

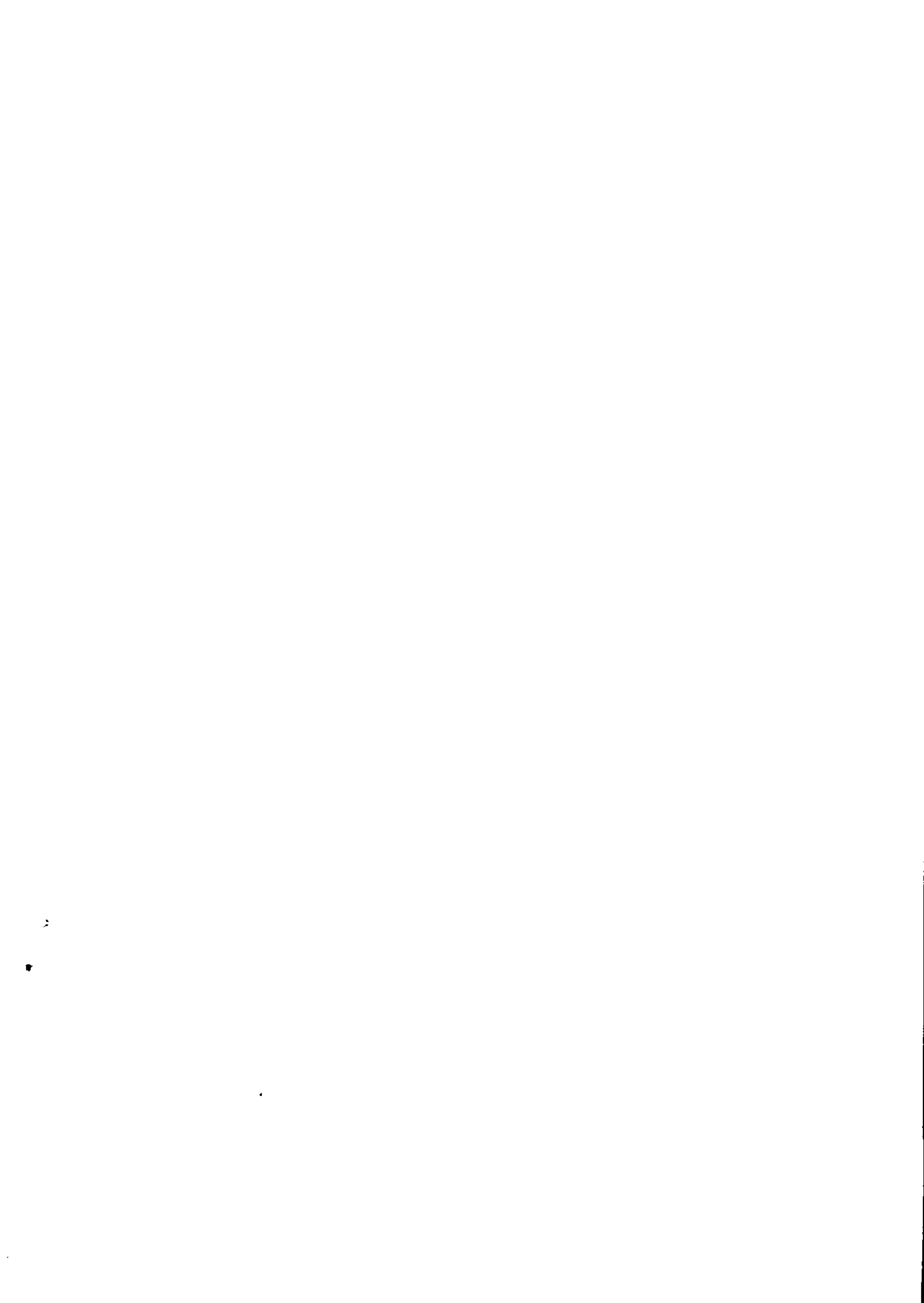
Interner Bericht
DESY F41-79/03
März 1979

DESY-Bibliothek
26. APR. 1979

Die elektronische Struktur von 2x1-rekonstruierten Germanium-(111)-Oberflächen,
untersucht mit LEED und Photoemission im Vakuum-Ultraviolett

von

Manfred Kratzat



die elektronische Struktur von 2×1 -rekonstruierten Germanium-(111)-Oberflächen, untersucht mit LEED und Photoemission im Vakuum-Ultraviolett

Experimentelle physikalische Diplom-Arbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Manfred Kratzat
Hamburg 1979

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Oberflächenzustände	3
2.2. Geschichtliches	3
2.3. LEED als Untersuchungsmethode für die geometrische Struktur	5
2.4. Photoemission als Untersuchungsmethode für die elektronische Struktur	10
2.5. Die verschiedenen Photoemissionstechniken	15
3. Apparativer Teil	19
3.1. Monochromator und Probenkammer	19
3.2. Der Zusatz für LEED-Untersuchungen	21
3.3. Probenpräparation	24
3.4. Nachweiselektronik und Auswertung der Spektren	26
4. Beschreibung und Diskussion der Experimente	29
4.1. Motivation	29
4.2. Geometrie der Meßanordnung	29
4.3. Energieverteilungsmessungen im Valenzbandbereich als Maßstab für Qualität und Sauberkeit der Oberflächen	31
4.4. Energieverteilungsmessungen an den $3d$ - und $3p$ -Kumpfniveaus	37
4.5. Partielle Ausbeute-Spektroskopie (PYS)	39
4.6. PYS-Messungen an Germanium	40
4.7. Unbesetzte Oberflächenzustände	46
4.8. Anregungen aus dem $3p$ -Niveau	53
4.9. LEED-Untersuchungen	55
4.10. Plasmonen	59
4.11. Vergleich mit Leitungs- und Valenzband-Rechnungen	60
5. Diskussion der Ergebnisse über die unbesetzten Oberflächenzustände	63
5.1. Exzitronische Effekte	63
5.2. Symmetrie	65
6. Zusammenfassung und Wertung	67
7. Literaturverzeichnis	70

1. Einleitung

Mit dem Planspiegelmonochromator FLIPPER steht seit Mitte 1976 am Speicherring DORIS in Hamburg ein besonderes Meßinstrument für Oberflächenuntersuchungen mit Hilfe verschiedener Photoemissionstechniken zur Verfügung. Um neben der mit diesen Methoden erfahrbaren elektronischen Natur der untersuchten Oberflächen auch Informationen über die geometrische Struktur derselben bekommen zu können, bestand der Wunsch nach Vervollständigung der bestehenden Apparatur mittels einer LEED-Optik.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in Entwurf, Konstruktion und Aufbau eines Zusatzes zur Experimentkammer, der die Aufnahme von LEED-Bildern - ohne allzu großen Eingriff in die bestehenden Experimentiermöglichkeiten am FLIPPER - ermöglicht, sowie in der Demonstration der Möglichkeiten, die eine Kombination der Untersuchungsmethoden LEED und Photoemission bietet, am Beispiel der Germanium-(111)-Spaltfläche.

Der Monochromator FLIPPER bietet sich für Untersuchungen an Germanium an, weil er mit seinem großen Energiebereich sowohl Valenzband-Untersuchungen bei 20 eV, Anregungen aus dem 3d-Niveau in unbesetzte Oberflächenzustände bei 30 eV und eventuelle entsprechende Anregungen aus dem 3p-Zustand bei 120 eV ermöglicht. Zudem bietet die FLIPPER-Probenkammer die Gelegenheit zu polarisationsabhängigen Messungen, die hinzugekommene LEED-Optik ermöglicht die Charakterisierung der Oberflächen.

Wenn auch das Schwergewicht der praktischen Arbeit im Aufbau der LEED-Apparatur lag, so beschäftigt sich aus experimentellen und physikalischen Gründen der größte Teil der vorliegenden Arbeit mit den Photoemissionsuntersuchungen.

Im folgenden 2. Teil der vorliegenden Arbeit werden nach einem kurzen geschichtlichen Überblick zunächst die theoretischen Grundlagen der benutzten Verfahren LEED und Photoemission zusammengefaßt. Teil 3 beschreibt die verwendete Apparatur und die Präparation der Proben. Im 4. Abschnitt werden sowohl die

Experimente als auch deren Ergebnisse ausführlich beschrieben und diskutiert, lediglich die Diskussion der Anregungen in unbesetzte Oberflächenzustände wird getrennt in Kapitel 5 behandelt. Eine Zusammenfassung und Einordnung der wesentlichen Ergebnisse findet sich schließlich im 6. Kapitel.

2. Grundlagen

2.1. Oberflächenzustände

Wenn die Bandstruktur eines Festkörpers an der Oberfläche von der im Volumen abweicht, insbesondere wenn zusätzliche besetzte oder unbesetzte Bänder auftreten, so spricht man von Oberflächenzuständen. Diese können eine Eigentümlichkeit der sauberen Oberfläche sein (intrinsische Oberflächenzustände) oder durch adsorbierte Fremdatome hervorgerufen werden (DL 70).

Ihre Herkunft erklärt sich aus der von den Bedingungen im Kristall abweichenden Umgebung eines Atoms an der Oberfläche (S 75). Ein Teil seiner Bindungen ist nicht abgesättigt, man spricht von "Broken Bonds" oder "Dangling Bonds". Daraus können sich Verschiebungen der gesamten ersten Lage von Atomen senkrecht zur Oberfläche ergeben (Relaxation), es können sich aber auch die Atome der ersten Schicht umlagern (Rekonstruktion).

Die aus der Oberfläche herausragenden, teilweise besetzten Orbitale der "Dangling Bonds" bedeuten eine gegenüber dem Volumen veränderte elektronische Struktur der Festkörperoberfläche, sie sind der Ort der Oberflächenzustände. Ihre Geometrie, Symmetrie und energetische Lage werden durch Relaxation und Rekonstruktion beeinflusst. Darüber hinaus beobachtet man aber auch Veränderungen der in den Kristall hineingehenden Orbitale, der sogenannten "Back Bonds".

Der Nachweis von Oberflächenzuständen, die Untersuchung ihrer Eigenschaften und des Zusammenhangs zwischen geometrischer und elektronischer Struktur an Oberflächen ist in der Vergangenheit Gegenstand einer großen Zahl von Arbeiten gewesen (DL 70, EK 74, G 75, FFW 78).

2.2. Geschichtliches

Halbleiter waren lange Zeit bevorzugtes Objekt für die Suche nach von Tamm 1932 und Shockley 1939 (T 32, S 39) geforderten speziellen Oberflächenzuständen, weil sich hier am ehesten eine Chance bot, Oberflächeneffekte von den Volumeneigenschaften zu

trennen, die bei Metallen (besetztes Leitungsband) und Isolatoren (Gitterfehler) ihre Identifikation erschweren. Allerdings war es erst mit der Ultrahochvakuum (UHV)-Technik möglich, genügend saubere Oberflächen herzustellen und zu erhalten, die die Untersuchung intrinsischer Oberflächenzustände erlauben. Aufgrund der einfachen Präparation wurden hauptsächlich die natürlichen Spaltflächen untersucht, für Si und Ge die (111)-, für III-V-Verbindungen die (110)-Flächen.

Bei Untersuchungen der geometrischen Struktur mittels LEED stellte sich heraus, daß die Oberflächenstrukturen von Spaltflächen der ionischen Halbleiter nicht rekonstruiert sind (DL 70a). Germanium und Silizium dagegen zeigen eine Rekonstruktion (2x1), die sich bei Erwärmung irreversibel verändert (2x8 bei Ge, 7x7 bei Si) (DL 70b).

Messungen der photoelektrischen Ausbeute mit sichtbarem Licht (GA 65) für verschieden dotierte Proben, aus der sich die Bandverbiegung ergibt, von Oberflächenleitfähigkeit und Feldeffektbeweglichkeit (H 71) wiesen zwar die Existenz von besetzten und unbesetzten Zuständen nach und ließen Abschätzungen ihrer Anzahl zu, gaben aber keine genauen Auskünfte über ihre Lage im Bandschema und ihre Symmetrie. Immerhin konnten mittels IRS (Internal Reflection Spectroscopy) einige Ergebnisse gewonnen werden (DL 70c).

Erst mit dem Aufkommen von Energieverlustmessungen (LEIS), Photoemissionsuntersuchungen im Vakuum-Ultraviolett und den besonderen Möglichkeiten, die die Synchrotronstrahlung hier bietet, wurden - in Kombination mit den bekannten Verfahren - in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte bei der Untersuchung der elektronischen Struktur der Halbleiteroberflächen gemacht:

An Silizium 2x1 wie 7x7 sind die besetzten Oberflächenzustände ausführlich untersucht worden (EG 72, WS 72, RI 74), mittels LEIS sind auch die unbesetzten Zustände gefunden worden (KL 75). Es existieren Rechnungen für die 2x1-rekonstruierte Oberfläche (z.B. PP 75), für die kürzlich die Gültigkeit des Haneman-Modells (s. 4.9) gezeigt wurde (FMA 79). Ein Modell der 7x7-Struktur liegt ebenfalls vor (LMM 77).

Von den III-V-Halbleitern ist GaAs am ausführlichsten untersucht worden. Neben Rechnungen und Messungen der besetzten Oberflächenzustände (Ref. in GE 77) konnte man bei diesem mittels PY- und CIS-Spektroskopie (s. 2.5) die Symmetrie der unbesetzten Oberflächenzustände bestimmen (BCMB 77) und entdeckte den exzitonischen Charakter der Anregungen in PYS, CIS und LELS, sowie deren Zerfall durch "Direkte Rekombination" (HL 75, LK 75, LA 75, GE 76).

Im Verhältnis zu den vorgenannten Halbleitern wurde Germanium weniger intensiv untersucht. So existieren beispielsweise keine Bandstrukturberechnungen der Oberfläche, die die 2×1 -Rekonstruktion berücksichtigen. Es gibt nur wenige Untersuchungen der besetzten (EG 72, GEF 75, MFN 75, R 75) und unbesetzten (EF 74, R 74, LK 75) Oberflächenzustände. Das liegt zum einen wahrscheinlich an der vergleichbar geringeren technologischen Bedeutung des Germaniums, andererseits aber sicher auch an den größeren Schwierigkeiten bei der Erzeugung "guter" Spaltflächen (LGM 63).

2.3. LEED als Untersuchungsmethode für die geometrische Struktur

Technik

LEED (Low Energy Electron Diffraction) hat sich seit einigen Jahren als eines der vielen Werkzeuge der Oberflächenphysik bewährt. Die Methode geht zurück auf Davisson und Germer, die 1925 erstmals die Wellennatur von Teilchen, wie sie 1924 von De Broglie postuliert worden war, durch Beugung langsamer Elektronen an einer sauberen Nickeloberfläche nachwiesen (DG 27). Wegen der damaligen technologischen Schwierigkeiten bei der Erzeugung und Messung guter Vakua, wie auch aufgrund des schwierigen Nachweises der rückgestreuten Elektronen mittels eines bewegten Faraday-Auffängers, blieb die Beugung langsamer Elektronen als Mittel zur Oberflächenanalyse lange Zeit im Hintergrund.

Die heutigen Systeme zur Untersuchung elastisch rückgestreuter Elektronen beruhen auf einer Konstruktion von Lander et al. (L 62). Der Aufbau einer solchen, kommerziell erhältlichen so-

genannten 3- bzw. 4-Gitter-LEED-Optik ist in Abb. 1 dargestellt.

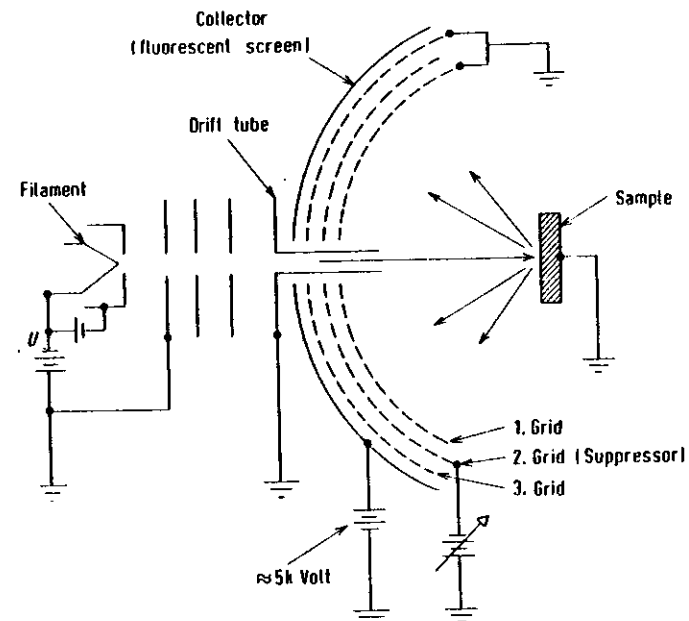


Abb. 1 Prinzipieller Aufbau einer LEED-Optik. Aus EK 74.

Drei oder vier halbkugelförmige Gitter sind zentrisch um die Probe angeordnet. Das der Probe zugewandte erste Gitter liegt auf Erdpotential, damit sich die von einer Elektronenkanone ausgesandten und von der Probenoberfläche elastisch oder inelastisch gestreuten Elektronen in einem feldfreien Raum ungestört ausbreiten können. Das zweite (und eventuell dritte) Gitter liegt auf einem Potential, das der Elektronenenergie entspricht (Retardierungsspannung) und bewirkt eine Abtrennung des inelastischen Anteils der gestreuten Elektronen. Die elastisch gestreuten Elektronen werden, nachdem sie das letzte Gitter passiert und eine Beschleunigungsspannung von einigen kV durchlaufen haben, auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht und können als Beugungsmuster durch die Gitter hindurch beobachtet und fotografiert werden.

Der Wert von LEED-Untersuchungen in der Oberflächenphysik beruht zum einen auf der Oberflächenempfindlichkeit von Elektronen um 100 eV wegen der geringen freien Weglänge in fester Materie (s. "universelle Kurve" Abb. 2). Und zum anderen in der Tatsache, daß aufgrund der gleichen Größenordnung von Wellenlänge der gestreuten Teilchen (De Broglie-Wellenlänge) und Periodizität des Streuers (Gitterkonstanten im Kristall) große Beugungswinkel auftreten.

Geometrische Theorie

Eine einfache geometrische Theorie der Beugung langsamer Elektronen (EK 74) erhält man - analog zum Vorgehen bei der Röntgenbeugung an dreidimensionalen Kristallgittern -, wenn man die Oberflächenatome als gleichphasige Streuer auffaßt und die Richtungen konstruktiver Interferenz bestimmt. Man erhält die Bragg'sche Gleichung

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1),$$

wobei θ der Beugungswinkel ist, λ die Elektronenwellenlänge gemäß der De Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$ und d der Abstand einer Schar gleichphasig streuender Geraden aus Atomen in der Oberfläche (entsprechend Ebenenscharen bei der Röntgenbeugung). n bedeutet die Ordnung der Interferenz.

Nach von Laue läßt sich das Interferenzmuster über das reziproke Gitter einfach konstruieren. Entsprechend dem dreidimensionalen Fall sind bei einem Oberflächengitter mit den primitiven Grundvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Grundvektoren des (ebenfalls zweidimensionalen) reziproken Gitters \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* durch die Bedingung

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij} \quad (2)$$

festgelegt.

Die von Laue'sche Interferenzbedingung besagt nun, daß im Falle konstruktiver Interferenz die Differenz der Wellenvektoren

des einfallenden und des gebeugten Strahls das 2π -fache eines reziproken Gittervektors ist:

$$\vec{k}_e - \vec{k}_a = 2\pi\vec{h}^* \quad (3).$$

Bei einem senkrecht auftreffenden Elektronenstrahl nicht zu großer Wellenlänge ist diese Bedingung immer zu erfüllen, das Beugungsbild ist dann ein direktes Abbild des reziproken Gitters.

Bei periodischen Überstrukturen, die beispielsweise durch Rekonstruktion der Oberfläche oder Adsorption von Fremdatomen entstehen, erhält man entsprechend obiger Konstruktion zusätzliche Reflexe. Die Beschreibung erfolgt gemäß der Woodschen Nomenklatur (W 64), die die Grundvektoren der Überstruktur als Vielfache der Grundvektoren des Substrats an der Oberfläche ausdrückt.

Die "geometrische Theorie" erlaubt es, in nicht zu komplizierten Fällen eine Überstruktur zu bestimmen, sowie aus der Schärfe der Reflexe auf die einwandfreie Beschaffenheit der Oberfläche zu schließen. Die Zuordnung einer Überstruktur zu einem bestimmten Beugungsbild ist allerdings nicht eindeutig, insbesondere sind Verschiebungen in der Oberfläche zwischen Substrat und Adatomen nicht feststellbar.

Kinematischer Ansatz und Dynamische Theorie

Um quantitative Aussagen, die die Natur der Überstruktur betreffen, zu erhalten, um Unregelmäßigkeiten der Oberflächen wie Stufen o.Ä. zu beschreiben, um den Einfluß der zweiten und dritten Atomlage zu verstehen, oder um die relative Lage von Überstruktur und Substrat zu erkennen, bedarf es über das Beugungsbild hinaus der Intensitätsprofile $I(\theta)$ und der Energieabhängigkeit $I(U)$ der Reflexe. Da mit der verwendeten Apparatur solche Messungen nicht möglich sind, soll auf die entsprechende Physik nur ansatzweise eingegangen werden (ausführlichere Darstellungen in EK 74 und WL 73).

Die sogenannte "Kinematische Theorie" basiert auf der Annahme schwacher Streuung, vernachlässigt also Mehrfachstreuungsprozesse. Mit ihrer Hilfe lassen sich, ähnlich wie in der Röntgenbeugung, unter der Annahme geeigneter atomarer Streufaktoren aus einer gegebenen Struktur Intensitätsprofile $I(\theta)$ berechnen. Bei Berücksichtigung mehrerer Atomlagen und realistischer Streuweglängen der Elektronen können auch $I(U)$ -Kurven ermittelt werden. Wegen der (ungerechtfertigten) Nichtberücksichtigung von Mehrfachstreuungen ist diese Theorie jedoch nur in Einzelfällen erfolgreich gewesen. Als ein Beispiel im Bereich der Halbleiter sei auf die gelungene Berechnung der Aufspaltung von Reflexen an gestuften Germanium-Oberflächen durch Henzler (H 70) hingewiesen.

Eine allgemein geforderte "Dynamische Theorie" der Streuung langsamer Elektronen an Oberflächen müßte gegenüber der kinematischen Theorie folgende Dinge berücksichtigen: 1. Mehrfachstreuung, 2. ein realistisches, für verschiedene Atome unterschiedliches Streupotential im Festkörper, 3. die Tatsache, daß die gestreuten Elektronen im Festkörper andere Energien und Wellenlängen als im Vakuum besitzen (inneres Potential, Brechung), 4. thermische Gitterschwingungen und 5. quasi-elastische Prozesse. Versuche, einzelne dieser Effekte in die "Kinematische Theorie" einzubauen, waren zuweilen sehr erfolgreich; eine geschlossene "Dynamische Theorie", die all diese Einflüsse berücksichtigt, oder gar eine routinemäßige Analyse von Oberflächenstrukturen ermöglichte, fehlte jedoch bis vor kurzem. Genauere Einzelheiten kann man beispielsweise den Arbeiten von Ertl und Küppers (EK 74) und von Webb und Lagally (WL 73) entnehmen.

In letzter Zeit sind jedoch Fortschritte gemacht worden, die in einigen Fällen zur erfolgreichen Anwendung einer "Dynamischen Theorie" führten (z.B. FMA 79). Wegen des hohen rechnerischen Aufwands handelt es sich jedoch bisher um vereinzelte Erfolge.

2.4. Photoemission als Untersuchungsmethode für die elektronische Struktur

Das Stufenmodell

Der Photoemissionsprozeß, also der durch Licht induzierte Austritt von Elektronen aus einer Festkörperoberfläche, läßt sich am einfachsten mittels des Stufenmodells von Berglund und Spicer (BS 64) beschreiben. Dieses Modell wird trotz einiger grober Vereinfachungen oft verwendet, da es zum Verständnis der Photoemission entscheidend beigetragen hat und die meisten Effekte richtig beschreibt.

Das Stufenmodell zerlegt den Photoemissionsprozeß in vier zeitlich aufeinander folgende Vorgänge, die es als voneinander unabhängig auffaßt und einzeln beschreibt.

Es sind dies

1. das Eindringen von Photonen in den Festkörper und die Ausbreitung dort,
2. die Absorption von Photonen und die damit verbundene Anhebung von Elektronen aus Zuständen tieferer in Zustände höherer Energie,
3. Die Bewegung der angeregten Elektronen an die Oberfläche,
4. der Austritt der Elektronen ins Vakuum.

Der erste Vorgang wird zuweilen getrennt behandelt (3-Stufenmodell). Im Folgenden sollen die Einzelschritte kurz erläutert werden.

1. Stufe

Der Eintritt von Photonen in einen Festkörper und die damit verbundenen Effekte der Reflexion und Brechung lassen sich bekanntlich mittels der komplexen Dielektrizitätskonstanten $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ des Materials beschreiben. Hierauf soll je-

doch nicht näher eingegangen werden. Für den Ort des Anregungsprozesses im Festkörper ist im Vakuum-Ultraviolett-Bereich weniger die Eindringtiefe des Lichtes als vielmehr die freie Weglänge der nachgewiesenen Elektronen maßgeblich, so daß die Absorption von Photonen in der 1. Stufe des Modells nicht betrachtet zu werden braucht.

2. Stufe

Der elementare Prozeß der Anregung von Elektronen durch Photonen kann durch den Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 ausgedrückt werden. Im Bändermodell des Festkörpers (Ein-Elektronen-Bild) gilt in der Dipolnäherung

$$\epsilon_2(\omega) = \text{const} \sum_f \frac{1}{\omega^2} \int d^3k \left| \langle n_f, \vec{k}_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | n_i, \vec{k}_i \rangle \right|^2 J(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega) \quad (4)$$

(GH 68). Hierbei stellt $|n_i, \vec{k}_i\rangle$ einen (besetzten) Anfangszustand in Band n_i mit Wellenvektor \vec{k}_i und entsprechend $\langle n_f, \vec{k}_f|$ einen (unbesetzten) Endzustand dar. Integriert wird über die erste Brillouinzone, die Summation erfaßt alle besetzten Bänder n_i und alle unbesetzten Bänder n_f . \vec{e} und \vec{p} sind die Operatoren für den Polarisationsvektor des Lichtes und den Impuls des elektronischen Zustands, die J -Funktion beschreibt die Energieerhaltung.

Die Anzahl der erzeugten Photoelektronen $N(\hbar\omega, E)$ ist dann proportional zu dem Anteil obiger Summe, bei dem E mit E_f übereinstimmt:

$$N(\hbar\omega, E) = \sum_f \frac{1}{\omega^2} \int d^3k \left| \langle n_f, \vec{k}_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | n_i, \vec{k}_i \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega) \delta(E - E) \quad (5)$$

Aufgrund der Impulserhaltung erfolgen die Übergänge im reduzierten Bandschema senkrecht, da der Impuls des Photons im VUV-Spektralbereich gegenüber denen der beteiligten Elektronen vernachlässigt werden kann ($\vec{k}_f = \vec{k}_i$).

Das Übergangsmatrixelement

$$M_{fi}(\vec{k}) = \langle n_f, \vec{k}_f | \vec{e} \cdot \vec{p} | n_i, \vec{k}_i \rangle \quad (6)$$

läßt sich vor das Integral ziehen, wenn man annimmt, daß es

sich durch ein gemittelttes $M_{fi}(\omega)$ ersetzen läßt. Man erhält dann

$$\epsilon_2(\omega) \sim \sum_f \frac{1}{\omega^2} |M_{fi}|^2 \cdot D(\omega) \quad (7)$$

Bei einer schwachen ω -Abhängigkeit von M_{fi} ist dann ϵ_2 durch die "kombinierte Zustandsdichte"

$$D(\omega) = \int d^3k \delta(\epsilon_f - \epsilon_i - \hbar\omega) \quad (8)$$

bestimmt, d.h. die Anzahl der angeregten Elektronen ist proportional zu einer Faltung der Zustandsdichten von Anfangs- und Endzuständen. Der Einfluß des Matrixelements zeigt sich in Form der "Auswahlregeln" für optische Anregungen, die nur Übergänge zwischen Bändern bestimmter Symmetrie zulassen.

Liegen die Ausgangszustände in einem "flachen Band", so erwartet man, daß $\epsilon_2(\omega)$ die Zustandsdichte eines Bandes (der Endzustände nämlich) wiedergibt; zeigen die Endzustände eine gleichmäßige Dispersion (wie bei hohen Endenergien), so sollten die $N(E)$ -Kurven die Zustandsdichte des Bandes der Anfangszustände zeigen.

Sind diese Bedingungen nur näherungsweise erfüllt, so spricht man von "Zustandsdichte-Effekten". Erweisen sich die Voraussetzungen von (8) als falsch, so wird der Terminus "Matrixelement-Effekt" gebraucht.

3. Stufe

Bei der Bewegung eines angeregten Elektrons zur Oberfläche sind eine Anzahl von Prozessen möglich, die Energie und Impuls des Elektrons verändern können. Den größten Einfluß hat die inelastische Elektron-Elektron-Streuung (in Isolatoren erst oberhalb der doppelten Bandlückenenergie möglich). Daneben sind in erster Linie Elektron-Phonon-Streuung als quasielastischer Prozeß und Elektron-Plasmon-Streuung als wichtiger inelastischer Prozeß zu erwähnen.

Als Ergebnis dieser Prozesse beobachtet man in Photoelektronenspektren einen starken Anteil sogenannter Sekundärelektronen mit einem Anstieg zu niedrigen kinetischen Energien. Die mitt-

lere freie Weglänge von Elektronen hängt von deren Anregungsenergie ab. Sie ist für eine Anzahl von Materialien in Abb. 2 dargestellt. Man erkennt eine allgemeine Gesetzmäßigkeit für alle Substanzen derart, daß die Streuweglänge für Energien von 50 bis 100 eV ein Minimum in der Größenordnung weniger Gitterkonstanten durchläuft und zu hohen und niedrigen Energien hin ansteigt (sogenannte "Universelle Kurve", diese ist jedoch nicht für alle Materialien genau gleich).

Direkt mit der Streuweglänge hängt die Austrittstiefe zusammen, der Bereich an der Oberfläche des Festkörpers, aus dem der größte Teil der mit einer bestimmten kinetischen Energie nachgewiesenen Elektronen stammt. Bei Elektronenenergien zwischen 20 und 300 eV, also im Bereich kleiner Austrittstiefen, ist Photoemission dementsprechend eine besonders oberflächenempfindliche Meßmethode.

4. Stufe

Der Austritt eines angeregten Elektrons aus dem Kristall ist möglich, sofern die Energie des Elektrons ausreicht, die Austrittsarbeit der jeweiligen Substanz aufzubringen. Entsprechend dem Potentialsprung an der Oberfläche kommt es zu Reflexion und Beugung. Der letzte Effekt ist besonders bei winkelabhängigen Messungen zu berücksichtigen.

Elektronen aus Rekombinationsprozessen

Zusätzlich zu den Elektronen, die ein Abbild der kombinierten Zustandsdichte gemäß obigem Modell liefern und zu den bereits erwähnten niederenergetischen Sekundärelektronen finden sich in Energieverteilungsspektren noch Beiträge aus Rekombinationsprozessen, beispielsweise des Auger-Zerfalls von Rumpfniveaulöchern. Hier erwartet man in einem einfachen Bild Energieverteilungen der Auger-Elektronen, die einer Faltung des Valenzbandes mit sich selbst entsprechen, sofern die Emission nicht aus korrelierten Bändern erfolgt.

Außerdem kann "Direkte Rekombination", die Rückkehr eines angeregten Elektrons in seinen ursprünglichen Zustand und die gleichzeitige Emission eines Auger-Elektrons aus dem Valenz-

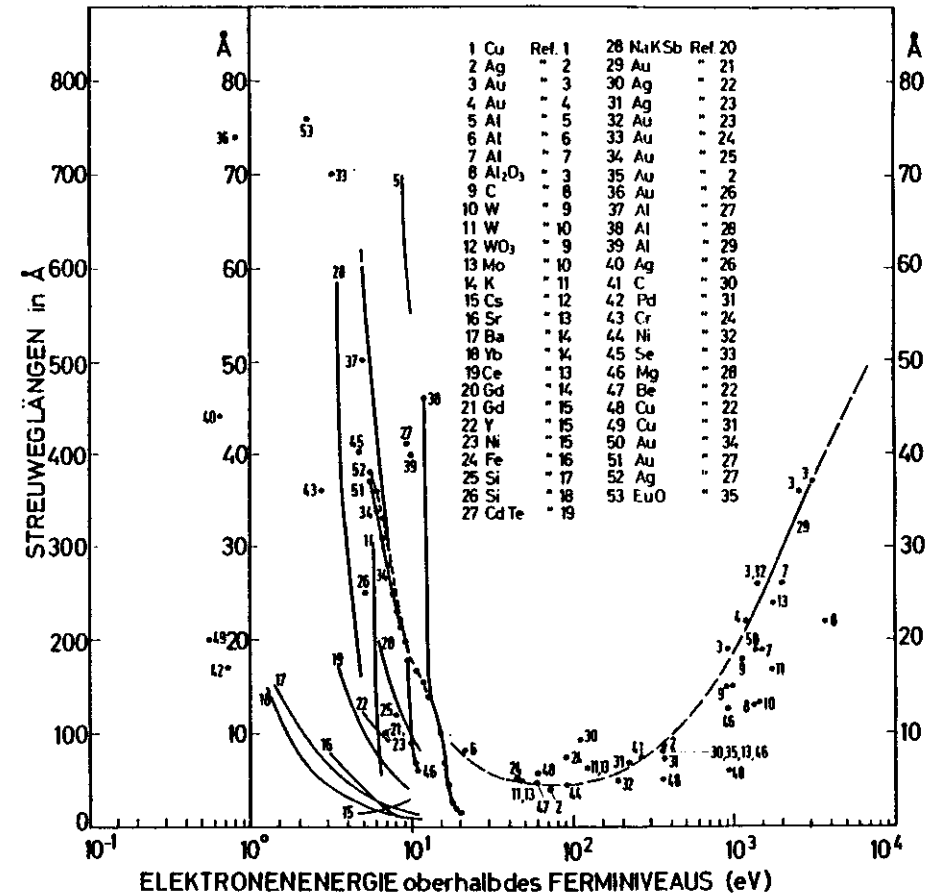


Abb. 2 Experimentell ermittelte Elektronenstreuweglängen, sogenannte "Universelle Kurve", für verschiedene Materialien. Aus G 74, Referenzen dort.

band, als Rekombinationsprozeß besonders bei starker Lokalisation des angeregten Zustands auftreten. Die Energieverteilung der emittierten Elektronen sollte die Zustandsdichte im Valenzband widerspiegeln.

Grenzen des Stufenmodells

Bei der Beschreibung der Photoemission von Oberflächen ist die Anwendung des Stufenmodells insofern fragwürdig, als für Vorgänge an der Oberfläche das Eindringen von Photonen, der Austritt der Elektronen und die Propagation beider im Festkörper keinen rechten Sinn ergeben. Andererseits liefert gerade die Betrachtung von Stufe 3 die Begründung für die Oberflächenempfindlichkeit des Photoemissionsprozesses. Und bei der PY-Spektroskopie (s. 2.5 u. 4.5) schließlich werden ja gerade die gestreuten Elektronen nachgewiesen, was den tatsächlichen Ablauf der in Stufe 3 und 4 beschriebenen Prozesse voraussetzt.

Mangels brauchbarer Alternativen werden in dieser Arbeit die Photoemissionsmessungen im Rahmen obigen Stufenmodells und der Zustandsdichte-Näherung (Gl. 8) diskutiert. Bei der Diskussion der unbesetzten Oberflächenzustände werden sich jedoch die Grenzen zeigen, die sich aus der gewaltsamen Auftrennung des Photoemissionsprozesses in vier Stufen und der Anwendung des Ein-Elektronen-Bildes ergeben.

Eine Literaturliste zu weiterführenden Arbeiten und zu Versuchen, theoretische Ansätze über das Stufenmodell hinaus anzuwenden, läßt sich den Arbeiten G 74 und E 78 entnehmen.

2.5. Die verschiedenen Photoemissionstechniken

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt der Photoemissionsprozeß beschrieben worden ist, sollen hier die verschiedenen experimentellen Techniken (LARG 74), denen jeweils eine etwas andere Fragestellung zugrunde liegt, und die jeweils gewisse Vor- und Nachteile aufweisen, kurz dargestellt werden. Die in dieser Arbeit benutzte Partielle Ausbeute-Spektroskopie (PYS) wird dann in Abschnitt 4.5 und 4.6 noch ausführlicher erklärt.

Energieverteilungsmessungen

Bei Photoemissionsuntersuchungen wird zumeist das Energieverteilungsspektrum der austretenden Elektronen bei konstanter Photonenenergie gemessen: die Nachweisfunktion ist

$$f = N(h\nu = \text{const.}, E).$$

Das Ergebnis, eine Energieverteilungsmessung (abgekürzt EDC = Energy Distribution Curve) spiegelt dann, wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt und entsprechend den dortigen Näherungen, die kombinierte Zustandsdichte von Ausgangs- und Endzuständen wider (BS 64). Insbesondere lassen sich auf diese Weise Zustandsdichtekurven vom Valenzband und Rumpfstände untersuchen. Allerdings bereitet die Tatsache, daß man durch Vernachlässigung der Zustandsdichte der Endzustände sowie des Matrixelements eine grobe Näherung benutzt, zuweilen große Schwierigkeiten.

Kann man die Photonenenergie kontinuierlich variieren (Synchrotronstrahlung), so bieten sich alternative Meßtechniken an (K 76):

Ausbeute-Spektroskopie

Untersuchungen unbesetzter Zustände kann man durchführen, indem man Photoelektronen-Ausbeute-Spektroskopie (Yield-Spectroscopy) betreibt. Man registriert sämtliche Photoelektronen als Funktion der Photonenenergie:

$$f = \int dE N(h\nu, E).$$

Den größten Beitrag liefern niederenergetische Sekundärelektronen, deren Anzahl proportional zur Zahl der Anregungsprozesse sein sollte. Für eine große Zahl von Substanzen ist die Äquivalenz von Ausbeute- und Absorptionsmessungen gezeigt worden (z.B. GK 72).

PYS

Die geringere (aber durchaus noch vorhandene) Oberflächenempfindlichkeit bei Ausbeute-Messungen, entsprechend dem großen Anteil niederenergetischer Sekundärelektronen mit großen Austrittstiefen, vermeidet man in der Partiiellen Ausbeute-Spektroskopie (Partial Yield Spectroscopy, PYS), indem man aus dem Spektrum der Photoelektronen einen bestimmten Anteil herausfiltert, der erhöhte Oberflächenempfindlichkeit ermöglicht:

$$f = \int_{E^*-\Delta E}^{E^*+\Delta E} N(\hbar\omega, E) .$$

nähere Einzelheiten in den Abschnitten 4.5 bis 4.7.

CFS

Bei kleinem ΔE kann man auf gleiche Weise auch die direkte Anregung aus besetzten Zuständen beobachten, man betreibt CFS (= Constant Final State) -Spektroskopie:

$$f = N(\hbar\omega, E=E^*) .$$

Hierbei spielt eine Variation der Endzustandsdichte keine Rolle mehr, und man kann die entsprechenden Nachteile in Energieverteilungsmessungen vermeiden.

CIS

CIS (Constant Initial State) -Messungen schließlich erfordern es, die Photonenenergie und Endenergie gleichzeitig und parallel zu verändern:

$$f = N(\hbar\omega, E)_{\hbar\omega-E=\text{const.}}$$

Ist der Ausgangszustand hierbei ein scharfes Niveau, so kann man auf diese Weise unbesetzte Zustände oberhalb des Vakuumniveaus "durchfahren", und so auf direktem Wege (im Gegensatz zu Ausbeutemessungen) den kombinierten Einfluß von Matrixelement und Endzustandsdichte messen.

In der Kombination der beschriebenen Verfahren sollte man in der Lage sein, die einzelnen Beiträge zum Anregungsvorgang (d.h. die Zustandsdichten von Anfangs- und Endzuständen sowie den Einfluß des Matrixelements) zu unterscheiden, und davon den Beitrag der Sekundärprozesse zu trennen.

3. Apparatives

3.1. Monochromator und Probenkammer

Seit Mitte 1976 steht der UHV-Planspiegelmonochromator "FLIPPER" am Speicherring DORIS des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg als Meßinstrument für Photoemissionsexperimente im Vakuum-Ultraviolett zur Verfügung. Aufbau und Arbeitsweise des FLIPPER sind bereits ausführlich dokumentiert (EKK 77, E 78). Es sollen hier nur die wichtigsten Details kurz wiedergegeben werden, soweit sie für das Verständnis der Experimente wichtig oder nützlich sind.

Die Strahlführung am FLIPPER ist in Bild 3 skizziert. Synchrotronstrahlung vom Elektronenstrahl im Speicherring DORIS wird, ca. 36 m vom Quellpunkt entfernt, nacheinander von zwei Strahlführungsspiegeln streifend reflektiert (Glanzwinkel 4° , hierdurch werden höherenergetische Strahlungsanteile im weichen und harten Röntgengebiet entfernt). Anschließend fällt das VUV-"Licht" auf einen der sechs wählbaren Vorspiegel und dann auf das drehbar gelagerte Dispersionsgitter. Die Wellenlänge des austretenden Lichtes wird durch die Wahl des Vorspiegels und den Anstellwinkel des Gitters festgelegt. Ein Parabolspiegel fokussiert das spektral zerlegte Licht auf den (variablen) Austrittsspalt am Eingang zur Experimentekammer.

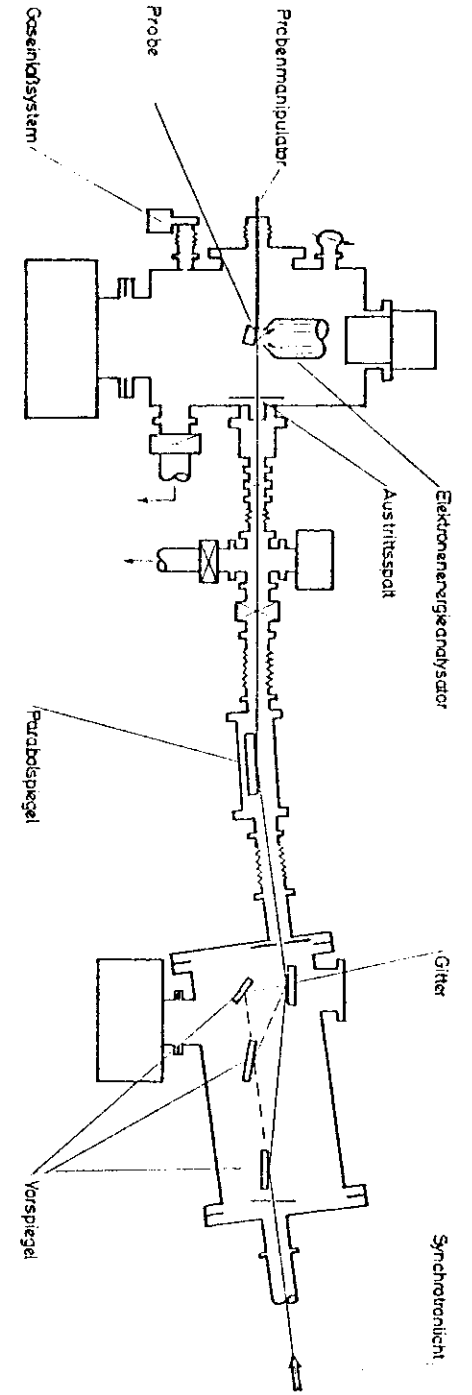
Mit der Wahl eines der sechs unter verschiedenen Winkeln angebrachten und mit unterschiedlichen Materialien bedampften Vorspiegel legt man den Energiebereich fest, in dem man optimal messen kann, d.h. mit großer Intensität und gleichzeitig weitgehend frei von höheren Ordnungen. Die Unterdrückung höherer Ordnungen über einen weiten Energiebereich ist ein besonderer konstruktiver Vorteil des FLIPPER.

FLIPPER arbeitet in einem Photonenenergiebereich von 20-300 eV, die erreichbare Auflösung $E/\Delta E$ beträgt dabei 1200-5000. Durch Variation der Breite des Austrittsspalts kann man bei verminderter Auflösung eine größere Intensität erhalten und umgekehrt. FLIPPER ist in UHV-Technik ausgeführt, der Druck im Innern liegt bei $2 \cdot 10^{-9}$ Torr.

Bild 3 Aufbau des FLIPPER-Monochromators mit Probenkammer (schematisch). Zur Vereinfachung sind nur zwei Vorspiegel angezeichnet. aus [78].

- Zylinderanalysator (2 Stufen)
- Massenspektrometer
- Ar-Ionenkanone
- Verdampferquellen
- Kristall-Spaltanlage
- Druck $2 \cdot 10^{-10}$ Torr

- Energiebereich : 20 - 300 eV
- Auflösung $\lambda/\Delta\lambda$: 3000 - 1200
- Photonenzahl : $10^8 - 10^9 \text{ sec}^{-1}$ (pro 100 mA)
- Druck : $2 \cdot 10^{-9}$ Torr
- Größe : 80cm x 30cm x



Probenkammer

Monochromator „Flipper“

In der Experimentekammer ist senkrecht zum Photonenstrahl und unter 45° zur Horizontalen ein elektrostatischer Doppelzylinder-Elektronen-Energie-Analysator angebracht (PHI 15-255G, Akzeptanz $42 \pm 6^\circ$, Betrieb bei konstanter Transmissions-Energie E_p , Energie-Auflösung ca. $0.014 E_p$). Ein Manipulator ermöglicht die Bewegung der Probe in allen drei Richtungen sowie Drehungen um zwei Achsen. Bis zu zehn Proben können, in speziellen Haltern verschraubt, in einem schwenkbaren Magazin untergebracht werden. Sie lassen sich einzeln auf den Manipulator übernehmen und tauschen, ohne das Vakuum zu brechen. Massenspektrometer, Gaseinlaß, Ionenkanone, Probenheizung, Verdampfer und Kristallspaltanlage ermöglichen die gewünschte Präparation der zu untersuchenden Oberflächen. Der wesentliche Teil der Kristallspaltanlage ist wegen der Bedeutung der Qualität der Spaltflächen für die Meßergebnisse in Abb. 4 wiedergegeben.

3.2. Der Zusatz für LEED-Untersuchungen

Es war nicht möglich, eine LEED-Optik so in die bestehende Probenkammer zu integrieren, daß sie sich im Aktionsbereich des Manipulators befände. Es mußte also eine eigene Kammer für LEED-Experimente konstruiert werden, wobei es galt, einen Mechanismus zu finden, mit dem man die Probe in vertretbar kurzer Zeit zwischen den beiden Experimentekammern unter UHV-Bedingungen transportieren konnte. Wollte man den bestehenden Innenaufbau der alten Probenkammer und insbesondere hierbei das Probenmagazin und den Manipulator nicht erheblich verändern, oder deren Funktion einschränken, so blieb hierfür nur die Möglichkeit eines Aufsatzes oberhalb der Kammer. Hierbei ergab sich eine zu überbrückende Entfernung von fast 50 cm. Eine Lösung der mechanischen Probleme und verschiedener Randbedingungen ergab sich in der in Abb. 5 skizzierten Anordnung.

Die Übernahme der Proben im unteren Teil erfolgt nicht direkt auf den Manipulator, sondern auf eine beliebige Position im Probenmagazin. Hierfür war eine zweite Bewegungsmöglichkeit für die Transferstange erforderlich: eine kurze Verschiebung in Richtung des Photonenstrahls; sie kann durch das Kippen der Transfer-Anordnung um einen Punkt weit oberhalb der Experimente-



Abb. 4 Fotografie der verwendeten Kristall-Spaltanlage (Messer und Amboß).
In der Mitte einer der untersuchten Germanium-Kristalle.

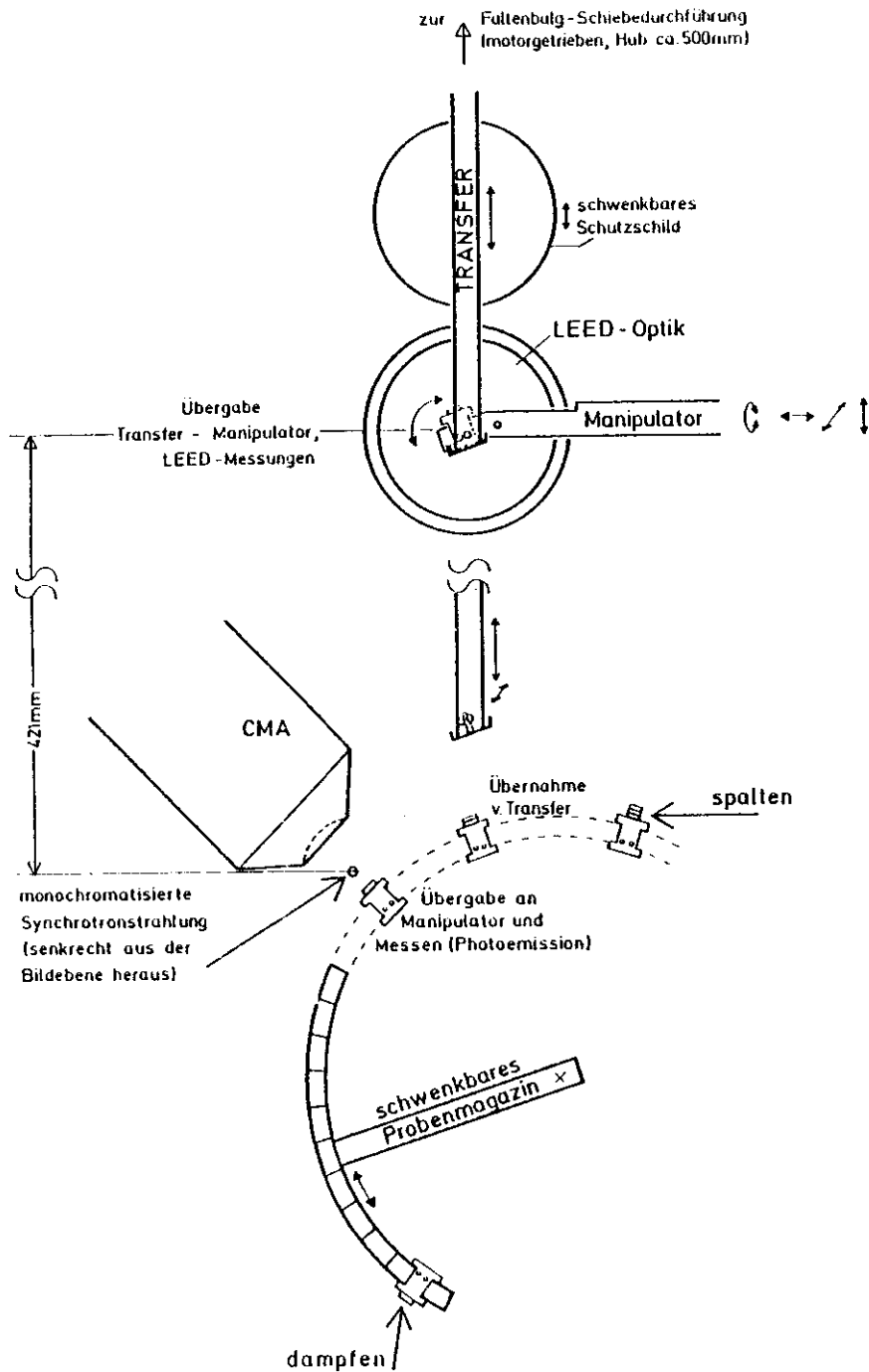


Abb. 5 Skizze zur Funktion der Transfer-Einrichtung. (CMA = Energie-Analysator)

kammer erfolgen. Die eigentliche Transfer-Bewegung wird über einen extrem langen Faltenbalg ins Vakuum übertragen. Ein Motor treibt über ein Zahnrad eine kugelgelagerte Mutter an, die über eine Spindel die erforderliche Linearbewegung erzeugt. Eine Führung im Vakuum sorgt für die für einen Probenwechsel nötige Präzision der Bewegung von weniger als 1/2 mm in jeder Richtung. Der Transfer einer Probe nimmt ca. zehn Minuten in Anspruch.

Um die Probenpräparation zu erleichtern, ist die LEED-Kammer mit der Möglichkeit zum Einbau einer Ionenkanone, eines Massenspektrometers und einfacher Verdampfer-Einrichtungen versehen. Ein hochschwenkbare Schild schützt bei bestimmten Präparationen die empfindlichen Gitter und den Fluoreszenzschirm der LEED-Optik. Für die Durchführung der LEED-Experimente sind ein Präzisionsmanipulator mit Probenheizung, ein Beobachtungsfenster, sowie zum Registrieren der Beugungsbilder eine Sofortbildkamera vorhanden.

Da schon geringe Magnetfelder die Bahnen langsamer Elektronen erheblich beeinflussen und damit die Bilder verzerren sowie - wesentlich folgenschwerer - die Bahn des Elektronenstrahls innerhalb der Elektronenkanone verbiegen und damit die Strahlintensität stark schwächen, liegt um die gesamte Optik ein μ -Metall-Blech, das die Magnetfelder der in der Nähe vorhandenen Getter-Pumpen ausreichend abschwächt. Als LEED-Optik fand ein Modell 981-0127 der Firma Varian Verwendung. Eine Fotografie der gesamten Apparatur ist in Abb. 6 wiedergegeben.

3.3. Probenpräparation

Zur Verfügung standen drei scheibenförmige, (111)-orientierte Germanium-Einkristalle von 20-30 mm Durchmesser und ca. 16 mm Dicke (Hersteller Wacker-Chemitronic). Die Kristalle waren Gallium- ($p \cdot 10^{16}$ und 10^{18}) sowie Arsen- ($n \cdot 10^{17}$) dotiert.

Mittels Röntgenbeugung (M 77) wurden die Kristalle orientiert, d.h. die Übereinstimmung von Oberfläche und (111)-Fläche geprüft (max. Abweichung 1°), sowie die Projektion der (100)-Richtung auf die (111)-Ebene bestimmt. Anschließend wurden die

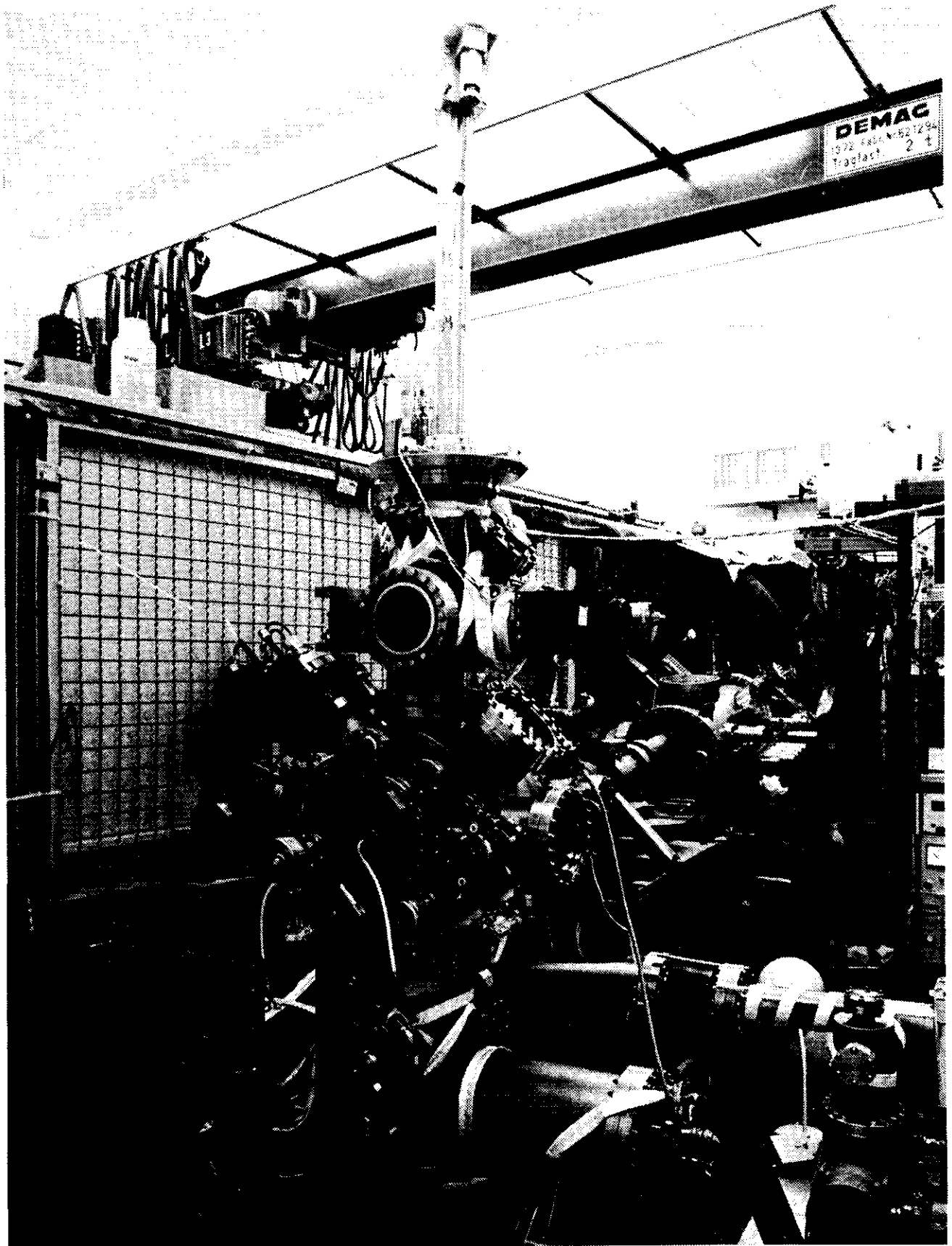


Abb. 6 Fotografie der verwendeten Apparatur. Rechts im Hintergrund der FLIPPER-Monochromatortank, links vorn die Probenkammer. Man erkennt den Manipulator sowie den unter 45° nach links oben stehenden Energie-Analysator. Oben der Aufbau der LEED-Kammer mit dem großen Fenster (Optik verdeckt), darüber das lange Rohr der Transfer-Einrichtung.

Kristalle mittels einer Niedergeschwindigkeits-Kristallsäge zu $8 \times 8 \times 16 \text{ mm}^3$ -Quadern zersägt, mit Schlitzten für die Spaltung versehen, und in Probenhaltern montiert. Hierbei wurde darauf geachtet, daß alle Kristalle gleich in den Haltern saßen, so daß später im Experiment die Projektion der (100)-Achse auf die Oberfläche, also eine $(\bar{2}11)$ -Richtung, parallel zum einfallenden Licht stand.

Pro Kristall lassen sich zwei oder drei Spaltflächen erzielen. Die verwendete Spaltanlage (Messer und Amboß) ist in Bild 4 zu sehen, in der Mitte eine der verwendeten Spaltflächen.

In zwei Meßperioden wurden insgesamt 26 Spaltflächen der Größe $6 \times 8 \text{ mm}^2$ an 12 Ge-Einkristallen in situ erzeugt, 17 davon wurden zu Photoemissionsmessungen herangezogen. Mehrere Oberflächen wurden zusätzlich LEED-Untersuchungen unterzogen, sie zeigten die zu erwartende 2×1 -Überstruktur. Weitere Einzelheiten sind in Abschnitt 4.9 beschrieben.

3.4. Nachweiselektronik und Auswertung der Spektren

Ein Prinzipschaltbild der Elektronik zum Betrieb des Elektronen-Energie-Analysators ist in Abb. 7 wiedergegeben. Nach Durchlaufen des Analysators erzeugen die Photoelektronen in einem Elektronenvervielfacher elektrische Impulse. Diese durchlaufen einen Pulsformer (Constant Fraction Discriminator) und werden dann in einem DAC (Digital-Analog-Konverter, sog. Rate-meter) in eine der Ereignisfrequenz proportionale Spannung umgesetzt. Diese Spannung wird direkt auf den Y-Eingang eines XY-Schreibers gegeben, dessen X-Achse die Elektronenenergie gemäß den Retardierungsspannungen am Analysator darstellt. Man erhält eine Energieverteilungsmessung mit Eichung in Elektronenvolt.

Bei PY-Messungen ist anders vorzugehen: kann die Endenergie E^* direkt eingestellt und gemessen werden, so muß die Monochromatoranzeige, die über einen Zähler mit nachgeschaltetem DAC als Spannung am X-Eingang des Schreibers zur Verfügung steht, nachträglich - gemäß der Monochromatorfunktion - in Energie- oder Wellenlängeneinheiten umgerechnet werden. Das ge-

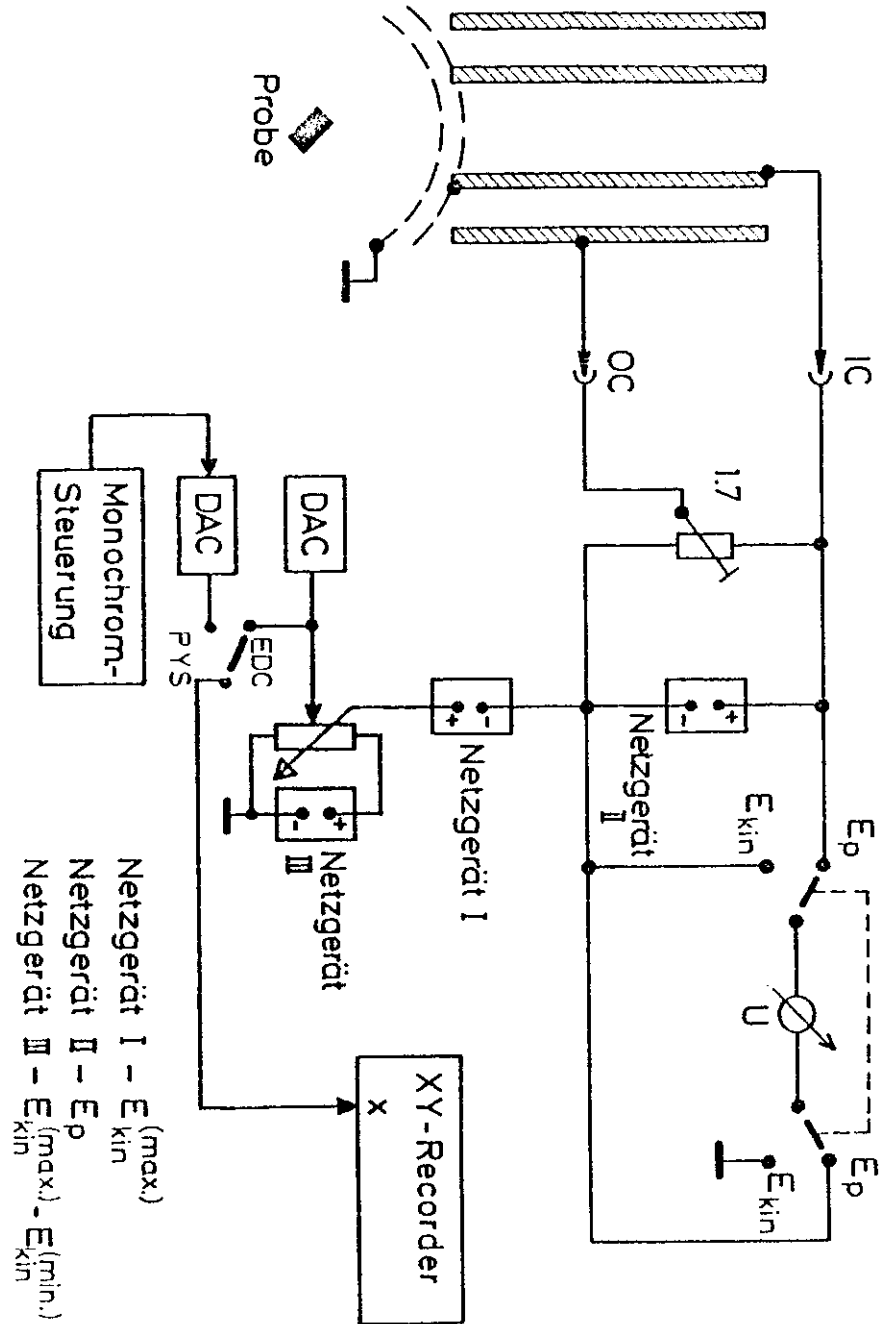


Abb. 7 Prinzipschaltbild der Elektronik zur Steuerung des Elektronen-Energie-Analysators. Innerer und äußerer Zylinder des Analysators sind mit IC bzw. OC bezeichnet. Aus 3.79, leicht verändert.

schieht folgendermaßen:

Die Spektren werden durch Nachfahren auf einer Digitalisier-
einheit (Haropen) als eine Folge von Koordinatenpaaren in ei-
nen Kleinrechner (PDP 8) eingelesen, mit dessen Hilfe eine
Anzahl von Manipulationen sowie Ein- und Ausgabe möglich
sind (N 74). In einem interaktiven Rechenprogramm mit einem
IBM-Großrechner erfolgt die Umrechnung der Abszisse in Ener-
gieeinheiten entsprechend den eingegebenen Eichparametern.
Die so erhaltenen Spektren können dann auf einem Schreiber aus-
gegeben werden.

Entsprechend diesem Ablauf kann das Rauschen in den Spektren
nicht "mitgenommen" werden, da die Kapazität des Rechners be-
grenzt ist. Man muß deshalb vorher "mitteln", was leider den
Informationsgehalt der Spektren verringert (ungünstig für Fit-
programme!) und unbewußte Einflüsse des Experimentators nicht
ganz ausschließt. Die Ausstattung der Apparatur mit einem Viel-
kanalanalysator sowie die im Aufbau befindliche simultane Um-
rechnung der Energieskala mit einem Mikroprozessor (B 79, G 80)
werden, neben der Möglichkeit von CIS-Spektroskopie, hier ei-
nige Erleichterung und Verbesserung schaffen.

4. Beschreibung und Diskussion der Experimente

4.1. Motivation

Die Germanium -(111)- Oberfläche zeigt, je nach Präparation,
zwei verschiedene geometrische Strukturen. Nach dem Spalten
findet man eine 2x1-Überstruktur, die beim Erhitzen über ca.
250°C in eine 2x8-Struktur übergeht. Beim Reinigen mittels
Ionenbombardement, dem ein Ausheilen bei erhöhter Temperatur
folgen muß, erhält man stets die 2x8-Struktur (LGM 63, PP 67,
H 71). So ist also die Oberfläche mit 2x1-Überstruktur nur über
das Spalten zugänglich, was für systematische Untersuchungen
unter UHV-Bedingungen einen größeren Probenvorrat im Vakuum er-
fordert, wie er am Flipper verwirklicht ist.

Auch besteht die reizvolle Möglichkeit, die Änderung der elek-
tronischen Eigenschaften bei einem kontrollierten Übergang
zwischen den beiden Oberflächenformen zu untersuchen.

Besonders interessant ist hier aber, daß man es mit der kon-
tinuierlich durchstimmbaren Synchrotronstrahlung in der Hand
hat, bei hoher Intensität und guter Auflösung mittels der recht
neuen Methode der PY-Spektroskopie (s. Abschnitt 4.5.) Anre-
gungen aus besetzten Rumpfniveaus in unbesetzte Oberflächenzu-
stände zu untersuchen und hierbei polarisationsabhängige Mes-
sungen durchzuführen.

4.2. Geometrie der Meßanordnung

Es wurden insgesamt 17 Oberflächen untersucht, deren Herkunft
und Präparation in Kapitel 3.3. dargestellt ist.

Kernstück der Experimente waren die Photoemissionsmessungen,
die mit der Versuchsanordnung nach Abb. 8 durchgeführt wurden.

Die monochromatisierte Synchrotronstrahlung ist stark horizon-
tal polarisiert (E-Vektor parallel zur Speicherringebene), die
Oberfläche der Probe steht senkrecht (p - Polarisation) oder
parallel (s - Polarisation) zur Polarisationssebene des Lichtes,
bzw. in einer Zwischenstellung. Allerdings muß die Probe um den

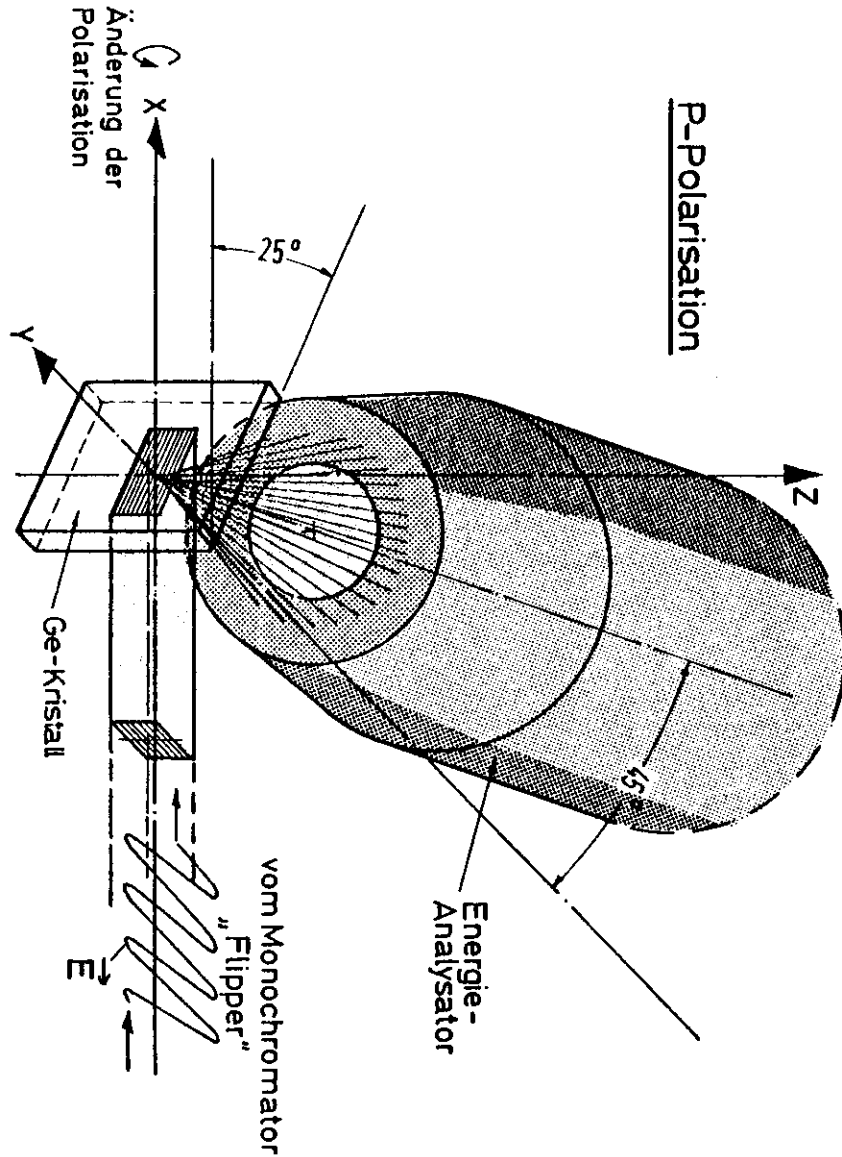


Abb. 8 Schematische Darstellung der Geometrie der Mechanordnung, Stellung p-Polarisation. Zur

Anstellwinkel von $20-30^\circ$ gegen die Strahlrichtung gekippt werden, damit sich ein genügend kleiner (1.5 mm^2) Lichtfleck auf der Probe ergibt.

Der Doppelzylinder-Elektronen-Energie-Analysator (CMA) steht unter einem Winkel von 45° gegen die Horizontale in einer Ebene senkrecht zum Photonenstrahl. Die Akzeptanz des CMA ist daher bei Untersuchungen mit s- und p-polarisiertem Licht weitgehend ungeändert.

Da die Drehachse des Manipulators nicht mit dem Photonenstrahl übereinstimmt, mußte bei einem Wechsel der Polarisationsrichtung neu justiert werden. Es ist deshalb nicht unbedingt gewährleistet, daß hierbei derselbe Teil der Spaltfläche getroffen wurde; das ist bei einer Interpretation der Meßergebnisse zu berücksichtigen.

Der Analysator akzeptiert Elektronen, die auf Kegelflächen mit einem Öffnungswinkel von $42 \pm 6^\circ$, bezogen auf die Analysatorachse, die Probe verlassen. Das bedeutet, daß, bezogen auf die Normale der Probenoberfläche, Elektronen mit einem Polarwinkel von 0° bis fast 90° zur Intensität beitragen. Man kann daher in guter Näherung von Winkelintegrierten Photoemissionsmessungen sprechen.

4.3. Energieverteilungsmessungen im Valenzbandbereich als Maßstab für Qualität und Sauberkeit der Oberflächen

Eine typische Energieverteilungsmessung an einer Germanium-(111)-Fläche zeigt Bild 9. Die Energie der eingestrahlteten Photonen betrug $25,3 \text{ eV}$ mit einer Breite von ca. 200 meV . Die Auflösung des Analysators lag bei 300 meV , woraus sich mit Gauß'scher Addition eine Gesamtauflösung von 360 meV ergibt.

Die linke Kante des Spektrums entspricht der oberen Valenzbandkante bei $20,5 \text{ eV}$, daran schließt sich das ca. 13 eV breite Valenzband mit einigen Strukturen an, beispielsweise dem charakteristischen Tal etwa $5,5 \text{ eV}$ unterhalb der Kante. Der Verlauf gibt im Wesentlichen die Zustandsdichte im Volumen wieder, in Übereinstimmung mit XPS-Messungen (XPS = X-Ray Photoelectron Spectroscopy) von Ley et al. (LKPS 72) und den Ergebnissen von Grobman et al. (GEF 75).

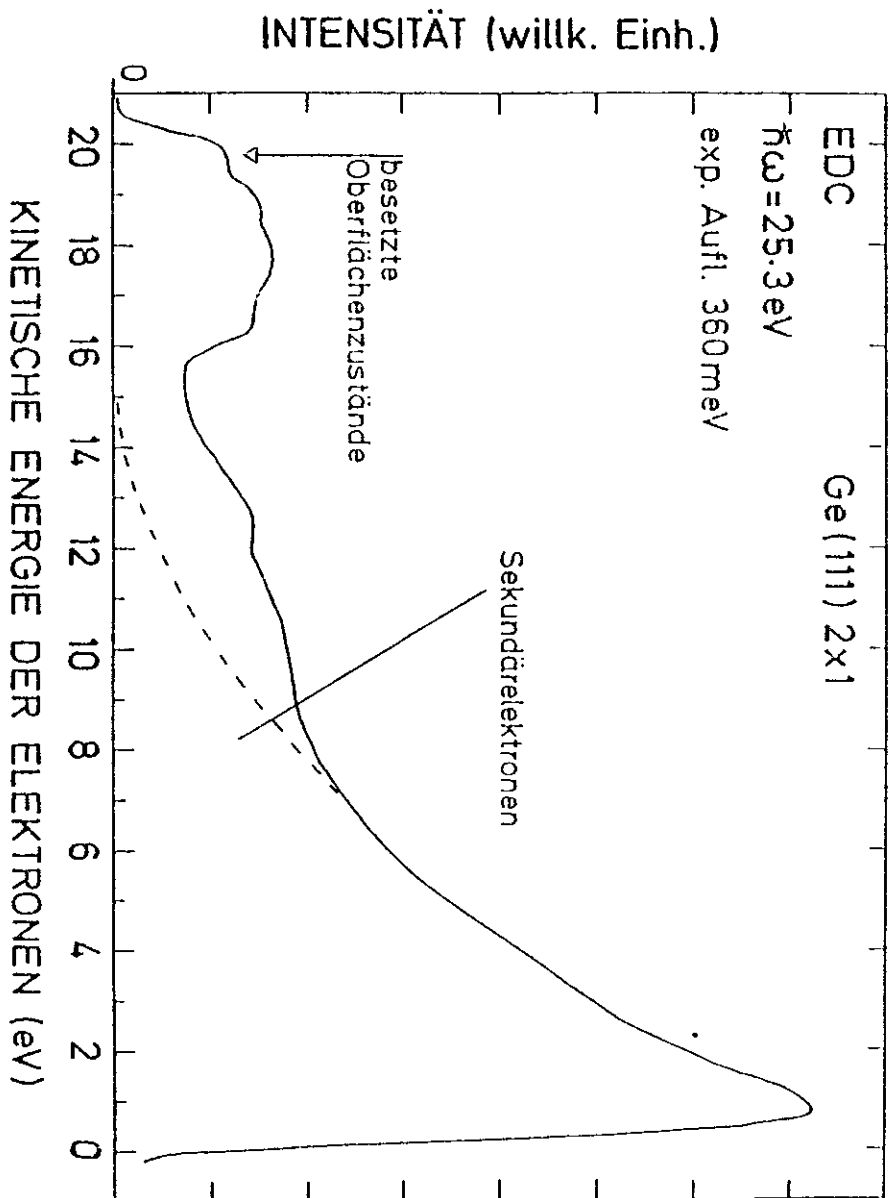


Abb. 9 Typische Energieverteilungsmessung bei einer Photonenenergie von 25,3 eV (p-Polarisation). Die Beiträge besetzter Oberflächenzustände sowie der Sekundärelektronen sind gekennzeichnet.

Im rechten Teil dominiert der Berg inelastisch gestreuter Sekundärelektronen, seine vermutete Fortsetzung zu höheren kinetischen Energien ist gestrichelt gezeichnet. Die mit einem Pfeil gekennzeichnete Struktur wird durch besetzte Oberflächenzustände direkt unterhalb der Valenzbandkante (EG 72, MPN 75, R 75) verursacht. Daß diese Struktur hier im Vergleich zu Messungen bei geringeren Photonenenergien so ausgeprägt erscheint (vgl. MPN 75), dürfte seinen Grund darin haben, daß bei 25 eV die Austrittstiefe der Photoelektronen erheblich geringer ist (s. 2.4.), als bei 11eV. Hier tragen also mehr Elektronen aus den ersten Monolagen bei.

Man hat somit - unter der Voraussetzung, daß man das Auftreten dieser Zustände als charakteristisch für die (111)-Fläche akzeptiert, es sich also um intrinsische Oberflächenzustände handelt - mit der Beurteilung dieser Struktur ein Kriterium für die Qualität der Spaltfläche in der Hand.

Ein Kriterium dafür, daß die Spaltfläche noch sauber ist, also das "Alter" der Fläche, erhält man aus dem bereits erwähnten Tal ca. 5,5 eV unterhalb der Valenzbandoberkante. Schon geringe Spuren Sauerstoff lassen hier nämlich aufgrund starker Emission der Sauerstoff-2p-Elektronen in diesem Bereich die Intensität stark ansteigen, was zu einem weniger ausgeprägten Tal führt. Bei einer frischen Spaltfläche geht die Intensität im Tal auf fast die Hälfte derer in der Umgebung zurück. Zur Demonstration ist in Bild 10 das 25,3 eV-Spektrum derselben Fläche 1/2 Stunde und 6 1/2 Stunden nach dem Spalten dargestellt. Der Bedeckungsunterschied beträgt bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-10}$ Torr und einem Haftkoeffizienten von eins 4 L (1 L = ein Langmuir entspricht 10^{-6} Torr sec).

Reproduzierbarkeit

Die einzelnen Spektren zeigten deutliche Unterschiede im Bereich der oberen Valenzbandstrukturen. Es gelang aber nicht, diese Unterschiede verschiedenen Geometrien (s- und p-Polarisation) oder Unterschieden in der Bedeckung zuzuordnen. Als Beispiel mögen die ersten fünf Spektren in Abb. 11 dienen, die entsprechenden Daten sind in der Abbildung enthalten. Auch entsprechende Messungen von Eastman, Grobman (EG 72) und Rowe

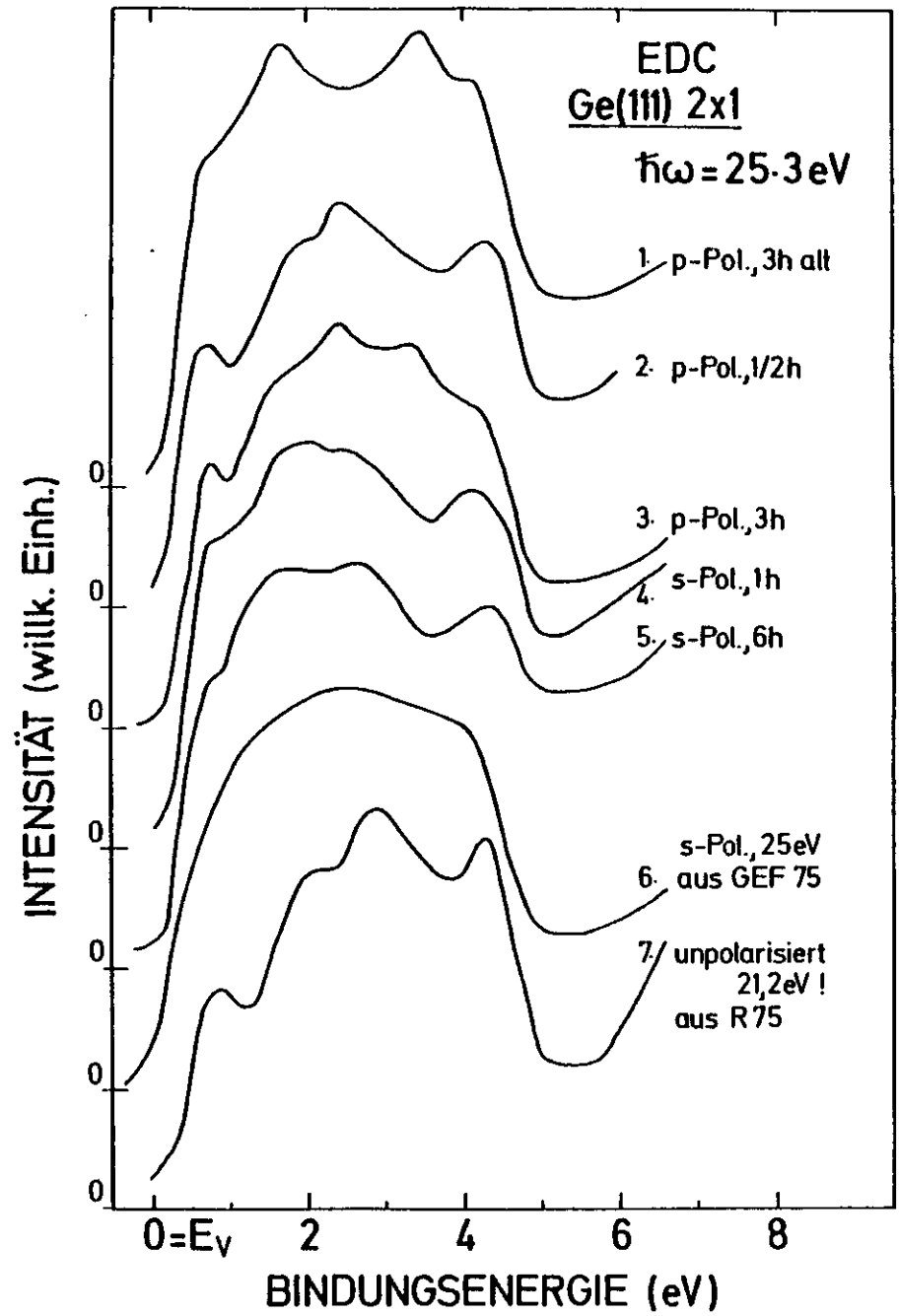


Abb. 11 Verschiedene Energieverteilungsmessungen zeigen im Bereich des oberen Valenzbands signifikante Unterschiede, ohne daß diese Unterschiede in Bedeckung oder Polarisation zuzuordnen sind (1.-5.) (exp. Auflösung 250-300 meV). Zum Vergleich Messungen von Grobman et al. (6.) und

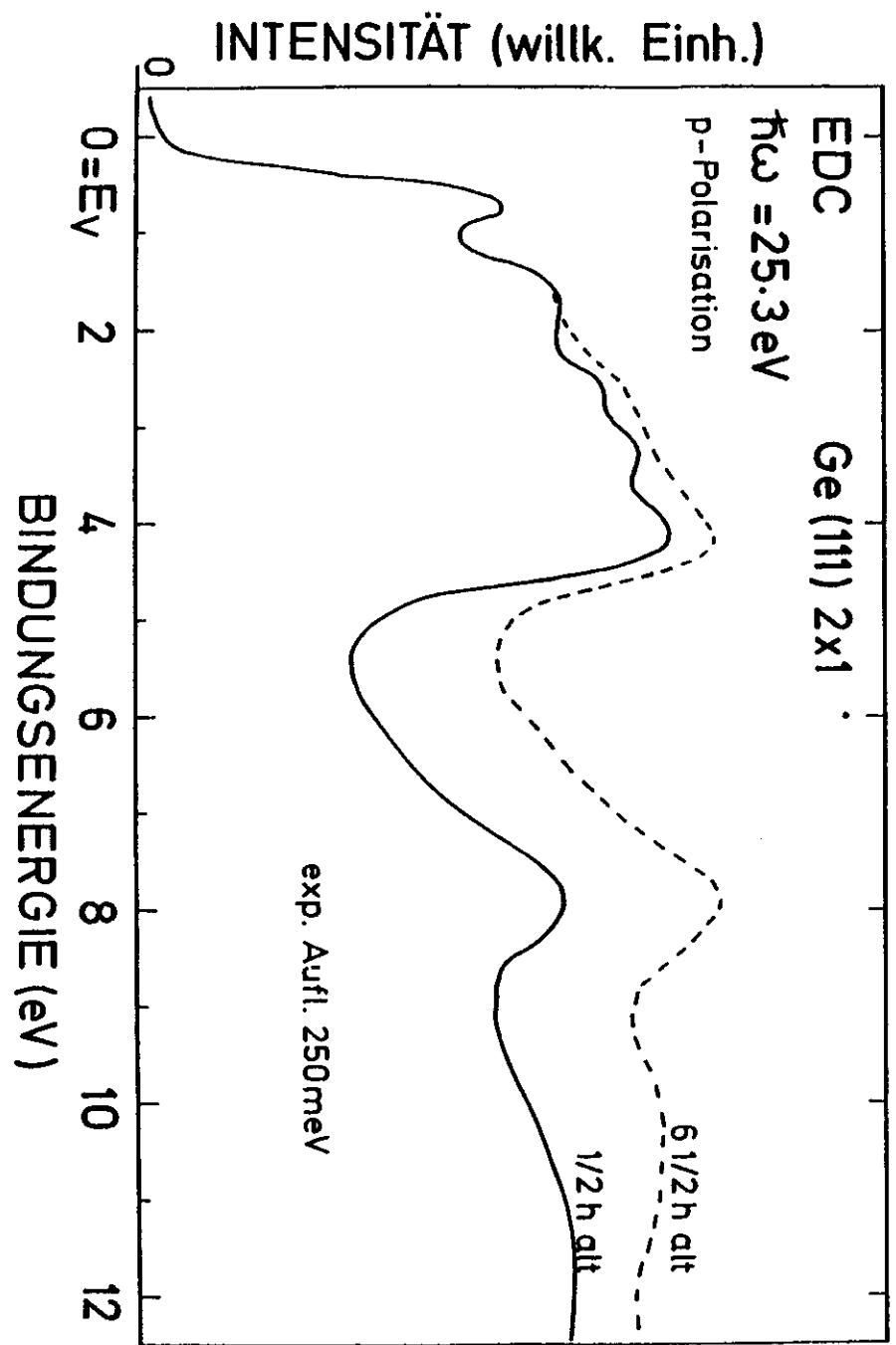


Abb. 10 Demonstration des Einflusses von Kontamination. Die Zunahme der Intensität wird auf Emission aus Sauerstoff-2p-Zuständen zurückgeführt.

(R 75) weichen untereinander sowie von den hier gezeigten Messungen deutlich ab (gleiche Abb., Nr. 6 und 7). Ganz offensichtlich spielt hier ein weiterer Parameter, die Qualität der Spaltfläche, eine entscheidende Rolle. Und ganz offensichtlich ist es mit den hier beschriebenen Methoden nicht möglich, Spaltflächen zu erzeugen, die bei empfindlichen Photoemissionsexperimenten reproduzierbare Ergebnisse liefern. Eventuell könnten hier von Benzler (H 70) und Lander et al. (LGM 63) beschriebene Methoden der Kristallsplattung einige Verbesserungen erzielen.

Über Untersuchungen an III-V-Verbindungen berichten verschiedene Autoren (H 75, GE 76, SLGGPC 76, PLGGS 78), daß Spaltflächen zunächst in Spektren unscharfe Strukturen zeigten, die jedoch nach äußerst geringen Einflüssen (leichte Erwärmung, Bedeckungen von Bruchteilen eines Langmuir) in scharfe Strukturen übergingen. Sollten derartige Punkte bei den Unterschieden der hier gezeigten Spektren ebenfalls eine Rolle spielen, so ist, weil schon sehr geringe Einwirkungen erhebliche Effekte zeigen, bei der verwendeten Apparatur ihr eventueller Einfluß nicht von anderen zu trennen.

Sakurai und Hagstrum (SH 78) haben an Si-(111)7x7-Oberflächen Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit von Photoemissionsmessungen und INS-Untersuchungen im Valenzbandbereich durchgeführt, mit gleichen Verfahren hergestellte und mit Auger-Analyse und LEED für einwandfrei befundene Oberflächen zeigten deutliche Unterschiede.

Wegen der hier besprochenen Schwierigkeiten - aber auch wegen teilweise zu geringer Auflösung und zuweilen unbefriedigender Statistik - war es auch nicht möglich, die von Rowe (R 75) behaupteten weiteren besetzten Oberflächenzustände zu bestätigen.

Anzumerken ist, daß eventuell die beobachteten Unterschiede darauf zurückzuführen sind, daß drei mögliche Orientierungen der 2x1-Überstruktur im untersuchten Bereich der Probe verwirklicht sein können (s. 4.9.). Da die Apparatur nicht ideal winkelintegrierend mißt, und da Überstruktur und Polarisationsvektor ebenfalls drei verschiedene relative Orientierungen haben konnten, können hier Anisotropieeffekte eine Rolle spielen.

Nur simultane LEED- und Photoemissionsuntersuchungen des genau gleichen Teils der Probe könnten hier Aufklärung schaffen.

4.4. Energieverteilungsmessungen an den 3d- und 3p-Rumpfniveaus

Die 3d-Elektronen

In höherenergetischen Bereichen wurden Energieverteilungsmessungen an den 3d- und 3p-Niveaus vorgenommen. Ein entsprechendes Spektrum der 3d-Elektronen bei einer Photonenenergie von 40 eV zeigt Bild 12. Das Niveau ist Spin-Bahn-aufgespalten, das theoretische Verhältnis der Intensitäten beträgt 3:2, entsprechend den in den $3d_{5/2}$ - und $3d_{3/2}$ -Zuständen jeweils enthaltenen Kopplungsmöglichkeiten der einfach unbesetzten 3d-Schale. Messungen bei verschiedenen Photonenenergien zeigten keine signifikanten Unterschiede, auch wegen der veränderten Austrittstiefe eventuell auftretende Energieverschiebungen aufgrund der Bandverbiegung blieben unter der Fehlergrenze (vgl. EKKAC 77), vor allem wegen der relativ geringen Dotierung und in Übereinstimmung mit früheren Messungen im Sichtbaren (GA 65).

Mit Hilfe eines Computerprogramms (E 78) wurde versucht, mittels eines "least-square-fits" einen angenommenen Kurvenverlauf an die experimentellen Daten anzupassen. Bei einer festgelegten Gaußverbreiterung entsprechend der erwarteten experimentellen Auflösung wurden energetische Lage, Abstand, Verhältnis 5/2:3/2 sowie die Breite der Kurven bei einer angenommenen Lorentz-Form gleichzeitig optimiert. Der Untergrund wurde durch ein Polynom maximal zweiten Grades angenähert. Das Ergebnis eines solchen Fits ist in Abb. 12 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Dabei ergibt sich aus der energetischen Lage der $3d_{5/2}$ -Anregung eine Bindungsenergie von $29.13 \text{ eV} \pm 0,15 \text{ eV}$, für die $3d_{3/2}$ -Anregung $29.75 \pm 0,15 \text{ eV}$, jeweils bezogen auf die Valenzbandoberkante, in guter Übereinstimmung mit anderen Angaben (CL 78). Die Genauigkeit wird hauptsächlich durch den Fehler bei der Bestimmung der Valenzbandkante festgelegt. Der relative Abstand der beiden Partner läßt sich wesentlich genauer mit $620 \pm 15 \text{ meV}$ angeben.

Bei $h\nu = 40 \text{ eV}$ betrug das Verhältnis der Intensitäten (5/2:3/2)

3,5 statt der erwarteten 1,5. Der Wert nahm zu höheren Photonenenergien etwas ab.

Derartige Abweichungen des Intensitätsverhältnisses von dem - in einem einfachen Bild erwarteten - Verhältnis der Anzahl verschiedener Zustände der in dem Rumpfniveau zurückbleibenden Elektronen sind bereits an gasförmigem Quecksilber (BD 74) und festem Blei (BGE 78) beobachtet worden, besonders groß sind diese Abweichungen bei niedrigen Endenergien E^* , wie auch in unserem Fall ($E^* = 6\text{eV}$). Es sind zwei Ursachen zu unterscheiden: erstens kann die Endzustandsdichte besonders bei kleinen Energien stark variieren, und damit bei den etwas unterschiedlichen Energien der beiden Spin-Bahn-Partner das Verhältnis verschieben. Und zweitens bedeutet der etwas unterschiedliche Radialteil der Wellenfunktionen der beiden Komponenten zwei verschiedene Matrixelemente für die beiden Übergänge. Der Verlauf des Verzweigungsverhältnisses als Funktion der Endenergie ist für Blei in BGE 78 wiedergegeben, der theoretische Aspekt ist in WW 74 diskutiert.

Die 3p-Elektronen

Aus Energieverteilungsmessungen bei einer Photonenenergie von 190 eV wurden weiterhin die Bindungsenergien der 3p-Zustände bestimmt. Sie betragen $121 \pm 0,3$ eV für den $3p_{3/2}$ und $125,2 \pm 0,3$ eV für den $3p_{1/2}$ -Anteil. Diese Werte stimmen gut mit anderen Messungen (CL 78) überein, der Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung von $4,2 \pm 0,2$ eV deckt sich mit den Rechnungen von Herman und Skillman (HS 63).

Die Bindungsenergie und die Spin-Bahn-Aufspaltung der Rumpfniveaus sind von großer Bedeutung für die Interpretation der Anregungen in die unbesetzten Oberflächenzustände, siehe Kapitel 4.7, 4.8. und 5.

4.5. Partielle Ausbeute-Spektroskopie (PYS)

Energieverteilungsmessungen haben sich schon seit längerem als Bestandteil des vielfältigen Instrumentariums der Oberflächenphysik bewährt. Dagegen sind CFS (Constant Final State)-Spektroskopie und partielle Photoelektronen-Ausbeute-Spektros-

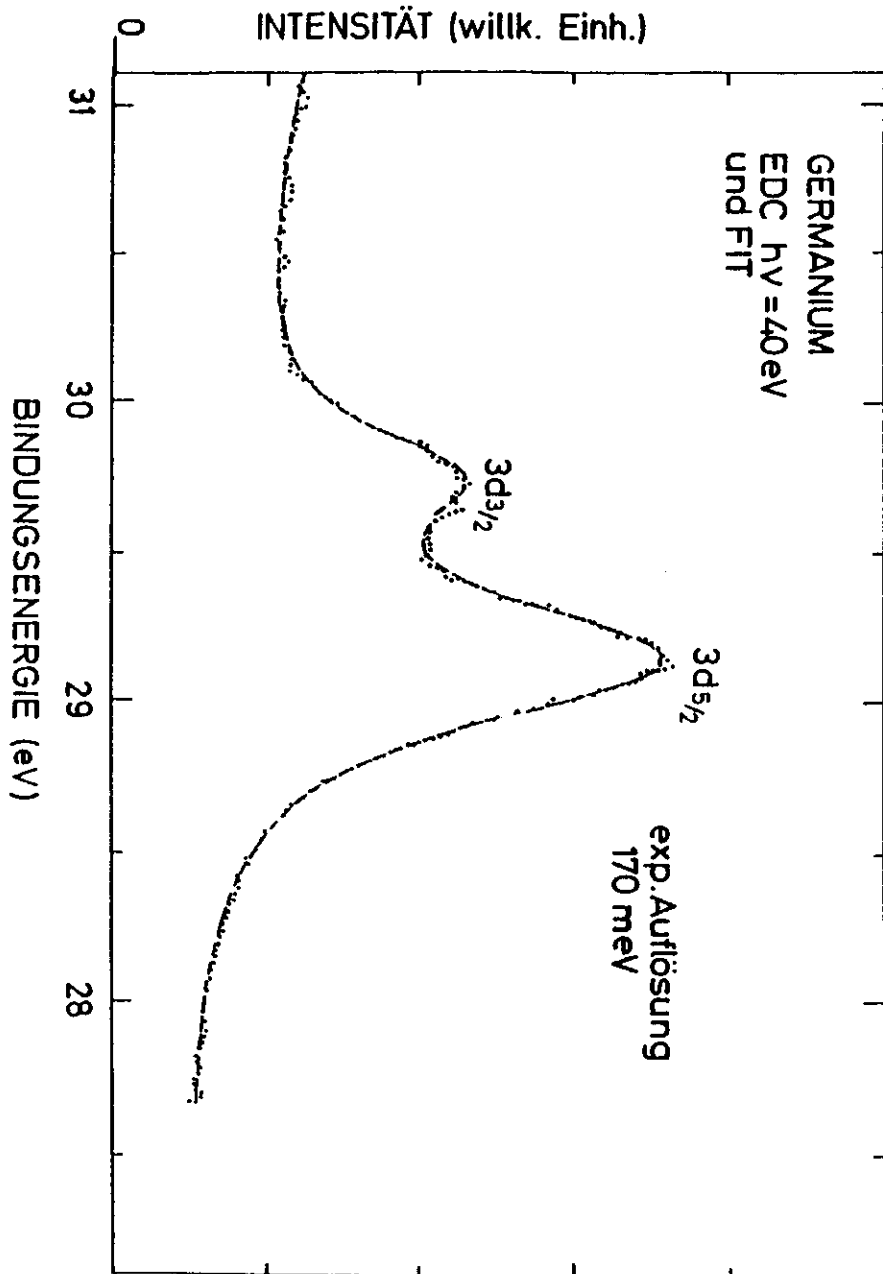
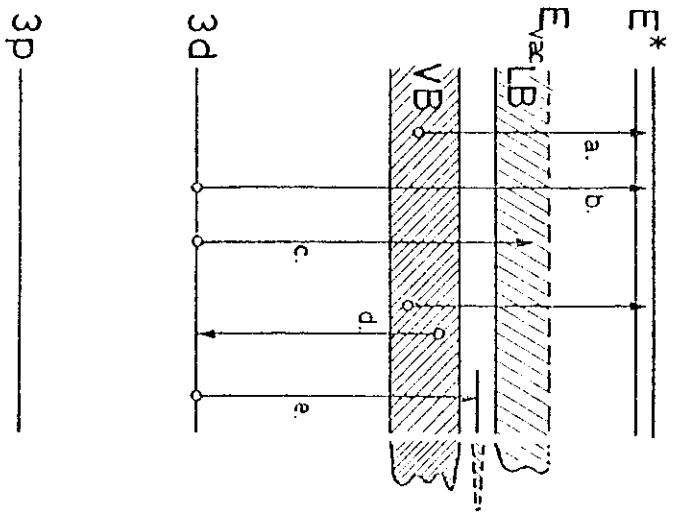


Abb. 12 Energieverteilungsmessung im Bereich der 3d-Niveaus (Punkte). Zum Vergleich eine berechnete, mittels Kleinster quadratischer Abweichungen angepasste Kurve.

a.) Niveauschema Germanium



b.) PY-Spektrum Partial Yield Spectroscopy

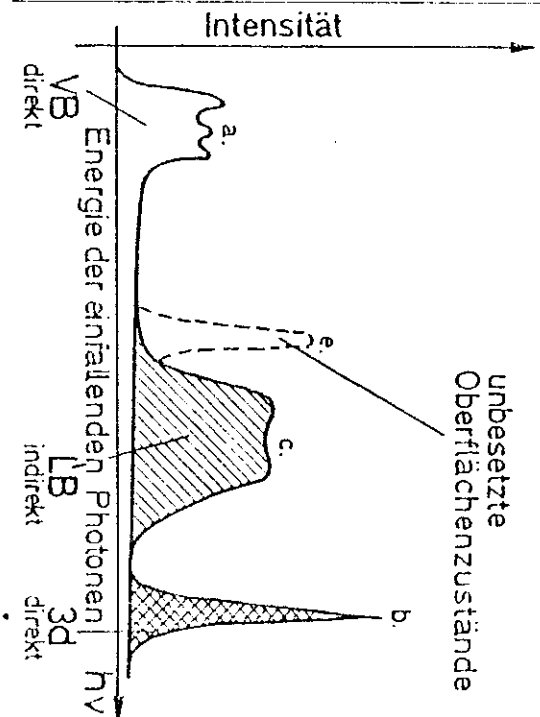


Abb. 13 Schematisches Diagramm zum Verständnis der Spektroskopieprozesse und ihres Anbaus beim Zusammenkommen eines Auswertespektroscopie, Integral über E^* und E^* .

kopie (Partial Yield Spectroscopy, PYS) erst in letzter Zeit vermehrt in den Vordergrund getreten. Das liegt daran, daß sich derartige Messungen im Vakuum-Ultraviolett nicht, wie etwa die Energieverteilungsmessungen, mit Hilfe einer konventionellen Linienlichtquelle durchführen lassen, sondern ein kontinuierlich durchstimmbares Photonenspektrum erfordern, wozu sich die Synchrotronstrahlung geradezu anbietet.

Ausgangspunkt ist die (einfache) Ausbeute-Spektroskopie, bei der die gesamte Photoelektronenausbeute (Yield) als Funktion der Energie der eingestrahlichten Photonen gemessen wird. Im Sichtbaren wird diese Methode seit langem zu Oberflächenuntersuchungen verwendet, beispielsweise untersuchten Goebeli und Allen 1964 Bandverbiegungen an der Germanium-(111)-Fläche (GA 5).

Im Bereich des Vakuum-Ultraviolett ist inzwischen für eine ganze Anzahl von Substanzen die Äquivalenz von Absorptions- und Ausbeutemessungen nachgewiesen worden (z.B. GK 72).

Bei der PY-Spektroskopie nun betrachtet man nur die Elektronen, die mit einer definierten Energie den Kristall verlassen. Bei geeigneter Wahl dieser "Endenergie" (mit E^* bezeichnet) mißt man über den Zusammenhang zwischen Elektronenenergie und Austrittstiefe (Vgl. 2.4) besonders oberflächenempfindlich, man betreibt "Oberflächenempfindliche Absorptionsspektroskopie". Durch Variation der Endenergie kann man darüber hinaus die im Spektrum vorhandenen Oberflächeneffekte von denen im Volumen trennen. Die Möglichkeiten dieser Meßmethode sollen im Folgenden am Beispiel der Ge-(111)-Oberfläche demonstriert werden.

4.6. PYS-Messungen an Germanium

Beschreibung der einzelnen Beiträge

In Bild 13a ist ein Niveauschema von Germanium dargestellt. Man erkennt die 3p- und 3d-Zustände, Valenz- und Leitungsband sowie daneben sehr schematisch die entsprechenden Zustandsdichten. Die Endenergie E^* , das "Energiefenster des Analysators", ist ebenfalls eingezeichnet.

Regt man mit ultravioletttem Licht an, so sind, abhängig von der Photonenenergie, verschiedene Prozesse möglich, die zum Nachweis von Photoelektronen im Detektor führen. Sie sollen im folgenden beschrieben werden. Das entsprechende Spektrum ist in Abb. 13b zu erkennen.

Bei Einstrahlung von Photonen relativ geringer Energie erhält man aufgrund von direkter Anregung ein Abbild des Valenzbandes, ähnlich wie bei einer konventionellen Energieverteilungsmessung. Der Vorgang ist in Abb 13a, ebenso wie die entsprechende Struktur in Abb. 13b mit a bezeichnet. Bei relativ hoher Energie ist man in der Lage, Rumpfniveaus, z.B. das 3d-Niveau, direkt anzuregen, Vorgang und Struktur sind mit b bezeichnet.

Bei etwas geringerer Energie ist man in der Lage, Elektronen aus dem Rumpfniveau in das (unbesetzte) Leitungsband zu heben (Vorgang c). Bei einem Zerfall dieser Elektron-Loch-Anregungen durch Auger-Prozesse (d) weist man entweder die Auger-Elektronen selbst, oder aus ihnen durch Streuprozesse hervorgehende bzw. von ihnen erzeugte Sekundärelektronen nach. Man erhält also - sobald Anregungen aus besetzten in unbesetzte Zustände möglich sind und stattfinden - eine zusätzliche Intensität, also ein indirektes (da durch Sekundärprozesse erzeugtes) Abbild der Zustandsdichte der unbesetzten Zustände, im obigen Beispiel also des Leitungsbandes (Struktur c). Und, falls unbesetzte Oberflächenzustände in der Bandlücke existieren, erhält man auf dem gleichen Weg einen Nachweis derselben, etwa wie Struktur e in der Abbildung. Darüber hinaus erhält man noch einen nicht geringen Untergrund von Sekundärelektronen - als Produkte von Streuprozessen, die von Anregungen ausgelöst wurden, deren Endzustände energetisch über dem "Fenster" des Analysators liegen.

Die Meßergebnisse

Nach dieser stark vereinfachten Darstellung (beispielsweise erhält man ja nicht ein Abbild von Zustandsdichten der Ausgangszustände, sondern des Produktes mit Übergangsmatrixelement M_{fi} und der Endzustandsdichte!) soll jetzt ein tatsächliches PY-Spektrum betrachtet werden, wie es in Abb. 14 (durchgezogene Kurve) dargestellt ist. Die Energie der Photonen va-

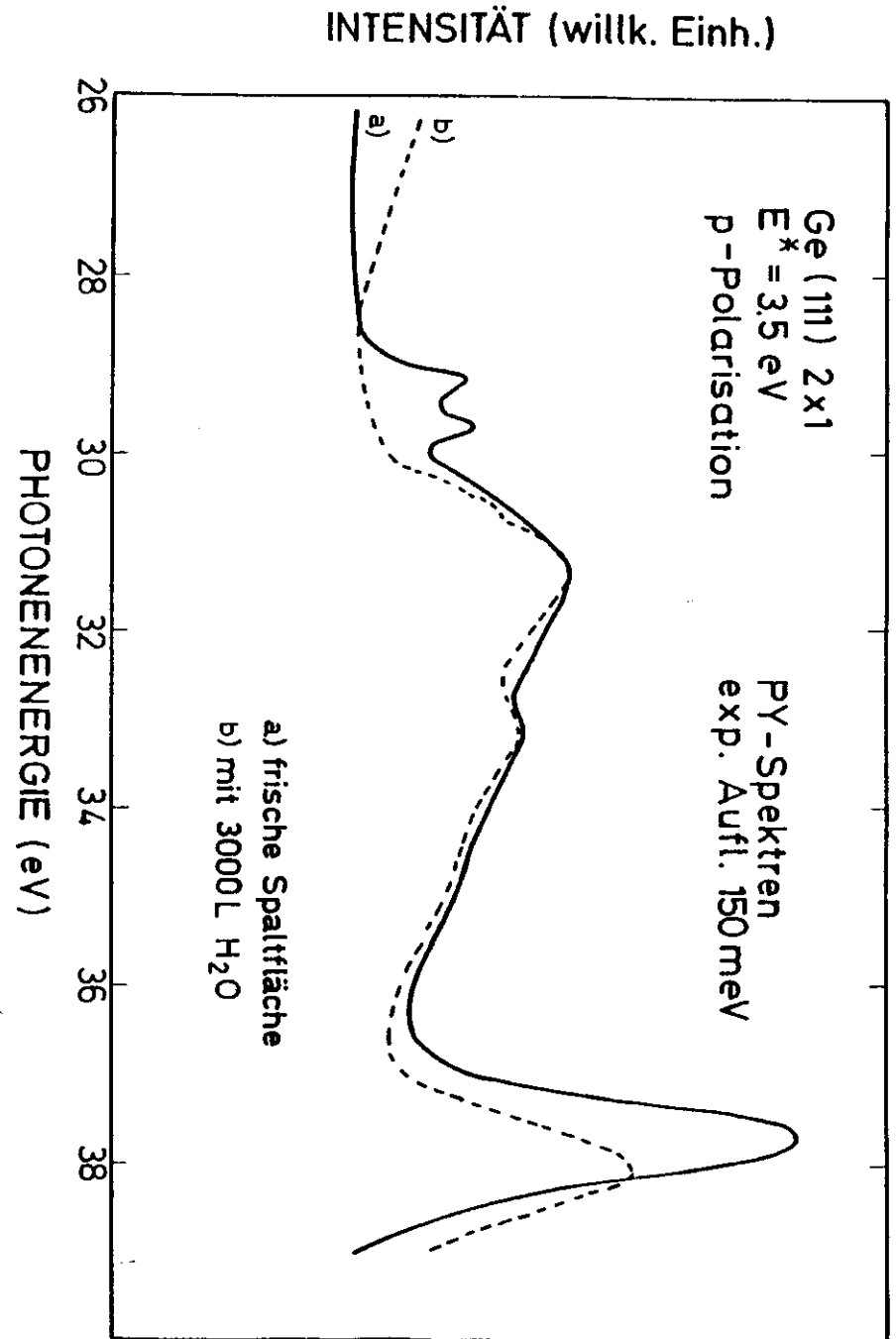


Abb. 14 Partielles Ausbeutespektrum einer frischen Ge-(111)-Spaltfläche, verglichen mit einer mit 3000L Wasser bedeckten Probe. Die Kurven sind auf gleiche Höhe der Leitungsbandanregung angepaßt.

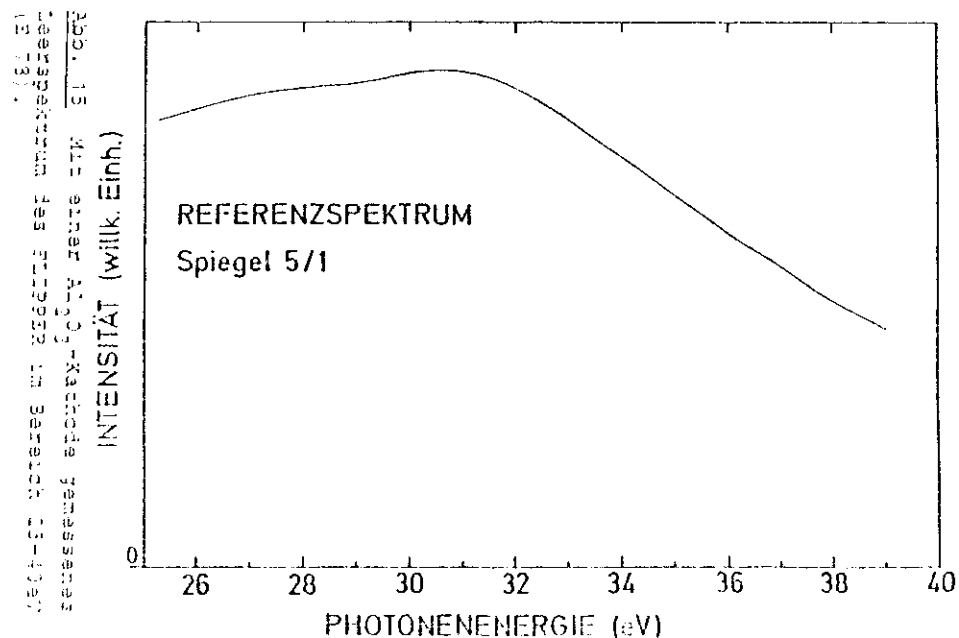
riert zwischen 26 und 39 eV, bei einer Auflösung von 150 meV. Die kinetische Energie der nachgewiesenen Elektronen E^* beträgt 3,5 eV. Man erkennt deutlich das 3d-Niveau bei knapp 38 eV in direkter Anregung, das direkt angeregte Valenzband liegt links weit außerhalb der Abbildung bei niedrigeren Energien.

In der Mitte zwischen 30 und 35 eV finden sich Strukturen aufgrund von Anregungen aus den 3d-Zuständen in das Leitungsband. Links daneben am Einsatz als Doppelstruktur die unbesetzten oberflächennahen Zustände ($\hbar\omega = 29,25$ bzw. $29,79 \pm 0,1$ eV). Da, wie bereits festgestellt, das 3d-Niveau aus zwei Spin-Bahn-Partnern mit 620 meV Abstand besteht, ist die Doppelstruktur bei der Anregung in unbesetzte Oberflächennahen Zustände erklärbar. Ebenso erwartet man bei den Anregungen ins Leitungsband zwei um 620 meV verschobene Komponenten. Eine Entfaltung mit dem Ziel, eine (3d-projizierte) Leitungsband-Zustandsdichte zu erhalten, erscheint jedoch wenig sinnvoll.

Auffallend mag sein, daß im ebenerwähnten Spektrum die beiden Anregungen in die Oberflächennahen Zustände getrennt werden, während bei der direkten Anregung der 3d-Elektronen allenfalls eine leichte Schulter erkennbar ist, beide Strukturen sollten doch die gleiche Aufspaltung zeigen. Die Unterschiede erklären sich daraus, daß das Energiefenster des Analysators auf eine Breite von ca. 1 eV geöffnet wurde, um ein intensives Signal zu erhalten. Dementsprechend ist die Auflösung für die direkten Anregungen größer als die Spin-Bahn-Aufspaltung des 3d-Niveaus. Bei den Anregungen in unbesetzte Zustände hingegen wirkt sich wegen des großen Anteils von Sekundärelektronen lediglich die energetische Unschärfe des Photonenstrahls aus, die exakte Lage der Endenergie hat keinen großen Einfluß.

Der Beweis dafür, daß es sich bei den erwähnten Strukturen tatsächlich um Oberflächennahen Zustände handelt, ergibt sich beispielsweise daraus, daß eine Spaltfläche, die mit 3000 l Wasser bedeckt wurde, diese Strukturen nicht mehr zeigt (Abb. 14, gestrichelte Kurve). Die hierbei zu beobachtende Verschiebung der direkten 3d-Anregung ist auf eine Veränderung der Austrittsarbeit durch die Anlagerung des Wassers zurückzuführen.

Im Gegensatz zu den Energieverteilungsmessungen, bei denen ein gemessenes Spektrum aufgrund der konstanten Transmission des Analysators und den direkt zugänglichen Retardierungsspannungen keiner weiteren Manipulation bedarf, muß bei den PY-Spektren die x-Achse, zunächst Anzeigeeinheiten der Monochromator-Steuerung, in die gewünschte Energie-Skala gemäß der Funktion des Monochromators umgerechnet werden. Zum anderen kann man nicht davon ausgehen, daß die Transmission des Monochromators im gewählten Bereich konstant ist, man muß die Kurven durch ein "Referenzspektrum" teilen. Das Referenzspektrum des FLIPPER im hier interessanten Bereich ist in Abb. 15 dargestellt (E 78). Da es einen gleichmäßigen Verlauf ohne nennenswerte Strukturen zeigt, ändert sich an den so korrigierten Spektren nichts Wesentliches. Aus diesem Grunde ist auch darauf verzichtet worden, alle hier gezeigten Spektren einer entsprechenden Behandlung zu unterziehen (nur die Abbildungen 14 und 18 sind Referenz-korrigiert), umso mehr, als die verwendeten Referenz-Spektren bereits einige Monate vor diesen Untersuchungen aufgenommen wurden. Das erwähnte Verfahren erscheint deshalb von zweifelhaftem Nutzen, weiß man doch, daß längere Zeit der Synchrotronstrahlung ausgesetzte optische Elemente ihre Eigenschaften verändern (H 76). Bedeutung gewinnen diese Betrachtungen jedoch bei den Anregungen aus dem 3p-Niveau, s. 4.8.



4.7. Die unbesetzten Oberflächenzustände

Bei der näheren Untersuchung der Anregungen in die unbesetzten Oberflächenzustände geht es um folgende Fragen:

1. Inwieweit variiert die Intensität der Anregungen mit der Qualität der Spaltflächen, bestehen Korrelationen zu den unterschiedlichen Energieverteilungsmessungen im Valenzbandbereich?
2. Ergeben sich Unterschiede zwischen den Messungen bei Anregung in s- und p-Polarisation?
3. Welche Veränderungen ergeben sich bei Variation der Endenergie E^* ?
4. Wie verhalten sich energetischer Abstand und Verhältnis der Anregungen aus den $3d_{5/2}$ - und $3d_{3/2}$ -Zuständen zu den entsprechenden Daten für das $3d$ -Niveau aus den Energieverteilungsmessungen?
5. Ist es möglich, die Zustände auch aus dem $3p$ -Niveau anzuregen?

In den Bildern 16 und 17 ist eine größere Anzahl von PY-Spektren zusammengestellt, die dazugehörigen Daten sind in der Abbildung zu finden. Alle untersuchten Oberflächen zeigten Anregungen in unbesetzte Oberflächenzustände, deren Intensität aber starken Schwankungen unterworfen war. Wie ein Vergleich der Spektren a und e zeigt, sind diese auch nach einer für Oberflächenzustände relativ langen Zeit von 17 h noch fast unverändert nachzuweisen. Die Proben, die besonders intensive Anregungen zeigten (z.B. f) wiesen auch in den Energieverteilungsmessungen bei $\hbar\omega = 25,3$ eV eine besonders starke Emission im Bereich der besetzten Oberflächenzustände auf, waren also nach unserer Klassifikation besonders "gute" Oberflächen. Dagegen waren Korrelationen mit den anderen Strukturen im Valenzbandbereich nicht feststellbar.

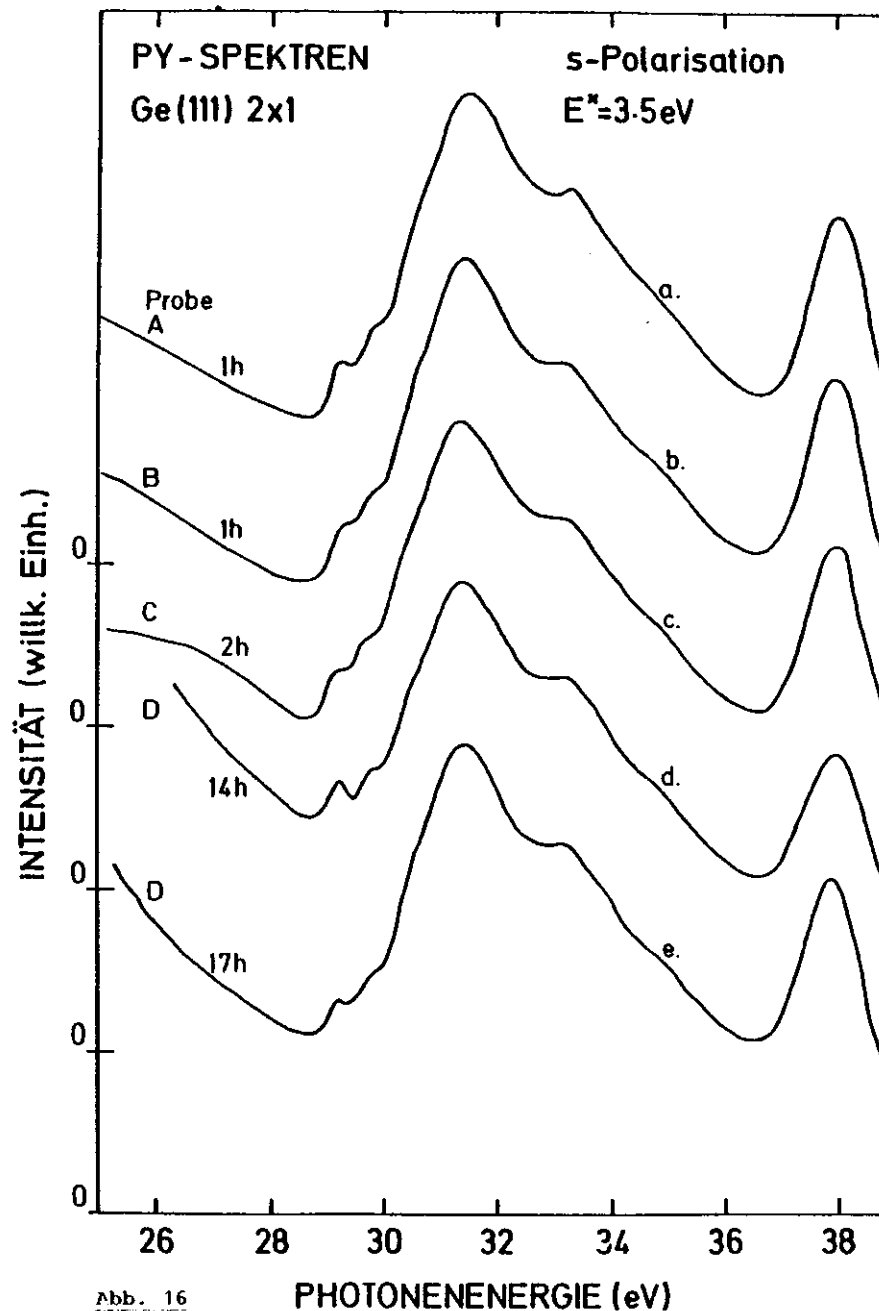


Abb. 16

Abb. 16 und 17 Verschiedene PY-Spektren in s- (Abb. 16) und p-Polarisation (Abb. 17). Spektren d, e, f und i sowie a, h und k stammen jeweils von der gleichen Oberfläche. In c. war eine Stellung zwischen s- und p-Polarisation dargestellt. Die vertikale Skala ist in willk. Einheiten.

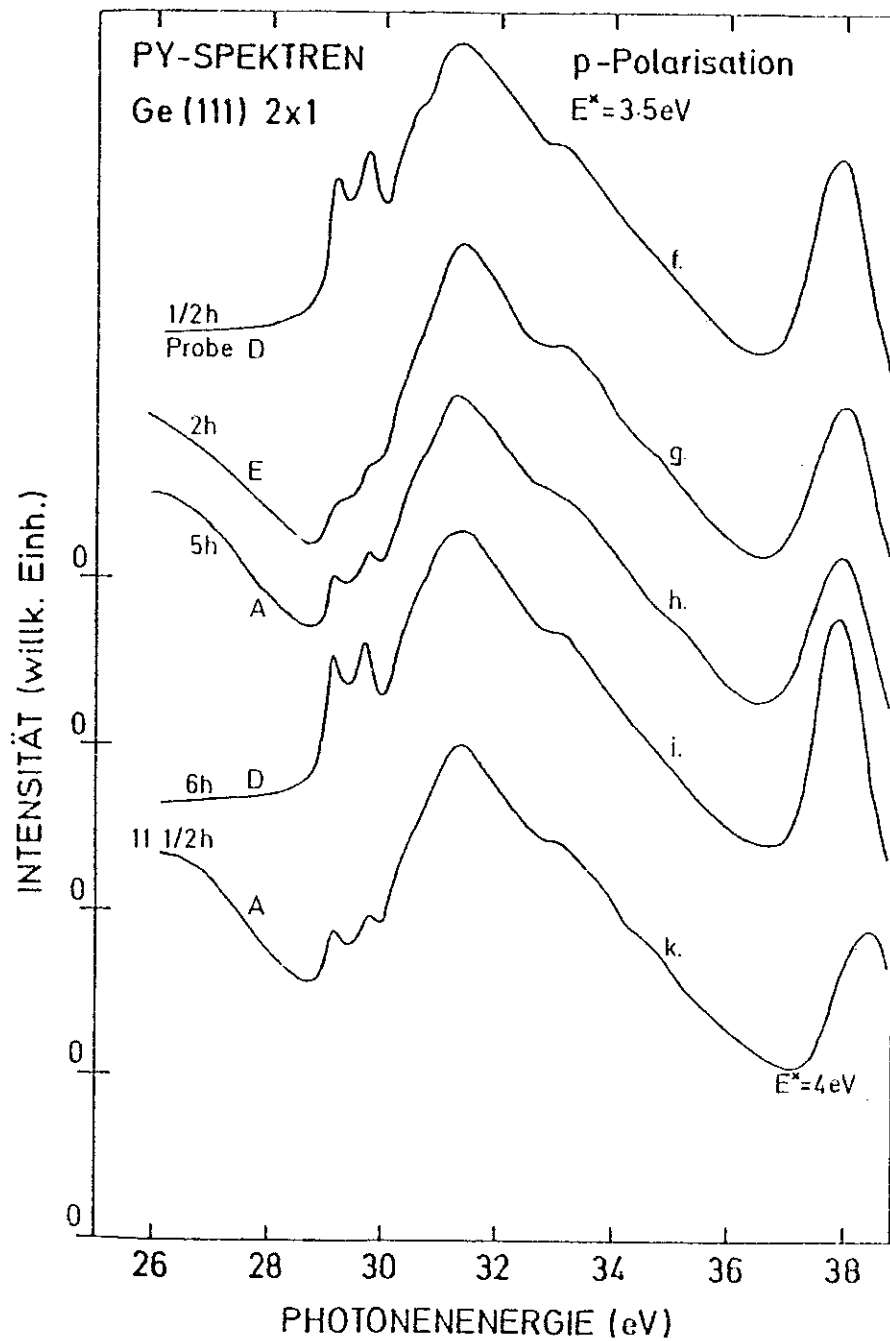


Abb. 17 Text siehe Abb. 16.

Wie in Bild 18 gezeigt, erwiesen sich die Anregungen bei Messungen in (fast) p-Polarisation als wesentlich intensiver als in s-Polarisation (vgl. Kap. 4.2. und Abb. 8).

• bei Variation der Endenergie ergeben sich die in Bild 19 gezeigten Spektren. Die unteren vier Kurven sind auf gleichen Anstieg Untergrund - Leitungsbandmaximum normiert, bei den oberen war das nicht möglich. Hier mußte der Maßstab willkürlich gewählt werden. Man erkennt deutlich, wie bei zunehmendem E^* und damit abnehmender Austrittstiefe (gemäß der "universellen Kurve" Abb 2) das Verhältnis der Anregungen in Oberflächenzustände zu denen ins Leitungsband immer mehr zunimmt. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, daß hier wirklich Oberflächeneffekte verantwortlich sind. Besetzte Zustände, um die es sich, zumindest prinzipiell, ja auch handeln könnte, würden bei einer Veränderung der Endenergie entsprechend mitwandern. Diesen Effekt erkennt man an der Struktur aufgrund direkt angeregter Valenzbandelektronen. Sie schiebt sich bei den obersten drei Kurven von links nach rechts ins Bild.

Bei der obersten Kurve ($E^* = 24\text{ eV}$, in Abb. 20 noch einmal dargestellt) ist die Endenergie so gewählt, daß bei Auger-Zerfällen der Anregungen aus $3d_{5/2}$, bei denen beide beteiligten Elektronen aus dem Valenzband stammen, aus energetischen Gründen nur zu einem geringen Bruchteil (ca. 7% gegenüber 19 eV) im Detektor nachgewiesen werden. Wenn dennoch - wie in Abb. 20 gut zu erkennen - an der entsprechenden Stelle eine deutliche Struktur ist, so deutet das darauf hin, daß "Direkte Rekombination" s. S. 13 zum Zerfall der Anregungen erheblich beiträgt. Der vermutete Verlauf der direkten Valenzbandanregung ist, gemäß der um 1 eV nach rechts verschobenen 23 eV-Kurve, punktiert eingezeichnet.

Ebenso wie bei den Energieverteilungsspektren an den 3d-Elektronen wurde auch bei den Anregungen in die unbesetzten Oberflächenzustände versucht, mittels eines Computerprogramms eine gaußverbreiterte Lorentzform an die experimentellen Kurven anzupassen, um hierdurch genaue Kenntnisse über Form, Breite, Abstand und Verhältnis der Anregungen aus den $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ -Niveaus zu gewinnen. Hierzu bieten sich besonders die Messungen

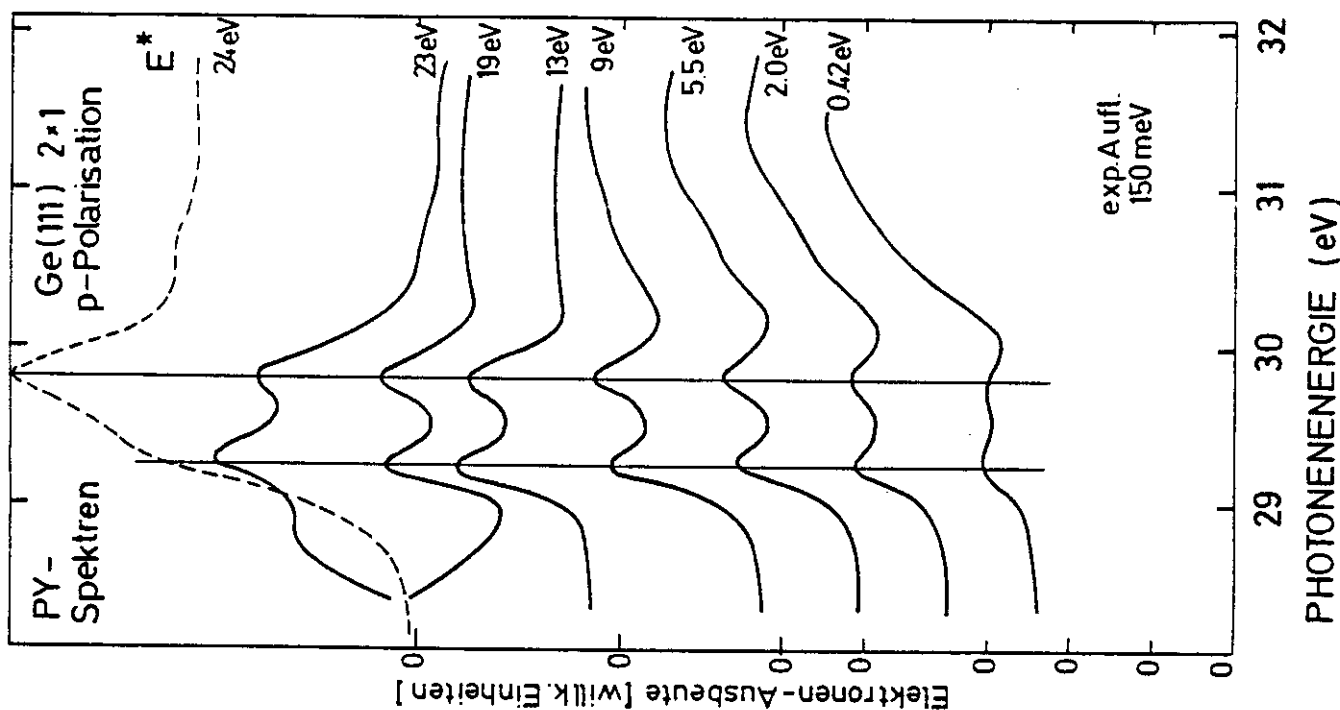


Abb. 19 Demonstration der Zunahme der Intensität der Anregungen in unbesetzte Oberflächenzustände mit zunehmender Exzitationsenergie E^* . Die unteren vier Kurven sind auf gleichem Maßstab gezeichnet.

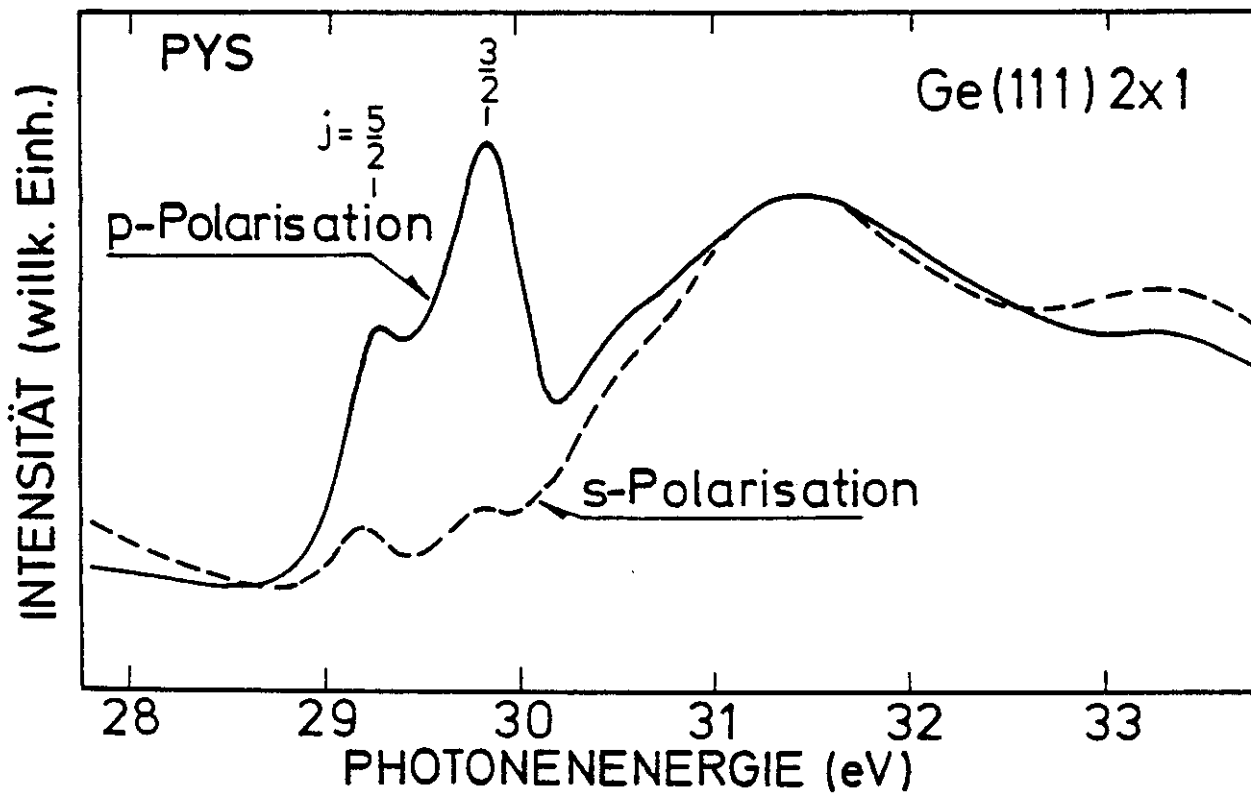


Abb. 18 Vergleich zweier PY-Messungen in unterschiedlicher Polarisation. Angepaßt auf gleichen Anstieg der Leitungsbandanregung. Alter der Proben 13 (s) bzw. 16 (p) Stunden. Es ist nicht sicher gestellt, daß genau der gleiche Teil der Oberfläche getroffen wurde.

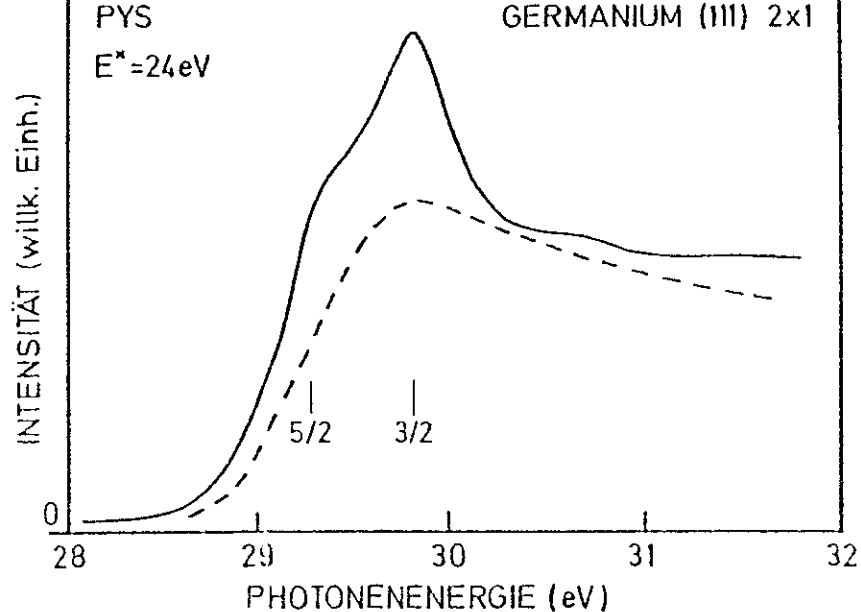


Abb. 20 Evidenz für direkte Rekombination folgt aus dem Nachweis der Anregung aus $3d_{5/2}$ in unbesetzte Oberflächenzustände bei $E^* = 24$ eV, da bei dieser Auger-Zerfälle aus Valenzbandzuständen fast nicht zur Intensität beitragen können. Der Verlauf der direkten Valenzband-Anregung ist gestrichelt gezeichnet.

mit gleichmäßigem Untergrund an, wie man sie etwa bei Endenergien von 10-15 eV erhält (s. Abb. 19).

Es gelang jedoch nicht, einen Satz von Parametern zu finden, der einen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den experimentellen Werten übereinstimmenden Verlauf liefert. Wir folgern daher, daß sich die Anregungen nicht als einfache oder gaußverbreiterte Lorentz-Kurven darstellen lassen, sondern eine anders geartete Form besitzen (vgl. Kap. 5.1.). Das Verhältnis der Anregungen aus $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ in unbesetzte Oberflächenzustände schwankte zwar von Probe zu Probe (vgl. Abb. 14 und 18), als Mittelwert ergab sich ein Verhältnis von ungefähr 1:1.

Eindeutig aber läßt sich feststellen, daß die beiden Strukturen aus Oberflächenanregungen aus dem 3d-Niveau einen wesentlich geringeren Abstand voneinander haben (540 ± 25 meV), als man aufgrund der Energieverteilungsmessungen am 3d-Niveau (Spin-Bahn-Aufspaltung 620 ± 15 meV) erwarten würde. Und damit zeigt sich, daß beim Anregungsvorgang das in der bisherigen

Argumentation immer verwendete Ein-Elektronen-Bild versagt, das das Schicksal eines Elektrons im idealisierten statischen Kristallpotential beschreibt. Dieses Modell hat keinen Platz für Konsequenzen, die sich aus der plötzlichen Veränderung der energetischen und geometrischen Lage obenerwähnten Elektrons auf den Restkristall ergeben (Vielteilcheneffekte). Und es berücksichtigt nicht die quantenmechanisch einzig zulässige Betrachtungsweise, die Anfangs- und Endzustand (jeweils als Gesamtheit) sowie die Übergangswahrscheinlichkeit für den Gesamtprozeß - nicht für die einzelnen Schritte - als einzig erfahrbare und sinnvolle Größen behandelt.

In der Tat lassen sich die erwähnten Diskrepanzen nur so erklären, daß das in den unbesetzten Oberflächenzustand angehörende ehemalige 3d-Elektron ein verändertes, nämlich durch das Loch in der 3d-Schale gestörtes Potential "sieht", daß sozusagen der Oberflächenzustand durch den Vorgang der Anregung selbst verändert wird: man untersucht ein Oberflächen-Exziton. Welche Bedeutung das für die Interpretation der Messungen hat, wird in Abschnitt 5.1. näher untersucht.

4.8. Anregungen aus dem 3p-Niveau

Wenn es möglich ist, in die unbesetzten Oberflächenzustände aus dem 3d-Niveau anzuregen, so sollte es zumindest prinzipiell möglich sein, entsprechende Anregungen auch aus den 3p-Zuständen zu beobachten (BBFM 77). Das gemessene Spektrum im relevanten Spektralbereich (Abb. 21, Kurve A) zeigt allerdings zunächst keinerlei Ähnlichkeiten mit den zuvor erwähnten Messungen. In der Tat gewinnt man erst dann, wenn man durch das entsprechende Referenzspektrum ($E 78$) teilt (Abb. 21, Kurve B), eine den Erwartungen entsprechende Kurve (Abb. 21, Kurve C). Man erkennt auf einem ausgesprochen großen Untergrund die Anregung in das Leitungsband. Durch den relativ größeren Abstand der beiden 3p-Komponenten von 4.2 eV erscheint die Struktur der Leitungsbandanregung etwas breiter als in den PY-Spektren aus den 3d-Niveaus. Dort, wo man die Anregungen in unbesetzte Oberflächenzustände erwarten würde, bei gleicher exzitonicischer Verschiebung wie bei den Anregungen aus den 3d-Niveaus (Pfeile!), zeigt sich allerdings nichts. Das stimmt überein mit Ergebnissen von Bauer et al. (BBFM 77).

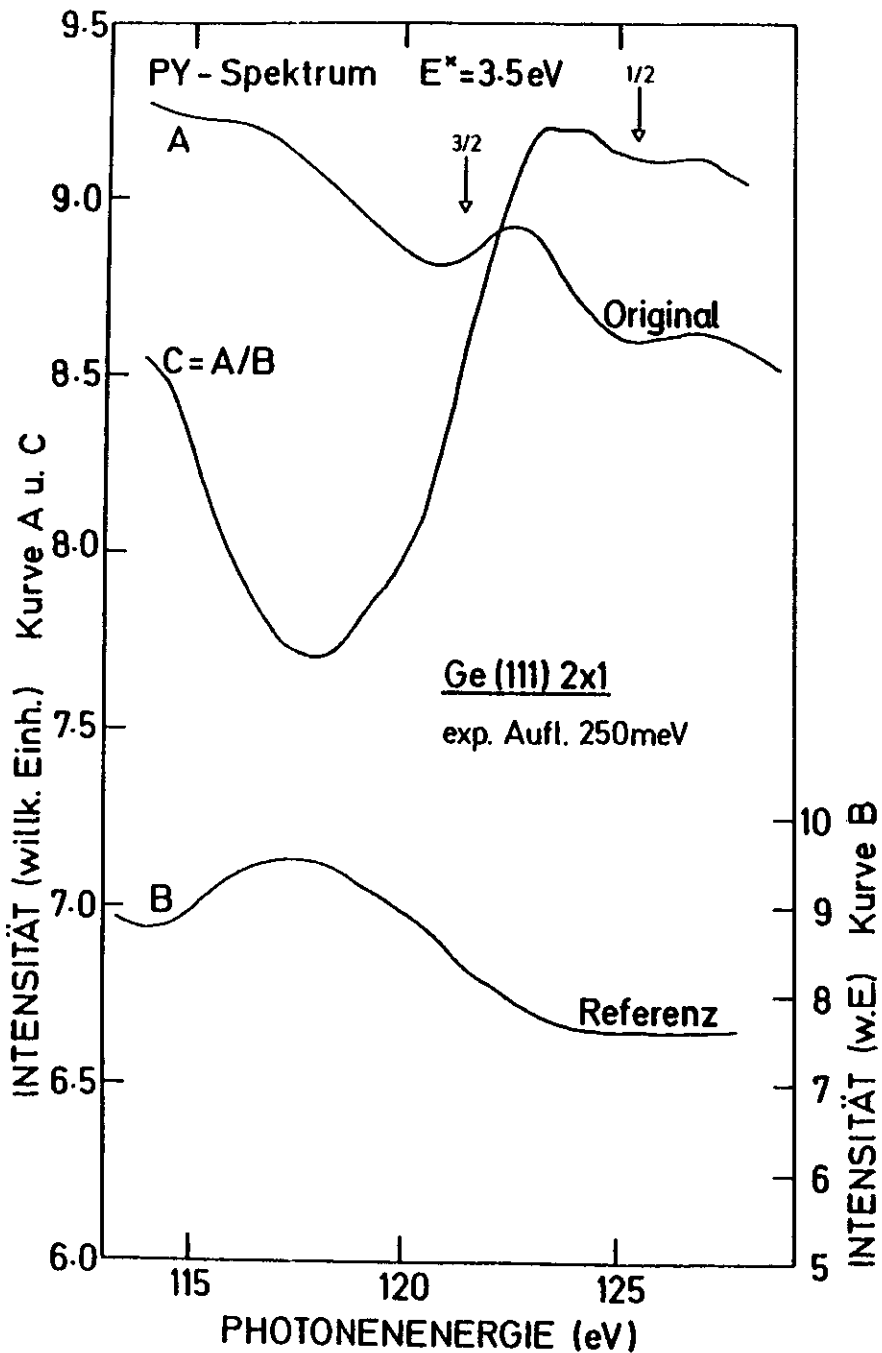


Abb. 21 Anregungen aus den 3p-Niveaus in unbesetzte Oberflächenzustände waren nicht nachzuweisen. Sie müßten an den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen zu

Wir haben abgeschätzt, daß Anregungen aus den 3p-Niveaus in unbesetzte Oberflächenzustände, deren Übergangsrate einem Drittel der Anregungen aus den 3d-Zuständen entspräche, noch hätten nachgewiesen werden können. Als Maßstab galt die Intensität der Leitungsbandanregung in den jeweiligen PY-Spektren. Welche Bedeutung das Fehlen dieser Anregung für die unbesetzten Oberflächenzustände hat, wird in Abschnitt 5.2. diskutiert.

4.9. Die LEED-Untersuchungen

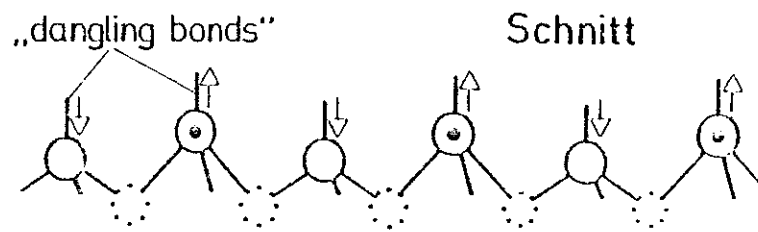
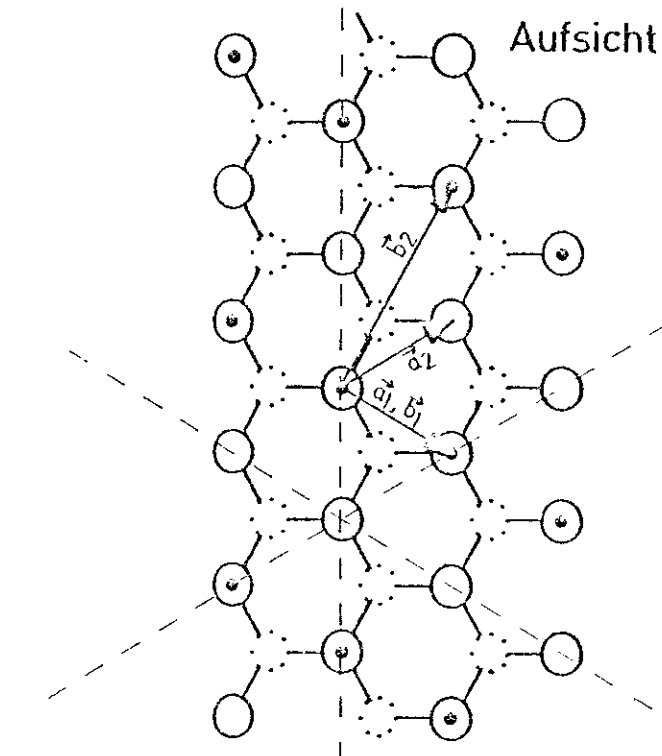
Die Oberfläche eines ideal in der (111)-Ebene durchtrennten Germanium-Kristalls ist in Abb. 22a schematisch wiedergegeben. Obwohl der Kristall eine dreizählige Symmetrie aufweist, ergibt sich, wenn man nur die oberste Schicht Atome berücksichtigt, eine hexagonale Struktur. Ebenfalls eingezeichnet ist das heute allgemein zugrundegelegte Modell für die 2x1-Rekonstruktion (Haneman-Modell) (H 61), bei dem angenommen wird, daß die Oberflächenatome in alternierenden Reihen, von der ursprünglichen Lage im Volumen ausgehend, aus der Oberfläche heraus bzw. in den Kristall hinein verschoben sind. Die Größe dieser Verschiebung ist für Silizium inzwischen zu 0.3 \AA bestimmt worden (FMA 79).

Das reziproke Oberflächengitter und damit das zu erwartende LEED-Bild der obigen Struktur ist in Abb. 22b dargestellt. Die großen Punkte entsprechen dem idealen Gitter, bei der 2x1-Überstruktur erwartet man zusätzlich die kleinen Punkte. Ein entsprechendes tatsächliches LEED-Bild zeigt Abb. 23, ein Ausmessen der Reflexe ergibt im Rahmen der Meßgenauigkeit den bekannten Wert von 5.66 \AA für die Größe der Einheitszelle.

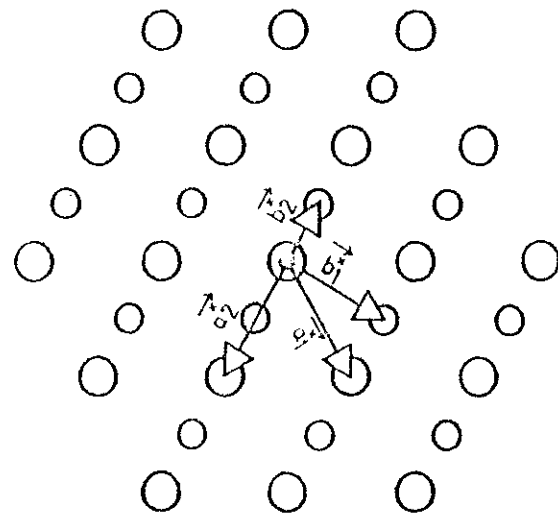
Die experimentellen Schwierigkeiten bei der Aufnahme der LEED-Bilder ergaben sich im Wesentlichen aus der geringen Intensität des Elektronenstrahls. Trotz der μ -Metall-Abschirmung ließ sich bei einer Energie von 50-60 eV, wie sie für eine einwandfreie Darstellung der Reflexe in erster Ordnung notwendig ist, nur ein Strahlstrom von $0.8 \mu\text{A}$ erzielen. Das führte zu Reflexen recht geringer Helligkeit, sie waren auch erheblich dunkler als die von einer sauberen Nickeloberfläche. So waren beispielsweise bei einer Empfindlichkeit des Filmmaterials von

GERMANIUM (111)-Oberfläche

Haneman-Modell



Reziprokes Gitter



\vec{a}_i, \vec{a}_i^* ideale (nicht rekonstruierte) Oberfläche

\vec{b}_i, \vec{b}_i^* Überstruktur

Abb. 22a und b Links eine schematische Darstellung der geometrischen Struktur der (111)-Oberfläche von Germanium (Haneman-Modell), rechts das reziproke Gitter (ideale Oberfläche: große Punkte, rekonstruiert zusätzlich die kleineren).

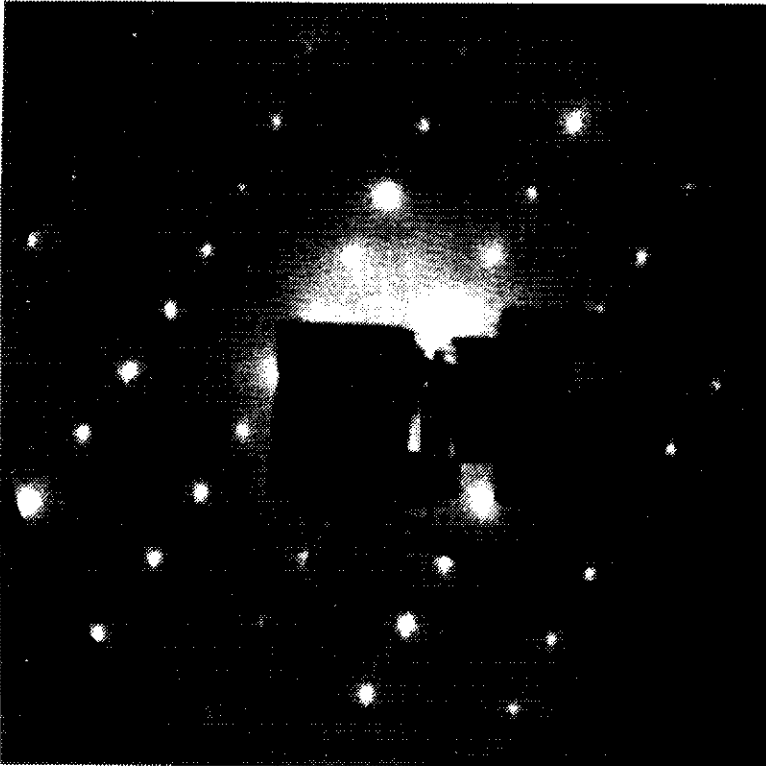


Abb. 23 LEED-Aufnahme einer 2x1-rekonstruierten Germanium-Spaltfläche. Elektronenenergie 112 eV.

36 DIN und einer aus Gründen der Schärfentiefe erforderlichen Blende von $f/22$ für eine ausreichende Belichtung 3-5 Minuten notwendig.

Fünf der vorerwähnten Spaltflächen wurden mittels LEED untersucht, alle zeigten im Bereich optisch glatter Flächen die erwartete 2x1-Überstruktur. Im Laufe der Zeit schwächten sich die halbzahligen Reflexe ab, bis sie nach ca. 24 Stunden verschwanden (vgl. H 71). Diese Zeiten decken sich größenordnungsmäßig mit der Lebensdauer der unbesetzten Oberflächenzustände (vgl. 4.7.).

Entsprechend der Dreiersymmetrie des Kristalls in (111)-Richtung gibt es auf der Germanium-Spaltfläche drei Möglichkeiten der Anordnung der alternierenden Reihen gehobener und abgesenkter Germanium-Atome. Untersucht man das Grenzgebiet zwischen zwei sich derart unterscheidenden Domänen, so erhält man ein LEED-Bild wie es Abb. 24 zeigt. Aus der Häufigkeit des Auftretens der Bilder solcher Domänengrenzen kann man einen

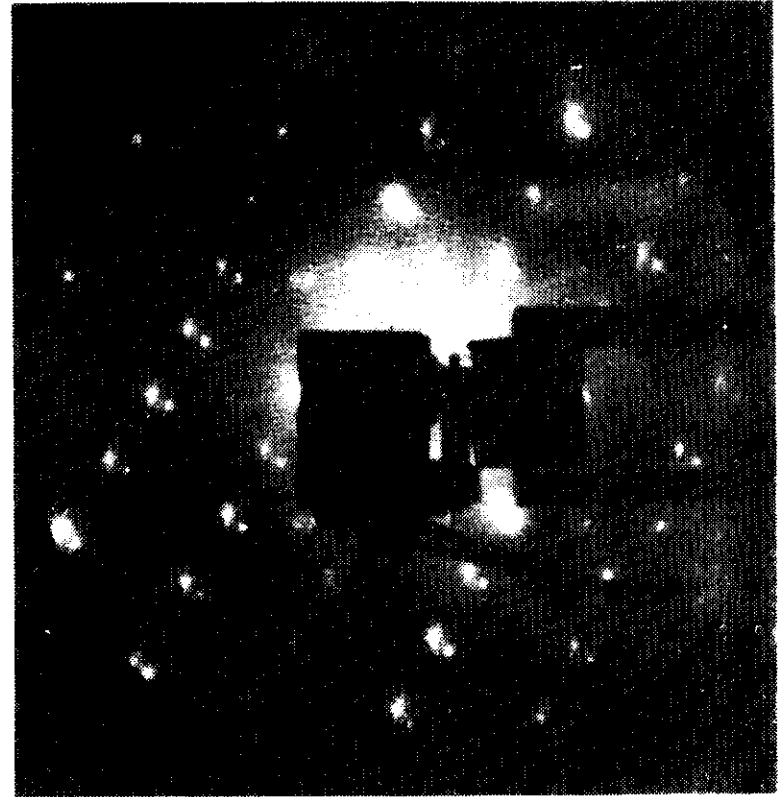
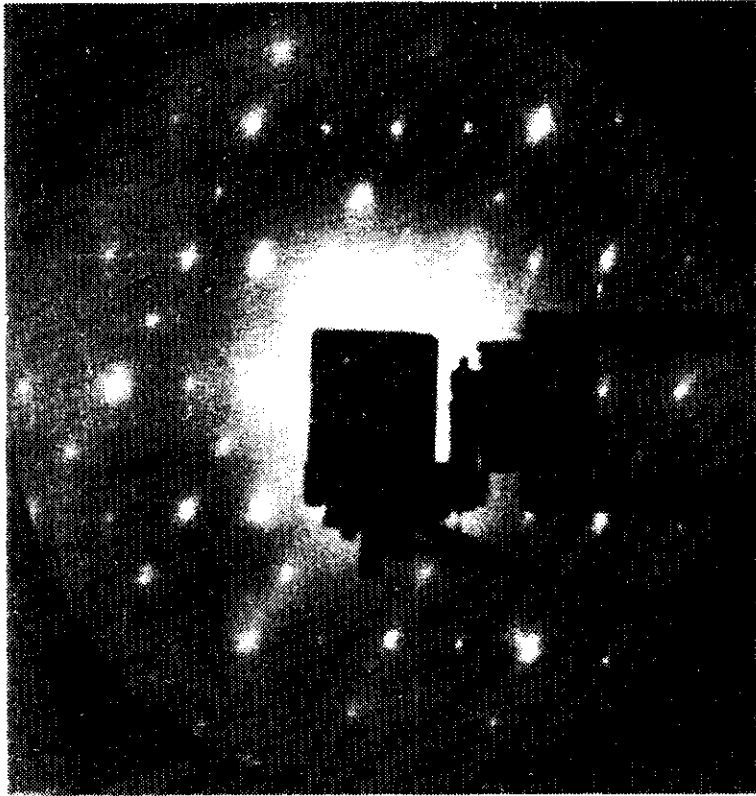


Abb. 24 und 25 Abweichungen von einer idealen Oberfläche an Ge (111) 2x1 (LEED-Bilder). Grenze zweier Domänen (links, Abb. 24) und regelmäßige Stufen (rechts, Abb. 25), Elektronenenergie 112 eV.

mittleren Durchmesser von Domänen abschätzen. Er lag bei uns in der Größenordnung 2 nm.

Henzler hat gezeigt (H 70), wie sich die LEED-Bilder von Oberflächen mit Stufenstrukturen von denen idealer Oberflächen unterscheiden. Danach ist für eine stufige Oberfläche bei bestimmten Energien eine Aufspaltung der Reflexe zu beobachten. Bild 25 zeigt ein typisches Beispiel solcher Stufenstrukturen, die im Wesentlichen am Rand der Kristalle beobachtet wurden und bei den meisten Proben ca. 20% der Oberfläche ausmachten.

Nach den uns vorliegenden Ergebnissen der LEED- und Photoemissionsuntersuchungen hat es den Anschein, daß die Oberflächen mit schärferen LEED-Bildern auch die Oberflächenzustände deutlicher zeigen. Allerdings war wegen der Größe der Spaltflächen im Verhältnis zur tatsächlich untersuchten Fläche ein eindeutiger Vergleich erschwert. Im Rahmen der zur Verfügung stehenden Meßzeit war es nicht möglich, diesen Punkt systematisch zu untersuchen. Der Einfluß von Stufen auf Energieverteilungsmessungen im Valenzbandbereich an Silizium-Spaltflächen ist von Rowe et al. (RCI 75) gezeigt worden.

Unbefriedigend blieben infolge der zur Verfügung stehenden kurzen Meßzeit auch Versuche, auf der Probenoberfläche mittels Heizen die 2x8-Überstruktur zu erzeugen, um Korrelationen zwischen veränderter geometrischer und elektronischer Struktur zu untersuchen. Sie scheiterten an Vakuump Problemen, die sich kurzfristig nicht lösen ließen. Hier bleibt noch viel Raum für weitergehende Untersuchungen.

4.10. Plasmonen

Wenn sich Elektronen, beispielsweise nach primärer Photoanregung, durch einen Kristall (Metall oder Halbleiter) bewegen, können sie durch Anregung kollektiver Schwingungen der Leitungs-Elektronen gegenüber dem Grundgitter, sogenannter Plasmonen, charakteristische Energieverluste erleiden. Der Verlust erfolgt in Einheiten von $\hbar\omega_p$, wobei ω_p die Plasmafrequenz ist. Der beschriebene Prozeß kann auch in Photoemissionsspektren nachgewiesen werden. Ein Beispiel zeigt Abb. 26, die Photonenenergie beträgt 213 eV. Man sieht neben den direkt angeregten

3d-Elektronen eine ganze Anzahl von Satelliten mit jeweils konstantem energetischem Abstand $\hbar\omega_p$. Zusätzlich erkennt man einen Energieverlust, der der Anregung eines Oberflächenplasmons ($\hbar\omega_s$) entspricht.

Das Verhältnis der Energieverluste ω_p/ω_s entspricht mit 16,9 eV: 12 eV = 1,41 sehr gut dem theoretisch geforderten Wert von $\sqrt{2}$ (R 67). Untersuchungen von Speller und Mendlowitz an einem Germanium-Film aus Mikrokristalliten mittels Energieverlustmessungen mit Elektronen ergaben für das Volumen-Plasmon einen Wert von $\omega_p = 15,7 \pm 0,1$ eV (SM 75). Frühere, weniger genaue Messungen hatten Werte zwischen 15,6 und 18 eV ergeben (Ref. in SM 75). Unser Wert von $16,9 \pm 0,5$ eV stimmt mit den Messungen von Speller nicht überein, die Ursache dieser Diskrepanz wurde nicht näher untersucht.

4.11. Vergleich mit Leitungs- und Valenzbandberechnungen

Uns sind mehrere Rechnungen bekannt, die einen Vergleich theoretischer Zustandsdichtekurven an der Oberfläche im Valenzband- und Leitungsbandbereich mit Messungen ermöglichen könnten (PP 74, CC 75, CC 76). Diese zeigen insofern Übereinstimmung mit unseren Messungen, als die Breite des Valenzbandes, das charakteristische Tal 5,5 eV unterhalb der Valenzbandoberkante sowie das Vorhandensein von besetzten und unbesetzten Oberflächenzuständen qualitativ richtig beschrieben wird. Ein direkter Vergleich mit unseren Kurven erscheint uns nicht angebracht, da die einzelnen Messungen im Valenzband untereinander zu sehr voneinander abweichen und die genaue energetische Lage der unbesetzten Oberflächenzustände nicht feststellbar ist (exzitonische Effekte!). Darüber hinaus entsprechen aber auch die Rechnungen nicht den Anforderungen an einen Vergleich, da PP 74 und CC 75 zwar eine relaxierte Oberfläche voraussetzen, jedoch die 2x1-Rekonstruktion nicht berücksichtigen; bei CC 76 handelt es sich um eine Bandstrukturberechnung für das Volumen.

Grobman et al. haben PY-Messungen im Leitungsbandbereich mit eigenen Rechnungen verglichen (GEF 75). Dazu wurde ein Untergrund abgezogen und eine rechnerische Entfaltung der Anregungen aus $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ vorgenommen. Ein Vergleich mit unseren

Ergebnissen ist aufgrund der reduzierten Spektren erschwert. Unsere Messungen zeigen im Leitungsbandbereich aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung so wenig Struktur, daß uns eine Entfaltung der beiden Komponenten mit dem Ziel einer (3p-projizierten) Leitungsband-Zustandsdichte wenig sinnvoll erscheint.

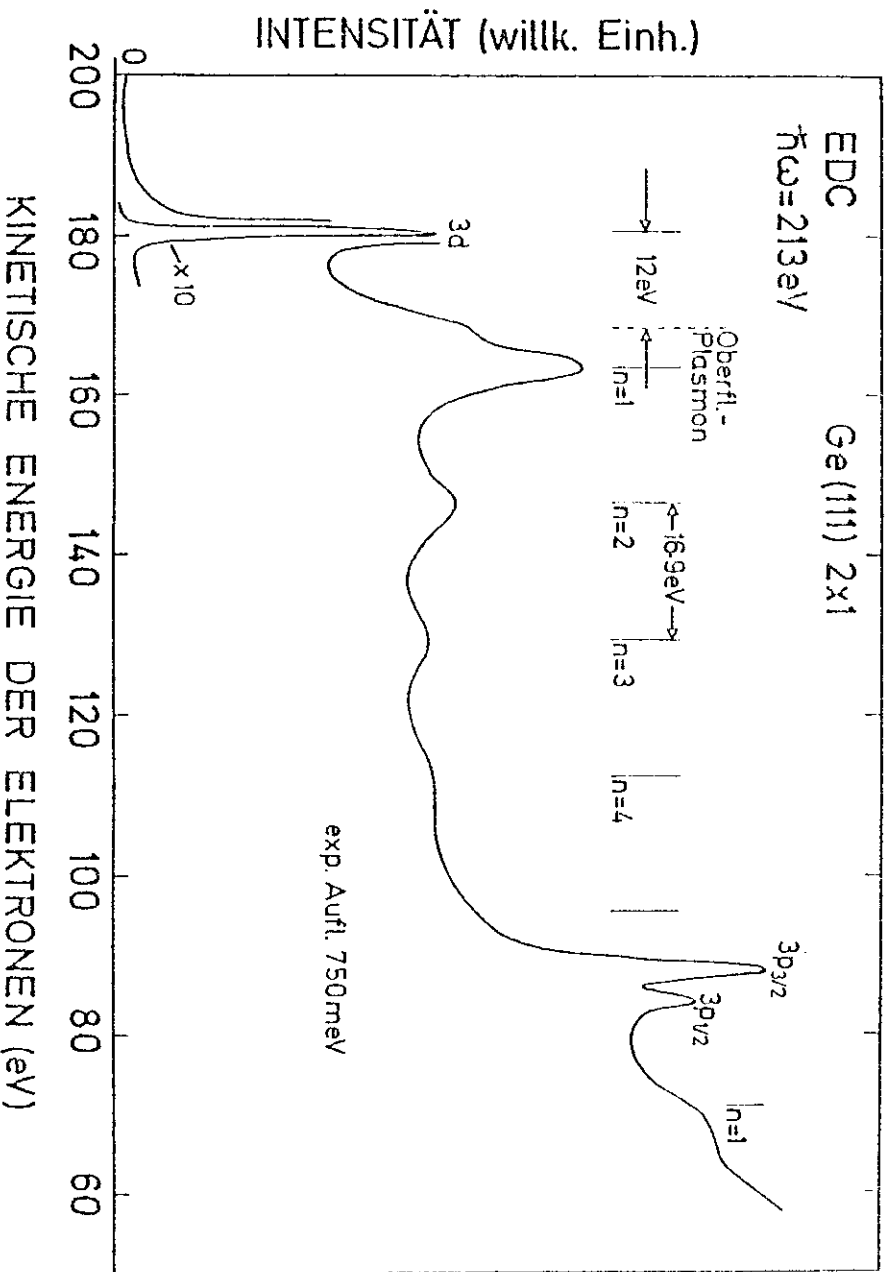


Abb. 26 In Energieverteilungsmessungen bei hohen Energien erkennt man, wie Elektronen aus Rumpfniveaus in den Kristall charakteristische Energieverluste aufgrund von Plasmonenanregungen erleiden.

5. Diskussion der Ergebnisse über die unbesetzten Oberflächenzustände

5.1. Exzitonische Effekte

Hinweise darauf, daß bei Anregungen in unbesetzte Oberflächenzustände exzitonische Effekte auftreten, ergaben sich schon vor einiger Zeit bei III-V-Halbleitern wie GaAs (LA 75, HL 75, GE 76). Und zwar stellte man mit PYS fest, daß im Rahmen von Bandstrukturinterpretationen die unbesetzten Zustände in der Bandlücke liegen müßten, daß Messungen der Bandverbiegung hingegen unbesetzte Zustände dort ausschließen. Als Erklärung blieb nur, daß es sich bei den Anregungen in unbesetzte Oberflächenzustände um einen exzitonischen Oberflächenzustand handelt, der aufgrund der Elektron-Loch-Wechselwirkung anscheinend um einige zehntel eV unterhalb des unbesetzten Oberflächenbandes liegt. Allein aufgrund der Ähnlichkeit der untersuchten Systeme sollte man entsprechende Effekte auch bei der Germanium-(111)-Oberfläche erwarten. Nach unseren Messungen liegen die Endzustände der Anregungen 120 meV oberhalb der Valenzbandoberkante. Übereinstimmend wird in der Literatur das Fermi-Niveau an der Oberfläche direkt an der Valenzbandoberkante oder dicht darüber lokalisiert, bei niedriger Dotierung. Ein Widerspruch ergibt sich hier also noch nicht.

Zu erklären bleiben aber die folgenden Phänomene:

1. die unterschiedlichen Abstände und
2. die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ -Rumpfniveaus und den entsprechenden Anregungen, sowie
3. die beobachtete Linienform der Anregungen in die unbesetzten Oberflächenzustände, die durch eine gaußverbreiterte Lorentzkurve nicht beschrieben werden kann.

Zunächst sollen die Mechanismen diskutiert werden, die zu einer Verbreiterung der Anregungen führen können; zunächst er-

wartet man bei einem optischen Übergang zwischen relativ scharfen Niveaus - wie es die Rumpfniveaus auf jeden Fall sind, die Oberflächenzustände, sofern stark lokalisiert -, daß die Linienform lediglich durch die experimentelle Auflösung gegeben ist. Eine Phononenverbreiterung sollte sich in der Größenordnung kT bemerkbar machen und bliebe damit um eine Zehnerpotenz unter den beobachteten Werten.

Gibt es starke Zerfallsmechanismen des angeregten Zustands in Kontinuumszustände, so erhält man eine Verbreiterung entsprechend der Lebensdauer. Hierfür kommen im konkreten Fall der Auger-Zerfall, bei dem beide beteiligten Elektronen dem Valenzband entstammen, sowie Direkte Rekombination (DR), bei der das angeregte Elektron zum Loch zurückkehrt und ein Elektron aus dem Valenzband den Kristall verläßt, in Frage. Allerdings erwartet man bei derartigen Prozessen eine Verbreiterung mit Lorentz-Form, was mit den experimentellen Ergebnissen nicht übereinstimmt.

Unter der Annahme delokalisierten Zustände, die eine $E(k)$ -Abhängigkeit zuließen, ließen sich eine bestimmte Breite der Anregungen sowie von der Lorentz-Form abweichende Formen zwanglos erklären. Allerdings widerspricht dem die Evidenz für Direkte Rekombination als Zerfallskanal, der starke Lokalisation erfordert. Zudem konnte eine elektrische Leitung innerhalb solcher Oberflächenbänder nicht nachgewiesen werden (H 71).

Zur Erklärung bleiben daher nur noch Effekte, die auf den von Toyozawa und Onodera (TO 67) beschriebenen Mechanismen beruhen. Sie untersuchten, wie sich die Austauschwechselwirkung zwischen zwei Spin-Bahn-aufgespaltenen exzitonischen Anregungen in Alkali-Halogeniden auf die Form und Breite entsprechender spektraler Strukturen auswirkt, sofern diese einen auch nur geringen energetischen Überlapp besitzen. In der Tat lassen sich so erhebliche Verschiebungen - nicht nur in der Form, sondern auch im Abstand - erklären. Auch das Verhältnis der beiden Anregungen unterliegt erheblichen Veränderungen gegenüber den im Ein-Elektronen-Bild zu erwartenden Werten. Sogar eine Aufspaltung in drei Zustände wäre danach möglich.

Freeouf (F 76) wendet diese Theorie auf Anregungen in unbesetzte Oberflächenzustände in GaAs und Germanium an, und verwendet dabei entsprechend der stärkeren Lokalisation der Exzitonen ein atomares Bild. Er geht aus von einer gefüllten 3d-Schale und einem unbesetzten p-symmetrischen Oberflächenzustand, also $d^{10}p^0(1S)$. Bei optischer Anregung ist gemäß den Dipolauswahlregeln der einzig mögliche Endzustand $d^9p^1(1P)$, sofern r-Symmetrie des Oberflächenzustands zu vernachlässigen ist. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung läßt diesen Zustand mit $d^9p^1(3P)$ und $d^9p^1(3D)$ überlappen. Er erhält dann drei Linien, von denen eine keine Intensität liefert, die beiden anderen jedoch in Abstand und Intensität variieren (in Abhängigkeit von der Rechnung zugrundegelegten Parametern). Damit lassen sich die Abweichungen der Anregungen von dem in einem Ein-Elektronen-Bild erwartetes Verhalten zufriedenstellend erklären.

Nach Rabe et al. (RSSH 72) zeigen exzitronische Anregungen aus p-symmetrischen Rumpfniveaus (also nicht direkt vergleichbar) Gauß-Form bzw. asymmetrische Lorentzform.

5.2. Symmetrie

Der von Freeouf im obigen Bild vorausgesetzte p-symmetrische Charakter der unbesetzten Oberflächenzustände ist konsistent mit der von uns beobachteten Polarisationsabhängigkeit der Anregungen (Die Rechnungen selbst gehen von Anregung mit unpolarisiertem Licht aus). Der bestimmende Faktor für die Übergangswahrscheinlichkeit optischer Dipolübergänge ist (nach DIB 68) in einem atomaren Bild durch das Matrixelement

$$\langle f | \vec{M} \cdot \vec{\pi} | i \rangle$$

gegeben, wobei $\vec{M} = \sum_i e r_i^{\rightarrow}$ das Dipolmoment des Ausgangszustands und $\vec{\pi}$ der Polarisationsvektor der einfallenden Strahlung sein sollen. Im Falle einer sp^2 -Hybridisierung der bindenden Elektronen sollten bei einem ideal durchtrennten Kristall aus der unrekonstruierten Oberfläche Orbitale mit p_z und s-Charakter (die sog. "Dangling Bonds") heraussehen. Bei p-Polarisation koppelt das Photon besonders gut an diejenigen d-Orbitale, die senkrecht zur Oberfläche stehen. Diese zeigen

mit den eben genannten "Dangling Bonds" einen großen Überlapp, die Anregung ist dementsprechend stark.

Bei s-Polarisation koppelt das Photon hauptsächlich an d-Orbitale parallel zur Oberfläche, diese zeigen jedoch kaum Überlapp mit den "Dangling Bonds", die Intensität der Anregungen sollte wesentlich geringer sein. Tatsächlich bestätigt sich dieses Bild durch unsere Messungen.

Weiterhin kann man aus dem Fehlen der Anregungen aus den 3p-Niveaus folgern, daß entsprechend den Dipolauswahlregeln der s-Anteil der unbesetzten Oberflächenzustände sehr gering sein muß, daß diese hauptsächlich p-Charakter besitzen. Verantwortlich für das Fehlen des s-Anteils dürfte eine teilweise Aufhebung der sp^3 -Hybridisierung an der Oberfläche durch Rekonstruktion in Richtung $sp^2 + p_z$ sein. Das allerdings würde bedeuten, daß die unbesetzten Oberflächenzustände ihren Platz an den in der 2x1-Rekonstruktion nach innen bewegten Germanium-Atomen haben, da sp^2 -hybridisierte Orbitale in einer Ebene liegen. Das entspricht den mit einer unabhängigen Methode erzielten Ergebnissen von Chiarotti und Bannarone (CN 76) und ist in Übereinstimmung mit Rechnungen von Pandey und Phillips über die sicherlich sehr ähnliche 2x1-rekonstruierte Silizium-(111)-Spaltfläche (PP 75).

6. Zusammenfassung und Wertung

Energieverteilungsmessungen

Energieverteilungsmessungen an Germanium-(111)-Spaltflächen zeigten bei 25 eV Photonenenergie deutlich Emission aus unbesetzten Oberflächenzuständen 0,7 eV unterhalb der Valenzbandoberkante. Die Stärke der Emission unterscheidet sich jedoch von Spaltfläche zu Spaltfläche, ebenso gibt es Unterschiede in den einzelnen Valenzbandstrukturen, die offensichtlich präparativer Natur sind. Eine klare Abhängigkeit der Strukturen von den Unterschieden in der Polarisationsrichtung des Lichtes konnte nicht beobachtet werden. Als Maßstab für das Alter, d.h. die Kontamination einer Probe läßt sich die Emission aus den Sauerstoff-p-Zuständen benutzen, die die Intensität innerhalb des charakteristischen Minimums etwa 5,5 eV unterhalb der Valenzbandoberkante verstärkt.

Die Bindungsenergie der 3d-Elektronen wurde zu $29,13 \pm 0,15$ eV für die $3d_{5/2}$ -Komponente bestimmt, für die Spin-Bahn-Aufspaltung ergab sich ein Wert von 620 ± 15 meV.

Bei den 3p-Elektronen erhielten wir $121 \pm 0,3$ eV für die $3p_{3/2}$ -Komponente hier beträgt der Abstand zu $3p_{1/2}$, $4,2 \pm 0,2$ eV.

Partielle Elektronen-Ausbeute-Spektroskopie

Mittels PY-Spektroskopie wurden Anregungen aus den 3d-Niveaus in unbesetzte Oberflächenzustände unterhalb des Leitungsbands ($\hbar\omega = 29,25$ bzw. $29,79 \pm 0,1$ eV) untersucht. Auch hier zeigten sich gewisse Schwankungen, die mit den Unterschieden in der Emission aus besetzten Oberflächenzuständen in Energieverteilungsmessungen übereinzustimmen scheinen. Die Anregungen zeigten bei Vergrößerung der Endenergie E^* eine Zunahme der Intensität im Verhältnis zu Volumenanregungen, wie sie von Oberflächenzuständen zu erwarten ist. Bemerkenswerterweise ist der Abstand der Anregungen aus den $3d_{5/2}$ - bzw. $3d_{3/2}$ -Niveaus meßbar geringer (540 ± 25 meV) als der aus Energieverteilungsmessungen für die Rumpfstände bestimmte Wert der Spin-Bahn-Aufspaltung von 620 ± 15 meV.

Das Verhältnis der Anregungen aus $3d_{5/2}$ zu $3d_{3/2}$ beträgt nicht, wie man erwarten sollte 3:2, sondern etwa 1:1 (mit Ausnahmen), die Anregungen zeigten keine gaußverbreiterte Lorentzform.

Die Anregungen zerfallen stark auch durch "Direkte Rekombination". Eine den 3d-Anregungen entsprechende Anregung aus den 3p-Niveaus war nicht nachzuweisen.

Aus den eben beschriebenen Ergebnissen gewinnen wir folgendes Bild: Die unbesetzten Oberflächenzustände der Ge(111)-Fläche sind stark lokalisiert. Bei ihrer Anregung aus 3d-Rumpfständen lassen sich exzitonische Effekte beobachten, die in einem von Onodera und Toyozawa (OT 67) sowie von Freeouf (F 76) entwickelten Bild erklären lassen. Aufgrund dieser Effekte können die genaue energetische Lage und Zustandsdichte des Bandes nicht angegeben werden. Aufgrund von Bandverbiegungsmessungen kann man immerhin schließen, daß die energetische Verschiebung durch exzitonische Effekte klein ist.

Polarisationsabhängigkeit und Symmetriebetrachtungen zeigen, daß die unbesetzten Zustände überwiegend p-Charakter haben, daß somit das Bild der sp^3 -Hybridisierung mit dem "Dangling Bond" entsprechend der an der Oberfläche ideal durchtrennten Volumenstruktur zugunsten einer sp^2 -Hybridisierung der bindenden Elektronen und einem zusätzlichen p_z -Orbital senkrecht zur Oberfläche verändert wird.

Das bedeutet (in Übereinstimmung mit IRS-Messungen (CN 76) und Rechnungen (PP 75)), daß die unbesetzten Oberflächenzustände ihren Platz an den in der $2x1$ -Rekonstruktion nach Innen bewegten Germanium-Atomen haben, da die sp^2 -Hybridisierung eine ebene Struktur bedingt.

Wertung

Nachdem die unbesetzten Oberflächenzustände der Germanium(111)-2x1-Fläche sowohl theoretisch gefordert (All 73, PP 74) als auch mittels LEIS und PY-Spektroskopie nachgewiesen wurden (EF 74, R 74, LE 75), ist es in der vorliegenden Arbeit gelungen, genauere Angaben über ihre Symmetrie, den exzitonischen Charakter der Anregungen aus dem 3p-Niveau sowie deren Zerfallmechanismus zu gewinnen. Damit kommt der Stand der Kenntnisse über diese Fläche dem über vergleichbare Phänomene an Silizium und den III-V-Halbleitern wieder näher. Das Hauptproblem dürfte auch in Zukunft in der Erzeugung guter Spaltflächen liegen, um zu reproduzierbaren Ergebnissen zu kommen. Weiterhin sind simultane Messungen an definiert gleichen Flächen mittels LEED und Photoemission sowie eventuell weiterer oberflächenempfindlicher Meßmethoden (z.B. INS) erforderlich. Wünschenswert sind zudem Bandstrukturberechnungen der Oberfläche, die die 2x1-Überstruktur berücksichtigen.

Weitere Anstrengungen bedarf es bei dem Versuch der Anregung aus den 3p-Zuständen, wie bei der Untersuchung der Veränderungen, die sich beim Übergang in die 2x8-Überstruktur ergeben. Experimente mit Synchrotronstrahlung werden hierbei auch in der Zukunft zweifellos eine wichtige Rolle spielen.

7. Literaturverzeichnis

- All 73 J. A. Appelbaum und D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 31, 106 (1973)
- B 72 E. Bauer, Vacuum 22, 539 (1972)
- B 74 C. R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 11, 212 (1974)
- B 77 R. S. Bauer, J. Vac. Sci. Technol. 14, 899 (1977)
- B 79 J. Barth, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1979)
- BBFM 77 R. S. Bauer, R. Z. Bachrach, S. A. Flodstrom und J. C. Mc Menamin, J. Vac. Sci. Technol. 14, 378 (1977)
- BC 77 I. P. Batra und S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. 34, 1337 (1975)
- BCMB 77 R. S. Bauer, D. J. Chadi, J. C. Mc Menamin und R. Z. Bachrach, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces, Wien, A-2699 (1977)
- BD 74 J. Berkowitz und J. L. Dehmer, IV. Int. VUV-Conf. Hamburg, Extended Abstracts 10 (1974)
- BGE 78 G. M. Bancroft, W. Gudat und D. E. Eastman, Phys. Rev. B 17, 4499 (1978)
- Bü. 75 M. Büchel und H. Lüth, Surf. Sci. 50, 451 (1975)
- BS 64 C.N. Berglund und W. E. Spicer, Phys. Rev. 136, A 103 (1964)
- CC 75 D. J. Chadi und M. L. Cohen, Solid State Comm. 16, 691 (1975)
- CC 76 J. R. Chelikowsky und M. L. Cohen, Phys. Rev. B 14, 556 (1976)
- CGSY 70 M. Cardona, W. Gudat, B. Sonntag und P. Y. Yu, Proc. 10th Int. Conf. Phys. Semicond., Cambridge, Mass., CONF-700801, S. 209 (1970)
- Cl. 78 M. Cardona und L. Ley (Hrsg.), Photoemission in Solids I, Topics in Applied Physics Vol. 26, Springer Berlin Heidelberg-New York (1978)
- CN 76 G. Chiarotti und S. Nannarone, Phys. Rev. Lett. 37, 5 (1976)
- D 58 A. J. Decker, Solid State Physics, Macmillan, London (1958)
- DC 27 C. J. Davisson und I. B. Germer, Phys. Rev. 30, 705 (1927)
- DIB 68 B. Di Bartolo, Optical Interactions in Solids, Wiley, London (1968)

DL 70 S. G. Davison und J. D. Levine in Solid State Physics (H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Hrsg.) 25, 1 (1970)

DL 70a wie DL 70, Ref. 152, 237, 238, 238a

DL 70b wie DL 70, Ref. 54, 153, 230

DL 70c wie DL 70, Ref. 207-209

E 78 W. Eberhardt, Dissertation, Universität Hamburg (1978)

EF 74 D. E. Eastman und J. L. Freeouf, Phys. Rev. Lett. 33, 1601 (1974)

EF 75 D. E. Eastman und J. L. Freeouf, Phys. Rev. Lett. 34, 1624 (1975)

EG 72 D. E. Eastman und W. D. Grobman, Phys. Rev. Lett. 28, 1378 (1972)

EK 74 G. Ertl und J. Küppers, Low Energy Elektrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim (1974))

EKK 77 W. Eberhardt, G. Kalkoffen und C. Kunz, Synchrotronstrahlung bei DESY (E. E. Koch und C. Kunz, Hrsg.) S. 112, DESY, Hamburg (1977)

EKKAC 77 W. Eberhardt, G. Kalkoffen und C. Kunz, D. Aspenes und M. Cardona, V. Int. VUV-Conf. Montpellier, Vol. 2, S. 171 (1977)

F 73 F. Forstmann, Festkörperprobleme XIII, 275 (1973)

F 76 J. L. Freeouf, Phys. Rev. Lett. 36, 1095 (1976)

FFW 78 B. Feuerbacher, B. Fitton und R. F. Willis, Hrsg., Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces, Wiley, London (1978)

FMA 79 R. Feder, W. Mönch und P. P. Auer, zur Veröffentlichung in J. Phys. C. Letters vorgesehen

G 65 L. H. Germer, Sci. American 212, 32 (1965)

G 74 W. Gudat, Dissertation, Universität Hamburg (1974)

G 75 R. Gomer (Hrsg.), Interactions on Metal Surfaces, Vol. 4 von Topics in Applied Physics, Springer Berlin-Heidelberg-New York (1975)

G 80 F. Gerken, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1980)

GA 65 G. W. Goebeli und F. G. Allen, Surf. Sci. 2, 402 (1964) und Phys. Rev. 137, A 245 (1965)

GE 76 W. Gudat und D. E. Eastman, J. Vac. Sci. Technol. 13, 831 (1976)

GE 77 W. Gudat und D. E. Eastman, Kapitel 11 von FFW 78

GEF 75 W. D. Grobman, D. E. Eastman und J. L. Freeouf, Phys. Rev. B 12, 4405 (1975)

GII 68 D. L. Greenaway und G. Harbeke, Optical Properties and Bandstructure of Semiconductors, Pergamon Press, London (1968)

GK 72 W. Gudat und C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 29, 169 (1972)

H 61 D. Haneman, Phys. Rev. 121, 1093 (1961)

H 69 M. Henzler, J. Appl. Phys. 40, 3758 (1969)

H 70 M. Henzler, Surf. Sci. 19, 159 (1970)

H 71 M. Henzler, Festkörperprobleme XI, 187 (1971)

II 76 R.-P. Haelbich, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1976)

HL 75 A. Huijser und J. van Laar, Surf. Sci. 52, 202 (1975)

HS 63 F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure (calculations, Prentice Hall, New York (1963)

K 76 C. Kunz, Kapitel 17 von FFW 78

K 78 G. Kalkoffen, Dissertation, Universität Hamburg (1978)

KII 77 W. Kuhlmann und M. Henzler, Surf. Sci. 69, 533 (1977)

KL 75 A. Koma und R. Ludeke, Phys. Rev. Lett. 35, 107 (1975) und Surf. Sci. 55, 753 (1976)

L 62 J. J. Lander, F. Unterwald und J. Morrison, Rev. Sci. Instr. 33, 784 (1962)

LA 75 G. L. Lapeyre und J. Anderson, Phys. Rev. Lett. 35, 117 (1975)

LAKG 74 G. L. Lapeyre, J. Anderson, J. A. Knapp und P.L. Gobby, IV. Int. VUV-Conf. Hamburg, Extended Abstracts 51 (1974)

LE 74 R. Ludeke und L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 33, 653 (1974)

LGM 63 J. J. Lander, G. W. Goebeli und J. Morrison, J. Appl. Phys. 34, 2298 (1963)

LHR 77 J. van Laar, A. Huijser und T. L. van Rooy, J. Vac. Sci. Technol. 14, 894 (1977)

LK 75 R. Ludeke und A. Koma, Phys. Rev. Lett. 34, 817 (1975)

LK 76 R. Ludeke und A. Koma, Phys. Rev. B 13, 739 (1976)

LKPS 72 L. Ley, S. Kowalczyk, R. Pollak und D. A. Shirley, Phys. Rev. Lett. 29, 1088 (1972)

LM 63 J. J. Lander und J. Morrison, J. Appl. Phys. 34, 1403 und 1411 (1963)

LMM 77 J. D. Levine, P. Mark und S. H. Mc Farlane, J. Vac. Sci. Technol. 14, 878 (1977)

M 73 W. Mönch, Festkörperprobleme XIII, 241 (1973)

M 77 Die Orientierung der Kristalle besorgte freundlicherweise Herr Dr. W. Metz vom Institut für Physikalische Chemie, Hamburg.

M 77a W. Mönch, Surf. Sci. 63, 79 (1977)

- MFN 75 T. Murotani, K. Fujiwara und N. Nishijima, Phys. Rev. B 12, 2424 (1975)
- MSB 77 P. Mark, E. So und M. Bonn, J. Vac. Sci. Technol. 14, 865 (1977)
- N 74 O. Nielsen, Anleitung zur Benutzung des Programmsystems MOSES, Int. Bericht DESY F 41-74/3 (1974)
- OT 67 Y. Onodera und Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jap. 22, 833 (1967)
- P 76 J. C. Phillips, J. Vac. Sci. Technol. 13, 178 (1976)
- PIGGGS 78 P. Pianetta, I. Lindau, P. E. Gregory, C. M. Garner und W. E. Spicer, Surf. Sci. 72, 298 (1978)
- PP 67 P. W. Palmberg und W. T. Peria, Surf. Sci. 6, 57 (1967)
- PP 74 K. C. Pandey und J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 32, 1433 (1974)
- PP 75 K. C. Pandey und J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 34, 1450 (1975)
- PP 76 K. C. Pandey und J. C. Phillips, Phys. Rev. 13, 750 (1976)
- R 76 H. Raether, Surf. Sci. 8, 233 (1967)
- R 74 J. E. Rowe, Solid State Comm. 15, 1505 (1974)
- R 75 J. E. Rowe, Solid State Comm. 17, 673 (1975)
- R 75a J. E. Rowe, Phys. Rev. Lett. 34, 398 (1975)
- R 76 J. E. Rowe, J. Vac. Sci. Technol. 13, 248 (1976)
- R 78 U. Rehder, Diplomarbeit, Universität Hamburg (1978)
- RCI 75 J. E. Rowe, S. B. Christman und H. Ibach, Phys. Rev. Lett. 34, 874 (1975)
- RI 74 J. E. Rowe und H. Ibach, Phys. Rev. Lett. 32, 421 (1974)
- RSSH 72 P. Rabe, B. Sonntag, T. Sagawa und R. Haenschel, phys. stat. sol. (b) 50, 559 (1972)
- S 39 W. Shockley, Phys. Rev. 56, 317 (1939)
- S 75 J. E. Smith, Kapitel 1 von G 75
- SH 78 T. Sakurai und H. D. Hagstrum, Surf. Sci. 70, 617 (1978)
- SLGGPC 76 W. E. Spicer, I. Lindau, P. E. Gregory, C. M. Garner, P. Pianetta und P. W. Chye, J. Vac. Sci. Technol. 13, 780 (1976)
- SM 75 L. C. Speller und H. Mendlowitz, J. Phys. Chem. Solids 36, 1229 (1975)
- T 32 L. Tamm, Z. Physik 76, 849 (1932)
- W 63 R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures Bd. 1, Wiley, New York (1963)
- W 64 E. A. Wood, J. Appl. Phys. 35, 1306 (1964)
- WL 73 M. B. Webb und M. G. Lagally, Solid State Physics (H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Hrsg.) 28, 301 (1973)
- WS 72 L. F. Wagner und W. E. Spicer, Phys. Rev. Lett. 28, 1381 (1972)
- WW 74 T. E. H. Walker und J. T. Waber, J. Phys. B 7, 674 (1974)

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1976 bis 1978 in der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

Herrn Dr. W. Gudat gilt mein besonders herzlicher Dank für die Anregung dieser Arbeit und für die intensive Betreuung. Herrn Prof. Dr. C. Kunz bin ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, und für sein stetiges Interesse an ihren Fortschritten zu Dank verpflichtet.

Für ihre Hilfe in den verschiedenen Phasen der Arbeit danke ich den Herren J. Barth, Dr. W. Eberhardt, R.-P. Haelbich, Dr. G. Kalkoffen, K. Porges, E. W. Weiner und H. Zeiger. Dank sei auch vielen weiteren Mitgliedern der Gruppe F 41, die hier nicht einzeln genannt werden können, besonders denen, die mir immer wieder Mut gemacht haben.

Für die sorgfältige Ausführung der mechanischen Arbeiten habe ich den Werkstätten des II. Instituts und des DESY zu danken. Die mühevollen Schreibaufgaben übernahm Frau S. Flad, einige Zeichnungen wurden von Herrn Knaut angefertigt, die Reproduktionen machten Herr J. Schmidt und Frau M. Soerensen. Ihnen sei hiermit für ihre Mühe gedankt.