

Interner Bericht
DESY F41-79/04
März 1979

DESY-Bibliothek
26. APR. 1979

Photoemissionsuntersuchungen dünner Gold-Aufdampfschichten
auf Lithiumfluorid und Silizium

von

Jochen Barth



Photoemissionsuntersuchungen dünner Gold-Auf-
dampfschichten auf Lithiumfluorid und Silizium

Experimentelle physikalische Diplom-Arbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Jochen Barth
Hamburg 1979

	<u>Seite</u>
Einleitung	1
1. Theorie	
1.1 Theorie des Metall-Halbleiter-Kontakts	3
1.2 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	12
1.3 Vielteilcheneffekte	16
1.4 Verschiedene Methoden der Photoelektronenspektroskopie	17
2. Aufbau und Durchführung des Experiments	
2.1 Monochromator und Probenkammer	21
2.2 Konzept zur Durchführung von CIS-Messungen	22
2.3 Umbau der Probenheizung und Probenkühlung	26
2.4 Details der Probenpräparation	27
2.5 Das Wachstum von Gold auf Lithiumfluorid und Silizium	28
2.6 Oberflächenemission kleiner Kristallite	30
3. Gold auf Lithiumfluorid	
3.1 Überblick über die Literatur	35
3.2 Übersichtsspektren	37
3.3 Valenzband und 4f-Rumpfniveau von Gold	42
3.4 Diskussion der 10 Å-Schicht	49
3.5 Der Wirkungsquerschnitt für die 5d-Anregung	52
3.6 Diskussion der 1 Å-Schicht	57
4. Gold auf Silizium	
4.1 Übersichtsspektren	63
4.2 Das Silizium-2p-Rumpfniveau	66
4.3 Bandverlauf und Schottky-Barriere	72
4.4 Der Valenzbandbereich	76
Zusammenfassung	81
Literaturverzeichnis	83

Einleitung

Optische Untersuchungen haben in erheblichem Umfang zum Verständnis des elektronischen Aufbaus von Atomen, Molekülen und Festkörpern beigetragen. Neben Absorptions- und Reflexionsmessungen hat dabei in jüngerer Zeit die Photoelektronenspektroskopie zunehmend an Bedeutung gewonnen, da mit dieser Methode verschiedene Anregungen, die bei gleicher Photonenenergie stattfinden, getrennt untersucht werden können. Sollen Messungen auch an tiefer gebundenen Valenzelektronen und an äußeren Rumpfniveaus durchgeführt werden, so muß die Photonenenergie im Vakuum-Ultraviolettbereich (VUV-Bereich) liegen. Bei der Untersuchung von Festkörpern besteht in diesem Bereich der zusätzliche Vorteil, daß wegen der geringen Austrittstiefe der Photoelektronen (30 Å bis 3 Å) Informationen über die Oberfläche von Festkörpern gewonnen werden können.

Zur Anregung im VUV-Bereich stehen nur wenige konventionelle Linienquellen zur Verfügung; ein kontinuierliches Spektrum, das eine freie Wahl der Photonenenergie erlaubt, bietet dagegen allein die Synchrotronstrahlung. In der vorliegenden Arbeit sollen Photoemissionsmessungen an Festkörpern vorgestellt werden, die am Speicherring "DORIS" in Hamburg entstanden sind. Die Vorteile dieser Meßmethode sollten dabei zur Untersuchung der elektronischen Strukturen dünner Schichten von Gold auf sauberen Kristallflächen ausgenutzt werden. Außerdem war es das Ziel, nach Möglichkeit eine Aussage über die Veränderung der Zustände der Unterlage durch die Bedeckung zu gewinnen. Als Unterlage wurden Einkristalle von Lithiumfluorid und Silizium gewählt. Von beiden Materialien lassen sich auf einfache Weise saubere Spaltflächen im Ultrahochvakuum herstellen.

Die theoretischen Grundlagen, die zur Diskussion der Meßergebnisse wichtig sind, insbesondere eine kurze Einführung in die Theorie der Schottky-Barrieren, sind in

Teil 1 der Arbeit zusammengestellt. Zur Monochromatisierung der Synchrotronstrahlung stand das Gerät "FLIPPER", ein Monochromator für den Energiebereich zwischen 20 eV und 300 eV, zur Verfügung. Um die experimentellen Möglichkeiten an diesem Gerät zu erweitern, waren zwei Aufgaben gestellt worden. Es sollte ein elektronisches Regelsystem aufgebaut werden, das von dem mechanischen Antrieb des Monochromatorgitters über einen Mikroprozessor gesteuert wird. Damit sollte die Aufnahme einer bestimmten Meßtechnik ermöglicht werden. Außerdem war in der Probenkammer ein Umbau der Probenheizung und -Kühlung erforderlich. Mit der experimentellen Aufgabenstellung befaßt sich Teil 2 der Arbeit.

Die Messungen wurden an dünnen Goldschichten durchgeführt, die auf Einkristall-Spaltflächen von Lithiumfluorid und Silizium aufgedampft wurden. Der Aufbau einer dünnen Aufdampfschicht hängt in charakteristischer Weise vom Unterlagematerial ab und ist in den beiden untersuchten Fällen unterschiedlich. Daher liefern auch die Photoemissionsmessungen Aussagen zu unterschiedlichen Problemkreisen. Während die Modelle für das Wachstum von Gold auf den verwendeten Unterlagen noch in Teil 2 der Arbeit referiert werden, sind Teil 3 und 4 den Meßergebnissen und deren Diskussion vorbehalten. Die Messungen von Gold auf Lithiumfluorid werden dazu genutzt, die Auswirkungen der Oberfläche, der Gitterstruktur und atomarer Effekte auf die Photoemission aus dem Gold-Valenzband zu untersuchen. Die Messungen von Gold auf Silizium erlauben Aussagen über den mikroskopischen Aufbau einer Gold-Silizium-Grenzschicht, wobei insbesondere die Bandverbiegung im Silizium, die Schottky-Barriere und die Art der Wechselwirkung zwischen Goldatomen und Siliziumatomen diskutiert werden.

Teil 1 - Theorie

1.1 - Theorie des Metall-Halbleiter-Kontakts

Seit die Gleichrichter-Eigenschaft einer Metall-Halbleiter-Grenzschicht entdeckt worden ist, steht die Physik dieser Grenzschichten im Blickpunkt großen Interesses, da auch die Funktionsweise moderner integrierter Schaltkreise auf den physikalischen Eigenschaften von Metall-Halbleiter-Grenzschichten beruht. So gibt es eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die sich mit der theoretischen Beschreibung der Grenzschichten befassen. Am Beispiel einiger wichtiger Arbeiten soll versucht werden, die Entwicklung der Theorie bis zu ihrem heutigen Stand nachzuzeichnen. Da die Unterscheidung zwischen Halbleiter und Isolator willkürlich ist, werde ich dabei in Übereinstimmung mit der Literatur nur den Begriff Halbleiter verwenden, der in diesem Sinne beide Klassen umfassen soll.

Ein erstes Modell geht auf Schottky zurück (S 42), die Situation verdeutlicht Abbildung 1.1. Betrachtet man zunächst einen Halbleiter und ein Metall in räumlicher Trennung voneinander, so stimmen deren Vakuumniveaus überein. Bringt man beide Materialien in Kontakt zueinander, so findet ein Ladungsaustausch statt, da jetzt die Fermi-niveaus angeglichen werden sollen. Dabei kann das Metall die Ladungen praktisch unmittelbar an seiner Oberfläche abschirmen, im Halbleiter bildet sich dagegen eine Raumladung an der Oberfläche, die je nach der Polarisierbarkeit des Materials eine Ausdehnung bis zu einigen tausend Angström erreichen kann. Sollen Elektronen vom Metall in den Halbleiter gelangen, so müssen sie an der Grenzschicht vom Fermi-niveau des Metalls zur Leitungsband-Unterkante des Halbleiters angehoben werden. Die Höhe dieser "Barriere" φ_B ist im Schottky-Modell gegeben durch die Differenz der Austrittsarbeiten vom Metall (φ_M) und vom Halbleiter (φ_{HL}):

$$\varphi_B^{(Schottky)} = \varphi_M - \varphi_{HL}$$

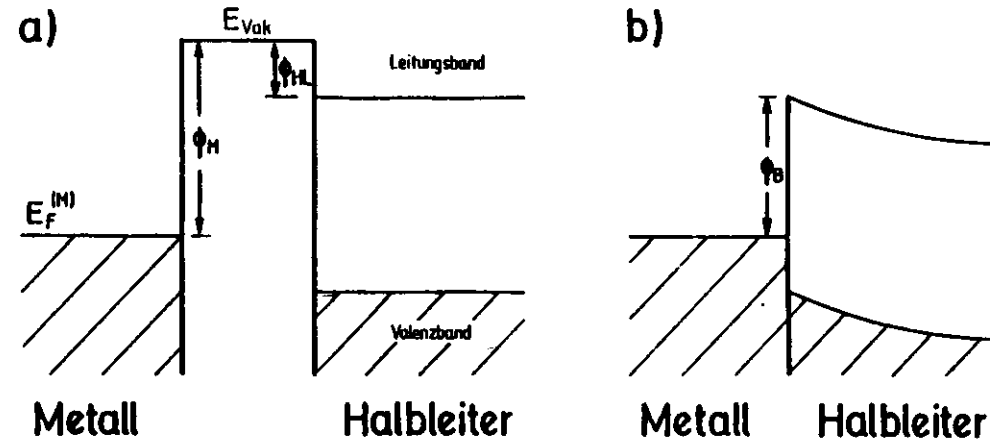


Abb. 1.1 Schottky-Modell: Metall und Halbleiter in räumlicher Trennung (a) und in Kontakt miteinander (b).
 $E_F^{(M)}$ - Fermi-niveau des Metalls
 E_{Vak} - Vakuumniveau

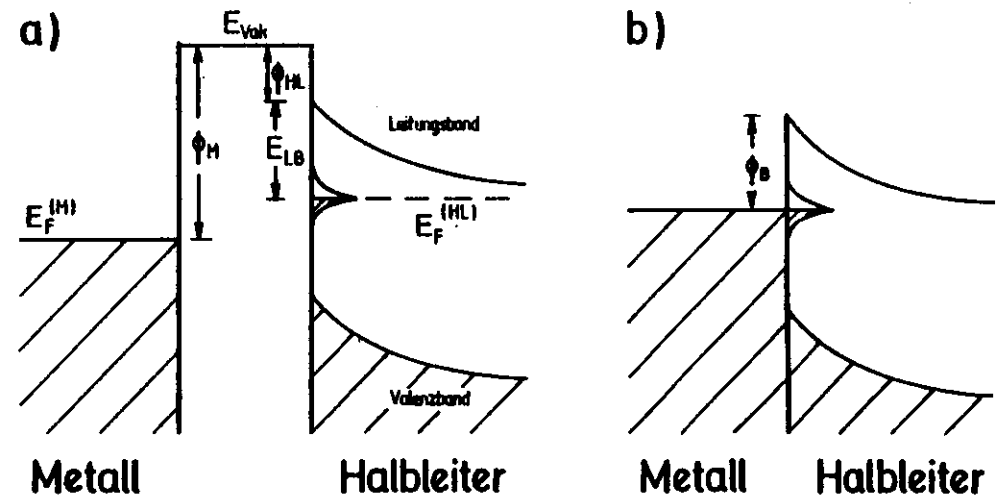


Abb. 1.2 Bardeen-Modell: Metall und Halbleiter mit Oberflächenzuständen in räumlicher Trennung (a) und in Kontakt miteinander (b).
 $E_F^{(HL)}$ - Fermi-niveau des Halbleiters

Während Schottkys Theorie auf eine Reihe von Systemen erfolgreich angewendet werden konnte, gab es andere Fälle, zu denen vor allem die typischen Halbleiter wie Ge oder Si gehörten, in denen sie versagte. Gerade für diese Materialien war damals die Annahme von Oberflächenzuständen, deren Energie innerhalb der Bandlücke liegen sollte, in Arbeiten von Tamm (T 32) und Shockley (S 39) vorgeschlagen worden. Die Oberflächenzustände stabilisieren die Lage des Fermi-niveaus durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen unabhängig von dessen Lage im Volumen, die je nach Dotierung zwischen der Oberkante des Valenzbandes und der Unterkante des Leitungsbandes gegeben sein kann. Zur Kompensation der Oberflächenladung wird eine Raumladung aufgebaut, die zur Oberfläche hin eine Verbiegung der Bänder relativ zum Fermi-niveau bewirkt, so daß es schließlich im Band der Oberflächenzustände zu liegen kommt.

Ausgehend von diesen Ideen entwickelte Bardeen (B 47) ein Modell, das den Aufbau einer Schottky-Barriere für eine große Dichte von Oberflächenzuständen erklärt (siehe Abbildung 1.2). Danach wird bei vollständiger Fermi-niveau-Stabilisierung des Halbleiters die Barriere

$$\varphi_B \text{ (Bardeen)} = E_{LB} / \text{Oberfläche}$$

unabhängig vom Metall, wobei E_{LB} die Energie der Unterkante des Leitungsbandes bezogen auf das Fermi-niveau bedeutet. Unklar blieb jedoch, wie die Oberflächenzustände des Halbleiters in der Grenzschicht lokalisiert bleiben können, ohne sich in das Metall hinein auszubreiten. Daß diese Zustände für manche Metalle tatsächlich nicht als Blockfunktionen fortgesetzt werden können, zeigte Heine (H 65), und er nannte sie entsprechend Resonanzzustände. In anderen Fällen können dagegen die Ausläufer der Wellenfunktionen der Metallelektronen die Rolle der Oberflächenzustände übernehmen.

Der Zusammenhang zwischen Schottkys und Bardeens Theorien wird deutlich, wenn man einen Parameter a als Maß für die Fermi-niveau-Stabilisierung des Halbleiters einführt; man

erhält dann für die Barrierenhöhe

$$\varphi_B = a (\varphi_M - \varphi_{HK}) + E_{LB} / \text{Oberfläche} \quad (*)$$

Die Grenzfälle ergeben sich daraus für $a = 1$ (Schottky) und $a = 0$ (Bardeen). Damit taucht die Frage auf, welche für einen Halbleiter typische Größe als Parameter in diesem Sinne benutzt werden kann.

Um den Grad der Fermi-niveau-Stabilisierung eines Halbleiters zu messen, wurde folgende Methode benutzt: Es wurde die Höhe der Barriere, wie man sie an der Grenzschicht mit verschiedenen Metallen mißt, als Funktion der von Pauling eingeführten Elektronegativität χ_M (P 60) aufgetragen und eine Gerade durch diese Werte gelegt (siehe Abbildung 1.3). Die Steigung $S = d\varphi_B/d\chi_M$ der Geraden wurde als gesuchtes Maß genommen; bei vollständiger Fermi-niveau-Stabilisierung (Bardeen-Modell) ist $S = 0$. Die Wahl der Elektronegativität an Stelle der Austrittsarbeit erklärt sich dadurch, daß der Wert der Austrittsarbeit abhängig ist von der Meßmethode, wogegen die Elektronegativität eindeutig bestimmt ist (P 60). S ist also eine für jeden Halbleiter charakteristische Größe.

Kurtin et al. (KMM 69) haben in einer umfassenden Zusammenstellung experimenteller Daten einen Zusammenhang erkannt zwischen S und dem Charakter der chemischen Bindung, der von Pauling (P 60) diskutiert worden war. Nach Pauling kann man die chemische Bindung unterscheiden nach ionischem und kovalentem Charakter, wobei der ionische Anteil bestimmt ist durch die Ladungsverschiebung zwischen den Atomen, aus denen der Halbleiter aufgebaut ist. Ein Maß für diesen Anteil ist der Unterschied der Elektronegativitäten $\Delta\chi$ dieser Atome; je größer $\Delta\chi$ ist, desto stärker ist der ionische Charakter der Bindung. Ist der Halbleiter aus nur einer Atomsorte aufgebaut (C, Si, Ge), so ist $\Delta\chi = 0$, die Bindung ist vollständig kovalent. Kurtin et. al. haben in ihrer Arbeit für eine Vielzahl von Halbleitern die Werte S ($\Delta\chi$) aufgetragen (Abbildung 1.4). Danach zerfallen die Halbleiter in zwei deutlich getrennte Gruppen mit $S \leq 0.3$ für $\Delta\chi \leq 0.7$ (überwiegend kovalente Bindung) und mit $S \approx 1$ für $\Delta\chi \geq 0.9$

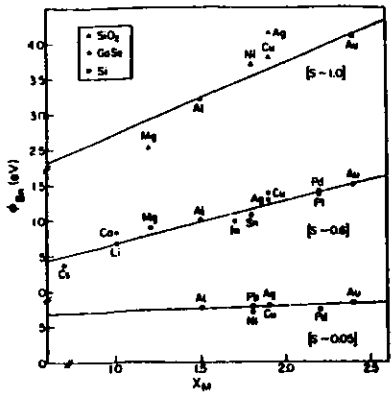


Abb. 1.3 Die Höhe der Barrieren dreier Halbleiter, gemessen gegen verschiedene Metalle, ist aufgetragen gegen die Elektronegativität der Metalle. Die Steigung S der Geraden, die durch diese Werte gelegt wird, ist ein Maß für die Ferminiveau-Stabilisierung der Halbleiter. (Die Abbildung wurde der Arbeit KMM 69 entnommen).

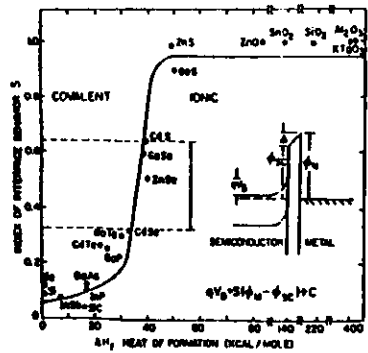


Abb. 1.5 Auftragung der Werte von S gegen die Bildungswärme ΔH_f eines Halbleiters (die Abbildung wurde der Arbeit B 78 entnommen).

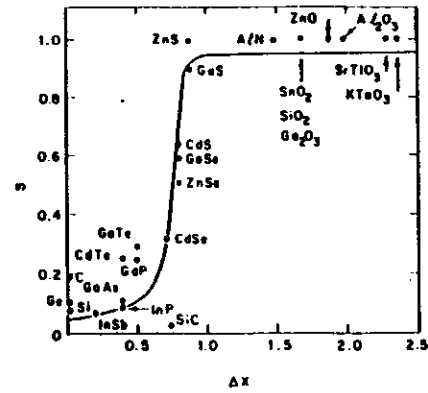


Abb. 1.4 Auftragung der Werte von S gegen die Differenz der Elektronegativitäten vom Kation und Anion eines Halbleiters (die Abbildung wurde der Arbeit KMM 69 entnommen).

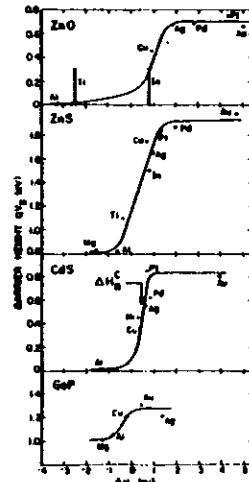


Abb. 1.6 Die Höhe der Barrieren von vier Halbleitern, gemessen gegen verschiedene Metalle, ist aufgetragen gegen die Reaktionswärme des Halbleiter-Anions mit den Metallen. (Die Abbildung wurde der Arbeit B 78 entnommen).

(überwiegend ionische Bindung), dazwischen finden sich nur wenige Materialien. In dieser Darstellung ist also für fast alle Halbleiter in guter Näherung entweder die Bardeen - Theorie (bei $\Delta\chi \leq 0.7$) oder die Schottky - Theorie (bei $\Delta\chi \geq 0.9$) anwendbar. Darüber hinaus kann die Größe S sogar die Rolle des Parameters a in Gleichung (*) übernehmen, da offenbar für keinen Halbleiter S größer als 1 wird.

Brillson (B 78) wies auf die Bedeutung der chemischen Reaktivität sowohl der Konstituenten des Halbleiters untereinander als auch der des Metalls gegenüber den Konstituenten für die Höhe der Barriere hin. Eine Auftragung der Werte von S, wie sie von Kurtin et al. ermittelt worden waren, gegen die Reaktionswärme, die bei der Entstehung des Halbleiters frei wird, ergibt einen unveränderten Verlauf gegenüber der Auftragung S ($\Delta\chi$), wie Abbildung 1.5 zeigt. Dagegen zeigt eine Auftragung der Höhe der Barrieren, die ein Halbleiter gegen verschiedene Metalle bildet, gegen die Reaktionswärme jedes Metalls mit dem Halbleiteranion keinen linearen Zusammenhang, sondern eine deutliche Trennung zwischen niedrigem ϕ_B für reaktive Metalle und hohem ϕ_B für wenig reaktive, jedenfalls soweit Halbleiter mit deutlich ionischem Charakter betrachtet werden (Abbildung 1.6).

Dazu bemerkte Schlüter (S 78), daß dieser Trend auch aus den von Kurtin et al. benutzten Daten ersichtlich ist, womit die grundsätzliche Frage nach der Gültigkeit eines linearen Zusammenhangs zwischen ϕ_B und χ_M aufgeworfen war. In diesem Sinne kann also eine lineare Theorie nur näherungsweise gültig sein. Im Rahmen dieser Theorie unterzog Schlüter die von Kurtin et al. angegebenen Daten einer kritischen Neubetrachtung (Abbildung 1.7) mit dem Ergebnis, daß der Darstellung von Kurtin et al. in zwei wesentlichen Punkten widersprochen werden mußte: Da die Daten eine erhebliche Streuung zeigen, die zu einem statistischen Fehler von bereits mindestens 20% für jeden Wert S führt, ist der Übergang zwischen großer und kleiner Ferminiveau-Stabilisierung bei weitem nicht abrupt.

Zum anderen tritt keine Sättigung bei $S = 1$ für ionische Materialien ein. In diesem Zusammenhang weist Schlüter darauf hin, daß S nach seiner Definition im Grenzfall keiner Fermi-niveau-Stabilisierung gegen den Wert $\frac{\partial \varphi_M^{(int)}}{\partial \chi_M}$ gehen muß, wobei $\varphi_M^{(int)}$ eine "interne" Austrittsarbeit des Metalls bezeichnet. Damit ist gemeint, daß die gemessene Austrittsarbeit um den Beitrag zu korrigieren ist, der von der Dipol-schicht der Metalloberfläche herrührt, $\varphi_M^{(int)} = \varphi_M - D$. Der angegebene Grenzwert von S ist zwar in einer linearen Theorie konstant, sein Wert sollte jedoch aufgrund verschiedener Arbeiten, die von Schlüter angeführt werden, bei 2 bis 3 erwartet werden. Auf diesen Grenzwert muß S also normiert werden, um in Gleichung (*) als Parameter a eingesetzt werden zu können.

Neben diesen makroskopischen Beschreibungen der Eigenschaften von Metall-Halbleiter-Grenzschichten gibt es Ansätze zu mikroskopischen Theorien, deren Ziel es ist, den Übergang im Grenz-schicht-Verhalten der Halbleiter zu erklären, wie er von Kurtin et al. ursprünglich dargestellt worden war. So ersetzte Phillips (P 73a) die makroskopische Variable $\Delta\chi$ durch die mikroskopische Polarisierbarkeit $\epsilon - 1$ des Halbleiters. Dabei bleibt der Verlauf von S als Funktion der neuen Variablen unverändert, und der Übergang vom Schottky - zum Bardeen-Grenzfall tritt bei einem kritischen Wert die Dielektrizitätskonstanten von $\epsilon_c = 5...6$ auf (Abbildung 1.9). Zur mikroskopischen Berechnung von ϵ_c stellt Phillips eine Energiebilanz auf: Die Oberflächenenergie des Metalls wird dazu benutzt, Ladungen auf beiden Seiten der Grenzschicht anzuhäufen, so daß die Barriere unabhängig bleibt von der Austrittsarbeit des Metalls. Dies ist möglich für $\epsilon \geq 7$ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Schlüter gibt in seiner bereits erwähnten Arbeit (S 78) ebenfalls eine Darstellung seiner S -Werte gegen die Polarisierbarkeit wieder, die ein deutlicheres Bild zeigt als die Auftragung gegen $\Delta\chi$ (Abbildung 1.8).

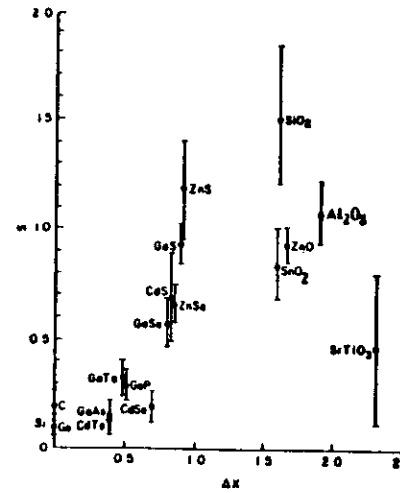


Abb. 1.7 Auftragung der Werte von S , ermittelt durch "least-square-fits", gegen $\Delta\chi$ (die Abbildung wurde der Arbeit S 78 entnommen).

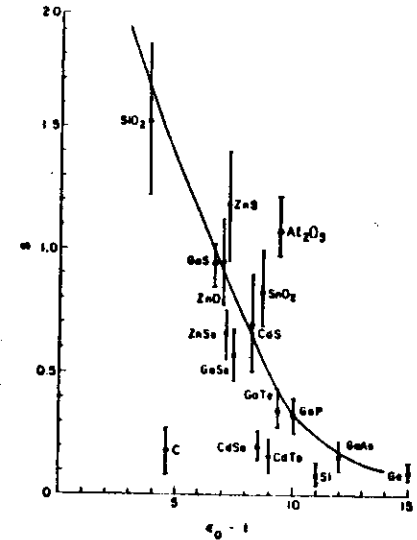


Abb. 1.8 Auftragung der Werte von S , ermittelt durch "least-square-fits", gegen $\epsilon - 1$ (die Abbildung wurde der Arbeit S 78 entnommen).

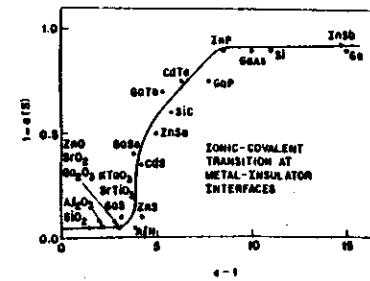


Abb. 1.9 Auftragung von $1 - S$ (Werte von S nach Kurtin et al., KMM 69) gegen die Polarisierbarkeit $\epsilon - 1$ eines Halbleiters (die Abbildung wurde der Arbeit P 73 a entnommen).

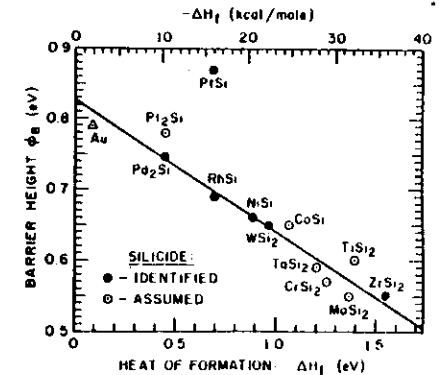


Abb. 1.10 Die Höhe der Barriere, die zwischen Silizium und Übergangsmetallen gemessen wird, ist aufgetragen gegen die Bildungswärme der Übergangsmetall-Silizide. (Die Abbildung wurde der Arbeit AP 75 entnommen).

Andere Ansätze, die das Verhalten einer Metall-Halbleiter-Grenzschicht vom Standpunkt der Vielteilchen-Theorie beschreiben, gehen auf Inkson zurück, der seine Rechnungen in einem Übersichtsartikel (I 74) zusammengefaßt hat. Er berechnet Änderungen der Austausch- und Korrelationsenergie der Elektronen in Abhängigkeit von Plasmonenanregungen in der Grenzschicht. Auf ein Bändermodell übertragen, lassen sich diese Effekte so interpretieren, daß sich die Bandlücke um einen gewissen Betrag verringert zur Grenzfläche hin, so daß die Barriere in demselben Maße unabhängig wird vom Metall.

Für den Fall starker chemischer Bindung zwischen einem Metall und einem stark polarisierbaren Halbleiter ist eine Theorie von Andrews und Phillips (AP 75) entwickelt worden. Sie zeigen am Beispiel des Silizium, daß zwischen der Bildungswärme von Übergangsmetall-Siliziden und den entsprechenden Barrierenhöhen ein linearer Zusammenhang besteht (siehe Abbildung 1.10). Zwei Grenzfälle sind dabei durch das Silizium selbst bestimmt, so daß damit der lineare Zusammenhang bereits vollständig vorgegeben ist: Bei verschwindender Reaktionswärme tritt für φ_B der Wert der freien Oberfläche auf; ist die Reaktionswärme gleich der Kohäsionsenergie von Silizium, so wird $\varphi_B = 0$.

Diese Übersicht über theoretische Arbeiten zur Physik der Halbleiter-Metall-Kontakte zeigt, daß von einem befriedigenden Verständnis der Probleme heute noch nicht gesprochen werden kann. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß alle Arbeiten von einer wohldefinierten, abrupten Grenzschicht ausgehen, ohne die Diffusion von Atomen über die Grenze hinweg in Betracht zu ziehen. Wie jedoch im Abschnitt 2.5 berichtet werden wird, spielen solche Prozesse durchaus eine bedeutende Rolle.

1.2 - Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Die Spektroskopie von Elektronen, die aufgrund des Photoeffekts aus gebundenen in freie Zustände emittiert werden, beruht auf der Wechselwirkung zwischen Photonen und Elektronen. Trifft ein Photon auf ein Elektron, das gebunden ist an ein Atom, ein Molekül oder einen Festkörper, dann kann es seinen Impuls und seine Energie auf dieses übertragen, wenn das Elektron dabei in einen im Sinne der Quantenmechanik erlaubten Endzustand übergeht. Wenn die Photonenenergie eine gewisse Mindestgröße überschreitet, kommen als mögliche Endzustände auch freie Zustände in Frage, so daß Elektronen ins Vakuum gelangen können, wo sie von einem Energie-Analysator "spektroskopiert" werden können; d. h., es wird eine Zählrate in Abhängigkeit von den durch das Experiment festgelegten Größen der kinetischen Energie der Elektronen und der Anregungsenergie ermittelt: $N(E_{kin}, h\nu)$. Bevor jedoch die verschiedenen experimentellen Methoden behandelt werden, die zur Bestimmung der Funktion $N(E_{kin}, h\nu)$ angewandt werden, sollen zunächst theoretische Aspekte erörtert werden, die diese Funktion beeinflussen.

Ich will speziell den Fall betrachten, daß die Photoemission aus einem Festkörper erfolgt. Für eine korrekte Beschreibung dieses Vorgangs wäre es nötig, die Schrödinger-Gleichung des Systems bestehend aus dem Festkörper mit Oberfläche und den Feldern der einlaufenden Photonen und der auslaufenden Photoelektronen aufzustellen und selbstkonsistent zu lösen. Das ist jedoch bislang noch nicht gelungen, da insbesondere die theoretische Beschreibung einer Festkörperoberfläche außerordentliche Schwierigkeiten bereitet. Entsprechend ist man auf Näherungsverfahren angewiesen.

Ein häufig benutztes Modell ist das 4-Stufen-Bild von Berglund und Spicer (BS 64), das den gesamten Prozeß der

Festkörper-Photoemission in vier einzelne Schritte auftrennt, deren Beschreibung weniger Mühe macht. Dieses Modell ist zur Interpretation von Photoemissions-Spektren in der Praxis immer wieder erfolgreich angewandt worden, und so wird es ebenfalls die theoretische Grundlage dieser Arbeit bilden, wenn auch noch darauf hinzuweisen sein wird, welche entscheidenden Einschränkungen die Auftrennung des Photoemissions-Prozesses in voneinander unabhängig behandelte Einzelschritte zur Folge hat. Diese Einzelschritte sind die folgenden:

1. Eindringen der Photonen in den Festkörper,
2. Anregung eines Elektrons durch Absorption eines Photons,
3. Transport des Elektrons durch den Festkörper und
4. Austritt des Elektrons ins Vakuum.

Der erste Prozeß wird beschrieben durch die optischen Konstanten des Festkörpers, aus denen die Reflexion und Absorption von Licht berechnet werden kann. Die zweite Stufe, also die Absorption eines Photons durch ein Elektron, wird möglich, wenn das Elektron unter Erfüllung von Impuls- und Energieerhaltung in einen erlaubten unbesetzten Endzustand übergehen kann. Im Festkörper können die erlaubten Zustände für Elektronen durch das Bändermodell beschrieben werden. Für dieses Modell reduziert sich der Impulssatz zu der Aussage, daß die Übergänge im reduzierten Zonenschema senkrecht erfolgen für Photonenenergien kleiner als 1 keV, da der Impuls solcher Photonen klein ist gegen die Größe einer Brillouinzone. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron aus einem besetzten Band in ein unbesetztes angeregt wird, ist abhängig von der Zustandsdichte der Bänder, ihrem Verlauf relativ zueinander und dem Überlapp der Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand. Geschieht die Anregung in Endzustände sehr großer kinetischer Energie hinein, so nähert sich der Bandverlauf des Endzustands der Parabel für freie Elektronen an. In diesem Grenzwert ist die Anregungswahrscheinlichkeit direkt proportional der Zustandsdichte

der besetzten Bänder. Sicher erreicht ist der Grenzwert für Valenzbänder bei Anregung mit harter Röntgenstrahlung ($\hbar\omega \geq 1\text{keV}$), er heißt daher auch "X-ray-limit". Ein weiterer Begriff, auf den später Bezug genommen werden soll, ist der Wirkungsquerschnitt für die Anregung von Elektronen im Anfangszustand i mit einer Photonenenergie $\hbar\omega$. Diese Größe erhält man, wenn man $\sum_{i \rightarrow f}$ über alle erreichbaren Endzustände f summiert und durch $\hbar\omega$ dividiert:

$$\sigma_i(\hbar\omega) = \frac{N(E_i)}{\hbar\omega} \sum_f N(E_f) |M_{fi}|^2$$

Zusätzlich zu den primär angeregten Photoelektronen können beim Zerfall der Anregungsenergie durch Augerprozesse oder direkte Rekombination weitere Elektronen angeregt werden, die ebenfalls zur Photoemission beitragen.

Als dritte Stufe folgt der Transport der Elektronen durch den Festkörper. Hier dominieren elastische und inelastische Stöße. Elastische Streuung findet statt an Gitterfehlstellen und auch an der Oberfläche, inelastische Streuprozesse sind Elektron-Elektron-Stöße, Plasmonenanregung und Elektron-Phonon-Stöße. Die letztgenannte Gruppe führt lediglich zu einer temperaturabhängigen Verbreiterung der beobachteten Strukturen. Werden jedoch die Photoelektronen nicht nur nach ihrer Energie, sondern auch nach dem Impuls analysiert, so muß berücksichtigt werden, daß bei Elektron-Phonon-Stößen ein großer Impulsübertrag stattfinden kann. Bei der Plasmonenanregung, der Anregung einer kollektiven Schwingung des Elektronengases, erleidet das Photoelektron einen diskreten Energieverlust von der Größe der Plasmonenenergie; es lassen sich also noch Rückschlüsse auf den Anregungsprozeß des Elektrons ziehen. Dies ist bei Elektron-Elektron-Streuung nicht mehr möglich, da beliebige Energieverluste in Frage kommen. Die einzige Ausnahme besteht darin, daß bei Isolatoren mindestens die Energie übertragen werden muß, die der Anregung des ersten Valenzband-Exzitons entspricht.

Die Streumechanismen führen dazu, daß Photoelektronenspektren sich aus zwei Beiträgen zusammensetzen: aus ungestreuten Elektronen oder solchen, die nur diskrete Energieverluste erlitten haben, einerseits und andererseits aus gestreuten Elektronen, die einen in der Regel strukturlosen Untergrund bilden, der zu geringen kinetischen Energien hin stark ansteigt. Es läßt sich eine freie Weglänge definieren als diejenige Strecke, die von den Elektronen im Mittel zwischen zwei inelastischen Stößen zurückgelegt wird. Sie ist eine Funktion der kinetischen Energie und hat für alle Festkörper einen ähnlichen Verlauf mit der Einschränkung, daß sie für Isolatoren beliebig groß ist für alle kinetischen Energien, die kleiner sind als die Anregungsenergie eines Valenzbandexzitons: die freie Weglänge wird groß ($\approx 100 \text{ \AA}$), wenn die kinetische Energie gegen Null ($\approx 1 \text{ eV}$) oder gegen unendlich ($\approx \text{einigekeV}$) geht. Sie durchläuft ein recht flaches Minimum bei etwa 100 eV und steigt zu höheren Energien hin nur besonders langsam wieder an. Im Minimum liegt die freie Weglänge in der Größenordnung einer Gitterkonstanten, hier können praktisch nur Elektronen aus der Oberflächenschicht ungestreut spektroskopiert werden. Variiert man die kinetische Energie von Photoelektronen eines bestimmten Ausgangszustands zwischen $\sim 10 \text{ eV}$ und $\sim 100 \text{ eV}$ durch die geeignete Wahl der Anregungsenergie, so ändert man den relativen Beitrag der Oberflächenemission an den ungestreuten Elektronen und kann dadurch Unterschiede der elektronischen Zustände im Inneren und an der Oberfläche eines Festkörpers nachweisen. Es muß jedoch im Einzelfall sichergestellt werden, daß Matrixelement-Effekte und Änderungen der Endzustandsdichte keine Rolle spielen.

Bleibt als letzter Schritt des 4-Stufen-Modells der Austritt des Elektrons aus dem Festkörper. Dabei muß das Elektron die Austrittsarbeit leisten, seine Bahn wird also von der Oberflächen-Normalen weggebrochen; die Parallelkomponente des Impulses bleibt erhalten. Übersteigt der Winkel, den die Bahn im Inneren des Festkörpers mit der Flächennormalen einschließt, einen gewissen, von der kinetischen Energie abhängigen Betrag, so tritt Totalreflexion auf.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die Aufteilung des Photoemissionsprozesses in vier voneinander unabhängige Einzelschritte nur eine Näherung darstellt, die insbesondere dann problematisch ist, wenn die Streuweglänge der Photoelektronen nach diesem Bild klein wird. Allerdings sind theoretische Arbeiten, die auf solche Aufteilung verzichten, nicht über erste Ansätze hinausgekommen. Zusammenstellungen dieser Literatur finden sich in den Arbeiten von Eberhardt (E 78) und Gudat (G 75 a).

1.3 - Vielteilcheneffekte

Wurde die bisherige Darstellung der Photoemission im Rahmen des Ein-Teilchen-Bildes gegeben, so sollen jetzt Vielteilcheneffekte behandelt werden. Wenn für eine feste Anregungsenergie mehrere Prozesse denkbar sind, die zu demselben Endzustand führen, dann sind die Prozesse im Sinne der Quantenmechanik ununterscheidbar. Um die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom Anfangszustand in den Endzustand zu erhalten, muß das Quadrat der Summe der einzelnen Wahrscheinlichkeitsamplituden gebildet werden, wobei ein Interferenzterm auftritt. In diesem Zusammenhang soll nur ein besonders klarer Fall der Vielteilchen-Wechselwirkung behandelt werden. Zusätzlich zur Kontinuumsanregung eines Niveaus sei bei einer bestimmten Photonenenergie die diskrete Anregung eines zweiten Niveaus möglich, die durch Autoionisation mit dem ersten Niveau zerfallen kann. Findet der Autoionisationsprozeß so schnell statt, daß die Anregung des diskreten Niveaus nur "virtuell", d.h. nicht beobachtbar, ist, so tritt Interferenz auf. Die Wechselwirkung, die für den Interferenzterm in der Anregungswahrscheinlichkeit verantwortlich ist, bezeichnet man als Konfigurationswechselwirkung zwischen beiden Niveaus. Der Wirkungsquerschnitt für den gesamten Prozeß ist von Fano (F 61) angegeben worden:

$$\sigma(\hbar\omega) = \sigma_1(\hbar\omega) + \sigma_2(\hbar\omega) \left(\frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2} - 1 \right)$$

Dabei ist σ_1 der Wirkungsquerschnitt, den man bei Abwesenheit der diskreten Anregung erhalten würde, σ_2 ist der Anteil von σ_1 , der zur Wechselwirkung beiträgt, q ist ein Profilindex, der die Linienform bestimmt und $\epsilon = \frac{\hbar\omega - E_0}{0.5\Gamma}$ ist eine reduzierte Energievariable mit der nominellen Resonanzenergie E_0 . Die Breite Γ des Autoionisationszustands ist bestimmt durch das Quadrat des Überlappintegrals zwischen dem diskreten Zustand und den Kontinuumszuständen. Der Verlauf des Wirkungsquerschnitts ist asymmetrisch, während man für den Fall, daß keine Wechselwirkung stattfindet, lediglich eine dem Kontinuum überlagerte Lorentzkurve erhält. Ein weiterer Effekt ist die Verbreiterung der diskreten Anregung, weil die Lebensdauer durch den Autoionisationszerfall verkürzt wird.

1.4 - Verschiedene Methoden der Photoelektronenspektroskopie

Wie im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt wurde, ist es das Ziel der Photoelektronenspektroskopie, die Zahl der emittierten Elektronen als Funktion zweier Variablen, ihrer kinetischen Energie und der Energie der Photonen, $N(E_{kin}, \hbar\omega)$ zu ermitteln. Die Abhängigkeit von zwei Variablen zwingt dazu, eine feste Beziehung $f(E_{kin}, \hbar\omega) = \text{const}$ zwischen ihnen herzustellen, so daß nur noch eine Variable frei bleibt, die andere dagegen die Rolle eines Parameters übernimmt. Drei Beispiele für eine solche Parametrisierung sollen hier besprochen werden.

EDC, $N(E_{kin})/\hbar\omega = \text{const}$

Die klassische Meßmethode besteht in der Messung der Energieverteilungskurve (energy distribution curve = EDC) von Photoelektronen, die mit fester Photonenenergie angeregt werden, da für diese Methode auch Linienquellen geeignet sind.

Als Beispiel zeigt Abbildung 1.11 die Energieverteilungskurve einer Lithiumfluorid-Aufdampfschicht, gemessen mit einer Anregungsenergie von 120 eV.

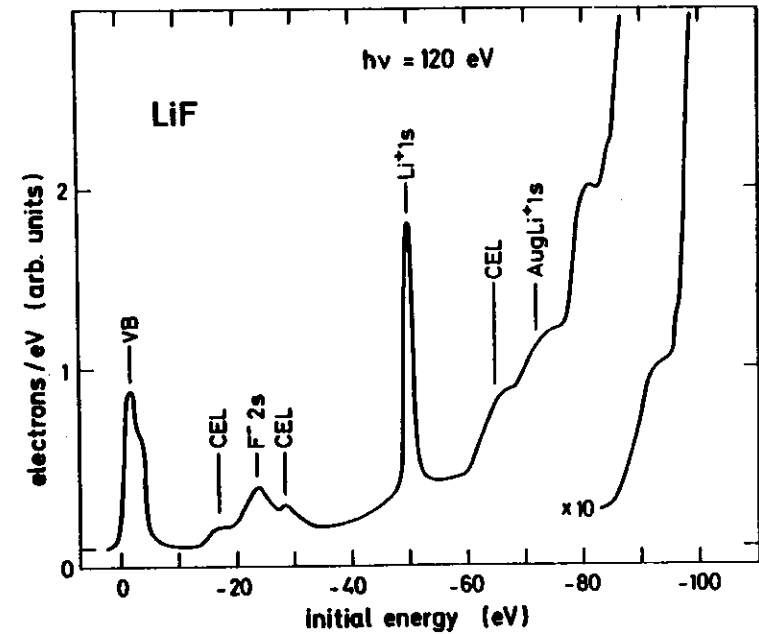


Abb. 1.11 Energieverteilungskurve einer etwa 100 Å dicken Lithiumfluorid-Aufdampfschicht. Charakteristische Energieverluste sind mit CEL bezeichnet. (Die Abbildung wurde der Arbeit GKP 74 entnommen).

Eine EDC zeigt den nach OeV hin stark ansteigenden Untergrund gestreuter Elektronen, dem die Strukturen ungesteuerter Elektronen überlagert sind. Hier können zwei Beiträge unterschieden werden: Elektronen aus dem primären Photoionisationsprozeß erscheinen gemäß der Beziehung (G 75 a)

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \Phi_A ,$$

wobei E_B die Bindungsenergie der Elektronen im Ausgangszustand und Φ_A die Austrittsarbeit des Analysators bezeichnet, bei einer Energie, die der Photonenenergie direkt proportional ist; dagegen sind die Elektronen, die in Sekundärprozessen beim Zerfall der Anregungsenergie entstehen (z.B. Auger-Elektronen), stets bei fester kinetischer Energie zu finden unabhängig von der Photonenenergie. Für die erste Gruppe erlaubt die genannte Gleichung eine Bestimmung der Bindungsenergie. Als Bezugsenergie dient bei Metallen das Fermi-niveau, bei Isolatoren die Oberkante des Valenzbandes, da das Fermi-niveau hier nicht bestimmt werden kann.

CFS - Spektren , $N(\hbar\omega) |_{E_{kin}} = \text{const}$

Stellt man den Elektronenanalysator auf eine feste Energie ein, so betrachtet man Photoelektronen, die in einen konstanten Endzustand angeregt werden (constant final state - CFS - spectroscopy). Diese Technik erlaubt es insbesondere, verschiedene Kanäle für den sekundären Zerfall einer Primäranregung getrennt zu untersuchen (I 76).

Einen Sonderfall stellt die Ausbeute- (Yield-) Spektroskopie dar, deren Grundlage es ist, daß die totale photoelektrische Ausbeute einer Probe ihrem Absorptionskoeffizienten proportional ist (GK 72). Da aber der überwiegende Teil dieser Ausbeute bei genügend hoher Anregungsenergie (≈ 20 eV) in langsamen, gestreuten Elektronen ($E_{kin} \approx$ einige eV) besteht, genügt es, zu dieser Messung mit dem Analysator in einem möglichst großen Energie-Intervall die 0 - eV - Elektronen nachzuweisen. Mißt man die Ausbeute bei höheren kinetischen

Energien (man spricht dann auch von der "partiellen Ausbeute"), so kann man auch mit dieser Methode über die Energieabhängigkeit der freien Weglänge zwischen Volumen- und Oberflächeneffekten unterscheiden.

CIS - Spektren , $N(\hbar\omega) |_{\hbar\omega - E_{kin}} = \text{const}$

Will man Elektronen aus stets gleichen Anfangszuständen spektroskopieren (constant initial state - CIS - spectroscopy), so muß man gemäß der Beziehung

$$E_{initial} = \hbar\omega - E_{kin}$$

die Photonenenergie und die Transmissionsenergie des Analysators gekoppelt um jeweils gleiche Beträge verfahren. Diese Methode eignet sich besonders gut zum Nachweis von Strukturen der Endzustandsschicht (LAGK 74), es lassen sich aber auch mit ihr einzelne Zerfallskanäle von Auger-Prozessen oder direkter Rekombination trennen (LBHAKG 74).

Wenn auch die vorgestellten Methoden im Prinzip gleichberechtigt sind, so erlaubt doch erst die freie, dem Problem angepaßte Wahl der Technik die Bestimmung aller Photoemissionsmessungen zugänglichen Größen.

Teil 2 - Aufbau und Durchführung des Experiments

2.1 - Monochromator und Probenkammer

Als Lichtquelle für die Experimente diente die Synchrotronstrahlung vom Speicherring DORIS. Das Spektrum der Synchrotronstrahlung besitzt als einziges ein intensives Kontinuum, das vom Ultraviolett- bis zum Röntgen-Gebiet reicht. Monochromatisiert wurde es vom Monochromator "FLIPPER" (EKK 78 a), der im Bereich von 20 eV bis 300 eV bei streifendem Lichteinfall arbeitet. Die besondere Oberflächenempfindlichkeit der Photoelektronenspektroskopie kann also bei der Anregung von Elektronen aus dem Valenzband und den ersten Rumpfniveaus ausgenutzt werden.

Entsprechend enthält die Probenkammer eine umfangreiche Ausrüstung zur Präparation von Proben mit sauberen Oberflächen im Ultrahochvakuum. Der Arbeitsdruck liegt bei $2,10^{-10}$ Torr nach 12-stündigem Ausheizen bei Temperaturen zwischen 150° C und 200° C. In der Kammer befindet sich ein Magazin, das bis zu 10 verschiedene Proben aufnehmen kann. Von dort werden sie auf einen Manipulator übernommen, mit dem die Probe relativ zur einfallenden Synchrotronstrahlung und zum Elektronenanalysator justiert werden kann. Zu Präparationszwecken sind eine Kristall-Spaltanlage, eine Argon-Ionenkanone zum Sputtern und drei unabhängige Verdampferquellen installiert. Eine Restgasanalyse kann mit einem Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt werden. Als Elektronenanalysator dient ein kommerzieller zweistufiger Zylinderanalysator. Er besitzt ein System von Retardierungsnetzen, so daß die Energie, mit der die Elektronen durch die Zylinder gelangen können, und damit die Auflösung des Analysators konstant gehalten werden können. Weitere Einzelheiten zum Monochromator und zur Probenkammer finden sich in den Arbeiten von Eberhardt (E 78) und Kalkoffen (K 78 a).

2.2 - Konzept zur Durchführung von CIS-Messungen

Von den in Kap. 1.4 vorgestellten Methoden der Photoelektronenspektroskopie erfordert die "constant initial state (CIS)"-Spektroskopie einen besonderen experimentellen Aufwand, da es erforderlich ist, die Transmissionsenergie des Analysators abhängig von der Photonenenergie so einzustellen, daß die Differenz beider Energien konstant bleibt. Dies ist bislang am Monochromator "FLIPPER" noch nicht möglich, jedoch wurde mit dem Aufbau einer elektronischen Analysatorsteuerung begonnen, mit deren Hilfe CIS-Messungen in Zukunft durchgeführt werden sollen.

Die Information über die Größe der Photonenenergie liegt vor als Meßwert der Verschiebung eines Stempels, mit dem das Gitter des Monochromators um seine Achse gedreht wird. Diese Messung wird von einem Längenmeßsystem der Firma Heidenhain vorgenommen, der Meßwert soll im Folgenden kurz als "Gitterwert" bezeichnet werden. Die Energie des monochromatisierten Strahls berechnet sich aus diesem Wert mit Hilfe der Gittergleichung (E 78). Als Parameter geht in diese Gleichung der Anstellwinkel des Vorspiegels ein, von dem die Strahlung auf das Gitter reflektiert wird. Da der Flipper mit 6 verschiedenen Vorspiegeln arbeitet, die wahlweise je nach Energiebereich benutzt werden, um höhere Ordnungen wirkungsvoll zu unterdrücken, muß also die Gittergleichung für jeden Spiegel mit einem anderen Parametersatz benutzt werden. Aus diesen Gründen war es naheliegend, zur Analysatorsteuerung einen Kleinrechner einzusetzen, da solche Geräte seit der Entwicklung von Mikroprozessoren bereits zu günstigen Preisen erhältlich sind. Die Programmierung erfolgt in der Regel in einer sehr umständlichen Maschinensprache; um dieser Schwierigkeit zu entgehen, wurde ein vom DESY entwickeltes Gerät angeschafft, das den Mikroprozessor-Baustein IM 6100 von Intersil enthält, der den Instruktionssatz der PDP-8e benutzt (HK 76). Hier kann die Programmierung in einer höheren Sprache erfolgen, die Assemblierung in die Maschinensprache übernimmt die PDP-8e. Bevor jedoch die Programmierung erfolgen konnte, mußte ein Interface gebaut werden, das die Kopplung zwischen dem Mikroprozessor und der übrigen Elektronik ermöglicht.

Zunächst sei jedoch der gesamte Ablauf der Analysatorsteuerung dargestellt. Der Gitterwert, der digital vorliegt, wird in den Mikroprozessor eingelesen, ein der Photonenenergie in eV proportionaler Wert daraus berechnet und ausgegeben. Ein Digital-Analog-Konverter (DAC) wandelt diesen Wert in eine analoge Spannung um, die von einem Spannungsverstärker mit variablem Verstärkungsfaktor (sogenannte "programmierbare Spannungsquelle", Fa. Kepco) auf den erforderlichen Wert verstärkt bzw. abgeschwächt wird. Abb. 2.1 zeigt die Schaltung der Netzgeräte, mit denen die Potentialverhältnisse zwischen den Retardierungsnetzen und den Zylinderplatten eingestellt werden. Netzgerät II bestimmt die Energie, mit der die Elektronen durch die Zylinder gelangen ("pass energy"), Netzgerät I die maximale kinetische Energie, mit der Elektronen nachgewiesen werden, und das Kepco-Gerät ist so geschaltet, daß es die kinetische Energie linear verringert, wenn dem DAC die

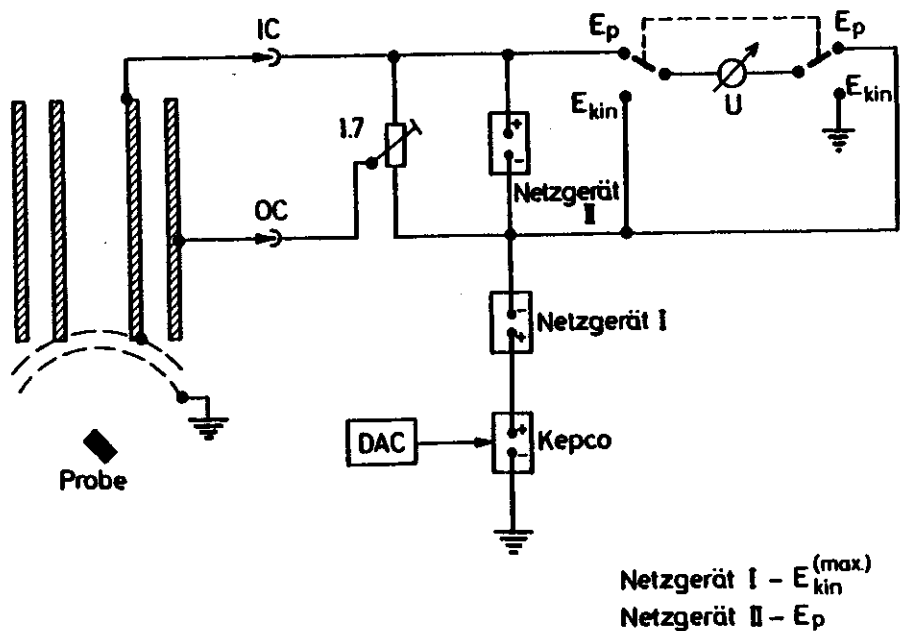


Abb. 2.1 Schaltung der Netzgeräte für den Elektronenenergie-Analysator. Die schraffierten Balken deuten inneren und äußeren Zylinder an.

Zahlen von 0 bis zu seinem Maximalwert eingegeben werden. Die Spannungsverstärkung muß dabei so eingestellt werden, daß die minimale Transmissionsenergie erreicht wird, wenn am DAC der Maximalwert anliegt.

Jetzt wird deutlich, welche Daten dem Mikroprozessor eingegeben werden müssen, damit er den geeigneten DAC-Wert berechnen kann: Außer dem Gitterwert und der Nummer des benutzten Vorspiegels müssen ihm die maximale und minimale Photonenenergie einer CIS-Messung bekannt sein. Schließlich ist es vorteilhaft, unabhängig von CIS-Messungen die Photonenenergie in eV berechnen und den Wert anzeigen zu lassen. Die hierzu erforderlichen Daten-Eingaben und -Ausgaben, die über einen gemeinsamen Datenbus erfolgen, werden vom Mikroprozessor im Zusammenspiel mit der Interface-Einheit geregelt, wie es in Abb. 2.2 dargestellt ist.

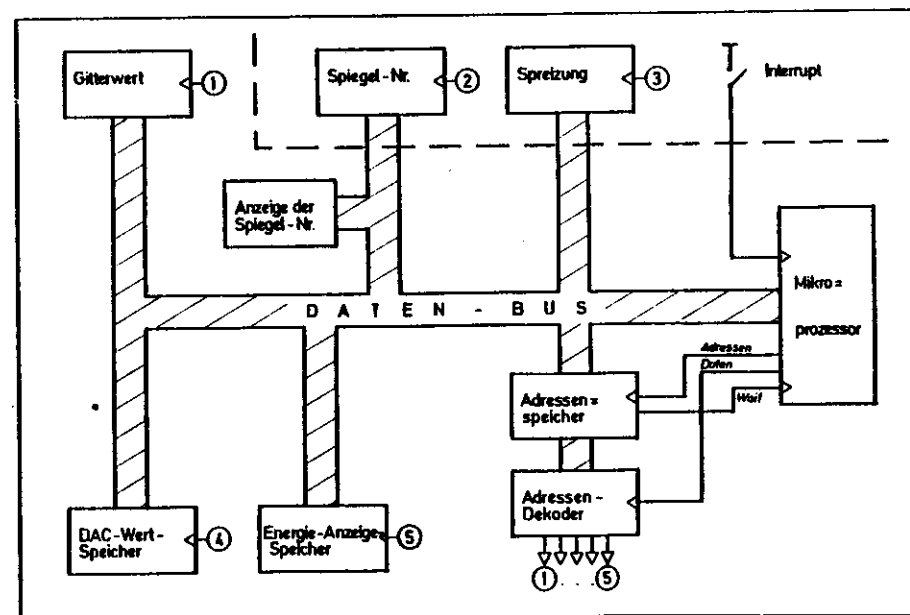


Abb. 2.2 Mikroprozessor und Interface-Einheit zur Steuerung des Analysators durch den Gitter-Antrieb.

Alle Datenquellen und Datenempfänger sind mit einer Adresse versehen, die vom Mikroprozessor vor dem Datentransfer angewählt wird. Eine der beiden Steuerleitungen, die der Unterscheidung von Daten und Adressen dienen, aktiviert dabei den Adressenspeicher. Will der Mikroprozessor Daten einlesen und wählt eine Datenquelle an, so aktiviert die andere Steuerleitung im nächsten Schritt den Adressendekoder, der die Ausgänge der Datenquelle auf den Bus schaltet. Gleichzeitig wird der Mikroprozessor mit einem "Wait"-Signal kurz angehalten, damit die Schaltzeiten der IC's überbrückt werden. Dann kann die Information eingelesen werden. Beim Auslesevorgang werden die entsprechenden Speicher der Datenempfänger von der Adressensteuerung aktiviert, um die Information vom Bus zu übernehmen. Um den Datenfransfer möglichst kurz zu halten, werden die Spiegel-Nummer sowie Anfangs- und Endenergie einer CIS-Messung nur nach einem Interrupt-Signal eingelesen. Die Spiegel-Nummer wird zusätzlich zur Anzeige gebracht. Soll eine CIS-Messung durchgeführt werden, so muß das Interrupt-Signal gegeben werden, wenn der Monochromator auf die Anfangsenergie eingestellt ist. Es genügt deshalb, nur die Differenz zwischen Anfangs- und Endenergie ("Spreizung") einzulesen. Zum Schluß sei noch erwähnt, daß außer der Spiegel-Nummer alle Daten länger sind als die bit-Zahl des Mikroprozessors (12 bit), so daß sie jeweils in zwei Worten übertragen werden müssen.

Das Problem der Ankopplung des Mikroprozessors an die Analysator-Steuerung hat sich als schwieriger erwiesen, als ursprünglich angenommen worden war. Es war daher nicht möglich, CIS-Messungen bereits im Rahmen dieser Arbeit durchzuführen.

2.3 - Umbau der Probenheizung und Probenkühlung

Da die Probenhalterung des kommerziellen Präzisionsmanipulators einen Probenwechsel im UHV nicht erlaubte, mußte eine neue Halterung gebaut werden, die es ermöglicht, Proben aus dem Vorratsmagazin zu übernehmen und wieder in das Magazin zu übergeben. Dabei mußten das elektrische Potential der Probe frei wählbar und ein ausreichender Bewegungsspielraum sichergestellt sein. Dies hatte zur Folge, daß der thermische Kontakt zur Probenkühlung, mit der der Manipulator ausgerüstet war, verloren ging. Als neue Kühlung wurde ein V2A-Rohr in mehreren Windungen um den Manipulator herumgeführt und vorne mit Keramikblöcken befestigt, so daß einerseits Drehbewegungen bis zu $\pm 180^\circ$ und Kippbewegungen der Probe bis zu 60° jeweils aus der Normalstellung möglich sind ohne übermäßige Belastung der Drehgelenke, andererseits das Kühlrohr elektrisch und thermisch isoliert ist gegen den Manipulator. Die thermische Ankopplung der Probe erfolgt über dünne, biegsame Kupferstreifen, die Rückleitung des Rohres ist wie die Zuleitung ausgeführt. Die Durchführungen durch den UHV-Flansch sind ebenfalls keramisch isoliert. Zur Kühlung wird ein Ende des Rohres in einen Behälter mit flüssigem Stickstoff getaucht, das andere Ende wird an eine Pumpe angeschlossen. Die Proben-temperatur wird über ein Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen, das direkt an der Probenhalterung angebracht ist. Die angezeigte Temperatur stimmt mit der Temperatur der Probenoberfläche zumindest bei metallischen Proben innerhalb von etwa 10° C überein. Ebenfalls innerhalb dieser Genauigkeit erreicht die Probe die Temperatur von flüssigem Stickstoff nach etwa einer halben Stunde.

Zur Heizung der Probe dient statt der vorgesehenen, in Keramik eingegossenen Pille eine einfache Glühwendel aus 0.2 mm-starkem Wolframdraht. Ein V2A-Block, der in thermischem Kontakt mit der Probe steht, umschließt diese Wendel und wird durch Wärmestrahlung erhitzt. Die Probe kann so auf

maximal 500° C geheizt werden. Allerdings tritt ab 200° C eine erhebliche Emission thermischer Elektronen aus der Heizung ins Vakuum auf, die sich den Photoelektronen-Spektren zwischen etwa 10 eV und 0 eV kinetischer Energie überlagert.

2.4 - Details der Probenpräparation

Die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit besprochen werden sollen, wurden gemacht an dünnen Gold-Aufdampfschichten auf Lithiumfluorid- und Silizium-Einkristallen. Die Kristalle wurden im UHV gespalten, die Sauberkeit der Spaltflächen wurde in Photoemission geprüft, bevor sie mit Gold bedampft wurden. Als Verdampferquellen dienten Wolfram-Schiffchen. Die Messung der Schichtdicke und der Aufdampf-rate war mit Hilfe eines Schwingquarzes möglich. Um besonders dünne Schichten zu erhalten, mußte die Aufdampf-rate so niedrig gehalten werden, daß sie vom Schwingquarz nicht mehr genau gemessen werden konnte; eine Abschätzung ergab den Wert $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Für die Angabe der gesamten Schichtdicke ist die Aufdampf-rate bedeutungslos, da das Schichtdicken-Meßgerät zusätzlich die Massenbelegung des Quarzes anzeigt; somit kann die Schichtdicke bestimmt werden, indem man von der Massenbelegung am Ende der Bedampfung die anfängliche Belegung subtrahiert.

Bei der verwendeten Aufdampf-rate wächst eine Schicht von 1 Å Dicke innerhalb weniger Sekunden auf, einen Haftkoeffizienten von 1 vorausgesetzt. Daher wird die Genauigkeit der Angabe der nominellen Schichtdicke bei dünnen Schichten vor allem dadurch begrenzt, wie genau die Zeiten bestimmt werden können, zu denen die Probe in den Dampfstrahl hineingefahren bzw. aus ihm herausgezogen wird; die Genauigkeit des Meßgerätes ist demgegenüber zu vernachlässigen. Für Schichten unter 1 Å schätze ich den Fehler dementsprechend auf konstante 0.3 Å, zwischen 1 Å und 10 Å auf 30 % des Meßwertes.

Die tatsächliche Dicke der Schicht auf den Einkristall-Spaltflächen hängt allerdings noch vom Haftkoeffizienten der Unterlage für Gold ab und davon, ob die Schicht atomar eben oder in Form von Inseln aufwächst. Das soll im nächsten Kapitel behandelt werden.

2.5 - Das Wachstum von Gold auf LiF und Si

Zur Kondensation von Gold auf Alkalihalogeniden existiert eine umfangreiche Literatur. Experimentell werden diese Systeme mit Hilfe folgender Methode untersucht (siehe z.B. K 78 b). Auf eine frische Einkristall-Spaltfläche wird im UHV eine Goldschicht aufgedampft, über die noch eine dicke, zusammenhängende Schicht Kohlenstoff (ca. 200 Å) gedampft wird. Anschließend wird der Unterlage-Kristall in Wasser gelöst, und die Goldschicht, die vom Kohlenstoff getragen wird, wird im Elektronenmikroskop untersucht. Diese Methode schließt die Verwendung von LiF aus, da gerade dieses Alkalihalogenid nicht wasserlöslich ist. Die Ergebnisse zeigen jedoch keine starke Abhängigkeit vom Unterlage-Material, so daß ich die Aussagen insbesondere für die Systeme Au/NaCl und Au/NaF übernehmen werde.

Die experimentellen Daten zeigen, daß die Gold-Aufdampfschichten Inselstruktur besitzen, für die drei Stadien des Wachstums unterschieden werden können: Keimbildung, Zusammenwachsen der Keime (Koaleszenz) und Auffüllung zur zusammenhängenden Schicht. Bei mittleren Schichtdicken um 100 Å überwiegt die Koaleszenz, die Auffüllungsphase setzt erst bei mehreren 100 Å Schichtdicke ein (A 68). Daher ist für die von mir untersuchten Schichten (1 Å bzw. 10 Å Dicke) nur die Keimbildungsphase wichtig, wenn auch Koaleszenz zum geringen Teil bereits eingesetzt haben mag. Für die Keimbildungsphase können folgende Größen der Literatur entnommen werden: Orientierung der Keime (A 68), Keimdichte, Keimgrößenverteilung und Haftkoeffizient (SH 70, AHPS 74) und Keimbildungsrate (RR 74). Außerdem gibt es Rechnungen zur

Bindungsenergie von Goldatomen auf den (100)-Oberflächen der Alkalihalogenide (H 74, CBR 77). Für die Interpretation der folgenden Photoemissionsmessungen von Gold auf Lithiumfluorid sind der Haftkoeffizient und vor allem die Keimgrößenverteilung wichtig. Der Haftkoeffizient ist abhängig von der Unterlage-Temperatur und dem Produkt aus Aufdampf-rate und Bedampfungszeit, sein Wert für die verwendeten Parameterkombinationen wurde mit Hilfe der Messungen von Anton et al. (AHPS 74) auf 0.3 (\pm 0.1) für die 1 Å-Schicht bzw. 0.4 (\pm 0.1) für die 10 Å-Schicht geschätzt. Dieselbe Arbeit diente als Grundlage zur Abschätzung der mittleren Durchmesser der Keime: 30 Å (\pm 20 Å) für die 1 Å-Schicht bzw. 80 Å (\pm 20 Å) für die 10 Å-Schicht. Die Verteilungsfunktion der Keimgrößen zeigt dabei für alle Schichten der Keimbildungsphase einen ähnlichen Verlauf: ein scharfes Maximum wird gefolgt von einem abrupten Abfall zu großen Durchmessern hin, während der Anstieg etwas flacher verläuft (AHPS 74). Im Folgenden werde ich die untersuchten Schichten stets mit ihrer nominellen mittleren Dicke benennen, ihre tatsächliche Struktur sollte man jedoch stets im Auge behalten.

Andere Verhältnisse liegen für das Wachstum von Gold auf Silizium vor. Der Haftkoeffizient ist 1, Desorption von der Oberfläche findet nicht statt, und die Dicke der Aufdampfschicht ist homogen (LF 77), so daß in diesem Fall die nominelle Schichtdicke gleich der tatsächlichen ist. Dennoch wird der Aufbau von Si-Metall-Grenzschichten von komplizierten Prozessen bestimmt, wie in einem Übersichtsartikel von Mc Caldin (M 74) dargestellt wird. Danach können die Metalle in zwei Gruppen eingeteilt werden je nach Art der Reaktion, die in der Grenzschicht abläuft: Metalle, die im Periodensystem links von den Edelmetallen stehen, besitzen die Fähigkeit, Silizide zu bilden; für Metalle rechts von der Cu-Gruppe (einschließlich Be) existieren eutektische Systeme mit Si. An den Übergangsmetallen wird deutlich, daß die Grenze dieser Einteilung nicht scharf gezogen werden kann.

Kupfer bildet zwar stabile Silizide, jedoch existieren sie nur bei relativ niedrigen Temperaturen im Vergleich zu Übergangsmetall-Siliziden. Das Au-Si-System dagegen besitzt mehrere metastabile Phasen, obwohl es im Gleichgewicht eutektisch ist (siehe auch HSINK 75). Auch ist die Löslichkeit von Silizium in Gold erheblich niedriger als bei den meisten anderen eutektischen Systemen (für ihren Wert kann nur eine obere Grenze angegeben werden), während der Diffusionskoeffizient wiederum vergleichbar ist mit anderen Systemen; die Diffusion von Si in Gold erfolgt auch bei Raumtemperatur sehr schnell (siehe auch HI 74). Dagegen kann die Diffusion von Metallen in Silizium normalerweise vernachlässigt werden.

Abschließend kann gesagt werden, daß das einfache Bild eines abrupten Übergangs zwischen einem Metall und Silizium untauglich ist, den mikroskopischen Aufbau einer solchen Grenzschicht zu erklären. Insbesondere das System Si-Au bereitet in dieser Hinsicht große Schwierigkeiten (M 74).

2.6 - Oberflächenemission kleiner Kristallite

Wie im vorangegangenen Kapitel ausgeführt wurde, haben die von mir präparierten Goldschichten auf Lithiumfluorid keine homogene Struktur, sondern sie bestehen aus Kristalliten von 30 Å bzw. 80 Å mittlerem Durchmesser. Bei derartigen kleinen Kristalliten sitzt ein erheblicher Bruchteil aller Atome an der Oberfläche, so daß auch ein größerer Beitrag der Oberfläche zur Photoemission zu erwarten ist. Um diesen Effekt quantitativ zu erfassen, soll zunächst das Verhältnis von Oberflächenemission zu Volumenemission bei einer homogenen, dicken Schicht berechnet werden. Sei w_0 die Wahrscheinlichkeit pro Flächeneinheit, ein Photoelektron in der Oberfläche anzuregen, so ist das Produkt $w_0 \cdot F$ ein Maß für die Oberflächenemission der Fläche F . Die Emission aus dem Volumen unter der Fläche F bei unendlich dicker Probe

läßt sich berechnen nach dem Modell von Berglund und Spicer (BS 64) aus der Wahrscheinlichkeit pro Volumeneinheit w_v , ein Photoelektron anzuregen, und der Wahrscheinlichkeit, daß dieses Elektron ins Vakuum austreten kann, und man erhält für das Verhältnis beider Anteile

$$\frac{\text{Oberflächenemission}}{\text{Volumenemission}} = \frac{\int_F w_o dF}{\int_V w_v \cdot \exp(-\frac{r}{L_o}) dV} = \frac{w_o F}{w_v F_o \int_0^\infty \exp(-\frac{r}{L_o}) dr}$$

$$= \frac{w_o}{w_v} \cdot \frac{1}{L_n}$$

wobei L_o die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen bezeichnet. Vorausgesetzt ist, daß die Eindringtiefe des Lichtes groß ist gegenüber L_o , was im zu betrachtenden Energiebereich stets erfüllt ist.

Um zu berechnen, wie sich das Verhältnis für kleine Kristallite ändert, sei zur Vereinfachung angenommen, daß diese in Form von Halbkugeln mit Radius R vorliegen. Für diese spezielle Geometrie ergibt die Umformung des Volumenintegrals

$$\int_V dV = \int_0^R 2\pi (R-r)^2 dr ,$$

da $2\pi(R-r)^2$ den Inhalt der Fläche im Abstand r von der Oberfläche angibt, Daher erhält man

$$\frac{\text{Oberflächenemission}}{\text{Volumenemission}} = \frac{w_o \cdot 2\pi R^2}{w_v \cdot 2\pi R^2 \cdot \int_0^R \frac{(R-r)^2}{R^2} \exp(-\frac{r}{L_o}) dr}$$

$$= \frac{w_o}{w_v} \cdot \int_0^2 (1-\frac{r}{R})^2 \exp(-\frac{r}{L_o}) dr .$$

Dabei kann der Kehrwert des Integrals als mittlere Austrittstiefe von Photoelektronen aus Halbkugeln vom Radius R, $L(R)$, verstanden werden:

$$\frac{\text{Oberflächenemission}}{\text{Volumenemission}} = \frac{w_o}{w_v} \cdot \frac{1}{L(R)}$$

und es ergibt sich

$$L(R) = L_o \left\{ 1 - 2 \frac{L_o}{R} - 2 \left(\frac{L_o}{R}\right)^2 (e^{-\frac{R}{L_o}} - 1) \right\}$$

Die geschweifte Klammer gibt also an, um welchen Faktor sich die mittlere Austrittstiefe ändert, wenn man von einer unendlich dicken, ebenen Probe zu Halbkugeln mit Radius R übergeht. Dieser Faktor hängt nur vom Verhältnis L_o/R ab; für $L_o/R \ll 1$ geht er gegen 1, und für $L_o/R \gg 1$ verhält er sich wie $\frac{1}{3}(L_o/R)^{-1}$. Der letzte Grenzfall läßt sich sinnvoll nur so realisieren, daß L_o groß wird bei festem R; dann erhält man als Grenzwert für $L(R)$:

$$L(R) \xrightarrow{L_o \rightarrow \infty} \frac{R}{3} .$$

Dies ist genau der Quotient aus Oberfläche und Volumen einer Kugel mit Radius R, was als Grenzwert auch zu erwarten ist.

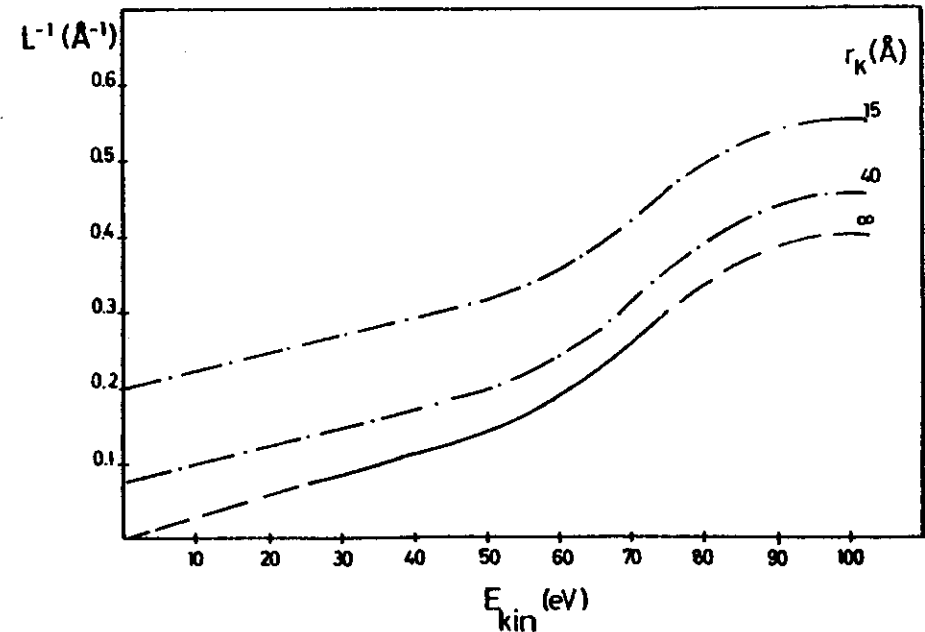


Abb. 2.3 Verlauf des Kehrwerts L^{-1} der mittleren Austrittstiefe der Photoelektronen für Gold, aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen über dem Fermineiveau.
 — Verlauf für eine dicke Aufdampfschicht, berechnet nach den Daten von Lindau et al. (LPYS 76 b)
 ---- extrapolierter Verlauf für eine dicke Aufdampfschicht
 -.-.- Verlauf für Halbkugeln mit Radius r_k .

Aus Messungen von Lindau et al. (LPYS 76 b) an dicken Gold-Aufdampfschichten ist die mittlere Austrittstiefe bekannt für kinetische Energien zwischen 25 eV und 75 eV. In der Abb. 2.3 ist der Verlauf des Kehrwertes, der ein Maß für das Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenemission ist, dargestellt und zu höheren und niedrigeren Energien hin extrapoliert worden.

Ausgehend von diesen Daten ist die L^{-1} -Kurve für Halbkugeln mit Radius 15 Å bzw. 40 Å berechnet und in Abbildung 2.3 dargestellt worden. Die gewählten Radien entsprechen der mittleren Größe der Goldkristallite, aus denen die von mir präparierten Schichten bestehen. Die Zunahme der Oberflächenemission im Vergleich zu einer dicken Schicht ist aus der Abbildung deutlich zu erkennen. Dabei stellt die idealisierte Geometrie der Kristallite sogar noch den ungünstigsten Fall für das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eines Körpers dar.

Abschließend soll der Beitrag abgeschätzt werden, den die Grenzfläche Au-LiF zur Photoemission liefert. Führt man w_G ein als Wahrscheinlichkeit pro Flächeneinheit, ein Photoelektron in der Grenzschicht anzuregen, so erhält man analog zu den oben durchgeführten Rechnungen

$$\begin{aligned} & \int_F w_G \cdot \exp\left(-\frac{r}{L_0}\right) dF \\ &= w_G \cdot 2\pi R \int_0^R \left(1 - \frac{r}{R}\right) \exp\left(-\frac{r}{L_0}\right) dr \\ &= w_G \cdot 2\pi R \left\{ L_0 \left(1 - \frac{L_0}{R} + \frac{L_0}{R} \exp\left(-\frac{R}{L_0}\right)\right) \right\} \end{aligned}$$

Bezogen auf die Oberflächenemission ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\text{Grenzschichtemission}}{\text{Oberflächenemission}} &= \frac{w_G \cdot 2\pi R^2}{w_0 \cdot 2\pi R^2} \cdot \left\{ \frac{L_0}{R} \left(1 - \frac{L_0}{R} + \frac{L_0}{R} \exp\left(-\frac{R}{L_0}\right)\right) \right\} \\ &= \frac{w_G}{w_0} \cdot f\left(\frac{L_0}{R}\right). \end{aligned}$$

Es tritt also wieder ein Faktor auf, der nur vom Verhältnis L_0/R abhängt; für $L_0/R \ll 1$ geht er gegen 0 und für $L_0/R \gg 1$ gegen $\frac{1}{2}$, also gegen den Quotienten aus der halben Kugeloberfläche und der Kreisfläche mit gleichem Radius.

Nimmt man die Anregungswahrscheinlichkeiten w_V , w_0 und w_G einmal als untereinander gleich an, so kann man eine Abschätzung des Grenzflächenbeitrags zur Photoemission geben; er beträgt dann maximal 50 % des Oberflächenbeitrags. Im Fall der Halbkugeln mit 15 Å Radius ist die Grenzfläche jedoch mit nur 10 % bis 5 % an der gesamten Photoemission beteiligt je nach Austrittstiefe. Für größere Halbkugeln ist der Beitrag noch geringer, so daß von Photoemissionsexperimenten kein Aufschluß über die Grenzschicht Au-LiF zu erwarten ist.

Teil 3 - Gold auf Lithiumfluorid
3.1 - Überblick über die Literatur

Gold gehört mit seiner Elektronenkonfiguration $5d^{10}6s^1$ zu den Übergangsmetallen. Die Stellung im Periodensystem ließe eigentlich die Konfiguration $5d^9 6s^2$ erwarten, es ist jedoch energetisch günstiger, ein $6s$ -Elektron zum Abschluß der $5d$ -Schale zu benutzen. Die andere Konfiguration bildet den ersten angeregten Zustand mit einer Energie von 1.14 eV über dem Grundzustand (M 58).

Als ein Edelmetall ist Gold besonders einfach zu präparieren, daher existiert eine Vielzahl von Photoemissionsmessungen an Gold. Energieverteilungskurven sind mit Anregungsenergien von 10 eV bis 200 eV an polykristallinen Schichten gemessen worden (EG 72, FEE 73, LPYS 76 a). Eine XPS-Messung des Valenzbandes, die nach Kapitel 1.2 die Zustandsdichte wiedergeben sollte ("X-ray-limit"), ist von Shirley veröffentlicht worden (S 72). Der Autor vergleicht seine Messungen mit der Zustandsdichte, wie sie aus Bandstruktur-Rechnungen erhalten wird. Danach liefern nur die beiden Bandstruktur-Rechnungen von Conolly und Johnson (CJ 70) und von Christensen und Seraphin (CS 71) eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Beide Arbeiten berücksichtigen relativistische Effekte, da für Atome hoher Ordnungszahl die kinetische Energie der Elektronen in Kernnähe vergleichbar wird zur Ruhemasse der Elektronen. Das hat Auswirkungen auf die energetische Lage und die Spin-Bahn-Aufspaltung der Niveaus (CS 71).

Von besonderem Interesse ist die Frage nach dem atomaren Ursprung der Valenzband-Strukturen im Festkörper. Mc Alister et al. (MWCD 71) haben eine Erklärung des $N_{6,7}$ -Röntgen-emissions-Spektrums auf der Basis eines atomaren d-Band-Charakters gegeben. Mehrfach ist versucht worden, über den Übergang von atomarem Gold zum Festkörper dadurch Aufschluß zu erhalten, daß Gold in verschiedenen Konzentrationen zu anderen Metallen legiert wurde (WHP 71, FHPW 73, FWFN 73, S 75, LSA 76). Dazu müssen diese Metalle nicht nur in

verschiedenen Konzentrationen mit Gold mischbar sein, sondern sie dürfen auch keine starke Wechselwirkung mit den Gold-Valenzelektronen eingehen, wenn Änderungen in der Gold-Valenzbandstruktur auf die Abschwächung der Wechselwirkung zwischen den Goldatomen zurückgeführt werden sollen. Die Arbeiten zeigen übereinstimmend einen kontinuierlichen Übergang der beiden prominenten Zustandsdichte-Maxima des Gold-Metalls in zwei Maxima bei niedriger Gold-Konzentration, die nach Aufspaltung und Intensitätsverhältnis mit den atomaren $5d$ -Niveaus identifiziert werden können (siehe z.B. S 75). Schließlich sei noch auf eine Arbeit über Photoemission von Goldatomen hingewiesen, die in Siliziumdioxid implantiert wurden (YGWK 78).

Welche Aussagen können nun von Photoemissionsmessungen an kleinen Goldkristalliten erwartet werden? Um diese Frage zu beantworten, will ich auf die Messungen, die von Freeouf et al. an dicken Goldschichten im entsprechenden Spektralbereich gemacht worden sind (FEE 73), genauer eingehen. Abbildung 3.1 zeigt eine Serie von Valenzbandspektren aus dieser Arbeit. Man erkennt zwei breite Maxima bei etwa 3 eV und 6 eV Bindungsenergie, die von der Emission aus den $5d$ -Bändern stammen. Die Oberkante des d-Band-Bereichs liegt bei 2 eV Bindungsenergie, darüber kann man die Emission aus dem ungestörten Teil des $6s$ -Bandes beobachten, das sich bis zu einer Bindungsenergie von etwa 9 eV erstreckt (CS 71).

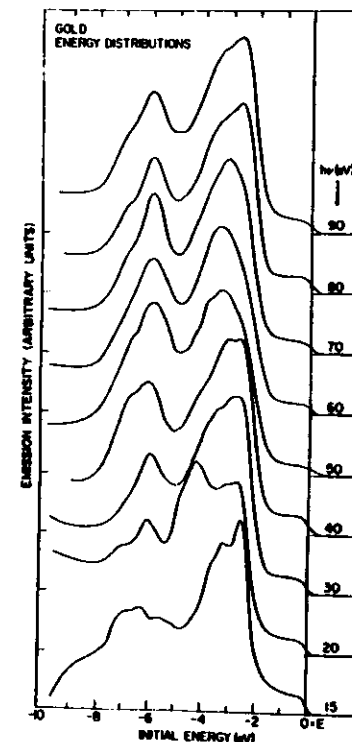


Abb. 3.1 EDC-Messungen des Valenzbandes von polykristallinem Gold (die Abbildung wurde der Arbeit FEE 73 entnommen).

Während sich die Strukturen oberhalb von 30 eV Anregungsenergie nicht signifikant ändern und insgesamt eine deutliche Ähnlichkeit mit dem von Shirley gemessenen XPS-Spektrum zeigen, treten für kleinere Photonenenergien starke Modulationen auf, die eine Deutung mit Hilfe direkter Interband-Übergänge nahelegt (siehe auch EG 72). Die Autoren schließen daher, daß der "X-ray-limit" für Gold bereits ab 30 eV Anregungsenergie erreicht ist. Sie weisen jedoch auch darauf hin, daß im Detail durchaus noch Unterschiede auszumachen sind. So ist die Emission von der d-Band-Oberkante besonders stark für Energien unterhalb von 40 eV und oberhalb von 70 eV, im Zwischenbereich dagegen vergleichsweise schwach. Da im betrachteten Energiebereich aber nicht nur der Anregungsquerschnitt für verschiedene Bänder unterschiedlich mit der Photonenenergie variieren kann, sondern auch die mittlere Austrittstiefe stark energieabhängig ist, so daß die lokale Zustandsdichte an der Oberfläche berücksichtigt werden muß, war es den Autoren nicht möglich, die beobachteten Effekte zu erklären. Durch die Präparation kleiner Kristallite ist es jedoch möglich, den Anteil der Oberflächenemission am Spektrum unabhängig von der Photonenenergie zu verändern, und man kann zwischen den beiden genannten Effekten unterscheiden. Mit Lithiumfluorid wurde dabei ein Unterlagematerial gewählt, das mit 13.6 eV eine besonders große Bandlücke hat, in deren unteren Teil das Gold-Valenzband ohne störende Emission von der Unterlage beobachtet werden kann.

3,2 - Übersichtsspektren

Das Übersichtsspektrum einer etwa 100 Å dicken, polykristallinen LiF-Aufdampfschicht, das der Arbeit von Gudat et al. (GKP 74) entnommen wurde, wurde bereits in Kapitel 1.4 als Beispiel einer Energieverteilungskurve gezeigt (Abbildung 1.11). Als Anfangsenergie der Photoelektronen ist die Bindungsenergie bezogen auf die Valenzband-Oberkante aufgetragen. Eigene Messungen, die an der (100)-Oberfläche von

Einkristallen gemacht wurden, stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit Gudats Resultaten überein. Wie Vorversuche gezeigt hatten, reichte bei einer Temperatur des Kristalls von 400° C - 450° C die ionische Leitfähigkeit aus, um Verzerrungen des Spektrums in Folge inhomogener Aufladung der Kristalloberfläche durch die Photoemission zum Verschwinden zu bringen. Dementsprechend sind alle Messungen von Gold auf LiF bei einer Probertemperatur von 400° C - 450° C gemacht worden.

Als erste Struktur erscheint in Abbildung 3.2 das LiF-Valenzband mit einer Basisbreite von 5 eV, das sein Maximum bei 1.9 eV und eine Schulter bei 3.8 eV Bindungsenergie hat. Da der Bindungscharakter von LiF nahezu vollständig ionisch ist, stammt das Valenzband vom atomaren F^{2p}-Niveau her. Ungewöhnlich ist jedoch die große Spin-Bahn-Aufspaltung verglichen mit dem atomaren Wert von 0.05 eV (G 75 a). Bei inelastischen Stößen müssen die Photoelektronen im LiF mindestens die Energie abgeben, die zur Anregung des ersten Valenzbandexzitons nötig ist. Der Einsatz der optischen Absorption von LiF ist mit 1040 Å entsprechend 11.9 eV bekannt; in diesem Abstand von der Valenzband-Oberkante steigt auch die Zählrate wieder an. Den gestreuten Elektronen überlagert sich die Emission aus dem F^{2s}-Niveau bei einer Bindungsenergie von 23.5 eV. Der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation dieses Niveaus ist außerordentlich klein für Anregungsenergien unter 100 eV, nimmt aber dann drastisch zu. Bei einer Photonenenergie von 225 eV erreicht die Emission aus diesem Niveau schon fast die Stärke der Valenzband-Emission, bei einer Photonenenergie von 1.49 keV ist sie etwa 5-fach stärker (KMLPS 74). Bei einer Bindungsenergie von 50 eV liegt das Li^{1s}-Niveau, dem wieder Strukturen folgen, die auf Photoelektronen dieses Niveaus nach Erleidung eines minimalen Energieverlustes zurückzuführen sind. Schließlich ist am rechten Bildrand noch eine Struktur zu sehen, die dem Auger-Übergang Li^{1s} VV zugeordnet werden kann.

Abbildung 3.2 zeigt das Übersichtsspektrum eines im UHV gespaltenen LiF-Einkristalls, dessen (100)-Spaltfläche mit

nominell 10 Å Gold bedampft wurde. Wie in den Abschnitten 2.4 und 2.5 ausgeführt wurde, sollte diese Goldschicht auf der LiF-Spaltfläche wegen des geringen Haftkoeffizienten eine mittlere Dicke von etwa 4 Å haben und aus etwa halbkugelförmigen Inseln mit einem mittleren Durchmesser von 80 Å bestehen; der größte Teil der LiF-Oberfläche ist also unbedeckt. Die Abbildung zeigt neue Strukturen zusätzlich zu denen des LiF, die oben diskutiert wurden. So erkennt man vor dem Valenzband des LiF schwach das des Goldes, auf dessen Fermikante jetzt die Bindungsenergien bezogen werden können. Der Verlauf des Wirkungsquerschnitts für Valenzband-Anregungen ist von Stöhr et al. für Photonenenergien zwischen 30 eV

und 190 eV gemessen worden (SAWMWS 76). Demnach nimmt er monoton ab in diesem Energiebereich; beispielsweise fällt er bei 80 eV auf 50%, bei 120 eV auf 10% und bei 145 eV auf 3% seines Anfangswertes. Genaue Messungen des Valenzband-Bereichs sind also vor allem im Bereich unter 100 eV möglich.

Die auffälligste neue Struktur in Abb. 3.2 ist jedoch das Gold-4f-Rumpfniveau mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 3.7 eV, die Bindungsenergie des $4f_{7/2}$ -Niveaus beträgt 83.45 eV. Der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation dieses Niveaus zeigt ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungsenergie: Die Emission am Einsatz ist stark unterdrückt, steigt zwischen 140 eV und 160 eV jedoch drastisch an, um dann nur noch langsam mit wachsender Photonenenergie zuzunehmen (LPYS 76 a). Dieses Verhalten ist typisch für die Anregung von Zuständen hoher Drehimpuls-Quantenzahl, wie von Fano und Cooper gezeigt worden ist (FC 68). Das Gold-5p-Niveau wird bei einer Bindungsenergie von 56 eV erwartet (LPYS 76 b), so daß es gerade mit dem Li^+1s -Niveau zusammenfällt, an dessen Fuß es noch als schwaches und außerordentlich breites Maximum zu erkennen ist. Die Struktur um $E_B=75$ eV kann dem Auger-Übergang $5p_{1/2} VV$ zugeschrieben werden (LPYS 76 a).

Die relative Lage der Gold-Niveaus und der LiF-Niveaus zueinander ist nach der Schottky-Theorie dadurch gegeben, daß sich die Vakuumniveaus angleichen. Für LiF wurde von verschiedenen Autoren eine negative Elektronenaffinität ermittelt (ISS 71, G 75 a), was bedeutet, daß das Vakuumpotential in der Bandlücke liegt. Eine genaue Angabe wurde jedoch nicht gemacht. Da die Austrittsarbeit für Gold bekannt ist (4.8 eV), kann man aus den Photoemissionsmessungen die Lage des LiF-Vakuumniveaus bestimmen, wenn man die Lage des Ferminiveaus relativ zu einer LiF-Struktur ermittelt. In Tabelle 3.1 sind die Abstände des LiF-Valenzband-Maximums von der Gold-Fermikante für verschiedene Photonenenergien zusammengestellt. Bei 49.1 eV ist das Maximum des LiF-Valenzbands sehr breit, so daß seine Lage nur ungenau abgelesen werden kann. Läßt man diese Meßwerte aus und berücksichtigt mit 1.9 eV den Abstand des Valenzband-Maximums von der Ober-

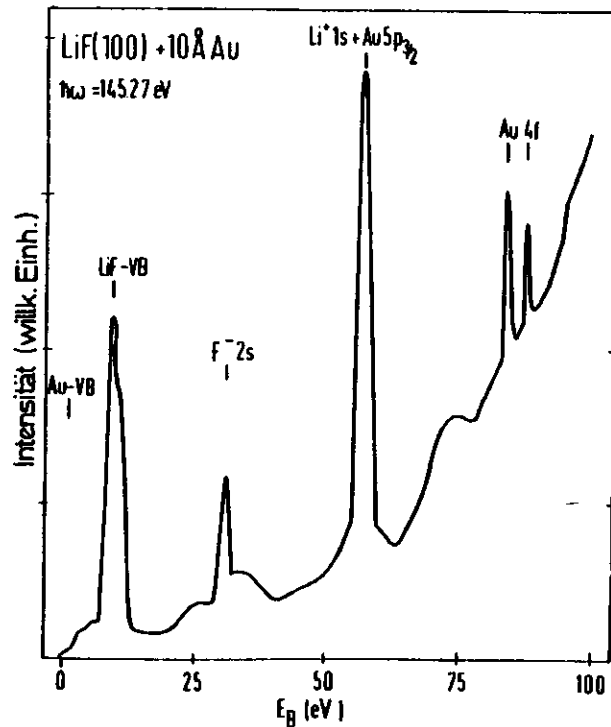


Abb. 3.2 EDC-Messung einer mit nominell 10 Å Gold bedampften (100)-Spaltfläche von LiF. Die Probertemperatur betrug etwa 400° C.

kante, so erhält man folgende Werte für die Lage des Vakuum-potentials oberhalb der Valenzband-Oberkante:

$$1 \text{ \AA-Schicht: } E_{\text{Vak}} = (8.9 - 1.9 + 4.8)\text{eV} = 11.8 \text{ eV}$$

$$10 \text{ \AA-Schicht: } E_{\text{Vak}} = (9.1 - 1.9 + 4.8)\text{eV} = 12.0 \text{ eV.}$$

Demnach fällt das Vakuumniveau mit dem Einsatz der Valenzband-Exzitonen zusammen, und man findet mit dem Wert von 13.6 eV für die Bandlücke tatsächlich eine negative Elektronenaffinität wie beispielsweise auch für die festen Edelgase Neon und Argon (SHSSSK 75), allerdings mit einem überraschend hohen Wert von $E_A = -1.6 \text{ eV}$.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß im Gegensatz zu den festen Edelgasen in Ionenkristallen die Zuordnung von Exzitonen zu Serien, die gegen die Leitungsband-Unterkante konvergieren, sehr zweifelhaft ist. Entsprechend kritisch muß der Wert von 13.6 eV für die Bandlücke betrachtet werden.

Tab. 3.1: Abstand LiF-VB-Max. zu E_F in eV ($\pm 400 \text{ meV}$)

1 Å-Schicht	10 Å-Schicht	$\hbar\omega$ (eV)
9.0	9.2	99.7
8.8	9.0	76.5
9.2	9.35	49.1
8.95	-	35.3

3.3 - Valenzband und 4f-Rumpfniveau von Gold

In Abbildung 3.3 ist der Valenzbandbereich für verschiedene Gold-Schichtdicken dargestellt, die Anregungsenergie beträgt 49.1 eV. Der untere Teil

des Bildes zeigt zum Vergleich das Valenzband einer sauberen LiF-Spaltfläche. Selbst frisch gespaltene Flächen zeigten vor und nach dem Valenzband ein zwar geringes, aber endliches Signal, das möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß reflektierte Photonen an den Netzen des Analysators Photoelektronen auslösen. Verglichen mit der Zählrate aus den Gold-Valenzbändern beträgt diese jedoch nur etwa 5 %, deshalb konnte auf eine Subtraktion dieses Untergrunds verzichtet werden. Die Spektren für Schichtdicken von nominell 1 Å bzw. nominell 10 Å (die tatsächlichen mittleren Schichtdicken sind wegen des geringen Haftkoeffizienten um etwa den Faktor 3 geringer) zeigen klar die Strukturen eines Gold-Valenzbandes, die nicht sehr verschieden sind von den Valenzband-Strukturen polykristalliner, dicker Goldschichten (FEE 73), insbesondere ist eine deutlich ausgeprägte Fermikante zu erkennen. Das ist in Einklang mit den in Kap. 2.5 diskutierten Messungen zum

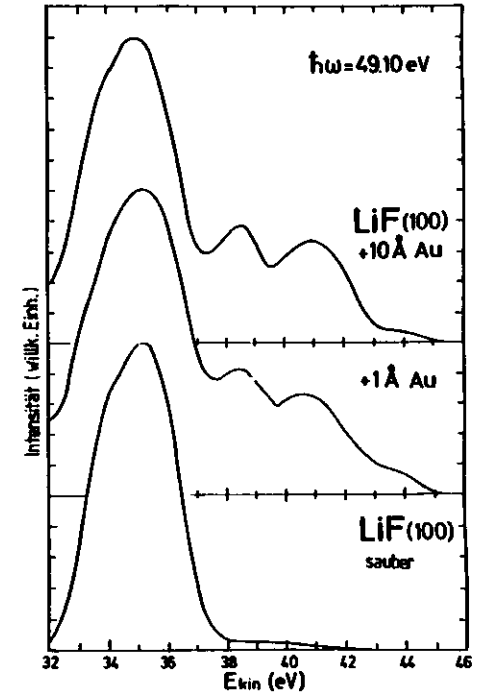


Abb. 3.3 Das Valenzband von LiF mit sauberer (100)-Spaltfläche (unten) und nach der Bedampfung mit Gold (mitte und oben), dessen Valenzband im unteren Teil der LiF-Bandlücke zu erkennen ist.

Wachstum dünner¹ Goldschichten auf Alkalihalogeniden, nach denen die aufgetragenen Schichten aus Inseln von 30 Å bzw. 80 Å mittlerem Durchmesser bestehen. Solche Inseln enthalten jeweils einige 100 bzw. einige 1000 Atome; man sollte also eher Festkörper-Eigenschaften als atomare Eigenschaften vermuten. Ein Vergleich der Spektren mit Photoemissionsmessungen von Eastman an flüssigem Gold zeigt darüber hinaus, daß die vorliegenden Gold-Inseln kristalline Struktur besitzen müssen, da die Oberkante des d-Bandes im flüssigen Gold zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben ist (E 71). Im vorliegenden Fall wird jedoch die d-Band-Oberkante gegenüber Messungen an dicken Aufdampfschichten reproduziert.

Betrachtet man die Valenzbandspektren genauer, so erkennt man im Detail durchaus deutliche Unterschiede. Dazu sind in den Abbildungen 3.4 bis 3.6 die Spektren in der Bindungsenergie auf das Fermi-niveau

und in der Intensität auf das tiefer gebundene 5d-Maximum normiert worden, da dieses Maximum in den Legierungsexperimenten die geringste Abhängigkeit von der Wechselwirkung der Goldatome gezeigt hat (siehe z.B. S 75). Die apparative Auflösung, mit der die Messungen gemacht wurden, ist in Tabelle 3.2 zusammengestellt, Tabelle 3.3 enthält die Breite der so gemessenen Fermikanten. Eine Abschätzung der Temperaturbreite der Fermikante bei 700 K ergibt

$$\Delta E_F(700\text{K}) = 4kT = 240\text{ meV.}$$

Da die gemessenen Breiten des Fermi-niveaus um den Faktor 2 bis 3 über der Temperaturbreite liegen, muß eine gewisse inhomogene Aufladung der Probenoberfläche offenbar in Betracht gezogen werden.

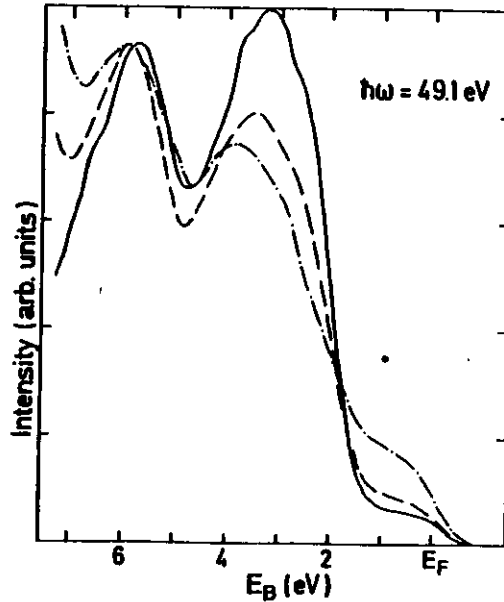
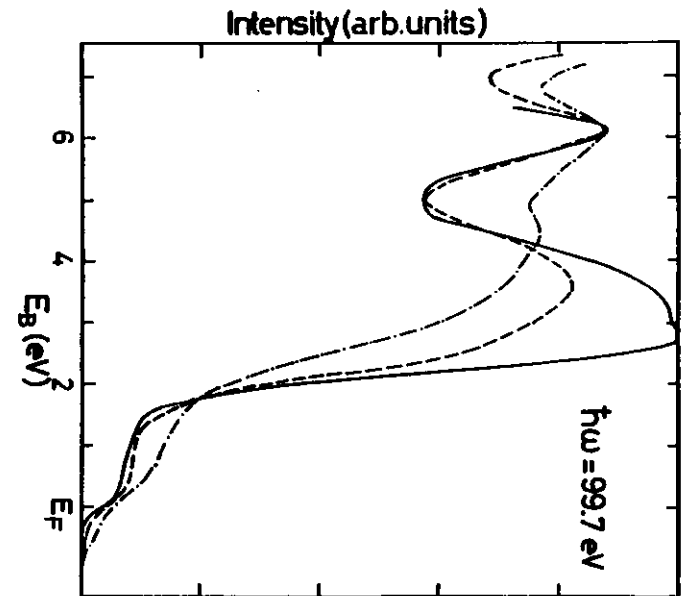
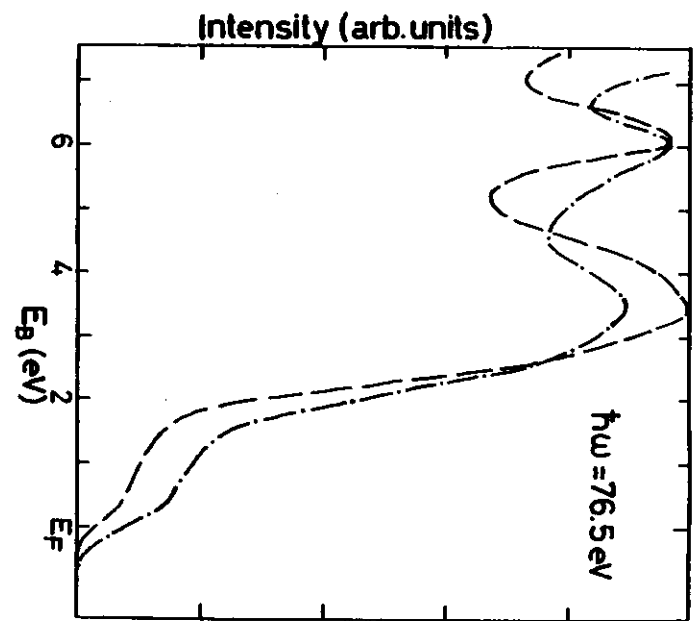


Abb. 3.4 Gold-Valenzbandspektren
 Vergleichskurve aus FEE 73
 ($h\nu = 50\text{ eV}$)
 - - - - - 10 Å-Schicht
 - · - · - 1 Å-Schicht

Abb. 3.6 Gold-Valenzbandspektren
 auf V2A-Block
 aufgedampft
 - - - - - 270 Å-Schicht
 - · - · - 10 Å-Schicht
 - - - - - 1-Å-Schicht

Abb. 3.5 Gold-Valenzbandspektren
 - - - - - 10 Å-Schicht
 - · - · - 1 Å-Schicht



Tab. 3.2 : Apparative Auflösung:

$\hbar\omega$ (eV)	Auflösung in meV		
	Monochrom.	Analysator	gesamt
99.7	120	280	300
76.5	226	280	360
49.1	200	280	340
35.3	384	280	480

Tab. 3.3: Breite der Fermikante:

$\hbar\omega$ (eV)	Gesamtbreite in meV (± 200 meV)		korrigierte Breite in meV	
	1 Å	10 Å	1 Å	10 Å
	99.7	650	800	580
76.5	650	550	540	420
49.1	600	700	490	610
Mittelwert:			540	590

Tab. 3.4: Bindungsenergien der Gold-5d-Maxima:

$\hbar\omega$ (eV)	E_B in eV (± 200 meV), bezogen auf E_F				
	1 Å-Schicht		10 Å-Schicht		
	5d _{5/2}	5d _{3/2}	5d _{5/2}	5d _{3/2}	
99.7		6.2	3.6	6.15	
76.5	3.55	6.05	3.45	6.1	
49.1	3.9	6.05	3.65	6.1	
35.3	3.75	6.15	-	-	
Mittelwerte:		3.73	6.11	3.57	6.12

Tab. 3.5: Gold 4f-Rumpfniveau - Bindungsenergie und Halbwertsbreiten in eV ($\hbar\omega = 145.27$ eV)

	LiF+1Å Au	LiF+10Å Au	Referenz, $\hbar\omega=8$ keV LPYS 75
Bindungsenergie des 4f _{7/2} -Niveaus	84.17 \pm 0.3	83.45 \pm 0.3	84.0
Spin-Bahn-Aufspaltung	3.7 \pm 0.1	3.7 \pm 0.1	3.7
Halbwertsbr. 4f _{7/2}	1.14 \pm 0.1	0.84 \pm 0.06	0.42
Halbwertsbr. 4f _{5/2}	1.0 \pm 0.1	0.84 \pm 0.06	0.42
apparative Auflösung	0.6	0.55	0.3

Abbildung 3.4 enthält zum Vergleich das mit 50 eV Photonenenergie gemessene Spektrum aus der Arbeit von Freeouf et al. (FEE 73, siehe auch Abb. 3.1), als Vergleichsspektrum für Abbildung 3.6 wurde die Valenzband-Emission einer 270 Å dicken Aufdampfschicht (aufgedampft auf V2A) gemessen. Eine deutliche Reduktion der Emissionsintensität im oberen Teil des d-Bandes (bezogen auf den unteren Teil) für die dünnen Schichten fällt sofort ins Auge. Während die Emission des Referenzspektrums in Abbildung 3.6 ihren maximalen Wert direkt an der d-Band-Oberkante erreicht (vgl. FEE 73), ist für die dünnen Schichten an dieser Stelle stets nur eine Schulter zu sehen, die in Abbildung 3.5 am wenigsten deutlich ausgeprägt ist. Entsprechend lassen sich die Bindungsenergien der d-Band-Maxima, die für die dünnen Schichten in Tabelle 3.4 zusammengestellt sind, nur in Abbildung 3.4 vergleichen. Dem Spektrum von Freeouf et al. entnimmt man die Werte 3.4 eV und 5.9 eV, die um je 0.2 eV niedriger sind als die Energien der 10 Å-Schicht. Die Werte lassen sich jedoch zur Deckung bringen, wenn man das Fermi-niveau der dicken Schicht um 0.2 eV höher ansetzt, als dies von

Freeouf et al. getan wurde. In der Tat befinden sich die Energielagen des tiefer gebundenen Maximums für alle Messungen der dünnen Schichten in exzellenter Übereinstimmung mit dem von Shirley (S 72) in XPS-Messung ermittelten Wert von 6.15 eV. Dagegen zeigt der obere d-Band-Teil des XPS-Spektrums eine Reihe von Strukturen gleicher Intensität, so daß keine davon mit Sicherheit identifiziert werden kann mit dem oberen d-Band-Maximum der dünnen Schichten. Damit kann ein Absinken der Bindungsenergie des oberen d-Band-Teils nur für die 1 Å-Schicht, nicht aber für die 10 Å-Schicht festgestellt werden. Ebenfalls eine Ausnahme bildet die 1 Å-Schicht hinsichtlich der Emissionsintensität des s-Bandes, das zwischen der Fermikante und dem d-Band-Einsatz beobachtet werden kann: Ist für die 10 Å-Schicht allenfalls eine leichte Erhöhung der Intensität gegenüber dicken Schichten zu beobachten (bezogen auf die d-Band-Intensität), so steigt sie für die 1 Å-Schicht mindestens auf den 1.5-fachen Wert.

Schließlich soll das 4f-Rumpfniveau betrachtet werden, von dem die Abbildung 3.7 zwei mit einem Vielkanal-Analysator aufgenommene Spektren zeigt. Bindungsenergien und Halbwertsbreiten, die diesen Spektren entnommen werden, finden sich in Tabelle 3.5 zusammen mit den Daten, die Lindau et al. aus XPS-Messungen ermittelt haben (LPYS 75). Während hier die 10 Å-Schicht eine niedrigere Bindungsenergie liefert als von Lindau et al. angegeben, überrascht wieder die 1 Å-Schicht mit einem höheren Wert.

Die ungewöhnlichen Ergebnisse der 1 Å-Schicht legen es nahe, die Diskussion der vorgestellten Spektren für jede Schicht getrennt durchzuführen. Ich werde mich also zunächst auf die 10 Å-Schicht beschränken.

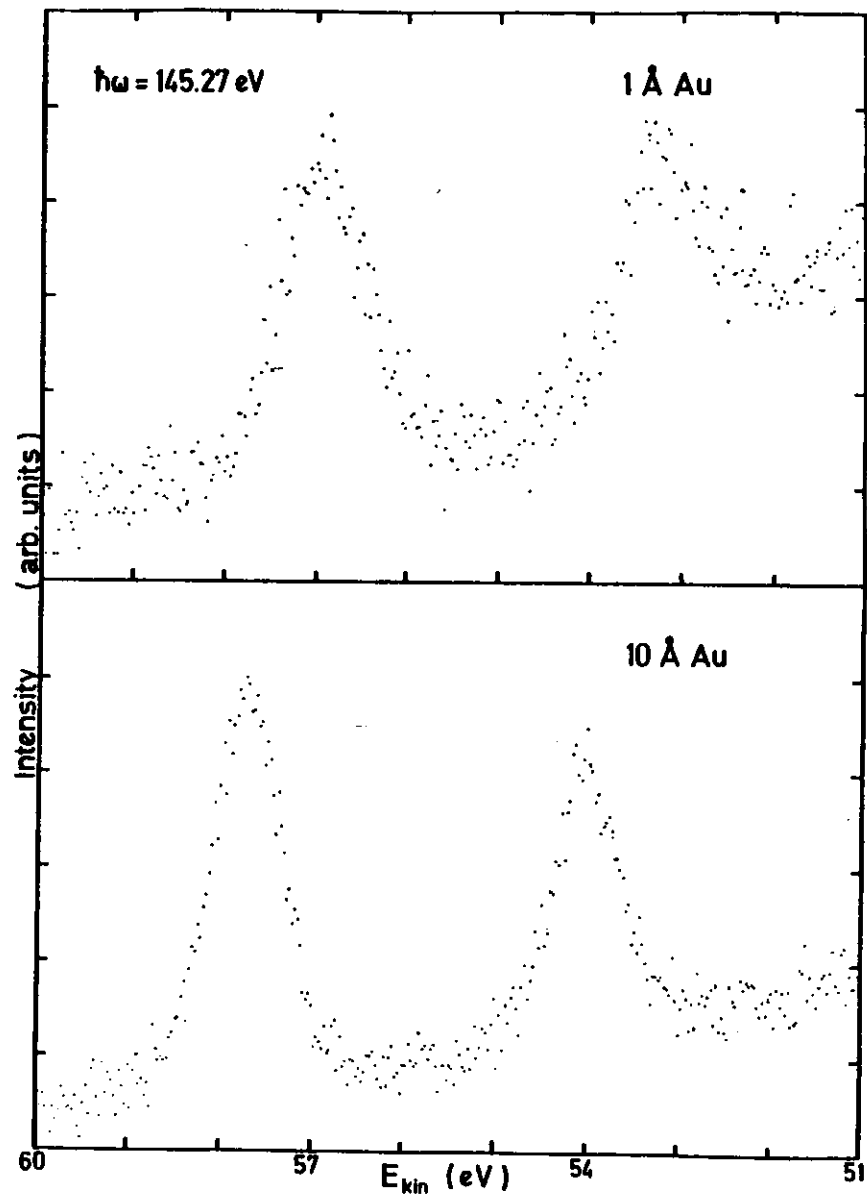


Abb. 3.7 Gold-4f-Rumpfniveau. Die Zählraten betragen minimal 4200 Pulse (1 Å-Schicht) bzw. 750 Pulse (10 Å-Schicht); im Maximum 5300 Pulse (1 Å-Schicht) bzw. 1500 Pulse (10 Å-Schicht).

3.4 - Diskussion der 10 Å-Schicht

Wie in Kapitel 2.6 gezeigt wurde, liefert die Oberfläche der 10 Å-Schicht aufgrund ihrer Inselstruktur einen größeren Beitrag zur Photoemission, als dies bei einer dicken, zusammenhängenden Schicht der Fall ist. Es sollte dagegen nicht möglich sein, eine Wechselwirkung des Goldes mit der Unterlage in Photoemission zu erkennen. Diese Aussagen sollen nun als Ausgangspunkt der Diskussion der Spektren dienen.

Eine ausführliche Untersuchung des Aluminium-2p-Rumpfniveaus in Abhängigkeit von der Austrittstiefe der Photoelektronen ist von Eberhardt et al. vorgenommen worden (EKK 78). Dabei wurde eine Verbreiterung des Rumpfniveaus an der Oberfläche festgestellt, eine Verschiebung der Bindungsenergie konnte jedoch mit einer Genauigkeit von ± 40 meV ausgeschlossen werden. Für die Verbreiterung werden 7 mögliche Ursachen diskutiert mit dem Ergebnis, daß eine Starkaufspaltung des Niveaus im elektrischen Feld der Oberfläche für den beobachteten Effekt verantwortlich gemacht werden kann. Es wird darauf hingewiesen, daß das Gold-4f-Niveau ebenfalls eine Verbreiterung zeigt, wenn man oberflächenempfindliche UPS-Messungen mit den XPS-Daten von Lindau et al. (LPYS 75) vergleicht, die in Tabelle 3.5 als Referenz aufgeführt sind. Zusätzlich berichten jedoch Citrin et al. (CWB 78) von einer Verschiebung der 4f-Bindungsenergie an der Oberfläche zu niedrigeren Werten hin. Beide Beobachtungen stimmen mit den hier vorgelegten Messungen überein, wenn auch für die größere Breite im Vergleich zu den XPS-Daten zumindest teilweise die schlechtere Auflösung und die höhere Proben temperatur verantwortlich gemacht werden müssen. Diese Beiträge sollen kurz abgeschätzt werden.

Nach Markham kann die Phononenbreite von Rumpfniveaus berechnet werden mit (M59)

$$\Delta E^2(T) = \Delta E^2(0) \cdot \coth(\hbar\omega_q/2kT),$$

wenn $\Delta E(0)$ die Nullpunktsbreite und $\hbar\omega_q$ eine typische Phononenenergie bezeichnen. Die mittlere Phononenfrequenz $\overline{\omega_q}$ in Gold wird von Christensen und Seraphin zu $16.8 \cdot 10^{12} \text{sec}^{-1}$ berechnet (CS 71), die Nullpunktsbreite des 4f-Niveaus ist mir jedoch nicht bekannt. Ich benutze daher den Wert von Lindau et al. als Bezugspunkt und erhalte über

$$\Delta E^2(T_2) = \Delta E^2(T_1) \frac{\coth(\hbar\omega_q/2kT_2)}{\coth(\hbar\omega_q/2kT_1)}$$

als Phononenbreite bei 700 K

$$\Delta E(700 \text{ K}) = 1.5 \Delta E(300 \text{ K}) = 0.63 \text{ eV}.$$

Die Temperatur-Verbreiterung ist von Iwan und Kunz am Na^+-2p -Niveau von NaCl (IK 77) und von Eberhardt am Al-2p-Niveau (E 78) gemessen und mit der Theorie verglichen worden. Dabei zeigte sich keine befriedigende Übereinstimmung, da die experimentellen $\Delta E(T)$ -Kurven jeweils über den theoretischen lagen; der Kurvenverlauf wurde jedoch reproduziert, so daß sich empirisch folgende Beziehung herstellen läßt:

$$\Delta E^{\text{exp}}(T) = \Delta E^{\text{theo}}(T) + C.$$

Die tatsächliche Breite sollte also noch geringfügig über dem berechneten Wert von 0.63 eV liegen. Berücksichtigt man außerdem die apparative Auflösung, so erhält man schließlich eine Oberflächenverbreiterung von 0.1 bis 0.2 eV, also in derselben Größenordnung wie für das Aluminium-2p-Niveau (EKK 78).

Eine geänderte Bindungsenergie des Rumpfniveaus an der Oberfläche kann verschiedene Ursachen haben, die alle gleichermaßen berücksichtigt werden müssen, da die Effekte gegenläufig sein können und in ihrer Wirkung sich dementsprechend aufheben können (CH 74). Zu nennen sind in diesem Zusammenhang vor allem Potential- und Relaxationsenergie. Da die physikalischen Eigenschaften einer Festkörper-Oberfläche allerdings noch sehr umstritten sind, lassen sich die Effekte nur schwer abschätzen.

Wenden wir uns nun der d-Band-Struktur zu. Zunächst sei darauf hingewiesen, daß die beschriebenen Änderungen der Valenzband-Strukturen gegenüber Messungen an dicken Aufdampfschichten nicht durch die erhöhte Proben temperatur erklärt werden können. Wie Williams et al. festgestellt haben, wirkt sich eine Änderung der Temperatur nicht auf die Form von Valenzband-Spektren aus, solange die Photoelektronen nicht winkelaufgelöst nachgewiesen werden (WWSS 77). Daher sollen im Folgenden die Auswirkungen einer erhöhten Oberflächenemission auf das d-Band-Spektrum diskutiert werden.

Mit einer Modellrechnung haben Haydock und Kelly untersucht, welche Auswirkungen auf eine d-Band-Zustandsdichte die Koordinationszahl der Atome hat (HK 73). Als Ergebnis geben sie die lokale Zustandsdichte der (100)-, (110)- und (111)-Oberflächen an. Zwar läßt sich nicht angeben, in welchem Maße jede Oberfläche bei den präparierten Proben vertreten ist, man kann aber den Trend der Zustandsdichte-Änderungen mit den gezeigten Spektren vergleichen. Zuvor noch eine Bemerkung zur Volumen-Zustandsdichte: Diese befindet sich natürlich nur in sehr grober, qualitativer Übereinstimmung mit derjenigen, die von Christensen und Seraphin (CS 71) berechnet wurde, da die Modellrechnung natürlich nicht speziell auf Gold zugeschnitten ist. So ist die Bandbreite beispielsweise um etwa den Faktor 2 zu klein. Dennoch werden die drei charakteristischen Zustandsdichte-Maxima reproduziert; sie lassen sich im Spektrum mit der Schulter an der d-Band-Oberkante und den in Tabelle 3.4 aufgeführten Maxima identifizieren. Die Modellrechnung zeigt nun zwei klare Trends: Die Zustandsdichte im Maximum an der d-Band-Oberkante nimmt ab, und die Strukturen rücken enger zusammen. Die erste Aussage befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Messungen, die zweite jedoch nicht, wie im vorangegangenen Kapitel bereits diskutiert wurde. Gerade eine Verschmälerung von d-Bändern an der Festkörper-Oberfläche ist jedoch in Übereinstimmung mit der genannten Modellrechnung an Nickel festgestellt worden (HHKP 72). Auch für Kupfer ist dieser Effekt von theoretischen

Arbeiten, in denen nach verschiedenen Methoden die Zustandsdichte einer Monolage berechnet wurde (C 73, G 75b), und von Eastman und Grobman im Experiment gezeigt worden (EG 72). So läßt sich nur vermuten, daß der Einfluß der relativistischen Korrekturen auf die Bandstruktur im vorliegenden Fall einer Verschmälerung des d-Bandes entgegenwirkt.

Da nun immerhin Theorie und Experiment darin übereinstimmen, daß die lokale Zustandsdichte des oberen d-Band-Teiles zur Oberfläche hin sinkt, sollte ein kontinuierliches Absinken der Emissionsintensität für Anregungsenergien zwischen 30 eV und 90 eV in den Spektren von Freeouf et al. wiederzufinden sein, da die mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen nach Lindau et al. (LPYS 76 b) in diesem Bereich von 12 Å auf unter 3 Å fällt. Es ist jedoch bereits darauf hingewiesen worden, daß die Emission von der d-Band-Oberkante minimal ist zwischen 50 eV und 60 eV Photonenergie, für höhere Energien (um 80 eV) dagegen drastisch ansteigt. Dies kann durch die Berücksichtigung der lokalen Zustandsdichte nicht erklärt werden, so daß andere Effekte zusätzlich in Betracht gezogen werden müssen, um ein Verständnis der UPS-Valenzband-Spektren von Gold herbeizuführen.

3.5 - Der Wirkungsquerschnitt für die 5d-Anregung

In ihrer Arbeit über Photoemissionsmessungen von Gold haben Lindau et al. (LPYS 76 a) das Valenzband mit Anregungsenergien bis zu 220 eV gemessen. Während nach ihren Angaben für Photonenenergien unter 100 eV die Ergebnisse von Freeouf et al. völlig bestätigt wurden, berichten sie von einer Umkehr der Amplituden-Verhältnisse um 140 eV, wo das Maximum bei 6.1 eV Bindungsenergie zur dominierenden Struktur wird, bis ab etwa 180 eV das Verhältnis der Spektren bei 80 eV bis 100 eV wiederhergestellt ist. Für dieses Verhalten werden verschiedene Erklärungsmöglichkeiten angedeutet, die jedoch alle nicht völlig befriedigend sind.

Winkelaufgelöste Messungen des Valenzbandes an Gold-Einkristallen im gleichen Energiebereich führen Stöhr et al. zu der Ansicht, daß nicht atomare Effekte nicht als Ursache in Frage kommen, sondern möglicherweise eine Vorzugsorientierung polykristalliner Aufdampfschichten eine Rolle spielt, und die Erklärung ein durch die Bandstruktur hervorgerufener Wirkungsquerschnitt-Effekt ist (SAWMS 76). Es ist jedoch bislang nicht der Versuch gemacht worden, diesen Effekt in Zusammenhang mit den von Freeouf et al. veröffentlichten Spektren zu sehen.

In Abbildung 3.8 ist das Intensitätsverhältnis der beiden d-Band-Maxima für Anregungsenergien zwischen 30 eV und 220 eV aufgetragen. Die Werte unterhalb von 90 eV wurden aus den Spektren von Freeouf et al. ermittelt (FEE 73), außerdem wurden die Werte von Lindau et al. (LPYS 76 a) übernommen.

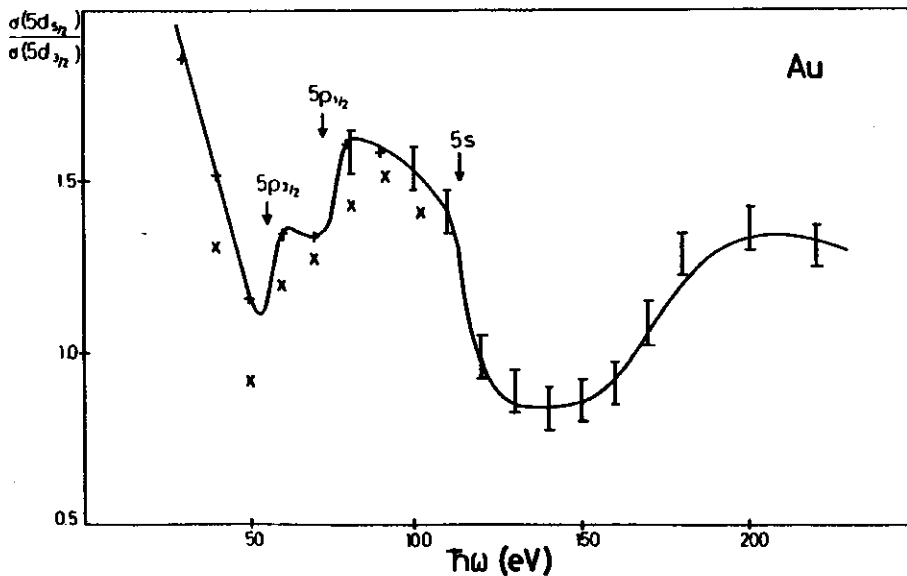


Abb. 3.8 Verlauf des Intensitätsverhältnisses der beiden d-Band-Maxima mit der Anregungsenergie. Die Kurvenpunkte wurden aus folgenden Messungen ermittelt:

+ FEE 73 * PK 73 I LPYS 76 a

Nach dem vorangegangenen Abschnitt sollte das Verhältnis mit der Kurve der mittleren Austrittstiefe korreliert sein. Dieses Verhalten wird aber völlig überdeckt von anderen Strukturen, wobei drei scharfe Modulationseinsätze bei 50 eV, 70 eV und 110 eV zu erkennen sind. Es fällt auf, daß diese Energien mit den Anregungs-Einsätzen der beiden 5p- und des 5s-Niveaus zusammenfallen. Die Bindungsenergien der 5p-Niveaus betragen 56 eV bzw. 73 eV (LPYS 76 b), das 5s-Niveau ist mit 113 eV gebunden (B 77). Dabei sind diese Niveaus in UPS-Spektren direkt kaum zu erkennen im Gegensatz zu XPS-Messungen. Lindau et al. berichten außerdem von den 5p-Niveaus, daß sie mit einer Halbwertsbreite von 8 eV sogar noch etwa 2 eV breiter sind als in XPS-Spektren (LPYS 76 a). Alle Beobachtungen finden eine natürliche Erklärung, wenn man eine Konfigurations-Wechselwirkung zwischen den 5d-Zuständen einerseits und den 5p- und 5s-Zuständen andererseits annimmt, wie sie in Kapitel 1.3 kurz dargestellt wurde. Die virtuelle Anregung eines 5p- bzw. 5s-Elektrons in einen ϵf -Zustand direkt oberhalb der Anregungsschwelle, der durch Autoionisation mit einem d-Elektron derselben Hauptquantenzahl zerfallen kann, interferiert mit der Kontinuumsanregung der 5d-Elektronen. Durch die Wechselwirkung werden die Rumpfniveaus verbreitert, außerdem wird Oszillatorstärke aus den Rumpfniveaus an die 5d-Schale abgegeben.

Die Auswirkungen von Konfigurationswechselwirkung auf den Wirkungsquerschnitt für Photoionisation sind von Lenth et al. an Seltenen Erd-Verbindungen untersucht worden (LLBKK 78); Williams et al. (WLADY 79) haben für die 5d-Anregung von Platin Konfigurationswechselwirkung mit der 4f-Schale nachgewiesen. Handelte es sich dabei jeweils um die Wechselwirkung einer unvollständig besetzten äußeren Schale, so ist im vorliegenden Fall die Schale abgeschlossen, so daß die Autoionisation des virtuellen Zwischenzustands nur einem einfachen Coster-Kronig-Übergang entspricht. Das mag erklären, weshalb das Absorptionsspektrum von Gold im Gegensatz zu den beiden anderen Beispielen keine Strukturen enthält, die auf

ein Fano-Profil bei Einsatz der Anregung deuten. Die Wechselwirkung äußert sich offenbar allein dadurch, daß die Spin-Bahn-Partner $5d_{5/2}$ und $5d_{3/2}$ in unterschiedlicher Stärke beeinflusst werden. Eine genaue Analyse der Wechselwirkung, die auch erklären müßte, warum sich die 5p-Anregung genau umgekehrt auswirkt wie die 5s-Anregung, wäre jedoch im vorliegenden Fall sehr kompliziert. So müßte sicherlich der Grundzustand bei Gold als eine Mischung der Konfigurationen $5d^{10}6s$ und $5d^9 6s^2$ betrachtet werden, und auch als Endzustände kommen für die virtuelle Anregung verschiedene Konfigurationen in Betracht. Schließlich hängen die Ergebnisse theoretischer Rechnungen empfindlich von der Wahl des Wechselwirkungsoperators ab (M68).

Zum Schluß sollen die anderen analog zu betrachtenden Edelmetalle herangezogen werden, um die Annahme zu untermauern, daß die Form der Valenzbandspektren stark durch Konfigurationswechselwirkung des d-Bandes mit den inneren Schalen gleicher Hauptquantenzahl geprägt wird. In den Abbildungen 3.9 und 3.10 ist wieder das Verhältnis der Intensitäten des oberen und unteren d-Band-Teiles aufgetragen; die Werte sind aus den Spektren ermittelt worden, die in der Literatur veröffentlicht sind. Am Fall des Silber werden die Aussagen, wie sie oben für Gold gemacht worden sind, völlig bestätigt. Für Kupfer sind die vorliegenden Daten allerdings zu unvollständig, um sichere Aussagen zuzulassen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß zusätzlich zu Oberflächen-Effekten Modulationen des Anregungs-Wirkungsquerschnitts die Form des Valenzbandes von Gold stark beeinflussen. Dabei gibt es deutliche Hinweise darauf, daß Konfigurationswechselwirkung als Ursache des letztgenannten Effekts in Betracht gezogen werden muß.

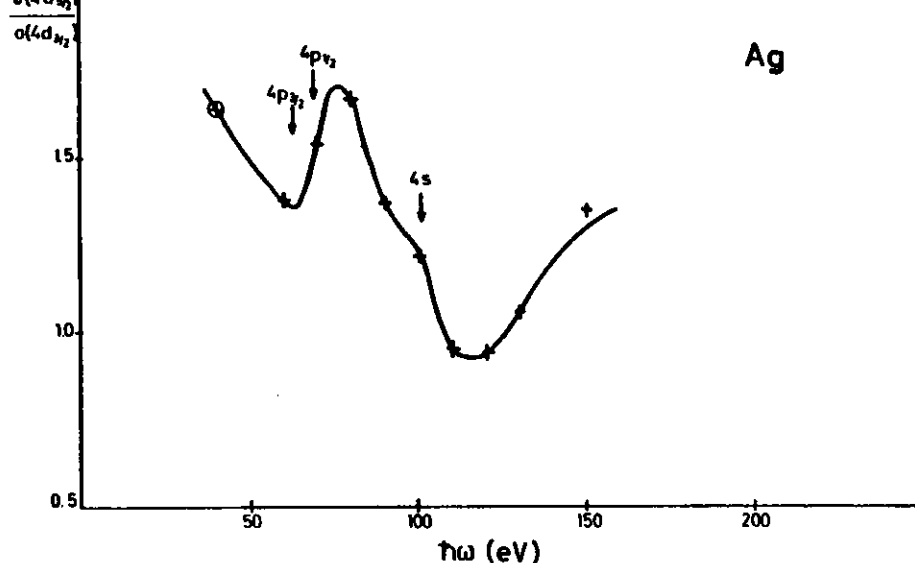


Abb. 3.9 Verlauf des Intensitätsverhältnisses der beiden d-Band-Maxima von Silber mit der Anregungsenergie. Die Kurvenpunkte wurden aus folgenden Veröffentlichungen ermittelt: + WSAMWS 76 ⊕ SG 74 Die Bindungsenergien der 4p- und 4s Niveaus finden sich bei Briggs (B77).

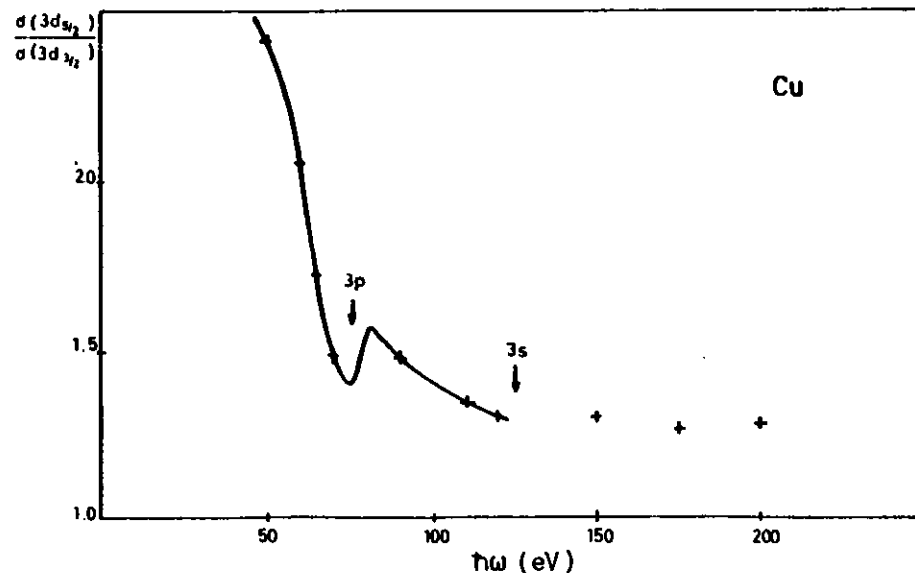


Abb. 3.10 Verlauf des Intensitätsverhältnisses der beiden d-Band-Maxima von Kupfer mit der Anregungsenergie. Die Kurvenpunkte wurden aus der Arbeit SMAWS 76 ermittelt, die Bindungsenergien der 3p- und 3s-Niveaus stammen von Briggs (B77).

3.6 - Diskussion der 1 Å-Schicht

Die drei auffälligsten Erscheinungen der 1 Å-Schicht waren die Erhöhung der Bindungsenergie, die Abnahme der d-Band-Aufspaltung und das Anwachsen der s-Band-Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Während die geringere d-Band-Aufspaltung noch als Oberflächeneffekt gedeutet werden könnte, weisen die beiden anderen Beobachtungen eher darauf hin, daß ein ganz anderer Mechanismus zur Erklärung herangezogen werden muß.

Es ist vor kurzem nachgewiesen worden, daß Gold auf verschiedenen Alkalihalogenid-Spaltflächen einen Phasenübergang von der normalen fcc-Struktur in eine bcc-Struktur mit nahezu gleicher kubischer Gitterkonstante macht, der lediglich abhängig ist von der Größe der Kristallite auf der Unterlage (K 78 b). Eine Abhängigkeit vom Unterlage-Material wurde dagegen nicht beobachtet. Der kritische Durchmesser der Kristallite, bei dem der Phasenübergang auftritt, wird mit 45 Å bis 75 Å angegeben. Daher kann man mit großer Sicherheit annehmen, daß auch die Kristallite der 1 Å-Schicht in der bcc-Struktur vorliegen. Ich werde daher versuchen, die Messungen auf der Basis dieser Annahme zu interpretieren.

Mit dem Phasenübergang geht eine Abnahme der Koordinationszahl von 12 auf 8 einher. Da die kubische Gitterkonstante noch um etwa 5 % zunimmt, wächst der Abstand nächster Nachbarn um fast 30 %:

$$d_{nN}^{(fcc)} = \frac{a^{(fcc)}}{\sqrt{2}} ; \quad d_{nN}^{(bcc)} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^{(bcc)} = 1.29 d_{nN}^{(fcc)},$$

wobei a die kubische Gitterkonstante bezeichnet. Insgesamt sinkt also die Wechselwirkung der Gold-Atome untereinander erheblich, so daß die Bindungsenergien der Niveaus sich den atomaren Werten nähern sollten. Rumpfniveaus sind im Atom generell stärker gebunden als im Festkörper, da hier eine Relaxationsenergie gewonnen wird, die ein Absinken der Bindungsenergie durch die Überlagerung von Atom-Potentialen überkompensiert (CH 74). Dies wurde experimentell an einer Vielzahl von Substanzen bestätigt (siehe z.B. HSK 75, R 74).

Damit wird das Absinken der 4f-Bindungsenergie trotz eines erhöhten Anteils von Oberflächenemission verständlich.

Die Entstehung des Valenzbands aus den atomaren Niveaus verdeutlicht Abbildung 3.11. Im oberen Teil ist am linken Rand die energetische Lage der atomaren 6s- und 5d-Niveaus dargestellt (M 58), am rechten Rand die Lage der entsprechenden Bänder im Festkörper (CS 71). Die zugehörigen Schnitte A und C im unteren Teil des Bildes zeigen schematisch die

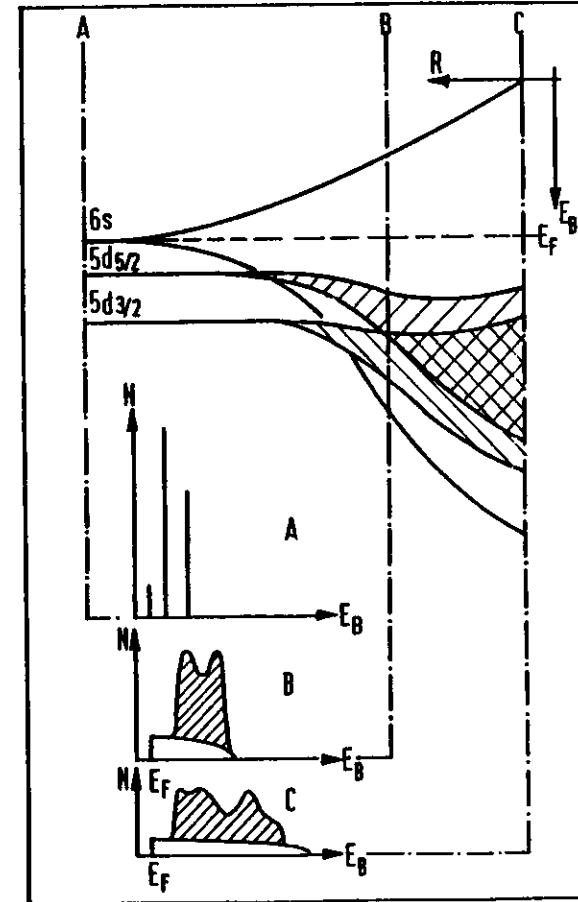


Abb. 3.11 Entstehung der Valenzbänder im Festkörper aus den atomaren Niveaus für Gold. Die energetische Lage E_B in Abhängigkeit vom interatomaren Abstand R ist maßstabsgerecht eingetragen für die Schnitte A (nach M 58) und C (nach CS 71), die Interpolation erfolgte mit Hilfe einer Bandstruktur-Rechnung für eine um 3 % größere Gitterkonstante (CS 71). Die zugehörigen Zustandsdichten sind schematisch gezeichnet.

Zustandsdichten in Abhängigkeit von der Bindungsenergie. Erhöht man ausgehend vom Festkörper den Abstand R der Goldatome, so durchläuft man den oberen Teil der Abbildung von rechts nach links, wobei für eine Zwischenstelle B wieder schematisch die zugehörige Zustandsdichte aufgetragen ist. Einem solchen Fall sollten die Spektren der 1 \AA -Schicht etwa entsprechen, obwohl natürlich gerade für die d-Band-Struktur eine geänderte Kristallfeld-Aufspaltung in einem raumzentrierten Gitter zu berücksichtigen ist. Ich beschränke mich daher zunächst auf eine Betrachtung des s-Bandes. Bei abnehmender Wechselwirkung der Goldatome zieht es sich so zusammen, daß es im atomaren Grenzfall oberhalb der d-Niveaus zu liegen kommt. Da das Integral über die besetzten Zustände konstant bleibt, bedeutet dies eine Erhöhung der Zustandsdichte zwischen Fermienergie und d-Band-Einsatz, wie es in den Messungen auch beobachtet wurde.

Um die Größenordnung dieses Effekts abzuschätzen, sei das freie Elektronengas betrachtet. Dann ist die Zustandsdichte $N(E)$ proportional zu \sqrt{E} , und die Zustände sind besetzt bis zu einer Fermienergie $E_F^{(1)}$, an der die Zustandsdichte gleich N_1 sei. Multipliziere ich die energetische Breite aller besetzten Zustände mit einem Faktor a , so muß sich der Verlauf der Zustandsdichte um den Faktor b ändern, damit das Integral über die besetzten Zustände konstant bleibt, und man erhält für b :

$$\int_0^{E_F^{(1)}} \sqrt{E} dE = \int_0^{a \cdot E_F^{(1)}} b \sqrt{E} dE \Rightarrow b = a^{-3/2}.$$

Damit ergibt sich für die Zustandsdichte am neuen Fermienergielevel

$$N_2 = b \sqrt{a E_F^{(1)}} = b \sqrt{a} N_1 = a^{-1} N_1.$$

Die Messungen zeigen eine Erhöhung der Zustandsdichte um etwa 50 %, so daß die Breite des s-Bandes nach diesem Modell auf 67 % des ursprünglichen Wertes abgenommen hat. Christensen und Seraphin haben die Bandstruktur von Gold auch für eine um 1.3 % vergrößerte Gitterkonstante berechnet (CS 71) und

erhalten dafür eine etwa 3 % geringere s-Band-Breite. Im vorliegenden Fall ist die Änderung der Gitterkonstanten um eine Größenordnung höher, so daß durch das gewiß nur grobe Modell doch plausibel wird, daß der Phasenübergang von Gold eine Erhöhung der s-Band-Zustandsdichte an der Fermikante in der beobachteten Größenordnung verursacht.

Die Auswirkungen des Phasenübergangs auf die d-Band-Struktur sind besonders schwierig zu beurteilen, da der Beitrag der Oberflächenemission von Kristalliten mit nur 30 \AA mittlerem Durchmesser für alle Photonenenergien zu berücksichtigen ist. Orientiert man sich wieder an der Modellrechnung von Haydock und Kelly (HK 73), die auch die lokale d-Band-Zustandsdichte an der Oberfläche eines bcc-Gitters wiedergibt, dann ist kein so deutlicher Trend wie bei der fcc-Struktur zu erkennen. Zustandsdichte-Maxima zweier Oberflächen fallen mit Minima einer anderen Oberfläche und des Volumens zusammen. Dies könnte man noch in Zusammenhang bringen mit der Beobachtung, daß das Intensitätsminimum zwischen den beiden großen d-Band-Maxima für die 1 \AA -Schicht weniger deutlich ausgeprägt ist als bei der 10 \AA -Schicht. Unklar bleibt jedoch, warum das scharfe Maximum im oberen d-Band-Teil, wie es die Modellrechnung für die Volumenzustandsdichte zeigt, in den Spektren überhaupt nicht auftritt. Selbst eine Messung bei 35 eV Photonenenergie (siehe Abbildung 3.12) zeigt kaum eine Veränderung gegenüber den Abbildungen in Kapitel 3.3. Da jedoch bereits der Vergleich der d-Band-Modellrechnung mit den Messungen an der 10 \AA -Schicht Unklarheiten hinterließ, kann man dennoch feststellen, daß die Annahme, die Gold-Kristallite der 1 \AA -Schicht lägen überwiegend in einer bcc-Struktur vor, berechtigt erscheint und eine erste Erklärung der Ergebnisse möglich macht.

Abschließend komme ich noch einmal auf die Konfigurationswechselwirkung der 5d-Schale zurück, die im vorangegangenen Kapitel zur Erklärung von Modulationen der Intensitätsverhältnisse im d-Band diente. Da solch ein atomarer Effekt

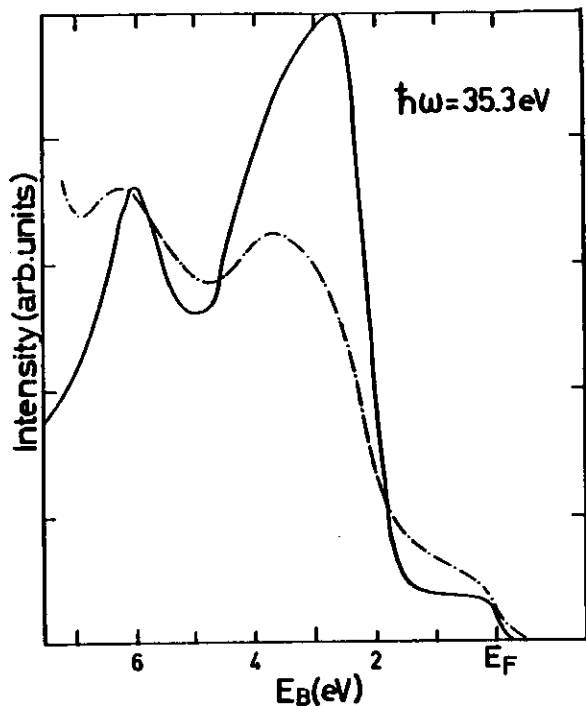


Abb. 3.12 Gold-Valenzbandspektren
 — 270 Å-Schicht, aufgedampft auf V2A-Block
 - - - - 1 Å-Schicht auf LiF

die Intensität kontinuierlich bis zum Maximum bei 6.15 eV Bindungsenergie an. Damit kann die Behauptung, daß die Amplitudenmodulation der beiden d-Band-Maxima einen atomaren Ursprung hat und nicht als Bandstruktur-Effekt ge- deutet werden kann, noch einmal untermauert werden.

unabhängig von der Gitterstruktur des Festkörpers ist, sollte er auch für die bcc-Struktur beobachtet werden. An den vorgelegten Spektren sind in der Tat diese Modulationen abzulesen, wenn sie auch nicht so genau verfolgt werden können wie in den Messungen von Freeouf et al. Insbesondere ist aber darauf hinzuweisen, daß in Abbildung 3.6 bereits ein Absinken der Intensität im oberen d-Band-Teil zu erkennen ist. Eine Messung bei 125 eV Photonenenergie zeigte schließlich, daß das obere d-Band-Maximum völlig fehlte; von der d-Band-Oberkante stieg

Teil 4 - Gold auf Silizium

4.1 - Übersichtsspektren

Die Grundzustands-Elektronenkonfiguration von Silizium ist $3s^2 3p^2 \ ^2P_0$. Im Festkörper besitzt Silizium die Diamantstruktur, da durch $s-p^3$ -Hybridisierung die Tetraeder-Konfiguration ermöglicht wird. Die Hybridisierungsenergie von 6 eV (M 58) wird aus der Kondensationsenergie gewonnen. Die Bindung ist dann vollständig kovalent.

Abbildung 4.1 zeigt das Übersichtsspektrum eines Silizium-Kristalls mit (111)- Spaltfläche. Das Valenzband mit einer Basisbreite von 13 eV zeigt drei verschiedene Maxima in Übereinstimmung mit der Zustandsdichte, wie sie aus Bandstruktur-Rechnungen bestimmt wurde (SCLC 75). Danach hat der oberste Teil des Valenzbandes überwiegend p-symmetrischen, der unterste s-symmetrischen und der mittlere gemischten Charakter (SCLC 75). Bei einer kinetischen Energie von 94 eV setzen die Auger-Elektronen aus dem 2p-V-V-Übergang ein. Deutlich sind zwei Plasmonensatelliten im Abstand von 16.6 eV bzw. 33.2 eV (P 73 b) vom Maximum der Auger-Elektronen-Verteilung zu erkennen. Bei 18 eV kinetischer Energie liegt das 2p-Niveau mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 0.62 eV (EKKAC 78).

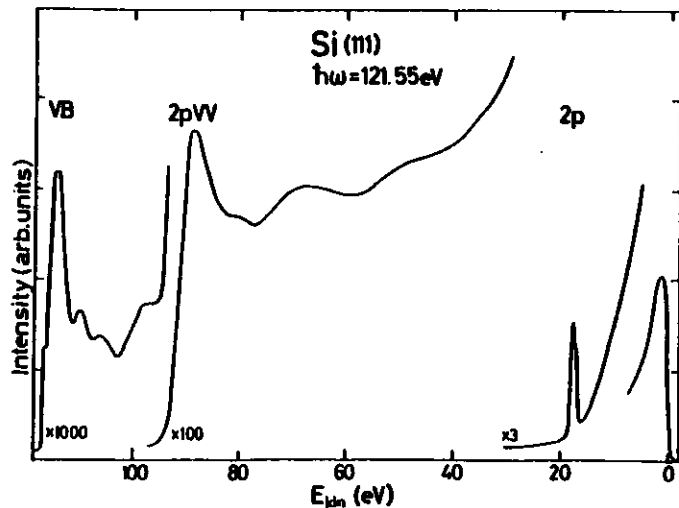


Abb. 4.1 EDC-Messung einer schwach dotierten Siliziumprobe ($n = 10^{14} \text{cm}^{-3}$) mit (111)-Spaltfläche.

In Abbildung 4.2 ist jetzt das Spektrum einer mit 10 \AA Gold bedampften Silizium-(111)-Spaltfläche dargestellt. Anders als im Falle der LiF-Unterlage ergibt sich keine rein additive Überlagerung der Strukturen vom Gold und von der Unterlage. Die Struktur der Gold-5d-Niveaus im Valenzband-Bereich ist ungewöhnlich schmal, wie dies auch von Hiraki und Iwami in XPS-Messungen gefunden wurde (HI 74). Das Valenzband des Silizium ist direkt nicht mehr erkennbar, da die Emission aus dem Gold-Valenzband dominiert. Indirekt lässt sich jedoch aus der Verteilung der Si 2p-V-V-Auger-Elektronen ablesen, daß sich das Si-Valenzband stark geändert haben muß, da die Form dieser Verteilung völlig anders ist als in Abbildung 4.1. Hiraki und Iwami haben Auger-Messungen an Gold-Aufdampfschichten auf Silizium-Spaltflächen gemacht und stellen fest, daß das 92 eV-Maximum der reinen Silizium-Probe bei Gold-Bedeckungen der (111)-Oberfläche bis zu Dicken von etwa 50 \AA aufspaltet in zwei Strukturen bei 90 eV bzw. 95 eV (HI 74). Eine solche Aufspaltung ist aus den hier

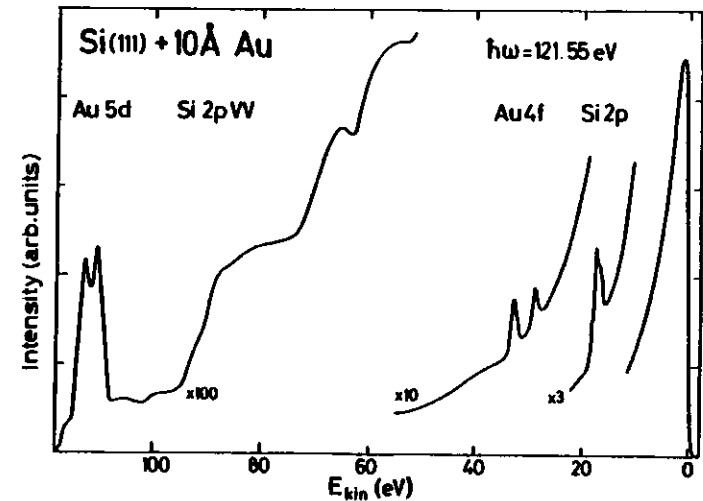


Abb. 4.2 EDC-Messung einer schwach dotierten Siliziumprobe ($n = 10^{14} \text{cm}^{-3}$), deren (111)-Fläche mit 10 \AA Gold bedampft wurde.

vorgelegten Messungen nicht zweifelsfrei zu erkennen. Allerdings wurde von Hiraki und Iwami die Ableitung der Zählrate registriert, wodurch schwache Strukturen stärker in Erscheinung treten. In einer anderen Arbeit haben Hiraki et al. amorphe Gold-Silizium-Legierungen hergestellt, indem sie die entsprechenden Gemische aus der Schmelze abgeschreckt haben (HSINK 75). Danach zeigen Legierungen, die weniger als 30 % Silizium enthalten (das entektische Gemisch enthält 31 % Si), dieselben Auger-Spektren wie die Gold-Silizium-Grenzschichten. Hiraki und Iwami ziehen daraus den Schluß, daß die Grenzschicht diffus ist mit einer Dicke von etwa 50 Å für die Si-(111)-Fläche, und daß in dieser Grenzschicht eine metallische Gold-Silizium-Legierung, möglicherweise mit chemischer Bindung, stabilisiert wird (HI 74). Ich werde auf diese Aussagen später noch genauer eingehen.

Drei schwache Strukturen, die Abbildung 4.2 zwischen der Si 2p-V-V-Struktur und dem Au-4f-Rumpfniveau zeigt, sollen nur der Vollständigkeit halber kurz erwähnt werden. Es handelt sich um den Au 5p_{1/2}-V-V-Übergang ($E_{Kin} = 55$ eV) das Au 5p_{3/2}-Niveau ($E_{Kin} = 62$ eV) und den Au 5p_{3/2}-V-V-Übergang ($E_{Kin} = 37$ eV) (LPYS 76 b). Schließlich erkennt man das Silizium-2p-Rumpfniveau wieder bei 18 eV kinetischer Energie. An diesem Niveau konnten Eberhardt et al. die Bandverbiegung zur freien Silizium-Oberfläche hin verfolgen, indem für verschiedene mittlere Austrittstiefen der Photoelektronen jeweils die Bindungsenergie des 2p-Niveaus gegen das Vakuumpotential gemessen wurde (EKKAC 78). Es liegt daher nahe, diese Untersuchung an mit Gold bedeckten Proben zu wiederholen. Dazu soll zunächst das 2p-Niveau genauer betrachtet werden.

4.2 - Das Silizium-2p-Rumpfniveau

Abbildung 4.3 zeigt das 2p-Niveau einer schwach dotierten Siliziumprobe, die mit 10 Å Gold bedampft wurde, bei verschiedenen Anregungsenergien. Die mittlere Austrittstiefe nimmt dabei von oben nach unten zu. Überraschend ist, daß man statt der üblichen zwei Spin-Bahn-Partner jetzt drei Maxima erkennt, deren relative Höhen sich mit der Photonenenergie ändern. Bei niedriger Anregungsenergie (großer mittlerer Austrittstiefe) dominieren zwei Maxima niedriger Bindungsenergie; diese liegen an gleicher Stelle wie in den Messungen von Ebenhardt et al. an der unbedeckten Siliziumprobe gleicher Dotierung. Bei hoher Anregungsenergie (kleiner mittlerer Austrittstiefe) treten jedoch das mittlere und das bei höherer Bindungsenergie gelegene Maximum stark hervor. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den letzten beiden Maxima um ein verschobenes 2p-Niveau handelt, dessen 2p_{3/2}-Zustand sich dem 2p_{1/2}-Zustand der unverschobenen Linie genau überlagert. Messungen an einer stark n-dotierten und einer stark p-dotierten Probe zeigen dasselbe Verhalten (Abb. 4.4 und 4.5).

Um die einzelnen Niveaus aus den Meßkurven zu entfalten, wurde ein "least-square-fit" mit vier Oszillatoren gemacht. Dazu mußte der Untergrund abgetrennt werden; er wurde linear angenommen. Während das Fit-Programm mit Lorentz-Profilen nicht konvergierte, lieferten Gauß-Profile eine recht gute Übereinstimmung mit den Meßkurven. Abweichungen traten lediglich an den Flanken auf; im Bereich der Maxima fielen die Fit-Kurven mit den Meßkurven zusammen, wie Abbildung 4.6 an einem Beispiel zeigt. Im unteren Teil der Abbildung sind die einzelnen Oszillatoren A bis D eingezeichnet, von denen A und B dem unverschobenen, C und D dem verschobenen Silizium-2p-Niveau zuzuordnen sind. Daß die Fit-Kurven in den Flanken von den Meßkurven abweichen, ist zum Teil sicherlich darauf zurückzuführen, daß die Annahme eines linearen Untergrunds eine sehr grobe Vereinfachung ist.

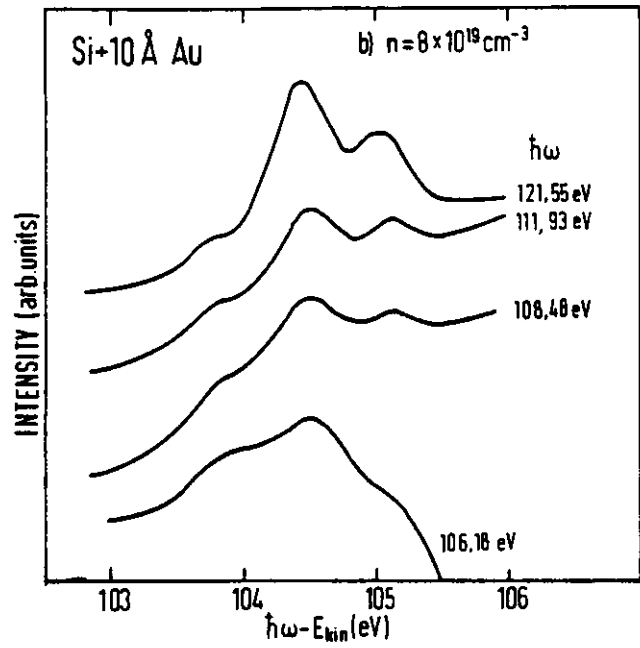


Abb. 4.4 2p-Rumpfniveau einer stark n-dotierten Siliziumprobe, die mit 10 Å Gold bedampft wurde.

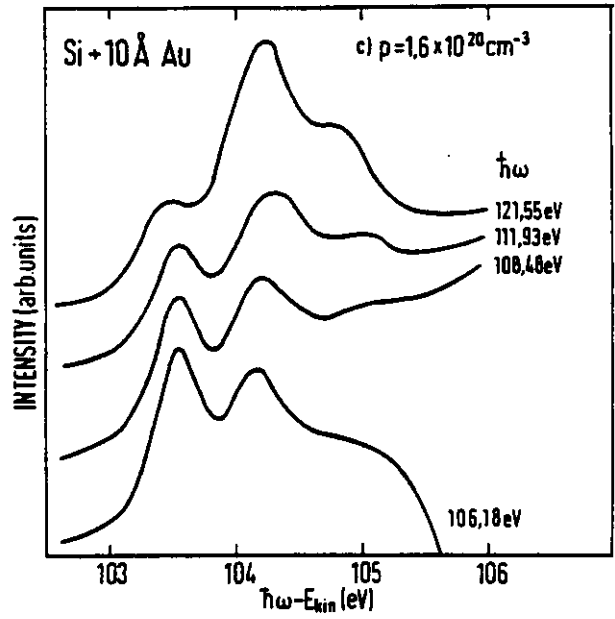


Abb. 4.5 2p-Rumpfniveau einer stark p-dotierten Siliziumprobe, die mit 10 Å Gold bedampft wurde.

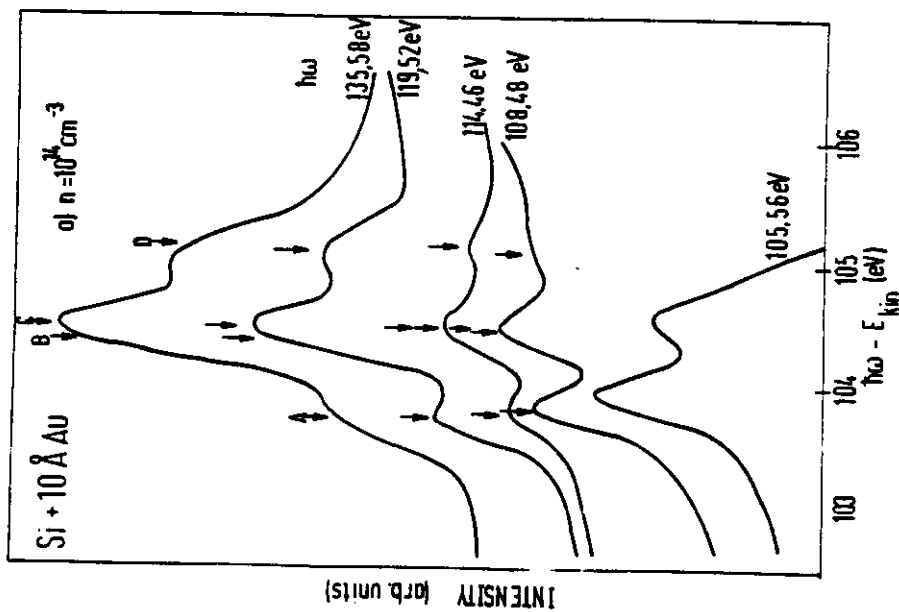


Abb. 4.3 2p-Rumpfniveau einer mit 10 Å Gold bedampften Siliziumprobe ($n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Die Pfeile markieren die Energielagen der vier Oszillatoren A, B, C und D, wie sie von einem Fit-Programm ermittelt wurden.

Man muß jedoch auch feststellen, daß die Meßkurven zur Seite niedriger kinetischer Energie hin deutlich asymmetrisch verlaufen, vor allem bei hohen Anregungsenergien. Diese Asymmetrie kann dadurch erklärt werden, daß die Photoelektronen beim Durchgang durch die metallische Aufdampfschicht beliebig kleine Energieverluste erleiden können, indem sie Elektronen an der Fermigrenze anregen. Es wurde jedoch darauf verzichtet, diese Asymmetrie im Fit-Programm zu berücksichtigen.

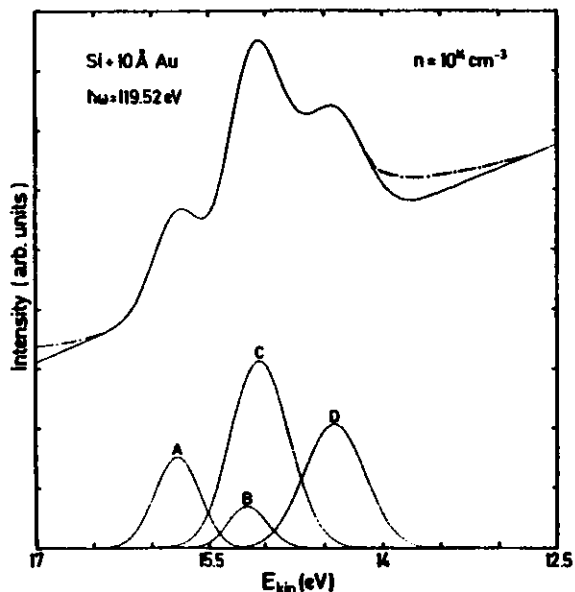


Abb. 4.6 Beispiel für die Entfaltung des 2p-Niveaus einer mit 10 Å Gold bedampften Siliziumprobe in vier Gaußkurven A, B, C und D.

--- Meßkurve ——— Fit

In Tabelle 4.1 sind die Werte für die Halbwertsbreiten, Spin-Bahn-Aufspaltungen und Intensitätsverhältnisse zusammengestellt, wie sie das Fit-Programm für die schwach dotierte Silizium-Probe ermittelt hat. Das Intensitätsverhältnis der Oszillatoren C und D wird wegen der nicht berücksichtigten

Asymmetrie offenbar zu klein angegeben. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des unverschobenen 2p-Niveaus (A und B) befindet sich in völliger Übereinstimmung mit dem von Eberhardt et al. an unbedeckten Siliziumproben gemessenen Wert von 620 meV (EKKAC 78), der Fehler kann auf 50 meV geschätzt werden. Lediglich die Messung bei 114.5 eV Photonenenergie zeigt eine ungewöhnliche Abweichung. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des verschobenen 2p-Niveaus (C und D) hat dagegen offenbar einen leicht höheren Wert; der Mittelwert aller Messungen ergibt (650 ± 50) meV. Ein weiteres Ergebnis der Arbeit von Eberhardt et al. ist eine Verbreiterung des Silizium-2p-Niveaus zur Oberfläche hin, die als Stark-Aufspaltung im elektrischen Feld an der Oberfläche gedeutet wurde. Da ein elektrisches Feld ebenfalls an der Grenzschicht mit einem Metall aufgebaut wird, ist also auch die Verbreiterung der Oszillatoren A und B mit steigender Anregungsenergie verständlich, wie sie der Tabelle 4.1 entnommen werden kann. Es sei darauf hingewiesen, daß die Oszillatoren C und D ebenfalls eine Verbreiterung mit wachsender Anregungsenergie zeigen.

Man kann auf der Grundlage der Arbeit von Eberhardt et al. (EKKAC 78) schließen, daß das Fit-Programm sinnvolle Parameter für die vier einzelnen Oszillatoren A, B, C und D liefert. Eine Entfaltung für die stark n-dotierte Siliziumprobe erwies sich dagegen als unmöglich, da die Strukturen zu breit sind und außerdem die Oszillatoren B und C nahezu an gleicher Stelle liegen. Die Parameter der Entfaltung für die stark p-dotierte Probe sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die Werte weisen zum Teil erhebliche Streuungen auf, was ebenfalls zumindest teilweise auf die große Breite der Oszillatoren zurückgeführt werden kann.

4.3 - Bandverlauf und Schottky-Barriere

Abbildung 4.7 zeigt die Bindungsenergien der vier Oszillatoren, bezogen auf das Vakuumniveau. Die Position von Oszillator A stimmt dabei ausgezeichnet mit den Bindungsenergien des $2p_{3/2}$ -Niveaus aus der Arbeit von Eberhardt et al. überein (EKKAC 78). Insbesondere ergibt sich für niedrige Austrittstiefen übereinstimmend der Grenzwert von 103.7 eV. Zusammen mit den Ergebnissen für die Halbwertsbreiten der Oszillatoren A und B, die im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurden, kann man also schließen, daß diese Oszillatoren mit dem Silizium-2p-Niveau einer unbedeckten Probe identisch sein müssen, und daß außerdem eine Bedeckung mit Gold den Potentialverlauf im Silizium nicht beobachtbar ändert.

Bleibt der Ursprung der Oszillatoren C und D zu erklären, deren Bindungsenergie nach Abbildung 4.7 als konstant angesehen werden kann. Da der Abstand der Oszillatoren nahezu

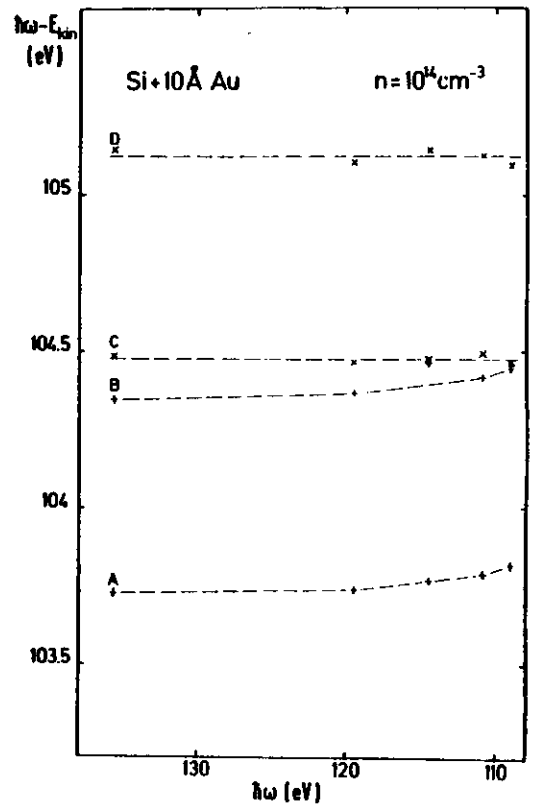


Abb. 4.7 Energielagen der Oszillatoren A, B, C und D (bezogen auf das Vakuumniveau) für die schwach dotierte Siliziumprobe.

Tabelle 4.1: Fit-Parameter, schwach dotierte Probe

$h\nu_0$ (eV)	Auflösung (meV)	Höhenverhältnis			Spin-Bahn-Aufsp.		Halbwertsbreiten (meV)			
		A/B	C/D	A-B	C-D	A	B	C	D	
108.48	290	2.2	2.0	630	630	360	410	530	550	
110.86		1.9	1.6	620	630	400	440	550	540	
114.46		2.2	1.7	700	670	380	390	610	570	
119.52		2.2	1.5	620	640	460	410	590	610	
135.58	320	2.1	1.5	620	660	500	470	690	620	

Tabelle 4.2: Fit-Parameter, stark p-dotierte Probe

108.48	290	1.5	2.5	600	580	400	390	510	410
110.15		1.8	2.3	600	640	400	440	660	430
111.93		1.5	1.9	590	570	400	490	550	550
121.55		2.0	1.8	620	630	450	630	630	540
130.56		1.9	1.6	620	620	580	550	640	590

gleich der Spin-Bahn-Aufspaltung des 2p-Niveaus ist, liegt eine Deutung als verschobenes 2p-Niveau nahe. Der Grund für die Verschiebung ist offenbar in der Bedeckung mit Gold zu suchen, da die Intensität des verschobenen Niveaus bei niedrigen Austrittstiefen dominiert. Die Verschiebung ist demnach vom Grenzwert des unverschobenen 2p-Niveaus aus zu messen, und man erhält einen Wert von (780 ± 50) meV. Eine Deutung als chemische Verschiebung wird durch das Valenzband-Spektrum nahegelegt (Abbildung 4.8), dessen d-Band-Struktur deutliche Änderungen gegenüber massiven Goldproben aufweist,

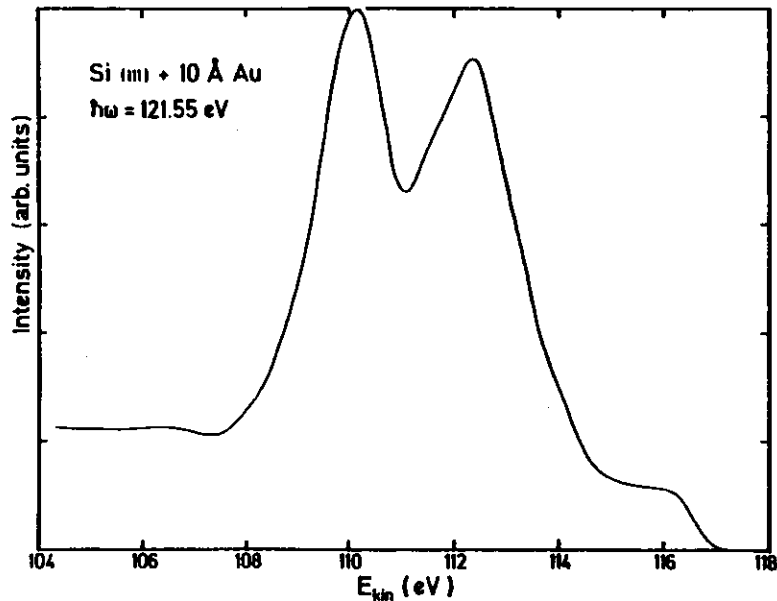


Abb. 4.8 Valenzbandspektrum der mit 10 \AA Gold bedampften, schwach dotierten Siliziumprobe.

wie bereits von Hiraki und Iwami (HI 74) festgestellt wurde. Der Einsatz der d-Band-Emission ist um 0.4 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben. Die d-Band-Maxima liegen mit 4.4 eV bzw. 6.6 eV bei höherer Bindungsenergie, als die Messungen an dünnen Goldschichten auf Lithiumfluorid aus Kapitel 3.3 ergaben (3.6 eV bzw. 6.1 eV). Da alle Merkmale der dort

vorgestellten Spektren fehlen, kann sogar darauf geschlossen werden, daß Siliziumatome in die gesamte Aufdampfschicht hineindiffundiert sind, so daß diese aus einer einheitlichen chemischen Verbindung zwischen Gold und Silizium besteht. Daß die chemische Verschiebung gerade der Schottky-Barriere einer Gold-Silizium-Grenzschicht entspricht, bestätigt die Theorie von Andrews und Phillips (AP 75), nach der ein Zusammenhang besteht zwischen der Höhe der Schottky-Barriere und der chemischen Reaktivität bei Metallen, die Silizide bilden können (siehe auch Abbildung 1.10). Die Messungen geben also einen deutlichen Hinweis darauf, daß die Aufdampfschicht aus Gold-Silizid besteht.

Otter et al. haben den Widerstand dünner Gold-Aufdampfschichten auf Silizium bei tiefen Temperaturen gemessen und halbleitende Eigenschaften festgestellt (OAL 71), die Aktivierungsenergie betrug jedoch nur 0.8 K . Es ist daher kein Widerspruch, wenn Hiraki und Iwami ihre Messungen auf der Basis metallischer Eigenschaften der Aufdampfschicht interpretieren (HI 74). Auch die vorliegenden Messungen deuten auf metallischen Charakter hin, da das verschobene 2p-Niveau bei konstanter Bindungsenergie ($E_B = (104.48 \pm 50) \text{ meV}$) gemessen wird; eine Bandverbiegung zur Oberfläche hin ist nicht nachzuweisen.

Die Messungen am 2p-Niveau ergeben also für die schwach dotierte Siliziumprobe folgenden Bandverlauf: Aus dem Volumen kommend verbiegen sich die Bänder in gleicher Weise wie für eine unbedeckte Probe, und an der Grenzschicht zum Gold, die mindestens bis zu einer Dicke von 10 \AA aus Gold-Silizid besteht, gibt es einen Potentialsprung, der makroskopisch als Schottky-Barriere, mikroskopisch als chemische Verschiebung erscheint.

Zum Abschluß sollen noch die Ergebnisse der stark p-dotierten Probe vorgestellt werden (Abbildung 4.9). Wenn auch bereits darauf hingewiesen wurde, daß die Fit-Parameter für diese Probe nicht so verläßlich sind wie im vorigen Fall, so erkennt man doch deutlich, daß die Rückschlüsse auf den Bandverlauf

in diesem Fall völlig andere sein müssen: Das unverschobene 2p-Niveau zeigt eine Bandverbiegung, die zumindest in dem Bereich der mittleren Austrittstiefe der Photoelektronen (maximal etwa 20 \AA) entgegengesetzt zu der von Eberhardt et al. ermittelten ist; außerdem tritt eine Bandverbiegung auch in der Aufdampfschicht auf, so daß diese jetzt keine metallische Eigenschaft mehr haben kann. Offenbar müssen daher im Falle so hoher Dotierungen kompliziertere Prozesse wie etwa die Diffusion von Dotierungsatomen (in diesem Falle Bor) in Betracht gezogen werden.

Im Folgenden werde ich mich auf den einfacheren Fall des schwach dotierten Silizium beschränken. Daran soll im Valenzbandbereich die chemische Bindung zwischen Gold und Silizium in der Anfangsphase des Wachstums untersucht werden.

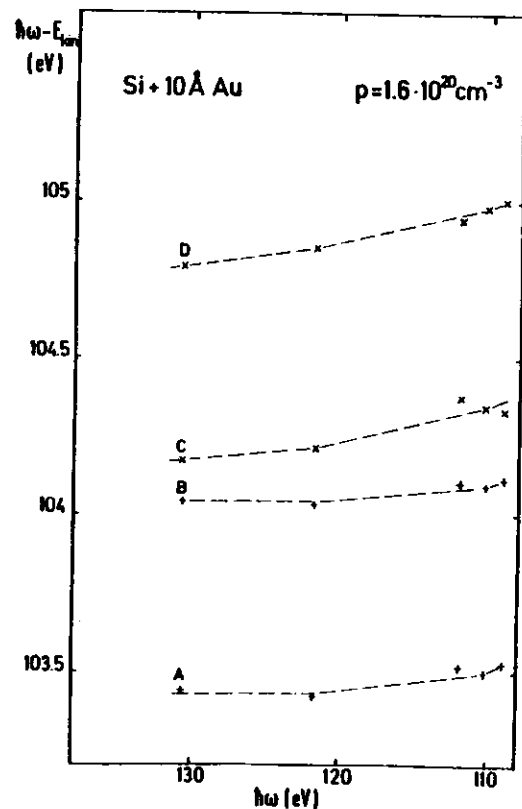


Abb. 4.9 Energielagen der Oszillatoren A, B, C, und D (bezogen auf das Vakuumniveau) für die stark p-dotierte Probe.

4.4 - Der Valenzbandbereich

Bedeckt man eine Siliziumprobe mit Goldschichten unterhalb einer Monolage, so erwartet man nach der Darstellung von Kapitel 2.5, daß die Goldatome voneinander getrennt auf der Unterlage haften. So ist es möglich, die Wechselwirkung isolierter Goldatome mit der Unterlage zu untersuchen. In Abbildung 4.10 sind die Valenzbandspektren einer frisch gespaltenen Siliziumprobe (Dotierung: $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) und einer mit 0.1 \AA Gold (Kurve b) bzw. 0.5 \AA Gold (Kurve c) bedampften Spaltfläche dargestellt. Die Bedeckungen entsprechen 5 % bzw. 25 % einer Monolage Gold, die Flächenbelegung beträgt $0.6 \cdot 10^{14}$ Atome pro cm^2 bzw. $3 \cdot 10^{14}$ Atome pro cm^2 . Diese Spektren weisen keinerlei Ähnlichkeit mit denjenigen auf, die für die Gold-Aufdampfschichten auf Lithiumfluorid erhalten wurden, so daß die Schichten auf Silizium in der Tat nicht in Form von dreidimensionalen Kristalliten vorliegen. Die Emission aus dem Gold-5d-Niveau,

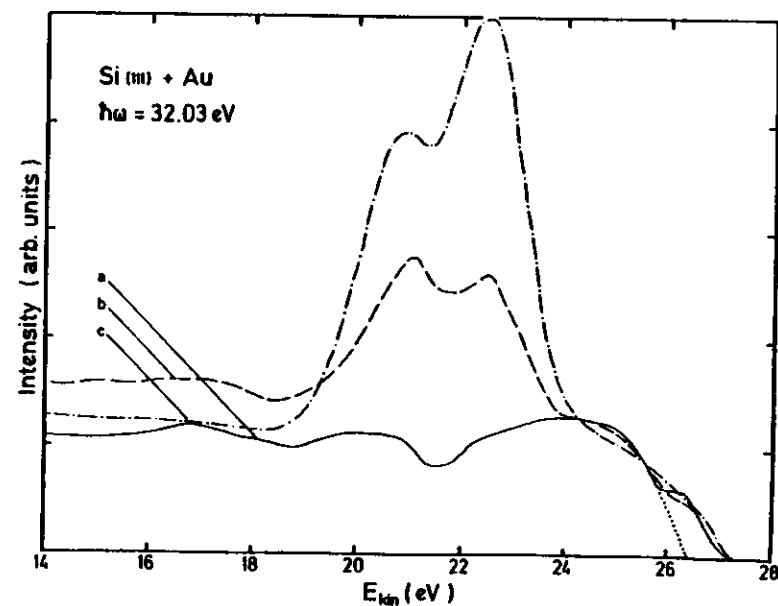


Abb. 4.10 Valenzbandspektren einer schwach dotierten Siliziumprobe ($n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) mit sauberer (111)-Fläche (Kurve a) und nach Bedampfung mit 0.1 \AA Gold (Kurve b) bzw. 0.5 \AA Gold (Kurve c).

die sich dem Silizium-Valenzband überlagert, zeigt eine Spin-Bahn-Aufspaltung, die dem atomaren Wert von 1.5 eV (M 58) entspricht. Allerdings zeigt das Spektrum der 0.1 Å-Schicht auch, daß es sich nicht einfach um eine additive Überlagerung des atomaren 5d-Niveaus und des Silizium-Valenzbands handeln kann.

Für die unbedampfte Probe ist der extrapolierte Verlauf der Valenzband-Oberkante durch eine punktierte Linie gekennzeichnet. Die Emission rechts von dieser Linie, die sich bis zu 27 eV kinetischer Energie erstreckt, ist auf Oberflächenzustände in der Bandlücke zurückzuführen. Bei Bedampfung mit Gold bleibt der Einsatz der Emission konstant, die Struktur der Oberflächenemission verwischt jedoch. Dies Verhalten läßt sich in Übereinstimmung mit der Theorie von Heine (H 65) so deuten, daß die intrinsischen Oberflächenzustände des Silizium durch extrinsische ersetzt werden, die von den Metallatomen eingeführt werden. Gestützt wird diese Interpretation von der Tatsache, daß Dotierungen von Gold in Silizium Niveaus genau in der Mitte der Bandlücke induzieren (P 73 b). Es handelt sich dabei offenbar um das 6s-Elektron vom Gold.

Um die Valenz-Elektronen des Silizium getrennt zu untersuchen, kann die Verteilung der Augerelektronen aus dem LVV-Übergang genutzt werden. Abbildung 4.11 zeigt den Bereich dieser Augerkante für die verschiedenen Proben. Die Kurve für die unbedampfte Spaltfläche hat Maxima im Abstand von 5 eV bzw. 13 eV vom Fußpunkt der Kante (93.7 eV), was jeweils der doppelten Bindungsenergie der Valenzband-Maxima, bezogen auf die Valenzband-Oberkante, entspricht. Das ist im Einklang mit dem Resultat von Feibelmann und Mc Guire (FM 78), die aus dem Vergleich ihrer Berechnung der LVV-Linienform mit dem Experiment den Schluß ziehen, daß überwiegend die p-symmetrischen Valenzband-Zustände zum Auger-Zerfall eines 2p-Lochs beitragen. Außerdem ist von Appelbaum und Hamann bemerkt worden, daß Auger-Übergänge, an denen zwei Elektronen aus den Oberflächen-Zuständen in der Bandlücke beteiligt sind, stark unter-

drückt werden (AH 75). Als Erklärung führen sie an, daß wegen der Elektronen-Korrelation jeweils nur ein Elektron pro Atom diesen Zustand besetzen kann. Betrachtet man jetzt die Spektren für die bedampften Proben (Kurve b und c), so erkennt man, daß der Fußpunkt der Kante fest bleibt, das erste Maximum, auf das die Spektren in der Höhe angepaßt wurden, um etwa 1 eV zu niedrigerer kinetischer Energie hin schiebt und die Emission im Bereich des zweiten Maximums ansteigt. Aus den letzten beiden Beobachtungen kann geschlossen werden, daß sich die p-symmetrischen Zustände im Valenzband verändern, wenn das Silizium mit Gold bedampft wird.

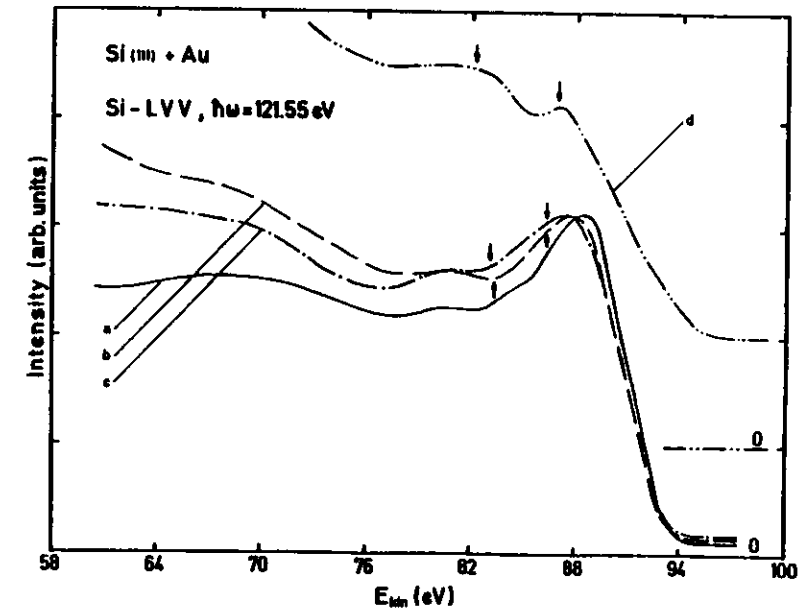


Abb. 4.11 Verteilung der Augerelektronen aus dem LVV-Übergang einer schwach dotierten Siliziumprobe ($n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) mit sauberer (111)-Fläche (Kurve a) und nach Bedampfung mit 0.1 Å Gold (Kurve b), 0.5 Å Gold (Kurve c) und 10 Å Gold (Kurve d). Für Kurve d wurde der Nullpunkt der Intensitätsskala verschoben.

Dabei können beide Beobachtungen nicht durch den Übergang von einer relaxierten zu einer unrelaxierten Silizium-Oberfläche erklärt werden, wie ein Vergleich der berechneten Zustandsdichten beider Fälle in der Arbeit von Schlüter et al. zeigt (SCLC 75). Vielmehr deutet die Zunahme der Intensität im Bereich der Gold-5d-Niveaus (die Pfeile entsprechen den Maxima aus Abbildung 4.10) darauf hin, daß eine Hybridisierung der Silizium-3p-Niveaus mit den Gold-5d-Niveaus stattfindet. Eine solche Hybridisierung ist bereits von Hiraki und Iwami (HI 74) in Erwägung gezogen worden. Auch Kobayashi et al. erklären ihre Auger-Messungen von Aluminium-Aufdampfschichten auf Silizium mit Hilfe kovalenter Bindungen zwischen den Atomen für Bedeckungen unter einer Monolage (KSK 78).

Nimmt man die Messungen an der 10 Å-Schicht hinzu, so ergibt sich ein noch klarerer Hinweis auf die vorgeschlagene Hybridisierung. Das Valenzbandspektrum war bereits in Abbildung 4.8 vorgestellt worden. Es zeigt zwei Maxima im Abstand von 4.4 eV bzw. 6.6 eV von der Fermikante. Kurve d in Abbildung 4.11 gibt die Verteilung der Augerelektronen für diese Probe wieder. Der Fußpunkt der Kante ist gegenüber den anderen Messungen um 1.8 eV zu höherer kinetischer Energie (95.5 eV) gerückt. Das kann mit der um 0.8 eV erhöhten Bindungsenergie des 2p-Niveaus in der mit Silizium durchsetzten Aufdampfschicht nur teilweise erklärt werden. Man muß also daraus schließen, daß Silizium-Elektronen in der Aufdampfschicht Zustände bis zur Fermienergie besetzen können, wodurch der Einsatz der Augerelektronen um den Betrag der Bandlücke zu höheren Energien verschoben wird. Beide Effekte zusammen ergeben die gemessene Größe der Verschiebung.

Trägt man die doppelte Bindungsenergie der Valenzband-Maxima vom Fußpunkt der Kante ab, so trifft man genau auf die Maxima der Auger-Verteilung. Das erste Maximum ist dabei zu noch geringerer kinetischer Energie gerückt als in den vorher betrachteten Fällen, und die Intensität des zweiten Maximums relativ zum ersten ist noch weiter gestiegen, so

daß man einen kontinuierlichen Umbau der Valenzelektronen-Hülle des Silizium bei Bedampfung mit Gold vermuten kann. Es ist wahrscheinlich, daß als Ergebnis dieses Umbaus eine Hybridisierung der Silizium-3p-Niveaus mit den Gold-5d-Niveaus entsteht.

Zusammenfassend läßt sich folgendes Bild vom Wachstum einer Gold-Aufdampfschicht auf einer Silizium-(111)-Oberfläche zeichnen. Bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage werden die intrinsischen Oberflächenzustände des Silizium, die sich in der Bandlücke befinden, durch extrinsische Zustände ersetzt, und die Silizium-3p-Valenzelektronen beginnen, eine Hybridisierung mit den Gold-5d-Elektronen einzugehen. Eine 10 Å dicke Aufdampfschicht besteht vollständig aus Gold-Silizid. Die Valenzniveaus sind hybridisiert und das Silizium-2p-Rumpfniveau weist eine chemische Verschiebung auf, die in Übereinstimmung mit der Theorie von Andrews und Phillips (AP 75) mit der Schottky-Barriere der Grenzschicht korreliert ist.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Photoelektronenspektren dünner Gold-Aufdampfschichten auf Einkristall-Spaltflächen von Lithiumfluorid und Silizium vorgestellt.

Die elektronischen Eigenschaften der Grenzschichten werden durch die Schottky-Theorie (Au-LiF) bzw. die Bardeen-Theorie (Au-Si) beschrieben. Im ersten Fall ermöglichte der Vergleich mit der Theorie die Bestimmung des Vakuumniveaus von LiF. Im zweiten Fall konnte in Übereinstimmung mit neueren Theorien von Heine (H 65) und Andrews und Phillips (AP 75) beobachtet werden, daß die intrinsischen Oberflächenzustände von Silizium bei Bedeckung mit Gold durch extrinsische ersetzt werden und daß die Schottky-Barriere dieser Grenzschicht mit der chemischen Reaktivität zwischen Silizium und Gold korreliert ist.

Goldschichten wachsen auf Alkalihalogeniden in Form von dreidimensionalen Kristalliten auf (SH 70). In einer Modellrechnung wurde gezeigt, daß für kleine Kristallite der Anteil der Oberflächen-Photoemission höher ist als bei zusammenhängenden Schichten. Dementsprechend wurden die Photoemissionsspektren des Gold-Valenzbands und 4f-Rumpfniveaus unter besonderer Berücksichtigung der lokalen Zustandsdichte an der Oberfläche erklärt. Eine eingehende Analyse von UPS-Valenzbandspektren zusammenhängender Goldschichten, wie sie in der Literatur veröffentlicht sind, zeigte darüber hinaus, daß diese nicht nur von lokalen Zustandsdichte-Effekten, sondern in noch stärkerem Maße von atomaren Konfigurationswechselwirkungen der 5d-Elektronen mit den 5p- und 5s-Anregungen geprägt werden. Für besonders kleine Gold-Kristallite (Durchmesser $\lesssim 50 \text{ \AA}$) auf verschiedenen Alkalihalogeniden ist nachgewiesen worden, daß diese in einer bcc-Struktur vorliegen (K 78 b). In dieser Arbeit konnten Photoemissionsspektren einer mit nominell 1 \AA Gold bedampften LiF-Spaltfläche erklärt werden, indem für die Aufdampfschicht ebenfalls die bcc-Struktur angenommen wurde.

Auf Silizium wächst Gold als homogene, ebene Schicht auf (LF 77). Es war daher möglich, die Wechselwirkung isolierter Gold-Atome mit der Unterlage zu beobachten. Eine eingehende Analyse der Valenzbandspektren und der Verteilung der Auger-elektronen aus dem Si-LVV-Übergang legte den Schluß nahe, daß die Silizium-3p-Valenzelektronen eine Hybridisierung mit den Gold-5d-Niveaus eingehen. Bei Bedeckungen oberhalb einer Monolage diffundiert Silizium in die Goldschicht hinein, und es bildet sich ein Gold-Silizid (HI 74). Entsprechend zeigte eine 10 \AA dicke Aufdampfschicht ein Valenzband aus hybridisierten Niveaus, und am Silizium-2p-Rumpfniveau wurde eine chemische Verschiebung von 780 meV gemessen. An diesem Niveau konnte ebenfalls die Bandverbiegung im Silizium zur Grenzschicht hin verfolgt und mit Messungen an unbedeckten Siliziumproben verglichen werden.

Literaturverzeichnis

- A 68 R.W. Adam, Z. Naturforsch. 23 a, 1526 (1968)
- AH 75 J.A. Appelbaum und D.R. Hamann, Phys. Rev. B 12, 5590 (1975)
- AHPS 74 R. Anton, M. Harsdorff, M. Paunov und H. Schmeisser, Proc. 6th Internl. Vacuum Congr. 1974, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, 563 (1974)
- AP 75 J.M. Andrews und J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 35, 56 (1975)
- B 47 J. Bardeen, Phys. Rev. 71, 717 (1947)
- B 77 D. Briggs (Ed.) "Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", Heyden, London-Philadelphia-Rheine, 1977
- B 78 L.J. Brillson, Phys. Rev. Lett. 40, 260 (1978)
- BS 64 C.N. Berglund und W.E. Spicer, Phys. Rev. A 136, 1030 (1964)
- C 73 B.R. Cooper, Phys. Rev. Lett. 30, 1316 (1973)
- CBR 77 E.M. Chan, M.J. Buckingham und J.L. Robins, Surf. Sci. 67, 285 (1977)
- CH 74 P.H. Citrin und D.R. Hamann, Phys. Rev. B 10, 4948 (1974)
- CJ 70 J.W.D. Conolly und K.H. Johnson, MIT Solid State and Molecular Theory Group Report 72, 19 (1970)
- CS 71 N.E. Christensen und B.O. Seraphin, Phys. Rev. B 4, 3321 (1971)
- CWB 78 P.H. Citrin, G.K. Wertheim und Y. Baer, Phys. Rev. Lett. 41, 1425 (1978)
- E 71 D.E. Eastman, Phys. Rev. Lett. 26, 1108 (1971)
- E 78 W. Eberhardt, Dissertation Universität Hamburg (1978)
- EG 72 D.E. Eastman und W.D. Grobman, Phys. Rev. Lett. 28, 1327 (1972)
- EG 73 D.E. Eastman und W.D. Grobman, Phys. Rev. Lett. 30, 177 (1973)
- EKK 78 a W. Eberhardt, G. Kalkoffen und C. Kunz, Nucl. Instr. and Methods 152, 81 (1978)
- EKK 78 b W. Eberhardt, G. Kalkoffen und C. Kunz, wird veröffentlicht

- EKKAC 78 W. Eberhardt, G. Kalkoffen, C. Kunz, D. Aspnes und M. Cardona, phys. stat. sol. (b) 88, 135 (1978)
- F 61 U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
- FC 68 U. Fano und J.W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968)
- FEE 73 J. Freeouf, M. Erbudak und D.E. Eastman, Solid State Commun. 13, 771 (1973)
- FHPW 73 R.M. Friedman, J. Hudis, M.L. Perlman und R.E. Watson, Phys. Rev. B 8, 2433 (1973)
- FM 78 P.J. Feibelman und E.J. Mc Guire, Phys. Rev. B 17, 690 (1978)
- FWFN 73 J.C. Fuggle, L.M. Watson, D.J. Fabian und P.R. Norris, Solid State Commun. 13, 507 (1973)
- G 75 a W. Gudat, Dissertation Universität Hamburg, (1975)
- G 75 b S.J. Gurman, J. Phys. F 5, L 194 (1975)
- GK 72 W. Gudat und C. Kunz, Phys. Rev. Lett. 29, 169 (1972)
- GKP 74 W. Gudat, C. Kunz und H. Petersen, Phys. Rev. Lett. 32, 1370 (1974)
- H 65 V. Heine, Phys. Rev. A 138, 1689 (1965)
- H 74 H. von Harrach, Thin Solid Films 22, 305 (1974)
- HHKP 72 R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly und J.B. Pendry, Phys. Rev. Lett. 29, 868 (1972)
- HI 74 A. Hiraki und M. Iwami, Proc. 2nd Internl. Conf. on Solid Surfaces 1974, Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 2, 749 (1974)
- HK 73 R. Haydock und M.J. Kelly, Surf. Sci. 38, 139 (1973)
- HK 76 F. Hübler, A. Krolzig, Herbsttagung der Deutschen Studiengruppe für nukleare Elektronik, 1976
- HSINK 75 A. Hiraki, A. Shimizu, M. Iwami, T. Narusawa und S. Komiya, Appl. Phys. Lett. 26, 57 (1975)
- HSK 75 F.-J. Himpsel, N. Schwentner und E.E. Koch, phys. stat. sol. (b) 71, 615 (1975)
- I 74 J.C. Inkson, J. Vac. Sci. Technol. 11, 943 (1974)
- I 76 M. Iwan, Diplomarbeit Universität Hamburg (1976)
- IK 77 M. Iwan und C. Kunz, Physics Letters 60 A, 345 (1977)
- ISS 71 Y. Iguchi, H. Sugawara und T. Sasaki, Conf. Digest of the III. Int. Vonf. on VUV Radiation Physics, Tokyo 1971, Hrsg. Y. Nakai, 1p B 1-6

- K 78 a G. Kalkoffen, Dissertation Universität Hamburg (1978)
K 78 b I. Klemke, Diplomarbeit Universität Hamburg (1978)
KMLPS 74 S.P. Kowalczyk, F.R. Mc Feely, L. Ley, R.A. Pollak
und D.A. Shirley, Phys. Rev. B 9, 3573 (1974)
KMM 69 S. Kurtin, T.C. Mc Gill und C.A. Mead, Phys. Rev.
Lett. 22, 1433 (1969)
KSK 78 K.L.I. Kobayashi, Y. Shiraki und Y. Katayama, 14th
Internl. Conf. on the Phys. of Semicond., Edin-
burgh 1978
LAGK 74 G.J. Lapeyre, J. Anderson, P.L. Gobby und J.A. Knapp,
Phys. Rev. Lett. 33, 1290 (1974)
LBHAKG 74 G.J. Lapeyre, A.D. Baer, J. Hermanson, J. Anderson,
J.A. Knapp und P.L. Gobby, Solid State Commun. 15,
1601 (1974)
LF 77 G. Le Lay und J.P. Faurie, Surf. Sci. 69, 295 (1977)
LLBKK 78 W. Lenth, F. Lutz, J. Barth, G. Kalkoffen und C. Kunz,
Phys. Rev. Lett. 41, 1185 (1978)
LPYS 75 I. Lindau, P. Pianetta, K. Yu und W.E. Spicer,
Physics Letters 54 A, 47 (1975)
LPYS 76 a I. Lindau, P. Pianetta, K. Yu und W.E. Spicer, Phys.
Rev. B 13, 492, (1976)
LPYS 76 b I. Lindau, P. Pianetta, K. Yu und W.E. Spicer,
J. Electron Spectrosc. 8, 487 (1976)
LSA 76 K.S. Liang, W.R. Salaneck und I.A. Aksay, Solid
State Commun. 19, 329 (1976)
M 58 C.E. Moore "Atomic Energy Levels", U.S. NBS Circ.
No. 467, Washington, 1958
M 59 J.J. Markham, Rev. Mod. Phys. 31, 965 (1959)
M 68 F.H. Mies, Phys. Rev. 175, 164 (1968)
M 74 J.O. Mc Caldin, J. Vac. Sci. Technol. 11, 990 (1974)
MWCD 71 A.J. Mc Alister, M.L. Williams, J.R. Cuthill und
R.C. Dobbryn, Solid State Commun. 9, 1775 (1971)
OAL 71 F.A. Otter, H.C. Abbink und O.L. de Lange, Surf.
Sci. 27, 273 (1971)
P 60 L. Pauling "The Nature of the Chemical Bond", Cornell
Univ. Press, Ithaca, New York, 1960
P 73 a J.C. Phillips, Solid State Commun. 12, 861 (1973)

- P 73 b J.C. Phillips "Bonds and Bands in Semiconductors",
Academic Press, New York - London, 1973
PK 73 H. Petersen und C. Kunz, unveröffentlichte Daten
R 74 K. Radler, Dissertation Universität Hamburg (1974)
RR 74 V.N.E. Robinson und J.L. Robins, Thin Solid Films
20, 155 (1974)
S 39 W. Shockley, Phys. Rev. 56, 317 (1939)
S 42 W. Schottky, Z. Physik 118, 539 (1942)
S 72 D.A. Shirley, Phys. Rev. B 5, 4709 (1972)
S 75 N.J. Shevchik, J. Phys. F 5, 1860 (1975)
S 78 M. Schlüter, J. Vac. Sci. Technol. 15, 1374 (1978)
SAWMWS 76 J. Stöhr, G. Apai, P.S. Wehner, F.R. Mc Feely,
R.S. Williams und D.A. Shirley, Phys. Rev. B 14,
5144 (1976)
SCLC 75 M. Schlüter, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie und
M.L. Cohen, Phys. Rev. B 12, 4200 (1975)
SG 74 N.J. Shevchik und A. Goldmann, J. Electron Spectrosc.
5, 631 (1974)
SH 70 H. Schmeisser und M. Harsdorff, Z. Naturforsch. 25 a,
1896 (1970)
SHSSSK 75 N. Schwentner, F.-J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski,
W. Steinmann und E.E. Koch, Phys. Rev. Lett. 34,
528 (1975)
SMAWS 76 J. Stöhr, F.R. Mc Feely, G. Apai, P.S. Wehner und
D.A. Shirley, Phys. Rev. B 14, 4431 (1976)
T 32 I. Tamm, Physik. Z. Sowjetunion 1, 733 (1932)
WHP 71 R.E. Watson, J. Hudis und M.L. Perlmann, Phys. Rev.
B 4, 4139 (1971)
WLADY 79 G.P. Williams, G.J. Lapeyre, J. Anderson, R.E. Dietz-
und Y. Yafet, J. Vac. Sci. Techn. zur Veröffentlichung
WSAMWS 76 P.S. Wehner, J. Stöhr, G. Apai, F.R. Mc Feely, R.S.
Williams und D.A. Shirley, Phys. Rev. B 14, 5144
(1976)
WWSS 77 R.S. Williams, P.S. Wehner, J. Stöhr und D.A. Shirley,
Phys. Rev. Lett. 39, 302 (1977)
YGWK 78 V.Y. Young, R.A. Gibbs und N. Winograd, Chem. Phys.
Lett. 54, 378 (1978)

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Forschungsgruppe F 41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg.

Herrn Prof. Dr. C. Kunz gilt mein besonderer Dank für die Anregung und Förderung der Arbeit. Für die gute Betreuung bin ich den Herren Dr. W. Eberhardt und Dr. G. Kalkoffen zu sehr herzlichem Dank verpflichtet. Herrn Dr. K. L. I. Kobayashi danke ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Für ihre wertvolle Hilfe bei der Lösung technischer und physikalischer Probleme bin ich den Herren R. Gerlach, Dr. W. Gudat, Prof. Dr. M. Harsdorff, Dr. E. E. Koch, und Dr. V. Saile dankbar. Allen Mitgliedern der Gruppe F 41 gilt darüber hinaus mein Dank für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Die mühevollen Schreiarbeiten übernahm Frau S. Heurich, einen Teil der Zeichnungen stellten Frau V. Fischer und Herr W. Knaut fertig, und Herr J. Schmidt und Frau Soerensen besorgten die Photoarbeiten. Ihnen allen bin ich zu Dank verpflichtet.

