1 Theoretische Analyse Elektronenspektroskopischer Meßdaten von Festkörpern

Die elektronische Bandstruktur der Valenzelektronen bestimmt maßgeblich viele physikalische Eigenschaften von Verbindungshalbleitern. Das Interesse an Grundlagenforschung in diesem Bereich entstammt daher zu einem Teil aus der technologischen Bedeutung für Schaltungsintegration und Optoelektronik, denn die zunehmende Miniaturisierung erfordert auch bei schon gut untersuchten Substanzen weitere Erkenntnisse über die spezielle Physik an Oberflächen und Grenzflächen. Zum anderen eignen sich gerade solche wohlbekannten Systeme auch dazu, Verständnis über grundlegende physikalische Prozesse an Ober- und Grenzflächen zu erlangen.

Die experimentelle Bestimmung der Bandstrukturen erfolgt indirekt über die Messung von Photoemissionsspektren, die teilweise einer eingehenden theoretischen Diskussion bedürfen, um Aussagen über die zugrunde liegende Bandstruktur zu erlauben.

Daher zielen die Untersuchungen auf eine vollständige Analyse des Photoemissionsprozesses. Dabei werden die Wechselwirkungen der Festkörperelektronen sowohl mit dem einfallenden Licht als auch mit dem emittierten Elektron ab initio berücksichtigt. Das beinhaltet die Berechnung des Grundzustands, der angeregten Zustände und einer Reihe von Wechselwirkungsprozessen. Innerhalb der Photoemission werden folgende theoretische Aufgaben bearbeitet:

– Berechnung der elektronischen Struktur für Volumen, verschiedene Oberflächen und Grenzflächen.

– Bestimmung geometrischer Grenzflächenstrukturen aus volldynamischen Rechnungen zur Streuung langsamer Elektronen.

– Berechnung der Photoemissionsspektren mit Bestimmung der Anregungswahrscheinlichkeit und des Transports des Photoelektrons vom Festkörper in den Detektor (Einstufenmodell) in Einteilchennäherung.

Darüber hinaus stellt die Einbeziehung von Vielteilcheneffekten, wie allgemein in der Grundlagenforschung, ein aktuelles Problem dar. Dazu werden die dielektrischen Eigenschaften und die Selbstenergie bestimmt. Ein anderer Zugang wird über die quantenmechanische Monte-Carlo-Simulation von Grundzustand und Transport erreicht.

Die Untersuchungen geschehen in enger Zusammenarbeit mit der experimentellen Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Skibowski.

Die Untersuchungen werden durch Promotionsstellen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Bundesministeriums für Forschung und Technologie sowie durch Stipendien des Landes Schleswig-Holstein unterstützt.

1.1 Die Berechnung der elektronischen Struktur

Die Bestimmung der Anfangs- und Endzustände der Photoemission erfordert die Berechnung der Volumenbandstruktur und der komplexen Bandstruktur.

Es wurden höchstgenaue Volumenbandstrukturrechnungen selbstkonsistent für die Schichtkristalle TiS_2, $TiSe_2$, $TiTe_2$ und für die Perovskite $KTaO_3$, $KNbO_3$ durchgeführt. Die Genauigkeit dieser Methode versetzte uns in die Lage, ein neues Verfahren für die Berechnung der komplexen Bandstruktur zu entwickeln [7]. Für die Berechnung der Oberflächenbandstrukturen haben wir eine schnell konvergierende Renormierungsmethode programmiert, deren Implementation einer internationalen Programmbibliothek eingegliedert wurde [6]. Inzwischen konnte dieses Verfahren für Grenzflächen erweitert werden [2]. Es wird untersucht, ob sich neuronale Netze dazu eignen, Parameter für ein halbempirisches Verfahren aus elektronischen Bandstrukturen oder Zustandsdichten zu gewinnen.

Wegen der zunehmenden Bedeutung der II-VI-Verbindungshalbleiter wurde die elektronische Struktur von Kadmiumtellurid, einem Vertreter dieser Substanzklasse, untersucht. Für verschiedene CdTe-Oberflächen wurden teilweise erstmalig Bandstrukturen berechnet [3, 4, 14]. Exemplarisch für einen Metall-Halbleiter-Kontakt wurde die (110)-Oberfläche eines Galliumarsenidkristalls betrachtet, die mit Antimon bedeckt ist. Für Overlayer-Systeme mit mehr als zwei Lagen Antimon muß die Inkommensurabilität der beiden Kristalle in Betracht gezogen werden. Es wurden Systeme mit ein, zwei und drei Lagen Antimon auf GaAs(110) untersucht, sowie als Abschluß das Interface zwischen den Halbräumen aus Antimon und Galliumarsenid [1, 2].

Weiterhin wurde eine Routine zur analytischen Differentiation der Überlapp- und Transfermatrizen entwickelt, die im Zusammenhang mit Tight-Binding-Rechnungen benötigt werden. Zur Untersuchung temperaturabhängiger elektronischer Eigenschaften von Schichtkristallen, insbesondere von $TiSe_2$, wurden mit Hilfe eines Rekursionsverfahrens Clusterrechnungen durchgeführt. Die im Ortsraum durchgeführten Rechnungen bauen auf einer Tight-Binding-Näherung des ungestörten Kristalls auf, in die dann lokale Defekte, wie Ladungsdichtewellen und Störungen des Kristallgitters eingebaut werden. Mit Hilfe dieses entwickelten Programmpaketes wurden Oberflächenelektronendichten berechnet und mit STM-Aufnahmen (Tunnelmikroskop) verglichen. Darauf aufbauend wurden die auf eine AFM-Spitze (Kraftmikroskop) wirkenden Kräfte bestimmt.

1.2 Die Bestimmung der geometrischen Struktur

Die bisher durchgeführten LEED-Rechnungen [8, 13], die ein durch das *muffin-tin*-Modell beschriebenes Einteilchenpotential im Innern des untersuchten Kristalls verwenden, zeigen in den I(E)-Spektren für die Oberflächen der III-V-Halbleiter eine größere Abweichung von experimentellen Ergebnissen, als man es von den metallischen Oberflächen her kennt. Eine Ursache ist in dem vereinfachten Potentialmodell zu vermuten, da im Halbleiter die Potentiale um die Kristallatome herum stärker von der Kugelsymmetrie abweichen als in Metallen, insbesondere im Bereich der Oberflächen, wo die III-V-Halbleiter zusätzlich relaxieren bzw. rekonstruieren. Um über das *muffin-tin*-Modell hinausgehende LEED-Rechnungen mit einem Vielfachstreuformalismus durchzuführen, wurde zunächst ein Programm zur Berechnung der Streu-t-Matrix eines Kristallatoms unter Berücksichtigung des vollständigen Kristallpotentials entwickelt. Für verschiedene Kristallgeometrien und Potentialmodelle haben wir die Streuamplituden zu ebenen Wellen berechnet und graphisch analysiert [9].

1.3 Die Photoemissionsrechnungen

Genaue Berechnungen der Photemissionsspektren erfordern die Verwendung des Einstufenmodells für den Halbraum, wie die Rechnungen für Verbindungshalbleiter und Schichtkristalle zeigen. Bei der Einbeziehung selbstkonsistenter Bandstrukturrechnungen, nichtperiodischer Störungen und Abschirmungen an Halbleiteroberflächen wird zur Fortentwicklung dieser Verfahren und Programme und zur Isolation einzelner Effekte aber auch mit vereinfachten Zugängen gearbeitet. U.a. werden mit Hilfe des Rekursionsverfahrens und vereinfachten Endzuständen Photoemissionsspektren für nichtperiodische Geometrien bestimmt. Auch zeigt der berechnete Photoemissionsstrom aus Oberflächenbändern von Halbleitern als Auswirkung von elektrodynamischer Response eine Abhängigkeit von der Frequenz der eingestrahlten Photonen. Erste Rechnungen, ebenfalls mit vereinfachten Endzuständen, ergeben für die normale Emission von verschiedenen reinen (110)-Halbleiteroberflächen eine deutliche Abhängigkeit der Intensität von der Energie der einfallenden Photonen [15, 16].

Bei den vollen Rechnungen im Einstufenmodell wurden für die Halbleiter GaAs und CdTe der Einfluß des Potentials an der Oberfläche und für den Schichtkristall TiS_2 die Wechselwirkung mit der einfallenden Strahlung einbezogen. Es hat sich herausgestellt, daß der Einfluß der Potentialbarriere auf die Energieverteilungskurven berücksichtigt werden muß [5]. Das Photoemissionsexperiment an Schichtkristallen in normaler Richtung zeigt, daß die starken Emissionen aus p_z–artigen Valenzbändern nur verstanden werden können, wenn der Response auf das einwirkende elektrische Feld mit mikroskopischen, nichtlokalen Modellen behandelt wird. Damit konnte der Einfluß von Volumenplasmonen, von Multipolplasmonen, der Friedeloszillationen und der lokalen Feldkorrekturen auf die Spektren von TiS_2 untersucht und die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessert werden [10, 11]. Weitere für die Photoemission wichtige Detailfragen können vermutlich aber erst durch die Berechnung der mikroskopischen dielektrischen Funktion des dreidimensionalen Kristalls beantwortet werden.

Weiterhin ist ein Programm für volle Rechnungen im Einstufenmodell von den Halbleitern auf die Schichtkristalle erweitert worden. Es bildet nun den Ausgangspunkt zur Einbeziehung von Vielteilcheneffekten in die Photoemission.

1.4 Die Berücksichtigung von Wechselwirkungen

Die mikroskopische wie auch die makroskopische dielektrische Funktion für $TiSe_2$ wurde innerhalb der Random-Phase-Approximation in Abhängigkeit von Frequenz und Wellenvektor berechnet. Dabei ist die dielektrische Funktion als Matrix in den reziproken Gittervektoren des Kristalls zu bestimmen. Die Ergebnisse stimmen mit Meßdaten gut überein. Unerwartet treten in der Nähe der Plasmafrequenz durch den Kristall induzierte starke lokale Felder auf, die für die Schichtkristalle typisch zu sein scheinen. In einem weiteren Schritt wurde das Potential um den Austauschterm erweitert. Auch bei diesen Rechnungen bleibt der lokale Feldeffekt und die Anisotropie in der DF erhalten. Zur Berechnung der oberflächenspezifischen Abschirmung des elektrischen Feldes wurde ein Verfahren entwickelt, das über das sonst übliche Jelliummodell hinausgeht und eindimensionale Bandstruktureffekte berücksichtigt. Das Programmpaket umfaßt ausgehend von einer positiven Hintergrundladungsdichte die Berechnung des Grundzustands, der Einteilchensuszeptibilität und die Invertierung der mikroskopischen Responsegleichungen in einem selbstkonsistenten Verfahren. Als wesentliches Ergebnis ist ein Fehlen der Multipolmode im Kristall festzuhalten.[12]

Vielteilcheneffekte werden in die Berechnung der Bandstruktur $E(\vec{k})$ bei Halbleitern und Isolatoren durch die Selbstenergie, $\Sigma(\vec{k},\omega)$, einbezogen, die für alle Argumente $\vec{k}$ und ω die Hamilton-Matrix korrigiert. Als wesentliche Größe wird dazu die dynamisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung des Halbraumes, d.h. speziell die numerische Kenntnis der Polarisierbarkeit bzw. dielektrischen Funktion, benötigt. Auf die bisher üblichen Modellannahmen über die Abhängigkeit dieser Größen von $\vec{k}$ und ω verzichten wir, da sich diese Modelle auf Rechnungen für Volumenkristalle gründen und somit die Einzelheiten der Oberflächenbandstruktur nicht berücksichtigen. Die Entwicklung eines Programms zur Berechnung der dielektrischen Funktion des GaAs-Volumenkristalls wurde abgeschlossen. Der Algorithmus läßt sich leicht auf den Halbraum erweitern, was für die Polarisierbarkeit bereits Anfang 1994 geschehen ist.

Mit quantenmechanischer Monte-Carlo-Simulation wurde der Grundzustand von Lithium berechnet. In dieser Vielteilchenrechnung ist die Elektronenkorrelation enthalten. Die Minimierung bezüglich der Gesamtenergie wurde für das Lithiumatom und für den Festkörper Lithium durchgeführt. Die Minimierung für das Galliumatom, das Arsenatom und den Halbleiter Galliumarsenid wurde vorbereitet. Ein angestrebtes Ziel ist die Beschreibung des Transportes „heißer“ Elektronen bei hohen elektrischen Feldern in Galliumarsenid, was für die Anwendung in Halbleiterbauelementen auch von grundlegendem Interesse ist. In Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern der Universität Rostock wurde der Transport bereits konventionell durch die Lösung der Boltzmanngleichung untersucht [17].

Prof. Dr. W. Schattke; Prof. A. Yang (Hang Zhou); Dr. E. E. Krasovskii (Kiew), Dr. D. Samuelsen, Dr. M. Stobbe(Rostock); Dipl.-Phys. A. Becher, Dipl.-Phys.

A. Bödicker, Dipl.-Phys. H. Eckstein, Dipl.-Phys. R. Kaltefleiter, Dipl.-Phys. A. Leventi-Peetz, Dipl.-Phys. D. Lukas, Dipl.-Phys. J.-V. Peetz, Dipl.-Phys. R. Schnurpfeil, Dipl.-Phys. C.-H. Solterbeck; cand.-phys. J. Dittmer, cand.-phys. F. Starrost

Literatur

[1] A. Bödicker and W. Schattke, Electronic Structure of the Interface of GaAs(110)/Sb(xL), in: B. Lengeler, H. Lüth, W. Mönch and J. Pollmann (ed.), *Formation of Semiconductor Interfaces*, World Scientific, Singapore 1994, p. 223

[2] A. Bödicker, W. Schattke, J. Henk, R. Feder, Interface electronic structure by the Renormalization Method: Theory and Application to Sb/GaAs, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 1927 (1994); Erratum, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 7143 (1994)

[3] K.-U. Gawlik, J. Brügmann, S. Harm, C. Janowitz, R. Manzke, M. Skibowski, C.-H. Solterbeck, W. Schattke, B. A. Orlowski, Electronic Structure of the CdTe(100)-(1x1) Surface, Acta Phys. Pol. A**82**, 355 (1992)

[4] K.-U. Gawlik, J. Brügmann, S. Harm, C. Janowitz, R. Manzke, M. Skibowski, C.-H. Solterbeck, W. Schattke and B. A. Orlowski, Surface Band Structure of CdTe $(100)-(1\times1)$, in: Ping Jiang and Hou-Zhi Zheng (ed.), *The Physics of Semiconductors*, World Scientific, Singapore 1992, Vol. 1, p. 485

[5] J. Henk, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, M. Skibowski, Surface Barrier and Polarization Effects in the Photoemission from GaAs(110), Phys. Rev. B**47**, 2251 (1993)

[6] J. Henk, W. Schattke, A Subroutine Package for Computing Green's Functions of Relaxed Surfaces by the Renormalization Method, Comput. Phys. Commun., **77**, 1 (1993)

[7] E. E. Krasovskii, W. Schattke, The extended-LAPW-based k*p method for complex bandstructure calculations, Solid State Commun. (1994) accepted

[8] J.-V. Peetz, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, M. Skibowski, Analysis of TCS-data of GaAs(110) with VLEED-calculations, Phys. Rev. B **46**, 10127 (1992)

[9] J.-V. Peetz, W. Schattke, Non-Muffin-Tin Atomic Scattering-Matrices for Semiconductor LEED-Calculations, J. Electron Spectrosc. **68**, 167 (1994)

[10] D. Samuelsen, E. Pehlke, W. Schattke, O. Anderson, R. Manzke, M. Skibowski, Observation of Surface-Induced Photon Fields in the Photoemission of $1T$-TiS_2, Phys. Rev. Lett. **68**, 522 (1992)

[11] D. Samuelsen, Ailing Yang, W. Schattke, Detection of the Longitudinal Photon Field in Surface Screening by Photoemission Spectra, Surf. Sci. **287**, 676 (1993)

[12] D. Samuelsen, W. Schattke, Electromagnetic Surface Response for a Solid with One-dimensional Crystallinity Phys. Rev. B, (1993) accepted

[13] R. Schnurpfeil, J.-V. Peetz, W. Schattke, LEED-I(U)-Investigations of the Structure of the As-Terminated GaAs($\overline{1}\,\overline{1}\,\overline{1}$) (2x2)-Surface, in: Ping Jiang and Hou-Zhi Zheng (ed.), *The Physics of Semiconductors*, World Scientific, Singapore 1992, Vol. 1, p. 425

[14] C.-H. Solterbeck, W. Schattke, Electronic Structure of Different CdTe-Surfaces, in: Ping Jiang and Hou-Zhi Zheng (ed.), *The Physics of Semiconductors*, World Scientific, Singapore 1992, Vol. 1, p. 538

[15] C.-H. Solterbeck, D. Samuelsen, A. Yang, W. Schattke, Plasmon Enhancement of Photoemission from Semiconductor Surface States, in: B. Lengeler, H. Lüth, W. Mönch and J. Pollmann (ed.), *Formation of Semiconductor Interfaces*, World Scientific, Singapore 1994, p. 61

[16] C.-H. Solterbeck, D. Samuelsen, A. Yang, W. Schattke, Estimation of Photoemission Intensities and the Surface Photoelectric Effect, J. Electron Spectrosc. **68**, 313 (1994)

[17] M. Stobbe, R. Redmer, W. Schattke, Impact Ionization Rate in GaAs, Phys. Rev. B **49**, 4494 (1994)