveaus bei kinetischen Energien von rund 30 eV über einem strukturlosen Untergrund (s. Abb. 4.3). Seine Bindungsenergie relativ zum Valenzbandmaximum läßt sich durch Messung der Valenzbandkante aus der HeII Anregung bestimmen. Auch hier ist also durch die Verwendung verschiedener Anregungslinien (HeII, HeII Sat.) eine relative Messung über einen – im Vergleich zur Bindungsenergiedifferenz – kleinen Bereich kinetischer Energien mit den oben aufgeführten Vorteilen möglich.

5 Datenauswertung

Bereits durch die qualitative Auswertung der mit der Photoemission gewonnenen Spektren lassen sich wesentliche Aussagen über die untersuchte Probe gewinnen. Da die energetische Auflösung jedoch in der Mehrzahl der Fälle beschränkt ist, sind detailliertere Aussagen in der Regel nur nach einer eingehenden, quantitativen Analyse der Messwerte möglich. Ein derartiges Vorgehen vermag bei einer vorsichtigen Anwendung auch subjektive Interpretationen der Spektren weitgehend auszuschließen.

Sieht man von Methoden der Entfaltung ab [98], die vielfach physikalisch nicht sinnvolle Resultate liefern, so bietet sich insbesondere die Anpassung analytischer Modellfunktionen an die experimentell ermittelten Spektren an. Da ihre Linienform sich hinreichend genau durch geeignete, einfache analytische Funktionen annähern lassen, sind insbesondere die charakteristischen Rumpfniveaubanden einer Analyse zugänglich. Zu den hierbei gewonnen, zusätzlichen Informationen gehört z.B. die Trennung überlappender Banden, die Ermittlung von Bandenformen und Intensitäten der Rumpfniveaubanden, die Analyse der Spektren hinsichtlich etwaiger chemisch verschobener Volumen- oder Oberflächenkomponenten – und mithin ihres Bindungszustandes – sowie die Ermittlung ihrer relativen Positionen zueinander bzw. zu Strukturen des Valenzbandes. Im Gegensatz zu den angesprochenen Rumpfniveaus beschränkt sich in dieser Arbeit die quantitative Analyse der Valenzbandspektren auf die Bestimmung der Position der hochenergetischen Valenzbandkante.

5.1 Methoden der Kurvenanpassung

Algorithmen zur Anpassung einer skalaren Modellfunktion, $y(x, \mathbf{a})$, die im Allgemeinen nichtlinear von M unbekannten Parametern, $\mathbf{a} : a_k, k = 1, 2, \dots, M$ abhängt, an N Messwerte $(x_i, y_i), i = 1, 2, \dots, N$, des Spektrums werden für einfache Linienformen mittlerweile als Standardunterfunktion zu vielen kommerziell erhältlichen Datenauswertungsprogrammen angeboten. Daher wurde in dieser Arbeit die Analyse von XPS Rumpfniveauspektren mit dem von der Leybold AG gelieferten Programmpaket DS100 [52] durchgeführt, das eine Vielzahl von Abhängigkeiten zwischen den Anpassungsparametern berücksichtigen kann. Die Programme zur Kurvenanpassung an UPS-Spektren, insbesondere an die im HeI/HeII Mischbetrieb gewonnenen, wurden jedoch selbst erstellt, da auf viele nicht-kommerziell erhältliche Funktionen zurückgegriffen werden muß.

Die Kurvenanpassung erfolgt bei derartigen Programmen in der Regel nach

dem Marquardt-Lavenberg Algorithmus [99], der in [100] ausführlich dargestellt wird und hier nicht weiter skizziert werden soll. Die Konvergenz des Verfahrens ist maschinell durch die Konvergenz der berechneten Werte der Gütefunktion, χ^2 , überprüfbar, in der Praxis ist jedoch eine visuelle Überprüfung des Anpassungsergebnisses erforderlich.

Die Stabilität des Verfahrens hängt neben der Qualität der Spektren, also insbesondere ihrer Statistik, vor allem auch von der Wahl der Modellfunktion ab, die eine möglichst geringe Zahl gekoppelter, „linear abhängiger“ Parameter aufweisen sollte. Das Verhalten des Verfahrens kann in solchen Fällen überprüft werden, indem man den Wert eines der abhängigen Parameter geringfügig von seinem optimalen Wert bei verändert und während eines erneuten Durchlaufs festhält. Die von ihm abhängigen Parameter sollten ihren Wert dann nur geringfügig verändern.

Die Programmierung des Verfahrens erfolgte in Pascal sowohl als interaktives Programm auf einem gängigen PC als auch unter VM/CMS-Pascal auf den IBM Großrechnern der KFA, die aufgrund ihrer Rechenleistung die systematische Anwendung des Verfahrens bei einer vertretbaren Antwortzeit für Modellfunktionen mit bis zu 15 freien Parametern ermöglichten.

5.2 Auswahl der Modellfunktionen

Die zur Anpassung verwendete Modellfunktion enthält summarisch die Beschreibung der dem Spektrum zu Grunde liegenden physikalischen Prozesse, daher ist die physikalisch sinnvolle Auswahl der Modellfunktion eine Voraussetzung für die effektive Nutzung der beschriebenen Anpassungsroutinen.

5.2.1 Rumpfniveaubanden

Die inhärente Linienform eines Rumpfniveaus hat in der Regel einen lorentzförmigen Verlauf [57]

$$L(x, I, \gamma) = \frac{I}{\pi\gamma} \frac{1}{\left(\frac{x}{\gamma}\right)^2 + 1}, \quad (5.1)$$

ihre Halbwertsbreite 2γ wird über die Unschärferelation $2\gamma = \hbar/\tau$ durch die begrenzte Lebensdauer τ des bei der Photoemission entstehenden Lochzustandes bestimmt.

Die experimentell beobachtbaren Linienformen weichen von Gl. 5.1 jedoch teilweise deutlich ab, da die Rumpfniveaubande eine zusätzliche Verbreiterung durch die begrenzte Auflösung von Anregungsquelle und Analysator sowie inelastische Prozesse bei Verlassen der Probe erfährt. Hierzu zählen shake-up Prozesse, inelastische Streuung, phononische Anregung oder auch lokale Aufladung der Probe bzw. inhomogenes Pinning [101]. Diese Effekte werden in der Regel durch gaußförmige Verteilungen beschrieben, so daß die resultierende Linienform

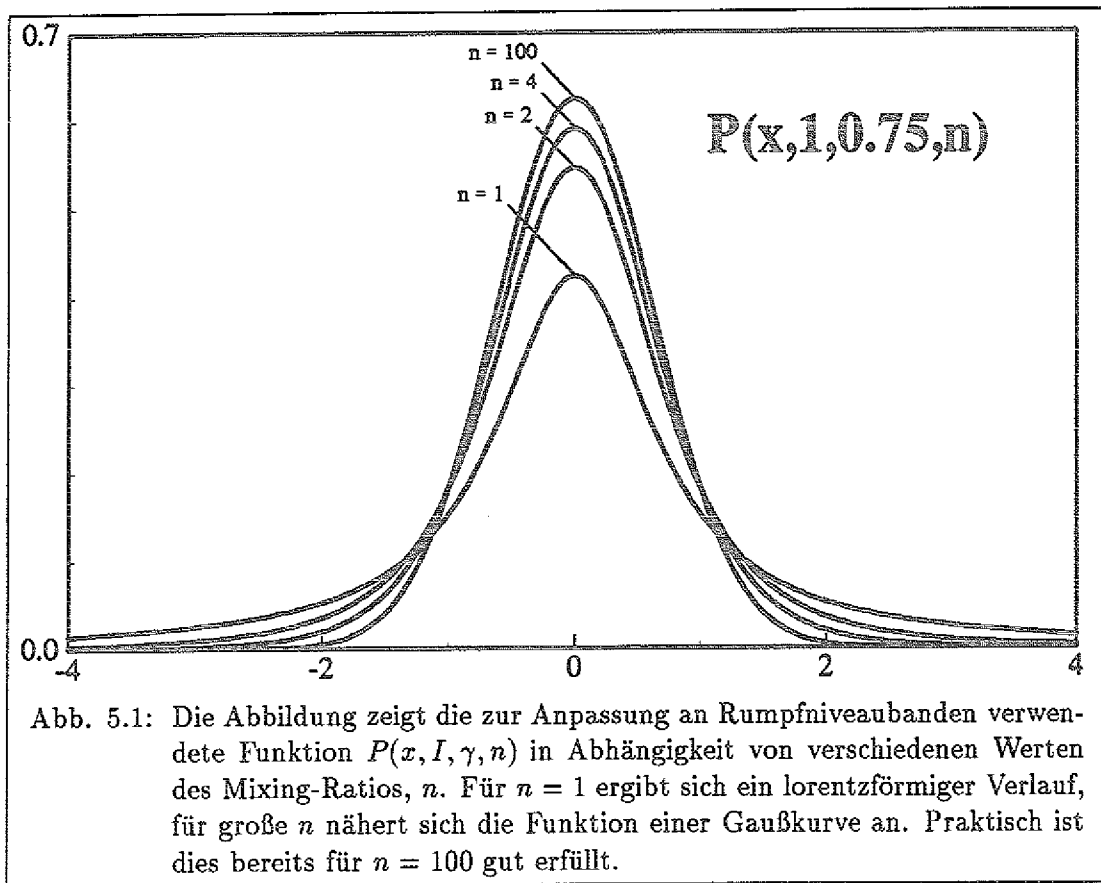


Abb. 5.1: Die Abbildung zeigt die zur Anpassung an Rumpfniveaubanden verwendete Funktion $P(x, I, \gamma, n)$ in Abhängigkeit von verschiedenen Werten des Mixing-Ratios, n . Für $n = 1$ ergibt sich ein lorentzförmiger Verlauf, für große n nähert sich die Funktion einer Gaußkurve an. Praktisch ist dies bereits für $n = 100$ gut erfüllt.

eine Faltung der inhärenten Linienform $L(x)$ mit den beschriebenen gaußförmigen Beiträgen darstellt [69, 102]. Sie muß daher durch eine sogenannte Voigt-Funktion beschrieben werden, deren numerische Darstellung jedoch vergleichsweise aufwendig ist [103]. Daher wird dem gemischten Charakter derartiger Linien – wie auch in dieser Arbeit – durch Verwendung von Funktionen Rechnung getragen, die in Abhängigkeit eines Parameters, des sogenannten Mixing-Ratios, mehr lorentzartigen bzw. gaußförmigen Charakter besitzen.

Abb. 5.1 zeigt die in dieser Arbeit zur Anpassung der Rumpfniveaubanden verwendete normierte Funktion [104] mit Halbwertsbreite 2γ für verschiedene Werte des Mixing-Ratios, n .

$$P(x, I, \gamma, n) = \frac{\Gamma(n)}{\Gamma(n - \frac{1}{2})} \frac{\sqrt{c}}{\gamma \sqrt{\pi}} \frac{I}{t^n} \quad (5.2)$$

$$c = 2^{1/n} - 1, \quad t = 1 + c \left(\frac{x}{\gamma} \right)^2$$

Für $n = 1$ nimmt sie die Form einer Lorentzkurve an, im Limes $n \rightarrow \infty$ geht sie

in eine Gaußglocke über:

$$P(x, I, \gamma, 1) = \frac{I}{\pi\gamma} \frac{1}{\left(\frac{x}{\gamma}\right)^2 + 1}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P(x, I, \gamma, n) = \frac{I}{\gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\ln 2 \left(\frac{x}{\gamma}\right)^2}.$$

Die Algorithmen zur Berechnung für $\Gamma(x)$ sowie die für den Marquardt-Lavenberg Algorithmus benötigte Digammafunktion wurden der Literatur entnommen [100, 105, 106]. Die durch Gl. 5.2 beschriebenen Funktionen konnten an die aufgenommenen Rumpfniveaubanden sehr zufriedenstellend angepaßt werden.

Vor der eigentlichen Kurvenanpassung sowie zur Intensitätsbestimmung von Rumpfniveaubanden wurde in der Regel eine Subtraktion des Untergrundes inelastisch gestreuter Elektronen durchgeführt. Bei strukturlosem Untergrund wurden lineare, ansonsten nichtlineare Untergrundfunktionen benutzt. Hierzu wurde entweder ein geeignetes Polynom dritten Grades [107] oder ein Gl. 3.7 genügender Untergrund benutzt. Aus der Differentialgleichung 3.7 kann unter Beachtung der Randbedingungen $N_{el}(E) = 0$ für die Ränder des Spektrums eine einfache Iterationsformel zur Bestimmung von $N_{el}(E)$ aus dem gemessenen Spektrum $N(E) = N_{el}(E) + N_{in}(E)$ gewonnen werden. Darüber hinaus wurden sowohl XPS als auch UPS-Spektren vor ihrer Auswertung durch die Bildung gleitender Durchschnitte geglättet.

5.2.2 Bestimmung des Valenzbandmaximums

Ein wesentliches Ziel der Arbeit war die Bestimmung der absoluten Größe der Banddiskontinuitäten von Heterostrukturen. Voraussetzung hierfür ist – wie in Kapitel 3 geschildert – die Bestimmung des Valenzbandmaximums, VBM. Hierzu wurden sowohl Messungen mit der XPS als auch mit der UPS durchgeführt. Bei der numerischen Bestimmung der Position des VBM sind maschinell ausführbare, reproduzierbare, quantitative Verfahren von Vorteil, da zur Bestimmung von ΔE_v stets Veränderungen der Position des VBM bestimmt werden müssen. Wird also ein absoluter Fehler in der Positionsbestimmung konsistent beibehalten, so kann die absolute Änderung der Position des VBM und damit ΔE_v dennoch korrekt gemessen werden.

Die Position des VBM ergibt sich bei Messungen unter Normalemission aus dem hochenergetischen Einsatzpunkt der Spektren. Dieser Wert wird von einigen Autoren durch das Anpassen theoretisch berechneter Zustandsdichten an die ermittelten Spektren bestimmt [66]. Dieses Vorgehen hat insbesondere den Nachteil, daß eine derartige theoretische Zustandsdichte nicht notwendigerweise der gemessenen Intensitätsverteilung entspricht, da diese ja wie in Abschnitt 3.1 dargestellt die kombinierte Zustandsdichte, JDOS, wiedergibt. Darüber hinaus sind für die Vielzahl der im Experiment betrachteten – vielfach nichtidealen –

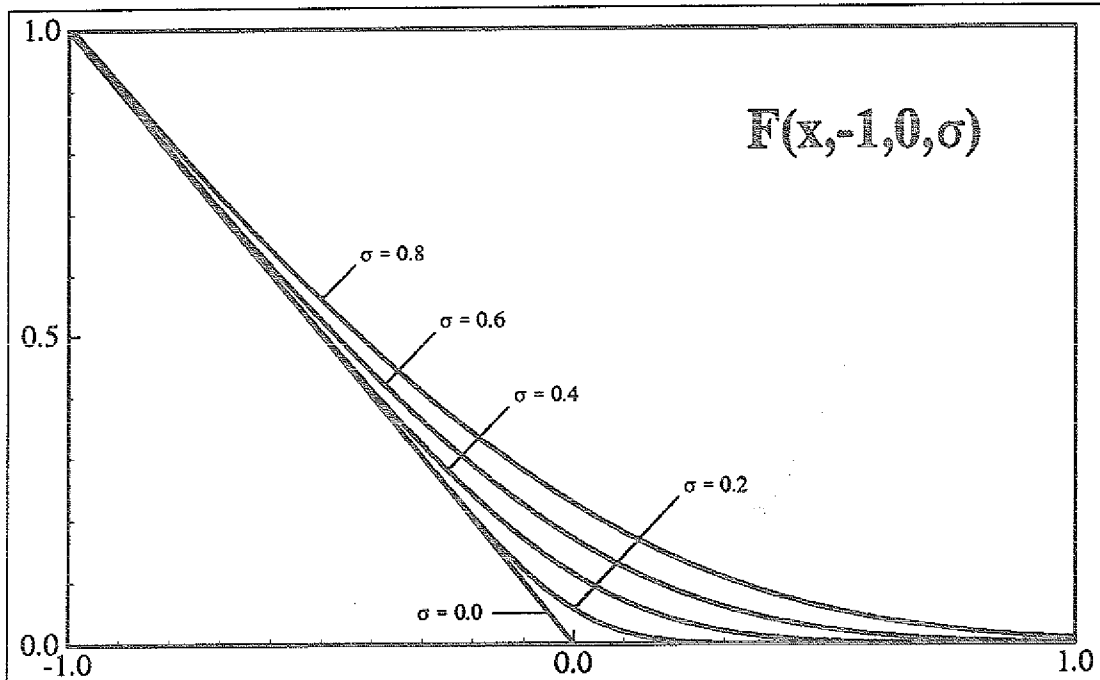


Abb. 5.2: Die Abbildung zeigt die zur Anpassung an die Valenzbandkante verwendete Faltungsfunktion $F(x, a, b, \sigma)$ in Abhängigkeit von verschiedenen Werten der Halbwertsbreite $\text{FWHM} = 2 \ln 2 \sigma$ der zur Faltung verwendete Gaußkurve. Im Limes $\sigma \rightarrow 0$ (Faltung mit einer δ -Funktion) ergibt sich die ursprüngliche Gerade $y = ax + b$.

Heterostrukturen oft theoretische Zustandsdichten nicht erhältlich, so daß dieses Verfahren ohne aufwendige Berechnung der jeweiligen Bandstruktur kaum anwendbar ist.

In einer ersten, einfachen Näherung kann jedoch der Verlauf der Zustandsdichte des Valenzbandmaximums linear angenähert werden:

$$f(x) = \begin{cases} ax + b & x \leq \text{VBM} = -b/a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.3)$$

Die in dieser Arbeit zur Anpassung des Valenzbandmaximums benutzte Modellfunktion, $F(x, a, b, \sigma)$, wurde durch Faltung der Geraden 5.3 mit einer Gaußfunktion $g(x) = e^{-(x/\sigma)^2} / (\sigma\sqrt{\pi})$ ermittelt,

$$F(x, a, b, \sigma) = \frac{a\sigma}{2} \left[t \operatorname{erfc}(t) - \frac{e^{-t^2}}{\sqrt{\pi}} \right] \quad (5.4)$$

$$t = \frac{x + b/a}{\sigma}$$

Sie ist in Abb. 5.2 für einige Werte von σ dargestellt. Ein Beispiel einer Anpassung dieser Funktion an ein UPS-Spektrum ist in Abb. 5.3 abgebildet.

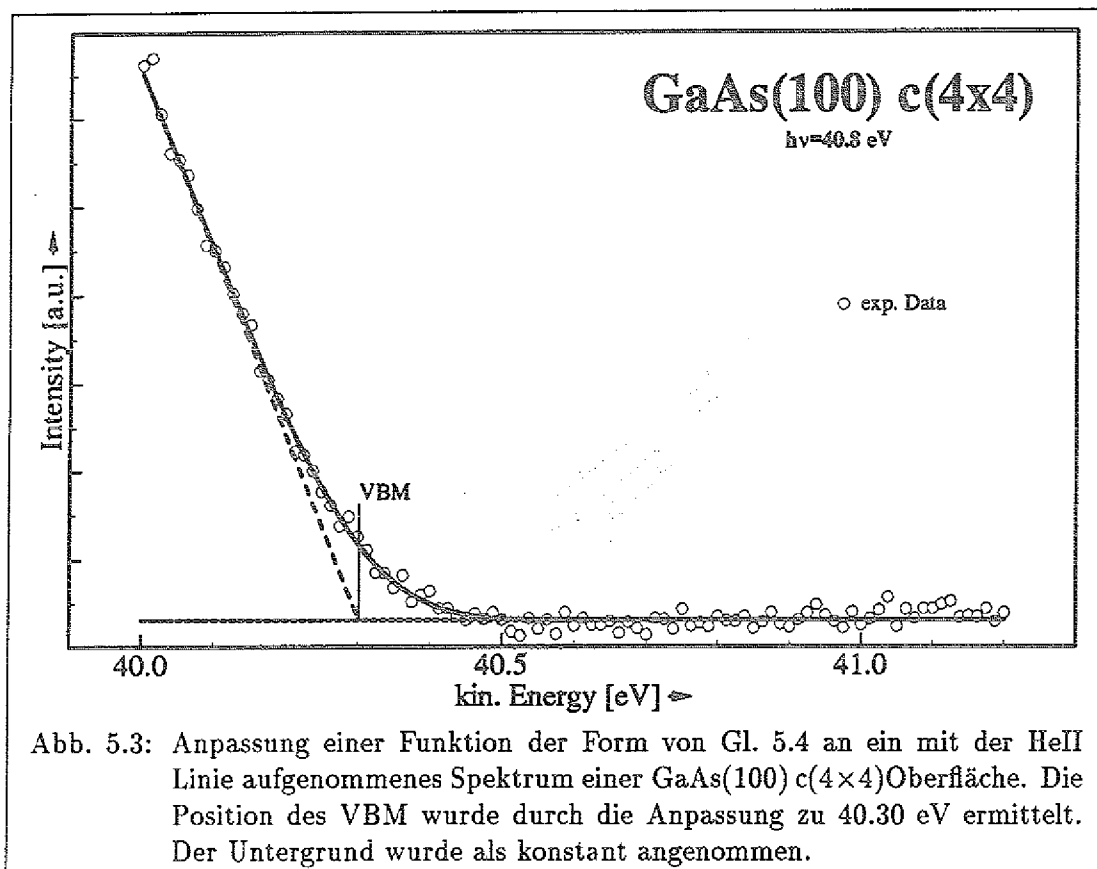


Abb. 5.3: Anpassung einer Funktion der Form von Gl. 5.4 an ein mit der HeII Linie aufgenommenes Spektrum einer GaAs(100) c(4×4) Oberfläche. Die Position des VBM wurde durch die Anpassung zu 40.30 eV ermittelt. Der Untergrund wurde als konstant angenommen.

Der Parameter σ beschreibt in Gl. 5.4 summarisch verbreiternde Effekte, wie sie unter anderem durch die Breite der Anregungslinie sowie die Analysatorauflösung hervorgerufen werden. Andererseits fließen in ihn auch „reale“ Effekte wie etwa inhomogenes Pinning der Probe oder Bandlückenzustände nahe der Valenzbandkante ein. Typische Werte für σ bewegen sich bei UPS-Spektren im Bereich von 0.2 eV. Aufgrund der im Vergleich zur UPS deutlich breiteren Anregungslinien der XPS nimmt σ im Falle derartiger Spektren (Mono- AlK_α) Werte von rund 0.4 eV an.

5.2.3 Modellierung der HeI-Satelliten

Da in den hier vorgestellten Untersuchungen eine nicht-monochromatisierte UV-Quelle benutzt wurde, mußten die durch die verschiedenen HeI Strahlungsanteile erzeugten spektralen Strukturen rechnerisch voneinander getrennt werden. Geht man davon aus, daß in dem schmalen Bereich von Anregungsenergien zwischen der He-I Hauptlinie bei 21.2175 eV und den beiden Satelliten 23.0865 eV (HeIa) bzw. 23.7415 eV (HeIb) Matrixelementeffekte (s. Gl. 3.3) in der Regel zu vernachlässigen sind [54], und daß auch die Ausdringlänge der betrachteten Elektronen sowie die Transmissionsfunktion des Spektrometers in diesem schma-

len Bereich kinetischer Energien nur eine unwesentliche Variation aufweisen, so kann das gemessene Spektrum, $N(E)$, unter Beachtung der in Kapitel 4 geschilderten, stark vom Entladungsdruck abhängigen Intensitätsverhältnisse zwischen Hauptlinie und Satelliten wie folgt angenähert werden:

$$\begin{aligned} N(E) &= N_{HeI}(E) + N_{HeIa}(E) + N_{HeIb}(E). \\ N(E) &\approx N_0(E) + \alpha N_0(E - 1.869 \text{ eV}) + \beta N_0(E - 2.524 \text{ eV}). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Hierbei beschreibt $N_0(E)$ die unter obigen Annahmen allen drei Strahlungsanteilen gemeinsame Form der Spektren, die bei Anregung durch streng monochromatische HeI Strahlung beobachtet werden würde. Diese drei spektralen Komponenten der Gl. 5.5 sind um die Differenz der Anregungsenergien gegeneinander verschoben. Sie erhalten durch die Faktoren α bzw. β unterschiedliche relative Intensitäten, wobei das Verhältnis α/β den experimentell bestimmten, festen Wert von ≈ 4.5 annimmt und α stark vom Entladungsdruck abhängt (s. Kapitel 4).

$N_0(E)$ kann aus Gl. 5.5 prinzipiell selbstkonsistent, iterativ bestimmt werden. Es ist jedoch einfacher, eine sinnvolle Näherung für $N_0(E)$ anzugeben. Betrachtet man hierzu ein typisches Spektrum des Valenzbandmaximums, das durch Anregung mit einer monochromatischen Quelle gewonnen wurde, wie es z.B. in Abb. 5.3 für HeII dargestellt ist, so kann es ab einer kinetischen Energie E_u , der unteren Grenze von Abb. 5.3, sehr gut durch eine Faltungsfunktion des Typs 5.4 angenähert werden. Berücksichtigt man darüber hinaus, daß die Werte für α vergleichsweise gering sind ($\alpha \approx 0.080$), so kann diese Näherung, $\tilde{N}_0(E)$, für $N_0(E)$ wie folgt formuliert werden:

$$N_0(E) \approx \tilde{N}_0(E) = \begin{cases} N(E) & E \leq E_u \\ F(E, a, b, \sigma) & E > E_u \end{cases} \quad (5.6)$$

Sie vermag insbesondere für kinetische Energien $E > E_u$ recht genau den Verlauf des fiktiven Spektrums $N_0(E)$ zu modellieren (s. Abb. 5.3). Mit Gl. 5.5 führt diese Beziehung auf eine einfache Näherungslösung für das gemessene Spektrum $N(E)$:

$$N(E) \approx \tilde{N}_0(E) + \alpha \left\{ \tilde{N}_0(E - 1.869 \text{ eV}) + \frac{1}{4.5} \tilde{N}_0(E - 2.524 \text{ eV}) \right\}. \quad (5.7)$$

Der Vorteil dieser Beziehung liegt insbesondere darin, daß die Werte der freien Parameter α, a, b, σ nun ohne weiteres durch Routinen zur Kurvenanpassung – wie z.B. den Marquardt-Lavenberg Algorithmus – ermittelt werden können. Als Startwerte wurden hierbei für α die empirisch ermittelten Werte 0.080 für Spektren unter HeI/HeII Mischbetrieb bzw. 0.019 für Spektren unter reiner HeI-Entladung, sowie $\sigma = 0.2$ gewählt. Die Anfangswerte für a und b wurden durch das Anlegen einer Regressionsgeraden an die Flanke des Spektrums festgelegt. Lediglich die Position für E_u wurde manuell bestimmt; die Anpassungsergebnisse zeigten jedoch in weiten Grenzen nur eine geringe Abhängigkeit von der speziellen Wahl für E_u .

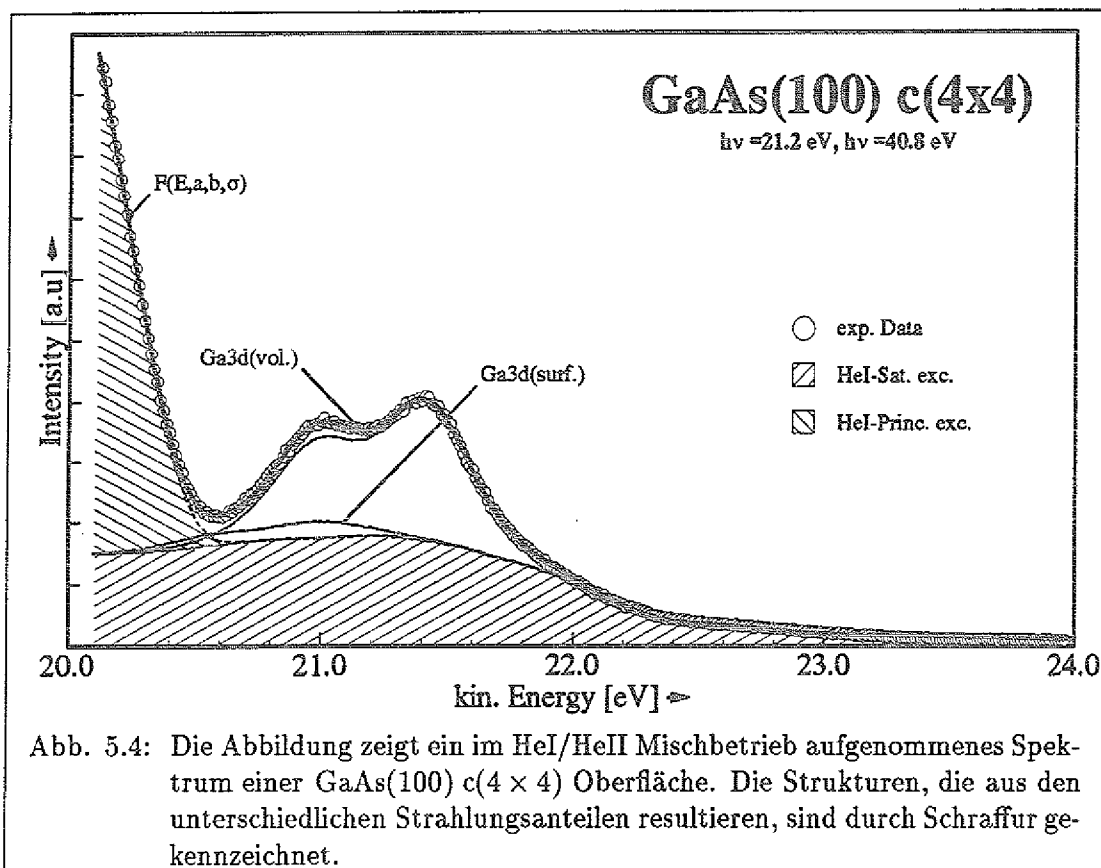


Abb. 5.4: Die Abbildung zeigt ein im HeI/HeII Mischbetrieb aufgenommenes Spektrum einer GaAs(100) c(4 × 4) Oberfläche. Die Strukturen, die aus den unterschiedlichen Strahlungsanteilen resultieren, sind durch Schraffur gekennzeichnet.

5.3 Analyse der Mischbetriebsspektren

Die im HeI/HeII Mischbetrieb gewonnenen Spektren enthalten wie in Kapitel 4 dargestellt sowohl Anteile, die aus Anregung durch HeI-Photonen (21.2175 eV) resultieren, als auch solche, die HeII (40.8137 eV) Anregungen zuzuordnen sind. Darüber hinaus treten bei der für den Mischbetrieb notwendigen Verringerung des Entladungsdruckes verstärkt die HeIa (23.0865 eV) und HeIb (23.7415 eV) Satelliten auf.

Ein solches Spektrum einer GaAs(100) Oberfläche ist exemplarisch in Abb. 5.4 abgebildet. Es zeigt sowohl typische Rumpfniveaubanden wie hier das Ga3d_{3/2} und Ga3d_{5/2} Niveau, die durch HeII-Strahlung angeregt werden, als auch die Valenzbandstruktur nahe des VBM, die durch HeI-Photonen hervorgerufen wird. Daneben sind auch die durch HeI-Satelliten angeregten Komponenten als zusätzlicher Untergrund erkennbar. Zur Analyse eines derartigen Spektrums können die oben angesprochenen Funktionen Gl. 5.2, 5.4, 5.7 herangezogen werden.

Zur Modellierung der Rumpfniveaus werden Doublets aus 2 Funktionen der Form von Gl. 5.2 mit identischer Halbwertsbreite und Mixing-Ratio verwendet. Da die Zahl der unabhängigen Parameter zur Beschleunigung und Stabilisierung der Rechnung möglichst gering gehalten werden sollte, wurde für die mit der

Bande	FWHM[eV]	Mixing	DSO[eV]	R_{br}	System	Ref.
Ga3d	0.47–0.5	1–3	0.44	0.67	GaAs(100)	◇
	0.46*	1.0	0.45	0.67	GaP(110)	[108]
	0.37–0.47		0.44	0.67	GaP(110)	[109]
	0.47*		0.43		GaAs(100)	[110]
	0.47*		0.44		GaInAs(100)	[32]
	0.33	1.0	0.44	0.70	GaAs(110)	[111]
	0.37		0.45	0.63	GaAs(100)	[112]
In4d	0.61–0.70	1–4	0.85	0.67		◇
	0.4–0.67*		0.85*	0.67	In/GaP(110)	[109]
	0.4–0.63		0.86	0.67	InP(110)	[113]
	0.58*		0.86*	0.67	Sb/InP(110)	[114]
	0.54–0.56*		0.85*	0.67*	In/GaAs(110)	[115]
	0.62*		0.85*	0.67*	V/InP(110)	[116]

Tab. 5.1: Übersicht über die bei der Kurvenanpassung benutzten Parameter für die Ga3d und In4d Rumpfniveaubanden sowie Vergleichswerte aus der Literatur; die mit * gekennzeichneten Werte wurden graphisch aus den dort abgebildeten Spektren ermittelt. Die Literaturwerte wurden mit vergleichbarer Auflösung jedoch für verschiedene III-V Oberflächen bestimmt. Diese Arbeit: ◇.

Methode zugänglichen In4d und Ga3d Niveaus sowohl die Bandenform (n, γ) als auch die Spin-Bahn Kopplung (DSO) als Mittelwert einer jeweils ca. 10 Messungen umfassenden Versuchsreihe bestimmt. Für das Intensitätsverhältnis zwischen dem $d_{5/2}$ und $d_{3/2}$ Niveau der Elemente, R_{br} , wurde entsprechend dem idealen quantenmechanischen Verhalten freier Atome der feste Wert von

$$\frac{I(d_{3/2})}{I(d_{5/2})} = \frac{2\mathcal{J}(d_{3/2}) + 1}{2\mathcal{J}(d_{5/2}) + 1} = \frac{2(2 - 1/2) + 1}{2(2 + 1/2) + 1} = \frac{2}{3}, \quad \mathcal{J} = \mathcal{L} + \mathcal{S} \quad (5.8)$$

gewählt.

Durch dieses Vorgehen ist die Form eines Doubletts vollständig bestimmt, es bleiben also als freie Anpassungsparameter lediglich Position und Intensität der Struktur. Tabelle 5.1 zeigt die verwendeten Parameter für die Ga3d und In4d Niveaus. Aufgrund der vernachlässigbar geringen Halbwertsbreite der anregenden Strahlung sowie der hohen Analysatorauflösung, $\Delta E_{Ana} \approx 40$ meV, ähneln beide Linien noch stark der lorentzförmigen, inhärenten Linienform der Gl. 5.1. Wie Abb. 5.4 zeigt, treten neben den Volumensignalen im Falle des GaAs(100) durch eine veränderte Bindungsumgebung der Ga-Atome an der Oberfläche auch Ga-Oberflächenbanden auf.

Durch simultanes Anpassen einer Funktion der Form der Gl. 5.7 lassen sich in einem derartigen Spektrum auch die Anteile, die durch die HeI-Hauptlinie angeregt werden, ermitteln, so daß hierdurch auch die Position des Valenzband-

maximums bestimmbar ist. Damit lassen sich die Bindungsenergien der Rumpfniveaubanden relativ zum VBM ermitteln.

Da der HeIa-Untergrund an der Position des Ga3d-Niveaus in Spektren der Form der Abb. 5.4 recht flach verläuft, ist der Fehler für die Positionsbestimmung des Rumpfniveaus eher als gering einzustufen. Andererseits sind jedoch die Ga3d-Intensität und der Parameter α (s. Gl. 5.7) zur Bestimmung des HeIa/HeIb-Untergrundes in gewissen Grenzen als „abhängige“ Parameter der Anpassung zu betrachten. Daher wurde insbesondere der Wert für α , der ja stark druckabhängig ist, stets sorgfältig durch Vergleiche innerhalb der Spektren einer Meßreihe überprüft, da innerhalb einer Meßreihe möglichst identische Entladungsbedingungen der UV-Quelle eingestellt wurden. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Überprüfung liefern auch Vergleiche mit Spektren, bei denen das Ga3d-Signal durch eine dicke Deckschicht unterdrückt wird. Hier ist der HeIa-Anteil direkt sichtbar und damit der Wert für α unmittelbar bestimmbar.

Der Fehler bei der Bestimmung der Ga3d bzw. In4d Bindungsenergien relativ zum VBM kann daher konservativ mit $\Delta E_b = \pm 0.025$ eV abgeschätzt werden. Ein ähnlicher Fehler ist auch für Messungen mit Hilfe des HeII-Satelliten (s. Kapitel 4) anzusetzen.

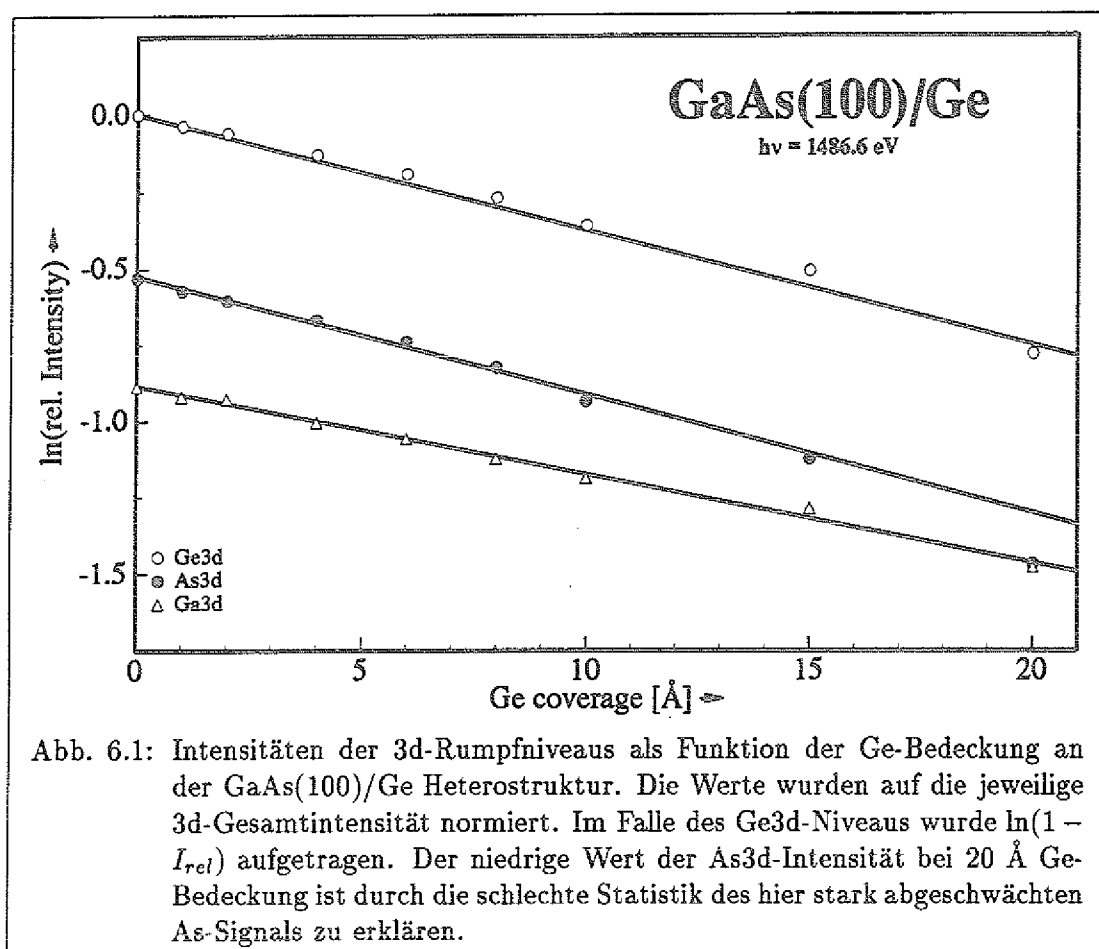
6 III-V Zwischenschichten in GaAs(100)/Ge Strukturen

Das GaAs(100)/Ge Schichtsystem ist in der Vergangenheit vielfach theoretisch und experimentell untersucht worden und zählt derzeit wohl zu den bestcharakterisierten Heterostrukturen. Diese Untersuchungen sind dabei nicht so sehr von technologischem Interesse als vielmehr durch theoretische Fragestellungen motiviert. So ist die GaAs(100)/Ge Fläche ein Prototyp für Grenzflächen zwischen Gruppe IV und III-V Halbleitern und hat in neuerer Zeit insbesondere durch die Untersuchungen von Gruppe IV Zwischenschichten in III-V Heterostrukturen [2, 117, 118, 46] wieder vermehrtes Interesse gefunden. Bis heute ist jedoch nicht vollständig geklärt (vergl. [46] und [119]), inwieweit die GaAs(100)/Ge Heterostruktur der Kommutativitätsrelation Gl. 2.3 genügt.

Wie in Kapitel 2 dargestellt wurde, ist die GaAs(100)/Ge Grenzfläche ein Beispiel für die mögliche Abhängigkeit der Banddiskontinuität von der Struktur der Grenzfläche. So kann auch eine Verletzung der Kommutativität durch den Einfluß der Wachstumsfolge auf die Grenzflächenmorphologie bedingt sein. Zur gezielten Veränderung der GaAs/Ge Banddiskontinuitäten bietet sich in diesem Modell daher unmittelbar die Veränderung der Grenzflächenmorphologie an. In den folgenden Experimenten wurde dies durch das Einbringen von III-V Zwischenschichten versucht. Neben der Veränderung der lokalen Bindungsgeometrien können sie auch durch die Ausbildung lokalisierter Quantentöpfe, die die Ladungsverteilung an der Grenzfläche verändern [38], Einfluß auf die Banddiskontinuität nehmen.

6.1 Das Schichtsystem GaAs(100)/Ge

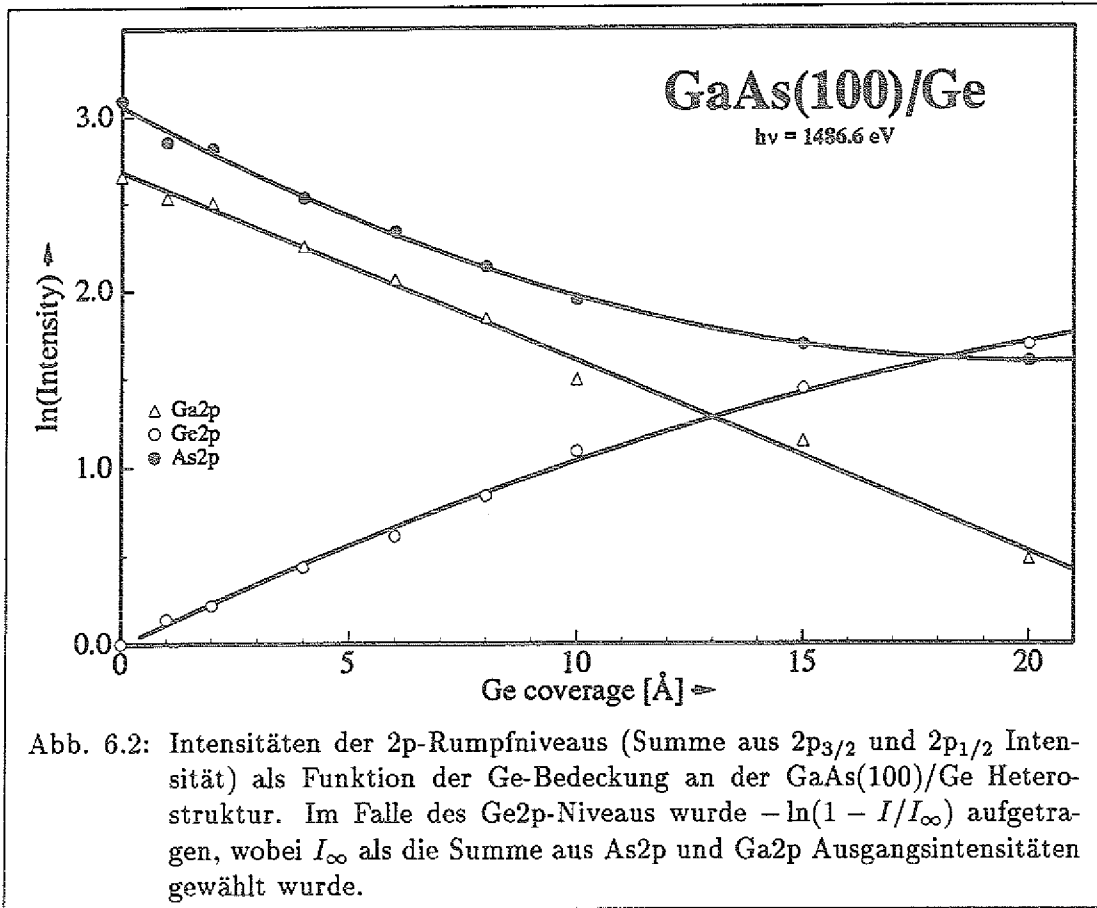
Als Ausgangspunkt zur Bestimmung des Einflusses von III-V Zwischenschichten auf die GaAs(100)/Ge Heterostruktur wurde zunächst die reine Heterostruktur präpariert und das Wachstumsverhalten sowie die Entwicklung der Banddiskontinuität durch XPS und UPS-Messungen charakterisiert. Hierzu wurde Ge bei einer Substrattemperatur von 320°C und einer Wachstumsrate von 0.04 Å/s auf MBE-gewachsenes GaAs(100) Substrat ($n = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) abgeschieden. Aus der Literatur ist bekannt, daß diese Substrattemperatur ausreicht, um eine hohe Ge-Oberflächenbeweglichkeit und damit epitaktisches Wachstum zu garantieren, und daß sie andererseits gering genug ist, um substantielle Interdiffusion zu vermeiden [120, 121, 122].



6.1.1 Meßergebnisse

Abb. 6.1 und 6.2 zeigen den typischen Verlauf der XPS-Intensitäten von 3d bzw. 2p Niveaus an der GaAs(100)/Ge Heterostruktur. Die Intensitäten der Ga, Ge und As 3d-Niveaus (Abb. 6.1) fallen exponentiell mit der aufgetragenen Ge-Schichtdicke ab. Dies hat in der hier gewählten logarithmischen Darstellung einen linearen Kurvenverlauf zur Folge. Der reziproke Wert der Steigung entspricht der Austrittslänge, λ (s. Gln. 3.12-3.13). Während sie für das As3d und Ge3d Niveau 22.3 bzw. 25.7 Å beträgt, hat sie für das Ga3d Niveau einen Wert von rund 34.5 Å. Der Bestimmungsfehler liegt hierbei bei rund ± 4 Å.

Demgegenüber zeigen die Rumpfniveauintensitäten der oberflächenempfindlicheren Ge2p und As2p Niveaus (Abb. 6.2) nur im Bedeckungsbereich bis zu rund 10 Å einen exponentiellen Verlauf. Die Ausdringlängen lassen sich bis zu dieser Ge-Bedeckung in Übereinstimmung mit der Literatur [123] zu $\lambda_{2p} \approx 9.5 \pm 4$ Å abschätzen. Bei höheren Ge-Bedeckungen behält lediglich das Ga2p-Niveau den für Lagenwachstum erwarteten exponentiellen Verlauf bei. Die Intensität des As2p Niveaus nähert sich ihrem Sättigungswert von 22% der As2p Ausgangsintensität und auch die Zunahme der Ge2p Intensität ist deutlich schwächer als



dies nach Gl. 3.13 für Lagenwachstum zu erwarten wäre.

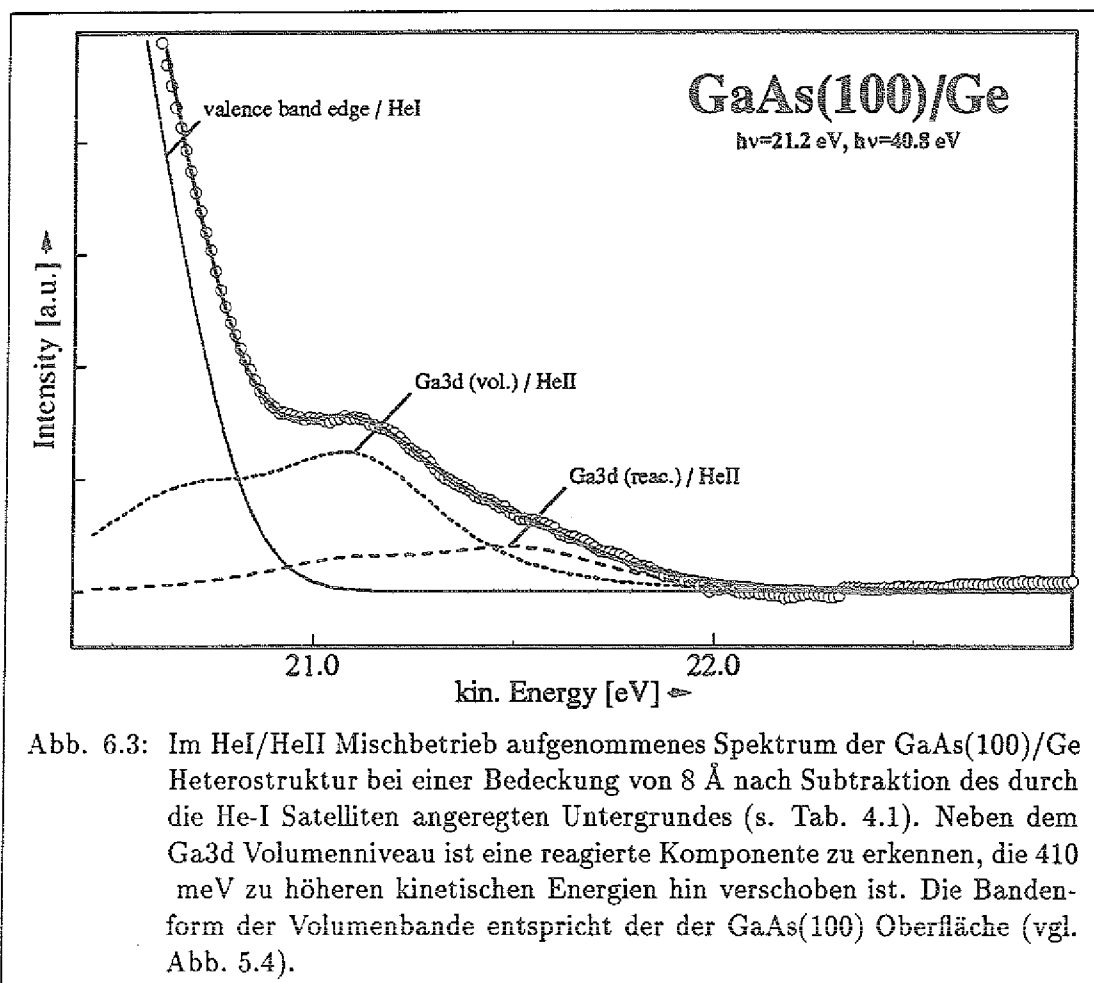
Neben diesen XPS-Messungen zur Charakterisierung des Schichtwachstums wurden ebenfalls Messungen mit UPS und monochromatisierter XPS zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität vorgenommen.

Aus hochaufgelösten Messungen mit monochromatisierter AlK_α Strahlung wurde an einer GaAs(100)/14 Å Ge Struktur der Bindungsenergieabstand von $\text{Ga}3d_{5/2}$ zu $\text{Ge}3d_{5/2}$ Niveau zu

$$\Delta E_{CL} = 9.84 \pm 0.050 \text{ eV} \quad (6.1)$$

bestimmt. Hierzu wurden die beiden Doublets durch 2 Banden der Form von Gl. 5.1 mit Branching-Ratio 3 : 2 und Spin-Orbit Split 590 meV (Ge3d) bzw. 440 meV (Ga3d) angepaßt. Die Banden hatten hierbei sowohl für Ga als auch für Ge stark lorentzförmigen Charakter.

In Abb. 6.3 ist ein typisches UPS-Spektrum im HeII/HeI Mischbetrieb bei einer Ge-Bedeckung von 8 Å nach Subtraktion des durch die He-I Satelliten hervorgerufenen Untergrundes dargestellt. Die Abbildung entspricht dem in Abb. 5.4 dargestellten Spektrum der reinen GaAs(100) Oberfläche. Die numerische Auswertung erfolgte entsprechend den in Kapitel 5 dargestellten Methoden.



Zur Annäherung des gemessenen Kurvenverlaufs wird hier eine zweite Ga3d Bande benötigt, deren Form im Vergleich zur Volumenbande um ca. 50 meV verbreitert ist (FWHM 0.51 eV gegenüber 0.46 eV). Die in Abb. 6.3 dargestellte, intensitätsschwächere Bande ist gegenüber der dominanten Ga3d-Komponente um rund 410 meV zu höheren kinetischen Energien hin verschoben. Das Intensitätsverhältnis beider Linien beträgt rund 3.1. Da die höherenergetische Bande lediglich in Verbindung mit der Ge-Deckschicht auftritt, kann sie einer Ga-Komponente zugeordnet werden, die durch eine Reaktion mit Ge-Atomen der Deckschicht chemisch verschoben ist.

Die Analyse der Linienform in Abb. 6.3 wird ebenfalls durch ein mit dem HeII-Satelliten, $h\nu = 48.36 \text{ eV}$, (s. Tabelle 4.1) aufgenommenes Spektrum bestätigt, daß die bei der Analyse der Bandenform „störenden“ HeI-Anteile nicht enthält. Der Untergrund wurde durch ein Polynom dritten Grades angenähert. Auch hier ist eine zweite, im Vergleich zur reinen GaAs(100) Oberfläche um ca. 30 meV verbreiterte Komponente zur Kurvenanpassung notwendig. Die intensitätsschwächere Bande, die der reagierten Ga-Komponente zuzuordnen ist, ist rund

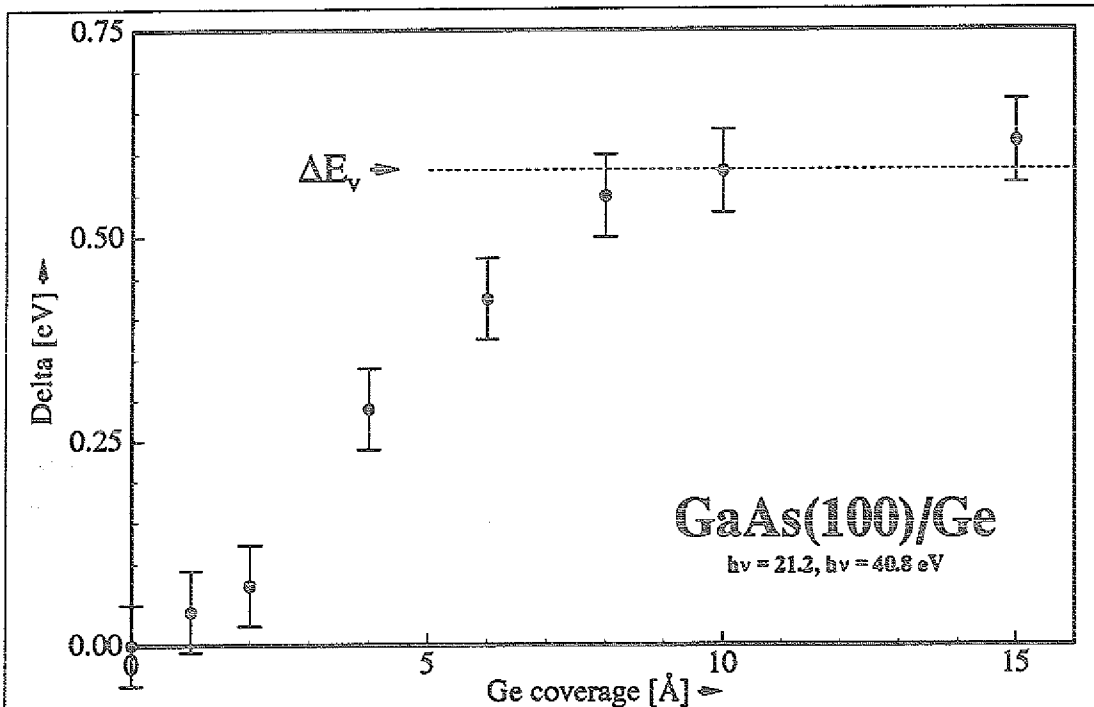


Abb. 6.4: Veränderung des Abstandes des Ga3d_{5/2} Volumenniveaus zum Valenzbandmaximum der Ge-Deckschicht als Funktion der Ge Bedeckung im Vergleich zur GaAs(100) Oberfläche. Der Sättigungswert entspricht der Valenzbanddiskontinuität $\Delta E_v = 0.58$ eV (s. Gl. 3.17).

390 meV zu höheren kinetischen Energien hin verschoben. Das Intensitätsverhältnis $I_{vol.}/I_{reac.}$ beträgt bei einer im Vergleich zu Abb. 6.3 geringfügig höheren Oberflächenempfindlichkeit rund 3.8.

Da Spektren vom Typ der Abb. 6.3 ebenfalls die durch HeI-Photonen angeregte Valenzbandkante der Ge-Deckschicht wiedergeben, erlauben sie eine Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität entsprechend Gl. 3.17. Bereits ein qualitativer Vergleich mit Abb. 5.4 zeigt, daß sich der Abstand des Valenzbandmaximums zum Ga3d_{5/2} Volumenniveau deutlich verringert hat. In Abb. 6.4 ist das Ergebnis einer quantitativen Auswertung dargestellt, die die unterschiedlichen Anregungsenergien (Ga3d_{5/2}: 40.8 eV, VBM: 21.2 eV) berücksichtigt. Die Abbildung zeigt die Veränderung des Abstandes des Ga3d_{5/2}-Niveaus zum Valenzbandmaximum als Funktion der Ge-Bedeckung im Vergleich zur GaAs(100) Oberfläche. Bei Ge-Bedeckungen oberhalb 8 Å erreicht die dargestellte Größe einen Sättigungswert, der dem Abstand des Ga3d_{5/2}-Niveaus zum Valenzbandmaximum der Ge-Deckschicht entspricht. Dieser Sättigungswert entspricht daher der Banddiskontinuität (s. Gl. 3.17):

$$\Delta E_v = 0.58 \pm 0.05 \text{ eV.} \quad (6.2)$$

Die durch die Photoemissionsspektroskopie erhaltenen Informationen werden

durch LEED-Beugungsbilder der GaAs(100)/Ge Oberfläche komplettiert. So geht die $c(4 \times 4)$ Struktur der GaAs(100)-Oberfläche bereits nach Ge-Bedeckungen von 1 Å in ein Beugungsbild über, das nur durch eine inkohärente Überlagerung der Beugungsbilder zweier Domänen mit (2×1) bzw. (1×2) Überstruktur erklärt werden kann (s. Abb. 6.7). Dieses charakteristische Beugungsbild der DD(2×1) Doppeldomänenstruktur ist auch bei hohen Ge-Bedeckungen bis zu 500 Å noch erkennbar.

6.1.2 Diskussion

Die Meßergebnisse stehen allgemein in gutem Einklang mit den zu diesem System in der Literatur aufgefundenen Angaben. Sowohl der Verlauf der As3d und Ge3d-Intensitäten als auch die klaren LEED-Beugungsbilder lassen auf das Vorliegen einer epitaktischen Ge-Schicht schließen. Das Lagenwachstum des Ge-Films wird für die gewählten Wachstumsbedingungen zumindest bis zu einer Bedeckung von 10 Å ebenfalls durch den Intensitätsverlauf der 2p-Niveaus bestätigt, die sämtlich dem erwarteten Intensitätsverhalten (Gln. 3.13 bzw. 3.12) entsprechen. Abweichungen von diesem idealtypischen Verlauf sind festzustellen beim Ga3d-Niveau, dessen Abschwächung deutlich langsamer erfolgt als die vergleichbarer 3d-Banden, und bei den 2p-Niveaus des As und Ge oberhalb einer Ge-Bedeckung von 10 Å.

Zur Interpretation der Ergebnisse ist ein Vergleich mit der Literatur hilfreich. So finden Katnani et al. [40] bei fast identischen Wachstumsbedingungen für unterschiedlichste Rekonstruktionen des GaAs(100) Substrates von As-reicher $c(4 \times 4)$ bis zur Ga-stabilisierten (4×6) (100) Oberfläche und ebenso bei zusätzlichem As₄-Angebot stets eine Oberflächenkonzentration von rund 1 ML As auf dem gewachsenen Ge-Film. Die As-reiche Ge-Oberfläche liegt dabei – auch bei hohen Ge-Bedeckungen – stets in der DD(2×1) Rekonstruktion vor. Diese Rekonstruktion wird von Mönch et al. [120] einer stabilen GeAs_x Verbindung zugeordnet. In ihren Untersuchungen kommen Bauer und Mikkelsen [124] zu dem Schluß, daß die GeAs_x Oberfläche energetisch günstiger ist als eine freie Ge(100) Oberfläche und daß die GeAs_x Schicht während des Wachstums des Ge-Films auf diesem „aufschwimmt“. Stucki et al. [125] schließen aus Photoemissionsmessungen, daß die GeAs_x Schicht eine konstante Zusammensetzung, x , für alle kristallographischen GaAs Substratorientierungen besitzt.

Auch die hier dargestellten Messungen lassen aufgrund der hier beobachteten Überstruktur sowie des Abschwächungsverhaltens des As2p-Niveaus bei Ge-Bedeckungen oberhalb von 10 Å auf das Vorliegen einer As-reichen Oberflächenschicht schließen. Der As2p Sättigungswert von rund 22% der Ausgangsintensität entspricht einer Bedeckung von rund 1 ML As und stimmt weitgehend mit dem von Katnani bei einer höheren Oberflächenempfindlichkeit vorgefundenen Wert von 27% überein. Der Intensitätsverlauf von As2p und Ge2p Banden unterhalb von 10 Å legt daher in Übereinstimmung mit dem von Katnani et al. [126] geschil-

Autor(en)	Methode	ΔE_v [eV]	Ref.
Ballingall et al.	I/V	0.60 ± 0.1	[127]
Biasiol et al.	PES	0.54 ± 0.05	[46]
Bauer et al.	PES	0.4 ± 0.15	[121]
Bauer et al.	PES	0.6 ± 0.15	[128]
Chambers et al.	PES	0.6 ± 0.05	[129]
Katnani et al.	PES	0.46 ± 0.05	[130]
Waldrop et al.	PES	0.60 ± 0.04	
	PES	0.55 ± 0.04	[122]
Waldrop et al.	PES	0.56 ± 0.05	[131]
diese Arbeit	PES	0.58 ± 0.05	

Tab. 6.1: Übersicht über Literaturwerte für die Valenzbanddiskontinuität der GaAs(100)/Ge Heterostruktur.

derten Verhalten nahe, daß As während des Wachstums zunächst von Ge bedeckt wird, um anschließend in einer Austauschreaktion an die Oberfläche zu segregieren. Das Vorliegen einer derartigen As-reichen Oberfläche vermag durch die damit verbundene Abschwächung des Ge2p Signals auch – zumindest qualitativ – die beobachteten geringen Ge2p-Intensitäten bei hohen Ge-Bedeckungen zu erklären. Aufgrund der geringen Oberflächenempfindlichkeit hat die As-Segregation jedoch keinen signifikanten Einfluß auf die As3d und Ge3d Intensitäten.

Im Vergleich zu As und Ge3d- Niveau erfährt das Ga3d-Signal eine deutlich geringere Abschwächung. Sie findet jedoch keine Entsprechung im Verhalten des oberflächenempfindlicheren Ga2p-Niveaus. Der zugrunde liegende Prozeß muß daher im Volumen nahe der GaAs/Ge Grenzfläche lokalisiert sein. Vermutlich handelt es sich hier um grenzflächennahe Ga-Diffusion, die jedoch nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Ga Oberflächenkonzentration führt. Ein ähnliches Verhalten wurde von Mönch et al. [132] sowie Grant et al. [133] für GaAs(110)/Ge Heterostrukturen bei vergleichbaren Wachstumsbedingungen berichtet. Auch Bringans et al. [134] schließen aus XPS-Rumpfniveauspektren von Ge(111)/GaAs Heterostrukturen auf das Vorliegen von sowohl Ge-As als auch Ge-Ga Bindungen.

Die Linienanalyse der Ga3d Rumpfniveauspektren unterstützt die Vermutung, daß geringfügige Mengen diffundierten Galliums vorhanden sind. So läßt die zu geringeren Bindungsenergien hin verschobene Ga3d-Komponente auf eine im Vergleich zum GaAs Volumen veränderte Umgebung des Ga schließen, die durch das Vorliegen von Ga-Ge Bindungen erklärt werden kann. Ga, das in Bindung zu Ge vorliegt, besitzt durch die geringere Elektronegativität des Ge im Vergleich zu As eine höhere negative Ladung als im GaAs Substratmaterial. Hierdurch wird die Ga-Kernladung im Vergleich zu GaAs stärker abgeschirmt und damit die Bindungsenergie der Ga-Valenzelektronen – wie in Abb. 6.3 sichtbar – verringert.

Die geringe Austrittslänge der betrachteten Photoelektronen von rund $6.5 \text{ \AA}$ läßt den Einfluß einer zusätzlichen Bandverbiegung auf die Linienform des Ga3d Niveaus eher gering erscheinen. Demgegenüber können geringe Mengen Ga, das durch Diffusion zu im Vergleich zum Volumen verschiedenen Gitterplätzen gelangt, durchaus zur beobachteten Verbreiterung der Rumpfniveaubanden führen.

Da sich das Intensitätsverhältnis von Volumenbande zur reagierten Ga-Komponente mit zunehmender Oberflächenempfindlichkeit erhöht ($I_{vol}/I_{reac.} \approx 3.8$ gegenüber 3.1), erscheint auch die Annahme, wonach die Ga-Diffusion im Volumen, also nahe der GaAs/Ge Grenzfläche, stattfindet, gerechtfertigt zu sein. Die in Kapitel 2 geäußerte Vermutung, wonach die GaAs(100)/Ge Grenzfläche auf mikroskopischer Skala diffus ist, wird durch diese Ergebnisse bestätigt. Eine detailliertere Aussage über die Ga bzw. Ge-Verteilung nahe der Grenzfläche ist mit den hier benutzten Methoden nicht möglich.

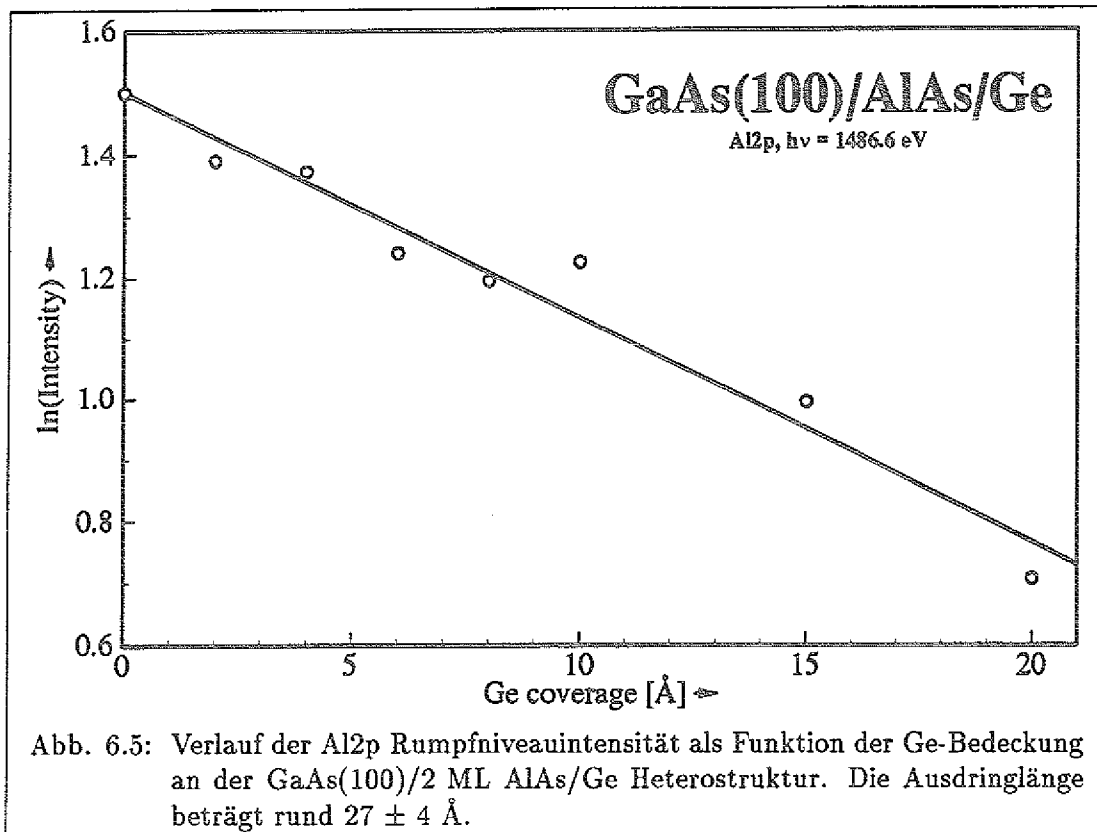
Wie die Übersicht in Tabelle 6.1 zeigt, bewegt sich auch die hier bestimmte Valenzbanddiskontinuität, $\Delta E_v = 0.58 \pm 0.05 \text{ eV}$, im Rahmen der bekannten Literaturwerte. Ausgehend von diesem Wert und dem beobachteten Wachstumsverhalten können Vergleiche zu GaAs(100)/Ge Strukturen mit III-V Zwischenschichten angestellt werden.

6.2 GaAs(100)/AlAs/Ge

Zur Untersuchung des Einflusses von gitterangepaßten AlAs Schichten in der GaAs(100)/Ge Heterostruktur sind hier die Ergebnisse für eine Zwischenschicht einer Dicke von $2 \text{ ML} = 5.64 \text{ \AA}$ dargestellt. Zur Erzeugung der Struktur wurde AlAs bei einer Substrattemperatur von 630°C bei einem V/III Flußverhältnis von $\phi_V/\phi_{III} \approx 20$ und einer Wachstumsrate von 0.18 ML/s auf GaAs-Substrat abgeschieden. Anschließend wurde dieses System mit Ge überwachsen. Die Wachstumsbedingungen für die Ge-Schicht entsprechen denen des oben dargestellten Systems GaAs(100)/Ge.

6.2.1 Meßergebnisse

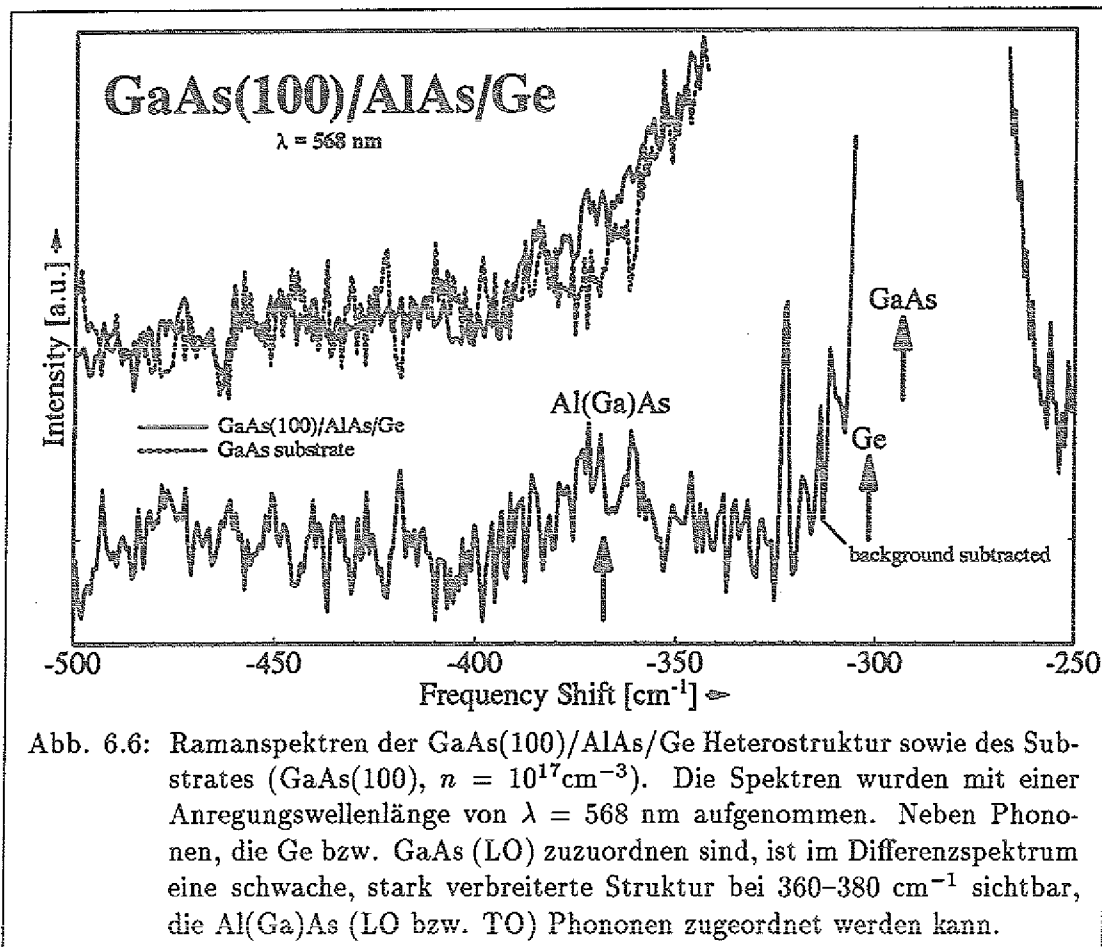
Der Intensitätsverlauf der XPS-Rumpfniveaus ist in dem hier betrachteten System grundsätzlich für zwei Teilsysteme zu betrachten. Zum einen für die GaAs(100)/AlAs Heterostruktur und zum anderen in Analogie zum oben dargestellten System für die mit Ge überwachsene Struktur. Da das Verhalten des Systems GaAs(100)/AlAs in Kapitel 7.1 ausführlich dargestellt wird, soll an dieser Stelle nur kurz das Ergebnis zusammengefaßt werden. Bei den gewählten Wachstumsbedingungen wächst AlAs pseudomorph auf dem GaAs(100) Substrat, wobei rund 0.25 ML Ga an die AlAs-Oberfläche segregieren um anschließend mit einer Effizienz von 0.88 in die folgende Monolage transportiert zu werden. Es bildet sich also in den ersten 2 Monolagen eine $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Mischphase mit einem Al-



Oberflächenanteil von, $x \approx 22\%$ aus. Im Folgenden wird das Wachstum von Ge auf dieser dünnen AlAs bzw. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Schicht betrachtet.

Wie Abb. 6.5 zeigt, folgt die Intensität des Al2p Rumpfniveaus, die hier logarithmisch in Abhängigkeit von der Ge-Bedeckung aufgetragen wurde, einem exponentiellen Verlauf, der durch eine Ausdringlänge von $\lambda \approx 27 \text{ \AA}$ charakterisiert ist. Im Rahmen des Meßfehlers entspricht dieser Wert quantitativ der für Abb. 6.1 bestimmten Größe für die 3d Niveaus der reinen Heterostruktur, die bei ca. 50 eV höheren kinetischen Energien auftreten.

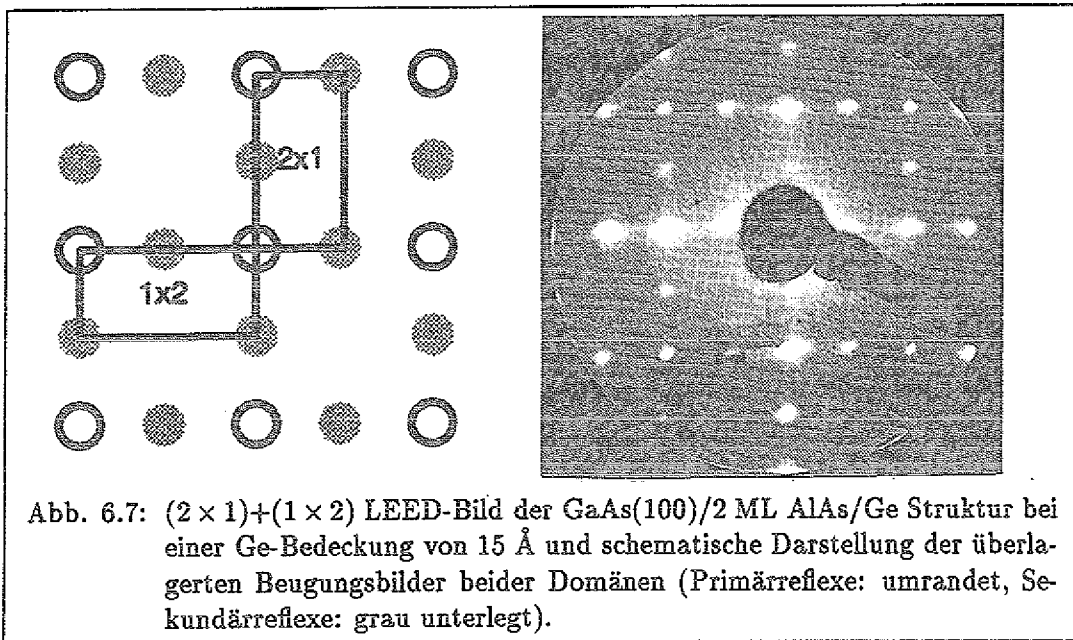
Der Verlauf sowohl der charakteristischen (As, Ge, Ga) 3d als auch der entsprechenden 2p-Niveaus als Funktion der Ge-Dicke stimmt bei der hier vorgestellten Struktur ebenfalls gut mit dem in Abb. 6.1 und 6.2 vorgestellten Verhalten an der GaAs(100)/Ge Heterostruktur überein. Auffallend ist auch hier die vergleichsweise starke Intensität des As2p-Niveaus für hohe Ge-Bedeckungen. Sie ist mit einer Restintensität von 34% der As2p Ausgangsintensität vor Ge-Deposition ähnlich stark ausgeprägt wie im Falle der einfachen GaAs(100)/Ge Struktur. Auch die Analyse der mit dem He-Satelliten aufgenommenen Ga3d-Banden (o. Abb.) zeigt für die Ge-bedeckte Fläche ein ähnliches Bild wie es in Abb. 6.3 für die GaAs/Ge Struktur beschrieben wurde. Neben der GaAs-Volumenbande ist eine um 380 meV zu höheren kinetischen Energien verschobene Komponente erkennbar, die im Vergleich zur Volumenbande um ca. 50 meV verbreitert ist.



Das Intensitätsverhältnis von Volumen zu Oberflächenbande beträgt bei einer zu Abb. 6.3 annähernd vergleichbaren Ge-Bedeckung von $8 \text{ \AA}$ rund 2.1.

Zur Untersuchung der Kristallinität der in die Heterostruktur eingebrachten 2 ML dünnen AlAs Schicht wurden Ramanspektren der Struktur bei einer Dicke der Ge-Deckschicht von $15 \text{ \AA}$ Ge sowie ein Untergrundspektrum des reinen GaAs Substrates vergleichbarer Dotierung aufgenommen. Die Messung wurde ex-situ bei Raumtemperatur durchgeführt. Abb. 6.6 zeigt beide Spektren sowie das resultierende Differenzspektrum, das vor allem die durch die AlAs Zwischenschicht bzw. durch die Ge-Deckschicht hervorgerufenen Effekte charakterisiert. Wie die Abbildung zeigt, ist neben einem vergleichsweise intensitätsreichen Ge-Phonon bei rund 300 cm^{-1} eine schwache, stark verbreiterte Struktur bei rund 370 cm^{-1} erkennbar, die von ihrer Position her gut mit der Lage von AlAs bzw. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Phononen übereinstimmt. Die starke Verbreiterung ist hierbei charakteristisch für ein Signal, das von einer sehr dünnen Schicht herrührt.

Die bereits in den XPS-Messungen zu diesem System vorgefundene Ähnlichkeit mit dem für die GaAs(100)/Ge Struktur dargestellten Resultaten erstreckt sich auch auf die LEED-Beugungsbilder. Abb. 6.7 zeigt ein Photo einer



DD(2×1)-Überstruktur, das bei einer Ge-Bedeckung von 15 Å aufgenommen wurde. Darüber hinaus zeigt die Abbildung eine schematische Darstellung des Beugungsmusters der Doppeldomänenstruktur, die bereits beim GaAs(100)/Ge System beobachtet wurde.

Zur Bestimmung der Banddiskontinuität bzw. ihrer etwaigen Veränderung durch Anwesenheit der AlAs Zwischenschicht wurde der Bindungsenergieabstand des Ga3d zum Ge3d-Niveau bei einer Ge-Bedeckung von 15 Å mit hochauflösender, monochromatisierter XPS zu

$$\Delta E_{CL} = 9.80 \pm 0.050 \text{ eV} \quad (6.3)$$

bestimmt.

Schließlich wurde – in Analogie zu Abb. 6.4 – die Veränderung des Bindungsenergieabstandes des Ga3d-Niveaus zum Valenzbandmaximum des Schichtsystems ermittelt. Hierzu wurden neben Mischbetriebsspektren der Form von Abb. 6.3, die eine unmittelbare Bestimmung des Bindungsenergieabstandes erlauben, auch – wie bereits in Abb. 6.4 gezeigt – Spektren des Ga3d Niveaus ($h\nu=48.37 \text{ eV}$) sowie des Valenzbandmaximums ($h\nu=40.81 \text{ eV}$) kombiniert. Bis auf den bei 6 Å vorgefundenen Wert, der sich jedoch noch im Rahmen des Meßfehlers von rund $\pm 50 \text{ meV}$ bewegt, ist die Übereinstimmung zwischen beiden Methoden ausgezeichnet. Ausgehend von seinem Wert an der reinen GaAs(100) Oberfläche verringert sich der Wert des Bindungsenergieabstandes zunächst nach Aufbringung der AlAs Zwischenschicht um ca. 75 meV, um anschließend mit zunehmender Dicke der Ge-Deckschicht anzuwachsen. Bei Ge-Bedeckungen von 8–10 Å erreicht der Bindungsenergieabstand einen Sättigungswert von 0.54 eV, der der Banddiskontinuität zwischen GaAs(100) Substrat und der Ge Deckschicht

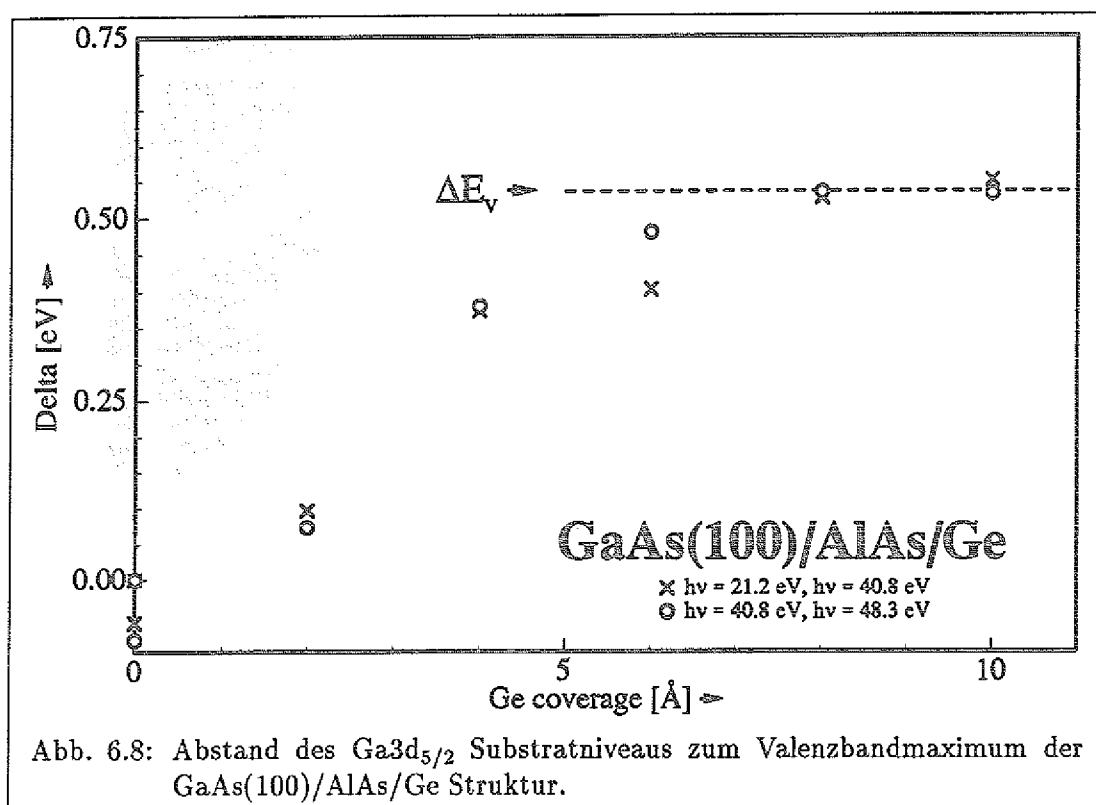


Abb. 6.8: Abstand des $\text{Ga}3d_{5/2}$ Substratniveaus zum Valenzbandmaximum der $\text{GaAs}(100)/\text{AlAs}/\text{Ge}$ Struktur.

entspricht:

$$\Delta E_v = 0.54 \pm 0.05 \text{ eV.} \quad (6.4)$$

6.2.2 Diskussion

Die oben dargestellten Ergebnisse erlauben bereits recht detaillierte Aussagen über den strukturellen Aufbau des Schichtsystems. Sowohl der überaus ähnliche Verlauf der XPS-Intensitäten im Vergleich zur reinen $\text{GaAs}(100)/\text{Ge}$ Heterostruktur als auch das Auftreten der $\text{DD}(2 \times 1)$ Überstruktur lassen auf das Vorliegen eines epitaktischen Ge-Filmes schließen, auf dessen Oberfläche sich eine GeAs_x Mischphase ausgebildet hat. Auch die im System GaAs/Ge an der Grenzfläche zum Substrat beobachtete Ga-Diffusion scheint sich in diesem System zu wiederholen. Hierfür sprechen sowohl die $\text{Ga}3d$ -Rumpfniveaulintensitäten als auch das Auftreten einer zweiten, zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschobenen Komponente in den UPS-Rumpfniveauspektren des $\text{Ga}3d$ -Niveaus. Das geringere Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenbande im Vergleich zur GaAs/Ge Struktur (3.8 gegenüber hier 2.1) ist dabei vermutlich durch die Abschwächung des Ga-Substratsignals durch die 5.6 Å dicke AlAs Zwischenschicht zu erklären.

Darüber hinaus scheint die in die Heterostruktur eingebrachte AlAs Schicht auch nach Überwachsen mit Ge an der GaAs/Ge Grenzfläche lokalisiert zu bleiben. Hierfür spricht sowohl der Verlauf der $\text{Al}2p$ Rumpfniveaulintensität

(Abb. 6.5) als auch die Beobachtung von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Phononen mit der Raman-spektroskopie (Abb. 6.6). Wie das Auftreten von Ga-Segregation in das AlAs und seine Diffusion in den Ge-Film zeigt, ist diese lokalisierte $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Schicht jedoch zumindest für geringe Mengen von Ga-Atomen durchlässig.

Die für dieses System ermittelten Werte für die Banddiskontinuität bzw. den die Banddiskontinuität charakterisierenden Rumpfniveauabstand sind im Vergleich zur reinen GaAs(100)/Ge Struktur jeweils um 0.04 eV verringert. Da diese Veränderung jedoch noch im Rahmen des Meßfehlers liegt, ist sie eher als gering zu bewerten. Hieraus kann nicht auf eine Verletzung der Transitivitätsbeziehung (Gl. 2.2) geschlossen werden.

Aus der Literatur sind zwei Untersuchungen zu nennen, die die Frage, ob das System GaAs–AlAs–Ge streng der Transitivitätsbeziehung genügt, ausführlich mit vergleichbaren experimentellen Methoden behandeln. Während Katnani und Bauer [119] die Transitivität bestätigen, weisen Biasiol et al. [46] auf eine Verletzung der Transitivität hin. Dies wird durch das Vorliegen inäquivalenter, neutraler, von der Wachstumsfolge abhängiger IV/III-V Grenzflächen erklärt. Legt man die von Biasiol et al. angegebenen Werte für die Banddiskontinuitäten zu Grunde: $\Delta E_v(\text{GaAs}(100)/\text{AlAs}) = -0.45$ eV, $\Delta E_v(\text{Ge}(100)/\text{AlAs}) = 0.94$ eV, so führt eine einfache Aneinanderreihung der angegebenen Banddiskontinuitäten auf einen Wert von 0.49 eV für die Netto-Diskontinuität vom GaAs(100) Substrat zur Ge-Deckschicht. Dem steht – ähnlich wie bei den hier dargestellten Messungen – ein geringfügig höherer experimenteller Wert für die GaAs(100)/Ge Banddiskontinuität von 0.54 eV gegenüber.

Betrachtet man demgegenüber die von Katnani et al. [119] angegebenen Werte, so fällt auf, daß die Autoren zwar Messungen auf GaAs(100)-Substrat vorstellen, jedoch keine Messung zu den auf Ge(100)-Substrat gewachsenen Strukturen durchgeführt wurden. Daher können Effekte wie etwa die Antiphasenbildung [135], die durch die Veränderung der Wachstumsfolge der Ge–GaAs bzw. Ge–AlAs Heterostrukturen hervorgerufen werden, nicht nachgewiesen werden. Die Transitivität wird daher implizit nur unter der Annahme der Kommutativität der Ge–AlAs sowie der Ge–GaAs Strukturen bestätigt. Andererseits bleibt festzuhalten, daß auch die von Biasiol et al. [46] benutzten Ge-Substrate stets auf GaAs(100) abgeschieden wurden und daher vermutlich eine GeAs_x -Oberfläche besitzen, was ebenfalls einen Einfluß auf die Grenzflächenmorphologie haben kann. Darüber hinaus geben beide Gruppen ihre experimentelle Auflösung lediglich mit 0.7 eV [46] bzw. 0.85 eV [119] an.

Zusammenfassend läßt sich zu diesem System sagen, daß die AlAs Zwischenschicht bei den gewählten Wachstumsbedingungen an ihrem Platz zwischen GaAs Substrat und Ge-Deckschicht verbleibt und das Wachstumsverhalten der Ge-Deckschicht im Vergleich zur reinen Heterostruktur nicht wesentlich beeinflusst. Die Banddiskontinuität vom GaAs-Substrat zur Ge-Deckschicht verringert sich im Vergleich zur reinen Heterostruktur um 0.04 eV. Da diese geringfügige Abweichung jedoch innerhalb des experimentellen Meßfehlers liegt, kann bei diesem

System nicht eindeutig auf eine Verletzung der Transitivitätsbeziehung geschlossen werden.

6.3 GaAs(100)/InAs/Ge

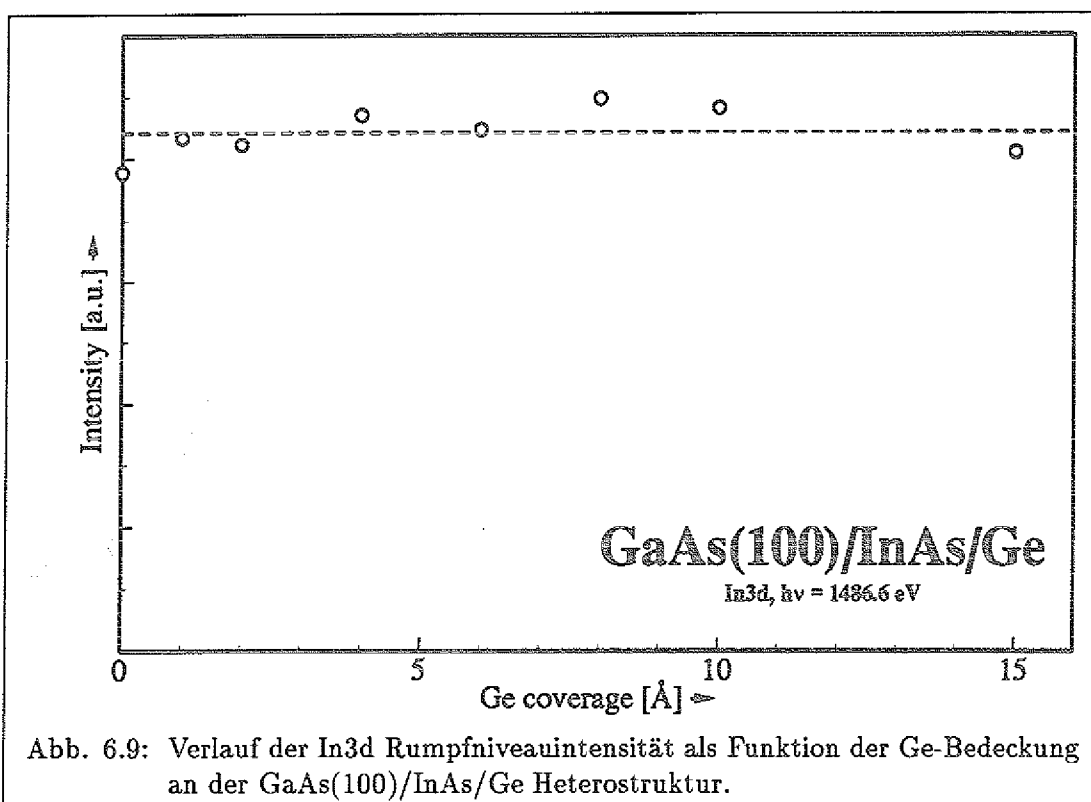
Da der Einfluß der AlAs Zwischenschicht auf die Banddiskontinuität nur vernachlässigbar ist, soll im Folgenden versucht werden, die Grenzflächenmorphologie und damit die Banddiskontinuität durch das Einbringen von hochverspannten ($\Delta a/a \approx 7\%$), 2 ML dicken InAs Zwischenschichten zu verändern. Hierbei sind grundsätzlich zwei mögliche Wirkungsweisen zu erwarten. Einerseits sind dies Grenzflächeneffekte wie sie in Kapitel 2 angesprochen wurden, andererseits kann hier auch die starke Verspannung der Heterogrenzfläche Auswirkungen auf die Heterogrenzfläche haben. So berichten etwa Hybertsen [25] und Oloumi et al. [136] in ihren theoretischen Untersuchungen von einem starken Einfluß der Bindungslängen an der Grenzfläche auf die Banddiskontinuität.

Die InAs Zwischenschichten wurden entsprechend der von Brandt et al. [137] vorgeschlagenen Methode aufgebracht, die in Kapitel 7.2 ausführlich dargestellt wird. Mit dieser Methode können bis zur kritischen Schichtdicke von 2.5 ML pseudomorphe Schichten aufgebracht werden, die eine (2×4) -Überstruktur aufweisen. Auf die derart präparierte GaAs(100)/2 ML InAs Struktur wurde anschließend bei den genannten Wachstumsparametern die Ge-Deckschicht abgeschieden.

6.3.1 Meßergebnisse

Abbildung 6.9 zeigt den Intensitätsverlauf des In3d Niveaus, dessen Intensität im Rahmen des Meßfehlers bis zu einer Ge-Bedeckung von 15 Å konstant bleibt. Offensichtlich wird das eingebrachte In nicht von Ge bedeckt, sondern segregiert bei den gewählten Wachstumsbedingungen an die Oberfläche des Ge-Filmes. Das oberflächennahe As2p-Niveau wird bis zu einer Ge-Dicke von 3 Å mit $\lambda \approx 7.2\text{Å}$ abgeschwächt. Bei höheren Ge-Bedeckungen wird sein Intensitätsverlauf jedoch besser mit einer höheren Ausdringlänge von 26 Å beschrieben. Die Abschwächung der charakteristischen Ga-Niveaus und das Anwachsen des Ge3d-Rumpfniveaus können ebenfalls durch Exponentialgesetze mit Ausdringlängen von 16.2 Å (Ga2p), 44 Å (Ga3d) bzw. 38 Å (Ge3d) angenähert werden.

Nähere Informationen zum Bindungsverhalten der In-Atome geben Rumpfniveauspektren des In4d Niveaus (s. Abb. 6.10), die mit dem HeII-Satelliten aufgenommen wurden. Eine Analyse der leicht asymmetrischen Linienform weist auf mindestens zwei In-Komponenten hin, die um rund 420 meV voneinander getrennt sind. Für beide Komponenten wurden stark lorentzförmige Linien mit einer Halbwertsbreite von 640 meV angenommen. Die übrigen Parameter für die



Kurvenanpassung sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Das Intensitätsverhältnis der beiden in Abb. 6.10 dargestellten Doublets beträgt rund 6:1.

Während die Probe bei geringen Ge-Bedeckungen noch eine klare (2×1) Überstruktur zeigte, zeigten die LEED-Bilder mit zunehmender Ge-Bedeckungen ein mehr und mehr diffuses (1×1) Beugungsbild.

Aufgrund der geringen Ausdringlänge der UPS-Photoelektronen sowie der beobachteten In-Oberflächenanreicherung ist eine Bestimmung der Banddiskontinuität mit UPS an dieser Struktur nicht sinnvoll. UPS Valenzbandspektren würden hier lediglich das Valenzband der In-Ge Mischphase wiedergeben. Demgegenüber ergab eine Bestimmung des Ga3d-Ge3d Bindungsenergieabstandes mit monochromatisierter XPS bei einer Ge-Bedeckung von 15 Å einen Wert von

$$\Delta E_{CL} = 9.95 \pm 0.05 \text{ eV}, \quad (6.5)$$

der den entsprechenden Wert der reinen Heterostruktur um 150 meV überschreitet.

6.3.2 Diskussion

Wie Abb. 6.9 zeigt, segregiert das aufgebraachte In vollständig an die Oberfläche der Heterostruktur. Als treibende Kraft ist hier – ähnlich wie es beim System

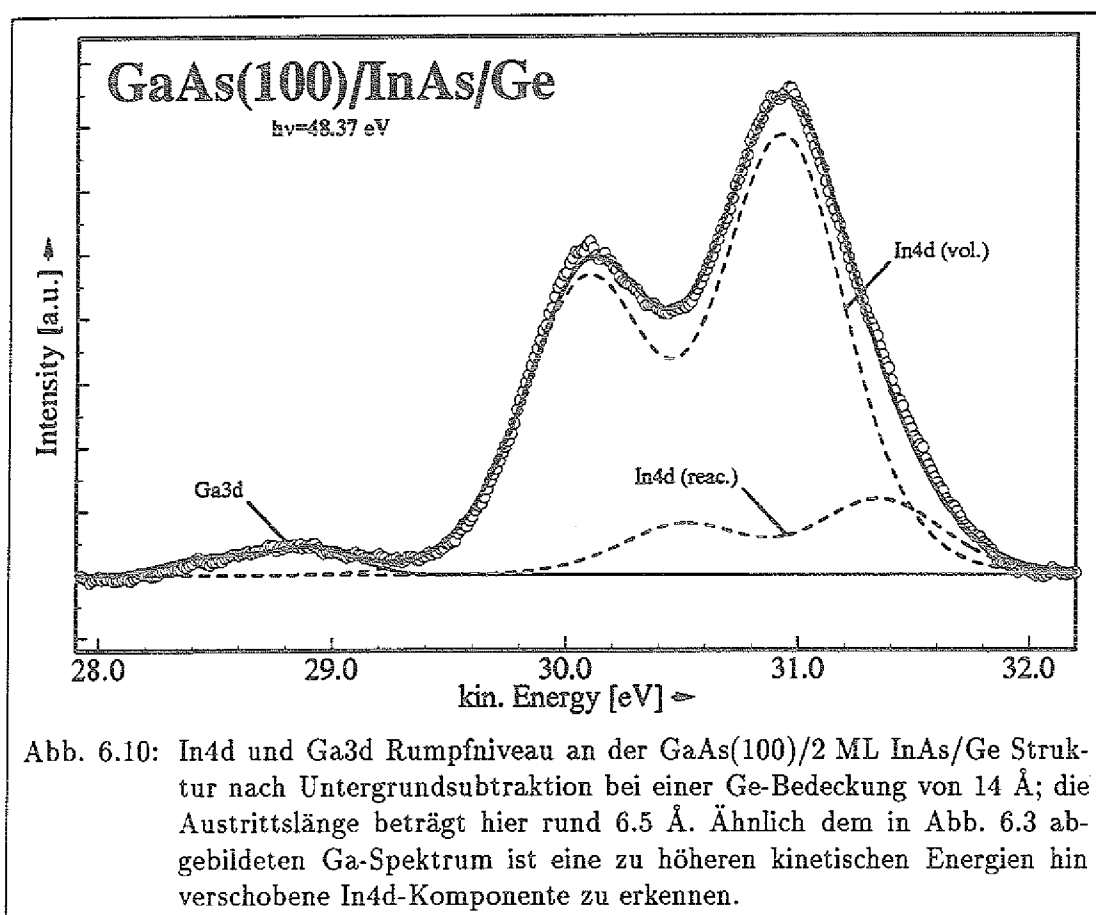


Abb. 6.10: In4d und Ga3d Rumpfniveau an der GaAs(100)/2 ML InAs/Ge Struktur nach Untergrundsubtraktion bei einer Ge-Bedeckung von 14 Å; die Austrittslänge beträgt hier rund 6.5 Å. Ähnlich dem in Abb. 6.3 abgebildeten Ga-Spektrum ist eine zu höheren kinetischen Energien hin verschobene In4d-Komponente zu erkennen.

GaAs(110)/Cs/Ge [1] beobachtet wurde – die durch das In hervorgerufene Verspannung zu nennen. Das System vermag durch den Transport des „störenden“ Indiums an die Oberfläche seine Gesamtenergie zu verringern, da der Ge-Film nunmehr unverspannt auf dem GaAs Substrat aufwachsen kann. Wie die an dieser Struktur auch für hohe Ge-Bedeckungen beobachteten LEED-Reflexe zeigen, liegt dieser In-reiche Oberflächenbereich in einer Nahordnung vor.

Sowohl die Größe (420 meV) als auch die Richtung der in Spektrum 6.10 für In vorgefundenen chemischen Verschiebung entspricht der, die bereits für das Ga3d Niveau der GaAs/Ge Struktur bestimmt wurde. Daher liegt es nahe, auch die chemisch verschobenen In-Komponenten durch In-Ge Bindungen zu erklären. Diese Interpretation wird auch durch die vergleichbaren Elektronegativitäten von In und Ga (1.5 gegenüber 1.8) unterstützt. An der Oberfläche der Struktur liegt demnach eine geordnete, In-Ge Verbindung vor, die – wie die starke Abschwächung des oberflächenempfindlichen As2p Signals bei niedrigen Bedeckungen zeigt – nur einen geringen As-Gehalt aufweist. Die charakteristische DD(2×1) Überstruktur der GeAs_x-Verbindung zeigt sich hier nicht.

Im Vergleich zur reinen GaAs/Ge Struktur sind die bei diesem System beobachteten Ausdringlängen der 2p und auch der 3d Niveaus von Ge, As und

vor allem Ga teilweise um mehr als den Faktor 2 höher. Dies deutet auf eine wesentlich stärkere Durchmischung des aufwachsenden Ge-Filmes mit den Substratbestandteilen hin als sie bei der reinen Heterostruktur beobachtet wurde. Vermutlich bildet sich bereits bei Verdrängung des In der InAs-Schicht durch Ge-Atome ein GeAs-artiger Kristall aus, auf dem die beobachtete InGe-Schicht aufschwimmt. Innerhalb dieses GeAs vermögen offensichtlich sowohl Ga als auch As deutlich besser zu diffundieren als in reinem Ge, so daß sich kein reiner Ge-Film, sondern vielmehr eine diffuse Mischung aus Ga, Ge und As unterhalb der InGe-Deckschicht ausbildet.

Die XPS-Messungen weisen darauf hin, daß der Bindungsenergieabstand von Ga3d-Substratniveau zu Ge3d Niveau der Deckschicht durch die strukturellen Veränderungen, die durch die InAs Zwischenschicht hervorgerufen werden, um 110 meV erhöht wird. Dies würde rechnerisch einer Verringerung der Valenzbanddiskontinuität um denselben Wert entsprechen.

Andererseits bleibt festzustellen, daß es sich hier vermutlich nicht um eine abrupte GaAs/Ge Grenzfläche sondern aufgrund der beobachteten Diffusion eher um die Grenzfläche von GaAs zu einer Ge-Ga-As Mischphase handelt. Da also nicht der Bindungsenergieabstand von Ge Atomen einer volumenartigen Ge-Phase zum Ga des Substrates, sondern vielmehr der Bindungsenergieabstand des Ge einer Mischphase zum Substrat-Kation bestimmt wird, kann von der Veränderung der Rumpfniveau-Bindungsenergieabstände nicht auf eine Veränderung der Banddiskontinuität geschlossen werden. Der gemessene Wert ist hier also nicht vergleichbar mit dem in Gl. 6.1 angegebenen. Mit den hier benutzten Methoden lassen sich daher keine Aussagen zur Banddiskontinuität der Struktur machen.

7 Gruppe IV Zwischenschichten in III-V Strukturen

Wie bereits in Kapitel 2 dargestellt wurde, sind an der heterovalenten III-V/IV Halbleitergrenzfläche ausgeprägte Grenzflächeneffekte zu erwarten, die sich auf die Größe der Banddiskontinuität auswirken können. Daher liegt der Ansatz nahe, Gruppe IV Zwischenschichten in die III-V Hetero- und Homostrukturen einzubringen, so daß zwei unmittelbar benachbarte IV/III-V Grenzflächen an der Heterogrenzfläche entstehen, die die Banddiskontinuität beeinflussen.

7.1 GaAs/AlAs Heterostrukturen

Hierfür bietet sich insbesondere das System GaAs/AlAs an. Aufgrund der geringen Gitterfehlانpassung ist es experimentell vergleichsweise leicht zugänglich und besitzt zudem durch die Breite der Anwendungsmöglichkeiten von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ in modernen optoelektronischen und hochfrequenztauglichen III-V Bauelementen erhebliche technologische Relevanz. In der jüngsten Vergangenheit wurden daher von einigen Gruppen [2, 44, 117, 138, 139] die Eigenschaften von GaAs(100)/IV/AlAs bzw. der entsprechenden invertierten Struktur untersucht. Hierbei wurden erhebliche, durch Si- und Ge-Zwischenschichten induzierte Veränderungen der Rumpfniveau-Bindungsenergieabstände gemessen, die insbesondere von der Gruppe um Franciosi entsprechend Gl. 3.19 als Veränderungen der Banddiskontinuitäten interpretiert werden. Da bei diesen Untersuchungen lediglich standard- bzw. monochromatisierte XPS eingesetzt wurde, sollten hochaufgelöste UPS-Spektren insbesondere des Ga3d-Rumpfniveaus neue, wertvolle Informationen zu diesem Materialsystem liefern.

Hierbei stellt sich einerseits die Frage nach der absoluten Größe der durch die Zwischenschicht hervorgerufenen Veränderungen, andererseits ist nach der Wirkungsweise der eingebrachten Zwischenschichten zu fragen. Sowohl Si als auch Ge sind Dotierstoffe in GaAs [6, p. 21], und es ist daher bislang umstritten, ob die beobachteten Effekte reale Veränderungen der Banddiskontinuität oder nicht vielmehr durch die Dotierung bedingte Artefakte darstellen. Schließlich ist für eine erfolgreichen Erklärung der Wirkungsweise der Gruppe IV Zwischenschichten eine detailliertere Kenntnis der Mikrostruktur der Heterogrenzfläche (s. Gl. 2.7-2.8 sowie Ref. [46]) notwendig.

Auf das GaAs(100) Substrat wird mit der MBE ein $0.1 \mu\text{m}$ Si-dotierter GaAs bzw. AlAs Buffer abgeschieden. Die Si-Zwischenschicht wird ähnlich wie typische Delta-Dotierungen nach einer dreiminütigen Wachstumspause unter Beibe-

System	$T_g(i)$ [°C]	$T_g(o)$ [°C]	Dotierung [cm ⁻³]	LEED	ΔE_{CL} [eV]	ΔE_v [eV]
GaAs(100)/AlAs		630	undot.	c(4 × 4)	54.366	0.375
		630	$n = 3 \times 10^{18}$	c(4 × 4)	54.355	0.364
		630	$n = 9 \times 10^{18}$	c(4 × 4)	54.363	0.372
		630	$n = 5 \times 10^{19}$	c(4 × 4)	54.352	0.361
GaAs(100)/Si/AlAs	630	630	undot.	DD(2 × 1)	54.021	0.030
GaAs(100)/Ge/AlAs	320	630	undot.	(2 × 1)	54.339	0.348
	320	320	undot.	(2 × 1)	54.005	0.014
AlAs(100)				(1 × 1)		
AlAs(100)/GaAs		630	undot.	(1 × 1)	54.411	0.420
AlAs(100)/Si/GaAs	630	630	undot.	(2 × 1)	54.689	0.698
AlAs(100)/Ge/GaAs	320	320	undot.	(2 × 1)	54.478	0.478

Tab. 7.1: Einfluß von 0.5 ML Si- und Ge-Zwischenschichten (1 ML = $6.29 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) auf die Banddiskontinuitäten von GaAs(100)/5 bzw. 6 ML AlAs bzw. AlAs(100)/5 ML GaAs Heterostrukturen (1 ML = 2.83 Å). Die Fehler des Bindungsenergieabstandes Ga3d-Al2p, ΔE_{CL} , und ΔE_v sind mit 0.025 und 0.05 eV anzusetzen. $T_g(i)$ und $T_g(o)$ bezeichnen die Wachstumstemperaturen der Zwischenschicht bzw. der III-V Deckschicht. Die Substratdotierung beträgt in allen Fällen $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, die nominelle Dotierung der Deckschicht ist ebenfalls angegeben.

haltung der As-Stabilisierung mit der Si-Dotierquelle bei einer Quelltemperatur von 1360°C und typischen Flußraten von $2.85 \times 10^{11} \text{ Si}/(\text{cm}^2\text{s})$ aufgebracht. Der Si-Fluß wird mit Hall-Messungen an niedrig dotierten Proben kalibriert. RHEED Aufnahmen zeigen eine diffuse (2 × 1) Rekonstruktion der Si-bedeckten III-V Oberflächen. Die Ge-Zwischenschichten werden nach Transfer aus der MBE in die Präparationskammer mit den in Kapitel 6 dargestellten Parametern aufgebracht. Die Ge-Bedeckungen wurden quantitativ mit der XPS (Ge2p-Intensität) kontrolliert. Anschließend werden die Proben zur Deposition der III-V Deckschicht wieder in die MBE transferiert. In allen Fällen entspricht der Intensitätsverlauf der XPS Substrat- und Deckschichtbanden (Al2p und Ga2p) gut dem für Lagenwachstum zu erwartenden Verlauf. Verunreinigungen (C bzw. O) lassen sich durch XPS Messungen bei keiner der hier vorgestellten Proben nachweisen.

Auffallend ist, daß die mit der UPS beobachteten Ga3d Niveaus des GaAs(100) Substrates eine deutlich geringere Halbwertsbreite (0.43 eV) aufweisen als die einer bei vergleichbaren Bedingungen abgeschiedenen, dünnen GaAs Deckschicht auf AlAs ($\approx 0.7 \text{ eV}$). Dies ist vermutlich auf eine stärkere Unordnung innerhalb der Deckschicht aufgrund einer erhöhten Grenzflächenrauigkeit zurückzuführen. Aufgrund der allgemein symmetrischen Bandenform und der geringen Austrittslänge der Photoelektronen ($\approx 6.8 \text{ Å}$, s.u.) ist der Einfluß einer Bandverbiegung demgegenüber auszuschließen.

7.1.1 Beeinflussung von ΔE_v

Meßergebnisse

Tabelle 7.1 gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten GaAs/AlAs Heterostrukturen mit 0.5 ML Si- und Ge-Zwischenschichten, die bei verschiedenen Wachstumstemperaturen für Zwischenschicht und Deckschicht präpariert wurden. Die aus der Veränderung der Al2p und Ga3d Rumpfniveau-Bindungsenergien ermittelte Modifikation der Banddiskontinuitäten stimmt im Rahmen des Meßfehlers sehr gut mit den von der Gruppe um Franciosi angegebenen Werten überein. Lediglich für die AlAs(100)/Ge/GaAs Struktur wurde ein deutlich geringerer Wert für die Banddiskontinuität ermittelt, jedoch stimmt auch hier die Richtung der Veränderung mit den von Franciosi et al. angegebenen Werten überein. Die Banddiskontinuität wurde mit Beziehung 3.19 unter Berücksichtigung der Bindungsenergien des Ga3d Niveaus (s. Gl. 3.18) sowie des Al2p_{3/2} Niveaus relativ zu den Valenzbandmaxima der jeweiligen Volumenproben

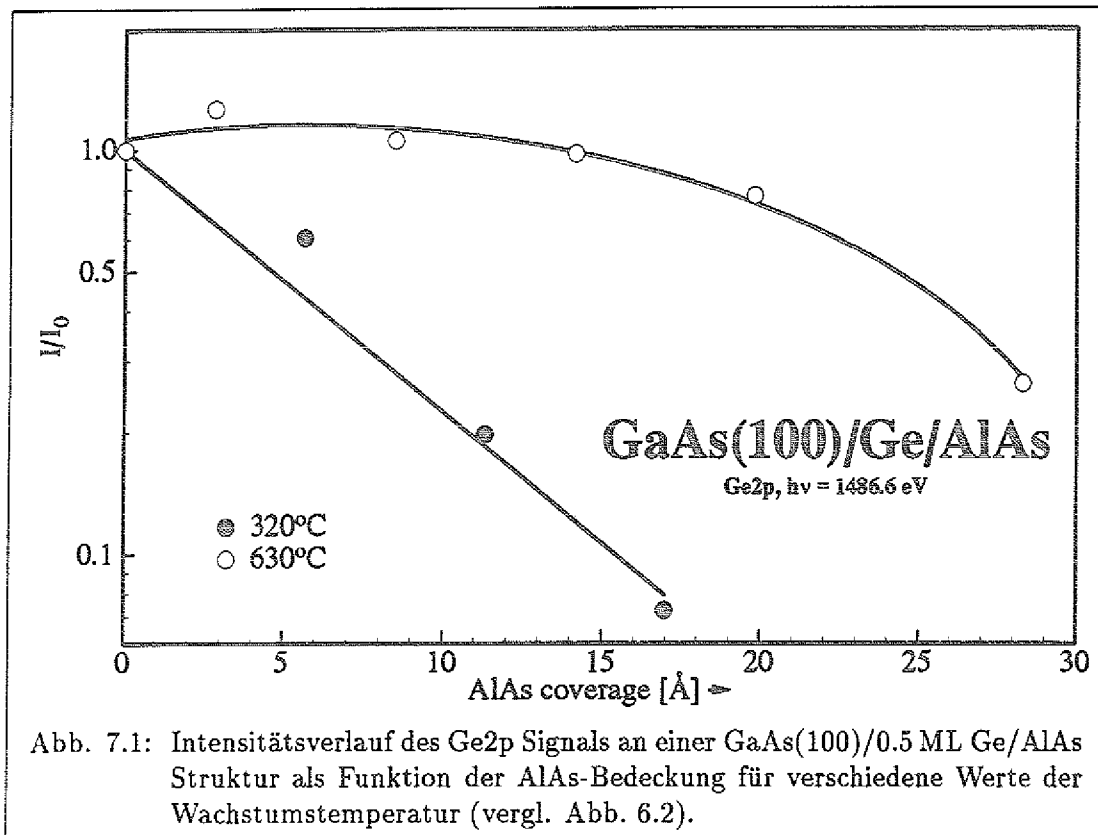
$$E_{AlAs}^{Al2p_{3/2}} = 72.60 \pm 0.025 \text{ eV} \quad (7.1)$$

bestimmt. Die mit der UPS durchgeführten Messungen für Strukturen mit GaAs-Substrat geben die mit der XPS bestimmten absoluten Werte nicht zufriedenstellend wieder. Dennoch bestätigt die UPS zumindest auch tendenziell die durch das Einbringen der Zwischenschicht verursachte Veränderung der Banddiskontinuität.

Zur Untersuchung des Diffusionsverhaltens der Zwischenschicht wurden GaAs(100)/AlAs Strukturen bei verschiedenen Wachstumstemperaturen hergestellt. Da Ge im Vergleich zu Si einen deutlich höheren Photoionisationsquerschnitt besitzt, soll hier insbesondere das Verhalten einer Ge-Zwischenschicht dargestellt werden, auf die AlAs bei 320°C und 630°C aufgebracht wurde. Wie Abb. 7.1 zeigt, folgt die Ge2p-Intensität bei einer Wachstumstemperatur von 630°C offensichtlich nicht dem hier zu erwartenden exponentiellen Verlauf, $\lambda \approx 10\text{\AA}$, sondern fällt deutlich schwächer ab. Der Ge-Film verbleibt also nicht an der Grenzfläche, sondern wird in die AlAs-Deckschicht transportiert. Die für diese Probe bestimmte Banddiskontinuität (s. Tab. 7.1) ist nur unwesentlich geringer als die der reinen GaAs(100)/AlAs Heterostruktur. Demgegenüber zeigt die bei 320°C gewachsene Struktur den erwarteten Ge2p-Intensitätsverlauf. Die niedrige Depositionstemperatur der AlAs-Schicht führt ebenfalls zu einer ausgeprägten Verringerung des Ga3d-Al2p Bindungsenergieabstandes (s. Tab. 7.1).

Zur Untersuchung des Einflusses der Dotierung auf Banddiskontinuität wurden GaAs(100)/AlAs Proben mit extrem hohen Deckschichtdotierungen präpariert (s. Tab. 7.1). Aufgrund der bei Volumenkonzentrationen von rund $4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ einsetzenden Autokompensation [140] stellen derartige Dotierstoffkonzentrationen die obere Grenze für die mit MBE erreichbaren Si-Dotierungen dar.

Durch die vornehmlich in Wachstumsrichtung verlaufende Diffusion der Si-Dotieratome wird insbesondere bei hohen Wachstumstemperaturen in Proben



vom Typ GaAs(100)/IV/AlAs die nominell undotierte AlAs-Deckschicht dotiert [141]. Dies ist wegen des vergleichbaren Diffusionsverhaltens für Si und Ge in GaAs auch für die Ge-haltigen Schichten zu erwarten [142, 143]. Durch die bewußte Dotierung der Deckschicht kann der Einfluß der Deckschichtdotierung auf die hier präparierten Proben, die keine Si-Zwischenschicht enthalten, experimentell von dem einer Zwischenschicht getrennt werden. Wie Tabelle 7.1 zeigt, ist der Einfluß der Dotierung auf die experimentell bestimmte Banddiskontinuität im Vergleich zur nominell undotierten Struktur jedoch offensichtlich vernachlässigbar.

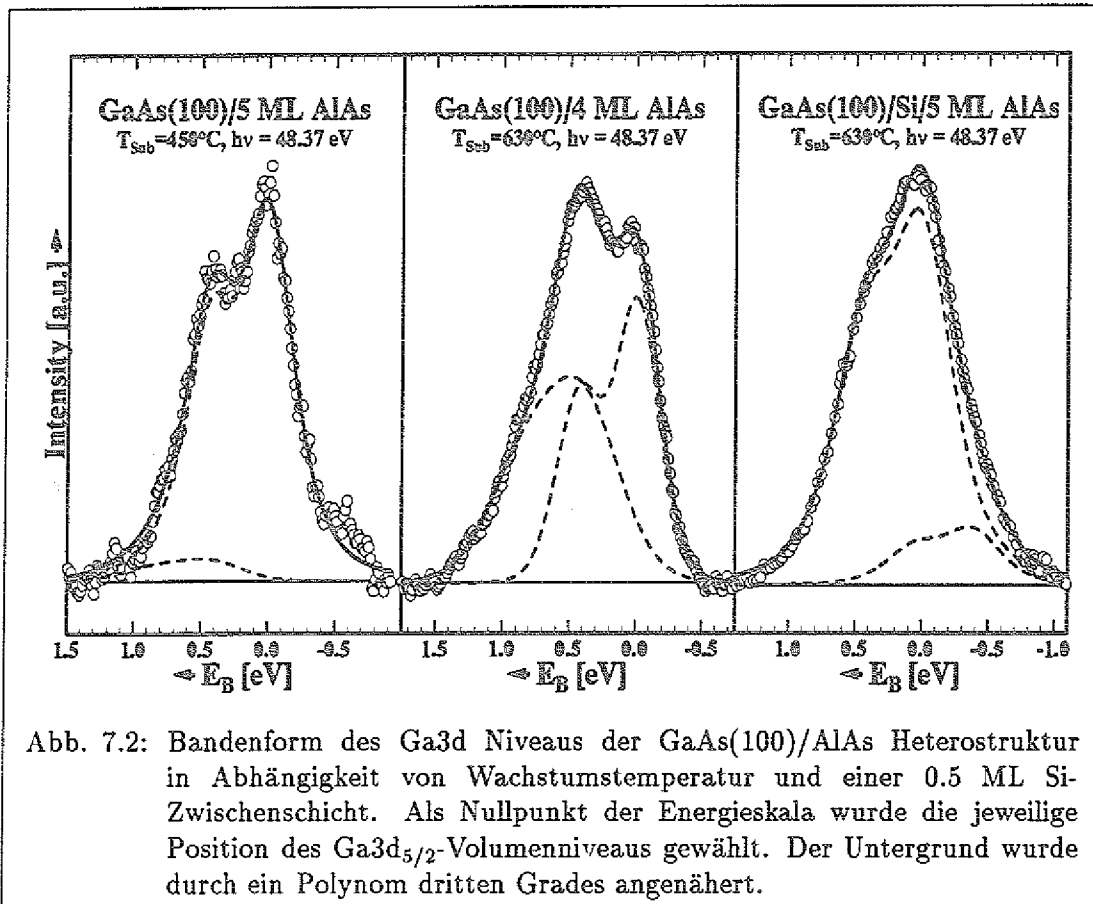
Der geringe Einfluß der Bandverbiegung wird auch durch selbstkonsistente Berechnungen des Potentialverlaufs in den untersuchten Proben bestätigt. Hierfür wurden midgap-pinning an der AlAs-Oberfläche und eine Valenzbanddiskontinuität von 0.4 eV angenommen. Die Flächendichte der Si-Deltadotierung wurde zu $7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ mit einer symmetrischen räumlichen Verteilung von $\pm 5 \text{ Å}$ um die Grenzfläche angesetzt. Die Substratdotierung betrug wie in den experimentell untersuchten Proben $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die numerisch bestimmte Bandverbiegung über die 20 Å dicke AlAs-Deckschicht betrug lediglich $\approx 25 \text{ meV}$ und ist daher nicht als Ursache für die mit der XPS gemessenen Veränderungen anzusehen.

Diskussion

Wie ein Vergleich der Rumpfniveau-Bindungsenergieabstände in Tabelle 7.1 und Abbildung 7.1 zeigt, hat eine erhöhte Diffusion des Ge-Zwischenschichtmaterials in die AlAs-Deckschicht einen signifikanten Einfluß auf den experimentell bestimmten Ga3d-Al2p Bindungsenergieabstand. Die Zwischenschicht vermag ihren Einfluß auf die elektronische Struktur offenbar nur dann zu entfalten, wenn „makroskopische“ Mengen (d.h. $> 1/10$ ML) von Zwischenschichtatomen an der Grenzfläche lokalisiert bleiben. Dies ist ein erstes Anzeichen dafür, daß vor allem eine hohe Konzentration von Zwischenschichtatomen nahe der Grenzfläche für ihre Wirkungsweise verantwortlich ist.

Die Messungen an Strukturen mit Si dotierten AlAs-Deckschichten erlauben darüber hinaus eine Analyse des Einflusses vergleichsweise geringer Dotierstoffmengen in der Deckschicht, wie sie etwa durch Diffusion [141, 144] bedingt sein können. Sie ist insofern von Interesse, als die mit ihr verbundene Raumladungszone zu Artefakten bei der Bestimmung der Rumpfniveau-Bindungsenergieabstände führen kann. So werden die von Sorba et al. [2] vorgestellten Resultate in den von Akazawa et al. [44] durchgeführten Berechnungen und auch nach Überlegungen von Hashimoto et al. [138] ausschließlich durch Raumladungszonen aufgrund einer verschleppten Dotierung sowie Oberflächenpinning erklärt. Die hier vorgestellten Resultate scheinen dem jedoch zu widersprechen. Eine gezielt eingebrachte, hohe Dotierung der Deckschicht führt nicht zu einer signifikanten Veränderung des gemessenen Al2p-Ga3d Bindungsenergieabstandes. Vielmehr scheinen die Nähe zur Heterogrenzfläche und die Lokalisierung der Gruppe IV Zwischenschicht wesentliche Voraussetzungen für ihren ausgeprägten Einfluß auf die Bindungsenergieabstände darzustellen. Die experimentell bestimmten Veränderungen scheinen in diesem Sinne reale Veränderungen darzustellen. Nicht auszuschließen sind jedoch nach wie vor Artefakte, die hervorgerufen werden durch eine starke, diffusive Dotierung des Substrates (s. Abb. 3.3), Bandverbiegung aufgrund von Oberflächenpinning oder chemisch verschobene Rumpfniveau-Komponenten, die auch durch monochromatisierte XPS nicht aufgelöst werden können.

Die Ursachen für die beobachteten Diskrepanzen zwischen den mit XPS und UPS bestimmten Banddiskontinuitäten sind noch weitgehend unklar. Da die Linienform des Ga3d-Niveaus recht gut der zu erwartenden Form entspricht, liegt die Ursache der Abweichung vermutlich eher in der Positionsbestimmung des Valenzbandmaximums begründet. So könnten etwa eine hohe Zahl von Oberflächenzuständen im AlAs zu einer veränderten Position des hochenergetischen Einsatpunktes führen. Auch die geringe Dicke der AlAs-Schicht kann eine Ursache für die beobachteten Effekte darstellen, wenn etwa Photoelektronen des Substrates das Signal der AlAs-Deckschicht überlagern. Darüber hinaus könnte durch den Übergang vom direkten Halbleiter GaAs zum indirekten wide-gap Material AlAs auch eine Veränderung der für den Photoemissionsprozeß verantwortlichen Zu-



standsdichte erfolgen, was die Verschiebung der gemessenen Bandpositionen zur Folge hätte. Schließlich ist auch – wie von Hirakawa et al. [145] berichtet – ein rund 11 Å breiter Transient des Potentialverlaufs beim Übergang von GaAs in die AlAs-Deckschicht als Ursache für die Diskrepanz vorstellbar.

7.1.2 Beeinflussung der Grenzflächenmorphologie

Um den Einfluß der Gruppe IV Zwischenschichten auf die Grenzflächenmorphologie zu untersuchen, wurden bei GaAs(100)/AlAs Proben hochaufgelöste UPS Spektren des Ga3d-Niveaus mit dem HeII-Satelliten ($h\nu = 48.37$ eV) aufgenommen.

Meßergebnisse

Abb. 7.2 zeigt Spektren des Ga3d Niveaus an GaAs(100)/AlAs Heterostrukturen, die mit verschiedenen Depositionstemperaturen der AlAs-Deckschicht sowie mit Si-Zwischenschicht präpariert wurden. Die Wachstumsbedingungen des Substrates waren in allen Fällen identisch. Wie ein erster Vergleich zeigt, hat sowohl die Wachstumstemperatur der Deckschicht als auch eine Si- bzw. Ge-Zwischenschicht

System	T_{sub} [°C]	FWHM (v)[eV]	Mix (v)	FWHM (r)[eV]	Mix (r)	Shift [eV]
GaAs(100)/5 ML AlAs	450	0.45	1.7	0.56	15.7	0.42
GaAs(100)/4 ML AlAs	630	0.45	1.9	0.65	2.0	0.43
GaAs(100)/Si/5 ML AlAs	630	0.55	1.9	0.50	2.6	-0.39
GaAs(100)/Ge/3 ML AlAs	630	0.59	1.4	0.89	6.5	-0.45

Tab. 7.2: Parameter der Kurvenanpassung für die Spektren des Ga3d-Niveaus an der GaAs(100)/AlAs Heterostruktur. Angegeben sind die Halbwertsbreite und das Mixing-Ratio für Volumen- (v) und reagierte (r) Komponente sowie der chemical shift der reagierten Komponenten auf der Bindungsenergieskala. Die drei ersten Parametersätze entsprechen den in Abb. 7.2 abgebildeten Spektren.

einen deutlichen Einfluß auf die Bandenform. Die Ergebnisse einer ausführlichen Analyse sind in Tabelle 7.2 zusammengefaßt.

Das Spektrum der bei 450°C gewachsenen Struktur zeigt eine dominierende Volumenkomponente, deren Bandenform weitgehend der für die GaAs(100)-Oberfläche vorgefundenen Form entspricht (vergl. Abb. 5.4). Darüber hinaus ist eine reagierte Komponente geringerer Intensität sichtbar, die um rund 420 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Demgegenüber zeigt das Spektrum der bei 630°C gewachsenen Struktur neben der Volumenkomponente, deren Bandenform hier fest vorgegeben wurde, eine verschobene Komponente deutlich höherer Intensität, die stärkere gaussförmige Anteile besitzt und ebenfalls signifikant verbreitert ist. Der Wert ihres „chemical shift“ entspricht mit rund 0.43 eV dem für 450°C vorgefundenen Betrag.

Die besten Anpassungsergebnisse für Ga3d-Spektren von Schichtsystemen, die eine Si oder Ge-Zwischenschicht enthalten, wurden mit einer stark verbreiterten Volumenbande erzielt. Darüberhinaus wurde eine zweite, ebenfalls verbreiterte, stärker gaussförmige Bande ermittelt, die um rund 0.4–0.5 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist.

Zur weitergehenden Analyse zur Natur der für die GaAs(100)/AlAs Heterostrukturen vorgefundenen reagierten Komponenten wurde der Intensitätsverlauf beider Ga3d-Komponenten bei einer Wachstumstemperatur von 630°C in Abhängigkeit von der AlAs-Bedeckung bestimmt (s. Abb. 7.3). Hierzu wurde die Anregungsleistung der UPS-Quelle sorgfältig auf identische Betriebsparameter eingestellt. Bei der Kurvenanpassung wurde die Bandenform der Volumenkomponente festgehalten, die Form der reagierten Komponente wurde als freier Parameter der Anpassung bestimmt. In allen Fällen wurde eine verbreiterte Form mit stark gaussförmigen Anteilen gefunden. Ihre Position war stets rund 0.4 eV zu höheren Bindungsenergien hin verschoben.

Da die Wachstumstemperatur der AlAs-Deckschicht offenbar einen starken

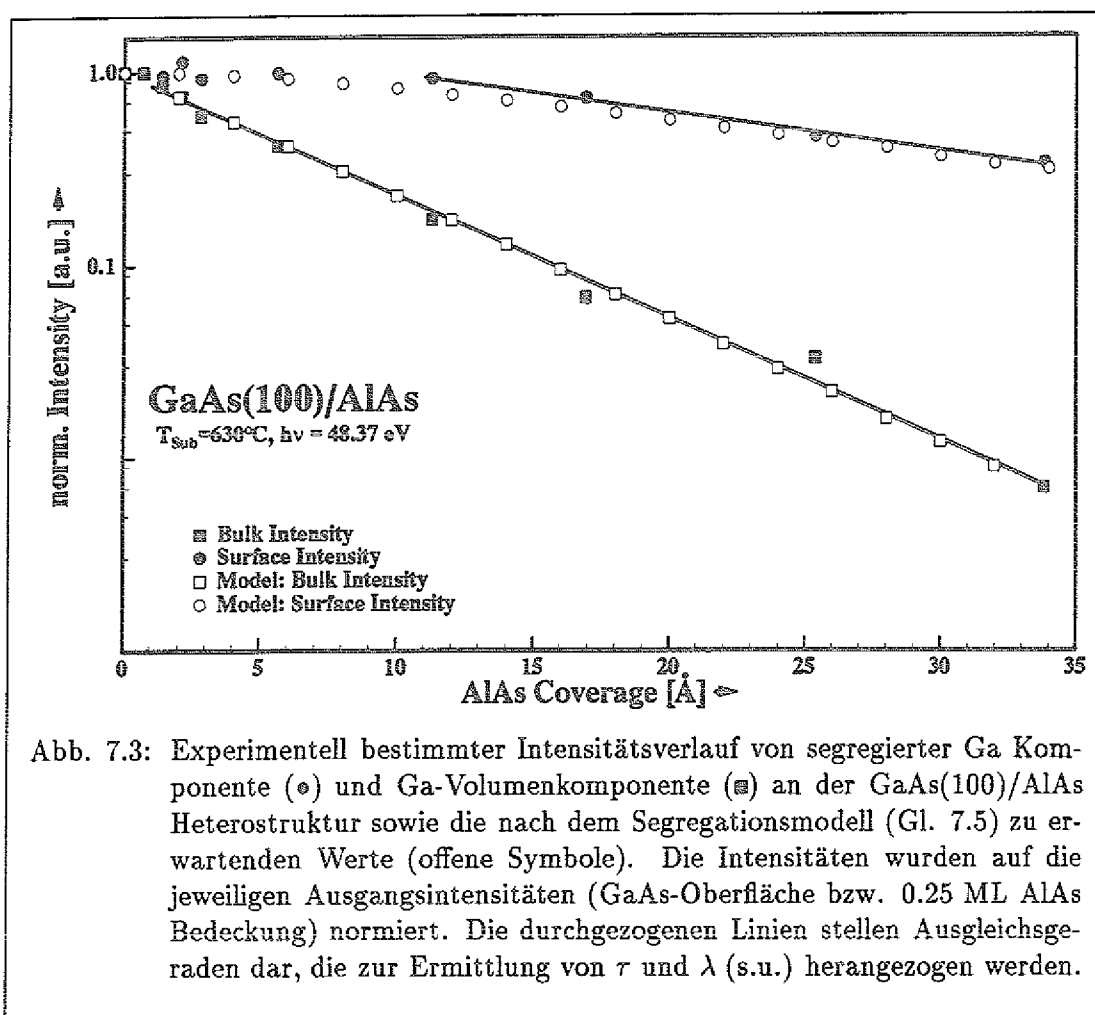
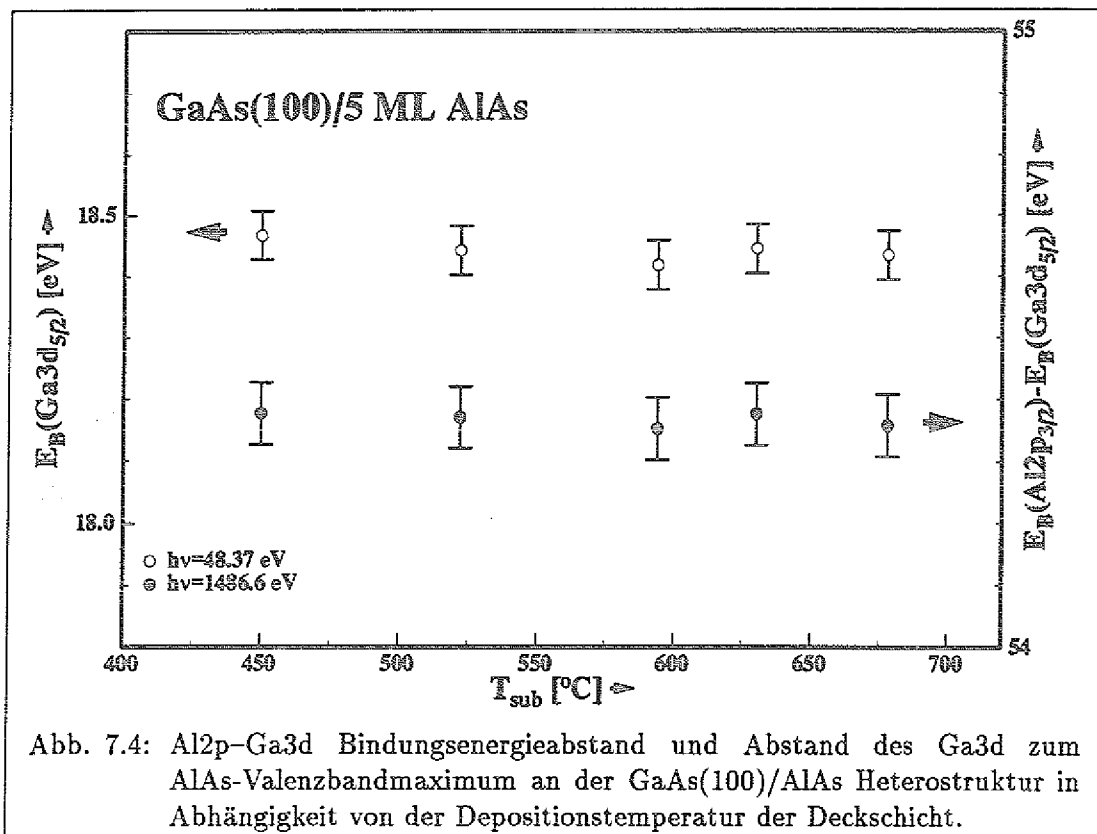


Abb. 7.3: Experimentell bestimmter Intensitätsverlauf von segregierter Ga Komponente (●) und Ga-Volumenkomponente (■) an der GaAs(100)/AlAs Heterostruktur sowie die nach dem Segregationsmodell (Gl. 7.5) zu erwartenden Werte (offene Symbole). Die Intensitäten wurden auf die jeweiligen Ausgangsintensitäten (GaAs-Oberfläche bzw. 0.25 ML AlAs Bedeckung) normiert. Die durchgezogenen Linien stellen Ausgleichsgeraden dar, die zur Ermittlung von τ und λ (s.u.) herangezogen werden.

Einfluß auf die experimentell beobachtete Bandenform hat, stellt sich die Frage nach dem Zusammenhang von Wachstumstemperatur und Banddiskontinuität. Hierzu wurden sowohl der Ga3d-Al2p Bindungsabstand als auch der Abstand von Ga3d-Volumenniveau zu AlAs Valenzbandmaximum mit monochromatisierter XPS bzw. mit UPS in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur bestimmt (s. Abb. 7.4). Im Rahmen des Meßfehlers wurde keine signifikante Veränderung beider Größen festgestellt

Diskussion

Das Auftreten einer verschobenen Komponente in den Ga3d-Rumpfniveauspektren weist auf geringe Mengen Ga hin, die sich in einer im Vergleich zum GaAs-Substrat veränderten chemischen Umgebung befinden. Wie Abbildung 7.2 zeigt, ist dieses Phänomen stark temperaturabhängig. Da Verunreinigungen der Probenoberfläche nicht beobachtet wurden, liegt es nahe, diese veränderte Umgebung mit der AlAs-Deckschicht zu identifizieren. Demnach ist von Segregation des Ga



in die Deckschicht auszugehen. Der Materialtransport wird hierbei vermutlich durch die höhere Bindungsenergie von AlAs (1.98 eV) gegenüber GaAs (1.59 eV) angetrieben [146]. Da die Gesamtintensität des segregierten Materials bereits bei einer AlAs-Bedeckung von 0.25 ML erreicht ist, werden insgesamt rund 0.25 ML Ga transportiert.

Die Segregation vermag sowohl die beobachtete starke Temperaturabhängigkeit als auch die ausgeprägte Verbreiterung der segregierten Ga3d-Bande zu erklären. Die statistische Verteilung der übernächsten Al-Nachbarn eines Ga-Atoms, das in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ gelöst ist, unterliegt bei Vernachlässigung unterschiedlicher Bindungsenthalpien einer Binomialverteilung, so daß sich eine Verteilung der Ga-As-Al Bindungskonfigurationen ausbildet, die jeweils unterschiedliche „chemical shifts“ zur Folge haben und sich summarisch zu einer verbreiterten Ga3d-Bandenform überlagern. Diese Überlegung wird auch durch Spektren des Ga3d-Rumpfniveaus an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Proben für $x = 0.5$ und $x = 0.9$ bestätigt, die ebenfalls eine deutliche Verbreiterung der Bande (0.57 bzw. 0.69 eV) gegenüber der reinen GaAs(100) Oberfläche aufweisen. Eine Auswertung der XPS-Intensitäten wies auch hier auf einen deutlich erhöhten Ga-Oberflächengehalt hin.

Ga Segregation ist für das System $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ bereits aus der Literatur bekannt. So berichten etwa Chiang et al. [147] bei den von ihnen untersuchten MBE- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Proben von einer Ga-Anreicherung bzw. einer vollständigen

Al-Verarmung der Oberfläche. Im Gegensatz hierzu liefern die von Moison et al. [146] vorgestellten AES und XPS-Untersuchungen an GaAs(100)/AlAs Heterostrukturen keinen eindeutigen Hinweis auf Ga-Segregation, während diese Autoren für MBE-gewachsene $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Proben von Ga-Segregation mit einer charakteristischen Energie von 0.10 ± 0.05 eV berichten.

Zur einfachen thermodynamischen Beschreibung der Segregation während des MBE-Wachstums muß angenommen werden, daß sich die Oberfläche im Gleichgewicht befindet, die Segregation also nicht durch die Wachstumskinetik limitiert ist. Wie in Abschnitt 3.4 erläutert und auch in Ref. [146] bestätigt, ist diese Annahme aufgrund der hohen Platzwechselraten während des MBE-Wachstums berechtigt. Darüber hinaus zeigten Proben, die mit geringen AlAs-Wachstumsraten oder gar Wachstumsunterbrechungen während der AlAs-Deposition präpariert wurden, eine vergleichbare Intensität des segregierten Ga-Materials. Es ist überdies sinnvoll anzunehmen, daß der Segregationsprozeß in der Wachstumsfront stets zwischen der obersten, abgeschlossenen Monolage und der nächsten, im Aufbau befindlichen Monolage stattfindet.

Die Segregation eines Konstituenten an die Oberfläche eines Materials wird in der Literatur allgemein durch eine phänomenologische Segregationsenergie, E_s , beschrieben, die über die von McLean formulierte Beziehung [148, p. 48] die Verteilung von Volumen- und Oberflächenkonzentration, x_B bzw. x_S , bestimmt.

$$\frac{x_S}{1 - x_S} \cdot \frac{1 - x_B}{x_B} = \exp \frac{E_s}{kT} = K. \quad (7.2)$$

Da während des Wachstums der AlAs-Deckschicht kein Ga angeboten wird, wird das Ga der Oberfläche, x_S , teilweise in die nächste Monolage transportiert, um dort die neue Oberflächenkonzentration, x'_S , auszubilden während das restliche Ga-Material an seinem Platz verbleibt, wo es dann als die neue Volumenkonzentration, x'_B , anzusehen ist, d.h. $x_S = x'_B + x'_S$. Für kleine x_S (hier 0.25 ML) lassen sich diese Beziehung und Gl. 7.2 zu einer Näherungsformel für die neue Oberflächenkonzentration kombinieren:

$$x'_S \approx x_S \cdot \left(\frac{K}{K + 1} \right) = x_S \cdot \sigma, \quad (7.3)$$

σ kennzeichnet die Effizienz für den Transport des Ga in die nächste AlAs-Monolage. Dieses einfache Verhalten führt zu einer exponentiell abfallenden Verteilung des segregierten Ga-Materials in der AlAs-Deckschicht, die durch σ bzw. den äquivalenten Parameter $\tau = -a_0/(2 \ln \sigma)$ charakterisiert wird ($a_0 = 5.64$ Å). Darüber hinaus schwimmt eine immer geringer werdende Menge Ga auf der Oberfläche auf. Segregieren insgesamt N Ga-Atome, so ergibt sich für eine AlAs-Schicht der Dicke h damit in erster Näherung folgende Ga-Verteilung als Funktion des Abstandes $h > 0$ von der Grenzfläche:

$$V(x) = N \cdot \begin{cases} \frac{1}{\tau} e^{-\frac{x}{\tau}} & 0 < x < h \quad (\text{subsurface}) \\ e^{-\frac{x}{\tau}} & x = h \quad (\text{surface}) \end{cases}. \quad (7.4)$$

Die Intensität des Signals des segregierten Materials läßt sich dann mit der Ausdringlänge, $\lambda \approx 6.8\text{\AA}$, sowie bei Benutzung der Abkürzung $1/\mu = 1/\lambda - 1/\tau$ wie folgt formulieren:

$$I_s(h) \propto N \exp(-h/\tau) \left\{ 1 + \frac{\mu}{\tau} \left(1 - e^{-\frac{h}{\mu}} \right) \right\} \quad (7.5)$$

Für $\mu > 0$ d.h. $\tau > \lambda$ und große Dicken, h , nimmt der Term in der geschweiften Klammer den Wert 1 an, so daß nun näherungsweise gilt:

$$I_s(h) \propto \exp(-h/\tau). \quad (7.6)$$

Diese Beziehung erlaubt für hohe AlAs-Schichtdicken h die Bestimmung von τ aus dem Intensitätsverlauf des segregierten Ga.

Aus Abb. 7.3 erhält man so für $h > 10\text{\AA}$ einen Wert von $\tau \approx 22\text{\AA}$, so daß die bei der Herleitung von Gl. 7.6 benutzte Bedingung $\tau > \lambda$ gut erfüllt ist. Aus diesem Wert für τ ergibt sich eine Segregationseffizienz von $\sigma=88\%$ und mit Gl. 7.3 ein Wert für die Segregationsenergie von

$$E_s = 0.15 \pm 0.1\text{ eV}, \quad (7.7)$$

in guter Übereinstimmung mit dem von Moison et al. [146] an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ Proben ermittelten Wert von $E_s = 0.1 \pm 0.05\text{ eV}$. Wie Abb. 7.3 zeigt, kann der experimentell ermittelte Intensitätsverlauf der segregierten Komponente erfolgreich mit Gl. 7.5, einem Wert von $N = 0.25\text{ ML}$, und den für λ ($\approx 6.8\text{\AA}$) und E_s bestimmten Parametern beschrieben werden.

Neben der von vielen Autoren beobachteten Mikrorauigkeit der GaAs(100)/AlAs Grenzfläche [149, 150, 151, 152] stellt die Segregation damit bei typischen Wachstumstemperaturen einen weiteren Faktor dar, der die Schärfe der Grenzfläche auf atomarer Skala aufweicht und damit auch Bauelementeigenschaften unmittelbar beeinflusst. Aufgrund des geringen Wertes der Segregationsenergie ist zweifelhaft, ob die Segregation kinetisch durch eine Verringerung der Wachstumstemperatur oder eine Erhöhung des Al-Flusses unterdrückt werden kann, ohne daß diese Veränderung der Wachstumsbedingungen nicht gleichzeitig zu schwerwiegenden Veränderungen der Grenzflächenmorphologie (z.B. der Grenzflächenrauigkeit aufgrund erhöhter Stufenbildung) führt.

Im Gegensatz zur reinen Heterostruktur zeigt die Ga3d-Bande der Struktur mit 0.5 ML Si- und auch Ge-Zwischenschicht (s. Abb. 7.2) keine segregierte Komponente, sondern lediglich eine zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschobene Bande. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß die Segregation von Ga, die als Ursache der hochenergetischen Bande identifiziert wurde, durch die Zwischenschicht unterdrückt wird. Die sowohl für Ge- als auch Si-Zwischenschichten beobachteten, bei niedrigeren Bindungsenergien auftretenden Ga3d-Anteile wurden bereits im System GaAs(100)/Ge beobachtet (vergl. Abb. 6.3) und dort durch den Akzeptorcharakter des Ga-erklärt.

Es lassen sich lediglich Vermutungen über die Gründe für die Unterdrückung der Ga-Segregation durch die Si- und Ge-Zwischenschichten anstellen. So beobachteten Tran und Chambers [153] in XPD Untersuchungen an der (2×1) -GaAs(100)/Si Oberfläche substitutionelles Si in den ersten drei Monolagen des Substrates. Si bildet also an der Oberfläche keine segregierte Schicht, sondern diffundiert teilweise in das GaAs-Substrat. Die Region nahe der Grenzfläche ist nach diesen Ergebnissen stark verspannt. Es ist daher vorstellbar, daß Ga durch die strukturellen Veränderungen, die die Grenzfläche durch Einbringen der Si- und vermutlich auch Ge-Schicht erfährt, an der Segregation gehindert wird. Darüber hinaus ist in Analogie zu der von Schubert [141] geschilderten, durch Bandverbiegung induzierten Segregation vorstellbar, daß die partiell positiv geladenen Ga-Rümpfe durch die negative Dotierung in der Nähe der Grenzfläche an der Segregation gehindert werden. Wie der geringe Wert der Segregationsenergie zeigt, muß die Potentialschwelle hierfür nicht notwendigerweise groß sein.

Die beobachtete Verbreiterung der Ga3d Rumpfniveaus nach Einbringen einer Gruppe IV Zwischenschicht kann grundsätzlich durch mehrere Prozesse erklärt werden. Hierzu zählen eine (hier nicht aufgelöste) Überlagerung weiterer chemisch verschobener Komponenten, eine starke Bandverbiegung an der Oberfläche, eine ungeordnete Veränderung der Ga Bindungsumgebung durch substitutionelles Si oder auch eine Verringerung der Loch-Lebensdauer durch die Atome der Zwischenschicht.

Das Auftreten weiterer, chemisch verschobener Komponenten in den hier untersuchten GaAs(100)/IV/AlAs Schichten ist aufgrund der vergleichsweise hohen Auflösung der UPS eher unwahrscheinlich. Zudem lassen sich die beobachteten Bandenformen nicht ohne weiteres mit einem Modell, das – ähnlich dem Segregationsmodell – chemisch verschobene Komponenten berücksichtigt, in Einklang bringen. Es erscheint ebenfalls eher unwahrscheinlich, daß eine starke Bandverbiegung die Ursache für die Verbreiterung darstellt. Sie müßte auf einer Längenskala von $\lambda \approx 7 \text{ \AA}$ Werte in der Größenordnung von 100–200 meV annehmen. Eine derartige Feldstärke liegt bereits in der Größenordnung der Banddiskontinuität und würde diese derart überlagern, daß es hier keinen Sinn mehr machen würde, beide Phänomene konzeptionell voneinander zu trennen. Überdies widerspricht eine ausgeprägte Bandverbiegung an der Oberfläche den Ergebnissen der zu diesem System durchgeführten Modellrechnungen. Demgegenüber ist es sinnvoll und auch eher mit der Literatur vereinbar, daß die Si-Zwischenschicht an der Grenzfläche, d.h. substitutionelles Si bzw. Ge, für die Verbreiterung der Rumpfniveaus verantwortlich ist. So sind sowohl der Einfluß inequivalenter Bindungsumgebungen der Ga-Atome (Si-Ga, Ga-As Bindungen) als auch eine Verringerung der Loch-Lebensdauer durch erhöhte Streuung bzw. durch eine hohe, dotierungsbedingte Elektronenkonzentration als mögliche Ursachen für eine Verbreiterung anzusehen.

Offensichtlich ist die Wirkungsweise der Si- und Ge-Zwischenschichten zwei-

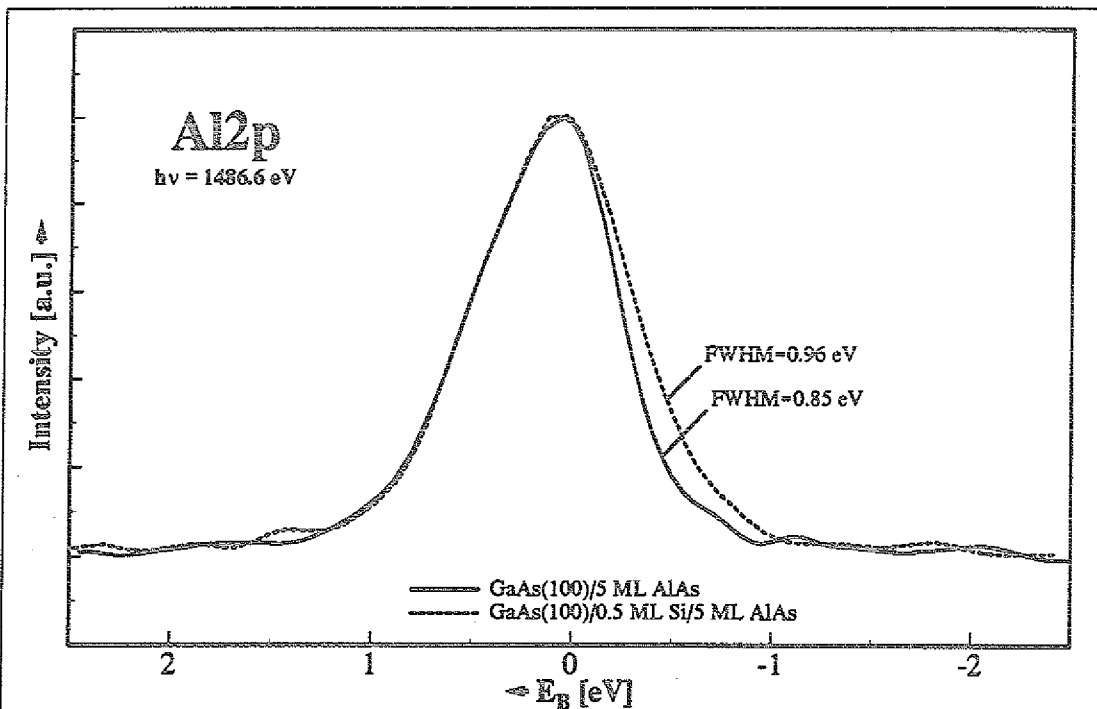


Abb. 7.5: Mit monochromatisierter XPS aufgenommenes Spektrum des Al2p-Niveaus an der GaAs(100)/AlAs Struktur sowie Spektrum der Heterostruktur mit 0.5 ML Si-Zwischenschicht. Das Maximum der Intensität wurde als Nullpunkt der Energieskala gewählt.

fach. Sie führen einerseits zu einer Veränderung der Rumpfniveau-Bindungsenergien, was als Veränderung der Banddiskontinuität interpretiert werden kann, andererseits unterdrücken sie die an der reinen GaAs(100)/AlAs Heterostruktur beobachtete Ga-Segregation. Es stellt sich also die Frage, ob beide Effekte zueinander in Beziehung stehen.

Da die Segregation stark temperaturabhängig ist, läßt sich auch die Menge des segregierten Ga in GaAs(100)/AlAs Heterostrukturen durch Variation der Temperatur verändern. Wie jedoch Abb. 7.4 zeigt, sind sowohl der Ga3d-Al2p Bindungsenergieabstand als auch die Position des Ga3d-Niveaus relativ zum Valenzbandmaximum der AlAs-Schicht unabhängig von der Temperatur. Daher ist auch die Banddiskontinuität unabhängig von der Menge des segregierten Ga. Daraus ist zu schließen, daß die Wirkung der Si- und Ge-Zwischenschichten auf die elektronischen Eigenschaften der Heterostruktur nicht mit der durch sie induzierten, strukturellen Veränderung der Heterogrenzfläche verknüpft ist.

Diese Beobachtung unterstützt Ergebnisse theoretischer Arbeiten von Baroni et al. [31] für gitterangepaßte und von Dandrea et al. [30] für verspannte Heterostrukturen. Demnach hängt der Wert der Banddiskontinuität für Heterostrukturen vom Typ AC/BC mit einer gemeinsamen Komponente C allgemein nicht von isovalenten und linearen Veränderungen (hier Ga-Al Platzwechsel) der

Heterogrenzfläche ab.

Ausblick

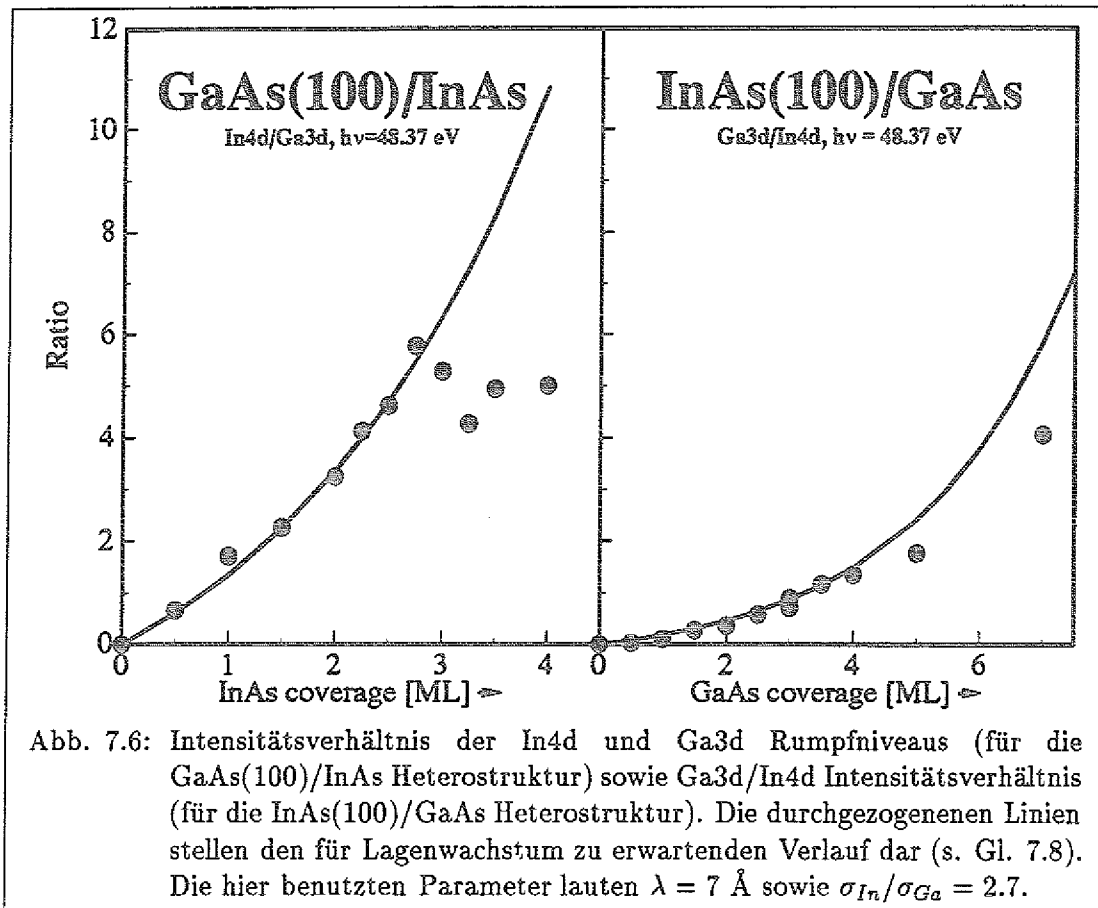
Mit hochaufgelösten UPS-Messungen konnte gezeigt werden, daß die Linienform des Ga3d-Niveaus durch Si- und Ge-Zwischenschichten und auch durch verschiedene Wachstumstemperaturen erhebliche Veränderungen erfährt. Diese Veränderungen wurden im Falle der GaAs(100)/AlAs Struktur durch eine Segregation von Ga bzw. im System GaAs(100)/IV/AlAs durch eine Unterdrückung der Segregation erklärt. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den von der Gruppe um Franciosi vorgestellten Resultaten, die mit monochromatisierter XPS gewonnen wurden. Dort[2] – wie auch hier mit XPS – wurde aufgrund der vergleichsweise schlechten Auflösung keine Veränderung der Ga3d-Bandenform beobachtet.

Da die Bestimmung der Banddiskontinuität erheblich von der Genauigkeit abhängt, mit der die Rumpfniveaupositionen bestimmt werden, ist zu fragen, ob nicht auch ähnliche Modifikationen der Linienform (und somit der Position) des Al2p-Niveaus in Abhängigkeit von Wachstumstemperatur und Zwischenschichtmaterial zu erwarten sind. Ein erstes Anzeichen hierfür ist eine Erhöhung der Halbwertsbreite des Al2p-Niveaus um ca. 100 meV durch die Si-Zwischenschicht in GaAs(100)/AlAs-Proben (s. Abb. 7.5). Sie wurde mit monochromatisierter XPS bestimmt und wird auch von Hashimoto et al. [138] bestätigt. Vor einer abschließenden Bewertung des Einflusses der Zwischenschichten auf die Banddiskontinuitäten sollten daher – in Ermangelung hochauflösender Gasentladungs- oder XPS-Quellen für diesen Bindungsenergiebereich – Messungen mit hochauflösender Synchrotronstrahlung, insbesondere zum Verhalten des Al2p-Niveaus, angestellt werden.

7.2 GaAs/InAs Heterostrukturen

Der Einfluß von Gruppe IV Zwischenschichten auf die Banddiskontinuität des zu rund 7% gitterfehlangepaßten Systems GaAs/InAs wurde bislang nicht ausführlich untersucht. Durch die Verspannung erfährt die Elementarzelle eine tetragonale Verzerrung. Insbesondere aufgrund dieser Asymmetrie in Wachstumsrichtung ergibt sich so eine Möglichkeit, die Wirkungsweise der Gruppe IV Zwischenschichten zu beeinflussen. Darüber hinaus erlaubt sie eine Betrachtung des Einflusses der Verspannung auf die Banddiskontinuität. Dieser Ansatz ist insofern interessant, als hier über die Verspannung auch die Volumeneigenschaften des Systems beeinflussbar sind und so auch Vorhersagen der auf Volumeneigenschaften beruhenden Modelle überprüfbar sind.

In diesem Abschnitt wird daher zunächst das Wachstum der reinen GaAs(100)/InAs und der invertierten InAs(100)/GaAs Heterostruktur charakterisiert. Anschließend wird in Analogie zum vorausgehenden Abschnitt die Wir-



kungsweise von Si und Ge-Zwischenschichten in diesen Schichtsystemen untersucht.

7.2.1 Wachstum der Heterostrukturen

Ein allgemein guter Überblick zum Wachstum von InAs auf GaAs(100) Substrat findet sich bei Schaffer et. al [83]. In den hier vorgestellten Untersuchungen wurde die „normale“ GaAs(100)/InAs Heterostruktur in weitgehender Übereinstimmung mit den von Brandt et al. [154] angegebenen Wachstumsbedingungen präpariert. Die Deposition erfolgte bei einem As/In-Flußverhältnis von rund 4:1 und einem In-BEP von 1.09×10^{-7} Torr. Die Substrattemperatur betrug 450°C . Wie RHEED-Untersuchungen der InAs(100) Oberfläche zeigen, liegen diese Wachstumsbedingungen kurz vor dem Übergang von einer As-stabilisierten (2×4) zur In-stabilisierten (4×2) Oberfläche, der bei ansonsten gleichen Flüssen durch eine Erhöhung der Substrattemperatur um 10°C herbeigeführt werden konnte. Dieses Verfahren erlaubt auch eine Bestimmung der Temperatur des kongruenten Verdampfens des InAs. Die hier vorgestellten Messungen ergeben einen Wert von 384°C (im Vergleich zum Literaturwert von 390°C [77]). Zu

einer weiteren Erhöhung der Oberflächenbeweglichkeit (s. Kapitel 3) wurde die InAs-Deckschicht unter Beibehaltung des As-Flusses in 0.25 ML Intervallen abgeschieden, denen Wachstumspausen von 120s Länge folgten.

Die „invertierte“ InAs(100)/GaAs Struktur wurde bei einer Substrattemperatur von 520°C und einem V/III Flußverhältnis von rund 16 präpariert (vergl. Kapitel 3). Anschließend wurde die GaAs Deckschicht nach einer 60s dauernden Wachstumspause abgeschieden.

Meßergebnisse

Abbildung 7.6 zeigt das Intensitätsverhältnis von Deckschicht- zu Substratkation sowohl für die normale als auch für die invertierte Struktur. Die Gl. 3.12-3.13 lassen für Lagenwachstum bei einer vergleichbaren Austrittslänge, $\lambda \approx 7\text{\AA}$ (vergl. Abschnitt 7.1), der In4d und Ga3d Photoelektronen für das Intensitätsverhältnis der Kationen folgende Beziehung in Abhängigkeit von der Schichtdicke, d , erwarten:

$$\frac{I_{\text{epi}}}{I_{\text{sub}}} = \frac{\sigma_{\text{epi}}}{\sigma_{\text{sub}}} (e^{d/\lambda} - 1). \quad (7.8)$$

Hierbei bezeichnet σ die Photoionisationswirkungsquerschnitte für In bzw. Ga, die zwar prinzipiell der Literatur entnommen werden können [61], jedoch insbesondere im Falle des In noch mit starken Unsicherheiten behaftet sind. In dieser Meßreihe ($h\nu = 48.37\text{ eV}$) wurde das Verhältnis $\sigma_{\text{In}}/\sigma_{\text{Ga}} = 2.7$ als freier Parameter aus dem Verlauf des Intensitätsverhältnisses für niedrige Bedeckungen gewonnen. Der für Lagenwachstum und diesen Parametersatz, λ, σ , nach Gl. 7.8 zu erwartende Intensitätsverlauf ist ebenfalls in Abb. 7.6 dargestellt.

Der für die GaAs(100)/InAs Heterostruktur gemessene Intensitätsverlauf für das Ga2p-Rumpfniveau entspricht bis zu einer Bedeckung von 2.5 ML dem für Lagenwachstum zu erwartenden Verlauf mit einer charakteristischen Ausdringlänge von 8.4 Å. Oberhalb dieser Bedeckung blieb die Ga2p-Intensität annähernd konstant. Auch die In2p und In3d-Rumpfniveaulintensitäten entsprechen bis zu einer Bedeckung von 3 ML recht gut dem für Lagenwachstum zu erwartenden Verlauf.

Ähnlich wie die Rumpfniveaulintensitäten zeigten auch LEED-Aufnahmen der Heterostruktur einen deutlichen Unterschied zwischen InAs-Bedeckungen unterhalb 2.75 ML, bei denen eine recht klare (2×4) Überstruktur beobachtet wurde, und Bedeckungen oberhalb dieses Wertes, die eine diffuse (1×1) Rekonstruktion zeigten (s. Abb. 7.7). Eine ähnliche Beobachtung ließ sich mit RHEED machen, wo ein Übergang von einer klaren (2×4) zu einer „spotty“ (1×1) Struktur bei 2.75 ML erkennbar wurde. Auch die UPS-Spektren des Valenzbandes zeigen bei dieser Bedeckung qualitativ einen charakteristischen Wechsel ihrer Form im Bereich von 4 eV unterhalb des hochenergetischen Einsatzzpunktes.

Die UPS-Rumpfniveaulspektren erlauben darüber hinaus eine Bestimmung des Ga3d_{5/2}-In4d_{5/2} Bindungsenergieabstandes sowie des Abstandes des Ga3d_{5/2}-Niveaus zum Valenzbandmaximum des Schichtsystems. Hierzu wurden die Ga3d-

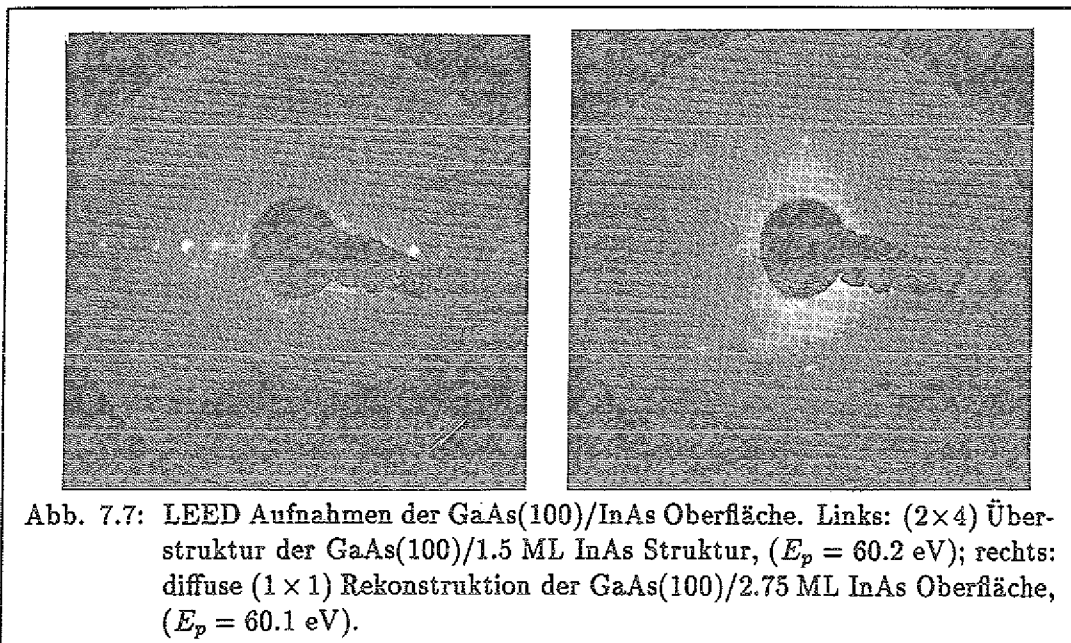


Abb. 7.7: LEED Aufnahmen der GaAs(100)/InAs Oberfläche. Links: (2×4) Überstruktur der GaAs(100)/1.5 ML InAs Struktur, ($E_p = 60.2$ eV); rechts: diffuse (1×1) Rekonstruktion der GaAs(100)/2.75 ML InAs Oberfläche, ($E_p = 60.1$ eV).

Niveaus durch ein Doublett, das In4d-Niveau durch zwei Doubletts angenähert, von denen das intensitätsschwächere (maximal 10% der In4d-Hauptintensität) um rund 0.5-0.8 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist (s. Tab. 5.1). Für ein befriedigendes Anpassungsergebnis mußte die Bande des Ga3d-Niveaus, die durch einen weiteren, bei rund 51 eV liegenden HeII-Satelliten angeregt wird, subtrahiert werden. Die hierfür erforderlichen Parameter wurden an der GaAs(100) Oberfläche ermittelt. Abbildung 7.8 zeigt die hiermit bestimmten In4d_{5/2}-Ga3d_{5/2} Bindungsenergieabstände. Ihr Mittelwert im Bedeckungsbereich von 2 bis 2.5 ML beträgt

$$\Delta E_{CL} = 1.788 \pm 0.025 \text{ eV.} \quad (7.9)$$

Der entsprechende, mit monochromatisierter XPS bestimmte Wert stimmt hiermit im Rahmen des Meßfehlers überein.

Der Verlauf des mit der UPS bestimmten Abstandes des Ga3d-Niveaus zum Valenzbandmaximum der Deckschicht ist nicht eindeutig. Er steigt zunächst auf einen Wert von 18.66 eV an und schwankt oberhalb einer InAs-Bedeckung von 2 ML um die Werte von 18.55 bis 18.59 eV. Sein Mittelwert für InAs-Bedeckungen von 2 bis 2.5 ML beträgt 18.58 eV. Dieser Wert sollte entsprechend Gl. 3.17 die Bestimmung der Banddiskontinuität erlauben. Demnach sollte das höchste InAs-Valenzband *unterhalb* des höchsten, entarteten GaAs-Valenzbandes liegen:

$$\Delta E_v = 0.030 \pm 0.050 \text{ eV.} \quad (7.10)$$

Da die InAs-Deckschicht verspannt vorliegt, kann die Banddiskontinuität des verspannten Systems hier nicht mit der Rumpfniveaumethode und Gl. 7.9 bestimmt

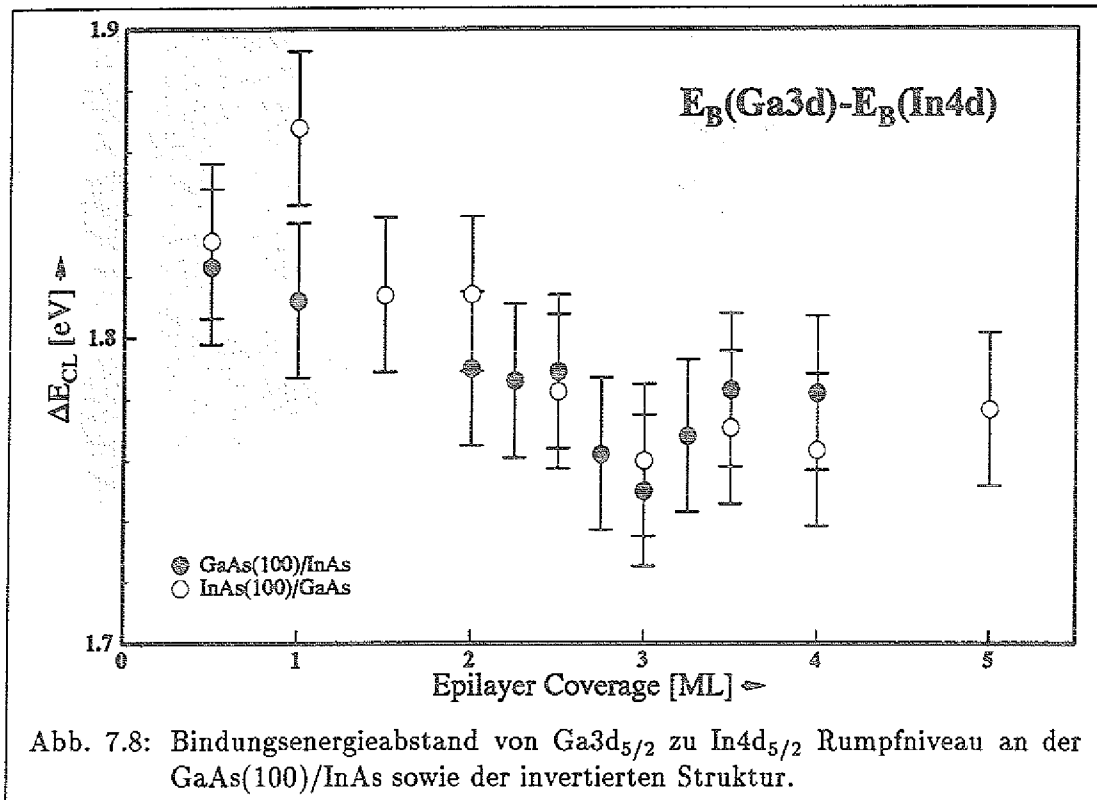


Abb. 7.8: Bindungsenergieabstand von $\text{Ga}3d_{5/2}$ zu $\text{In}4d_{5/2}$ Rumpfniveau an der $\text{GaAs}(100)/\text{InAs}$ sowie der invertierten Struktur.

werden, da hierfür der Bindungsenergieabstand des $\text{In}4d_{5/2}$ -Niveaus zum Valenzbandmaximum der verspannten Schicht benötigt wird.

Die Qualität der hier präparierten Strukturen wird durch Raman Untersuchungen (im Vakuum) an $10 \times \{(\text{InAs})_2(\text{GaAs})_{10}\}$ Übergittern bestätigt, die ebenfalls mit der von Brandt et al. [154] dargestellten Methode präpariert wurden. Sie zeigten die erwarteten „folded-phonons“ (s. Kapitel 3) bei rund 40 Wellenzahlen. Dieser Wert entspricht gut den Werten, die aus Modellrechnungen für ein Übergitter mit 9 Å InAs und 28 Å GaAs Schichtdicke erhalten wurden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur invertierten Struktur $\text{InAs}(100)/\text{GaAs}$ sind bezüglich des $\text{Ga}3d/\text{In}4d$ Intensitätsverhältnisses in Abb. 7.6 und des $\text{Ga}3d_{5/2}$ - $\text{In}4d_{5/2}$ Bindungsenergieabstandes in Abb. 7.8 dargestellt. Auch hier mußte die $\text{Ga}3d$ -Bande durch ein Doublett und die $\text{In}4d$ -Bande durch eine Kombination aus Oberflächen- bzw. Interface- und Volumenbande angepaßt werden. Der Bindungsenergieabstand des $\text{In}4d$ -Niveaus zum Valenzbandmaximum einer 500Å-dicken, volumenartigen InAs-Schicht wurde mit der UPS zu

$$E_{\text{InAs}}^{\text{In}4d_{5/2}} = 16.83 \pm 0.025 \text{ eV} \quad (7.11)$$

bestimmt. Demgegenüber beträgt der Abstand des $\text{In}4d$ -Niveaus zum Valenzbandmaximum der GaAs-Deckschicht 16.89 eV, was auf zu einer Banddiskontinuität von $\Delta E_v = 0.060 \text{ eV}$ führt. In diesem System liegt demnach das höchste GaAs-Lochband über dem InAs-Valenzbandmaximum. Der Mittelwert des

In₄d_{5/2}-Ga₃d_{5/2} Bindungsenergieabstandes (s. Abb. 7.8) im Bereich von 2–3 ML beträgt

$$\Delta E_{CL} = 1.765 \pm 0.025 \text{ eV.} \quad (7.12)$$

LEED Aufnahmen der InAs(100) Oberfläche zeigen eine vergleichsweise deutliche (1×1) Rekonstruktion. Die Oberflächenqualität ist jedoch stark von den Wachstumsbedingungen abhängig. Dies zeigt die starke Intensitätsmodulation der Beugungsmuster ähnlicher Schichten, die unter verändertem V/III-Verhältnis bzw. einer höheren Wachstumstemperatur abgeschieden wurden. Mit zunehmender GaAs-Bedeckung zeigt die Oberfläche zunächst eine recht klare (1×2) bzw. (1×4) Überstruktur, die oberhalb von GaAs Bedeckungen von 4 ML in ein diffuseres (1×1) -Beugungsbild übergeht.

Der Intensitätsverlauf des Ga₂p-Niveaus sowie des In₃d-Niveaus entsprechen bis zu einer GaAs-Bedeckung von 5 ML gut dem für Lagenwachstum erwarteten Verlauf. Oberhalb dieses Wertes sind leichte Abweichungen von diesem idealtypischen Verhalten erkennbar, die tendenziell auf eine höhere Substratintensität hinweisen.

Diskussion

Für eine weitergehende Analyse der normalen Heterostruktur ist zunächst eine Klärung des Wachstumsverhaltens erforderlich. Die in Abb. 7.6 dargestellte Auswertung des In/Ga Intensitätsverhältnisses legt nahe, daß das Wachstum der InAs-Deckschicht bis zu einer Bedeckung von 2.5 ML zweidimensional erfolgt und erst nach Überschreiten dieser kritischen Schichtdicke in das dreidimensionale Wachstum übergeht. Dieses recht eindeutige Ergebnis wird ebenfalls durch die hier vorgestellten XPS, LEED, RHEED und auch UPS-Messungen bestätigt, die jeweils eine strukturelle Veränderung der Schicht oberhalb dieser kritischen Schichtdicke nahelegen. Die elektronischen Eigenschaften des *verspannten* Systems müssen also für InAs-Bedeckungen unterhalb dieser Grenze bestimmt werden.

Der Wert von 2.5 ML für die kritische Schichtdicke von InAs auf GaAs(100) entspricht weitgehend den in der Literatur vorgefundenen. So berichten Brandt et al. [154] und Goldstein et al. [155] von einem Wert von 2.5 ML. Yano et al. [156] geben einen Wert von 2–3 ML an, während Schaffer [83] von einem korrespondierenden Wert von 7–9 Å spricht. Bei den gewählten Wachstumsbedingungen bildet sich demnach eine atomar abrupte GaAs(100)/InAs Grenzfläche aus. Die Entwicklung des In₄d/Ga₃d Intensitätsverhältnisses und auch der Rumpfniveauintensitäten oberhalb der kritischen Schichtdicke läßt sich sehr gut mit der Beobachtung von Schaffer et al. [83] vereinen, wonach hier eine Nukleation des InAs stattfindet. Hierbei bilden sich InAs Inseln aus, zwischen denen die GaAs(100)-Oberfläche freigelegt wird. Dies korrespondiert mit dem in Abb. 7.6 dargestellten Intensitätsverlauf, der oberhalb von 2.5 ML annähernd konstant bleibt, und so auf eine deutlich erhöhte Ga (Substrat)-Intensität hinweist.

In der Literatur sind eine Vielzahl theoretischer Untersuchungen zum Einfluß der Verspannung auf die Valenzbandstruktur der InAs bekannt, deren Aussagen zumindest qualitativ übereinstimmen. Einen guten Überblick geben van de Walle [12] sowie Priester et al. [157]. Durch die tetragonale Verzerrung der Zinkblendestruktur ($T_d \rightarrow D_{2d}$) wird die Entartung der leichten und schweren Lochzustände aufgehoben. Im verspannten InAs nimmt das schwere Löcherband (hh) die energetisch höchste Position ein, das leichte Löcherband (lh) liegt demgegenüber rund 208 meV tiefer. Das „split-off“ Band wird gegenüber seiner Position im unverspannten Material ebenfalls deutlich abgesenkt und befindet sich 968 meV unterhalb des höchsten Valenzbandes [12]. Die von Priester et al. [157] angegebenen Werte geben eine vergleichbare Reihenfolge mit ähnlichen Abständen wieder. Überraschenderweise ist diese Aufspaltung der Valenzbandkante jedoch in den zu diesem System aufgenommenen UPS-Valenzbandspektren nicht eindeutig beobachtbar.

Dem hier ermittelten Wert der Banddiskontinuität von 0.030 eV steht der von Moison et al. [158] mit UPS bestimmte Wert von 0.060 eV gegenüber, der jedoch ein umgekehrtes Vorzeichen hat und daher auf eine Position des höchsten InAs-Valenzbandes *oberhalb* des obersten GaAs-Valenzbandes hinweist. Es liegt nahe, diesen geringen absoluten Unterschied zwischen den beiden Werten mit experimentellen Unzulänglichkeiten zu erklären, die sich auch in der Diskrepanz des $\text{In}_{4d_{5/2}}\text{-Ga}_{3d_{5/2}}$ Bindungsenergieabstandes (1.700 eV [158] gegenüber hier 1.765 eV) äußern. Der von Kowalczyk et al. [159] angegebene Wert von $\Delta E_v = 0.17$ eV unterscheidet sich vom hier ermittelten ebenfalls durch das Vorzeichen, ist jedoch aufgrund des experimentellen Vorgehens, insbesondere hinsichtlich der Auflösung sowie der dort möglicherweise eingetretenen Relaxation der Deckschicht mit größeren Fehlern behaftet. Im Gegensatz zu diesen vergleichsweise niedrigen Werten ermitteln Brandt et al. [160] mit Photolumineszenzmessungen an verspannten, 3.9 Å dicken InAs-Quantentöpfen eine Banddiskontinuität für schwere Löcher von $\Delta E_v^{hh} = 0.277$ eV. Auch hier liegt das oberste Löcherband im verspannten InAs oberhalb des GaAs-Valenzbandmaximums. Menéndez et al. [161] extrapolieren aus ihren mit optischen Methoden gewonnenen Ergebnissen für $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ für die verspannte GaAs/InAs Struktur einen Wert von $\Delta E_v = 0.49$ eV.

Die Ergebnisse theoretischer Arbeiten zur Banddiskontinuität dieses Systems sind widersprüchlich (s. Tabelle 7.3). Während Rechnungen, die die Verspannung als Störung des unverspannten InAs-Volumenmaterials berücksichtigen, allgemein zu vergleichsweise hohen Werten der Banddiskontinuität führen, weisen der von Cardona et al. und auch der von Tersoff angegebene Wert auf eine geringere Größe der Banddiskontinuität hin. Die Schwierigkeiten bei der numerischen Berechnung werden insbesondere auch durch den Einfluß der Bindungsgeometrie (und damit der Verspannung nahe der Grenzfläche) auf die Banddiskontinuität erhöht. So berichten Taguchi et al. [162], Hybertsen [25] und auch Nelson et al. [163] übereinstimmend von einem starken Einfluß der Grenzflächenbindungslängen auf

Autoren	Methode	System	ΔE_v [eV]	VB _{Top}
van de Walle [12]	LDA-PSP	GaAs/InAs	0.475	hh
	LDA-PSP	InAs/GaAs	0.246	lh
Priester et al. [157]	SC-TB	GaAs/InAs	0.468	hh
	SC-TB	InAs/GaAs	0.344	lh
Taguchi et al. [162]	SC-PSP/VFF	GaAs/InAs	0.31	hh+lh
	SC-PSP/VFF	InAs/GaAs	0.49	hh+lh
Oloumi et al. [136]	SC-PSP	GaAs/InAs	-0.070	hh+lh
	SC-PSP	InAs/GaAs	0.676	hh+lh
Tersoff [16]	CNL	GaAs/InAs	0.000	
Cardona et al. [24]	DME	GaAs/InAs	0.18	

Tab. 7.3: Ergebnisse theoretischer Arbeiten zu den verspannten Systemen GaAs(100)/InAs sowie InAs(100)/GaAs. Der Typ des höchsten Deckschicht-Valenzbandes ist angegeben (lh, hh); bei einigen Arbeiten wurde die Spin-Orbit Wechselwirkung nicht berücksichtigt. Bei negativem Vorzeichen von ΔE_v liegt das Valenzband des Substrats über dem der Deckschicht. (LDA=Local Density Approximation, PSP=Pseudopotentialmethode, SC=self consistent, TB=Tight-Binding, VFF=Valence Force Field, CNL=Charge Neutrality Level, DME=Dielectric Midgap Energy)

die Banddiskontinuität.

Es ist daher schwierig, den hier ermittelten Wert der Banddiskontinuität zu bewerten. Zwar stimmt er im Rahmen des Meßfehlers mit den (einfachen) theoretischen Voraussagen von Cardona und Christensen und auch mit den von Moison ermittelten experimentellen Resultaten überein, jedoch besteht eine deutliche Diskrepanz sowohl zur Mehrzahl der theoretischen Berechnungen als auch zu den von Brandt et al. präsentierten Ergebnissen. Sollte der hier vorgefundene Wert korrekt sein, so stellt sich die Frage nach den Ursachen der Abweichung von den theoretischen Berechnungen. So betont etwa van de Walle [12], daß die Verspannung in seinem Modell lediglich im Bereich geringer Gitterfehlpassung korrekt berücksichtigt wird. Andererseits kann auch die UPS-Messung mit systematischen Fehlern behaftet sein. Vorstellbar wäre beispielsweise eine starke Modulation der die Photoemission dominierenden JDOS (s. Kapitel 3), die die experimentelle Beobachtung der Bandkantenaufspaltung verhindert und so zu einem Fehler in der Bestimmung des Valenzbandmaximums führen würde. Einen ähnlichen Einfluß hätte die Ausbildung einer hohen Zahl von Oberflächen- bzw. Grenzflächenzuständen oder auch die Quantisierung der Elektron- und Lochzustände in der äußerst dünnen InAs-Deckschicht. Auch hier wäre vor allem die Bestimmung der Valenzbandposition von diesem Fehler betroffen. Vor diesem Hintergrund würde auch die weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Moison, die ja ähnlichen Fehlerquellen unterworfen sind, nicht überraschen.

Sollten derartige Effekte tatsächlich auftreten, so bliebe jedoch zu fragen, warum sie nicht in Messungen zu der in Kapitel 6 dargestellten GaAs(100)/Ge Heterostruktur beobachtet werden.

Demgegenüber bleiben die stärker gebundenen Rumpfniveaus hierdurch weitgehend unbeeinflusst. Wie in Kapitel 3 geschildert, erlaubt daher die Rumpfniveaumethode auch hier die Messung einer Veränderung der Banddiskontinuität ohne Kenntnis ihrer absoluten Größe. Der in Gl. 7.9 angegebene Mittelwert des In4d–Ga3d Bindungsenergieabstandes ist damit als der für die gespannte Struktur charakteristische Wert anzusehen. Eine Veränderung der Banddiskontinuität durch Einbringen von Gruppe IV Zwischenschichten wird sich entsprechend Gl. 3.5 durch eine Veränderung dieses Bindungsenergieabstandes bemerkbar machen.

In der Literatur finden sich für dieses System auch einige Angaben zum In4d_{5/2}–Ga3d_{5/2} Bindungsenergieabstand. Moison et al. [158] bestimmten ihn mit HeII–Strahlung ebenfalls für gespannte Strukturen jedoch bei vergleichsweise schlechter Statistik und schlechteren Anpassungsergebnissen zu 1.70 ± 0.03 eV. Demgegenüber gehen Kowalczyk et al. [159] in einer der frühesten Arbeiten, in der lediglich monochromatisierte XPS benutzt wird, von einem Wert von 1.55 ± 0.06 eV aus. Die hier mit UPS und XPS bestimmten Werte stimmen in Anbetracht der experimentellen Fehler daher recht gut mit den Literaturwerten überein.

Ebenso wie für das Wachstum von InAs auf GaAs(100) finden sich in der Literatur einige Angaben zum Wachstumsverhalten von pseudomorphem GaAs auf relaxierten InAs(100)-Puffern, die wiederum auf GaAs(100)-Substratmaterial abgeschieden wurden. In einer der ersten Arbeiten zu diesem System stellen Guille et al. [164] die Segregation von rund einer ML InAs an die GaAs-Oberfläche fest. Moison et al. (mit Guille als Koautor) [146, 165] kommen für relaxierte InAs-Schichten zu ähnlichen Ergebnissen. Auch Brandt et al. [137] schließen für GaAs-Schichten, die sie auf gespanntem InAs-Material abscheiden, auf das Vorhandensein von segregiertem In.

Die Segregation von In wird durch die hier vorgestellten Messungen, die im Gegensatz zu den in der Literatur vorgestellten Untersuchungen auf InAs(100)-Substrat erfolgen, nicht bestätigt. Hierfür spricht nicht nur der Verlauf des in Abb. 7.6 dargestellten Ga3d/In4d Intensitätsverhältnisses, sondern auch der Verlauf der In3d und Ga2p-Rumpfniveauintensitäten, der sehr gut durch Gl. 3.12 bzw. 3.13 beschrieben wird. Darüber hinaus ist bekannt [137], daß In bzw. InAs bei der gewählten, vergleichsweise hohen Substrattemperatur von der GaAs-Oberfläche desorbieren, was ebenfalls gegen das Vorliegen einer In(As)-Schicht an der Oberfläche spricht. In den hier präparierten Heterostrukturen ist daher auf das Vorliegen von Lagenwachstum bis zu einer kritischen Schichtdicke von rund 4 ML GaAs-Bedeckung zu schließen.

Der signifikante Unterschied der kritischen Schichtdicken für die normale (2.5

ML) und die invertierte Struktur (4 ML) ist zunächst überraschend. Berücksichtigt man jedoch den Verspannungszustand der Deckschicht, so wird klar, daß grundsätzlich verschiedene energetische Verhältnisse vorliegen. Die Kompression des InAs auf dem GaAs(100) Substrat führt zu einer höheren Verspannungsenergie als die „Dehnung“ der GaAs-Bindungen bei der invertierten Struktur. Dies ist qualitativ bereits durch den Verlauf des typischen Lennard-Jones Potentials erklärbar, das einen stark ansteigenden repulsiven Kern aber einen wesentlich geringeren Gradienten im äußeren, attraktiven Bereich aufweist.

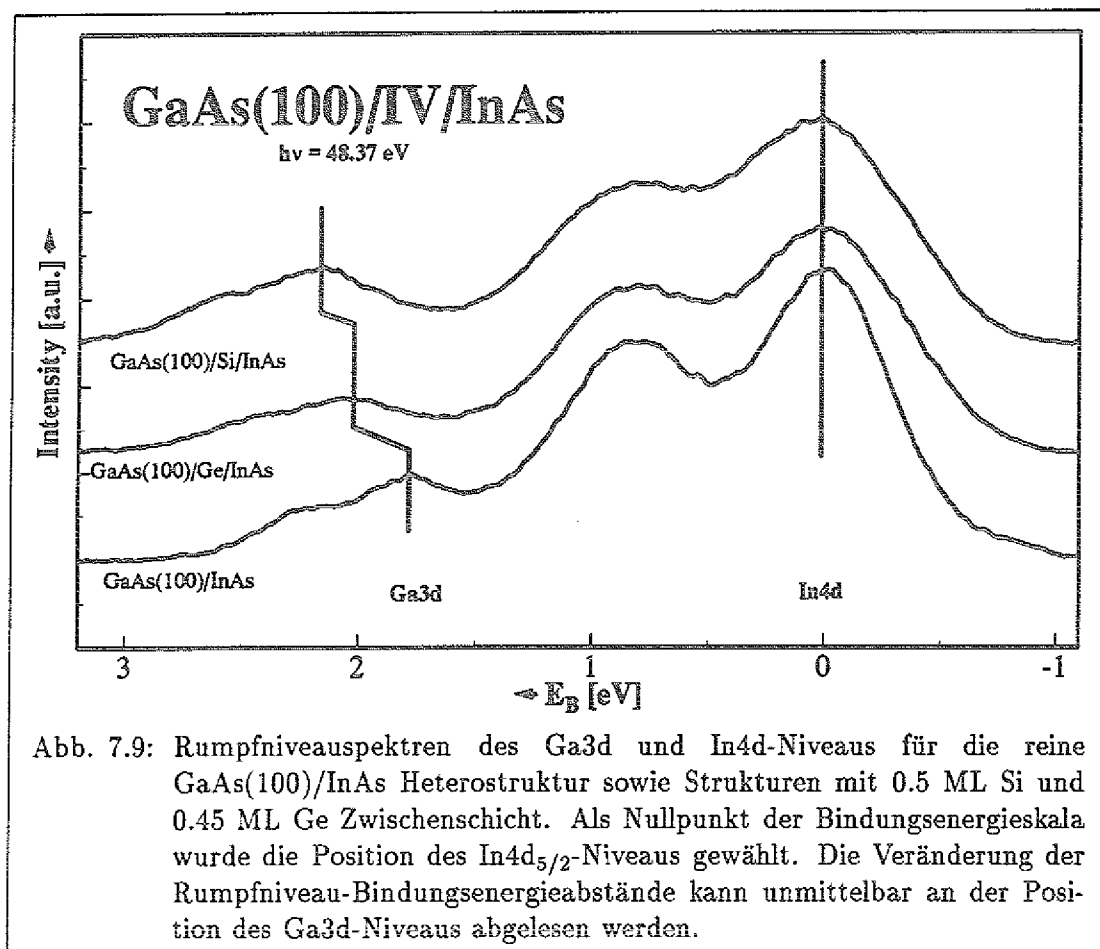
Wie die Übersicht in Tabelle 7.3 zeigt, stimmt auch der für dieses System ermittelte Wert der Banddiskontinuität nicht mit der Mehrzahl der theoretischen Arbeiten überein. Zwar ist der beobachtete Wert grundsätzlich nicht auszuschließen, aber es erscheint fraglich, ob nicht systematische Fehler die Ermittlung eines absoluten Wertes für die Banddiskontinuität verhindern. Beachtenswert ist ferner, daß die theoretischen Vorhersagen teilweise ein metallisches Verhalten der Grenzfläche nahelegen, da das oberste GaAs-Valenzband oberhalb des InAs-Leitungsbandes angeordnet ist [162]. Die UPS-Spektren des Valenzbandmaximums zeigen demgegenüber keine Anzeichen einer scharfen, der Fermikante ähnlichen Struktur.

Demgegenüber erlaubt auch hier die Messung des $\text{In}4d_{5/2}$ - $\text{Ga}3d_{5/2}$ Bindungsenergieabstandes eine Bestimmung zusätzlicher, durch Zwischenschichten induzierter Grenzflächendipole. Überraschenderweise entspricht der für dieses System ermittelte Wert im Rahmen des Meßfehlers sehr genau dem an der normalen Struktur vorgefundenen. Aufgrund der verschiedenen Verspannungszustände und vermutlich unterschiedlicher Deformationspotentiale sollten jedoch gerade hier deutliche Unterschiede beobachtet werden können. In diesem Materialsystem hat die Verspannung jedoch offensichtlich keinen Einfluß auf die Bindungsenergieabstände der Kationen auf beiden Seiten der Heterostruktur. Im Folgenden soll daher stets der Mittelwert von

$$\Delta E_{CL} = 1.776 \text{ eV} \quad (7.13)$$

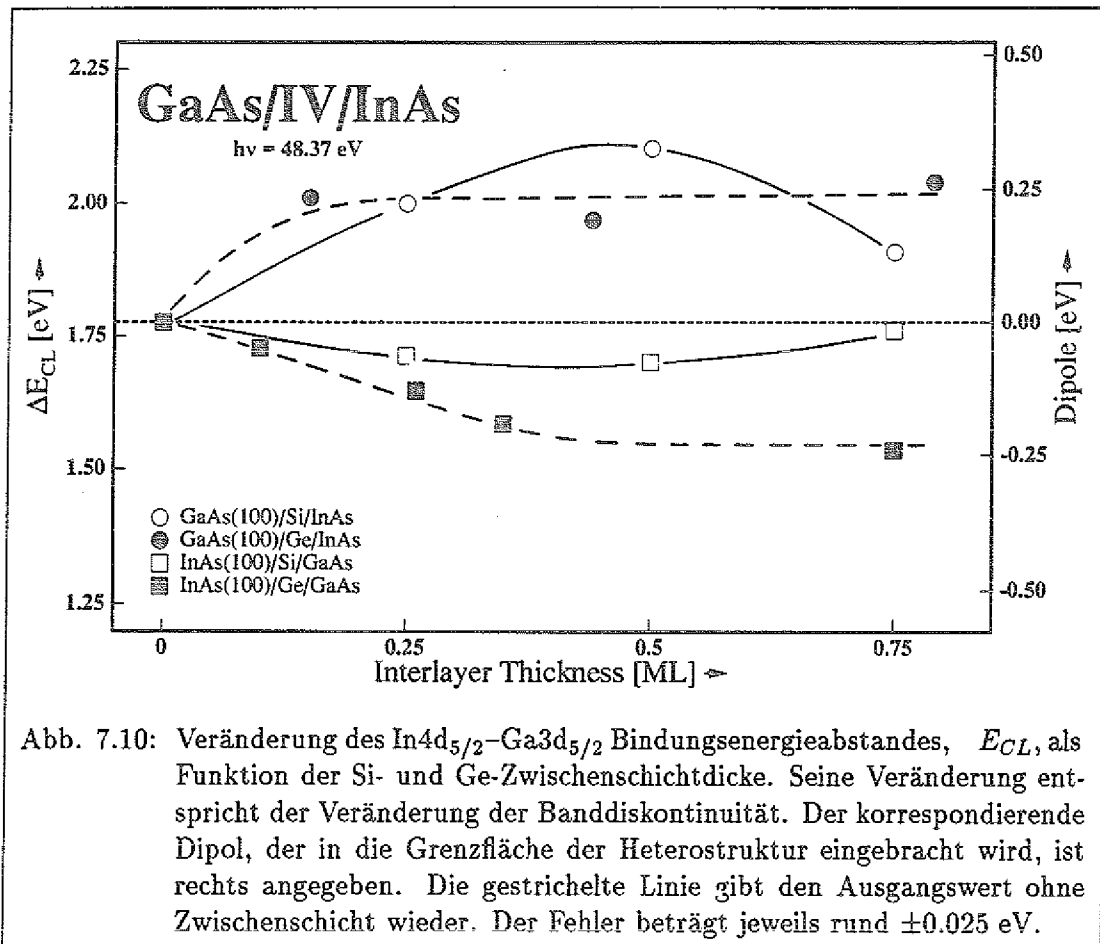
benutzt werden. Auch Hashimoto et al. [166] ermitteln in ihren XPS-Messungen im Rahmen des Meßfehlers identische Werte für den $\text{Ga}3d_{5/2}$ - $\text{In}4d_{5/2}$ Bindungsenergieabstand sowohl für GaAs(100)/InAs als auch für die invertierte Struktur. Moison et al. [158] gehen auch für dieses System vom Bindungsenergieabstand der normalen Heterostruktur aus.

Aus der Literatur ist lediglich eine Arbeit bekannt, in der das Verhalten der Rumpfniveau-Bindungsenergieabstände eines III-V Materials in Abhängigkeit von der Verspannung untersucht wurde. Grant et al. [167] ermitteln mit XPS für GaAs(110) Volumenmaterial bzw. verspannt auf InAs(110) aufgewachsene GaAs-Schichten keine nennenswerte Abhängigkeit des $\text{As}3d$ - $\text{Ga}3d$ Bindungsenergieabstandes von der Verspannung. Auch dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Rechnungen unter Zuhilfenahme von Deformationspotentialen, die eine Veränderung um 0.2 eV voraussagen [167].



7.2.2 Si- und Ge-Zwischenschichten

Nachdem sowohl die GaAs(100)/InAs Heterostruktur als auch das invertierte System charakterisiert wurden, kann nun der Einfluß der Gruppe IV Zwischenschichten untersucht werden. Hierzu wurden sowohl Si als auch Ge-Zwischenschichten in die Heterostruktur eingebracht. Die Heterostrukturen wurden dabei bei den oben genannten Parametern präpariert. Si-Zwischenschichten wurden bei der Wachstumstemperatur der Deckschicht entsprechend der in Abschnitt 7.1 dargestellten Methode abgeschieden. Demgegenüber wurden Ge-Zwischenschichten in der Präparationskammer bei einer Substrattemperatur von 320°C auf das jeweilige Substrat abgeschieden. Zur Vermeidung von Interdiffusion wurden die 2.5 ML InAs bzw. 3 ML GaAs Deckschichten im Anschluß daran bei ähnlichen Flußraten wie oben beschrieben bei einer Substrattemperatur von 320°C aufgebracht. Während die Si-Bedeckungen wie in Abschnitt 7.1 dargestellt mit Hall-Messungen bestimmt werden konnten, wurden die Ge-Bedeckungen aufgrund der vergleichsweise geringen Genauigkeit der Ge-Flußratenbestimmung, die bei Benutzung der Elektronenstrahlverdampfer möglich ist, stets mit XPS kontrolliert. Die im Folgenden angegebenen Ge-Bedeckungen beziehen sich auf die so mit



XPS-bestimmten Werte ($1\text{ML} = 6.29 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$).

Wegen der dargestellten Unsicherheiten bei der Bestimmung absoluter Werte für die Banddiskontinuität (s.o.) soll im Folgenden besonders ihre Veränderung mit Hilfe der Rumpfniveaumethode untersucht werden.

Meßergebnisse

Abb. 7.9 zeigt einen Vergleich typischer UPS-Spektren der $\text{In}4d$ und $\text{Ga}3d$ -Rumpfniveaus für eine $\text{GaAs}(100)/\text{InAs}$ Struktur sowie vergleichbare Strukturen mit 0.5 ML Si und 0.45 ML Ge-Zwischenschicht. Die Veränderung der Rumpfniveau-Bindungsenergie-differenz ist klar erkennbar. Abbildung 7.10 gibt einen Überblick über den $\text{In}4d_{5/2}$ - $\text{Ga}3d_{5/2}$ Bindungsenergieabstand für die normale und die invertierte Struktur in Abhängigkeit von der Dicke der Gruppe IV Zwischenschicht. In allen Fällen wurde das $\text{Ga}3d$ -Niveau mit einem Doublett, das $\text{In}4d$ -Niveau mit zwei Doubletts angepaßt, von denen das intensitätsschwächere stets um 0.6–0.8 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist (vergl. Tab. 5.1). Ähnlich gute Anpassungsergebnisse ergeben sich auch bei Benutzung einer In-Bande und zweier Ga-Komponenten, von denen eine – ähnlich wie in

Abb. 7.2 – zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Aufgrund der niedrigen Intensität dieser zusätzlichen Banden und der energetischen Nähe von Ga3d und In4d-Niveau ist die Wahl des Verfahrens nicht eindeutig zu motivieren. Wie die Anpassungsergebnisse zeigen, sind die für diese Messung relevanten Rumpfniveaupositionen durch die geringe Intensität der zusätzlichen Banden jedoch weitgehend unabhängig von der Wahl der Anpassungsmethode.

Wie Abb. 7.10 zeigt, haben sowohl Si als auch Ge-Zwischenschichten einen erheblichen Einfluß auf die Bindungsenergieabstände und damit auch die Banddiskontinuität der Heterostruktur. Im Einzelnen ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede sowohl hinsichtlich der absoluten Größe der Modifikation als auch ihrer Dickenabhängigkeit. Die Wirkung der Si-Zwischenschicht ist stark asymmetrisch bezüglich der Wachstumsrichtung. Während der Maximalwert des zusätzlichen Dipols im Falle der GaAs(100)/InAs Struktur rund 327 meV beträgt, nimmt er für die invertierte Struktur lediglich einen Wert von rund -70 meV an. Darüber hinaus verringert sich der Einfluß der Si-Zwischenschicht bei einer Bedeckung von 0.75 ML. Im Gegensatz hierzu zeigt die Ge-Zwischenschicht einen vergleichbaren Sättigungswert von rund 250 meV sowohl für die normale als auch die invertierte Heterostruktur. Lediglich der Anstieg bei niedrigeren Bedeckungen verläuft im Fall der invertierten Struktur langsamer.

Ähnlich wie im System GaAs/AlAs kann auch hier beobachtet werden, daß die Bande des Deckschicht-Kations eine deutliche Verbreiterung (In4d: 180–290 meV, Ga3d: 51–229 meV) gegenüber der Bande des entsprechenden (100)-Substratmaterials erfährt. Dies ist – hier wie auch dort – vermutlich durch die Oberflächenrauigkeit begründbar. Ebenso zeigt sich, daß die Banden von Substrat und Deckschicht eine Verbreiterung durch die Gruppe IV Zwischenschicht erfahren (vergl. das Ga3d-Niveau in Abb. 7.9), was ebenfalls auf Unordnung bzw. Dotierungseffekten beruhen kann.

Im Gegensatz zur GaAs/AlAs-Heterostruktur kann in diesem System jedoch sowohl das Kation des Substrats als auch das der Deckschicht mit hochauflösender UPS untersucht werden. Im Gegensatz zum Al2p-Niveau sind hier aufgrund der guten Auflösung weitere, chemisch reagierte Komponenten – bis auf geringe Anteile von In-IV bzw. Ga-IV Bindungen – weitgehend auszuschließen.

Die In4d/Ga3d Intensitätsverhältnisse zeigen für sämtliche Strukturen – bei Berücksichtigung der Zwischenschicht – den nach Gl. 7.8 zu erwartenden Verlauf (Abb. 7.6). Lediglich das GaAs(100)/Ge/InAs System zeigt einen etwas höheren Wert des Intensitätsverhältnisses als die GaAs(100)/InAs Heterostruktur. Die XPS-Messungen liefern keine Anzeichen für eine signifikante Interdiffusion der Gruppe IV Zwischenschicht. LEED-Aufnahmen der Ge-bedeckten InAs-Oberfläche zeigen eine leicht diffuse (1 × 1)-Struktur. Das Verhalten der Ge und Si-bedeckten GaAs-Oberfläche entspricht dem in Kapitel 6 dargestellten. Die LEED-Beugungsmuster der Deckschicht zeigen im Falle der GaAs(100)/IV/InAs Struktur eine (3 × 1)-Überstruktur. Hierbei ist das Beugungsbild der Si-haltigen Struktur stets wesentlich kontrastreicher als das der Ge-haltigen. Im Falle der

invertierten InAs/GaAs Heterostruktur können lediglich diffuse (1×1) Beugungsreflexe beobachtet werden.

Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse lassen auf das Vorliegen von atomar abrupten Heterostrukturen schließen. Dies wird insbesondere durch das Verhalten des In4d/Ga3d Intensitätsverhältnisses bestätigt. Die Abweichung, die im Falle der GaAs(100)/Ge/InAs Heterostruktur beobachtet wurde, spricht nicht für das frühere Einsetzen der InAs-Nukleation. In diesem Fall sollte sich wie in Abb. 7.6 eher ein niedrigerer Wert einstellen, da zusätzliches Ga des Substrats nachgewiesen wird. Es handelt sich also hier vermutlich eher um zusätzlich adsorbiertes In, was auch hinsichtlich der im Vergleich zu GaAs(100)/InAs Struktur niedrigen Depositionstemperatur (320°C) plausibel erscheint. Die Adsorption von In-Atomen vermag auch die für die GaAs(100)/Ge/InAs Struktur stets beobachteten diffuseren LEED-Bilder zu erklären.

Auch Moison et al. [158] führten Untersuchungen an GaAs(100)/Si/InAs Heterostrukturen durch. Ebenso wie hier wird für dieses System auf das Vorliegen von atomar abrupten Strukturen geschlossen, die auch die hier beobachteten LEED-Überstrukturen besitzen. Heterostrukturen mit Ge-Zwischenschicht wurden bisher nicht untersucht, jedoch erscheint die Annahme begründet, daß Ge aufgrund seiner besseren Gitteranpassung zu GaAs eher zu qualitativ besseren Strukturen führt. Die beobachtete Verbreiterung der UPS-Rumpfniveaubanden kann ähnlich wie in Abschnitt 7.1 einerseits durch Unordnung nahe der Grenzfläche und andererseits durch Unordnung aufgrund der Zwischenschicht bzw. Dotierungseffekte erklärt werden.

Wie auch im Fall der GaAs/AlAs Heterostruktur wird im Fall der normalen Struktur die Bandstruktur der InAs (dort AlAs) Deckschicht relativ zu der des GaAs-Substrates abgesenkt. Wie dort zeigt auch hier der induzierte Dipol bei der invertierten Struktur ein umgekehrtes Vorzeichen. Im Gegensatz zur GaAs/AlAs Heterostruktur ist jedoch hier die absolute Größe des eingebrachten Dipols und damit die Wirkungsweise der Zwischenschicht nicht unabhängig von der Wachstumsrichtung. Es liegt nahe, dieses Phänomen durch den Einfluß der Verspannung zu begründen, der im gitterangepaßten System GaAs/AlAs vernachlässigbar ist. Diese Vermutung wird durch das unterschiedliche Verhalten von Si und Ge-Zwischenschichten unterstützt. Während der Dipol des sowohl zu InAs als auch zu GaAs gitterfehlangepaßten Si einen stark asymmetrischen Verlauf zeigt, zeigt Ge aufgrund seiner hervorragenden Gitteranpassung an GaAs einen deutlich symmetrischeren Verlauf und insbesondere auch denselben Sättigungswert.

Auch in der Literatur wird von einem Einfluß der Si-Zwischenschicht berichtet. Moison et al. [158] geben für das System GaAs(100)/InAs einen monotonen Verlauf an, der seinem Sättigungswert von rund 0.2 eV bei einer Si-Bedeckung von rund 0.8 ML zustrebt und anschließend auch bei hohen Si-Bedeckungen konstant

bleibt. Die Autoren beobachten also einen quantitativ eher geringen Einfluß, der überdies nicht die hier beobachtete Abnahme bei Si-Bedeckungen oberhalb 0.5 ML zeigt. Sie berichten im Gegensatz zu den hier vorgestellten Daten ferner, daß die Si-Schicht auch im Falle der invertierten Struktur einen positiven Potentialsprung von 0.1 eV induziert. Sie erklären diesen Widerspruch zu Modellen, die für die GaAs/AlAs Struktur diskutiert werden [45] und die einen Vorzeichenwechsel des Dipols bei Umkehrung der Wachstumsrichtung erwarten lassen, mit einer durch Interdiffusion verschlechterten Grenzflächenqualität. Angesichts der vergleichsweise schlechten Statistik ihrer Spektren und der Wachstumsbedingungen sind aber auch Meßfehler oder Artefakte durch die Kurvenanpassung nicht auszuschließen. Festzuhalten bleibt jedoch, daß auch dort ein stark asymmetrisches Verhalten der Zwischenschicht ermittelt wurde.

Die hier vorgestellten Ergebnisse stimmen insgesamt besser mit dem für das System GaAs/IV/AlAs ermittelten Verhalten überein [117] und unterstützen im Gegensatz zu den von Moison et al. [158] präsentierten Werten einhellig die Vorstellung von einem zusätzlichen, von der Wachstumsrichtung abhängigen Dipol, der durch die Zwischenschicht induziert wird.

Diese Übereinstimmung zum GaAs/IV/AlAs System bezieht sich sowohl auf die Abhängigkeit von der Wachstumsrichtung als auch für die Beobachtung, wonach die Veränderung des Bindungsenergieabstandes für das auch in diesem System stärker gitterfehlangepaßte Si einen Maximalwert besitzt, also für hohe Si-Bedeckungen wieder abfällt, während die Wirkung einer Ge-Zwischenschicht diese starke Dickenabhängigkeit nicht zeigt. Sorba et al. [2] erklären diesen Unterschied für Si und Ge im System GaAs/AlAs durch die Unordnung, die durch größere Mengen fehlangepaßten Si-Materials an der Grenzfläche induziert wird. Dies wird durch die hier vorgestellten Untersuchungen unterstützt. Sie legen für das verspannte System GaAs/InAs nahe, daß hier – und allgemeiner auch in anderen III-V Heterostrukturen mit Gruppe IV Zwischenschicht – vor allem die Grenzflächenmorphologie den bestimmenden Faktor für die Ausbildung der Banddiskontinuität darstellt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Wirkungsweise der Gruppe IV Zwischenschichten nicht nur auf das System GaAs/AlAs beschränkt ist, sondern sowohl für Si als auch erstmalig für Ge im System GaAs/InAs beobachtet wurde. Die Ergebnisse unterstützen für beide Materialsysteme die Vorstellung, wonach Zwischenschichtatome, die an der Grenzfläche lokalisiert bleiben, die Ursache für die gemessenen Veränderungen darstellen. Die Wirkungsweise der Zwischenschicht kann am ehesten durch einen zusätzlichen, richtungsabhängigen Dipol erklärt werden, der durch die Zwischenschicht an der Grenzfläche erzeugt wird. Darüber hinaus legen insbesondere die Ergebnisse zum verspannten System GaAs/InAs nahe, daß die atomare Mikrostruktur des Systems einen erheblichen Einfluß auf die Größe des Dipols hat und die Wirkung der Zwischenschicht stark von der Grenzflächenmorphologie und damit auch indirekt auch von der Verspannung abhängig ist.

7.3 GaAs und InAs Homostrukturen

Die Ergebnisse der vorangehenden Abschnitte zeigen, daß die Gruppe IV Zwischenschichten einen zusätzlichen Dipol in polaren III-V Grenzflächen zur Folge haben. Die Größe dieses zusätzlichen Dipols bewegt sich im Bereich einiger 100 meV, so daß die korrespondierende Veränderung der Rumpfniveau-Bindungsenergieabstände mit monochromatisierter XPS, insbesondere aber auch mit UPS-Rumpfniveauspektren nachgewiesen werden können. Es stellt sich daher die Frage, ob durch eine derartige Zwischenschichten nicht auch künstliche Banddiskontinuitäten in III-V Halbleitermaterial erzeugt werden können, die durch zusätzliche spektrale Anteile in den UPS-Rumpfniveauspektren nachweisbar sind. In Analogie zu diesen III-V „Homostrukturen“ wurden in der Vergangenheit bereits über die Wirkung von III-V Zwischenschichten in Si und Ge Volumenmaterial berichtet [168, 169, 170].

Im Folgenden werden GaAs(100)/GaAs sowie InAs(100)/InAs Homostrukturen mit Si bzw. Ge-Zwischenschichten untersucht. Zur Erzeugung der GaAs-Homostrukturen wurde auf GaAs-Substrat sowohl bei niedrigen (320°C, 450°C) als auch hohen Wachstumstemperaturen (660°C) jeweils 0.5 ML Si bzw. Ge und anschließend eine GaAs-Deckschicht von 1 bzw. 3 ML Dicke bei derselben Temperatur abgeschieden. Zum Vergleich wurde für die niedrige Wachstumstemperatur auch eine Vergleichsprobe ohne Zwischenschicht präpariert. Die InAs-Homostruktur wurde auf InAs(100)-Substrat abgeschieden. Die Deposition der Ge-Zwischenschicht erfolgte entsprechend dem in Abschnitt 7.2 geschilderten Verfahren. Die InAs-Deckschicht wurde anschließend zur Vermeidung von Interdiffusion bei einer Substrattemperatur von 360°C präpariert. Wegen der besseren Gitteranpassung wurde im InAs-System ausschließlich Ge als Zwischenschichtmaterial gewählt.

Die Ergebnisse für Si und Ge im GaAs-System unterscheiden sich nur unwesentlich, so daß hier lediglich die Ergebnisse für Si-Zwischenschichten dargestellt werden. Zum Nachweis etwaiger künstlicher Banddiskontinuitäten sollen hier insbesondere die UPS-Rumpfniveauspektren der Ga3d und In4d-Niveaus untersucht werden.

7.3.1 Meßergebnisse

Die LEED-Bilder der Si und Ge-bedeckten GaAs(100) bzw. InAs(100)-Oberflächen entsprechen den in den vorangehenden Abschnitten dargestellten. Nach Deposition der Deckschicht zeigte die GaAs Homostruktur eine teils diffuse DD(2×1) Überstruktur während die InAs-Homostruktur (1×1)-Reflexe mit schlechtem Kontrast zeigte.

Abbildung 7.11 zeigt eine Folge von Spektren der GaAs bzw. InAs Homostrukturen mit Si- und Ge-Zwischenschicht, die für verschiedene Dicken der Deckschicht aufgenommen wurden. Für die GaAs(100)/Si/GaAs-Struktur zeigt die

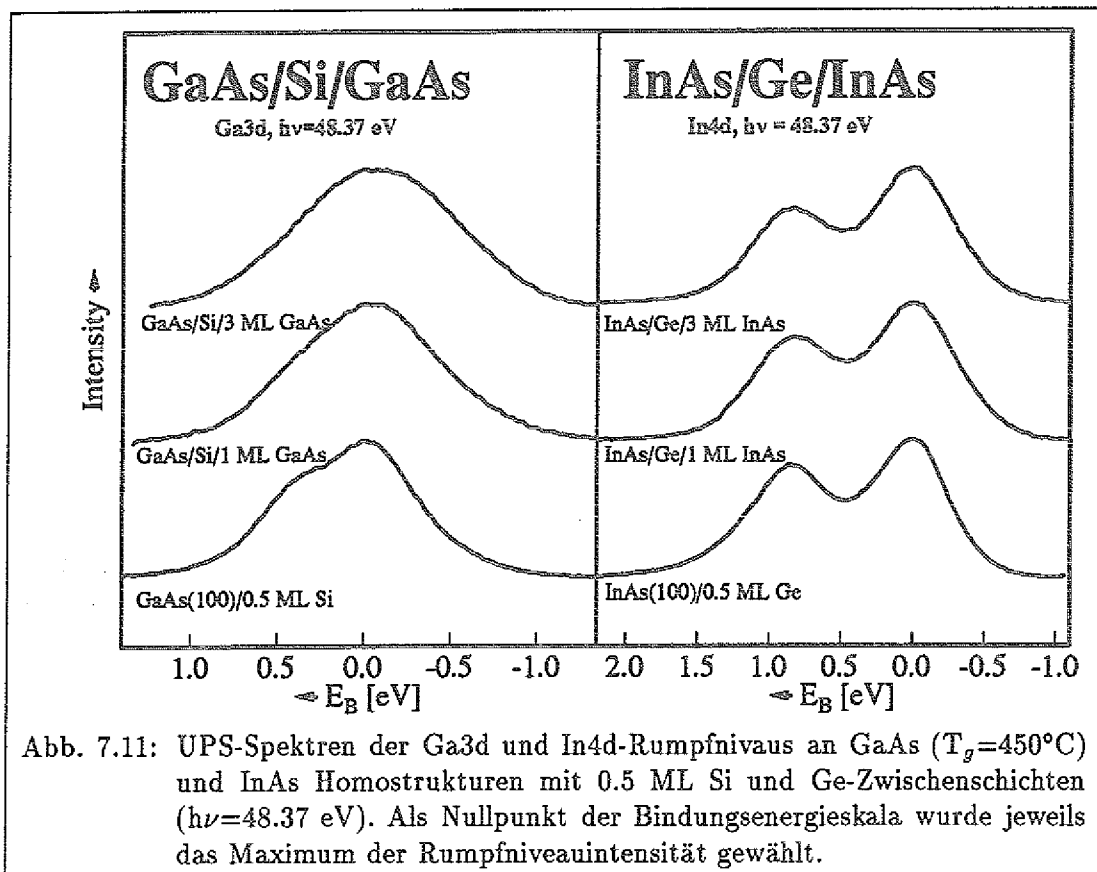


Abb. 7.11: UPS-Spektren der Ga3d und In4d-Rumpfniveaus an GaAs ($T_g = 450^\circ\text{C}$) und InAs Homostrukturen mit 0.5 ML Si und Ge-Zwischenschichten ($h\nu = 48.37 \text{ eV}$). Als Nullpunkt der Bindungsenergieskala wurde jeweils das Maximum der Rumpfniveaulintensität gewählt.

Abbildung, daß die Ga3d-Bande erheblich verbreitert wird, so daß die Spin-Bahn Aufspaltung (0.44 eV) nicht mehr beobachtbar ist. Eine GaAs-Schicht, die bei 450°C auf GaAs(100)-Substrat abgeschieden wird, zeigt diese Verbreiterung nicht. Im Falle der InAs(100)/Ge/InAs-Struktur zeigt sich im Gegensatz hierzu nur ein vergleichsweise geringer Einfluß der Zwischenschicht auf die Bandenform. Da in vorliegenden Spektren keine eindeutigen, zusätzlichen Komponenten auftreten (im Gegensatz zum segregierten Ga in Abb. 7.2), die eindeutig der Deckschicht zugeordnet werden können, ist eine numerische Analyse der Bandenform erforderlich.

Im Falle der GaAs(100)/Si/GaAs-Struktur bietet sich ein vergleichsweise komplexes Modell an. Die Ga3d-Bande der Si-bedeckten GaAs(100)-Oberfläche läßt sich sehr gut durch eine Kombination einer Volumenbande mit einer zu niedrigeren Bindungsenergien verschobenen, reagierten Komponente beschreiben (vergl. Abb. 6.3 sowie Abb. 7.2). Im Falle einer künstlichen Banddiskontinuität sollte die Ga3d-Bande demnach aus zwei derartigen Bandenpaaren bestehen, die um die Banddiskontinuität verschoben sind. Die Spektren müssen so durch insgesamt vier Banden angepaßt werden, deren Form fest durch die Ausgangswerte der GaAs(100)/Si Struktur vorgegeben ist und die lediglich bezüglich der Intensität und ihres Abstandes, $\Delta E_{CL} = \Delta E_v$, variiert werden müssen. Eine entspre-

System	d[ML]	I_{epi}/I_{sub}	Modell	E_{CL} [eV]
GaAs/Si/GaAs (450°C)	1	0.21	0.50	0.40
	3	1.50	2.36	0.25
GaAs/Ge/GaAs	3	1.53	2.36	0.26
InAs/Ge/InAs	1	0.30	0.54	0.28
	3	1.18	2.68	0.22

Tab. 7.4: Anpassungsergebnisse für UPS-Spektren der GaAs und InAs Homostrukturen für verschiedene Dicken, d , der Deckschicht. Angegeben ist ferner das Intensitätsverhältnis von Deckschicht- und Volumensignal, I_{epi}/I_{sub} , und die Bindungsenergiedifferenz zwischen Substrat- und Deckschichtsignal, E_{CL} . Darüber hinaus ist der für Lagenwachstum zu erwartende Wert des Intensitätsverhältnisses angegeben ($\lambda = 7\text{\AA}$).

chende Überlegung gilt auch für GaAs(100)/Ge/InAs und InAs(100)/Ge/InAs Homostrukturen. Tabelle 7.4 gibt einen Überblick über die so ermittelten Anpassungsergebnisse.

7.3.2 Diskussion

Betrachtet man das Verhältnis von Deckschicht- zu Volumenintensität, so sollte es sich auch in diesem System durch einen Ausdruck der Form von Gl. 7.8 bei spezieller Wahl von $\sigma_{epi}/\sigma_{sub} = 1$ beschreiben lassen. Dieser Wert ist ebenfalls in Tabelle 7.4 angegeben. Offensichtlich entspricht das hier ermittelte Intensitätsverhältnis von Deckschicht- zu Substratbande *nicht* den erwarteten Werten. Da das Wachstum der Homostrukturen bei den hier gewählten Parametern lagenweise erfolgt und insbesondere im System GaAs/Ge/GaAs durch die Zwischenschicht nicht wesentlich gestört wird, ist hier sowohl für die GaAs- als auch für die InAs-Homostrukturen eher auf *Artefakte* aufgrund des komplexen Anpassungsmodells zu schließen. Die Spektren besitzen keinerlei ausgeprägte Strukturen, die eine stabile Bestimmung einer Vielzahl von Anpassungsparametern (hier 7) erlauben würden. Sie lassen sich so bei freier Wahl der Anpassungsparameter auch durchaus befriedigend mit einer anderen Intensitäts- und Positionskombination oder lediglich einem Bandenpaar beschreiben. Mit der begrenzten Auflösung der hier benutzten experimentellen Methoden, die im wesentlichen durch die inhärente Linienform der Rumpfniveaus begrenzt ist, kann daher nicht eindeutig auf das Vorliegen einer künstlichen Banddiskontinuität geschlossen werden. Da die Limitierung nicht in der experimentellen Anordnung, sondern vielmehr in der Physik der Methode begründet ist, muß daher grundsätzlich bezweifelt werden, ob diese Fragestellung verlässlich mit Hilfe von Photoemissionsmessungen beantwortet werden kann.

In der Literatur ist lediglich eine Arbeit bekannt, in der die GaAs/Si/GaAs

Homostruktur mit Synchrotronstrahlung untersucht wird. Marsi et al. [43] schließen aus ihren Daten auf das Vorliegen einer künstlichen Banddiskontinuität von 0.25 ± 0.05 eV. Wie auch hier ist dieser Wert unmittelbares Ergebnis einer Kurvenanpassung, wobei die dort benutzten Ga3d- und As3d-Banden eine ähnlich einfache Form wie die hier in Abb. 7.11 dargestellten Banden aufweisen.

Wenn auch der Nachweis einer künstlichen Banddiskontinuität in der Größenordnung von 0.25 eV im System GaAs/Si/GaAs mit den hier vorgestellten Ergebnissen nicht eindeutig zu führen ist, so erlauben diese Daten doch zumindest die Abschätzung einer oberen Schranke für diesen Wert. Sie liegt in der Größenordnung der Spin-Bahn Aufspaltung des Ga und ist somit mit rund 0.4 eV zu beziffern. Bei einem höheren Wert der Banddiskontinuität sollten sich deutlich ausgeprägtere Strukturen (ähnlich Abb. 7.2) in den Spektren bemerkbar machen. Aufgrund des vergleichsweise hohen Wertes der Spin-Bahn Wechselwirkung des In4d-Niveaus (vergl. Tab. 5.1) ist bei der InAs-Homostruktur die Linienbreite der In4d-Bande (0.69 eV) als obere Grenze anzusetzen.

Damit liegt der Wert der potentiellen Banddiskontinuität im GaAs/Si/GaAs System jedoch deutlich unter dem von Peressi et al. [45] angegebenen theoretischen Wert von 0.7-1.0 eV. Marsi et al. führen diese Diskrepanz auf Si-Diffusion bzw. Kation-Anion Platzwechsel an der Grenzfläche zurück. Sollten in diesen Systemen jedoch derartige ausgeprägte Grenzflächenreaktionen auftreten, so hätten sie komplexere Bindungsumgebungen und auch eine Vielzahl von zusätzlichen unbekannten, chemisch verschobenen Banden in den Photoemissionsspektren zur Folge. Dies würde eine numerische Analyse der Spektren zusätzlich erschweren.

8 Schluß

Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen, daß die Banddiskontinuitäten von III-V Heterostrukturen durch das Einbringen von Si und Ge-Zwischenschichten erhebliche Veränderungen erfahren. Dieser Einfluß ist auf Zwischenschichtatome zurückzuführen, die an der Grenzfläche lokalisiert sind. Der Einfluß einer Dotierung der Deckschicht ist demgegenüber eher auszuschließen. Die Zwischenschicht bewirkt darüber hinaus durch die Unterdrückung der Ga-Segregation – zumindest im System GaAs/AlAs – eine erhebliche strukturelle Veränderung der Grenzfläche. Im Falle der GaAs/InAs Heterostruktur konnte überdies der Einfluß der Verspannung – und damit auch der atomaren Mikrostruktur – auf die Wirkungsweise der Zwischenschicht nachgewiesen werden.

Diese Beobachtungen führen auf eine Vielzahl weiterführender Fragestellungen. So ist angesichts der vorgestellten Ergebnisse zu III-V Homostrukturen zu fragen, ob weitere Informationen mit der Photoemissionsspektroskopie gewonnen werden können, oder ob nicht andere experimentelle Methoden wie etwa SPA-LEED, die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie oder auch optische Verfahren wie Photolumineszenzmessungen zu derartigen Untersuchungen herangezogen werden sollten. Sie könnten zusätzliche Informationen zur atomaren Mikrostruktur bzw. eine erhöhte energetische Auflösung bieten.

Darüber hinaus ist die Frage nach der Wirkungsweise der Zwischenschichten zu stellen. Wie schon in Kapitel 2 dargestellt, sind die derzeit diskutierten Modelle nicht völlig widerspruchsfrei. Es ist insbesondere aufgrund der hier vorgestellten Messungen zu fragen, warum die absolute Größe des Dipols von System zu System erheblichen Schwankungen unterworfen ist (GaAs/Ge/AlAs: ≈ 0.4 eV, GaAs/Ge/InAs: ≈ 0.25 eV). Es ist in diesem Zusammenhang ferner durch experimentelle Untersuchungen aber auch theoretische Betrachtungen zu ermitteln, ob die klassische, konzeptionelle Trennung von Dotierung und Banddiskontinuität im Falle einer elektrischen Aktivität der Zwischenschichtatome angesichts der hier vorliegenden Längenskalen und Zwischenschicht- bzw. Dotierungskonzentrationen aufrecht erhalten werden kann.

Für unmittelbar praktische Anwendung ist schließlich nach den Anwendungsmöglichkeiten der beobachteten Phänomene in Bauelementen zu fragen. Hierfür sind zunächst zusätzliche elektrische Messungen (C/V bzw. I/V) erforderlich. Wie erste Überlegungen zeigen, sind gerade sie jedoch vermutlich mit erheblichen experimentellen und interpretatorischen Schwierigkeiten verbunden. Als Alternative hierzu bieten sich eventuell auch Messungen an Tunnelstrukturen an. Darüber hinaus ist zu klären, inwieweit die technologischen Vorteile, die sich aus einer derartigen Modifikation der Banddiskontinuitäten ergeben, nicht durch die

Zwischenschicht und die durch sie hervorgerufene Veränderung der Grenzflächenstruktur aufgewogen werden. Wie die Literatur zeigt, werden hier – etwa im Si/Ge System – bereits mit sehr gutem Erfolg alternative, verspannungsorientierte Konzepte verfolgt, die einen geringeren Einfluß auf die Heterogrenzfläche nehmen und überdies keine störenden, elektrisch aktiven Materialien in die Bauelementstrukturen einbringen.

Über die hier vorgestellten Untersuchungen zum Einfluß von Gruppe IV Zwischenschichten auf die Banddiskontinuität von III-V Heterostrukturen hinaus sollten daher auch für III-V Materialsysteme eingehendere Untersuchungen zum Einfluß der Verspannung auf die Banddiskontinuität angestellt werden. Hier bietet sich insbesondere die Materialgruppe InAs und GaAs an, die nicht nur – wie in dieser Arbeit – verspannt auf dem jeweiligen Substratmaterial, sondern mit der MBE auch bei einer mittleren Gitterkonstanten verspannt auf InP-Material präpariert werden kann. Darüber hinaus ist in diesem Zusammenhang auch das Materialsystem GaAs/Ga_xIn_{1-x}P von Interesse, in dem der Verspannungsgrad kontrolliert durch Variation des Phosphorgehalts eingestellt werden kann. Schließlich ist bei derartigen ternären oder gar quaternären Materialien mit photoemissionsspektroskopischen Methoden auch der Einfluß der chemischen Natur der Grenzfläche auf die Banddiskontinuität zu klären (vergl. etwa die Arbeiten von Foulon et al. [32]).

Literaturverzeichnis

- [1] R. Kohleick, B.-J. Schäfer, H. Lüth: *Thin Solid Films*, **207**, 236 (1992)
- [2] L. Sorba, G. Bratina, G. Ceccone, A. Antonini, J.F. Walker, M. Micovic, A. Franciosi: *Phys. Rev. B*, **43** (3), 2450 (1991)
- [3] E.T. Yu, J.O. McCaldin, T.C. McGill: In *Solid State Physics*, H. Ehrenreich, D. Turnbull eds., Band 46, (Academic Press, Inc., Boston, New York, Tokyo, 1992)
- [4] H. Kroemer: In *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*, L.T. Chang, K. Ploog eds., NATO ASI Series, (Martinus Nijhoff, Amsterdam, 1985)
- [5] H. Ibach, H. Lüth: *Festkörperphysik*, 2. Auflage, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988)
- [6] S.M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*, 2. Auflage, (John Wiley & Sons, New York, 1981)
- [7] G. Margaritondo, P. Perfetti: In *Heterojunction Band Discontinuities, Physics and Device Applications*, F. Capasso, G. Margaritondo eds., (North Holland Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1987)
- [8] A.D. Katnani: In *Heterojunction Band Discontinuities, Physics and Device Applications*, F. Capasso, G. Margaritondo eds., (North Holland Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1987)
- [9] R.L. Anderson: *Solid State Electronics*, **5**, 341 (1962)
- [10] R.S. Bauer, P. Zurcher, H.W. Jr. Sang: *Appl. Phys. Lett.*, **43** (7), 663 (1983)
- [11] C.G. Van de Walle, R.M. Martin: *Phys. Rev. B*, **35** (15), 8154 (1987)
- [12] C.G. van de Walle: *Phys. Rev. B*, **39** (3), 1871 (1989)
- [13] W.R. Frensley, H. Kroemer: *J. Vac. Sci. Technol.*, **13** (4), 810 (1976)
- [14] W. Harrison, J. Tersoff: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4** (4), 1068 (1986)
- [15] J. Tersoff: *Phys. Rev. Lett.*, **58** (22), 2367 (1987)
- [16] J. Tersoff: *Phys. Rev. B*, **30** (8), 4874 (1984)
- [17] J. Tersoff: In *Heterojunction Band Discontinuities, Physics and Device Applications*, F. Capasso, G. Margaritondo eds., (North Holland Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1987)
- [18] W. Shockley: *Phys. Rev.*, **56**, 317 (1939)
- [19] I. Tamm: *Z. Phys.*, **76**, 849 (1932)
- [20] V. Heine: *Phys. Rev. A*, **138** (6), 1689 (1965)
- [21] O. Madelung: *Introduction to Solid State Theory*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978)

- [22] J. Tersoff: Phys. Rev. B, **32** (10), 6968 (1985)
- [23] J. Tersoff: Phys. Rev. Lett., **52**, 465 (1984)
- [24] M. Cardona, N.E. Christensen: Phys. Rev. B, **35** (12), 6182 (1987)
- [25] M.S. Hybertsen: Phys. Rev. Lett., **64** (5), 555 (1990)
- [26] R.G. Dandrea, C.B. Duke: Phys. Rev. B, **45** (24), 14065 (1992)
- [27] W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su, I. Lindau: J. Vac. Sci. Technol., **16** (5), 1422 (1979)
- [28] L.J. Brillson: Comments Cond. Matt. Phys., **14** (6), 311 (1989)
- [29] E.O. Kane: Phys. Rev. B, **33** (6), 4428 (1986)
- [30] R.G. Dandrea, C.B. Duke, A. Zunger: J. Vac. Sci. Technol. B, **10** (4), 1744 (1992)
- [31] S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, M. Peressi: In *Spectroscopy of Semiconductor Microstructures*, G. Fasol, A. Fasolino, P. Lugli eds., Band 206, NATO ASI Series, (Plenum Press, New York, London, 1989)
- [32] Y. Foulon, C. Priester, G. Allan, J.C. Garcia, J.P. Landesman: J. Vac. Sci. Technol. B, **10** (4), 1754 (1992)
- [33] K. Kunc, R.M. Martin: Phys. Rev. B, **24** (6), 3445 (1981)
- [34] R.W. Grant, E.A. Kraut et al.: In *Heterojunction Band Discontinuities, Physics and Device Applications*, F. Capasso, G. Margaritondo eds., (North Holland Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, 1987)
- [35] H. Etoh, E. Murakami, A. Nishida, K. Nakagawa, M. Miyao: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (2A), 163 (1991)
- [36] F. Capasso, A. Y. Cho, K. Mohammed, P.W. Foy: Appl. Phys. Lett., **46** (1), 664 (1985)
- [37] T.-H. Shen, M. Elliot, R.H. Williams, D. Westwood: Appl. Phys. Lett., **58** (8), 842 (1991)
- [38] G. Müller, A. Zrenner, F. Koch, K. Ploog: Appl. Phys. Lett., **55** (15), 1564 (1989)
- [39] A. Muñoz, R. Pérez, J.C. Durán, F. Flores: Solid State Communications, **211**, 503 (1989)
- [40] A.D. Katnani, P. Chiaradia, H. Sang, P. Zurcher, R.S. Bauer: Phys. Rev. B, **31** (4), 2146 (1985)
- [41] D.W. Niles, M. Tang, J. McKinley, R. Zanoni, G. Margaritondo: Phys. Rev. B, **38** (15), 10949 (1988)
- [42] J.T. McKinley, Y. Hwu, D. Rioux, A. Terrasi, F. Zanini, G. Margaritondo, U. Debska et al.: J. Vac. Sci. Technol. A, **8** (3), 1917 (1990)
- [43] M. Marsi, R. Houdré, A. Rudra, M. Ilegems, F. Gozzo, C. Coluzza, G. Margaritondo: Phys. Rev. B, **47** (11), 6455 (1993)
- [44] M. Akazawa, H. Hasegawa, H. Tomozawa, H. Fujikura: Jpn. J. Appl. Phys., **31**, L1012 (1992)

- [45] M. Peressi, S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi: Phys. Rev. B, **43** (9), 7347 (1991)
- [46] G. Biasiol, L. Sorba, G. Bratina, R. Nicolini, A. Franciosi, M. Peressi, S. Baroni: Phys. Rev. Lett., **69** (8), 1283 (1992)
- [47] C.N. Berglund, W.E. Spicer: Phys. Rev. A, **136** (4), 1030 (1964)
- [48] E. Merzbacher: *Quantum Mechanics*, (John Wiley & Sons, New York, 1970)
- [49] N.W. Ashcroft: In *Photoemission and the electronic Properties of Surfaces*, B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis eds., (John Wiley & Sons, New York, 1978)
- [50] E.W. Plummer, W. Eberhardt: In *Advances in Chemical Physics*, I. Prigogine, Stuart A. Rice eds., Band 49, (John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1982)
- [51] C.D. Wagner, W.M. Riggs et al.: *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, (Perkin Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn., USA, 1978)
- [52] *Data System DS100 Reference Guide, Ver. 6.0*: (Leybold AG, Köln, 1990)
- [53] T. Koopmanns: Physica, **1**, 104 (1934)
- [54] D.A. Shirley: Phys. Rev. B, **5** (12), 4709 (1972)
- [55] M.P. Seah, W.A. Dench: Surface and Interface Analysis, **1** (1), 2 (1979)
- [56] C.M. Kwei, L.W. Chen: Surface and Interface Analysis, **11**, 60 (1988)
- [57] C.-O. Almbladh, L. Hedin: In *Handbook on Synchrotron Radiation*, E.E. Koch ed., (North Holland Publishing Co., Amsterdam, New York, Oxford, 1983)
- [58] F. Schwabl: *Quantenmechanik*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988)
- [59] A. Liebsch: In *Photoemission and the electronic Properties of Surfaces*, B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis eds., (John Wiley & Sons, New York, 1978)
- [60] B. Feuerbacher, R.F. Willis: J. Phys. C, **9**, 169 (1976)
- [61] J.J. Yeh, I. Lindau: Atomic Data Nucl. Data Tabl., **32**, 1 (1985)
- [62] J.H. Scofield: J. Electron. Spectros. Rel. Phen., **8**, 129 (1976)
- [63] G. Ertl, J. Küppers: *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2. Auflage, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985)
- [64] Y. Jugnet, G. Grenet, T.M. Duc: In *Handbook on Synchrotron Radiation*, G.V. Marr ed., Band 2, (North-Holland Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York, 1987)
- [65] G. Burns, A.M. Glazer: *Space Groups for Solid State Scientists*, (Academic Press, New York, 1978)
- [66] E.A. Kraut, R.W. Grant, J.R. Waldrop, S.P. Kowalczyk: Phys. Rev. Lett., **44** (42), 1620 (1980)
- [67] R.S. List, W.E. Spicer: J. Vac. Sci. Technol. B, **6** (4), 1228 (1988)
- [68] R.W. Grant, E.A. Kraut, S.P. Kowalczyk, J.R. Waldrop: J. Vac. Sci. Technol. B, **1** (2), 320 (1983)

- [69] N. Mårtenson, R. Nyholm: *Phys. Rev. B*, **24** (12), 7121 (1981)
- [70] M. Prutton: *Surface Physics*, (Clarendon Press, Oxford, 1975)
- [71] O. Brümmer, J. Heydenreich et al. eds.: *Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*, (Vieweg Verlag, 1980)
- [72] M.A. Van Hove, S.Y. Tong: *Surface Crystallography by LEED*, Band 2, Springer Series in Chemical Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979)
- [73] M.A. Herman, H. Sitter: *Molecular Beam Epitaxy*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989)
- [74] W. Hayes, R. Loudon: *Scattering of Light by Crystals*, (John Wiley & Sons, New York, Chichester, Toronto, 1978)
- [75] D.J. Gardiner, P.R. Graves eds.: *Practical Raman Spectroscopy*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989)
- [76] G. Güntherodt: In *Vorlesungsskript zum IFF Ferienkurs 1980*, (Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1980)
- [77] E.H.C. Parker ed.: *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, (Plenum Press, New York, London, 1985)
- [78] K. Ploog: *Surface and Interface Analysis*, **12**, 279 (1988)
- [79] B.A. Joyce, C.T. Foxon: *J. Cryst. Growth*, **31**, 122 (1975)
- [80] R. Heckingbottom, G.J. Davies, K.A. Prior: *Surf. Sci.*, **132**, 375 (1983)
- [81] L. Däweritz, R. Hey: *Surf. Sci.*, **236**, 15 (1990)
- [82] R.A.A. Kubiak, E.H.C. Parker, S. Newstead, J.J. Harris: *App. Physics A*, **35**, 61 (1984)
- [83] W.J. Schaffer, M.D. Lind, S.P. Kowalczyk, R.W. Grant: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1** (3), 688 (1983)
- [84] B.F. Lewis, T.C. Lee, F.J. Grunthaner, A. Madhukar, R. Fernandez, J. Maserjian: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2** (3), 419 (1984)
- [85] Y. Horikoshi, M. Kawashima: *J. Crystal Growth*, **95**, 17 (1989)
- [86] M. Cardona, L. Ley eds.: *Photoemission in Solids*, Band 1, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978)
- [87] H. Fellner-Feldegg, U. Gelius, B. Wannberg, A.G. Nilsson, E. Basilier, K. Siegbahn: *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.*, **5**, 643 (1974)
- [88] *EA200 User's Manual*: (Leybold AG, Köln, 1990)
- [89] J.W. Rabalais: *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, (John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1977)
- [90] J.A.R. Samson: *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, (John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1967)
- [91] R.T. Poole, J. Liesegang, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin: *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.*, **5**, 773 (1974)

- [92] R.P. Vasquez, B.F. Lewis, F.J. Grunthaner: J. Vac. Sci. Technol. B, 1 (3), 791 (1983)
- [93] R.P. Vasquez, B.F. Lewis, F.J. Grunthaner: Appl. Phys. Lett., 42 (3), 293 (1983)
- [94] K. Menda, E. Kanda, T. Yokoyama: Jap. J. Appl. Phys., 29 (3), L391 (1990)
- [95] E.A. Kraut, R.W. Grant, J.R. Waldrop, S.P. Kowalczyk: Phys. Rev. B, 28 (4), 1965 (1983)
- [96] M. Alonso, R. Cimino, K. Horn: Phys. Rev. Lett., 64, 1947 (1990)
- [97] J.E. Demuth, W.J. Thompson, N.J. DiNardo, R. Imbihl: Phys. Rev. Lett., 56 (13), 1408 (1986)
- [98] G.K. Wertheim: J. Elec. Spectrosc. Rel. Phen., 6, 239 (1975)
- [99] D.W. Marquardt: J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, 431 (1963)
- [100] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling: *Numerical Recipes (Fortran Version)*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1989)
- [101] G.K. Wertheim, P.H. Citrin: In *Photoemission in Solids*, M. Cardona, L. Ley eds., Band 26, Topics in Applied Physics, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978)
- [102] J.C. Fuggle, S.F. Alvarado: Phys. Rev. A, 22 (4), 1615 (1980)
- [103] R. Loudon: *The Quantum Theory of Light*, 2. Auflage, (Oxford University Press, Oxford, 1983)
- [104] R.D.B. Fraser, E. Suzuki: Anal. Chem., 41 (1), 37 (1969)
- [105] M. Abramowitz, I.A. Stegun eds.: *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Publications Inc., New York, 1965)
- [106] J. Spanier, K.B. Oldham: *An Atlas of Functions*, (Hemisphere Publishing Corp., Washington, 1987)
- [107] B.L. Maschhoff, N.R. Armstrong: J. Vac. Sci. Technol. A, 6 (3), 1044 (1988)
- [108] A.B. McLean, R. Ludeke: Phys. Rev. B, 39 (9), 6223 (1989)
- [109] M. Alonso, R. Cimino, Ch. Maierhofer, Th. Chassé, W. Braun, K. Horn: J. Vac. Sci. Technol. B, 8, 1018 (1990)
- [110] J.P. Landesman, J.C. Garcia, J. Massies, G. Jezequel, P. Maurel, J.P. Hirtz: J. Vac. Sci. Tech. B, 10, (1992)
- [111] D.E. Eastman, T.-C. Chiang, P. Heimann, F.J. Himpsel: Phys. Rev. Lett., 45 (8), 656 (1980)
- [112] R. Ludeke, T.-C. Chiang, D.E. Eastman: Physica B, 117, 819 (1983)
- [113] T. Kendelewicz, P.H. Mahowald, K.A. Bertness, C.E. McCants, I. Lindau, W.E. Spicer: Phys. Rev. B, 36 (12), 6534 (1987)
- [114] T. Kendelewicz, K. Cao, I. Miyano, Lindau, W.E. Spicer: J. Vac. Sci. Technol. A, 7 (3), 765 (1989)
- [115] K.E. Miyano, R. Cao, T. Kendelewicz, I. Lindau, W.E. Spicer: J. Vac. Sci. Technol. A, 7 (3), 731 (1989)

- [116] F. Schäffler, W. Drube, G. Hughes, R. Ludeke, D. Rieger, F.J. Himpsel: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (4), 1528 (1987)
- [117] G. Bratina, L. Sorba, A. Antonini, G. Biasiol, A. Franciosi: *Phys. Rev. B*, **45** (8), 4528 (1992)
- [118] A. Mujica, R. Pérez, F. Flores, A. Muñoz: *Phys. Rev. B*, **46** (15), 9641 (1992)
- [119] A.D. Katnani, R.S. Bauer: *Phys. Rev. B*, **33** (2), 1106 (1986)
- [120] W. Mönch, H. Gant: *J. Vac. Sci. Technol.*, **17** (5), 1094 (1980)
- [121] R.S. Bauer: *Thin Solid Films*, **89**, 419 (1982)
- [122] J.R. Waldrop, E.A. Kraut, S.P. Kowalczyk, R.W. Grant: *Solid State Communications*, **132**, 513 (1983)
- [123] H. Gant, W. Mönch: *Solid State Communications*, **105**, 217 (1980)
- [124] R.S. Bauer, J.C. Mikkelsen Jr.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** (2), 491 (1982)
- [125] F. Stucki, J. Lapeyre, R.S. Bauer, P. Zurcher, J.C. Mikkelsen Jr.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1** (4), 865 (1983)
- [126] A.D. Katnani, R.S. Bauer: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3** (4), 1239 (1985)
- [127] J.M. Ballingall, C.E.C. Wood, L.F. Eastman: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3** (1), 675 (1983)
- [128] R.S. Bauer, J.C. McMenamin: *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (4), 1444 (1978)
- [129] S.A. Chambers, T.J. Irwin: *Phys. Rev. B*, **38** (11), 7484 (1988)
- [130] A.D. Katnani, P. Chiaradia, H.W. Sang, R.S. Bauer: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2** (3), 471 (1984)
- [131] J.R. Waldrop, R.W. Grant, E.A. Kraut: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4** (4), 1060 (1986)
- [132] W. Mönch, R.S. Bauer, H. Gant, R. Murschall: *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** (2), 498 (1982)
- [133] R.W. Grant, J.R. Waldrop: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5** (4), 1015 (1987)
- [134] R.D. Bringans, M.A. Olmstead, R.I.G. Uhrberg, R.Z. Bachrach: *Phys. Rev. B*, **36** (18), 9569 (1987)
- [135] C.-A. Chang, T.-S. Kuan: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1** (2), 315 (1983)
- [136] M. Oloumi, C.C. Matthai: *J. Phys.: Condensed Matter*, **2** (23), 5153 (1990)
- [137] O. Brandt, K. Ploog, L. Tapfer, M. Hohenstein, F. Phillipp: *Konferenzbeitrag, Euro MBE, Tampere, Finland, (1991)*
- [138] Y. Hashimoto, G. Tanaka, K. Hirakawa, T. Ikoma: *Konferenzbeitrag, ICPS 21, Beijing, People's Republic of China, (1992)*
- [139] G. Ceccone, G. Bratina, L. Sorba, A. Antonini, A. Franciosi: *Surf. Sci.* (in press)
- [140] H.C. Nutt, R.S. Smith, M. Towers, P.K. Rees, D.J. James: *J. Appl. Phys.*, **70** (2), 821 (1991)
- [141] E.F. Schubert: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (3), 2980 (1990)

- [142] O. Madelung, M. Schulz eds.: *Landolt-Börnstein*, Band 22b, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989)
- [143] D. Shaw ed.: *Atomic Diffusion in Semiconductors*, (Plenum Press, London, New York, 1973)
- [144] A.-M. Lanzillotto, M. Santos, Shayegan M.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8** (3), 2009 (1990)
- [145] K. Hirakawa, Y. Hashimoto, T. Ikoma: *Surf. Sci.*, **267**, 166 (1992)
- [146] J.M. Moison, C. Guille, F. Houzay, F. Barthe, M. Van Rompay: *Phys. Rev. B*, **40** (9), 6149 (1989)
- [147] T.-C. Chiang, R. Ludeke, D.E. Eastman: *Phys. Rev. B*, **25** (10), 6518 (1982)
- [148] J. Bénard ed.: *Adsorption on metal surfaces*, (Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Oxford, New York, 1983)
- [149] B. Jusserand, F. Molloy, J.-M. Moison, G. Le Roux: *Appl. Phys. Lett.*, **57** (6), 560 (1990)
- [150] H. Sakaki, T. Noda, K. Hirakawa, M. Tanaka, T. Matsusue: *Appl. Phys. Lett.*, **51** (23), 1934 (1987)
- [151] D. Bimberg, F. Heinrichsdorff, R.K. Bauer, D. Gerthsen, D. Stenkamp, D.E. Mars, J.N Miller: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10** (4), 1793 (1992)
- [152] S.B. Ogale, A. Madhukar, F. Voillot, M. Thomsen, W.C. Tang, T.C. Lee, P. Chen: *Phys. Rev. B*, **36** (3), 1662 (1987)
- [153] T.T. Tran, S.A. Chambers: Konferenzbeitrag, 20th Conference on the Physics & Chemistry of Semiconductor Interfaces, Williamsburg Va. (USA), Jan. 25-29, (1993)
- [154] O. Brandt, L. Tapfer, K. Ploog, M. Hohenstein, F. Philipp: *J. Chrystal Growth*, **111**, 383 (1991)
- [155] L. Goldstein, F. Glas, J.Y. Marzin, M.N. Charasse, G. Le Roux: *Appl. Phys. Lett.*, **47** (10), 1099 (1985)
- [156] M. Yano, K. Yoh, T. Iwawaki, Y. Iwai, M. Inoue: *J. Chryst. Growth*, **111**, 397 (1991)
- [157] C. Priester, G. Allan, M. Lannoo: *Phys. Rev. B*, **38** (14), 9870 (1988)
- [158] J.M. Moison, F. Houzay, L. Leprince: *Phys. Rev. B*, **46** (12), 7923 (1992)
- [159] S.P. Kowalczyk, W.J. Schaffer, E.A. Kraut, R.W. Grant: *J. Vac. Sci. Technol.*, **20** (3), 705 (1982)
- [160] O. Brandt, L. Tapfer, R. Cingolani, Hohenstein M. Ploog, K., F. Phillip: *Phys. Rev. B*, **41** (18), 12599 (1990)
- [161] J. Menéndez, A. Pinczuk, D.J. Werder, S.K. Sputz, R.C. Miller, D.L. Sivco, A.Y. Cho: *Phys. Rev. B*, **36** (15), 8165 (1987)
- [162] A. Taguchi, T. Ohno: *Phys. Rev. B*, **39** (11), 7803 (1989)
- [163] J.S. Nelson, S.R. Kurtz, L.R. Dawson, J.A. Lott: *Appl. Phys. Lett.*, **57** (6), 578 (1990)

- [164] C. Guille, F. Houzay, J.M. Moison, F. Barthe: *Surf. Sci.*, **189**, 1041 (1987)
- [165] J.M. Moison, C. Guille, M. Van Rompay, F. Barthe, F. Houzay, M. Bensoussan: *Phys. Rev. B*, **39** (3), 1772 (1989)
- [166] Y. Hashimoto, K. Hirakawa, K. Harada, T. Ikoma: *J. Crystal Growth*, **111**, 393 (1991)
- [167] R.W. Grant, J.R. Waldrop, E.A. Kraut, W.A. Harrison: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8** (4), 736 (1990)
- [168] M. Marsi, G. De Stasio, G. Margaritondo: *J. Appl. Phys.*, **72** (4), 1443 (1992)
- [169] M. Marsi, S. La Rosa, Y. Hwu, F. Gozzo, C. Coluzza, A. Baldereschi, G. Margaritondo: *J. Appl. Phys.*, **71** (4), 2048 (1992)
- [170] J.T. McKinley, Y. Hwu, B.E.C. Koltenbah, G. Margaritondo, S. Baroni, R. Resta: *Appl. Surf. Sci.*, **58**, 762 (1992)

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth für die Anregung zu dieser Arbeit, der Möglichkeit, sie im Institut für Schicht- und Ionentechnik der KFA üblich anfertigen zu können, sowie die zahlreichen, anregenden Diskussionen,

Herrn Prof. Dr. B. Lengeler für die Übernahme des Korreferats und seine konstruktiven Anregungen,

Herrn Dr. A. Förster für die Unterstützung bei der Aufstellung und Inbetriebnahme der UHV-Analyseanlage und den hierfür erforderlichen Umbau der MBE sowie die fruchtbaren Diskussionen,

Herrn C. Ohler für die angenehme Zusammenarbeit,

den Herren .Lauter und C. Krause für ihre Unterstützung bei der Benutzung der MBE,

Herrn Dr. H. Münder sowie Herrn Dipl.-Phys. M. Berger für die Untersuchungen der Schichtsysteme mit der Ramanspektroskopie,

Herrn Dipl.-Phys. R. Meyer für die Durchführung einiger Röntgenbeugungsmessungen,

Herrn Dipl.-Phys. A. Leuther für die selbstkonsistenten Potentialberechnungen,

Herrn Dipl.-Phys. V. Wagner für eine kritische Durchsicht der Arbeit,

Frau Dipl.-Ing. M. Temme für ihre tatkräftige Unterstützung,

Frau U. Kohleick für das sorgfältige Korrekturlesen,

und schließlich allen Mitgliedern des Instituts und insbesondere auch der Werkstätten, die durch ihre praktische Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

1. The first part of the paper is devoted to the study of the

properties of the function $f(x)$ defined by the equation

$$f(x) = \int_0^x \frac{1}{1+t^2} dt.$$

It is shown that the function $f(x)$ is continuous and

$$f(x) = \arctan x.$$

JÜL-2828
Oktober 1993
ISSN 0944-2952