

Berechnung von Spektren der energie- und winkelaufgelösten Photoemission an III/V-Halbleiteroberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Thomas Strasser

Kiel
2005

Referent/in: Prof. Dr. W. Schattke

Korreferent/in:

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel, den

Der Dekan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Eigenschaften der III/V-Halbleiter	7
2.1	Probenherstellung	8
2.2	Geometrische Eigenschaften des Volumens	9
2.3	Elektronische Struktur des Volumens	12
2.4	Oberflächeneigenschaften	13
2.4.1	Die (001) Oberfläche	15
2.4.2	Die InAs(110) Oberfläche	18
2.4.3	Die GaN(0001) Oberfläche	19
2.4.4	Die GaN(10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche	21
2.5	(GaAs) _n (AlAs) _m Superlattices	22
3	Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	25
3.1	Die Berechnung der Anfangszustände	28
3.1.1	Halbraumproblem und Tight-Binding-Methode	28
3.1.2	Die Extended-Hückel-Theorie	32
3.1.3	Wellenfunktionen und Überlappintegrale	32
3.2	Die Berechnung des Endzustandes	33
3.2.1	LEED-Endzustand und Matching	34
3.2.2	Die Pseudopotentialmethode	36
3.2.3	Die Komplexe Bandstruktur	38
3.3	Die Berechnung des Photostroms	42
4	Übersicht über die Publikationen	44
4.1	Photoemission an GaN Oberflächen	44
4.2	Große Einheitszellen: GaAs(100)-c(4 × 4)	51
4.3	Photoemission an GaAs/AlAs Superlattices	54
4.4	Austrittstiefenkurven am InAs(110)	58
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	60
A	Die Veröffentlichungen	63
A.1	Valence-band photoemission from GaN(001) and GaAs:GaN surfaces	63
A.2	Valence-band photoemission from the GaN(0001) surface	73
A.3	Angle Resolved Photoemission Spectroscopy of GaN(10 $\bar{1}$ 0): Experiment and Theory	83

INHALTSVERZEICHNIS

A.4	Valence-band photoemission from GaAs(100)-c(4 × 4)	89
A.5	One-step photoemission calculations for ideal GaAs(001) and AlAs(001) surfaces and (GaAs) _m (AlAs) _n superlattices	96
A.6	Contributions of the escape depth to photoelectron intensity of a well defined initial state	107
B	Einführung in das Programmpaket KSAP	112
B.1	Übersicht über die Programmteile	112
B.2	Vorstellung der einzelnen Programmteile	113
B.2.1	Die Photoemission	113
B.2.2	Die Pseudopotentialbandstruktur	116
B.2.3	Die Volumenbandstruktur der Anfangszustände	116
B.2.4	Die Berechnung der Überlappe	117
B.3	Neue Substanzen und Geometrien	117
	Literaturverzeichnis	119
	Liste der Veröffentlichungen/Tagungsbeiträge	130
	Summarization (in English)	133

Kapitel 1

Einleitung

Ein wichtiges experimentelles Verfahren zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörperoberflächen ist die energie- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit Licht aus dem UV Bereich des elektromagnetischen Spektrums. In diesem Energiebereich liegt die Austrittstiefe der Elektronen in der Größenordnung von 10 \AA so daß dieses Verfahren eine hohe Oberflächenempfindlichkeit besitzt. Jedoch detektiert die Photoemission nicht direkt die besetzten Anfangszustände, sondern sie beinhaltet die Anregung in auslaufende Streuzustände, und das emittierte Elektron unterliegt einer Reihe von Vielteilchenwechselwirkungen. Außerdem stellen die Spektren immer eine Überlagerung von Eigenschaften der Kristalloberfläche und seines Volumens dar.

Eine Folge hiervon ist, daß einfache experimentelle Auswerteverfahren zur Bestimmung der Bandstruktur Fehler von bis zu 200 meV beinhalten [ScHo03]. Außerdem enthalten die experimentellen Spektren neben Informationen zur Dispersion von Bändern auch solche, die sich in Intensitäten, Linienbreiten und Matrixelementen verstecken. Einen Zugang zu diesen Informationen liefern theoretische Rechnungen im Einstufenmodell. Aufbauend auf den Arbeiten von Henk *et al.* [HeSc89, HeSc93II] hat sich hieraus das Softwarepaket KSAP (*Kieler Software for Angular Resolved Photoemission*) entwickelt, in dem die Photoemission für III/V- Halbleiter implementiert wurde. Im Rahmen dieser Dissertation soll untersucht werden, wie Rechnungen im Einstufenmodell mit KSAP zur theoretischen Analyse experimenteller Daten beitragen können. Hier geht es darum, direkt gerechnete Spektren mit experimentellen Spektren zu vergleichen und diese dann mit Hilfe der in der Theorie verfügbaren Informationen zu Zustandsdichten, Bandstrukturen, Matrixelementen und Endzustandsbändern zu interpretieren.

Interessante Kandidaten für diese Untersuchung sind zunächst die III/V-Nitridhalbleiter. Diese haben in den letzten Jahren eine hohe Aufmerksamkeit erfahren, da sie aufgrund ihrer großen direkten Bandlücken für Anwendungen in der Optoelektronik geeignet sind. Hierbei geht es um die Herstellung von Leucht- und Laserdioden mit hohen Wirkungsgraden, langer Lebensdauer und niedrigen Produktionskosten für den blauen und ultravioletten Spektralbereich [NaFa99, Ort98, Ja00]. Für die weitere Entwicklung sind hier Kenntnisse über die elektronischen und geometrischen Eigenschaften der Oberflächen unerlässlich.

Als Vertreter dieser Stoffgruppe wird in dieser Arbeit das GaN untersucht. Dieses läßt sich in zwei verschiedenen Kristallstrukturen herstellen, der kubischen Zinkblendestruktur und in der Wurtzitstruktur. Dichtefunktionalrechnungen sagen für beide Systeme

stabile 1×1 Rekonstruktionen der (001), bzw. (0001) Oberflächen voraus, die durch metallische Ga-Bindungen an der Oberfläche stabilisiert werden. In dieser Eigenschaft unterscheiden sich die Nitride fundamental von anderen bekannten III/V- Halbleitern, wie dem GaAs. Hier gilt es zu klären, ob anhand von Photoemissionsrechnungen diese metallischen Ga-Bindungen an der Oberfläche in vorliegenden experimentellen Daten identifiziert werden können. Darüber hinaus zeigen die aus Photoemissionsexperimenten ermittelten Bandstrukturen noch erhebliche Abweichungen zu modernen Bandstrukturechnungen. Eine theoretische Analyse im Ein-Stufen-Modell soll helfen, diese Abweichungen zu klären. Hierbei darf nicht verschwiegen werden, daß auch zwischen verschiedenen Bandstrukturechnungen noch Diskrepanzen existieren. Diese Arbeit prüft, ob Photoemissionsrechnungen, die auf verschiedenen Bandstrukturechnungen aufbauen, im Vergleich mit dem Experiment Aussagen zur Güte dieser Bandstrukturen erlauben. Da sowohl die (001) als auch die (0001) Oberfläche im Ultrahochvakuum durch epitaktische Verfahren präpariert werden müssen, wird zudem in dieser Arbeit die $(10\bar{1}0)$ Oberfläche der Wurtzitphase herangezogen. Diese Oberfläche wird durch Spalten eines Volumenkristalles hergestellt und dient daher als Referenz.

Die zu untersuchenden GaN Oberflächen sind mit ihren 1×1 Rekonstruktionen noch relativ einfache Systeme. Viele weitere technologisch bedeutende III/V- Halbleiter, wie das GaAs, zeigen an ihrer Oberfläche eine Vielzahl von Rekonstruktionen mit großen Einheitszellen parallel zur Oberfläche. Für die Photoemission bedeutet dies eine veränderte Periodizität in k_{\parallel} und eine Vielzahl neuer Oberflächenbänder, die sich aus dem Zurückfallen und Aufspalten in eine kleinere Brillouinzone ergeben. Um hier die Möglichkeiten der theoretischen Analyse zu testen, werden in dieser Arbeit Spektren für eine GaAs(001)- $c(4 \times 4)$ Oberfläche gerechnet und mit experimentellen Daten verglichen.

Leucht- und Laserdioden bestehen nicht aus einem einzelnen Halbleitermaterial. Vielmehr werden in modernen Halbleiterbauelementen verschiedene Materialien aufeinander abgeschieden. Erstellt man eine periodische Abfolge verschiedener Halbleitermaterialien, so spricht man von *Superlattices*. Durch geeignete Wahl der Materialien und Schichtdicken lassen sich so neue Bandstrukturen maßschneidern. In Wachstumsrichtung bedeutet dieses eine veränderte Periodizität der elektronischen Struktur in k_{\perp} . Am Beispiel eines GaAs/AlAs *Superlattice* wird in dieser Arbeit untersucht, welche Informationen man aus Photoemissionsmessungen an diesen Übergittern gewinnen kann. Dieses ist insbesondere deshalb interessant, weil die veränderte Periodizität senkrecht zur Oberfläche eine Eigenschaft des Volumenkristalles ist, während die Photoemission eigentlich oberflächenempfindlich ist.

Die Frage der Volumen- und Oberflächenempfindlichkeit soll abschließend noch einmal am Beispiel des n-dotierten InAs(110) aufgegriffen werden. Bedeckt man diese Oberfläche mit einigen Prozent Eisen, so bewirkt die Bandverbiegung die Einstellung eines zweidimensionalen Elektronengases nahe der unteren Leitungsbandkante. An diesem Zustand wurden auf experimenteller Seite Messungen im CIS (*constant initial state*)-Modus der

Photoemission durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Rechnungen im Einstufenmodell untersucht, welchen Einfluß die Austrittstiefe der Photoelektronen auf diese Spektren hat.

Diese kumulative Arbeit gliedert sich daher wie folgt: Das Kapitel 2 gibt zunächst eine Einführung in die geometrische und elektronische Struktur der III/V- Halbleiter. Schwerpunkt sind hierbei die Eigenschaften der Oberfläche und die Darstellung, der für diese Arbeit relevanten Rekonstruktionen. Kapitel 2 schließt mit einem Überblick über Heterostrukturen und *Superlattices*. Kapitel 3 behandelt den theoretischen Hintergrund der Photoemission im Einstufenmodell. In Kapitel 4 fasse ich die wesentlichen Ergebnisse und Schlußfolgerungen aus den dieser kumulativen Dissertation zugrundeliegenden Veröffentlichungen zusammen.

Die Veröffentlichungen selbst bilden den Anhang A. Dieser umfaßt die Arbeiten:

- Valence-band photoemission from GaN(001) and GaAs:GaN surfaces
- Valence-band photoemission from the GaN(0001) surface
- Angle Resolved Photoemission Spectroscopy of GaN($10\bar{1}0$): Experiment and Theory
- Valence-band photoemission from GaAs(100)-c(4×4)
- One-step photoemission calculations for ideal GaAs(001) and AlAs(001) surfaces and $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ superlattices
- Contributions of the escape depth to photoelectron intensity of a well defined initial state

Im Anhang B wird abschließend eine Übersicht in das Softwarepaket KSAP gegeben, das dieser Arbeit zugrunde liegt.

Kapitel 2

Eigenschaften der III/V-Halbleiter

Die III/V- Halbleiter sind als Verbindungshalbleiter aus Elementen der III. und V. Hauptgruppe des Periodensystems aufgebaut. Diese Arbeit behandelt die Vertreter GaN, GaAs, AlAs und InAs. Die kovalente Bindung in den Verbindungshalbleitern wird von den sp^3 - Hybridorbitalen bestimmt. Diese sind die Ursache für die kubisch flächenzentrierten Raumgitter, in denen diese Substanzen kristallisieren. Ausnahme bilden die III/N-Verbindungen, die auch Wurtzit-Struktur aufweisen können. Jedoch sind die Bindungen nicht rein kovalent, sondern besitzen auch einen ionischen Anteil. Ursache hierfür ist die höhere Elektronegativität der Elemente der V. Hauptgruppe. Dieses führt zu einer höheren Elektronendichte im Bereich der Anionen und stärkt die Bindung zwischen den Atomen.

Für Anwendungen in der Optoelektronik ist insbesondere die Größe der Bandlücke interessant. In Abbildung 2.1 ist die Größe dieser Bandlücke für verschiedene Halbleiter gegen die Gitterkonstante aufgetragen. Die Nitride fallen in dieser Darstellung durch ihre große direkte Bandlücke und die kleinen Gitterkonstanten auf. Ursache für die kleinen Gitterkonstanten ist der kleine kovalente Radius des Stickstoffs (0,7 Å verglichen mit 1,10 Å für P, 1,18 Å für As und 1,36 Å für Sb) [Ma64]. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Stickstoffs ist außerdem der ionische Anteil der Bindung in den III/N-Verbindungen besonders hoch. Hierin liegt die Ursache für die großen Bandlücken. Die hohe Bindungsenergie der Nitride (z.B. 2,2 eV für GaN) bewirkt deren hohen Schmelztemperaturen [Ort98]. Die Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über einige Eigenschaften der in dieser Arbeit relevanten Halbleiter.

Moderne Halbleiterbauelemente bestehen aus einer komplizierten Abfolge verschiedener Materialien. So ist es z.B. zur Herstellung von Laserdioden notwendig, sowohl ein optisches als auch ein elektrisches „confinement“ zu erzielen. Optisches „confinement“ bedeutet, daß die Lichtwelle im aktiven Medium des Lasers geführt werden muß, um die stimulierte Emission von Photonen zu fördern. Dieses läßt sich durch die geeignete Wahl der Brechungsindizes in Heterostrukturen erreichen. Gleichzeitig läßt sich in Heterostrukturen elektrisches „confinement“ erzielen. Hierbei werden die elektrischen Ladungsträger in der aktiven Zone konzentriert und bewirken damit die für den Laserbetrieb notwendige Besetzungsinversion.

Um unterschiedliche Halbleitermaterialien möglichst kristallin aufeinander abzuscheiden, sollte die Gitterkonstante der beteiligten Halbleiter gut übereinstimmen. Abbildung 2.1 zeigt, daß die Epitaxie von AlAs auf GaAs aufgrund der fast exakten Übereinstimmung der Gitterkonstanten sehr gute Qualitäten erwarten läßt. Durch die periodische

2.1. PROBENHERSTELLUNG

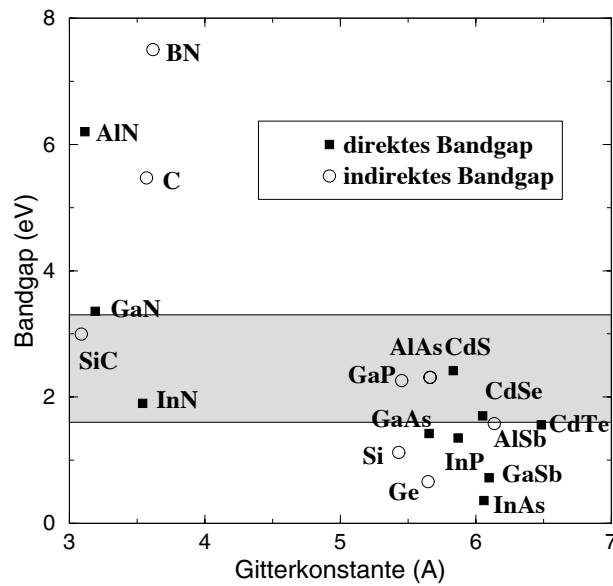


Abbildung 2.1: Größe der Bandlücke einiger Halbleitermaterialien in Abhängigkeit von ihrer Gitterkonstanten. Grau hinterlegt ist der Energiebereich, der in den sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrum fällt.

Abfolge solcher Schichten lassen sich Übergitter, *Superlattices* genannt, herstellen, die ein *tuning* ihrer elektrischen Eigenschaften erlauben.

Dieses Kapitel gibt zuerst ein Überblick über die geometrischen und elektronischen Eigenschaften des Volumens der III/V- Verbindungshalbleiter. Der folgende Abschnitt geht auf die speziellen Eigenschaften der Oberflächen ein. Abschließend folgt ein Abschnitt über *Superlattices*, der zeigt, wie Übergitter die elektronische Struktur beeinflussen.

2.1 Probenherstellung

Da Proben von GaAs und AlAs in der Vergangenheit hinreichend oft beschrieben wurden, wird hier nur auf die Besonderheiten des GaN eingegangen [Ort98, Ja00].

Aufgrund der hohen Schmelztemperatur und des notwendigen hohen Stickstoff- Dampfdruckes lassen sich GaN-Volumenkristalle nicht mit den üblichen Verfahren z.B. nach Bridgman oder Czochralski gewinnen. Vielmehr müssen Volumenkristalle aus geschmolzenem Ga bei Temperaturen von 1400 - 1500⁰C und Stickstoffdrücken von 10 kbar gezüchtet werden. Dieses Verfahren wird vom High Pressure Research Center in Warschau eingesetzt [Grc91, Grc95]. Ein Nachteil ist, daß sich mit dieser Methode nur kleine Kristalle herstellen lassen. So wiesen die am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel untersuchten Proben nur eine Größe von ca. 1,5 x 2,0 x 0,1 mm³ auf

2.2. GEOMETRISCHE EIGENSCHAFTEN DES VOLUMENS

	GaN	GaAs	AlAs	InAs
Gitterkonstante a (Å)	4,50	5,65	5,66	6,06
Bandlücke (eV)	3,3	1,53	2,31	0,43
Art der Bandlücke	direkt	direkt	indirekt	direkt
Schmelztemperatur T (°C)	>2300	1510	1870	1215

Tabelle 2.1: Ausgewählte Eigenschaften einiger III/V- Halbleiter. Die Werte sind den Referenzen [Ed94] und [We91] entnommen.

[Wi99]. Außerdem läßt diese Art der Züchtung vermuten, daß die Kristalle Verunreinigungen anderer Elemente enthalten können.

Eine Alternative stellen epitaktische Verfahren dar. Hierbei werden auf einem geeigneten Substrat, z.B. Saphir oder SiC, GaN Schichten aufgewachsen. Probleme bereiten hierbei die Gitterfehlpassungen zwischen dem Substrat und dem GaN. Bei der *Halide Vapour Phase Epitaxy* (HVPE) wird HCl über eine Schale mit flüssigem Ga geleitet. Es bildet sich GaCl, das in einem Trägergas zum Substrat geführt wird. An der Oberfläche des Substrates reagiert es mit getrennt eingeleitetem NH_3 zu GaN. Bei Temperaturen von 1000-1100 °C erreicht man Wachstumsgeschwindigkeiten von 1 bis 50 μm pro Stunde.

Verwandt mit der HVPE ist die *Metal-organic vapour phase epitaxy* (MOCVD). Bei dieser Technik dient Trimethylgallium als Ga-Quelle. Vorteil ist die niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit der metallorganischen Verbindungen und damit eine leichtere Kontrolle des Schichtenwachstums.

Besonders gut lassen sich das Wachstum und die Reinheit der Schichten in der *Molecular Beam Epitaxy* (MBE) kontrollieren. Das Substrat wird im Ultrahochvakuum auf einem beheizbaren Probenhalter befestigt. Dieser befindet sich vor den Verdampferzellen, die das zu verdampfende Material, z.B. Ga, in sehr reiner Form enthalten. Der Einsatz von Shuttern zum Verschließen der Verdampferzellen und die Kontrolle des Wachstums durch *Reflection High Energy Electron Diffraction* (RHEED) erlauben das gezielte Wachsen einzelner Schichten. Die Wachstumstemperaturen liegen mit 400-800°C niedriger als bei den anderen Verfahren. Da für Stickstoff keine Festkörperquellen zur Verfügung stehen, wird N_2 Gas eingesetzt. Aufgrund seiner hohen Stabilität muß das N_2 Molekül aktiviert werden; dieses geschieht in Radiofrequenzplasmen (RF) oder mit Hilfe der *Electron Cyclotron Resonance* (ECR).

2.2 Geometrische Eigenschaften des Volumens

Die III/V- Halbleiter GaAs, InAs und AlAs kristallisieren in der Zinkblendestruktur (siehe Abbildung 2.2). Diese ergibt sich, wenn man zwei kubisch flächenzentrierte Gitter (*face centered cubic*, fcc), eines mit den Anionen und das andere mit den Kationen besetzt,

2.2. GEOMETRISCHE EIGENSCHAFTEN DES VOLUMENS

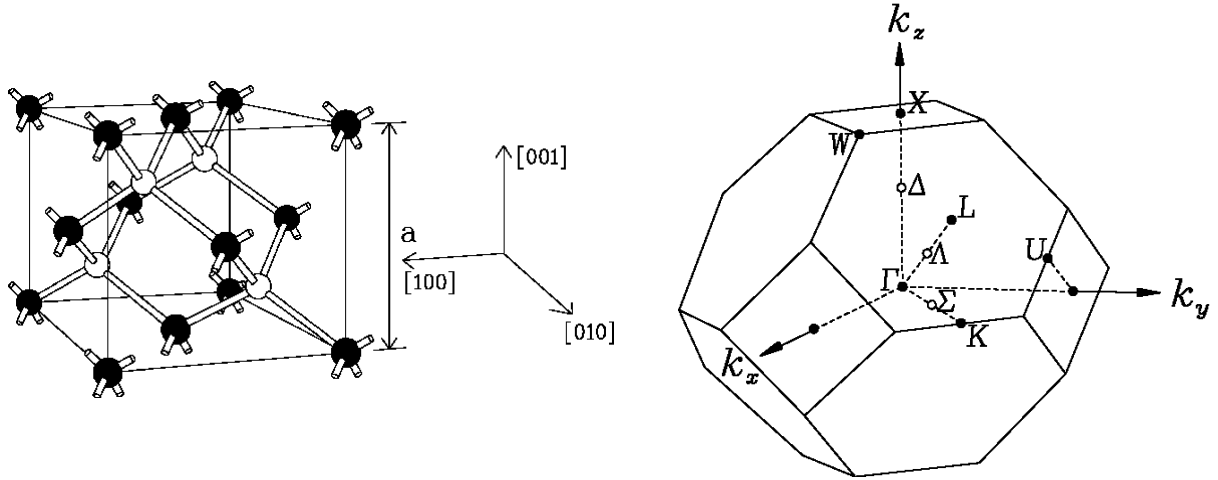


Abbildung 2.2: Die Zinkblendestruktur (weiß die Kationen, schwarz die Anionen) und die dazugehörige Volumenbrillouinzone des fcc-Gitters. Eingezeichnet ist die Lage der hochsymmetrischen Punkte.

ineinander setzt und um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschiebt. Die primitiven Translationsvektoren lauten:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(1, 1, 0), \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a(0, 1, 1), \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}a(1, 0, 1).$$

Sie weisen von einer Ecke des Einheitskubus zu den Zentren der aneinanderstoßenden Flächen. Hierbei ist a die Kantenlänge des Einheitskubus. Die zweiatomige Basis wird von Atomen an folgenden Positionen aufgespannt:

$$\vec{r}_{Kation} = (0, 0, 0), \quad \vec{r}_{Anion} = \frac{1}{4}a(1, 1, 1).$$

Das reziproke Gitter zum flächenzentrierten Gitter ist das kubisch-innenzentrierte Gitter. Die dazugehörige Brillouinzone zeigt die Abbildung 2.2.

Die thermodynamisch stabilste Kristallstruktur des GaN ist die Wurtzitstruktur (Abbildung 2.3). Sie ergibt sich, wenn man zwei hexagonale dichteste Kugelpackungen je einer Atomsorte ineinander verschachtelt und entlang der c -Achse um den Faktor $(3/8)c$ gegeneinander verschiebt. Die Raumgruppe der WZ-Struktur ist $P6_3mc$ (C_{6v}^4). Beschrieben wird das Wurtzitgitter mit der primitiven Einheitszelle des hexagonalen Gitters zusammen mit einer vieratomigen Basis. Die primitiven Translationsvektoren lauten:

$$\vec{t}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2}, 0\right), \quad \vec{t}_2 = (0, a, 0), \quad \vec{t}_3 = (0, 0, c).$$

2.2. GEOMETRISCHE EIGENSCHAFTEN DES VOLUMENS

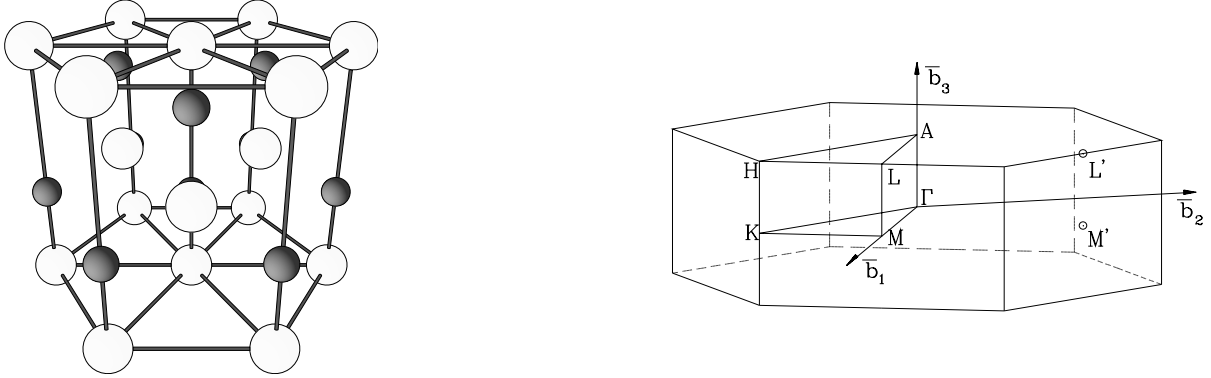


Abbildung 2.3: Die Wurtzitstruktur und die dazugehörige Volumenbrillouinzone des hexagonalen Gitters. Eingezeichnet ist die Lage der hochsymmetrischen Punkte.

Hierbei sind a und c die Gitterkonstanten mit $a = 3,189 \text{ \AA}$ und $c = 5,185 \text{ \AA}$ [Ort98]. Das Verhältnis von c/a beträgt für eine hexagonal dichteste Packung $\sqrt{\frac{8}{3}}$, im realen Kristall GaN ist dieser Wert etwas kleiner. Die vier Basisatome sitzen an den Positionen:

$$\begin{aligned} \vec{r}_{\text{Gallium}} &= (0, 0, 0), & \vec{r}_{\text{Stickstoff}} &= (0, 0, \frac{3c}{8}), \\ \vec{r}_{\text{Gallium}} &= (\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{c}{2}), & \vec{r}_{\text{Stickstoff}} &= (\frac{a}{\sqrt{3}}, 0, \frac{7c}{8}). \end{aligned}$$

Das reziproke Gitter zum hexagonalen Gitter ist ebenfalls hexagonal. Abbildung 2.3 zeigt die dazugehörige Brillouinzone zusammen mit einigen hochsymmetrischen Punkten. Zur Bezeichnung der Richtungen im Kristall wird das Bravais-Miller System mit 3 Vektoren in der hexagonalen Ebene, die jeweils einen Winkel von 120° einschließen, und einem weiteren Vektor, der senkrecht auf der hexagonalen Ebene steht, verwendet.

Wurtzit- und Zinkblendestruktur sind sich sehr ähnlich. Beide zeigen eine tetraedrische Koordination und haben eine Packungsdichte von 74%. Der wesentliche Unterschied ist die Stapelfolge entlang der dichtgepackten, zweiatomigen Schichten. In der Wurtzitstruktur folgt die Reihenfolge der (0001) Schichten einer ABABAB Folge entlang $\langle 0001 \rangle$, während in der Zinkblendestruktur die Stapelfolge entlang $\langle 111 \rangle$ entsprechend ABCABC erfolgt.

Unter geeigneten Wachstumsbedingungen können auch GaN Kristalle in einer Zinkblendestruktur hergestellt werden. So berichten Yang et al. von der Präparation kubischen GaN auf GaAs(001) Substraten mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie [Ya96, YaBr96]. Die genauen Wachstumsbedingungen für die kubische Phase sind noch nicht endgültig geklärt. So lassen sich auch auf Substraten mit hexagonaler Symmetrie (wie GaAs(111)) kubische Filme wachsen. Die niedrigeren Temperaturen in der MBE scheinen das Wachs-

2.3. ELEKTRONISCHE STRUKTUR DES VOLUMENS

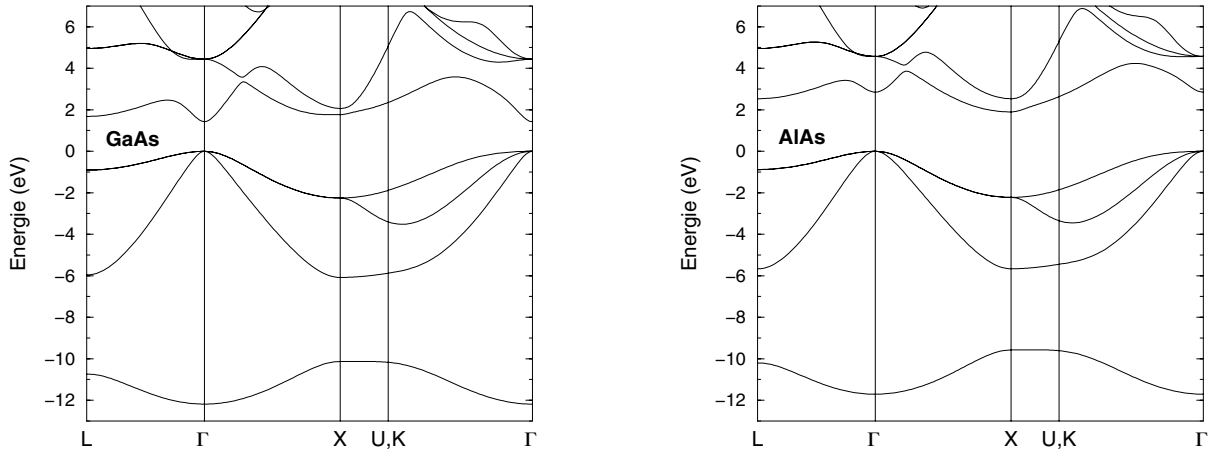


Abbildung 2.4: Volumenbandstruktur von GaAs und AlAs berechnet mit den lokalen Pseudopotentialen nach Cohen und Bergstresser [CoBe66].

tum der kubischen Phase zu begünstigen, jedoch wird auch von Erfolgen mit MOCVD Techniken berichtet [Ort98, Ja00]. Auch nimmt die Anwesenheit von Arsen als *surfactant* Einfluß auf das Wachstum des GaN [FeHa97].

2.3 Elektronische Struktur des Volumens

Für GaAs, AlAs und InAs existieren eine Reihe von Bandstrukturrechnungen. Hierzu gehören die empirischen Pseudopotentialrechnungen [CC76, CoBe66], die *ab initio* Rechnungen von Cardona *et al.* mit relativistischen Muffin-Tin Orbitalen [CaFa88] und Quasiteilchen Rechnungen von Louie *et al.* [ZhLo91]. Abbildung 2.4 zeigt Beispiele für berechnete Bandstrukturen von GaAs und AlAs. Für GaAs liegen sowohl das Maximum des Valenzbandes als auch das Minimum des Leitungsbandes am $\vec{k} = 0$ Punkt der Brillouinzone. GaAs ist also ein direkter Halbleiter. Anders beim AlAs, dieses ist ein indirekter Halbleiter, da das Minimum des Leitungsbandes hier am X-Punkt liegt. Die Interpretation der Bänder ist für beide Verbindungshalbleiter sehr ähnlich. Im Bereich von -13 eV bis -10 eV erkennt man in Abbildung 2.4 ein Band, das hauptsächlich von Anion s-Orbitalen gebildet wird. Über dem heteropolaren Gap liegen drei Bänder, die sich von den p-Orbitalen des Anions und den s-Orbitalen des Kations ableiten. Das untere Leitungsband dominieren die Atome der III. Hauptgruppe.

Auch auf Seiten des GaN gibt es eine Reihe von Bandstrukturrechnungen für kubische und hexagonale Symmetrie. Empirische Pseudopotentiale werden in den Arbeiten [BlOr74, FaXi96, YeCo98] eingesetzt. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit Lokaler Dichte Näherung und auch Generalisierten Gradientenkorrekturen werden die Bandstrukturen in den Referenzen [FiSc93, PaBo94, SuUe95, StWa99, MiSr99] berechnet.

2.4. OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

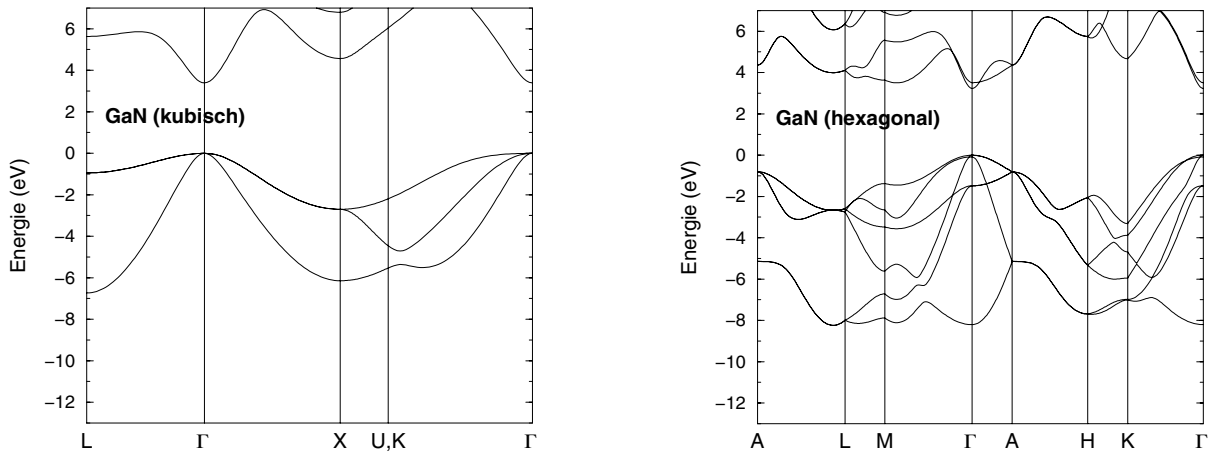


Abbildung 2.5: Volumenbandstrukturen des GaN. Für die kubische Phase wurde die Bandstruktur mit den Pseudopotentialen nach Fan *et al.* [FaXi96] und für die hexagonale Phase mit denen von Bloom *et al* [BlOr74] berechnet.

Abbildung 2.5 zeigt beispielhaft berechnete Bandstrukturen für beide Systeme.

Um zu zeigen welche Unsicherheiten noch in den theoretischen Vorhersagen stecken, werden hier exemplarisch die Ergebnisse zweier moderner Rechnungen verglichen. Die Quasiteilchenrechnungen in GW-Näherung von A. Rubio *et al.* [RuLo93] liefern eine Valenzbandweite von 8,0 eV für hexagonales GaN und von 7,8 eV für die kubische Phase. Die Bandlücke im ersten Fall beträgt 3,5 eV, im zweiten 3,1 eV. In der Arbeit von D. Vogel *et al.* [VoPo97] verwenden die Autoren Pseudopotentiale, in denen sie Korrekturen für die Selbstwechselwirkung und Relaxation eingefügt haben (*self-interaction and relaxation corrections*, SIRC). Mit diesem Ansatz erhalten sie sowohl für das hexagonale als auch das kubische GaN eine Valenzbandweite von 7,1 eV, also deutlich kleinere Werte als die Quasiteilchenrechnung. Die Bandlücke bestimmen sie zu 4,0 eV im hexagonalen Fall und 3,8 eV für die Zinkblendestruktur.

Da die winkelaufgelöste Photoemission die besetzten Zustände detektiert, sollte es mit ihrer Hilfe möglich sein, die von den dargestellten Rechnungen gelieferten Valenzbandweiten zu verifizieren.

2.4 Oberflächeneneigenschaften

Nach dem vorangehenden Abschnitt kann man sich die tetraedisch koordinierten Verbindungshalbleiter durch gemischt kovalent-ionische Bindungen zu den vier nächsten Nachbaratomen zusammengehalten vorstellen. Hierbei ist jede Bindung mit zwei Elektronen besetzt. An der Oberfläche wird diese Geometrie des Volumens gebrochen, und es bleiben eine oder mehrere ungesättigte Bindungen zurück. Diese freien Bindungen an der

2.4. OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

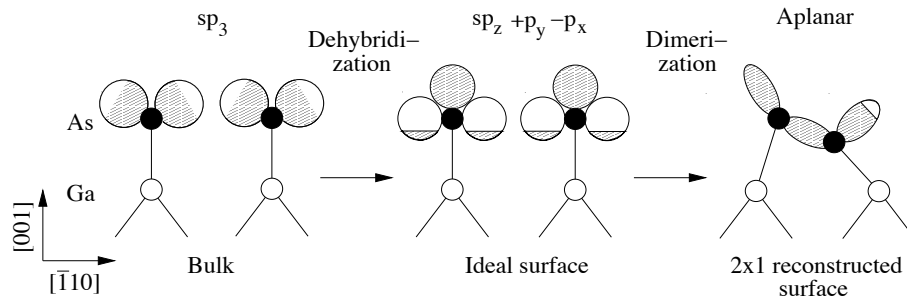


Abbildung 2.6: Modell der Dehybridisierung und Dimerisierung der As-*dangling bonds* auf der GaAs(001) Oberfläche nach [LaJo82].

Oberfläche werden als *dangling bonds* bezeichnet. Eine derartige Oberfläche ist energetisch ungünstig. Um die elektronische Energie der Oberfläche durch Ausbildung neuer Bindungen zu reduzieren, werden an der reinen Oberfläche die Atome ihre vom Volumen vorgegebenen Plätze verlassen. Bleibt hierbei die Symmetrie der idealen Oberfläche erhalten, so spricht man von einer *relaxierten* Oberfläche. In der Notation von Wood [Wo64] entspricht dieses einer (1×1) Struktur. Häufig führt allerdings das Bestreben der instabilen Oberfläche die *dangling bonds* abzusättigen zu einer niedrigeren Symmetrie parallel zur Oberfläche. In diesem Fall spricht man von einer *rekonstruierten* Oberfläche.

Die nichtgesättigten *dangling bonds* sind außerdem für die chemische Reaktivität der reinen Oberfläche verantwortlich. Durch Reaktion mit einem geeigneten Adsorbat, z.B. Wasserstoff, können die freien Bindungen abgesättigt werden. Diese stabilisiert die durch das Volumen vorgegebene Geometrie und passiviert die Oberfläche.

Nach Duke [DuUn96] lassen sich für die Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen fünf Grundprinzipien angeben:

1. Rekonstruktion bewirkt ein Absättigen der *dangling bonds* durch Rehybridisierung oder durch deren Umwandlung in nichtbindende elektronische Zustände. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Ausbildung von Dimeren auf der (001) Oberfläche von Element- und Verbindungshalbleitern. Der Prozeß der Rehybridisierung und Dimerbildung ist schematisch in Abbildung 2.6 gezeigt.
2. Eine Oberfläche kann energetisch günstiger werden, indem die Rekonstruktion die Umwandlung einer metallischen Oberflächenbandstruktur in eine halbleitende bewirkt. Ein Beispiel ist die Si(001)- (2×1) Oberfläche. Die Ausbildung von Dimeren entlang der $[\bar{1}10]$ Richtung führt neben einer σ Bindung zwischen den beteiligten Atomen zu einer bindenden und antibindenden π Bindung. Für einen symmetrischen Dimer ist der energetische Abstand der π und π^* Bindung so gering, daß die aus ihnen resultierenden Oberflächenbänder überlappen. Die Oberfläche zeigt ein

2.4. OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

metallisches Verhalten. Ein Verkippen des Dimers bewirkt eine Aufspaltung, die Oberfläche wird halbleitend [Poll96].

3. Die resultierende Oberflächengeometrie ist die unter gegebenen Präparationsbedingungen energetisch günstigste, die kinetisch erreicht werden kann. Ein Beispiel hierfür ist die später noch detaillierter vorgestellte GaAs(001) Oberfläche. Hier lassen sich je nach Präparationsbedingen Rekonstruktionen verschiedener Symmetrie herstellen [Ba81, Bi90].
4. Die gebildete Oberflächenrekonstruktion ist ladungsneutral (*electron-counting rule*). Die energetisch günstigste Konfiguration wird erreicht, wenn alle *dangling bonds* der Anionen gefüllt und die der Kationen leer sind.
5. Bei gegebener Stöchiometrie ordnen sich die Atome auf der Oberfläche so an, daß die energetische Lage des mit dem Anion-*dangling bond* verbundenen Oberflächenbandes gesenkt wird.

Diese Aufstellung macht deutlich, daß elektronische und geometrische Struktur nicht getrennt voneinander betrachtet werden dürfen. Die gebrochenen Bindungen an der Oberfläche geben Anlaß zu neuen Zuständen, die sich von den Blochzuständen des unendlich periodischen Kristalls unterscheiden. Hierbei unterscheidet man zwischen Oberflächenzuständen, deren Wellenfunktion exponentiell in den Kristall und in das Vakuum hinein abfällt, und Oberflächenresonanzen, deren Wellenfunktion ebenfalls in das Vakuum hinein abfallen, die jedoch in Richtung des Kristalls ausgedehnt sind und an Lösungen der Schrödingergleichung im Volumen ankoppeln.

Die folgenden Abschnitte stellen die geometrischen und elektronischen Eigenschaften der in dieser Arbeit behandelten Oberflächen vor.

2.4.1 Die (001) Oberfläche

Die (001) Oberflächen der III/V- Halbleiter sind die in der Technik gebräuchlichen. Sie werden als polare Oberflächen bezeichnet, da sich in senkrechter Richtung zur Oberfläche Lagen von Kationen und Anionen abwechseln. Die Abbildung 2.7 zeigt die ideale, kationterminierte (001) Oberfläche. Jedes Kation an der Oberfläche verfügt über zwei *dangling bonds*, die in der Abbildung entlang der [110] Richtung liegen. Die primitive Einheitszelle des Oberflächengitters ist einfach quadratisch und hat eine Seitenlänge von $a/\sqrt{2}$. Die dazugehörige Oberflächenbrillouinzone ist ebenfalls in Abbildung 2.7 gezeigt.

Abbildung 2.7 zeigt eine von Ohno berechnete Oberflächenbandstruktur für die ideale, galliumterminierten GaAs(001) Oberflächen [Oh91]. Im Bereich des *fundamental gaps* befinden sich ein *dangling bond* und ein stark dispersiver *bridge bond* artiger Oberflächenzustand. Letzterer ist zwischen den Galliumatomen der Oberfläche lokalisiert.

2.4. OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

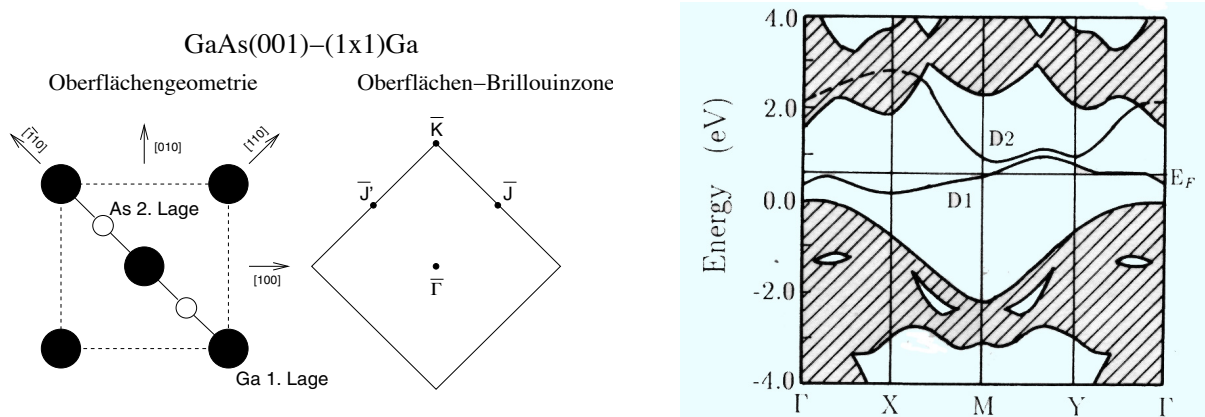


Abbildung 2.7: Die Geometrie einer idealen GaAs(001) Oberfläche, gemeinsam mit der Oberflächenbrillouinzone und einer gerechneten Oberflächenbandstruktur nach Referenz [Oh91]. D1 markiert den *dangling bond*, D2 den *bridge bond*.

Wie beschrieben, ist eine solche ideale Oberfläche energetisch sehr ungünstig und es kommt zur Ausbildung von Rekonstruktionen. Das typische Strukturmerkmal der GaAs(001) Oberfläche ist die Bildung von Dimeren. Die *electron counting rule* erlaubt eine Vielzahl verschiedener Stöchiometrien. Mit abnehmender Arsenkonzentration sind dieses [Mo93]:

$$c(4 \times 4) \rightarrow d(2 \times 4) \rightarrow (1 \times 6) \rightarrow c(6 \times 4) \rightarrow (3 \times 1) \rightarrow (4 \times 1) \rightarrow d(4 \times 2).$$

Diese Arbeit behandelt speziell die GaAs(001)- $c(4 \times 4)$ Oberfläche als ein Beispiel für große Einheitszellen auf III/V- Halbleitern. Abbildung 2.8 zeigt das verwendete Strukturmodell. Es basiert auf Rastertunneluntersuchungen von Biegelsen [Bi90] und Gesamtenergierechnungen von A. Kley [Kl97]. Das gezeigte Oberflächenmodell spiegelt die genannten Strukturprinzipien für die Ausbildung von Rekonstruktionen wieder. Die Bildung von Dimeren sättigt die *dangling bonds* an der Oberfläche ab. Die *electron counting rule* ist erfüllt, und die Oberflächenbandstruktur ist halbleitend.

Die Einheitszelle der $c(4 \times 4)$ Oberfläche ist größer als die der unrekonstruierten Oberfläche. Entsprechend ist ihre Brillouinzone im reziproken Raum kleiner als die der (1×1) . Dieses ist ebenfalls in Abbildung 2.8 zu sehen. Aus dieser Abbildung folgt, daß Wege entlang $\bar{\Gamma}\bar{J}$ und $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ einmal über den Rand der ersten Brillouinzone der rekonstruierten Oberfläche hinausführen. Rückfaltung der Elektronenbänder am Rand der Brillouinzone bewirken eine Verkleinerung der Periodizität der Bänder um einen Faktor zwei und eine Aufspaltung der Bänder am Rand der (4×4) -Brillouinzone.

Die GaAs(001) Oberfläche entspricht mit ihrer Tendenz zur Ausbildung von Rekonstruktionen also dem erwarteten Verhalten. In [NeWa98] untersuchen Neugebauer *et al.*

2.4. OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

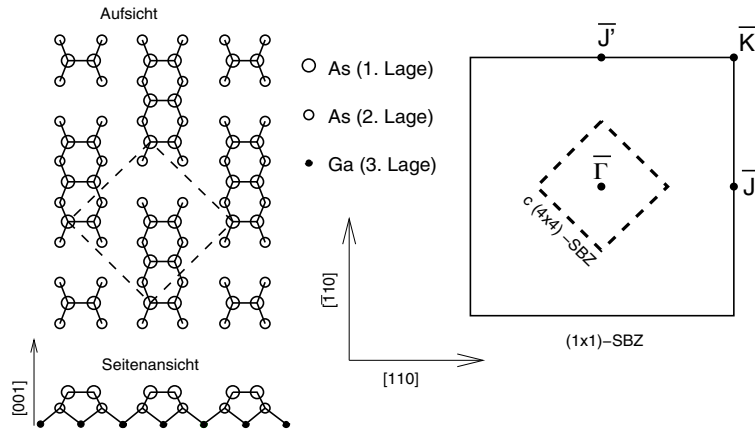


Abbildung 2.8: Strukturmodell für die GaAs(001)- $c(4 \times 4)$ Rekonstruktion und die dazugehörige Oberflächenbrillouinzone. Zur Orientierung ist ebenfalls die Brillouinzone der 1×1 Oberfläche eingezeichnet.

mit Hilfe von *ab initio* Gesamtenergierechnungen die Eigenschaften der GaN(001) Oberfläche und vergleichen sie mit denen der GaAs(001).

Die Rechnungen zeigen, daß für GaAs sowohl eine gallium- als auch eine arsenterminierte, unrekonstruierte (1×1) Oberfläche energetisch ungünstig sind. Verglichen mit der stabilsten Rekonstruktion der GaAs(001) weisen beide (1×1) Oberflächen eine fünffach höhere Energie pro Einheitszelle auf. Hierbei ist die galliumterminierte Oberfläche sogar noch etwas ungünstiger als die arsenterminierte. Die GaN(001) Oberfläche zeigt ein völlig anderes Verhalten: Während die stickstoffterminierte (1×1) Oberfläche energetisch mit der arsenterminierten GaAs Oberfläche vergleichbar ist, ist die galliumterminierte (1×1) GaN Einheitszelle um 3,5 eV günstiger als eine vergleichbare GaAs Einheitszelle.

Die genaue Analyse zeigt, daß die GaN Oberfläche nur eine geringe Relaxation der Ga Atome von 0,08 Å in Richtung des Vakuums aufweist. Die Relaxation der zweiten Schicht (N-Atome) ist bereits vernachlässigbar.

Die Oberflächenbandstruktur für GaN(001) nach Miotto et al. [MiSr99] zeigt im *fundamental gap* (siehe Abbildung 2.9) zwei Oberflächenzustände. Ihre Interpretation entspricht denen in der zuvor diskutierten GaAs Oberflächenbandstruktur. Die starke Wechselwirkung zwischen den Galliumatomen spiegelt sich in der besonders starken Dispersion des *bridge bond* (insbesondere entlang $\bar{\Gamma} - \bar{J}$) wieder. Grund für diese starke Wechselwirkung ist der verglichen mit Gallium sehr kleine kovalente Radius der Stickstoffatome, so daß die Galliumatome an der GaN(001) Oberfläche einen Abstand ähnlich wie in elementarem Gallium einnehmen. Dieses erlaubt es den Galliumatomen der (001) Oberfläche metallische Bindungen wie im Volumenkristall einzugehen und so, ohne Relaxation und Rekonstruktion, die Oberfläche zu stabilisieren.

Als einen weiteren Grund für die Stabilität einer galliumterminierten Oberfläche ver-

2.4. OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

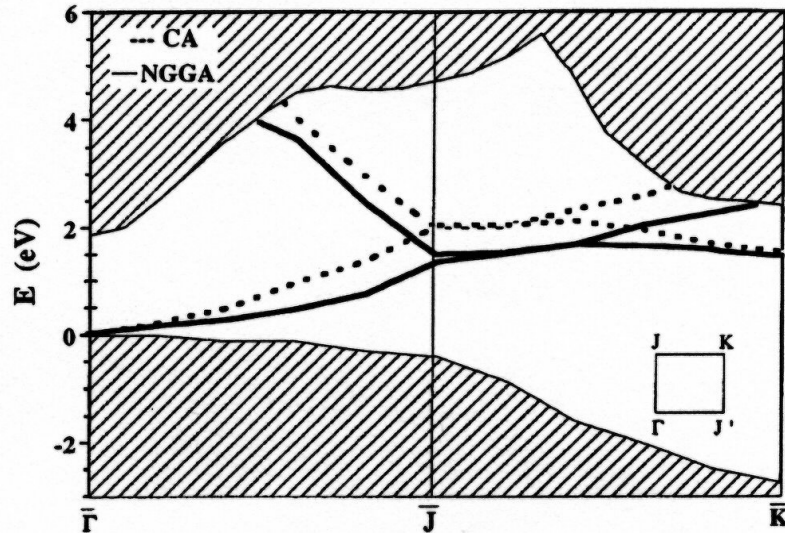


Abbildung 2.9: Ausschnitt aus der Oberflächenbandstruktur der GaN(001) Oberfläche nach Miotto *et al.* (CA: Austauschkorrelationsterm nach Ceperley und Adler, NGGA: Nonlinear core corrections and generalized gradient approximation) [MiSr99]

glichen mit einer stickstoffterminierten geben Neugebauer *et al.* die stark unterschiedlichen Bindungsenergien von Ga und N an. Sie beträgt im Galliumkristall 2,81 eV pro Atom und für ein N₂ Molekül 5,0 eV pro Atom. Der Wert für einen As- Volumenkristall beträgt 2,96 eV/Atom und ist hiermit mit dem für Ga vergleichbar. Diese führt dazu, daß es energetisch aufwändiger ist, ein N Atom von der Quelle an die Oberfläche des Kristalles zu bringen, als ein Ga Atom.

Neugebauer *et al* beschreiben in ihrer Arbeit die Möglichkeit, daß die starke Dispersion der Oberflächenbänder in der $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ Richtung und ihr metallischer Charakter Anlaß zu einem Peierls Übergang in $[1\bar{1}0]$ Richtung geben können. Nach der *electron counting rule* erwartet man eine (1×4) Struktur. Strukturmerkmal der (1×4) sind lineare Galliumtetramere. Die Rechnungen zeigen, daß diese Oberfläche noch etwas günstiger ist als die (1×1) . Da die in dieser Arbeit herangezogenen Photoemissionsexperimente allerdings an Oberflächen mit (1×1) -LEED Bildern durchgeführt wurden, wird im weiteren die relaxierte Oberfläche verwendet.

2.4.2 Die InAs(110) Oberfläche

Die (110) Oberfläche kann durch Spalten eines Zinkblendekristalles hergestellt werden. Sie wird als unipolar bezeichnet, da in der Einheitszelle die gleiche Anzahl Kationen und Anionen vorliegt. Spaltet man einen InAs Kristall, so zeigt die (110) Oberfläche ein scharfes

2.4. OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

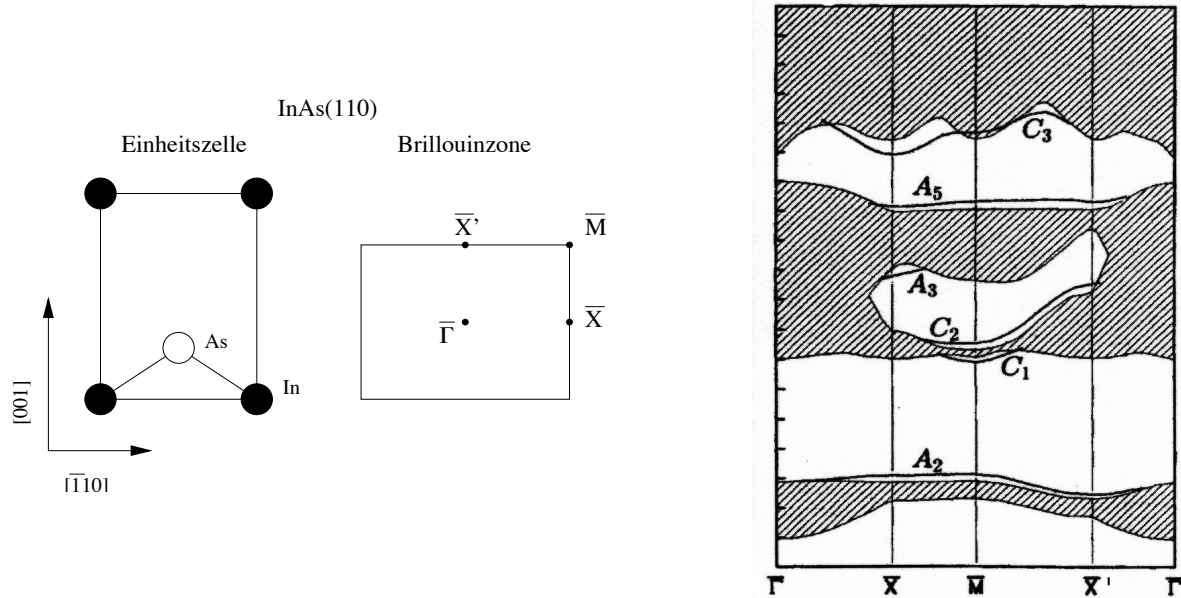


Abbildung 2.10: Die Geometrie der InAs(110) Oberfläche und die dazugehörige Oberflächenbandstruktur nach Alves *et al.* [AlSc91].

(1×1) LEED Bild [AnKa93]. Abbildung 2.10 zeigt die Einheitszelle der (110) Oberfläche gemeinsam mit der dazugehörigen Brillouinzone und der Bezeichnung der hochsymmetrischen Punkte. Jedoch ist diese Oberfläche keinesfalls ideal, vielmehr kommt es nach der Spaltung zu einer Bewegung des Arsens aus der Oberflächenebene hinaus, während das Indium tiefer in den Kristall tritt. Für den Winkel der Indium-Arsen-Bindung mit der Kristalloberfläche geben Alves *et al.* 32° an [AlSc91]. Verbunden mit dieser Umstrukturierung ist in der Bandstruktur ein Absinken des anionabgeleiteten *dangling bond* Zustandes in Richtung der Valenzbandkante. Eine detaillierte Untersuchung mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie und *ab initio* Rechnungen zur elektronischen Struktur der InAs(110) Oberfläche findet sich in der Arbeit von Klijn *et al.* [KlWi03]; weitere *ab initio* Rechnungen in der Arbeit von Alves *et al.* [AlSc91].

2.4.3 Die GaN(0001) Oberfläche

Wie die (001) Oberfläche gehören auch die (0001) und (000 $\bar{1}$) Oberflächen des GaN zu den polaren Oberflächen. Diese Oberflächen zeigen eine Vielzahl von Rekonstruktionen. Für GaN(0001) wurden 1×1 , 2×2 , 4×4 , 5×5 und 6×4 Einheitszellen beobachtet, für GaN(000 $\bar{1}$) 1×1 , 3×3 und 6×6 Rekonstruktionen [SmNo97, SmNo98, XuOh99].

Neben theoretischen Untersuchungen zur Struktur der 2×2 Rekonstruktion [FrPa98,

2.4. OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

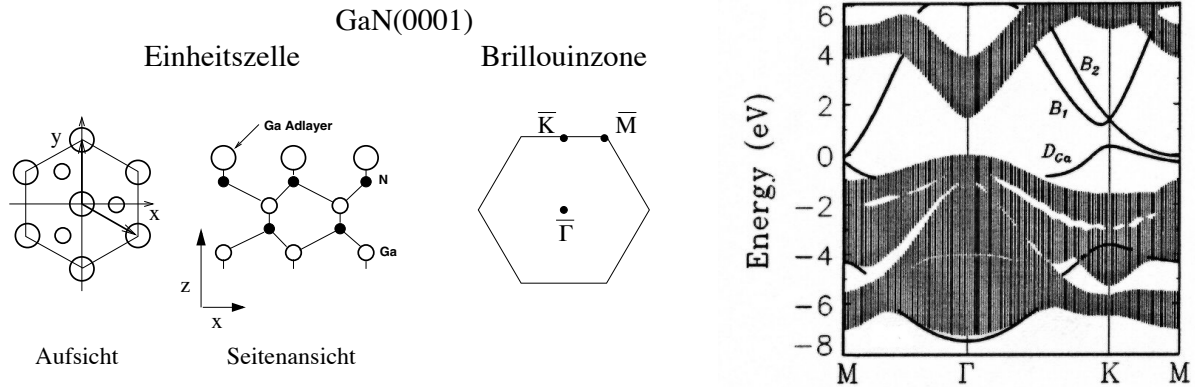


Abbildung 2.11: Die Geometrie der GaN(0001)- (1×1) Ga Oberfläche. Im rechten Teil der Abbildung die dazugehörige Bandstruktur nach Wang *et al.* [WaPo01].

RaBe97] gibt es mehrere Arbeiten zur Struktur der 1×1 Rekonstruktion [SmNo97, NoSm00, WaPo01]. In [SmNo97] untersuchen Smith *et al.* die Struktur der hexagonalen Oberfläche sowohl experimentell mit Rastertunnelmikroskopie als auch theoretisch mit Hilfe von *ab initio* Gesamtenergierechnungen. Die Rechnungen zeigen, daß für die galliumterminierte Oberfläche keine stabile 1×1 Rekonstruktion existiert, sondern 2×2 Rekonstruktionen energetisch günstiger sind. In einer späteren Arbeit zeigen Northrup *et al.*, daß zwei Lagen Gallium auf der galliumterminierten Oberfläche zu einer energetisch bevorzugten pseudo 1×1 Struktur führen [NoSm00]. Die oberste Lage Gallium ist in Richtung parallel zur Oberfläche kontrahiert und weist im STM Bild aufgrund der hohen Beweglichkeit der Galliumatome im zeitlichen Mittel ein 1×1 Bild auf.

Anders die Situation auf der stickstoffterminierten Oberfläche. Hier gibt es eine stabile 1×1 Galliumadlayer Struktur mit einer vollen Monolage Galliumatomen direkt über den Stickstoffatomen. Der Bindungsabstand zwischen den Gallium- und Stickstoffatomen beträgt $1,99 \text{ \AA}$, der Abstand zwischen den Galliumatomen des Adlayers $3,19 \text{ \AA}$. Obwohl dieser größer ist als der Bindungsabstand der Galliumatome im Galliumkristall ($2,7 \text{ \AA}$), wird der Adlayer von metallischen Bindungen zwischen den Galliumatomen stabilisiert [SmNo97]. Abbildung 2.11 zeigt diese 1×1 Struktur.

Die Gesamtenergierechnungen von Wang *et al.* [WaPo01] bestätigen die Resultate von Smith *et al.* zur Struktur der (1×1) Rekonstruktion. Zusätzlich präsentieren die Autoren Oberflächenbandstrukturen für verschiedene Oberflächen. Abbildung 2.11 zeigt ihre Bandstruktur für das oben beschriebene Modell, gerechnet mit *self-interaction and relaxation-corrected* Pseudopotentialen. Im *fundamental gap* befinden sich drei von den Galliumadatomatomen abgeleitete Bänder. Das D_{Ga} Band stammt von den *dangling bonds* des Galliumadlayers mit Beiträgen der Stickstoffatome des Substrates. Dieses Band ist vollständig besetzt. Die Bänder B_1 und B_2 zeigen das Verhalten freier Elektronenpara-

2.4. OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

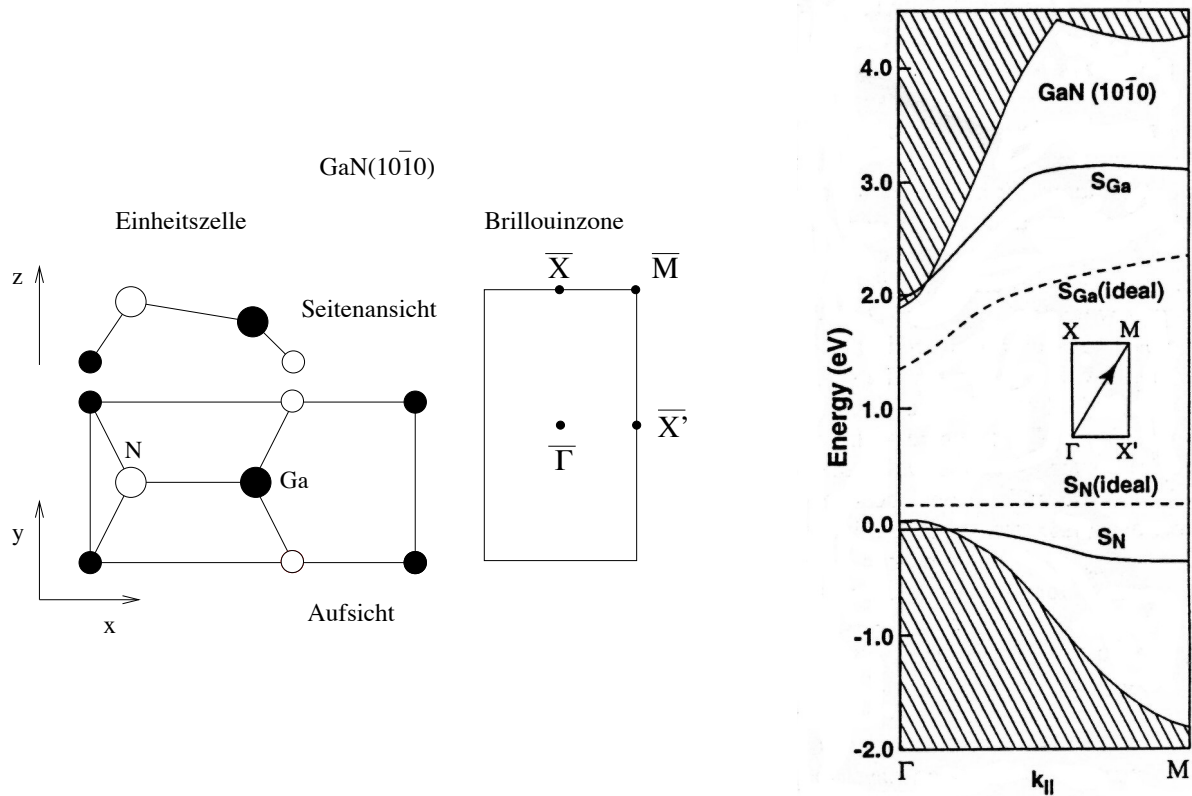


Abbildung 2.12: Geometrische und elektronische Struktur der GaN($10\bar{1}0$) Oberfläche nach Northrup *et al.* [NoNe96]. Die Bandstruktur zeigt sowohl die Ergebnisse für eine ideale als auch eine relaxierte Oberfläche.

beln, wobei B_2 teilweise besetzt und B_1 leer ist. Daher ist diese Oberfläche metallisch.

2.4.4 Die GaN($10\bar{1}0$) Oberfläche

Die GaN($10\bar{1}0$) Oberfläche gehört zu den unpolaren Oberflächen, die sich durch Spalten eines Volumenkristalles herstellen lassen. Abbildung 2.12 zeigt eine Auf- und Seitenansicht, sowie die dazugehörige Oberflächenbrillouinzone mit den hochsymmetrischen Punkten. Die genaue Struktur der Oberfläche wurde von Northrup und Neugebauer mit Hilfe von Gesamtenergierechnungen untersucht [NoNe96]. Hiernach beträgt die Bindungslänge zwischen den Gallium- und Stickstoffatomen in den Dimeren an der Oberfläche $1,82 \text{ \AA}$, ein Wert, der um 6% kleiner ist als die Bindungslänge im Volumenkristall. In vertikaler Richtung sind die beiden Atome des Dimers um $0,22 \text{ \AA}$ gegeneinander verschoben, d.h. die Dimerbindung schließt mit der Oberfläche einen Winkel von 7° ein. Abbildung 2.12

2.5. $(\text{GAAS})_N(\text{ALAS})_M$ SUPERLATTICES

zeigt die von Northrup und Neugebauer berechnete Bandstruktur für die ideale und die relaxierte GaN(10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche. Das besetzte S_N Band ist p -artig und von den Stickstoffatomen abgeleitet, während das unbesetzte S_{Ga} Band zum Gallium *dangling bond* gehört. Ein Relaxieren der Oberfläche vergrößert den Abstand zwischen dem S_N und S_{Ga} Band und verschiebt beide jeweils dichter an die Valenz-, bzw. Leitungsbandkante.

2.5 $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_m$ Superlattices

Bereits im Jahre 1970 publizierten Esaki und Tsu [EsTs70] die Idee, durch die alternierende Abfolge zweier unterschiedlicher Halbleiter mit Schichtdicken im Bereich einiger Nanometer neuartige periodische Strukturen zu schaffen. Ihre Erwartung war, daß sich die neue Periodizität in einer Rückfaltung der Brillouinzone in kleinere Brillouinonen (*mini-zones*) bemerkbar machen sollte. Hierdurch sollte es möglich sein, Leitungsbandminima bei neuen Energien zu produzieren, wie sie sie zur Herstellung von Gunn Dioden benötigten.

Mit MBE und MOCVD Techniken ist es jetzt seit einiger Zeit möglich, solche *Superlattices* zu erzeugen. Hierzu müssen im Experiment die verschiedenen Halbleitermaterialien möglichst kristallin aufeinander abgeschieden werden. Eine wesentliche Größe, die die Qualität einer solchen Heterostruktur bestimmt, ist die Differenz der Gitterkonstanten der beteiligten Halbleiter. Die Abbildung 2.1 zeigt, daß für GaAs und AlAs die Gitterkonstanten nahezu perfekt übereinstimmen und sie daher *lattice matched Superlattices* bilden können.

Jedoch ist die Übereinstimmung in den Gitterkonstanten keine notwendige Bedingung für kristallines Wachsen einer Heterostruktur. Unterscheidet sich die Gitterkonstante des aufgewachsenen Materials vom Substrat, so kann der epitaktisch aufgebraute Halbleiter seine Gitterkonstante an das Substrat anpassen und verspannt (*strained*) aufwachsen. Dieses geht bis zu einer kritischen Lagendicke gut, ab der dann das aufgebraute Material die Verspannung durch Versetzungen abbaut.

Im Allgemeinen unterscheiden sich die Halbleitermaterialien in den *Superlattices* nicht nur in ihren Gitterkonstanten, sondern auch in der Größe ihrer Bandlücken. In der Heterostruktur stellt sich daher ein *band offset* zwischen den Valenz- bzw. Leitungsbandkanten der beteiligten Halbleiter ein. Für GaAs und AlAs wurde dieser *band offset* von Yu *et al.* [YuGi88] zu 0,45 eV bestimmt. Hierzu setzen die Autoren Photoemission im Röntgenbereich ein und bestimmen im ersten Schritt an GaAs und AlAs Volumenkristallen die Energiedifferenz zwischen der Valenzbandkante und den Ga 3d bzw. Al 2p Corezuständen. Im zweiten Schritt wird dann an einer Heterostruktur der energetische Abstand zwischen der Ga 3d und Al 2p Linie ermittelt. Aus diesen drei Größen kann dann der *band offset* berechnet werden. Ein kritischer Punkt in diesen Experimenten ist die genaue Bestimmung des Valenzbandmaximums in den Spektren.

2.5. $(\text{GAAS})_N(\text{ALAS})_M$ SUPERLATTICES

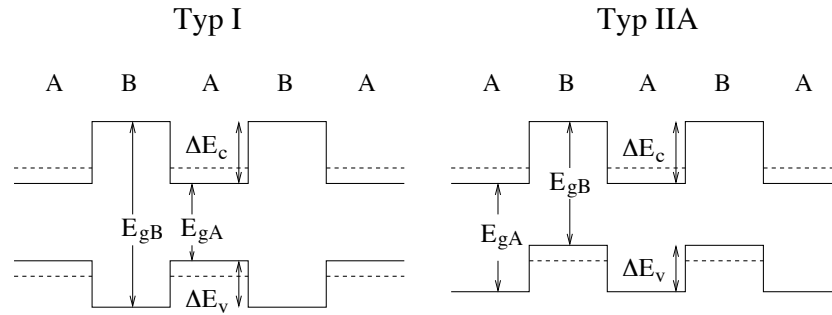


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung von Typ I und Typ IIA *Superlattices*, gebildet aus zwei Halbleitern A und B mit den Bandlücken E_{gA} und E_{gB} und den *band offset* ΔE_v und ΔE_c . Im Typ I Fall sind Elektronen und Löcher in der gleichen Schicht A eingeschlossen, im Fall Typ IIA sind sie es in unterschiedlichen Schichten. Die Energie der eingeschlossenen Teilchen ist als gestrichelte Linie markiert.

Nach der relativen Größe ihrer *band gaps* und der Elektronenaffinität der Volumenkristalle unterscheidet man vier verschiedene Typen von *Superlattices* [IvPi97]. Für GaAs/AlAs sind hierbei die Typen I und IIA interessant. In einem Typ I *Superlattice* sind Elektronen und Löcher in der gleichen Halbleiterschicht eingeschlossen. Typ IIA entspricht einem System mit einer indirekten Bandlücke im Ortsraum. Hier sind Elektronen und Löcher jeweils getrennt voneinander in den beiden Halbleitermaterialien lokalisiert. Für große Periodenlängen ($> 60 \text{ \AA}$) bilden GaAs/AlAs *Superlattices* vom Typ I, für kleine Schichtdicken liegen die Elektronenenergien im GaAs oberhalb des Leitungsbandminimum von AlAs, in der Folge sind die Elektronen im AlAs lokalisiert, während die Löcher im GaAs verbleiben (Typ IIA) [Di75]. Abbildung 2.13 zeigt diese Situation schematisch.

Die Vorstellung eines Einschlusses der Elektronenbewegung innerhalb eines der am *Superlattice* beteiligten Halbleiter gilt streng nur für Systeme, wo die Barriere so dick ist, daß sie für die Elektronen undurchdringlich wird. In diesem Fall spricht man statt von *Superlattices* besser von *Multiple Quantum Well* Strukturen. Innerhalb eines *Quantum Wells* ist die Elektronenbewegung parallel zur Oberfläche in zwei Dimensionen kontinuierlich und in der Richtung senkrecht zur Wachstumsrichtung aufgrund des Einschlusses diskret. Die elektronische Struktur zeigt eine Serie von *Subbändern*, deren Entstehung wie im Beispiel des Einschlusses eines Elektrons in einem Potentialtopf zu verstehen ist. Die in dieser Arbeit betrachteten GaAs/AlAs- *Superlattices* mit dünnen Schichten erlauben es nicht mehr, die elektronische Struktur der beteiligten Halbleiter getrennt zu betrachten. Vielmehr wird die Bandstruktur von den Potentialen des GaAs und AlAs bestimmt und muß für den *Superlattice* als Ganzes berechnet werden. Für den *Superlattice* ändert sich hierbei auch die Symmetrie der Brillouinzone von der kubisch flächenzentrierten von GaAs und AlAs zu einer tetragonalen (siehe Abbildung 2.14). Die Ausdehnung in Wachstumsrichtung entspricht nur noch einem Bruchteil der vorherigen fcc-Brillouinzone. Im

2.5. $(\text{GAAS})_N(\text{ALAS})_M$ SUPERLATTICES

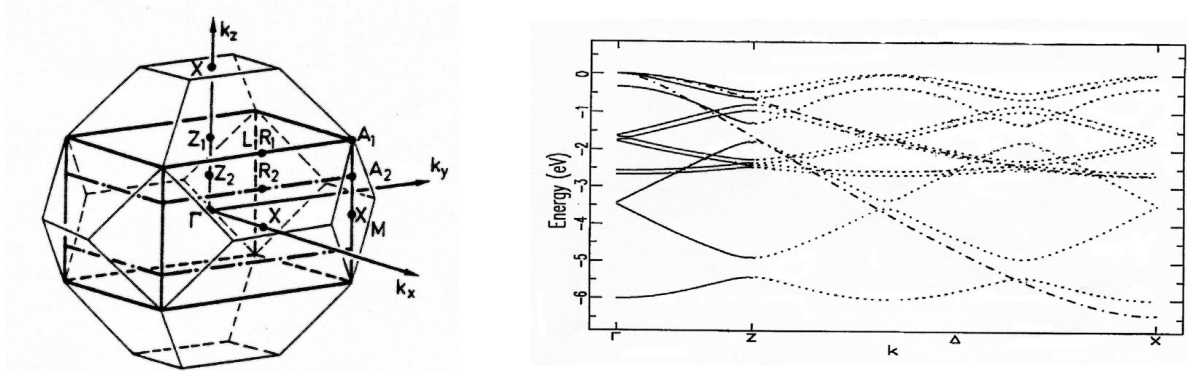


Abbildung 2.14: Brillouinzone des *Superlattices* mit $(m+n)=2$ und 4, eingebettet in die Brillouinzone des fcc-Gitters. Auf der rechten Seite eine berechnete Bandstruktur des $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2$ *Superlattice* in $[001]$ Richtung, hinterlegt mit einer GaAs Volumenbandstruktur. Abbildungen entnommen aus den Referenzen [CaLe91, GoCa89].

speziellen Fall des $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2$ *Superlattice* mit (001) Oberfläche beträgt die Länge von $\overline{\Gamma Z}$ nur noch Viertel des ursprünglichen $\overline{\Gamma X}$ Weges. Abbildung 2.14 zeigt die zugehörigen Brillouinzone und einen Ausschnitt einer von Gopalan *et al.* [GoCa89] entlang $\overline{\Gamma Z}$ berechneten Volumenbandstruktur. Die Bandstruktur wurde für die Abbildung bis zum hochsymmetrischen Punkt X ausgedehnt und mit einer Bandstruktur für GaAs hinterlegt. Ein Vergleich beider Bandstrukturen zeigt, daß die elektronische Struktur des *Superlattice* in erster Näherung durch Rückfaltung der Valenzbänder des Volumenkristalls in die kleinere Brillouinzone zustande kommt. Gleichzeitig gehen an der Grenze der kleineren Brillouinzone neue Bandlücken auf (*Minigaps*). Die Entstehung dieser *Minigaps* kann als ein charakteristisches Merkmal der geänderten Periodizität des *Superlattice* verglichen mit dem Volumenkristall verstanden werden. Es stellt sich die Frage, wie sich dieser Effekt in der Volumenbandstruktur in den Spektren der UV-Photoemission mit ihrer hohen Oberflächenempfindlichkeit bemerkbar macht.

Kapitel 3

Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Mit der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlungsquellen und der Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnik hat sich die energie- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) zu einem vielseitigen Standardverfahren in der experimentellen Bestimmung der elektronischen Struktur von Festkörpern und deren Oberflächen entwickelt. Einen Überblick über die theoretischen und experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet geben die Artikel von B. Feuerbacher und R.F. Willis [FeWi76] sowie F.J. Himpsel [Hi83] und die Bücher von S. Hüfner [Hue96], S.D. Kevan [Ke92] und M. van Hove und W. Schattke [SchHo03]. Eine angemessene theoretische Beschreibung des Photoemissionsprozesses liefern Rechnungen im Einstufenmodell. Dieses Modell und seine Anwendung auf III/V- Halbleiter sollen in diesem Kapitel vorgestellt werden. Implementiert ist es im Softwarepaket KSAP, daß in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Schattke entwickelt wurde und für diese Arbeit anzupassen war [KSAP02].

Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist der äußere photoelektrische Effekt. Trifft eine elektromagnetische Welle auf einen Festkörper, so tritt diese mit den Elektronen im Festkörper in Wechselwirkung. Ist die Energie der eingestrahnten Photonen hinreichend groß, so können die Elektronen den Festkörper verlassen und außerhalb von diesem detektiert werden.

Dieser Vorgang wurde bereits am Ende des 19. Jahrhunderts von Hertz und Hallwachs beobachtet [Her87, Ha88] und dann von Lenard intensiv experimentell untersucht [Le02]. Die theoretische Deutung lieferte im Jahre 1905 Einstein [Ei05]. Danach kann das Photon mit der Energie $h\nu$ diese in einem elastischen Prozeß an ein Elektron im Festkörper abgeben. Ist die Photonenenergie größer als die Summe aus Bindungsenergie E_B und Austrittsarbeit Φ des Elektrons, so kann das angeregte Elektron den Kristall verlassen. Seine kinetische Energie E_{kin} beträgt dann:

$$E_{kin} = h\nu - \Phi - E_B$$

Im ARUPS Experiment wird nun eine im Ultrahochvakuum präparierte Probenoberfläche mit monochromatischem Licht aus dem ultravioletten Teil des elektromagnetischen Spektrums bestrahlt und die emittierten Photoelektronen energie- (E_{kin}) und winkelaufgelöst (θ, ϕ) über der Probe detektiert. Abbildung 3.1 zeigt dieses schematisch. Die Strukturen in den so gewonnenen Spektren geben Aufschluß über die elektronische Bandstruktur $E(\vec{k})$ im Festkörper [Hi80]. Wichtig ist hierbei, daß die Photoelektronen

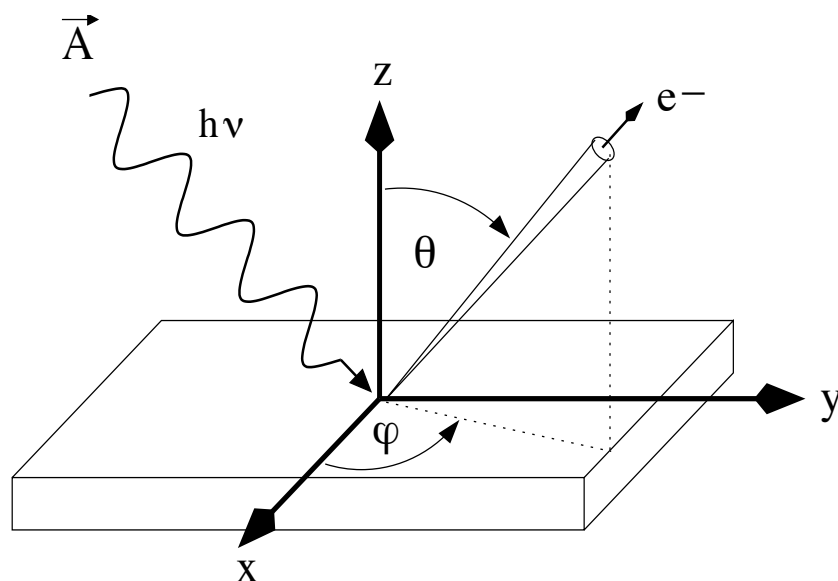


Abbildung 3.1: Meßgeometrie des winkelaufgelösten Photoemissionsexperiments. \vec{A} ist das Vektorpotential der einfallenden elektromagnetischen Strahlung, θ und φ die Polar- und Azimutalwinkel der emittierten Elektronen.

nur eine Austrittstiefe von wenigen Atomlagen besitzen, das Experiment also oberflächen-sensitiv ist. Abbildung 3.2 zeigt die Abhängigkeit der Austrittstiefe der Photoelektronen von deren kinetischen Energie. In erster Näherung ist die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen unabhängig vom Material.

In den Spektren der Photoelektronenspektroskopie sind also immer Beiträge des Volumens und der Oberfläche enthalten. Dieses und die Vielzahl der an der Photoemission beteiligten Vielteilcheneffekte erschweren eine einfache Interpretation der Spektren und erfordern die theoretische Analyse der Daten. Diese erlaubt dann allerdings nicht nur die Bestimmung der elektronischen Bandstruktur aus den Peaklagen in den experimentellen Spektren, sondern eröffnet den Zugang zu den Informationen, die sich in Linienbreiten und Intensitätsverteilungen in den Spektren verbergen.

Ein theoretischer Zugang zur Photoemission ist das *Dreistufenmodell* nach Berglunder und Spicer [BeSp64]. In diesem wird der Prozeß der Photoemission in drei nichtkohärente Einzelschritte zerlegt:

- Anregung des Elektrons von einem besetzten Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$ in einen unbesetzten Endzustand $|\Psi_f\rangle$ oberhalb des Vakuumniveaus durch die elektromagnetische Welle.
- Transport des Elektrons an die Oberfläche.

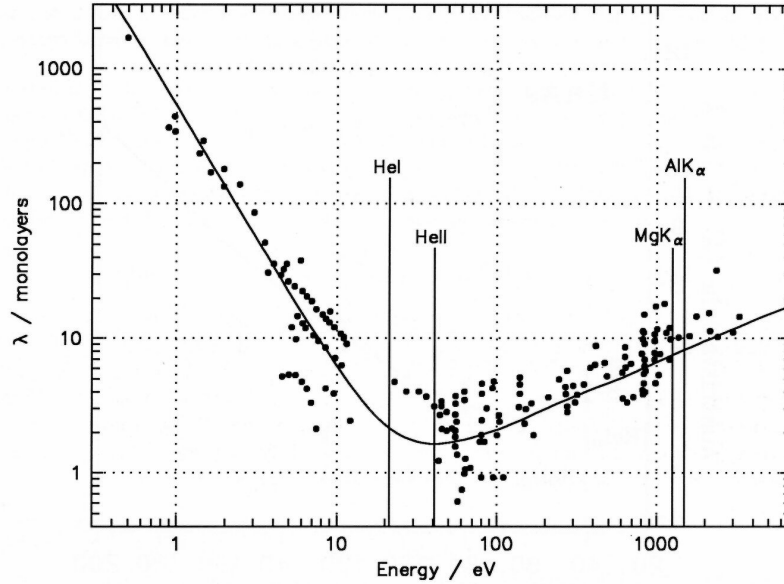


Abbildung 3.2: Austrittstiefe der Photoelektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie [ErKu85]

- Durchtritt des Elektrons durch die Festkörperoberfläche.

Das exakte Einstufenmodell vermeidet die künstliche Trennung des Photoemissionsprozesses in drei Schritte und behandelt ihn als einen vollständig kohärenten quantenmechanischen Prozeß.

Für die Stromdichte \vec{j} am Ort \vec{R} des Detektors läßt sich folgender Ausdruck ableiten [FeEa74]:

$$R^2 \langle \vec{j}(\vec{R}, E) \rangle \sim \kappa \sum_n^{occ} \left| \langle \Psi_f(E + \hbar\omega) | \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | \Psi_n(E) \rangle \right|^2 \delta(E - E_n).$$

Summiert wird hierbei über alle besetzten Anfangszustände Ψ_n . Ψ_f bezeichnet den Endzustand der Photoemission. κ steht für die kinetische Energie der emittierten Elektronen, mit $\kappa = \sqrt{2m(E + \hbar\omega - \Phi_{th})/\hbar^2}$, wobei Φ_{th} die Austrittsarbeit ist. Anschaulich läßt sich dieser Ausdruck für den Photostrom als eine Summe über die Übergangswahrscheinlichkeiten aus den besetzten Anfangszuständen in den Endzustand interpretieren. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind durch die *Goldene Regel* gegeben.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Teile dieser Gleichung vorgestellt. Zuerst gebe ich einen Überblick über die Berechnung der Anfangszustände in einer Tight-Binding Basis und der Lösung des Halbraumproblems über eine Greensche Matrix. Im

3.1. DIE BERECHNUNG DER ANFANGSZUSTÄNDE

zweiten Teil gehe ich auf die Endzustände der Photoemission ein. Bei diesen handelt es sich um zeitumgekehrte LEED-Zustände, die zunächst getrennt für den Kristall und Vakuum berechnet werden. Die vollständige Lösung erhält man dann durch die Forderung der stetigen Differenzierbarkeit der Wellenfunktion an der Grenze zwischen Kristall und Vakuum. Diese Anpassung der Wellenfunktionen bezeichnet man als Matching. Im abschließenden Teil wird gezeigt, wie Endzustand und Anfangszustand nach der obigen Gleichung zur Berechnung des Photostromes zusammengeführt werden.

Grundlage der Rechnung ist die Formulierung der Photoemission nach Feibelman und Eastmann [FeEa74]. Für die Details der Anwendung dieser Theorie in der Berechnung der Photoströme von III/V- Halbleitern sei auf [HeSc89, HeSc93II] verwiesen.

3.1 Die Berechnung der Anfangszustände

Für die Anfangszustände wird die Valenzbandstruktur der betrachteten III/V- Halbleiter mit Oberfläche benötigt. Zur Lösung dieses Halbraumproblems mit der fehlenden Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche bieten sich zwei Zugänge an. Zum einen kann in Slab-Rechnungen eine künstliche Periodizität senkrecht zur Oberfläche eingeführt werden. Die Trennung der Oberflächen der einzelnen Slabs erfolgt dann, indem zwischen den Slabs ein hinreichend großes Vakuum berücksichtigt wird. Zum anderen bieten Greensfunktionen die Möglichkeit, das Halbraumproblem exakt zu lösen.

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich in der Tight-Binding-Basis das Halbraumproblem mit Hilfe von Greensfunktionen und einem schnell konvergierenden Renormierungsverfahren lösen läßt. Anschließend wird die Extended-Hückel-Theorie vorgestellt, die es erlaubt, den Hamiltonoperator mit wenigen, physikalisch motivierten Koeffizienten zu parametrisieren. Die hierzu benötigten Parameter werden durch Anpassung an bekannte Volumenbandstrukturen gewonnen und dann zur Berechnung der Oberflächenbandstruktur übernommen. Abschließend werden die in der Tight-Binding-Basis für die atomaren Orbitale verwendeten Slaterwellenfunktionen eingeführt.

3.1.1 Halbraumproblem und Tight-Binding-Methode

Im Valenzbandbereich sind die Elektronen noch relativ fest an ihrem Atom gebunden, so daß ein Tight-Binding-Verfahren zur Berechnung der Bandstruktur gerechtfertigt ist. Dieser Ansatz geht ursprünglich auf Bloch [Blo28] zurück.

Im unendlich ausgedehnten Volumenkristall erhält man die Bandstruktur $E_n(\vec{k})$ durch Lösen der Schrödingergleichung

$$\hat{H} |n, \vec{k}\rangle = E_n(\vec{k}) |n, \vec{k}\rangle.$$

3.1. DIE BERECHNUNG DER ANFANGSZUSTÄNDE

Hierbei steht \hat{H} für den effektiven Einteilchen-Hamilton-Operator, n für den Bandindex und \vec{k} für den Wellenvektor. Die Wellenfunktion $|n, \vec{k}\rangle$ wird nach Blochsummen $|\vec{k}, \alpha, l\rangle$ entwickelt:

$$|n, \vec{k}\rangle = \sum_{\alpha, l} c_{n\alpha l}(\vec{k}) |\vec{k}, \alpha, l\rangle,$$

wobei l ein Index für die Basisatome in der Einheitszelle und α ein Index für die Symmetrie der Orbitale ist, die in der Entwicklung berücksichtigt werden.

In der Photoemission benötigt man allerdings nicht die elektronische Struktur eines in drei Dimensionen translationsinvarianten Festkörpers, sondern vielmehr die elektronische Struktur eines Kristalls mit Oberfläche. Senkrecht zur Oberfläche (z -Richtung) ist die Translationsinvarianz zerstört und die Senkrechtkomponente des Wellenvektors ist keine gute Quantenzahl mehr. Parallel zur Oberfläche gilt aber weiterhin eine zweidimensionale Blochbedingung, da hier die Translationsinvarianz erhalten bleibt. Dieses macht es möglich, als Basisfunktionen Schichtenblochsummen $|p, \vec{k}_{\parallel}, \alpha, l\rangle$ zu verwenden, die zusätzlich mit einem Schichtindex p versehen sind. Für die Wellenfunktion des n -ten Bandes $|n, \vec{k}_{\parallel}\rangle$ ergibt sich hiermit:

$$|n, \vec{k}_{\parallel}\rangle = \sum_{p, \alpha, l} c_{np\alpha l}(\vec{k}_{\parallel}) |p, \vec{k}_{\parallel}, \alpha, l\rangle.$$

Die Summe läuft über alle Schichten parallel zur Oberfläche, also unendlich viele. Hier und im weiteren werden folgende Abkürzungen verwendet:

\vec{k}_{\parallel}	Anteil des Wellenvektors parallel zur Oberfläche
j_p	Index für die Einheitszelle in der Schicht p
N_{\parallel}	Anzahl der Einheitszellen in der Schicht p
\vec{R}_{jp}	Ortsvektor der Einheitszelle in der Schicht p
\vec{r}_{lp}	Ortsvektor des l -ten Basisatoms in der Schicht p .

Die Schichtenblochsummen sind eine Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen, wobei über alle Einheitszellen einer Schicht summiert wird:

$$|p, \vec{k}_{\parallel}, \alpha, l\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{j=1}^{N_{\parallel}} \exp[i\vec{k}_{\parallel}(\vec{R}_{jp} + \vec{r}_{lp})] |p, \alpha, j, l\rangle.$$

Setzt man die Entwicklung nach Schichtenblochsummen in die Schrödingergleichung ein und multipliziert von links mit einer Schichtenblochsumme $\langle q, \vec{k}_{\parallel}, \beta, m|$, so erhält man ein verallgemeinertes Eigenwertproblem in der Form:

$$[\underline{H}(\vec{k}_{\parallel}) - E_n(\vec{k}_{\parallel})\underline{S}(\vec{k}_{\parallel})] \vec{c}_n(\vec{k}_{\parallel}) = 0.$$

3.1. DIE BERECHNUNG DER ANFANGSZUSTÄNDE

Für die Elemente der Hamiltonmatrix $\underline{H}(\vec{k}_{\parallel})$ und der Überlappmatrix $\underline{S}(\vec{k}_{\parallel})$ ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$H_{q\beta m p \alpha l} = \sum_{j=1}^{N_{\parallel}} \exp[i\vec{k}_{\parallel}(\vec{R}_{jp} + \vec{r}_{lp} - \vec{R}_{hq} - \vec{r}_{mq})] \langle q, \beta, h, m | \hat{H} | p, \alpha, j, l \rangle$$

$$S_{q\beta m p \alpha l} = \sum_{j=1}^{N_{\parallel}} \exp[i\vec{k}_{\parallel}(\vec{R}_{jp} + \vec{r}_{lp} - \vec{R}_{hq} - \vec{r}_{mq})] \langle q, \beta, h, m | p, \alpha, j, l \rangle.$$

Mit Hilfe der Extended-Hückel-Theorie (EHT) lassen sich die Elemente der Hamiltonmatrix aus denen der Überlappmatrix bestimmen. In einer Rechnung für einen Volumenkristall ist die Dimension dieser Matrizen durch die Anzahl der Atome und Orbitale in einer Einheitszelle gegeben und endlich. Das verallgemeinerte Eigenwertproblem läßt sich daher mit numerischen Standardverfahren lösen. Im Falle der Oberfläche führt die Indizierung mit den Schichtindizes p bzw. q jedoch zu unendlichdimensionalen Matrizen. Dieses Halbraumproblem läßt sich allerdings mit Hilfe der Halbraumgreenfunktion exakt lösen. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist es aber, daß die Rechnung für jede Energie E und jeden Wert des Wellenvektors \vec{k}_{\parallel} durchgeführt werden muß. Ausgangspunkt ist die folgende Definition der Greenschen Funktion \hat{G} :

$$(E + i\eta - \hat{H})\hat{G} := 1$$

mit dem Hamiltonoperator \hat{H} und der Lochlebensdauer $\eta > 0$. Um \hat{G} zu bestimmen, müßte diese Gleichung mit ihren $\infty \times \infty$ Matrizen invertiert werden. Dieses vermeidet die von J. Henk weiterentwickelte, schnell konvergierende Renormierungsmethode [HeSc93I, LLR85], die im Folgenden skizziert wird.

Da die Basis $|p, \vec{k}_{\parallel}, \alpha, l\rangle$ des Tight-Binding-Verfahrens nicht-orthonormal ist, wird zuerst eine konjugierte Basis $\overline{|p, \vec{k}_{\parallel}, \alpha, l\rangle}$ definiert:

$$\overline{\langle p', \vec{k}_{\parallel}, \alpha', l' | p, \vec{k}_{\parallel}, \alpha, l \rangle} = \delta_{(p, \alpha, l), (p', \alpha', l')}.$$

In dieser Basis schreibt sich die Definitionsgleichung der Greenschen Funktion:

$$((E + i\eta)\underline{S}(\vec{k}_{\parallel}) - \underline{H}(\vec{k}_{\parallel}))\tilde{G} = 1.$$

\underline{H} und \underline{S} sind die bekannte Hamilton- bzw. Überlappmatrix, während \tilde{G} für die Greenmatrix in der konjugierten Basis steht. Ihre Matrixelemente schreiben sich:

$$\tilde{G}_{q\beta m p \alpha l} = \overline{\langle q, \vec{k}_{\parallel}, \beta, m | \hat{G} | p, \vec{k}_{\parallel}, \alpha, l \rangle}.$$

3.1. DIE BERECHNUNG DER ANFANGSZUSTÄNDE

In unserem Ansatz zur Lösung des Halbraumproblems haben wir als Basis Blochsummen über atomare Schichten parallel zur Oberfläche eingeführt. Diese lokalisierten Blochzustände wechselwirken über mehrere Lagen miteinander. Jetzt werden so viele atomare Schichten zu sogenannten Hauptebenen zusammengefaßt, daß Wechselwirkungen nur noch zwischen Blochzuständen von direkt benachbarten Hauptebenen vorhanden sind. Berücksichtigt man weiterhin, daß Relaxation und Rekonstruktion nur in der obersten Hauptebene auftritt, d.h., alle folgenden Hauptebenen werden von identischen Matrizen beschrieben, so erhält man folgende Gleichung für die Hauptebenen:

$$\begin{pmatrix} \underline{A}^s & -\underline{B}^s & \underline{0} & \underline{0} & \cdots \\ -\underline{B}^{s\dagger} & \underline{A} & -\underline{B} & \underline{0} & \cdots \\ \underline{0} & -\underline{B}^\dagger & \underline{A} & -\underline{B} & \cdots \\ \underline{0} & \underline{0} & -\underline{B}^\dagger & \underline{A} & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\underline{G}}_{00} & \tilde{\underline{G}}_{01} & \tilde{\underline{G}}_{02} & \cdots \\ \tilde{\underline{G}}_{10} & \tilde{\underline{G}}_{11} & \tilde{\underline{G}}_{12} & \cdots \\ \tilde{\underline{G}}_{20} & \tilde{\underline{G}}_{21} & \tilde{\underline{G}}_{22} & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{1} & \underline{0} & \underline{0} & \cdots \\ \underline{0} & \underline{1} & \underline{0} & \cdots \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{1} & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

mit folgenden Abkürzungen:

$$\begin{aligned} \underline{A} &= z \cdot \underline{S}_{11} - \underline{H}_{11} \\ -\underline{B} &= z \cdot \underline{S}_{01} - \underline{H}_{01} \\ -\underline{B}^\dagger &= z \cdot \underline{S}_{01}^+ - \underline{H}_{01}^+ \\ \underline{A}^s &= z \cdot \underline{S}_{00}^s - \underline{H}_{00}^s \\ -\underline{B}^s &= z \cdot \underline{S}_{01}^s - \underline{H}_{01}^s \\ -\underline{B}^{s\dagger} &= z \cdot \underline{S}_{01}^{s+} - \underline{H}_{01}^{s+} \\ z &= E + i\eta. \end{aligned}$$

Ein Superskript s steht an den Matrizen der relaxierten Hauptebene an der Oberfläche des Kristalls. Die Indizes der Blockmatrizen beziehen sich auf die Hauptebenen. Aus dieser Gleichung lassen sich Beziehungen zwischen den Blockmatrizen ableiten, die dann zu einer Iterationsvorschrift führen, die nach hinreichend vielen Iterationen die Blöcke der Greenmatrix im Volumen und an der Oberfläche liefert. Die restlichen Blöcke der Greenfunktion lassen sich dann mit Hilfe von Transfermatrizen berechnen.

Die Greenmatrix enthält die vollständige Information über die elektronische Struktur an der Oberfläche. So läßt sich aus ihr die Zustandsdichte zum Wellenvektor \vec{k}_\parallel durch eine einfache Spurbildung gewinnen.

$$N(E, \vec{k}_\parallel) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \text{Spur}[\underline{S}(\vec{k}_\parallel) \cdot \tilde{\underline{G}}(E + i\eta, \vec{k}_\parallel)].$$

Summiert wird bei der Spurbildung über alle Schichten, Atome und Orbitale. Durch Beschränkung der Spurbildung auf einzelne Schichten, Atome oder Orbitale bekommt man die Zustandsdichten nach diesen aufgelöst.

3.1. DIE BERECHNUNG DER ANFANGSZUSTÄNDE

3.1.2 Die Extended-Hückel-Theorie

Da in dem hier beschriebenen Tight-Binding Ansatz das Potential im Kristall nicht bekannt ist, lassen sich die Elemente der Hamiltonmatrix nicht direkt berechnen. Die Extended-Hückel-Theorie stellt allerdings einen einfachen Zusammenhang zwischen den Elementen der Überlappmatrix und denen der Hamiltonmatrix her. Die ursprünglichen Gleichungen [WoHe52] wurden von Henk zur Beschreibung von GaAs modifiziert und werden in dieser Form auch in dieser Arbeit verwendet [He86]:

$$\begin{aligned} H_{\alpha\alpha} &= -\tilde{I}_{\alpha} - K_{\alpha\alpha} I_{\alpha} (S_{\alpha\alpha}(\vec{k}) - 1) \\ H_{\beta\alpha} &= -\frac{1}{2} K_{\alpha\beta} (I_{\alpha} + I_{\beta}) S_{\beta\alpha}(\vec{k}) \quad \text{für } (\alpha) \neq (\beta). \end{aligned}$$

Die Bestimmung der EHT-Parameter erfolgt durch Anpassung an bekannte Bandstrukturen des Volumens. Dieser Vorgang ist von Starrost *et al.* mit Hilfe eines genetischen Algorithmus automatisiert worden, und die Parameter liegen für eine Reihe von Substanzen tabelliert vor [StSc96]. Die so gewonnenen Parameter werden auch zur Berechnung der Hamiltonmatrix in einem System mit Oberfläche eingesetzt. Hier bieten sie den Vorteil, daß die Elemente der Hamiltonmatrix durch die entsprechenden Überlappintegrale vom Abstand der Atome abhängen, so daß auch relaxierte und rekonstruierte Oberflächen beschrieben werden können.

3.1.3 Wellenfunktionen und Überlappintegrale

Zur Berechnung der Elemente der Überlappmatrix \underline{S} werden die atomaren Wellenfunktionen benötigt. Diese setzt sich aus einem Radialteil R_{nl} und einem winkelabhängigen Teil Y_{lm} zusammen:

$$\Phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Hierbei steht n für die Hauptquantenzahl, l für die Drehimpulsquantenzahl und m für die Magnetquantenzahl. Der winkelabhängige Anteil Y_{lm} ist durch die Kugelflächenfunktionen gegeben. Für den Radialteil wird in dieser Arbeit eine Entwicklung nach Slater-Funktionen verwendet:

$$R_{nl}(r) = \sum_p c_{nlp} R_{lp}(r)$$

mit

$$R_{lp}(r) = \frac{1}{\sqrt{(2m_{lp})!}} (2\zeta_{lp})^{m_{lp} + \frac{1}{2}} r^{m_{lp} - 1} \exp(-\zeta_{lp} r).$$

3.2. DIE BERECHNUNG DES ENZZUSTANDES

Die c_{nlp} sind die Entwicklungskoeffizienten, ζ_{lp} die Abklingkonstante und n_{lp} die Hauptquantenzahl der Slater-Funktionen. Diese Parameter haben Clementi und Roetti mit einem Roothaan-Hartree-Fock Verfahren berechnet und tabelliert [ClRo74].

Um zu gewährleisten, daß die Überlappmatrix positiv definit wird, ist eine zusätzliche Stauchung der atomaren Wellenfunktionen notwendig. Hierzu werden die Slater-Funktionen zusätzlich mit Stauchungsfaktoren γ_s und γ_p versehen:

$$\exp(-\zeta_{lp}r) \rightarrow \exp(-\zeta_{lp}\frac{r}{\gamma}).$$

Anschaulich beschreibt diese Stauchung die stärkere Lokalisierung eines Elektrons aufgrund der Wechselwirkung mit den anderen Kristallelektronen, verglichen zum freien Atom. Für s -Wellenfunktionen wurde in dieser Arbeit einheitlich ein Stauchungsfaktor von $\gamma_s = 0,75$, für p -Wellenfunktionen ein Stauchungsfaktor von $\gamma_p = 0,70$ gewählt.

Nach Slater und Koster brauchen bei der Berechnung der Überlappung nur die atomaren Wellenfunktionen betrachtet werden, deren Orbitalenergien im untersuchten Energiebereich liegen. Für Ga und As werden daher in dieser Arbeit die $4s$ und $4p$, für N die $2s$ und $2p$, für Al die $3s$ und $3p$ und für In die $5s$ und $5p$ Orbitale berücksichtigt. Weiterhin ist es möglich, alle auftretenden Überlappintegrale nach Slater und Koster aus den sich für die s und p Orbitale ergebenden Grundtypen ($ss\sigma$), ($sp\sigma$), ($pp\sigma$) und ($pp\pi$) zu bestimmen [SlKo54]. Die Berechnung der Überlappintegrale erfolgt durch analytische Integration [Kru90].

3.2 Die Berechnung des Endzustandes

Da die Elektronen außerhalb des Festkörpers detektiert werden, ist die Wellenfunktion des Endzustandes sowohl im Vakuum als auch im Kristall zu bestimmen. Im Vakuum gehorcht der Endzustand den gleichen Randbedingungen wie sie aus dem LEED-Experiment bekannt sind. Im Inneren des Kristalls wird der Endzustand nach Lösungen des Volumens entwickelt. Die gesamte Wellenfunktion erhält man aus der Forderung, daß die Wellenfunktion an der Grenzfläche Kristall/Vakuum stetig differenzierbar sein muß. Im ersten Teil dieses Kapitels wird der LEED-Endzustand und das Matching der Wellenfunktion an der Grenzfläche vorgestellt. Anschließend wird gezeigt, wie sich die Lösungen im Volumen aus einer empirischen Pseudopotentialmethode berechnen lassen. Die Pseudopotentiale werden verwendet, da für den Endzustand die elektronische Struktur der Leitungsbänder berechnet werden muß. In diesem Energiebereich liegen fast freie Elektronen vor, so daß ein Tight-Binding-Ansatz nicht mehr sinnvoll ist. Die Berechnung der Kristallwellenfunktion wird um das Konzept der komplexen Bandstruktur erweitert. Dieses erlaubt es, in der Kristallwellenfunktion die Oberfläche mit zu berücksichtigen.

3.2. DIE BERECHNUNG DES ENZZUSTANDES

3.2.1 LEED-Endzustand und Matching

Der Endzustand der Photoemission ist ein zeitumgekehrter LEED-Zustand. Bei einem LEED-Experiment (*low energy electron diffraction*) werden niederenergetische Elektronen auf eine Probenoberfläche gerichtet und die Intensität der gebeugten Elektronen über der Probe beobachtet. Im Photoemissionsexperiment kann der im Detektor registrierte Photostrom mit den im LEED Experiment auf die Probe einfallenden Elektronen identifiziert werden. Für die weitere Beschreibung des Endzustandes sei angenommen, daß sich der Kristall in negativer Richtung ($z < 0$) und das Vakuum in positiver Richtung ($z > 0$) erstreckt. Die Grenzfläche Kristall/Vakuum ($z = z_0$) befinde sich am Ursprung.

Im Bereich $z \geq z_0$, also im Vakuum, wird der LEED Endzustand nach ebenen Wellen entwickelt:

$$\Phi_v(\vec{k}_{\parallel}, \vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \phi_{\vec{g}}^{(+)} e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}) \cdot \vec{\rho} + i\kappa_{\vec{g}} z} + \sum_{\vec{g}} \phi_{\vec{g}}^{(-)} e^{i(\vec{k}_{\parallel} + \vec{g}) \cdot \vec{\rho} - i\kappa_{\vec{g}} z}.$$

Die \vec{g} sind die reziproken Gittervektoren der Oberfläche und die $\vec{\rho}$ die x, y -Komponente des Ortsvektors \vec{r} . Im LEED Bild beschreibt die erste Summe die einlaufenden Strahlen. Hiervon ist nur der zum $\vec{g} = (0, 0)$ gehörende Strahl ungleich Null. Die zweite Summe geht über alle rückgestreuten Strahlen und wird mit den reziproken Gittervektoren der Oberfläche indiziert. Die Senkrechtkomponente des Wellenvektors $\kappa_{\vec{g}}$ ist gegeben durch:

$$\kappa_{\vec{g}} = -\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - \Phi_{th}) - (\vec{k}_{\parallel} + \vec{g})^2}.$$

Nur für $E - \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_{\parallel} + \vec{g})^2 > \Phi_{th}$ kann der Strahl den Festkörper verlassen.

Im Bereich $z \leq z_0$ erstreckt sich der Kristall mit seinem periodischen Potential. In diesem Bereich wird der LEED-Endzustand nach Lösungen der Schrödinger-Gleichung des Volumens $\Psi^{(j)}(\vec{k}_{\parallel}, k_{\perp}^{(j)}, \vec{r})$ mit verschiedenen \vec{k}_{\perp} entwickelt:

$$\Phi_c(\vec{k}_{\parallel}, \vec{r}) = \sum_{j=1}^{2n} t_j \Psi^{(j)}(\vec{k}_{\parallel}, k_{\perp}^{(j)}, \vec{r}).$$

Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung im Volumen werden aus einem lokalen empirischen Pseudopotential gewonnen. Daher liegen diese Zustände in einer Entwicklung nach ebenen Wellen vor:

$$\Psi^{(j)}(\vec{k}_{\parallel}, k_{\perp}^{(j)}, \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{(j)}(\vec{k}^{(j)}) e^{i(\vec{k}^{(j)} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}.$$

Die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten $\alpha_{\vec{G}}^{(j)}(\vec{k}^{(j)})$ und der Senkrechtkomponente des Wellenvektors $k_{\perp}^{(j)}$ nach einem Verfahren von Pendry wird in einem späteren Abschnitt über die komplexe Bandstruktur vorgestellt. Der Vektor $\vec{k}^{(j)}$ faßt die Parallel- und Senkrechtkomponente des Wellenvektors zusammen:

$$\vec{k}^{(j)} = (\vec{k}_{\parallel}, k_{\perp}^{(j)}).$$

3.2. DIE BERECHNUNG DES ENZZUSTANDES

Die senkrechte Komponente des Wellenvektors hat einen von Null verschiedenen Imaginärteil, so daß man sowohl in den Kristall abfallende als auch ansteigende Lösungen erhält. Da die anwachsenden Lösungen nicht normierbar sind, werden die dazugehörigen Entwicklungskoeffizienten t_j gleich Null gesetzt.

Die gesamte Wellenfunktion des LEED-Endzustandes $\Phi(\vec{k}_{\parallel}, \vec{r})$ ergibt sich dann aus der Forderung, daß die Wellenfunktionen und ihre Ableitung normal zur Oberfläche im Kristall und im Vakuum an der Stelle $z = z_0$ stetig sein müssen. Aus dieser Bedingung ergeben sich die fehlenden Koeffizienten t_j und $\phi_{\vec{g}}$. Hierbei kann nur eine endliche Anzahl von Koeffizienten berücksichtigt werden. Aus der Forderung

$$\begin{aligned}\Phi_c(\vec{k}_{\parallel}, \vec{r})|_{z=z_0} &= \Phi_v(\vec{k}_{\parallel}, \vec{r})|_{z=z_0} \\ \frac{\partial}{\partial z}\Phi_c(\vec{k}_{\parallel}, \vec{r})|_{z=z_0} &= \frac{\partial}{\partial z}\Phi_v(\vec{k}_{\parallel}, \vec{r})|_{z=z_0}\end{aligned}$$

folgt die Matrixgleichung:

$$\begin{pmatrix} B^+ & B^- \\ B'^+ & B'^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{t}^+ \\ \vec{t}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A^+ & A^- \\ A'^+ & A'^- \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\phi}^+ \\ \vec{\phi}^- \end{pmatrix}.$$

Die \vec{t}^+ stehen für die in den Kristall abfallenden, die \vec{t}^- für die in den Kristall ansteigenden Lösungen, die $\vec{\phi}^+$ beschreiben die einlaufenden, die $\vec{\phi}^-$ die rückgestreuten LEED Strahlen. Die Elemente der Untermatrizen von \underline{B} und \underline{A} bestimmen sich zu:

$$\begin{aligned}B_{\vec{g}\vec{j}}^{\pm} &= \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{(j)}(\vec{k}^{(j)}) e^{\pm i(k_{\perp}^{(j)} + G_{\perp})z_0} \delta_{\vec{G}_{\parallel}, \vec{g}} \\ B'_{\vec{g}\vec{j}}^{\pm} &= \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{(j)}(\vec{k}^{(j)}) (\pm k_{\perp}^{(j)} \pm G_{\perp}) e^{\pm i(k_{\perp}^{(j)} + G_{\perp})z_0} \delta_{\vec{G}_{\parallel}, \vec{g}} \\ A_{\vec{g}, \vec{g}'}^{\pm} &= e^{\pm i\kappa_{\vec{g}} z_0} \delta_{\vec{g}, \vec{g}'} \\ A'_{\vec{g}, \vec{g}'}^{\pm} &= \pm \kappa_{\vec{g}} e^{\pm i\kappa_{\vec{g}} z_0} \delta_{\vec{g}, \vec{g}'}.\end{aligned}$$

Die Elemente der Untermatrizen sind nach den reziproken Gittervektoren der Oberfläche und den Lösungen $k_{\perp}^{(j)}$ der Kristalleigenzustände indiziert. Damit hier die gleiche Anzahl von Unbekannten steht, ist es notwendig, eine Auswahl unter den Kristalleigenzuständen zu treffen. Hierzu werden die Zustände mit den betragsmäßig größten Imaginärteilen eliminiert. Sie sind stark gedämpft und tragen daher nur wenig zur Gesamtwellenfunktion bei. Die Anzahl der Unbekannten ist dann gleich zweimal der Anzahl der reziproken Gittervektoren der Oberfläche, die berücksichtigt werden.

Die oben angegebene Matrixgleichung läßt sich auswerten, wenn folgende Randbedingungen berücksichtigt werden: zum einen sind die in den Kristall hinein ansteigenden

3.2. DIE BERECHNUNG DES ENZZUSTANDES

Lösungen unphysikalisch, d.h. die \vec{t}^- sind Null. Zum anderen gibt es nur einen einlaufenden Strahl, d.h. $\vec{\phi}^+ = \vec{e}_{(0,0)}$. Hiermit gelangt man das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} B^+ \vec{t}^+ &= A^+ \vec{\phi}^+ + A^- \vec{\phi}^- \\ B'^+ \vec{t}^+ &= A'^+ \vec{\phi}^+ + A'^- \vec{\phi}^-. \end{aligned}$$

Dieses Gleichungssystem läßt sich nach den unbekanntem Entwicklungskoeffizienten auflösen und man erhält:

$$\begin{aligned} \vec{t}^+ &= \underbrace{(B'^+ - A'^-(A^-)^{-1}B^+)^{-1}}_{X^{-1}} \underbrace{(A'^+ - A'^-(A^-)^{-1}A^+)}_Y \vec{\phi}^+ \\ \vec{t}^+ &= X^{-1}Y \vec{\phi}^+ \\ \vec{\phi}^- &= \underbrace{(A'^- - B'^+(B^+)^{-1}A^-)^{-1}}_{V^{-1}} \underbrace{(A'^+ - B'^+(B^+)^{-1}A^+)}_W \vec{\phi}^+ \\ \vec{\phi}^- &= -V^{-1}W \vec{\phi}^+. \end{aligned}$$

Das Matching-Verfahren berücksichtigt nur eine endliche Anzahl an Fourierkomponenten parallel zur Oberfläche. Der hierdurch entstehende Fehler läßt sich durch die Berücksichtigung einer hinreichend großen Zahl an Fourierkomponenten minimieren. Für die III/V-Halbleiter mit kubischer Struktur werden in dieser Arbeit typischerweise 57 reziproke Gittervektoren an der Oberfläche und 229 im Volumen berücksichtigt. Für die Oberflächen mit hexagonaler Symmetrie sind es 37 an der Oberfläche und 373 im Volumen.

3.2.2 Die Pseudopotentialmethode

Zur Beschreibung der Leitungsbandstruktur ist ein Tight-Binding Ansatz nicht mehr sinnvoll, da in diesem Bereich fast freie Elektronen vorliegen. Hier bieten sich als Basisatz ebene Wellen an. Denkt man sich das Kristallpotential als eine Überlagerung von atomaren Potentialen $V_l(\vec{r})$, so ergibt sich folgender Ansatz:

$$\begin{aligned} \Psi^{(j)}(\vec{k}, \vec{r}) &= \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{(j)} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \\ V(\vec{r}) &= \sum_{j,l} V_l(\vec{r} - \vec{R}_j - \vec{r}_l) \\ &= \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \end{aligned}$$

Summiert wird über alle Basisatome l und über alle Einheitszellen j ; die \vec{G} stehen für die reziproken Gittervektoren des Volumens. Die Entwicklungskoeffizienten $V_{\vec{G}}$ sind durch

$$V_{\vec{G}} = \sum_l e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}_l} \int V_l(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r}^3$$

3.2. DIE BERECHNUNG DES ENZZUSTANDES

gegeben. Mit der Abkürzung $V_{l\vec{G}}$ für die Fouriertransformierte des atomaren Potentials erhält man:

$$V_{\vec{G}} = \sum_l \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}_l) V_{l\vec{G}}.$$

Im Kristall mit Zinkblendestruktur kann man jetzt den Ursprung des Gitters auf den Mittelpunkt der Bindungsachse von Anion und Kation der zweiatomigen Basis setzen. Die Basisvektoren lauten dann:

$$\begin{aligned} \vec{r}_0 &= -\frac{a}{8}(1, 1, 1) \quad \text{Anion,} \\ \vec{r}_1 &= \frac{a}{8}(1, 1, 1) \quad \text{Kation.} \end{aligned}$$

Mit dieser Wahl folgt für die Fourierkoeffizienten

$$V_{\vec{G}} = V_{\vec{G}}^{(s)} \cos(\vec{G} \cdot \vec{r}_0) + iV_{\vec{G}}^{(a)} \sin(\vec{G} \cdot \vec{r}_1)$$

mit dem symmetrischen $V_{\vec{G}}^{(s)}$ und dem antisymmetrischen $V_{\vec{G}}^{(a)}$ Anteil, definiert durch:

$$\begin{aligned} V_{\vec{G}}^{(s)} &:= (V_{0\vec{G}} + V_{1\vec{G}}) \\ V_{\vec{G}}^{(a)} &:= (V_{1\vec{G}} - V_{0\vec{G}}). \end{aligned}$$

Diese Aufteilung in einen symmetrischen Anteil und einen antisymmetrischen Teil läßt sich auch für das hexagonale GaN durchführen, jedoch sind in diesem Falle in der Summe vier Basisatome zu berücksichtigen. Die Fourierkoeffizienten der lokalen Pseudopotentiale liegen für eine Reihe von Substanzen tabelliert vor. Sie werden durch Anpassung an experimentelle Daten, z.B. aus optischen Experimenten, gewonnen. Für GaAs, AlAs und InAs werden in dieser Arbeit die Ergebnisse von Cohen und Bergstresser [CoBe66] und für kubisches GaN die von Fan *et al.* [FaXi96] verwendet. Im Falle des hexagonalen GaN werden die von Bloom *et al.* ermittelten Werte eingesetzt [BlOr74].

Einsetzen der Entwicklung der Wellenfunktion und des Potentials in die Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) - E \right) \Psi^{(j)}(\vec{k}, \vec{r}) = 0$$

führt nach kurzer Rechnung auf die Säkulargleichung:

$$\sum_{\vec{G}} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - E \right] \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{\vec{G}-\vec{G}'} \right\} \alpha_{\vec{G}}^{(j)}(\vec{k}) = 0.$$

In Matrixschreibweise erhält man

$$\left(\underline{H}(\vec{k}) - E \cdot \underline{1} \right) \vec{\alpha}^{(j)}(\vec{k}) = 0,$$

3.2. DIE BERECHNUNG DES ENDZUSTANDES

wobei die Elemente der Matrix \underline{H} die folgende Form haben:

$$H_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{G})^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{\vec{G}-\vec{G}'}$$

Die Lösung des Eigenwertproblems liefert dann sowohl die Bandstruktur als auch die Entwicklungskoeffizienten $\vec{\alpha}^{(j)}(\vec{k})$ der Wellenfunktion.

Die hier beschriebene empirische Pseudopotentialmethode ist zu modifizieren, falls Heterostrukturen oder Legierungen beschrieben werden sollen. Für die Berechnung der Leitungsbandstruktur der GaAs/AlAs *Superlattices* wird in dieser Arbeit ein Verfahren nach Mäder und Zunger verwendet [MaZu94]. Ausgangspunkt ist der Gedanke, daß tief im GaAs- bzw. AlAs-Abschnitt der Heterostruktur die Potentiale des As denen im jeweiligen reinen Volumenkristall GaAs bzw. AlAs entsprechen sollten. An der Grenzfläche zwischen dem GaAs und AlAs, mit Ga und Al Atomen als nächste Nachbarn, sollte weder das As Potential aus dem AlAs noch aus dem GaAs Volumen eine ausreichende Beschreibung liefern. Für das atomare Potential eines As Atoms, mit $(4-n)$ Ga und n Al Atomen als nächsten Nachbarn, benutzen Mäder und Zunger daher eine Mittelung mit folgendem Ansatz:

$$v_{As} = \frac{4-n}{4}v_{As}(GaAs) + \frac{n}{4}v_{As}(AlAs).$$

Hierbei stehen $v_{As}(GaAs)$ und $v_{As}(AlAs)$ für die unabhängig voneinander in GaAs und AlAs angepaßten Pseudopotentiale des As. Bei der Mittelung des As-Potentials werden nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt. Die atomaren Pseudopotentiale $v_{\alpha}(q)$ werden durch eine quasikontinuierliche Funktion dargestellt, d.h. durch Anpassung an Bandstrukturrechnungen für Kristalle mit verschiedenen Volumina der Einheitszelle Ω_c . Daher tritt an die Stelle der reziproken Gittervektoren \vec{G} der Betrag q . Für die Pseudopotentiale geben die Autoren folgende Form an:

$$v_{\alpha}(q) = \Omega_{\alpha} \sum_{i=1}^4 a_{i\alpha} e^{-c_{i\alpha}(q-b_{i\alpha})^2} [1 + f_{o\alpha} e^{-\beta_{\alpha} q^2}].$$

Die für GaAs/AlAs von Mäder und Zunger ermittelten Parameter zeigt Tabelle 3.1.

3.2.3 Die Komplexe Bandstruktur

Im Leitungsbandbereich ist es möglich, mit Hilfe des Konzeptes der Komplexen Bandstruktur die Oberfläche in der Berechnung der elektronischen Struktur zu berücksichtigen. Hierzu stelle man sich den Kristall in negativer z -Richtung unendlich ausgedehnt vor, während sich in positiver z -Richtung Vakuum befindet. In Richtung parallel zur Oberfläche bleibt die Translationsinvarianz erhalten, so daß \vec{k}_{\parallel} eine gute Quantenzahl ist. Schon Tamm [Tam32] hat an einfachen Modellen gezeigt, daß der Bruch der Translations-symmetrie senkrecht zur Oberfläche dazu führt, daß die Komponente des Wellenvektors

3.2. DIE BERECHNUNG DES ENZZUSTANDES

Atom	Ω_α (a.u.) ³	$f_{0\alpha}$	β_α (a.u.) ⁻¹	$a_{i\alpha}$ Ryd	$b_{i\alpha}$ ((a.u.) ⁻¹)	$c_{i\alpha}$ (a.u.) ⁻¹
Al	111,3	0,02	10	-1,32712	0,0	1,59819
				0,158114	1,77453	2,10827
				0,0601648	2,59550	0,527745
				0,0168167	2,93581	11,2708
Ga	131,4	0,0	0,0	-1,24498	0,0	1,52748
				0,0366517	2,09782	0,959082
				0,0464357	2,01935	0,574047
				-0,0133385	2,93581	11,2708
As (im AlAs)	145,2	0,0	0,0	-1,10411	0,0	0,972439
				0,0174946	2,46793	6,53147
				-0,00368081	1,22845	5,50601
				0,0921512	1,35897	1,18638
As (im GaAs)	145,2	0,0	0,0	-1,05821	0,0	0,959327
				-0,00217627	2,46808	6,53145
				-0,0434312	0,851644	2,94679
				0,10569	1,22436	0,820922

Tabelle 3.1: Parameter für das GaAs/AlAs Pseudopotential nach Mäder und Zunger [MaZu94]. Die vier Zeilen für jedes Atom entsprechen den vier Gaußfunktionen $i = 1, 2, 3, 4$ im Ansatz für die Pseudopotentiale.

3.2. DIE BERECHNUNG DES ENZZUSTANDES

senkrecht zur Oberfläche, k_{\perp} , einen von Null verschiedenen Imaginärteil besitzt. Das hier vorgestellte Konzept der Komplexen Bandstruktur folgt Heine [Hei63, Hei65].

Da weit entfernt von der Oberfläche der Kristall auch in z-Richtung ein periodisches Potential besitzt, läßt sich die Gesamtwellenfunktion des Kristalls als eine Überlagerung von Eigenlösungen des Volumens zu verschiedenen k_{\perp} schreiben:

$$\Psi_c(\vec{k}_{\parallel}, E) = \sum_j t_j \psi^{(j)}(k_{\perp}^{(j)}, \vec{k}_{\parallel}, E).$$

In dieser Entwicklung treten reine Blochwellen mit einem Imaginärteil von k_{\perp} gleich Null und gedämpfte Lösungen mit einem Imaginärteil ungleich Null auf:

$$\begin{aligned} \psi^{(j)}(k_{\perp}^{(j)}, \vec{k}_{\parallel}, E, \vec{r}) &= u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}^{(j)} \cdot \vec{r}} \quad \text{mit } u_{\vec{k}}(\vec{r}) \text{ periodisch und } \vec{k}^{(j)} = (\vec{k}_{\parallel}, k_{\perp}) \\ &= \sum_{\vec{G}} \alpha_{\vec{G}}^{(j)} e^{i(\vec{k}^{(j)} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}. \end{aligned}$$

Bei den gedämpften Lösungen lassen sich zwei Arten unterscheiden. Zum einen diejenigen mit einem positiven Imaginärteil. Diese führen auf Wellenfunktionen, die in den Kristall hinein ansteigen. Diese Lösungen sind unphysikalisch und werden in der Entwicklung nicht berücksichtigt. Zum anderen führen Lösungen mit negativen Imaginärteil zu Zuständen, die in den Kristall hinein abfallen. Diese *evanescent states* sind an der Oberfläche lokalisiert und erfüllen die Bedingung der Normierbarkeit. Die Größe des Imaginärteiles von k_{\perp} bestimmt hierbei die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion.

Pendry [Pen69II] gibt ein einfaches Verfahren an, wie mit Hilfe der lokalen Pseudopotentialmethode aus dem vorigen Abschnitt die Komplexe Bandstruktur berechnet werden kann. Dieses Verfahren führt auf ein Eigenwertproblem für k_{\perp} , das zu jeder gegebenen Energie und Parallelkomponente des Wellenvektors \vec{k}_{\parallel} zu lösen ist. Ausgangspunkt ist die im vorigen Abschnitt angegebene Säkulargleichung, jedoch jetzt aufgeteilt in Anteile parallel und senkrecht zur Oberfläche:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (k_{\perp} + G'_{\perp})^2 - E \right] \alpha_{\vec{G}'} + \sum_{\vec{G}} \left[V_{\vec{G}-\vec{G}'} + \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel})^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \right] \alpha_{\vec{G}} = 0 \quad \text{für alle } \vec{G}'.$$

Definiert man die folgenden Matrizen,

$$\begin{aligned} A_{\vec{G}\vec{G}'} &:= \left(G_{\perp} - \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \right) \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \\ B_{\vec{G}\vec{G}'} &:= \left(G_{\perp} + \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \right) \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \\ C_{\vec{G}\vec{G}'} &:= (\vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel})^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + \frac{2m}{\hbar^2} V_{\vec{G}-\vec{G}'} \end{aligned}$$

3.2. DIE BERECHNUNG DES ENZZUSTANDES

sowie den Vektor $\vec{\beta}$ mit

$$\vec{\beta} := (B + k_{\perp} \cdot 1) \vec{\alpha},$$

so erhält man nach Umstellen der Gleichungen das Eigenwertproblem für k_{\perp} :

$$\begin{pmatrix} -A & -C \\ 1 & -B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\beta} \\ \vec{\alpha} \end{pmatrix} = k_{\perp} \begin{pmatrix} \vec{\beta} \\ \vec{\alpha} \end{pmatrix}.$$

Die Eigenvektoren liefern die Entwicklungskoeffizienten $\alpha_{\vec{G}}^{(j)}$. Das Eigenwertproblem selbst ist nicht hermitesch, und die Dimension der Matrix ist doppelt so groß wie die Anzahl der reziproken Gittervektoren, die in der Berechnung der Leitungsbandstruktur berücksichtigt werden.

Das Photoelektron erfährt im Kristall eine Reihe von Streuungen und inelastischen Wechselwirkungen, die letztlich für die endliche Austrittstiefe der Photoelektronen verantwortlich sind. Dieses läßt sich berücksichtigen, indem in den Koeffizienten $C_{\vec{G}\vec{G}'}$ zu dem reellen Potential ein zusätzlicher, komplexer Beitrag addiert wird [Pen69III]. In dieser Arbeit wird für den Imaginärteil dieses optischen Potentials folgende energieabhängige Parametrisierung verwendet [GLC78]:

$$\Sigma(E) = -i \left(\frac{a}{1 + e^{\frac{E-b}{c}}} + d \right)$$

Für GaAs gibt Henk in seiner Arbeit folgende Werte für die Parameter an [He91]:

a	b	c	d
-1,5 eV	17,0 eV	2,5 eV	-0,3 eV

Der Parameter b entspricht hierbei der Plasmonenenergie des Kristalls. Für Energien kleiner und größer als die Plasmafrequenz geht das optische Potential asymptotisch gegen einen konstanten Wert, während es in der Umgebung der Plasmafrequenz ansteigt. Anschaulich bedeutet dieses, daß Elektronen mit einer Energie größer der Plasmonenenergie auf ihrem Weg durch den Kristall Plasmonen anregen können.

Diese Form der Parametrisierung des optischen Potentials wird für alle in dieser Arbeit beschriebenen Systeme verwendet, wobei jedoch der Parameter b entsprechend anzupassen ist. In der komplexen Bandstruktur macht sich die Einführung des optischen Potentials durch das Fehlen von Bandlücken und durch die Tatsache, daß nur noch gedämpfte Lösungen existieren, bemerkbar. Anschaulich bedeutet dieses, daß alle beschriebenen Zustände an der Oberfläche lokalisiert sind und aufgrund der getroffenen Auswahl in den Kristall hinein abfallen.

3.3 Die Berechnung des Photostroms

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich die Anfangszustände, gegeben in der Halbraumgreenmatrix, und die Endzustände zur Berechnung des Photostromes zusammenfügen lassen. Ausgangspunkt ist die bereits angegebene Gleichung für den Photostrom:

$$R^2 \langle \vec{j}(\vec{R}, E) \rangle \sim \kappa \sum_n^{occ} \left| \langle \Psi_f(E + \hbar\omega) | \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | \Psi_n(E) \rangle \right|^2 \delta(E - E_n).$$

Summiert wird hierbei über alle besetzten Anfangszustände Ψ_n . In der Herleitung dieser Gleichung wurde der diamagnetische Anteil $e^2 \vec{A}^2 / 2mc^2$ im Wechselwirkungsoperator vernachlässigt. Das Vektorpotential $\vec{A}_0(\vec{r})$ selbst wird als konstant angenommen, was aufgrund der großen Wellenlänge des einfallenden Lichtes verglichen mit der endlichen Austrittstiefe der Photoelektronen gerechtfertigt erscheint. Jedoch zeigen die Arbeiten von Samuelsen, daß Effekte der Abschirmung des Lichtes einen erheblichen Einfluß auf die Spektren der Photoemission haben können [SaSc92, SaSc93, SaSc95].

Die Anfangszustände $|\Psi_n(E)\rangle$ liegen in Form einer Greenschen Matrix vor. Mit Hilfe der Darstellung der Greenschen Funktion als:

$$G(E) := \sum_n \frac{|\Psi_n(E)\rangle \langle \Psi_n(E)|}{E + i\eta - E_n}$$

und der Dirac-Identität

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E + i\eta - E_n} = \wp \frac{1}{E - E_n} - i\pi \delta(E - E_n)$$

erhält man für den Photostrom:

$$R^2 \langle \vec{j}(\vec{R}, E) \rangle \sim -\frac{\kappa}{\pi} \text{Im} \langle \Psi_f(E + \hbar\omega) | \vec{A}_0 \cdot \vec{p} G(E) \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | \Psi_f(E + \hbar\omega) \rangle.$$

Durch zweifaches Einschleiben der Identität für nichtorthonormale Zustände kann diese Gleichung in einen Ausdruck mit den Elementen der Greenmatrix in der konjugierten Basis umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} R^2 \langle \vec{j}(\vec{R}, E) \rangle &\sim -\frac{\kappa}{\pi} \text{Im} \sum_{p\alpha, p'l'\alpha'} \langle \Psi_f(E + \hbar\omega) | \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | \vec{k}_{||} p l \alpha \rangle \cdot \\ &\quad \cdot \tilde{G}_{p\alpha, p'l'\alpha'}(\vec{k}_{||} p l' \alpha' | \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | \Psi_f(E + \hbar\omega) \rangle \\ &= -\frac{\kappa}{\pi} \text{Im} \left(\vec{M}(\vec{k}_{||}) \tilde{G}(E, \vec{k}_{||}) \vec{M}^*(\vec{k}_{||}) \right). \end{aligned}$$

Die Parallelkomponente des Wellenvektors $\vec{k}_{||}$ kann aus den Winkeln θ und ϕ berechnet werden, unter denen die zu detektierenden Photoelektronen den Kristall verlassen

$$\vec{k}_{||} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \theta \begin{pmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \end{pmatrix}.$$

3.3. DIE BERECHNUNG DES PHOTOSTROMS

Die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons ergibt sich aus der Endzustandsenergie $E + \hbar\omega$, vermindert um die Austrittsarbeit Φ_{th} des Kristalls. Aufgrund der ungestörten Translations-symmetrie parallel zur Oberfläche bleibt \vec{k}_{\parallel} beim Durchtritt des Photoelektrons durch die Oberfläche erhalten, während die Senkrechtkomponente keine gute Quantenzahl ist.

Ein großer Vorteil der Tight-Binding Basis ist es, daß zur Analyse der berechneten Spektren nicht nur die elektronische Struktur der Anfangszustände in Form der \vec{k}_{\parallel} -, atom- und orbitalaufgelösten Zustandsdichte vorliegt, sondern auch die Übergangsmatrixelemente

$$M_{pl\alpha}(\vec{k}_{\parallel}) = \langle \Psi_f(E + \hbar\omega) | \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | \vec{k}_{\parallel} pl\alpha \rangle$$

als Projektionen des Endzustandes auf einzelne Atome und Orbitale der Basis eine anschauliche Bedeutung besitzen. Die Matrixelemente werden durch direkte Integration im Ortsraum berechnet. Hierzu wird das Integral der Funktion f über ein Gebiet G

$$I(f) = \int_G f(\vec{r}) d^3r$$

durch eine Summe

$$I_N(f) = \sum_{l=0}^{N-1} w_l f(\vec{r}_l).$$

über die Werte der Funktion f an den N Stützstellen \vec{r}_l ersetzt. Die Stützstellen sind zudem noch mit Gewichten w_l versehen. In dieser Arbeit wird zur Auswahl von Stützstellen und Gewichten das Korobov-Conroy-Verfahren verwendet. Die Stützstellen, *Good Lattice Points* genannt, wurden verschiedenen Arbeiten entnommen [Con67, Hab83, KeYu81, KeZa74, St71]. Für die Summe ergibt sich danach folgende Form:

$$I_N(f) = \frac{1}{N} \sum_{m=0}^{N-1} f\left(m \frac{\vec{p}}{N} + \vec{v} - \vec{e}_m\right)$$

Die Komponenten des Vektor \vec{p} sind ganze Zahlen, \vec{v} eine konstante Verschiebung und der Vektor \vec{e}_m ist so gewählt, daß der Ausdruck in Klammern in das Intervall von $[0, 1)$ geschoben wird. Danach sind die Stützstellen äquidistant auf einem Hyperkubus verteilt. Durch Transformation auf Kugelkoordinaten erhält man ein Stützstellennetz, das am Zentrum der Kugel dichter ist als am Rand. Dieses erscheint für die Integration der sphärisch symmetrischen Wellenfunktionen sinnvoll, da diese in Kernnähe erheblich mehr Struktur zeigen als weiter vom Atom entfernt. Zur Transformation denkt man sich um den Ursprung der Integration eine Kugel vom Radius R gelegt. Die Stützstellen ergeben sich dann in Kugelkoordinaten zu:

$$r_m = R \cdot \left(m \frac{p_1}{N} - \vec{e}_m\right), \quad \theta_m = \pi \cdot \left(m \frac{p_3}{N} - \vec{e}_m\right) \quad \text{und} \quad \phi_m = 2\pi \cdot \left(m \frac{p_2}{N} - \vec{e}_m\right).$$

Diese direkte Integration der Matrixelemente im Ortsraum wurde von C.-H. Solterbeck in die Berechnung des Photostromes implementiert [Sol90].

Kapitel 4

Übersicht über die Publikationen

4.1 Photoemission an GaN Oberflächen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Spektren der energie- und winkelaufgelösten Photoemission für drei verschiedene GaN Oberflächen berechnet. Für das kubische GaN ist dies die (001) Oberfläche und für die hexagonale Phase eine (0001) sowie eine (10 $\bar{1}0$) Oberfläche.

Die erste Veröffentlichung [A1] „Valence-band photoemission from GaN(001) and GaAs:GaN surfaces“ behandelt die GaN(001) Oberfläche. Ausgangspunkt für die Berechnung der Anfangszustände ist eine ideale, galliumterminierte GaN(001)-(1 × 1) Oberfläche. Ihre Oberflächenbandstruktur zeigt im *fundamental gap* zwei stark dispersive Oberflächenzustände, die sich nach Analyse ihrer orbitalen Zusammensetzung als *bridge* und als *dangling bond* artige Zustände identifizieren lassen. Diese Interpretation stimmt mit späteren Rechnungen von Miotto *et al.* [MiSr99] überein. Entlang der $\bar{\Gamma J}$ und der $\bar{\Gamma J'}$ Richtung ist der *dangling bond* artige Zustand in Resonanz mit der oberen Valenzbandkante. An der unteren Valenzbandkante befindet sich ein weiterer Oberflächenzustand mit starken *s*-Anteilen aus der ersten Lage Gallium an der Kristalloberfläche. In $\bar{\Gamma}$ liegt dieser Zustand 200 meV unterhalb der Bandkante im *heteropolaren gap* und wandert dann in den Bereich der projizierten Volumenbandstruktur hinein.

Wie in Kapitel 3 beschrieben wird zur Berechnung der Endzustände die Komplexe Bandstruktur benötigt. Es zeigt sich, daß insbesondere drei Endzustandsbänder des GaN stark an das auslaufende Elektron im Vakuum ankoppeln. Als ein Maß für die Stärke dieses Ankoppelns dient die Größe der Koeffizienten t_j aus der ebenfalls in Kapitel 3 beschriebenen Entwicklung

$$\Psi_c(\vec{k}_{\parallel}, E) = \sum_j t_j \psi^{(j)}(k_{\perp}^{(j)}, \vec{k}_{\parallel}, E)$$

des Endzustandes im Kristall nach Lösungen der Schrödingergleichung des Volumens.

Im Rahmen der Arbeit [A1] wurden Spektrenserien in normaler Emission mit Photonenenergie von 10 bis 80 eV berechnet. In den Spektren lassen sich zwei Arten von Emissionen unterscheiden: zum einen solche, deren Bindungsenergie mit der Photonenenergie variiert. Diese werden als dispersive Strukturen bezeichnet. Zum anderen Strukturen, deren Bindungsenergie mit der Photonenenergie konstant bleibt. Zur Analyse der dispersiven Strukturen eignen sich sogenannte Strukturplots, wie sie aus der Auswertung experimenteller Daten bekannt sind. Sie beruhen auf der Annahme einer vollständigen

4.1. PHOTOEMISSION AN GAN OBERFLÄCHEN

Erhaltung von k_{\perp} im Emissionsprozeß. In normaler Emission wird hierbei für jeweils ein Valenz- und ein Leitungsband zu jedem k_{\perp} die Photonenenergie bestimmt, die notwendig ist, um ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband anzuregen. Diese Photonenenergie wird dann gegen die Bindungsenergie des Anfangszustandes aufgetragen. Am Ende liefert dieses Verfahren eine Übersicht, bei welchen Bindungsenergien direkte Übergänge in den Spektren zu erwarten sind. Hiermit war es möglich, alle dispersiven Strukturen in den gerechneten Spektren der GaN(001) Oberfläche direkten Übergängen zwischen einzelnen Valenzbändern und den drei oben beschriebenen Endzustandsbändern aus der komplexen Bandstruktur zuzuordnen.

Neben den dispersiven Strukturen zeigen die Spektren in normaler Emission zwei Zustände, deren Bindungsenergie nicht von der Photonenenergie abhängt. Der eine Zustand befindet sich nahe dem Valenzbandmaximum. Mit Hilfe der Zustandsdichte der ersten Gallium- und Stickstofflagen sowie der berechneten Matrixelemente läßt sich dieser Zustand als eine Emission von Gallium und Stickstoff p_z Orbitalen identifizieren. Die Matrixelemente legen nahe, daß bei niedrigen Photonenenergien die Gallium und bei höheren Energien die Stickstoffanteile dominieren. Besonders interessant ist die nichtdispersive Struktur etwas unterhalb der unteren Valenzbandkante. Hierbei handelt es sich um Emission aus den s -Orbitalen der ersten Galliumlage, die auch für den Oberflächenzustand an der unteren Valenzbandkante verantwortlich sind. Die Intensität dieser Emission variiert mit der Photonenenergie, wobei sich diese Abhängigkeit sehr genau in den Matrixelementen der Gallium s - Orbitale der ersten Schicht verfolgen läßt. Es handelt sich also um Emissionen, die charakteristisch für die galliumterminierte Oberfläche sind.

Um mit experimentellen Daten zu vergleichen, standen in der Literatur Messungen von Ding *et al.* [DiNe96] zur Verfügung. Die kubischen GaN(001) Proben im Experiment wurden mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie auf GaAs(001) Kristallen gewachsen und zeigten im LEED-Bild eine 1×1 Rekonstruktion. Zwischen Experiment und Theorie konnte in [A1] eine hervorragende Übereinstimmung gefunden werden. Diese zeigt sich insbesondere an der nichtdispersiven Struktur an der unteren Valenzbandkante. Hier geben die Rechnungen sehr genau wieder, wie sich die Intensität dieser Emission mit der Photonenenergie ändert. Da aus den Rechnungen folgt, daß es sich hierbei um eine charakteristische Emission für eine galliumterminierte (1×1) Oberfläche handelt, ist dieser Befund ein starker Hinweis zugunsten des von Neugebauer *et al.* gefundenen Oberflächenmodells [NeWa98]. Wie in Kapitel 2 beschrieben, sagen diese Autoren eine galliumterminierte 1×1 Oberfläche voraus. Hierbei ist es wichtig zu bedenken, daß diese Aussage nicht indirekt getroffen wird indem man aus den experimentellen Spektren eine Oberflächenbandstruktur gewinnt und diese dann mit theoretischen Bandstrukturen vergleicht, sondern in diesem Falle die Aussage unmittelbar aus einer vergleichenden Analyse gemessener und berechneter Spektren folgt.

Diese Erkenntnis erlaubt es außerdem, im Rahmen der Arbeit [A1], die Genauigkeit der aus dem Experiment gewonnenen Volumenbandstruktur zu verbessern. Von Ding *et*

4.1. PHOTOEMISSION AN GAN OBERFLÄCHEN

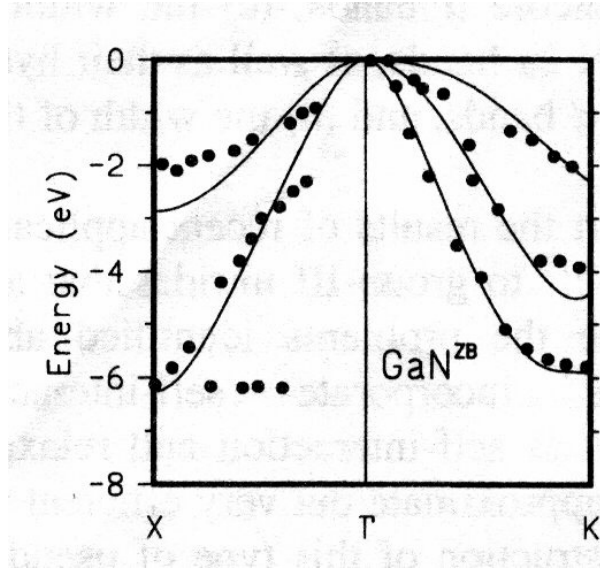


Abbildung 4.1: Vergleich der gemessenen Bandstruktur des kubischen GaN mit der SIRC-Pseudopotential Bandstruktur von Vogel *et al.*. Entnommen aus Referenz [VoPo97].

al. [DiNe96] wird der nichtdispersive Zustand als eine Emission von der unteren Valenzbandkante interpretiert. Als Ursache nennen sie die hohe Zustandsdichte, die an einem solchen kritischen Punkt zu erwarten ist. Die Rechnungen zeigen, daß es sich hierbei aber um Emissionen aus einem Oberflächenzustand handelt, der 200 meV unterhalb der Valenzbandkante liegt.

In Abbildung 4.1 ist ein Vergleich der experimentellen Bandstruktur mit Rechnungen von Vogel *et al.* [VoPo97] zu sehen. Neben den Schwierigkeiten an der unteren Valenzbandkante findet man entlang $\overline{\Gamma X}$ in Abbildung 4.1 auch für das Band zwischen dem Valenzbandmaximum und ca. 3,0 eV Bindungsenergie erhebliche Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Im Rahmen der Arbeit [A1] ist es gelungen, durch die genaue Analyse der direkten Übergänge in den theoretischen Spektren diese auch in den experimentellen Daten zu identifizieren und zu zeigen, daß die Übereinstimmung zwischen modernen Bandstrukturrechnungen und gemessenen Daten für dieses Band besser ist als die Abbildung 4.1 erwarten läßt.

Im zweiten Teil der Arbeit [A1] wird untersucht, welche Informationen die Photoemission über dünne GaN-Filme, die auf GaAs(001) Oberflächen gewachsen werden, liefert. Ausgangspunkt sind Rechnungen an einer reinen, galliumterminierten GaAs(001)-(1 × 1) Oberfläche. Die Oberflächenbandstruktur dieser GaAs Oberfläche zeigt eine große Ähnlichkeit zu der bereits diskutierten GaN Oberfläche. Jedoch liegt hier der Ga *s* Oberflächenzustand an der unteren Valenzbandkante in $\overline{\Gamma}$ nicht innerhalb des *heteropolaren gaps*, sondern innerhalb der projizierten Volumenbandstruktur. Für die reine GaAs(001)

4.1. PHOTOEMISSION AN GAN OBERFLÄCHEN

Oberfläche wurden Spektren in normaler Emission mit Anregungsenergien von 10 bis 30 eV berechnet. Schon bei diesen Photonenenergien zeigen die GaAs Spektren starke, dispersive Strukturen; ein Effekt, der für GaN erst bei höheren Photonenenergien in den Rechnungen zu sehen ist. Ursache hierfür sind die im Vergleich zu GaAs größeren Imaginärteile in der komplexen Bandstruktur des GaN. Diese bewirken eine stärkere Dämpfung der Zustände in den Kristall hinein. Wie schon beim GaN konnten mit Hilfe von Strukturplots die dispersiven Zustände direkten Übergängen zwischen Valenz- und Endzustandsbändern zugeordnet werden. Die nichtdispersiven Emissionen fallen beim GaAs für den *dangling bond* Zustand am Valenzbandmaximum und für den Ga *s* Zustand an der unteren Valenzbandkante schwächer aus als am GaN. Für den *dangling bond* liegt die Ursache in der kleineren Zustandsdichte, für die Gallium *s* Emissionen in den deutlich kleineren Matrixelementen.

Zum Vergleich mit dem Experiment standen für GaAs Messungen von Olde *et al.* an einer GaAs(001)-c(4 × 4) Oberfläche zur Verfügung [OlMa90]. Aufgrund der 4 × 4 Rekonstruktion dieser Oberfläche ist nicht zu erwarten, daß Theorie und Experiment eine gute Übereinstimmung in den dispersionslosen Emissionen aus Oberflächenzuständen zeigen. Jedoch findet man in [A1] eine sehr gute Übereinstimmung für die volumenabgeleiteten, dispersiven Zustände.

Im zweiten Schritt wurde dann in den Rechnungen die GaAs(001) Oberfläche mit ein bis drei Lagen GaN bedeckt. Dieses unter der Annahme, daß die dünnen GaN Filme die ideale GaAs(001) Oberfläche ohne jede Fehlanpassung fortsetzen. In der Oberflächenbandstruktur spalten die Oberflächenzustände mit jeder weiteren GaN Lage in neue Bänder auf; dieses gilt insbesondere in $\bar{\Gamma}$. Diese Aufspaltung läßt sich auch in den berechneten Spektren für normale Emission verfolgen. So zeigt der Gallium *s*-artige Zustand nahe der unteren Valenzbandkante mit jeder neuen GaN Schicht eine weitere dispersionslose Struktur in den Spektren. Mit Hilfe der lagen aufgelösten Zustandsdichte und der Matrixelemente lassen sich die Peaks in den Spektren dann einzelnen Lagen im GaN Film zuordnen. Neben der mit der Bedeckung zunehmenden Anzahl an Emissionen, zeigen die berechneten Spektren auch einen Übergang von dispersiven Strukturen zu einem vollständig dispersionslosen Verhalten. Für eine Lage GaN zeigen die Spektren noch zwei dispersive Strukturen, die sich direkten Übergängen aus dem GaAs Substrat zuordnen lassen. Mit drei Lagen GaN fehlen solche dispersiven Strukturen völlig. Dennoch lassen sich bei drei Lagen GaN noch einzelne Peaks Emissionen aus der Gallium-Arsen Bindung zuordnen, wenn auch mit deutlich abnehmender Intensität.

In der Arbeit [A2] „Valence-band photoemission from the GaN(0001) surface“ wird die GaN(0001) Oberfläche untersucht. Die Rechnungen bauen hierbei auf einem Strukturmodell von Smith *et al.* auf [SmNo97]. Danach bildet sich auf der stickstoffterminierten (0001) Oberfläche ein stabiler Galliumadlayer mit einer 1 × 1 Struktur aus. Hierbei sitzen die Galliumatome direkt oberhalb der Stickstoffatome. Wie bereits von der kubischen Phase bekannt, zeigt auch die Oberflächenbandstruktur dieses Systems stark dispersive,

4.1. PHOTOEMISSION AN GAN OBERFLÄCHEN

metallische Oberflächenbänder in der Bandlücke. Es handelt sich hierbei sowohl um die von den Gallium p_x - und p_y Orbitalen abgeleiteten *bridge bonds* als auch um einem Gallium sp_z artigen *dangling bond* Zustand. Ein weiteres Charakteristikum ist ein starker Gallium s Oberflächenzustand im *heteropolaren gap*. Am hochsymmetrischen Punkt $\bar{\Gamma}$ liegt dieser Zustand 1,0 eV unterhalb der unteren Valenzbandkante.

Für diese GaN(0001)-(1 × 1):Ga Oberfläche wurden in [A2] Spektren in normaler Emission mit Anregungsenergien von 14 bis 78 eV berechnet. Die Spektren zeigen insbesondere bei niedrigen Anregungsenergien starke, dispersionslose Emissionen des Gallium s Oberflächenzustandes aus dem *heteropolaren gap*. Eine zweite starke Struktur befindet sich bei ca. 1,0 eV Bindungsenergie. Hier zeigt die genaue Analyse, daß es sich um Emissionen aus Stickstoff p_x Orbitalen handelt, denen direkte Übergänge aus den obersten Valenzbändern überlagert sind. Für Anregungsenergien von 17, 39 und 74 eV kommen diese Emissionen vom Valenzbandmaximum. Neben diesen starken Strukturen existieren in den Spektren einige schwächere, die als direkte Übergänge interpretiert werden können. Insbesondere ist hier eine stark dispersive Struktur zu nennen, die für eine Anregungsenergie von 47 eV die untere Valenzbandkante bei -7,2 eV erreicht und sich deutlich von den Emissionen aus dem Ga s Oberflächenzustand unterscheiden läßt, die bei -8,0 eV zu finden sind.

Zum Vergleich mit dem Experiment standen Daten von Dhesi *et al.* zur Verfügung [DhMo97]. Diese untersuchten in ihrer Arbeit hexagonale GaN Filme, die sie mit Hilfe von MBE auf Saphir aufgewachsen hatten. Im LEED zeigte diese Oberfläche ein 1 × 1 Bild. In normaler Emission zeigen die Autoren Spektren mit Photonenenergien von 31 bis 78 eV. Im Experiment findet sich bei 2,0 eV Bindungsenergie eine Struktur mit hoher Intensität und geringer Dispersion. Hinzu kommt ein stark dispersiver Zustand mit Bindungsenergien zwischen 4,2 und 8,2 eV. Beide Strukturen lassen sich aufgrund ihrer gegenseitigen energetischen Lage, ihrer Dispersion und insbesondere ihrer Abhängigkeit der Intensität von der Photonenenergie eindeutig Strukturen in den theoretischen Spektren zuordnen [A2]. Hierbei fällt auf, daß die theoretischen Strukturen eine um 1,0 eV niedrigere Bindungsenergie aufweisen. Im Rahmen der Arbeit [A2] wird gezeigt, daß dieser Unterschied in der Bindungsenergie auf Ungenauigkeiten in der experimentellen Bestimmung des Valenzbandmaximums zurückzuführen ist. Sowohl in den Rechnungen als auch im Experiment dient dieses Valenzbandmaximum als Ursprung der Bindungsenergie. Das im Experiment eingesetzte Verfahren, den Nulldurchgang einer an die Flanke des ersten Peaks angepaßten Tangente als Valenzbandmaximum zu interpretieren, führt in diesem Fall zu einem Fehler von 1,0 eV. Dieser Punkt erklärt, weshalb Dhesi *et al.* [DhMo97] in ihrer Arbeit, die von ihnen zum Vergleich herangezogene theoretische Bandstruktur starr um 1,0 eV verschieben müssen, um eine sehr gute Übereinstimmung mit ihrer aus dem Experiment ermittelten Bandstruktur zu erzielen.

4.1. PHOTOEMISSION AN GAN OBERFLÄCHEN

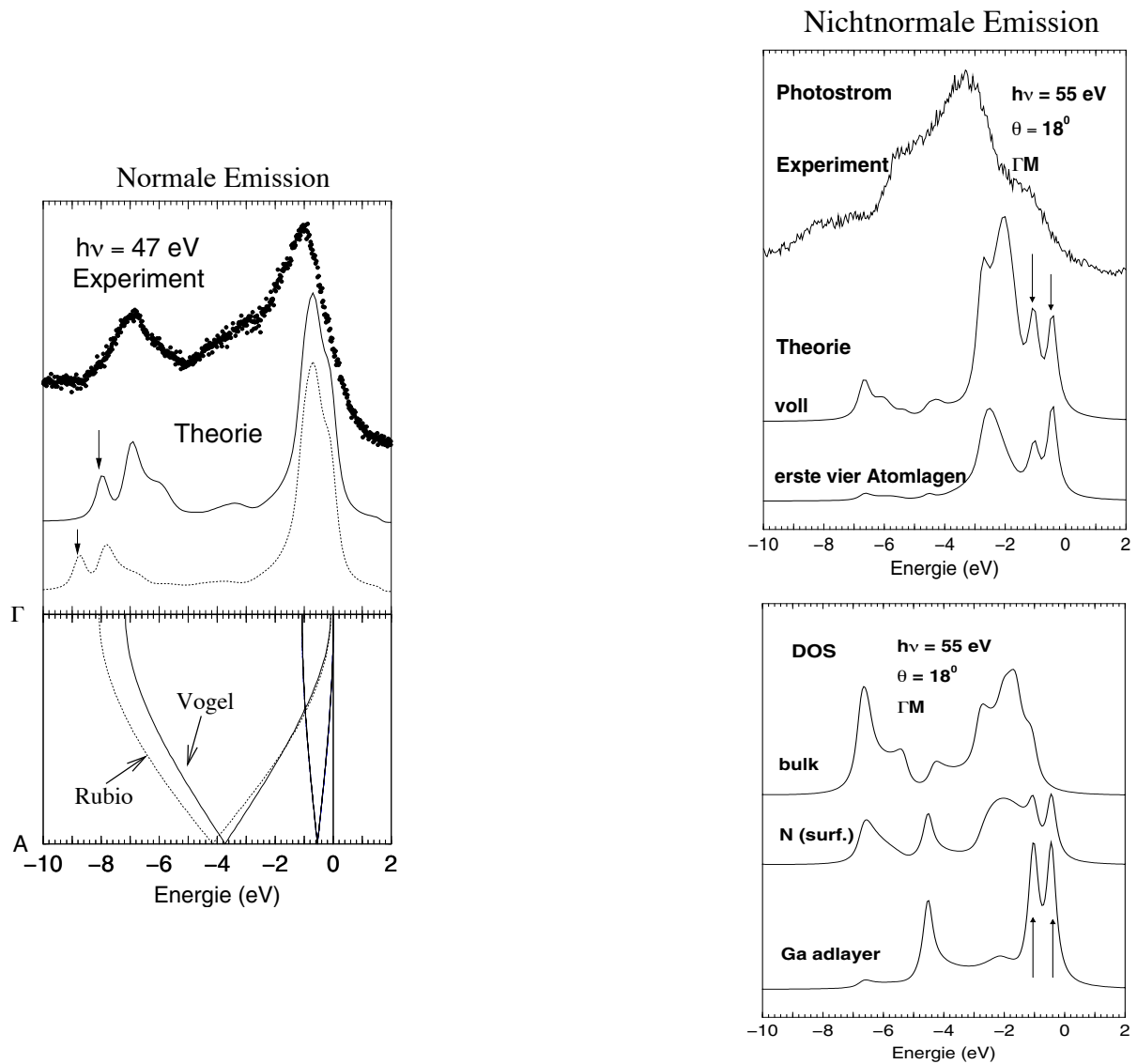


Abbildung 4.2: Im linken Teil der Abbildung ein experimentelles Spektrum in normaler Emission der GaN(0001) Oberfläche verglichen mit zwei theoretischen Spektren, die sich in der zugrundeliegenden Volumenbandstruktur unterscheiden. Diese sind entlang der Γ -A Richtung im unteren Teil der Abbildung gezeigt (Bandstrukturen nach Rubio [RuLo93] und Vogel [VoPo97]). Der Pfeil an den theoretischen Spektren markiert Emissionen aus einem Oberflächenzustand. Im rechten Teil der Abbildung experimentelle und theoretische Photoströme in nichtnormaler Emission für GaN(0001). Die berechneten Photoströme sind einmal vollständig und einmal für die ersten vier Atomlagen aufgelöst dargestellt. Emissionen aus dem Galliumadlayer sind mit Pfeilen markiert. Der untere Teil der Abbildung zeigt die dazugehörigen Zustandsdichten. Die experimentellen Daten sind [DhMo97] entnommen.

4.1. PHOTOEMISSION AN GAN OBERFLÄCHEN

Generell handelt es sich beim Vergleich von experimentellen und theoretischen Bandstrukturen um ein schwieriges Verfahren. Im ersten Schritt müssen hierzu die genauen Bindungsenergien von Strukturen (Peaks) in den experimentellen Daten ermittelt werden. Hierbei wird häufig die Annahme gemacht, daß es sich bei der intrinsischen Linienform einer einzelnen Emission um ein Gaußprofil handelt und sich das gesamte Spektrum als eine Summe solcher gaußschen Glockenkurven auffassen läßt. Kennt man dann die Bindungsenergien, so muß im nächsten Schritt k_{\perp} ermittelt werden. Da diese Größe im Photoemissionsprozeß nicht erhalten bleibt, sind auch hier vereinfachende Annahmen, wie die von Endzustandsparabeln freier Elektronen, notwendig. Hier bietet es sich an mit realistischen Photoemissionsendzuständen gerechnete Spektren direkt mit den experimentellen Daten zu vergleichen. In [A2] werden zwei theoretische Bandstrukturen herangezogen, die sich in der vorhergesagten Valenzbandweite für hexagonales GaN um 0,8 eV unterscheiden. Für beide Bandstrukturen werden Spektrenserien in normale Emission berechnet und direkt mit den experimentellen Spektren verglichen. Auf diese Art ist es möglich, eine sehr genaue Aussage zur Valenzbandweite zu treffen und die Güte der theoretischen Bandstrukturen zu testen. Abbildung 4.2 faßt diese zwei Punkte (a) Fehler in der Anpassung der experimentellen und theoretischen Bindungsenergieachse um 1,0 eV und b) genaue Bestimmung der Valenzbandweite von GaN zu 7,2 eV durch direkten Vergleich von experimentellen theoretischen Spektren) zusammen.

Neben diesen Aussagen zur elektronischen Struktur des Volumens konnte in den experimentellen Daten auch der Gallium s Oberflächenzustand an der unteren Valenzbandkante identifiziert werden. Dieses ist ein erster Hinweis auf die Glaubwürdigkeit des in den Rechnungen verwendeten Strukturmodells. Da Photoelektronenspektroskopie in nichtnormaler Emission eine größere Oberflächenempfindlichkeit erwarten läßt, wurden im nächsten Schritt Spektren entlang der hochsymmetrischen Richtungen $\overline{\Gamma M}$ und $\overline{\Gamma K}$ berechnet. Einen guten Eindruck vom Einfluß der Oberfläche auf die Spektren bietet die Möglichkeit, in den Rechnungen die Summation für die Berechnung des Photostromes auf einzelne Atomlagen zu beschränken. Dieser lagenaufgelöste Photostrom zeigt in [A2], wie entlang der $\overline{\Gamma M}$ Richtung der Oberflächenanteil in den Spektren von einem Emissionswinkel von $\theta = 0^{\circ}$ zu $\theta = 18^{\circ}$ zunimmt. Unter Zuhilfenahme der Oberflächenbandstruktur, der Zustandsdichten und der Matrixelemente konnte dann gezeigt werden, daß bei hohen Winkeln charakteristische Emissionen aus dem *dangling bond* und den *bridge bonds* des Galliumadlayers auftreten. Hinzu kommen Emissionen aus dem Gallium s Oberflächenzustand an der unteren Valenzbandkante, die als schwache Struktur bei kleinen Winkeln im Experiment sichtbar sein sollten.

Zum Vergleich standen auch hier wieder Messungen von Dhesi *et al.* zur Verfügung [DhMo97]. Mit der theoretischen Analyse ist es möglich, alle im Experiment beobachteten Strukturen zu erklären. Dieses gilt insbesondere für die drei Emissionen aus Oberflächenzuständen (Abbildung 4.2 gibt exemplarisch einen Eindruck von Spektren nahe dem hochsymmetrischen Punkt \overline{M}). Da diese Zustände ihren Ursprung in den ersten atoma-

4.2. GROSSE EINHEITSZELLEN: GAAS(100)-C(4 × 4)

ren Lagen an der Oberfläche haben, ist zu erwarten, daß sie sehr empfindlich von der atomaren Zusammensetzung und der Rekonstruktion der Oberfläche abhängen. Daher kann ihr direkter Nachweis in den experimentellen Spektren mit Hilfe der Rechnungen im Einstufenmodell als ein starker Hinweis zugunsten des von Smith *et al.* [SmNo97] entwickelten Oberflächenmodells gewertet werden.

Die dritte Arbeit zum GaN [A3] „Angle Resolved Photoemission Spectroscopy of GaN(10 $\bar{1}$ 0)“ ist in direkter Zusammenarbeit mit Jan Wichert vom Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel entstanden. Auf experimenteller Seite standen GaN Volumenkristalle zur Verfügung, die an der Polnischen Akademie der Wissenschaften von T. Suski *et al.* unter hohen Drücken und hohen Temperaturen gezüchtet wurden. Die GaN(10 $\bar{1}$ 0) konnte im Ultrahochvakuum durch Spalten des Volumenkristalles präpariert werden. Auf theoretischer Seite wurde ein Oberflächenmodell von Northrup und Neugebauer [NoNe96] für die Rechnungen benutzt. Die Oberflächenbandstruktur aus [A3] zeigt ein *fundamental gap*, das im Gegensatz zu den GaN(001) und (0001) Oberflächen keine stark dispersiven Oberflächenzustände aufweist. Vielmehr gibt es nur zwei schwach disperse *dangling bond* artige Oberflächenbänder, wobei das Gallium p_z artige nahe der unteren Leitungsbandkante liegt und das Stickstoff p_z artige sich an der oberen Valenzbandkante befindet und teilweise innerhalb der projizierten Volumenbandstruktur verläuft.

Im Rahmen der Arbeit [A3] wurde ausschließlich die hochsymmetrische Richtung $\bar{\Gamma}X'$ in nichtnormaler Emission untersucht. In den experimentellen Daten finden sich vier Strukturen, die alle mit Hilfe der Rechnungen interpretiert werden können. Von besonderem Interesse ist hierbei, daß bei dieser Analyse Emissionen aus dem Stickstoff *dangling bond* im Experiment identifiziert werden können, die mit ihrer hohen Intensität die Spektren bei niedrigen Bindungsenergien dominieren. Hinzu kommt eine stark disperse Struktur, die als eine Oberflächenresonanz mit starken Gallium s und Stickstoff p_x Anteilen erklärt wird. Im Unterschied zu den Untersuchungen an den GaN (001) und (0001) Oberflächen, wo sich die Hinweise auf die korrekten Annahmen im Oberflächenmodell hauptsächlich auf die Interpretation reiner Oberflächenzustände in den experimentellen Spektren stützte, zeigt [A3], daß auch an Oberflächenresonanzen mit ihren überlagerten Volumenanteilen Aussagen über die Relevanz der angenommenen Oberflächengeometrie möglich sind. Ein weitergehender Vergleich von theoretischen und experimentellen Ergebnissen an der GaN(10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche für weitere hochsymmetrische Richtungen und auch für normale Emission findet sich in der Diplomarbeit von R. Weber [We99].

4.2 Große Einheitszellen: GaAs(100)-c(4 × 4)

Die Arbeit [A4] „Valence-band photoemission from GaAs(100)-c(4 × 4)“ ist in Zusammenarbeit mit der theoretischen und experimentellen Gruppe von Prof. Igor Bartoš

4.2. GROSSE EINHEITSZELLEN: GAAS(100)-C(4 × 4)

von der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik entstanden. Von der GaAs(001) Oberfläche sind eine Reihe von verschiedenen Rekonstruktionen bekannt, die sich in den elektronischen Eigenschaften der Oberfläche unterscheiden. Erwartungsgemäß zeigen Photoemissionsmessungen an 2×4 , $c(4 \times 4)$ und 4×6 Rekonstruktionen tatsächlich deutliche Unterschiede im Bereich der oberen Valenzbänder [LaJo81, ChEa83]. Jedoch sind auch Elektronen, die aus tieferen Lagen emittiert werden, von den Änderungen an der Oberfläche betroffen, da auch sie auf dem Weg ins Vakuum Streuung an der Oberflächenschicht erfahren. Es ist daher nicht ohne weiteres zulässig, alle Änderungen in den Spektren auf eine geänderte Oberflächenbandstruktur zurückzuführen. Hier ermöglichen es die Rechnungen im Einstufenmodell, genauer zwischen Beiträgen aus der Oberfläche und dem Volumen zu unterscheiden.

Als Beispiel für ein System mit rekonstruierter Oberfläche wurde in [A4] die GaAs(100)- $c(4 \times 4)$ ausgewählt. Aus Untersuchungen mit der Rastertunnelmikroskopie [Bi90] und Gesamtenergierechnungen von A. Kley [Kl97] stand ein Modell dieser Oberfläche zur Verfügung. Danach bilden sich auf der $c(4 \times 4)$ Blöcke von jeweils drei Arsendimeren. Die Messungen in nichtnormaler Emission wurden an MBE Proben mit Strahlung einer He I Gasentladungslampe in Richtung der Dimerbindungen durchgeführt. Im reziproken Raum entspricht dieses in einer Brillouinzone der 1×1 Oberfläche der $\overline{\Gamma\overline{J}}$ Richtung. Für die kleinere Brillouinzone der $c(4 \times 4)$ wird auf dem Weg von $\overline{\Gamma}_{(1 \times 1)}$ nach $\overline{J}_{(1 \times 1)}$ einmal die Grenze der Brillouinzone überschritten und der Punkt $\overline{J}_{(1 \times 1)}$ selbst entspricht wieder einem $\overline{\Gamma}$ -Punkt der $c(4 \times 4)$. Für die Photoemission mit He I Licht wird dieser Punkt im reziproken Raum für einen Polarwinkel von ca. 22° erreicht. Es ist zu erwarten, daß die Peakpositionen von Oberflächenzuständen bei diesem Winkel dann mit denen aus Messungen in normaler Emission übereinstimmen. Auf einer idealen Oberfläche ist eine solche Wiederholung bis zu diesem Winkel nicht zu erwarten. Außerdem werden die Oberflächenzustände an den Grenzen der kleineren Brillouinzone zurückgefaltet. Dieses führt zu einer Vervielfachung der Bänder und reduziert ihre Dispersion.

Diese Rückfaltung zeigt sich deutlich in der berechneten Oberflächenbandstruktur für die GaAs(001)- $c(4 \times 4)$ Oberfläche [A4]. Aufgetragen entlang der $\overline{\Gamma\overline{J}}_{(1 \times 1)}$ und der $\overline{\Gamma\overline{J}}_{(1 \times 1)}$ Richtung finden sich zahlreiche Oberflächenzustände und -resonanzen, deren Dispersion entlang dieser Richtungen eine volle Periode zeigen. Besonders hervorgehoben seien an dieser Stelle eine von den p_z Orbitalen der Arsendimeren abgeleitete Oberflächenresonanz bei 0,6 eV Bindungsenergie und ein von ihren p_x und p_y Orbitalen abgeleiteter Zustand bei -1,6 eV Bindungsenergie. Insbesondere der letztere zeigt eine starke Ankopplung an das Volumen.

Aus älteren Photoemissionsmessungen [OlMa90, LaJo83] ist bekannt, daß nahe der oberen Valenzbandkante auf der GaAs(001)- $c(4 \times 4)$ Oberfläche ein *dangling bond* artiger Oberflächenzustand sitzt, den wir in unserer Analyse mit dem p_z artigen Zustand der Arsendimere aus der Oberflächenbandstruktur identifizieren. Jedoch zeigen die Messungen, daß dieser Zustand zwar entlang der $\overline{\Gamma\overline{J}}_{(1 \times 1)}$ die für die $c(4 \times 4)$ erwartete Periodizität

4.2. GROSSE EINHEITSZELLEN: GAAS(100)-C(4 × 4)

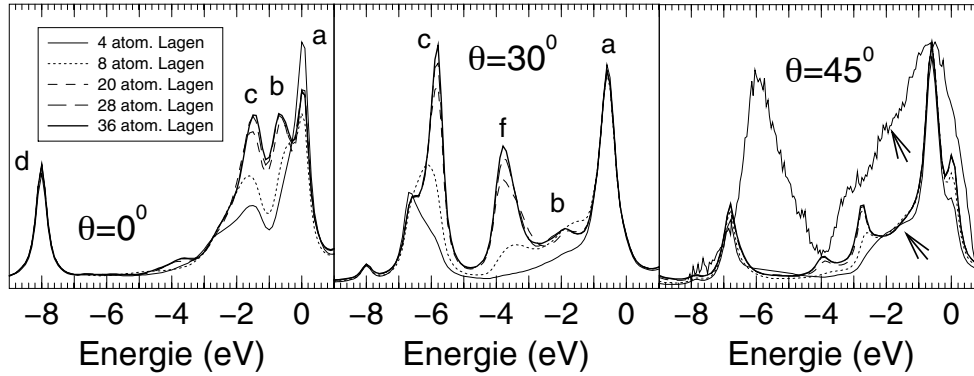


Abbildung 4.3: Lagenaufgelöste Anteile am Photostrom für GaAs(001)-c(4 × 4) mit Emissionswinkeln von: (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 30^\circ$, (c) $\theta = 45^\circ$. Die atomaren Lagen sind von der Oberfläche kommend durchnummeriert. Abbildung (c) zeigt zusätzlich ein experimentelles Spektrum.

in der Dispersion zeigt, entlang der $\overline{\Gamma J}_{(1 \times 1)}$ Richtung die Periodizität aber nur der einer (1×1) Oberfläche entspricht. Hinzu kommt, daß der Zustand entlang dieser Richtung auch deutlich stärker dispergiert als entlang $\overline{\Gamma J}_{(1 \times 1)}$ und als nach der Oberflächenbandstruktur in [A4] zu erwarten ist.

Mit Hilfe der berechneten, lagenaufgelösten Photoströme und einer Analyse der direkten Übergänge gelingt es in [A4], die Ursache hierfür zu klären (siehe Abbildung 4.3). Für normale Emission werden die bei 0,6 eV Bindungsenergie erwarteten Emissionen aus dem As p_z Oberflächenzustand durch direkte Übergänge aus dem Volumen weggedämpft, und der Photostrom kommt aus tieferen Lagen. Vom Arsen p_z Oberflächenzustand ist nur ein abgespaltenes Seitenband nahe 0 eV Bindungsenergie sichtbar (Struktur (a) in Abbildung 4.3). Obwohl es verglichen mit dem Hauptband nur eine kleine Zustandsdichte aufweist, führen die großen Matrixelemente der Arsen p_z Orbitale zu dieser starken Emission nahe der Valenzbandkante. Erst wenn man von normaler Emission weggeht, dispergiert der direkte Übergang zu höheren Bindungsenergien und die Emissionen aus dem Hauptanteil des p_z artigen Oberflächenzustandes nahe 0,6 eV Bindungsenergie werden sichtbar. Insgesamt täuscht dieser Effekt also eine stärkere Dispersion des Oberflächenbandes vor und überdeckt damit auch das erwartete periodische Verhalten entlang der $\overline{\Gamma J}_{(1 \times 1)}$ Richtung. Dieses Beispiel aus [A4] zeigt, wie komplex das Wechselspiel zwischen Oberflächen- und Volumenanteilen in der Photoemission ist.

Ähnlich schwierig gestaltet sich die Identifikation des zweiten Oberflächenzustandes aus den p_x und p_y Anteilen der Arsendimere. Dieser wird, wie Untersuchungen der möglichen direkten Übergänge und der lagenaufgelöste Photostrom zeigen, für Polarwinkel von bis zu 30° von Volumenanteilen überlagert. Erst bei einem Winkel von 45° dominieren die Oberflächenanteile, und der Zustand kann in den experimentellen Daten identifiziert

4.3. PHOTOEMISSION AN GAAS/ALAS SUPERLATTICES

werden (Pfeile in Abbildung 4.3).

Offen bleibt in den experimentellen Spektren aber eine starke Emission an der unteren Valenzbandkante nahe 6,0 eV Bindungsenergie. In normaler Emission werden diese Strukturen häufig mit der hohen Zustandsdichte erklärt, die an der Bandkante auftreten. Auch die Rechnungen in [A4] zeigen diese hohe Zustandsdichte, jedoch fehlen entsprechende Emissionen in den theoretischen Spektren. Da diese Emissionen an verschiedenen Proben verschiedene Intensitäten zeigen, könnte eine Ursache für diese Differenz in Störungen der Oberflächengeometrie liegen.

Insgesamt konnte aber mit der Arbeit [A4] gezeigt werden, daß Photoemissionsrechnungen im Einstufenmodell auch für Systeme mit großen Einheitszellen eine geeignete Grundlage für die Analyse experimenteller Daten darstellen.

4.3 Photoemission an GaAs/AlAs Superlattices

Zeigen die großen Oberflächeneinheitszellen der GaAs(001)-c(4 × 4) Rückfaltung von Oberflächenzuständen in eine kleinere Oberflächenbrillouinzone und die Entstehung von Bandlücken am Rand dieser Brillouinzone, so lassen *Superlattices* ähnliche Effekte in senkrechter Richtung zur Oberfläche erwarten. Für die Photoemission bedeutet dieses, nach Effekten in k_{\perp} und nicht in k_{\parallel} zu suchen. In [A5] „One-step photoemission calculations for ideal GaAs(001) and AlAs(001) surfaces and (GaAs)_m(AlAs)_n superlattices“ wird untersucht, welche Informationen aus Photoemissionsdaten über die elektronischen Eigenschaften von *Superlattices* gewonnen werden können.

Zum Vergleich dienen gerechnete Photoemissionsspektren in normaler Emission von GaAs(001)-(1 × 1)Ga und AlAs(001)-(1 × 1)Al Oberflächen der Volumenkristalle. In Erweiterung zu [A1] erstreckt sich der Bereich der untersuchten Photonenenergien bis zu 45 eV. Bei diesen Photonenenergien zeigen die Spektren der GaAs(001)-(1 × 1)Ga Oberfläche eine starke Emission an der unteren Bandkante, wie sie auch in den Messungen von Cai *et al.* [CaLe92] zu finden ist. In [ZhLe93] bestimmen Zhang *et al.* zudem aus Messungen im EDC (*Energy Distribution Curves*) und CIS (*Constant Initial State*) Modus der Photoemission die Leitungsbandstruktur der GaAs(001) Oberfläche für Endzustandsenergien bis 20 eV. Ein Vergleich mit der in [A5] berechneten komplexen Bandstruktur zeigt nicht nur eine gute Übereinstimmung in der Dispersion und energetischen Lage der Endzustandsbänder, sondern auch die Zuordnung zu den Emissionen in den Spektren erfolgt analog in Theorie und Experiment.

Die Ergebnisse an der AlAs(001)-(1 × 1)Al Oberfläche sind sehr ähnlich zum GaAs. Auffällig in der Oberflächenbandstruktur ist allerdings das Fehlen eines Kation abgeleiteten *s*-artigen Oberflächenzustandes an der unteren Valenzbandkante. Entsprechend fehlen die Emissionen in den berechneten Spektren. Wie für GaAs werden die Spektren des AlAs von zwei dispersiven Strukturen dominiert, die auf direkte Übergänge in das am

4.3. PHOTOEMISSION AN GAAS/ALAS SUPERLATTICES

stärksten an den Endzustand koppelnde komplexe Leitungsband zurückzuführen sind.

Im nächsten Schritt wurden zwei verschiedene *Superlattices* untersucht, d.h. eine $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ und $(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ Struktur. Die erste besteht aus einer Folge von jeweils zwei Lagen AlAs und zwei Lagen GaAs und schließt an der Oberfläche mit einer Doppellage GaAs ab. Die Oberfläche selbst ist ideal (1×1) und galliumterminiert. Die Abfolge im zweiten *Superlattice* ergibt sich analog. Im Folgenden bezeichnet die Schreibweise 2×2 das erste Modellsystem, 3×3 das Zweite.

Abbildung 4.4 zeigt die in dieser Arbeit berechnete Volumenbandstruktur des 2×2 *Superlattice* entlang der $[001]$ -Richtung. Einen ersten Eindruck dieser Bandstruktur gewinnt man durch Zurückfalten der Bänder des Volumenkristalles GaAs an den Grenzen der um einen Faktor vier kleineren Brillouinzone. Am Rand der Brillouinzone entstehen neue Bandlücken, die *Minigaps*. Besonders deutlich ist dieses im Bereich von 6,0 eV Bindungsenergie zu sehen, wo sich die größte Bandlücke öffnet. Die gezeigte Bandstruktur stimmt in den wesentlichen Details mit früheren Rechnungen von Gopalan *et al.* überein [GoCa89]. Die dazugehörige Oberflächenbandstruktur ist im Bereich des *fundamental gaps* sehr ähnlich zur $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ Oberfläche. Unterschiede zeigen sich bei höheren Bindungsenergien, wo der *Superlattice* deutlich mehr Oberflächenresonanzen aufweist als der Volumenkristall. Besonders interessant ist das Verhalten des Gallium *s* Oberflächenzustandes, der beim GaAs in $\bar{\Gamma}$ an der unteren Valenzbandkante zu finden ist. Für den 2×2 *Superlattice* spaltet dieser Zustand auf, und ein Anteil schiebt in das *Minigap* im Bereich von 6,0 eV Bindungsenergie.

Die Rückfaltung an der Grenze der kleineren Brillouinzone zeigt sich auch in der komplexen Bandstruktur. Besonders ein Band koppelt stark an den Endzustand an. Seine Dispersion entspricht dem stark koppelnden Band im GaAs, wenn man die Rückfaltung an der Grenze der Brillouinzone berücksichtigt.

In den berechneten Spektren des *Superlattice* machen sich die Rückfaltung und das Auftreten der *Minigaps* in einer zum Vergleich zur $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ Oberfläche geringeren Dispersion der Peakpositionen bemerkbar. Die Abbildung 4.4 zeigt einen Ausschnitt aus den berechneten Spektren für das 2×2 System. Bei hohen Bindungsenergien zeigen sich zwei dispersive Strukturen (F und D), die die Grenzen des *Minigaps* im Bereich von 6 eV markieren. In den Spektren des reinen GaAs Kristalls ist in diesem Bereich ein durchgehendes, dispersives Band zu sehen. Das Auftauchen des *Minigaps* in den Spektren ist daher ein typisches Merkmal für die periodische Struktur des *Superlattice*. Innerhalb des *Minigaps* ist zudem eine dispersionslose Struktur zu sehen, die zum bereits erwähnten Gallium *s* Oberflächenzustand gehört. Für den Volumenkristall tritt diese Emission an der unteren Valenzbandkante auf. In einer weiteren Arbeit [BaSc03] konnte gezeigt werden, daß sich dieses Schieben eines Oberflächenzustandes auf dem 2×2 *Superlattice* systematisch in der Oberflächenbandstruktur und den gerechneten Spektren verfolgen läßt. Hierzu entfernt man nacheinander jeweils eine Lage GaAs bzw. AlAs von der Oberfläche des $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ *Superlattice*, bis schließlich eine einzelne AlAs

4.3. PHOTOEMISSION AN GAAS/ALAS SUPERLATTICES

Lage an der Oberfläche zurück bleibt. Ist die erste Lage GaAs entfernt, so schiebt der Gallium s Zustand in $\bar{\Gamma}$ von der unteren Bandkante des *Minigaps* in Richtung seiner oberen Kante. Wird auch die zweite Lage GaAs entfernt, so zeigen die Rechnungen einen Aluminium s - und p_z artigen Zustand, der in Resonanz mit der oberen Kante ist. Mit nur einer verbleibenden Lage AlAs treten keine Oberflächenzustände oder -resonanzen im Bereich des *Minigaps* mehr auf.

Bei niedrigen Bindungsenergien ist aus den Spektren von GaAs(001) und AlAs(001) eine starke, dispersive Emission bekannt. Im 2×2 *Superlattice* treten in den Rechnungen an ihre Stelle zwei schwach dispersive Strukturen (C und B in Abbildung 4.4). Ihren Ursprung haben diese Emissionen sowohl in direkten Übergängen als auch in Beiträgen aus der Zustandsdichte. Aus dem lagen aufgelösten Photostrom ergibt sich, daß der Anteil dieser Beiträge stark von der Photonenenergie abhängt. Im speziellen Fall der Emission B dominieren bei niedrigen Photonenenergien direkte Übergänge. Im Bereich von 24 eV finden sich im Photostrom starke Anteile aus der ersten AlAs-Doppellage, und bei noch höheren Photonenenergien dominieren Emissionen aus den ersten zwei Lagen GaAs.

Zum Vergleich mit dem Experiment standen für die 2×2 *Superlattices* Messungen von Cai *et al.* [CaLe91] zur Verfügung. Im Bereich hoher Bindungsenergien zeigen die Rechnungen und das Experiment übereinstimmend das Öffnen des *Minigaps*. Im Bereich niedriger Bindungsenergien ist ein Vergleich schwierig, da hier die experimentellen Spektren kaum Struktur zeigen.

Für den 3×3 *Superlattice* macht sich die nochmalige Verkleinerung der Brillouinzone in der Volumenbandstruktur im Öffnen eines zusätzlichen *Minigaps* um 3,4 eV Bindungsenergie bemerkbar. Interessant ist das Verhalten des Gallium s Oberflächenzustandes. Befindet sich dieser beim 2×2 *Superlattice* noch an der unteren Kante des *Minigaps* bei 6,0 eV Bindungsenergie, so schiebt dieser Zustand für das 3×3 System in die Mitte dieses Gaps und zeigt sich dort auch in den berechneten Spektren. Die Spektrenserien in normaler Emission weisen eine Vielzahl weiterer Strukturen mit nur geringer Dispersion auf. Verglichen mit den 2×2 *Superlattices* sorgt hier die endliche Linienbreite, die Überlagerung von dispersionslosen Emissionen aus den zahlreichen Oberflächenresonanzen und das Öffnen der zusätzlichen Gaps für ein weiteres Zusammenschieben und damit Verflachen der Bandstruktur. Eine Bestimmung der Bandstruktur alleine mit experimentellen Mitteln ist unter diesen Voraussetzungen schwierig. Dieses gilt auch für das zweite Charakteristikum der *Superlattices*, das Öffnen der *Minigaps*. Ist deren Nachweis für die 2×2 Strukturen noch sicher möglich, so erschwert das Fehlen entsprechender starker, dispersiver Strukturen ihren Nachweis für den 3×3 *Superlattice*. Dieses gilt insbesondere für das zusätzliche *Minigap* bei -3,4 eV, das sich in den gerechneten Spektren hauptsächlich als ein Bereich niedriger Intensität bemerkbar macht. Eine eindeutige Identifikation im Experiment erscheint nur im Zusammenwirken mit der Theorie möglich.

4.3. PHOTOEMISSION AN GAAS/ALAS SUPERLATTICES

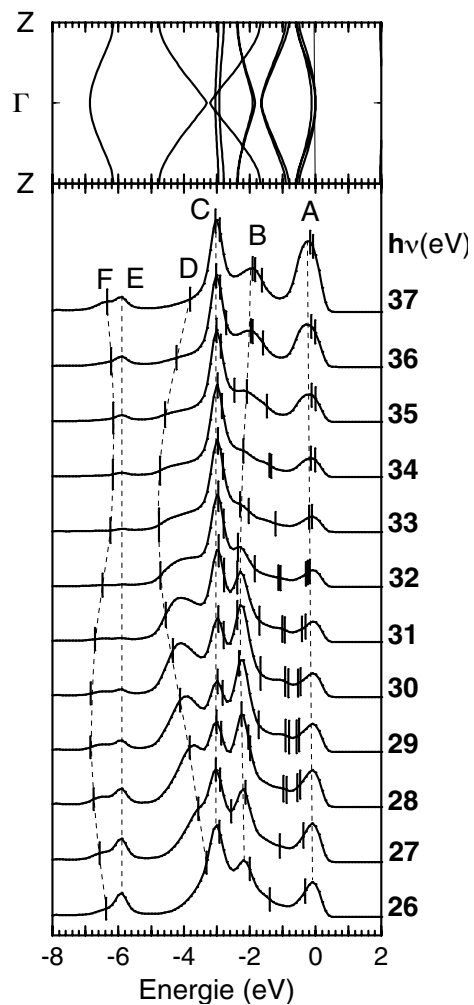


Abbildung 4.4: Theoretische Spektren in normaler Emission für die $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)$ - $(1 \times 1)\text{Ga}$ Oberfläche. Mögliche direkte Übergänge sind in den Spektren markiert. Der obere Teil zeigt die Abbildung die für normale Emission relevante Volumenbandstruktur.

4.4 Austrittstiefenkurven am InAs(110)

Wie in Kapitel 3 beschrieben, ist die Austrittstiefe der Photoelektronen in universeller Weise von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig. Häufig wird daher bei der Analyse experimenteller Daten mit der einfachen, monotonen Austrittstiefenkurve aus Abbildung 3.2 argumentiert. Jedoch haben die vorangehenden Arbeiten [A1]-[A5] gezeigt, daß die Tiefeninformation in der Photoemission keinesfalls monoton von der kinetischen Energie abhängen kann. Insbesondere an den *Superlattices* zeigt sich, daß in einem kleinen Photonenenergiebereich von 15 bis 30 eV Beiträge aus der Volumenbandstruktur, vergrabenen AlAs Lagen und der GaAs Oberflächenlagen in abwechselnder Weise zur Emission in einer Struktur beitragen. In Zusammenarbeit mit Markus Morgenstern vom Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg und Rainer Adelung von Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Universität Kiel ist daher die Veröffentlichung [A6] „Contributions of escape depth to photoelectron intensity of a well defined initial state“ entstanden, in der die Abhängigkeit der Austrittstiefe von der kinetischen Energie für die UV Photoemission untersucht wird.

Ausgangspunkt im Experiment ist eine n-dotierte InAs(110) Oberfläche, auf der einige Prozent Eisen deponiert werden. Die Bandverbiegung bewirkt die Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases nahe der Leitungsbandkante mit einer einfachen, *s*-artigen, parabelförmigen Bandstruktur [MoJo00]. Besetzt sind hiervon nur die Zustände sehr nahe am Punkt Γ der 3-D Brillouinzone. Auch in k_{\parallel} beträgt die Ausdehnung nur 0,2% der Oberflächenbrillouinzone. Unter der Annahme, daß sich die Wellenfunktion des zweidimensionalen Elektronengases senkrecht zur Oberfläche durch eine einfache Envelopefunktion vom Fang-Howard Typ [AnSt82] beschreiben läßt, kann ein einfacher Ausdruck für die Intensität des Photostromes in Abhängigkeit von der Photonenenergie (CIS-Modus) für diesen experimentell wohldefinierten Zustand abgeleitet werden. In diesen Ausdruck gehen die Dichte des Endzustandes, die Matrixelemente, k_{\perp} und die Austrittstiefe ein. Rechnungen im Einstufenmodell ermöglichen es, diese unterschiedlichen Beiträge zum Photostrom zu trennen. Hierzu wurden CIS Spektren in normaler Emission vom Leitungsbandminimum einer unrelaxierten InAs(110) Oberfläche berechnet und ihre Teilergebnisse wie Matrixelemente, Zustandsdichten, komplexe Bandstruktur und Endzustandswellenfunktion zur Analyse der experimentellen Daten herangezogen. Um ein Maß für die Austrittstiefe zu erhalten, wurde das Betragsquadrat der Endzustandswellenfunktion über eine Einheitszelle parallel zur Oberfläche gemittelt und dann die Ergebnisse dieser Mittelung für verschiedene Tiefen durch eine abfallende Exponentialfunktion angepaßt. Der Kehrwert des Exponenten dient dann als Maß für die Austrittstiefe.

Abbildung 4.5 zeigt die experimentellen und theoretischen CIS Spektren. Im Experiment finden sich drei Strukturen bei Photonenenergien von 10 eV, 17,5 eV und 24 eV. Sehr schön geben die theoretischen Ergebnisse die experimentellen Peaks und ihre re-

4.4. AUSTRITTSTIEFENKURVEN AM INAS(110)

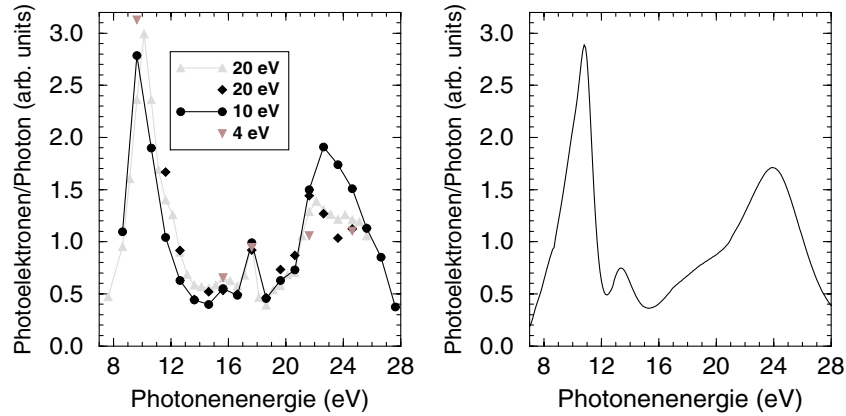


Abbildung 4.5: Auf der linken Seite der experimentelle Photostrom für das zweidimensionale Elektronengas, normiert auf den Photonenfluß und die Winkelauflösung des Detektors, für verschiedene Passenergien. Auf der rechten Seite das berechnete CIS-Spektrum für die untere Leitungsbandkante des InAs(110).

lativen Intensitäten bei 10 und 24 eV wieder. Die schwache Emission bei 17,5 eV wird von der Theorie als Schulter reproduziert. In Abbildung 4.6 ist die aus den theoretischen Rechnungen ermittelte Austrittstiefenkurve zu sehen. Auffällig ist das Maximum in der Austrittstiefe zwischen 7 und 11 eV. Setzt man dieses in die für das zweidimensionale Elektronengas abgeleitete Gleichung für den Photostrom ein und läßt die übrigen Beiträge konstant, so läßt sich die Intensität des experimentellen Peaks bei niedrigen Photonenergien bereits gut reproduzieren. Jedoch liegt dieser berechnete Peak mit 8 eV unterhalb des experimentellen Peaks bei 10 eV. Ursache sind die Arsen *s*-Matrixelemente, die aufgrund der orbitalen Zusammensetzung des Leitungsbandminimums wesentlich zum Photostrom beitragen können. Dieses Matrixelement zeigt für eine Photonenergien von 12 eV ein starkes Maximum. Gemeinsam mit den Beiträgen aus dem Maximum der Austrittstiefe erklärt dieses die beobachtete experimentelle Struktur bei 10 eV.

Völlig anders verhält sich die experimentelle Struktur bei 24 eV. Hier zeigt die komplexe Bandstruktur, daß für diese Photonenergie direkte Übergänge des Leitungsbandminimums in ein stark an den Endzustand koppelndes Band zu erwarten sind. In diesem Falle sind es also nicht die Austrittstiefe oder die Matrixelemente, die den Photostrom prägen, sondern Effekte in k_{\perp} .

Insgesamt bestätigt der Vergleich mit dem Experiment die Existenz des ausgeprägten Maximums in der theoretischen Austrittstiefenkurve. Dieses ist mit der üblichen Annahme einer stetigen Austrittstiefenkurve mit einem einzelnen Minimum bei ca. 50 eV nicht vereinbar. Ein Vergleich mit der Bandstruktur zeigt, daß im Bereich der starken Strukturen in der Austrittstiefenkurve die Endzustandsbänder zahlreiche Extrema in der Bandstruktur aufweisen, d.h., bei niedrigen kinetischen Energien haben Bandstrukturef-

4.5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

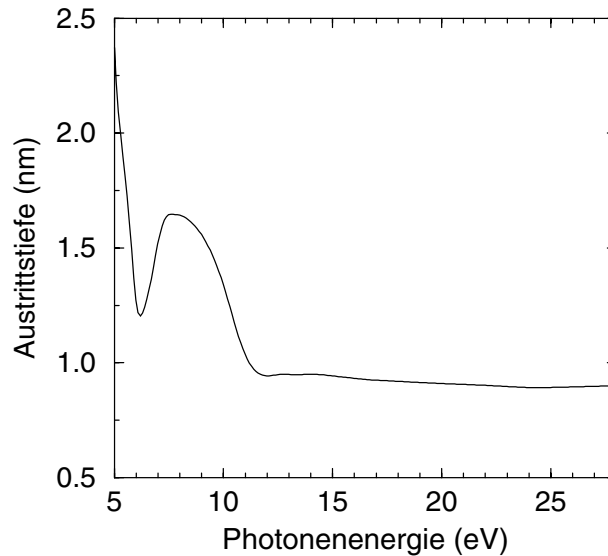


Abbildung 4.6: Berechnete Austrittstiefe für die untere Leitungsbandkante des InAs aufgetragen gegen die Photonenergie.

fekte einen erheblichen Einfluß auf die Austrittstiefen. Dieses bestätigt ältere Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe [SoBa99]. Jedoch wurden in der damaligen Untersuchung experimentelle Daten aus *total current spectroscopy* (TCS)- Messungen zum Vergleich mit der Theorie herangezogen und nicht CIS Spektren eines so gut definierten Anfangszustandes.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Dissertation wurde das Softwarepaket KSAP, „Kieler Software for Angular Resolved Photoemission“, erfolgreich zur Berechnung von Spektren der energie- und winkelaufgelösten Photoemission an III/V Halbleiteroberflächen eingesetzt und weiterentwickelt. Es zeigt sich, daß die numerischen Rechnungen einen Stand erreicht haben, der nicht nur den qualitativen Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Spektren erlaubt, sondern es ermöglicht, die experimentellen Daten in ihren mikroskopischen Eigenschaften zu analysieren.

In drei Arbeiten wurden Spektren für verschiedene GaN Oberflächen berechnet und mit ihrer Hilfe experimentelle Daten im Detail untersucht. Durch diesen Vergleich konnte gezeigt werden, daß die experimentellen Spektren deutlich besser mit theoretischen Bandstrukturen übereinstimmen, als aus dem reinen Vergleich mit experimentellen Bandstrukturen zu erwarten ist. Am Beispiel der GaN(0001) Oberfläche ließ sich demonstrieren, wie durch einen systematischen Vergleich gerechneter Spektren mit verschiedenen zugrundeliegenden Bandstrukturrechnungen, mit dem Experiment die Valenzbandwei-

4.5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

te ermittelt werden kann. Gleichzeitig gewinnt man einen Eindruck von der Güte der verwendeten Bandstrukturechnungen für das System GaN. Ein systematischer Shift in der Bindungsenergie zwischen eindeutig einander zugeordneten Strukturen in den experimentellen und theoretischen Spektren läßt sich durch die Ungenauigkeit in der experimentellen Bestimmung des Valenzbandmaximums durch Anpassen einer Tangente an die Flanke der Struktur bei niedriger Bindungsenergie erklären. Zusätzlich enthalten die experimentellen Spektren eine Reihe von Strukturen, denen sich mit Hilfe der Theorie eindeutig Emissionen aus der ersten atomaren Lage an der Oberfläche zuordnen lassen. Dieser Befund bestätigt ein aus Gesamtenergierechnungen gewonnenes Oberflächenmodell, wonach die GaN (001) und (0001) Oberflächen stabile Galliumterminierungen mit metallischen Bindungen aufweisen und sich in diesem Punkt deutlich von Halbleitern wie dem GaAs unterscheiden.

Mit GaAs(001)-c(4 × 4) Oberflächen und (GaAs)_n(AlAs)_m *Superlattices* wurden die Rechnungen auf Systeme mit großen Einheitszellen parallel zur Oberfläche bzw. einer vergrößerten Periodizität senkrecht hierzu ausgedehnt. Am ersten System konnte gezeigt werden, daß eine im Experiment fehlende Periodizität eines Oberflächenzustandes auf die Wechselwirkung zwischen Volumen- und Oberflächenanteilen im Photostrom zurückzuführen ist. Die gerechneten Spektren der *Superlattices* demonstrieren, daß die oberflächenempfindliche Photoemission dennoch in der Lage ist, die geänderte Periodizität im Volumen zu detektieren. Hierzu gehören eine geringere Dispersion der von direkten Übergängen abgeleiteten Emissionen, das Auftreten von charakteristischen *Minigaps*, die sich in den Spektren detektieren lassen, und ein Schieben von Oberflächenzuständen innerhalb dieser *Minigaps* in Abhängigkeit von der Oberflächenterminierung. Außerdem zeigte sich, daß schon kleine Änderungen in der Photonenenergie ausreichen, in den Spektren Informationen aus verschiedenen Lagen des *Superlattices* zu erhalten.

Dieser Hinweis wurde in einer weiteren Arbeit zum InAs aufgegriffen. Experimentell gelingt es, in diesem System an der unteren Leitungsbandkante einen sehr genau definierten Anfangszustand zu präparieren. An diesem Zustand gemessene CIS-Spektren konnten mit Hilfe der Theorie in Beziehung zur Austrittstiefe gesetzt werden. Es zeigt sich, daß bei niedrigen Anregungsenergien Bandstruktureffekte in den Leitungsbändern einen erheblichen Einfluß auf die Austrittstiefe haben. Daher ist bei der wohlbekanntem Argumentation mit der universellen Austrittstiefenkurve der Photoemission in diesem Energiebereich äußerste Vorsicht angebracht.

Diese Punkte zeigen, welche Bedeutung der direkte Vergleich von experimentellen Spektren mit theoretischen Spektren aus dem Einstufenmodell hat. Für die Zukunft leitet sich hieraus die Aufgabe ab, den experimentell arbeitenden Kollegen ein einfach zu bedienendes Softwarepaket an die Hand zu geben, das diese dann zur Auswertung ihrer Daten heranziehen können. Auf theoretischer Seite wäre es außerdem wünschenswert, den Anschluß an *ab initio* Rechnungen zu vollziehen und die Rekonstruktion der Oberfläche auch in der Berechnung des Endzustandes standardmäßig mitzunehmen.

4.5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Neuere Photoemissionsmessungen an GaN Proben, die in einem MOCVD Verfahren hergestellt wurden, zeigen charakteristische Unterschiede zu den in dieser Arbeit analysierten Spektren von MBE Proben. Im Zusammenwirken von Oberflächenmodellen aus Gesamtenergieuntersuchungen, Rechnungen im Einstufenmodell und dem Experiment sollte es möglich sein, die Abhängigkeit der geometrischen und chemischen Struktur der GaN Oberflächen vom eingesetzten Präparationsverfahren zu verstehen.

Die Rechnungen an *Superlattices* haben gezeigt, wie ihre periodische Struktur und die Terminierung der Oberfläche die Lage von Oberflächenzuständen in den *Minigaps* in systematischer Weise beeinflußt und daß dieser Effekt sich in der Photoemission nachweisen läßt. Hier steht ein experimenteller Befund aus, den es mit weiteren theoretischen Daten zu begleiten gilt.

Anhang A

Die Veröffentlichungen

A.1 Valence-band photoemission from GaN(001) and GaAs:GaN surfaces

Valence-band photoemission from GaN(001) and GaAs: GaN surfaces

T. Strasser, F. Starrost, C. Solterbeck, and W. Schattke

Institut für Theoretische Physik, Christian-Albrechts-Universität, Leibnizstraße 15, D-24098 Kiel, Germany

(Received 6 May 1997)

We present photoemission spectra calculated within the one-step model in normal emission from GaN and GaAs (001) surfaces. Structures in the spectra are discussed in terms of direct transitions from bulk valence states and as emissions from surface states, depending on polarization of the light. Thereby all of the pronounced structures in the energy distribution curves are uniquely associated with the participating bands and their orbital and layer resolved composition. The theoretical intensities are compared with experimental angle resolved ultraviolet photoemission spectra for clean GaAs and GaN surfaces yielding a good agreement. The comparison underlines the necessity of a full calculation for the interpretation of experimental data. In addition, we investigate the change in the calculated distribution curves introduced by covering a GaAs(001) substrate with several overlayers of GaN. [S0163-1829(97)04743-7]

I. INTRODUCTION

The most powerful experimental tool for examining the electronic structure of a semiconductor is the angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy (ARUPS). The spectra give insight into the valence band structure of the bulk as well as that of the surface, but simple analysis techniques allow only for a rough mapping of the bands. Beside the initial bound state, photoemission involves the excitation to outgoing scattering states with the transition probabilities given by matrix elements. Therefore, a full account of the experimental data can only be attained by a comparison with photocurrents calculated within the one-step model, which is the proper theoretical description.

Since the wide band gap semiconductor GaN offers exciting applications in optoelectronics, the electronic structure of GaN has gained strong experimental and theoretical interest. Although GaN usually crystallizes in the wurtzite structure, Yang *et al.*¹ have demonstrated that it is possible to grow cubic GaN on GaAs(001) surfaces, which promise enhanced electronic properties compared to the wurtzite phase. Furthermore GaN has been used for passivating the GaAs surface, e.g., by direct nitridation.² Actually, a variety of methods of growing cubic GaN on suitable substrates, as on SiC, is under investigation and techniques are rapidly evolving. Single growth mechanism are still open to question, e.g., the role of As as a surfactant.³

At this stage the insight into the electronic binding from electronic spectroscopy is valuable for the choice of an effective preparation technique in addition to the basic understanding. As the already existing photoemission data show astonishingly good agreement with calculated bulk band structure of GaN, the theoretical decomposition of a spectrum into its contributions can explain microscopic electronic details which are responsible for establishing the geometrical surface configuration. Such a decomposition uses the flexibility in calculating the spectra by arbitrarily switching off perturbations which are not important for the main effects of interest. One is thus able to isolate the prominent binding mechanisms. For example, it will be shown in the following

that the full calculation within the one-step model safely allows us to identify a structure as resulting from a surface state and not from a band edge as proposed in the original interpretation of the experiment. Therefore, the agreement of the experiment to *ab initio* calculations is closer than expected and presents itself as a guide to future investigations.

Apart from the bulk, the GaN layer growth on GaAs offers interesting problems. Because of the lattice mismatch deviations from planar interface configurations are observed for thicker films as well as smooth adjustments to the substrate in the case of thin films. To settle these questions it will be helpful to see what may be spectroscopically expected. To this end we calculated photoemission spectra also for the ideal GaAs(001)-(1×1) surface and its coverings with up to three layers of GaN in an ideal (1×1) geometry. Thereby the transition from dispersive bulk induced spectra to extremely nondispersive curves is observed with increasing coverage.

The paper is organized as follow. First we give a short overview about the theory used in the calculations. Then we discuss the results for a GaN(001) surface, compare the photocurrent with experimental ARUPS data, and show how the various structures have to be interpreted. In a subsequent section the results for a clean GaAs(001) surface are presented in order to discuss the change in the photocurrent introduced by epitaxial GaN coverages. The GaAs results are tested on published experimental data. In the last part we examine the influence of GaN overlayers on clean GaAs(001) with respect to the electronic structure and the photocurrent.

II. THEORY

In this section, we briefly discuss the theoretical techniques used in the calculation of the photocurrent from semiconductor surfaces. For details see the references.^{4,5}

We calculate the photocurrent within the one-step model, based on the "golden rule" formulation of the photoemission process.⁶ The photocurrent I is given by

TABLE I. EHT-parameter for GaN [0 means nitrogen and 1 gallium, for the notation see Starrost *et al.* (Ref. 9)].

K_{ss}	K_{sp}	K_{pp}	I_{s0}	I_{p0}	\tilde{I}_{s0}	\tilde{I}_{p0}	I_{s1}	I_{p1}	\tilde{I}_{s1}	\tilde{I}_{p1}
1.0	0.844	0.844	54.66	39.94	20.49	7.76	24.28	21.19	13.82	4.71

$$I \sim \sum_{i,j} \langle \Phi_{\text{LEED}}^*(E_{\text{fin}}, k_{\parallel}) | \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle G_{i,j}(E_{\text{fin}} - h\nu, k_{\parallel}) \\ \times \langle \Psi_j | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0 | \Phi_{\text{LEED}}^*(E_{\text{fin}}, k_{\parallel}) \rangle.$$

The vector potential \mathbf{A}_0 is kept constant. $G_{i,j}$ represents the half-space Green's function of the valence states, given in a layer resolved linear combination of atomic orbitals basis Ψ_i .⁷ Our basis set consists of the $4s$ and $4p$ atomic orbitals of gallium and arsenic and the $2s$ and $2p$ atomic orbitals of nitrogen,⁸ taking into account the coupling up to fourth nearest neighbor atoms. The Hamilton matrix is calculated according to extended-Hückel-theory (EHT). Its parameters are adjusted to published *ab initio* bulk band structures using a genetic algorithm.⁹ While the parameters are already known for GaAs,⁹ we determine them for GaN by adjusting to a *GW* calculation of the bulk band structure.¹⁰ The result is shown in Table I and the bulk band structure of GaN is displayed in Fig. 1. The electronic structure of the surface is determined by the calculation of the k_{\parallel} -resolved density of states (DOS) from the Green's matrix, taking into account relaxation, reconstruction and adsorption at the surface. The resolution of the DOS with respect to atomic layers and orbital composition allows for a detailed characterization of the bands and their corresponding photocurrents.

The final state of photoemission is obtained as a scattering state with asymptotic boundary conditions. For a clean surface the wave function of the final state is determined by matching the solution of the complex bulk band structure^{11,12} to the vacuum solution, representing the surface by a step potential. This treatment is best suited for discussing the photoemission peaks in terms of direct transitions with conservation of the surface perpendicular wave vector k_{\perp} since the final state is described as a sum of solutions of the com-

plex band structure for different k_{\perp} . The solution within the bulk is calculated by the empirical pseudopotential method, developed by Cohen and Bergstresser.¹³ For GaAs we use the pseudopotential form factors of Ref. 13, while for GaN form factors of Fan *et al.*¹⁴ are used. The damping of the wavefunction inside the crystal is described by the imaginary part of an optical potential. For treating overlayers like N or GaN on a GaAs surface, we introduce for the final states a simple potential well between the clean crystal and the vacuum region (see Fig. 2). The solutions of the three parts (crystal, well, and vacuum) are matched together at the two interfaces. The depth of the well is given by the work functions of GaAs (5.25 eV) and GaN (4.99 eV).¹⁵

In Eq. (1), the transition matrix elements $\langle \Phi_{\text{LEED}}^*(E_{\text{fin}}, k_{\parallel}) | \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle$ between the final state and the layer Bloch sums are calculated in real space, using good lattice points. These matrix elements are needed for a full analysis of the spectra. Their decomposition into the contributions from atomic layers and orbitals permits the discussion of the influence of the final states in relation to the characteristics of the initial states.

It should be mentioned that we use two different descriptions of the Hamiltonian for the initial and the final states. Such a description thoroughly adjusting the final state to photoemission^{4,5} and targetcurrent¹⁶ spectra, seems to account for the particle-hole many body problem on photoemission much better than simply taking initial and final states both from the same one-particle Hamiltonian. For the many body transition amplitudes there is no orthogonality requirement.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. GaN(001)-(1×1)Ga theory

In this section we discuss our results for an ideal Ga terminated GaN(001) surface. The geometry of the (1×1) sur-

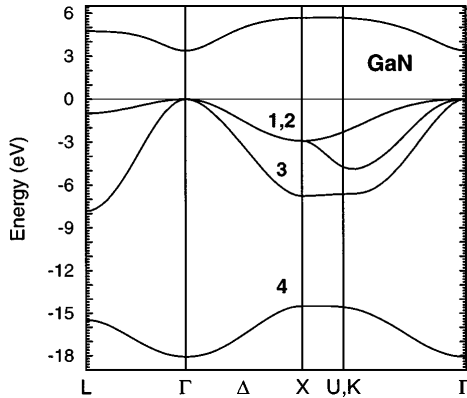


FIG. 1. Valence-band structure of GaN calculated with EHT-parametrization according to Table I.

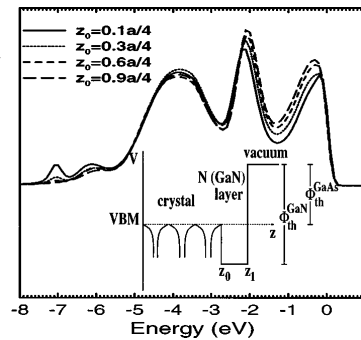


FIG. 2. Influence of the matching plane on the photocurrent of the GaN(001)-(1×1)Ga surface calculated for a photon energy of 44.0 eV. Inset: Model of a N (GaN) covered GaAs surface as used in the calculation of the final states.

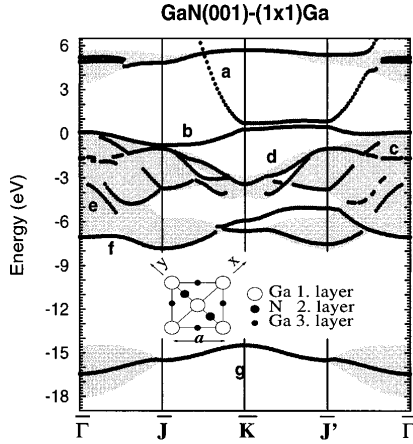


FIG. 3. Surface band structure of the GaN(001)-(1 \times 1)Ga surface and the projected GaN bulk band structure (shaded). The inset shows the assumed ideal geometry (lattice constant $a=4.5$ Å).

face is given in Fig. 3 together with the surface band structure. We find several resonances and surface states. Within the fundamental gap there are two states which can be identified as a bridge (a) and a dangling bond (b) state. The bridge bond is built up by Ga p_x orbitals, while the last one changes its orbital composition. In $\bar{\Gamma}$ (b) is made up of Ga p_z and s orbitals with strong contributions from the underlying nitrogen p_z orbitals while at \bar{K} the nitrogen p_y orbitals contribute. It has to be noted that the dangling bond state is in resonance with the bulk along $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ as well as along $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$. For higher binding energies we find back bond states, e.g., the resonance (c) at -1.8 eV, which can be seen as a broad structure in the layer resolved density of states in $\bar{\Gamma}$ (Fig. 4). We find in Fig. 4 contributions from the uppermost nitrogen p_x and p_y orbitals as well as weak contributions from the Ga p_y orbitals, indicating the bond between the gallium and nitrogen atoms. Near the heteropolar gap (Fig. 3) we see Ga s states labeled by (f) with contributions from

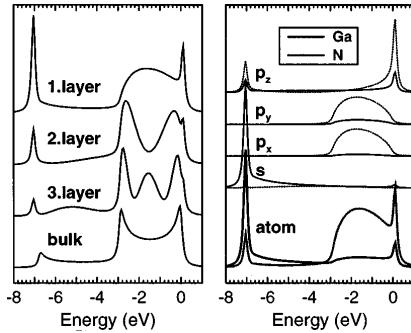


FIG. 4. Density of states at $\bar{\Gamma}$ for GaN(001)-(1 \times 1)Ga. On the left hand side the layer resolved DOS is shown, while on the right the DOS of the first layer is further resolved into its atomic and orbital contributions. A layer comprises a Ga and N double plane.

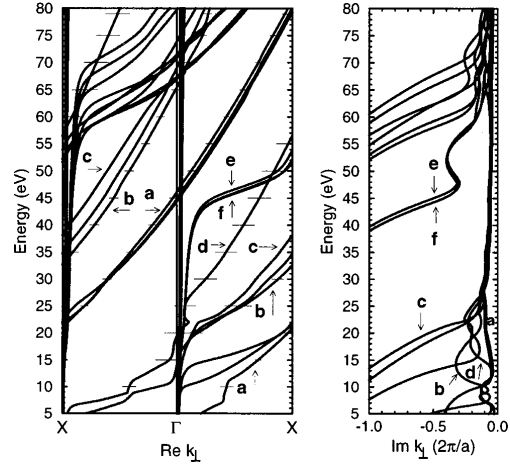


FIG. 5. Complex band structure of GaN for the symmetry line Δ . Bars indicate the magnitude of the expansion coefficients of the final state with respect to the complex bulk bands.

the N p_z orbitals at $\bar{\Gamma}$ and N p_x as well as p_y orbitals at \bar{K} . Below the heteropolar gap, we find a nitrogen s state localized around -16 eV. This interpretation of the density of states is in good agreement with an *ab initio* pseudopotential calculation of Jhi and Ihm.¹⁷

The complex final state bands are shown in Fig. 5. They are calculated along the symmetry line Δ which corresponds to normal emission. All bands are damped because of the imaginary part of the optical potential. The lengths of the bars denote the weight which single complex bands carry in the final state. Not all bands are important for the photoemission. We find three bands, which contribute strongly to the final state [labeled by (a), (b), and (d)]. Especially the complex band (d) shows large expansion coefficients. Together with band (b) it presents large imaginary parts for final state energies below 28 eV yielding a strong decrease of the states from the surface into the crystal.

Figure 6 presents normal emission spectra for the GaN(001)-(1 \times 1)Ga surface, which are calculated for photon energies from 10 up to 80 eV. The radiation is chosen to be incident in the yz plane, at an angle of 45° to the surface normal. First, we consider parallel polarized light, while the spectra for unpolarized light will be discussed subsequently. The matching plane is put at $0.7a/4$ above the topmost Ga atom (Fig. 2 shows the small influence of the position of the matching plane on the photocurrent). We find in the spectra several structures which disperse with photon energy. Especially for photon energies above 30 eV, the structures can be interpreted by assuming direct transitions, i.e., with exact conservation of the perpendicular wave vector. For a given excitation energy we determine the binding energy at which transitions into the complex conduction band structure are possible and indicate these positions in the spectra by bars, see Fig. 6. The correspondence between peaks of subsequent spectra is achieved by structure plots, in which one combines

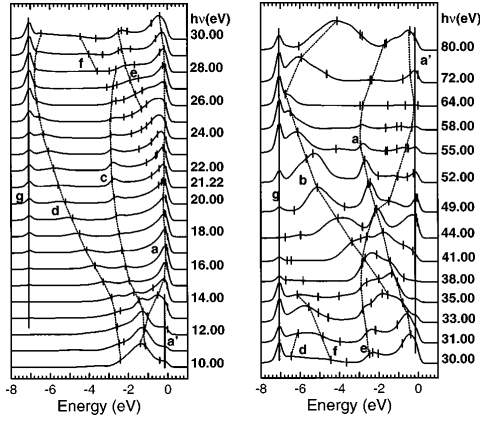


FIG. 6. Theoretical normal emission spectra for GaN(001)-(1 \times 1)Ga. We have normalized the spectra to equal maximum photocurrent. The bars indicate binding energies at which direct transitions would be positioned. Their dispersion, which is discussed in the text, is traced via structure plots and drawn by dotted lines. Solid lines denote surface states. The zero energy is the VBM, the light is chosen incident along the yz plane with p polarization. The excitation energies are indicated on the right of each picture and the letters are used for reference in the text.

a valence band with a conduction band and maps the energetic difference, i.e., the photon frequency, continuously onto the binding energy.

The structures (a) and (b) in Fig. 6 are explained by direct transitions from the valence bands denoted in Fig. 1 as (1,2) and (3), respectively, into the final state labeled by (d) in Fig. 5. The lack of dispersion of (a) between 15 eV and 29 eV photon energy can be explained by the small dispersion of the valence band (1,2) in combination with the almost vertical slope of the final band (d). At these energies, direct transitions into (d) arise only from k_{\perp} in the vicinity of Γ . Additionally, the large imaginary part of the final band (d) for final state energies smaller than 28 eV causes a strong concentration of the wave function at the surface. This damps the influence of possible dispersive bulk bands. Above 28 eV final state energy the photoemission spectra are dominated by the same but now dispersive structures (a) and (b), which is consistent with the small imaginary part and the large expansion coefficient of the final band (d).

Below 30 eV photon energy there are two weak structures (c) and (d) with dispersion, which belong to transitions from the valence band (1,2) and (3), respectively, into the final band (a). The high dispersion in the final band (a) for energies between 10 and 13 eV results in the nondispersive structure at 1.4 eV binding energy for photon energies below 13 eV. Above 30 eV photon energy it is difficult to follow these structures, because a crossover occurs to the more intense emissions from the final band (d) discussed above. The remaining dispersive structures (e) and (f) can be seen for photon energies down to 26 and 28 eV, respectively. Structure (f) can only be followed up to photon energies of 35 eV, while structure (e) can be seen up to 80 eV. These latter

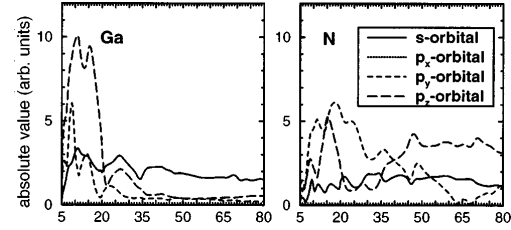


FIG. 7. Modulus of the matrix elements of the two uppermost atomic layers of the GaN(001)-(1 \times 1)Ga surface resolved into orbitals. The matrix elements are calculated for p -polarized light incident in the yz plane. Only the orbitals plotted here contribute to the current because of selection rules.

peaks can be explained by direct transitions into the final band (b), which leaves the region of strong final state damping above 28 eV.

Besides the dispersive structures, we find two sequences of peaks without dispersion in Fig. 6. The first one is localized near the valence-band maximum (VBM) and is labeled by (a'). Partly it coincides with (a). According to the DOS at $\bar{\Gamma}$ (see Fig. 4) we expect emissions from the gallium and nitrogen p_z orbitals. Examining the matrix elements shown in Fig. 7, emissions from gallium p_z orbitals for photon energies below 20 eV and less pronounced between 20 and 35 eV are favored, while the matrix elements of nitrogen p_z orbitals are significant between 10 and 20 eV and above 40 eV. Because the emissions from these orbitals are mixed with direct transitions from the VBM, as discussed above, the dangling bond state can only be seen as a small shoulder for photon energies below 14 eV and between 31 and 35 eV. Above 40 eV the emissions have to be attributed to nitrogen p_z orbitals.

The second nondispersive series of peaks (g) at an energy of -7.1 eV are emissions from the Ga s orbitals, which can be seen by a huge peak in the density of states of the three uppermost layers in Fig. 4. With increasing photon energy the emissions show a strong modulation in intensity, which stem from the matrix elements, as can be seen in Fig. 7. Especially the decreasing intensity around 44 eV photon energy can be traced to the minimum in the Ga s orbital matrix element at 34 eV final state energy. For higher photon energies one has also to consider possible emissions from the nitrogen p_z orbitals, which show enhanced matrix elements above 40 eV final state energy. The emissions from the dispersive structure (c) for photon energies between 20 and 25 eV are substantially enhanced in rotating the incidence direction of the light from the yz plane into the xz plane. In accordance with the orbital matrix elements of the first layer the emissions result from about 2.7 eV binding energy.

In the next step we use unpolarized radiation incident along the yz plane. This enhances the emissions from the p_x orbitals. The photoemission spectra for photon energies above 30 eV shown in Fig. 8 display all those features of Fig. 6 and can be similarly discussed. For example, the structure (a) can be identified and supports the interpretation of that peak given in the context of Fig. 6.

Summarizing the above discussion, we have shown that also dispersive structures, via direct transitions clearly attrib-

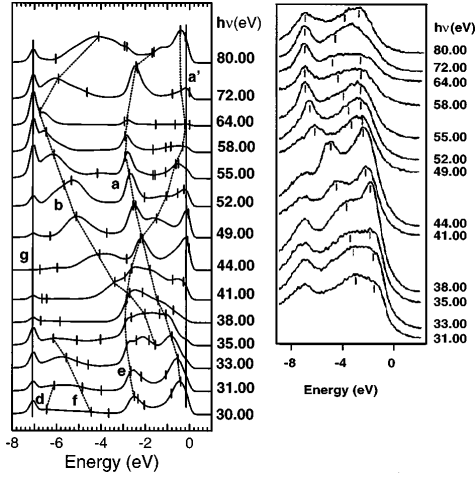


FIG. 8. Theoretical photoemission spectra in normal emission for GaN(001)-(1 \times 1)Ga with unpolarized light incident in the yz plane, for further details see Fig. 6. On the right hand side, experimental spectra by Ding *et al.* are shown (Ref. 18). Markers in the experimental spectra indicate peak positions used in the experimental band determination.

uted to bulk valence bands, are strongly affected by the surface through the complex band structure. Moreover, we could identify contributions from single layers and orbitals. Furthermore, remarkable energetic shifts of the peak positions relative to the band energies occur, which would make a band mapping fail severely.

B. GaN(001)-(1 \times 1) comparison with experiment

Recently Ding *et al.*¹⁸ have grown GaN(100) samples by plasma-assisted molecular beam epitaxy on GaAs(100) substrates. Their sample show a (1 \times 1) low energy electron diffraction (LEED) pattern with a strong diffuse background. They analyzed the samples with angle resolved photoemission in normal emission for photon energies between 31 and 80 eV. Excellent agreement between their experimental data and our theoretical results is found, as shown in Fig. 8. For example, theory and experiment observe the Ga s -related peak at -7.0 and -6.8 eV, respectively. Both results agree in the decreasing intensity of this structure for photon energies around 44 eV. This clear coincidence is not a feature often seen in the comparison of theoretical and experimental semiconductor spectra. It confirms also the adequacy of the final state bands, which are the most difficult ingredient in a photocurrent calculation. Different from the experimental suggestion we attribute this peak to strong surface emissions rather than to indirect transitions from X_3 , because the X_3 band edge appears at slightly higher energies according to Fig. 4 and is not seen in theory. Furthermore, theory shows with peak (b) a strong dispersive structure from -2.5 to -6.7 eV for photon energies between 38 and 64 eV, which can be clearly identified with a corresponding peak in experiment. At lower binding energy the experimental spectra show a second dispersive structure, which can be related to

the structure (a) in the theoretical spectra. The rather flat behavior for excitation energies 58 and 64 eV between 0 and -5 eV of the experimental spectra is also reproduced by theory, especially for 64 eV.

The comparison between the theoretical and experimental spectra shows how band mapping methods may fail. The theoretical peak (a) shows highest binding energy at $h\nu = 58$ eV with $E_b \approx 2.8$ eV. Its dispersion is connected with the bulk band $\Delta_{(1,2)}$ and its band edge X_5 is thus found around 58 eV photon energy. Considering the experimental curve for this frequency the broad maximum in the low binding energy range would allow for any energy between the marks at that curve. Moreover, the 72 eV spectrum shows a maximum (not marked) near 3 eV in agreement with theory. All this indicates that contrary to experimental peak deconvolution techniques the band edge X_5 may in fact coincide with the binding energy predicted by actual band structure calculations on which the present theoretical analysis relies.

A further remark refers to the experimental structure marked in the range of -3 – -4 eV within the spectra between $h\nu = 49$ eV and 80 eV. According to the theoretical results direct transitions are expected at $h\nu = 49$ eV, $E_b = -3.8$ eV, at $h\nu = 55$ eV, $E_b = -4.2$ eV, at $h\nu = 72$ eV, $E_b = -4.7$ eV, and at $h\nu = 80$ eV, $E_b = -4.1$ eV, of which only the last shows the intensity found in the experiment. Except for the last structure these emissions originate from valence band (3) and transitions to final states with significantly smaller coupling to the escaping electrons [final states (b), (c), and (a), see Fig. 5]. The experiment shows a rather large background in this energy region. One might attribute the experimental marks to these direct transitions, if one neglects that the theoretical results partly underestimate the intensity. The inverse behavior occurs for the nitrogen p_z surface state seen at (a') in the theoretical spectra which appears to be suppressed in the experiment. In both cases the difference in intensity may be due to a surface contamination or to a surface geometry deviating from the assumed ideal bulk configuration.

The direct assignment of theoretical band energies vs k_{\perp} along Γ -X from the experimental spectra depends critically on the choice of final states. A misleading association of k_{\perp} may occur. However, in this case the foregoing theoretical analysis shows that the dispersive structures are occasionally determined by one final state band, denoted by (d) in Fig. 5. Only then the simplified experimental analysis with one final state parabola is justified if one concedes a respective error bar at the derived bands.

C. GaAs(001)-(1 \times 1)Ga

In order to discuss GaN overlayers on GaAs(001) we consider first a calculation for the pure GaAs(001) surface and compare it with GaN(001). For this aim the surface is assumed to be ideal and gallium terminated and the geometry is chosen as for the GaN surface (see Fig. 3). In Fig. 9 we show the surface band structure for the GaAs(001) surface. The electronic structure is similar to that of GaN. In the fundamental gap there is a bridge bond state (a), localized at the first layer Ga p_x orbitals, and a dangling bond state (b), with an orbital composition similar to its counterpart of the GaN(001) surface. Because of the lower orbital energy of the

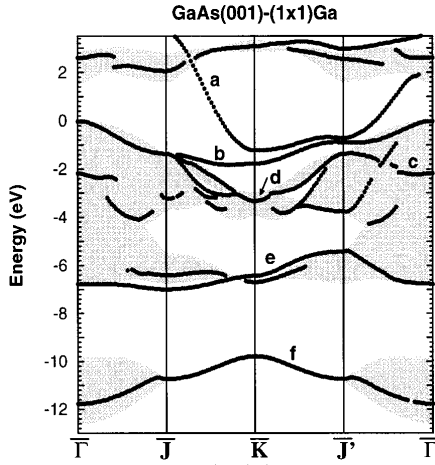


FIG. 9. Surface band structure of the GaAs(001)-(1 \times 1)Ga surface and the projected bulk band structure of GaAs (shaded).

nitrogen atom and the resulting reduced extension of the wave function compared to the arsenic atom, the bands within the fundamental gap of GaN show less dispersion than in the GaAs case. The resonances (*d*) and (*c*) consist of contributions of gallium and arsenic *p* orbitals representing back bond states. Near the lower valence-band edge we find Ga *s* states, similar in energy to their counterpart at the GaN surface, but in contrast to GaN the Ga *s* states of the GaAs(001) surface remain resonance's residing close to the border of the stomach gap. Below the heteropolar gap an As *s*-surface state appears, which is to be compared with the N *s* states at lower binding energy according to the lower nitrogen orbital energy. The surface band structure is in good agreement with theoretical results from Ivanov *et al.*¹⁹

Similar to GaN we find in the complex band structure of the GaAs(001) surface (not shown here) a band that shows strong contributions to the final state. The complex bands for GaAs have large imaginary parts for energies lower than 15 eV, whereas with GaN large imaginary parts already arise for energies lower than 28 eV.

Figure 10 shows the spectra in normal emission for the GaAs(001)-(1 \times 1)Ga surface calculated for photon energies from 10 up to 30 eV. The plane of incidence of the light is the *yz* plane and the light is polarized parallel to this plane with a polar angle of 45°. We find six dispersive structures in the spectra which are explained by direct transitions. The two dispersive structures (*d*) and (*b*) are explained by direct transitions from the GaAs valence bands (3) and (1,2) (notation as in Fig. 1) to the same final state band. Because the latter shows the largest coefficients in the expansion of the LEED state pronounced emissions from these transitions appear for higher photon energies. We compare these results to those for the GaN surface. There, pronounced dispersive structures can only be seen for final state energies above 30 eV. This difference stems from the large imaginary parts of the wave vector for GaN at final state energies below 30 eV. The final states quickly decrease inside the crystal and yield small matrix elements. For GaAs the large imaginary parts of

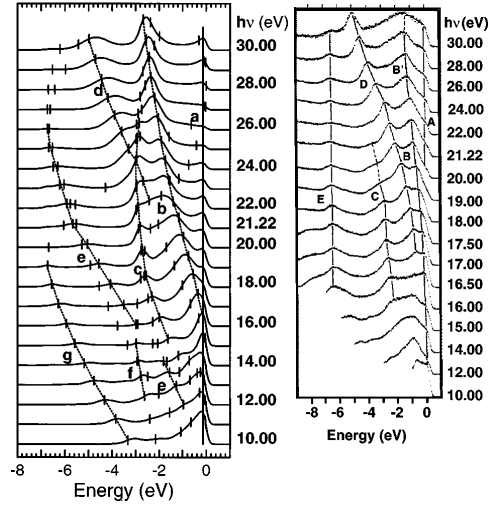


FIG. 10. Left hand side: Theoretical photoemission spectra in normal emission for GaAs(001)-(1 \times 1)Ga, for details see Fig. 6. Right hand side: Experimental spectra in normal emission for GaAs(001)-*c*(4 \times 4), taken from Olde *et al.* (Ref. 20).

the relevant final states are reduced for final state energies above 14 eV and the strong dispersive structure (*b*) clearly appears in the spectra.

The remaining dispersive structures [(*c*), (*e*), (*f*), and (*g*)] can be explained by direct transitions in different final bands, which contribute less to the final state. As in the case of GaN their visibility can be discussed by the characteristics of the final bands. The high DOS at the valence-band edge at *X*, i.e., -2.8 eV, extends from the bulk up to the second layer and can be seen in the theoretical spectra around 23 eV photon energy mixed with the direct transitions (*c*). This peak is related to *p_x* and *p_y* orbitals, forming the gallium-arsenic bond.

Furthermore, emissions from the dangling bond state near the valence-band edge are less pronounced than in the GaN case, which is consistent with the differences in the DOS for both systems. The GaAs dangling bond contributes less to the DOS than its GaN counterpart. The absence of strong emissions from the Ga *s* states at the lower valence-band edge is explained by the matrix elements of the Ga *s* orbitals for the GaAs surface which are smaller than those for the GaN surface by a factor of 3.

Olde *et al.*²⁰ have investigated the photocurrent from a GaAs(001)-*c*(4 \times 4) surface and have found strong dispersive features, which have been attributed to direct transitions. Despite the different surface geometry we find a good agreement with the strong features of the experimental results. Especially the structures (*b*), (*c*), and (*d*) in the theoretical spectra have their experimental counterpart in (*B*), (*C*), and (*D*). At first glance differences appear with regard to the experimental peak (*E*). However, up to 17 eV photon energy we interpret this peak being associated with the theoretical peak (*g*), especially because a dispersion in the lower frequency range seems to be present. Above 17 eV a disper-

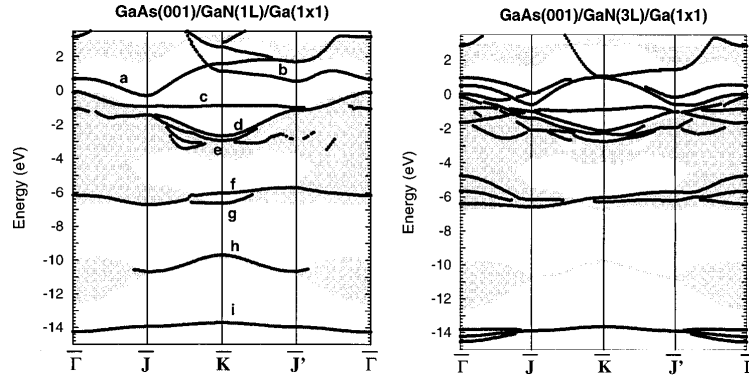


FIG. 11. Surface band structures for the systems GaAs(001)/GaN(1L)/Ga(1×1) and GaAs(001)/GaN(3L)/Ga(1×1) shown together with the projected GaAs bulk band structure.

sionless transition from the surface Ga s orbital is found in theory, but as already discussed the matrix element is too small to appear in the spectrum, perhaps due to the different surface reconstruction. The differences in the energetical position of the states (b) and (B') for photon energies above 26 eV confirm the experimental interpretation that this peak stems from a surface state rather than bulk related. Of course, this surface state cannot be expected in our calculation because of the different reconstruction. Usually surface emissions dominate the bulk emissions through their matrix elements, so the direct transition (b) in theory is hidden in the experimental surface peak around -1.5 eV. We note that this analysis is the first one-step calculation for this surface. It shows a satisfactory agreement of the bulk features.

D. GaAs(001)/GaN(xL)/Ga(1×1)

In this part we investigate GaAs(001) surfaces, which are covered by one to three GaN overlayers. We assume that GaN layers are continuations of the ideal GaAs crystal without relaxation or reconstruction. The uppermost plane is chosen to be gallium terminated with the geometry chosen as sketched in Fig. 3. Figure 11 shows the calculated surface band structures for two such systems. Additional layers of GaN yield an increasing number of surface states and resonances. This is seen at the lower valence band edge with Ga s states, or at -14 eV with N s states. Within the fundamental gap we find for the system GaAs(001)/GaN(1L)/Ga(1×1) at \bar{K} a gallium p_x (a), a nitrogen p_x (b), and a hybridized gallium p_z -nitrogen p_y state (c). The surface bands (a) and (c) change their orbital composition in $\bar{\Gamma}$ and become gallium and nitrogen p_z dominated. The states between the upper valence band edge and the stomach gap are made up of contributions from the nitrogen as well as from the gallium p_x and p_y orbitals. In \bar{K} we find also contributions from the nitrogen p_z orbitals. The layer resolved DOS is displayed in Fig. 12 for the first layer. The contributions from the Ga s orbitals near the heteropolar gap are distributed over all GaN layers, split in energy, and varying in density with the orbital's distance from the surface.

Figure 13 shows the calculated photoemission spectra for both systems. For one overlayer of GaN we find two dispersive structures [(A) and (B)], which can be related to direct transitions from the GaAs bulk bands (1,2) (notation as in Fig. 1). The strong emissions related to transitions from the valence band (3), which appear as a feature labeled by (d) in the spectra of the clean GaAs surface (see Fig. 10), are missing here. That is despite the fact that the weight the corresponding complex band contributes to the final state is nearly unchanged (not shown here). Instead, the Ga p_z -matrix element of the first atomic layers increase by a factor of three compared to the clean surface and rapidly decrease towards the interior. This may enhance the influence of the surface to the photocurrent hiding the dispersion found in Fig. 10. At -6.0 eV we find the emissions from the Ga s orbitals, modulated in their intensity by the Ga s -related matrix elements as shown in Fig. 14. The minimum in the intensity of these emissions at a photon energy of 18 eV can be explained by the minimum in the Ga s -matrix elements at 12 eV final state energy. Simultaneously the matrix elements of the nitrogen p_z and of the Ga s orbitals (not shown) of the second layer reach their maximum, such that one observes a weak emission from the small nitrogen p_z DOS as well as

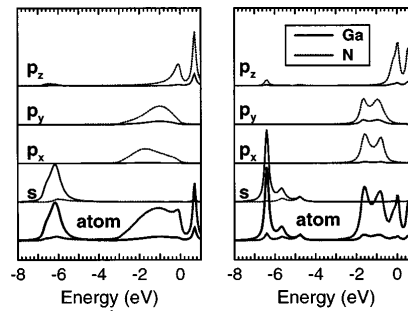


FIG. 12. Density of states for the first layer at $\bar{\Gamma}$ for GaAs(001)/GaN(xL)/Ga(1×1) resolved into its atomic and orbital components (on the left hand side $x=1$ and on the right hand side $x=3$).

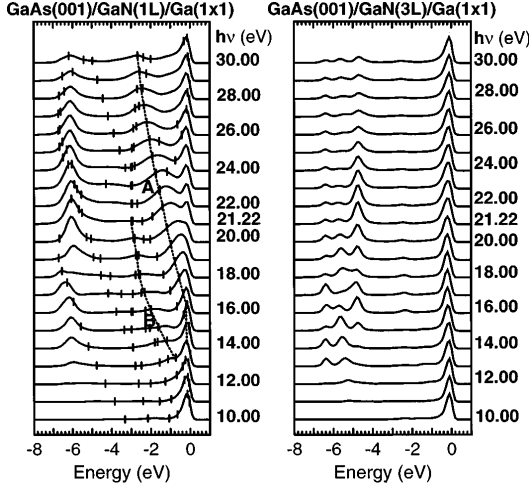


FIG. 13. Photoemission spectra in normal emission from GaAs(001) surface covered by one and three layers of GaN. The light is chosen being incident in the yz plane with p polarization. For details see Fig. 6.

from Ga s at -6.5 eV for that excitation energy. This change in intensity of contributions from single orbitals is responsible for the fake dispersion of the surface peaks near -6 eV for photon energies between 15 and 19 eV. The emissions near the VBM are associated with nitrogen and gallium p_z orbitals. The small DOS of the latter is compensated by large matrix elements.

Covering the surface with a second and a third layer of GaN, the dispersive structures disappear entirely and the spectra are dominated by the strong emissions from the upper gallium and nitrogen p_z orbitals at the VBM. Additionally we observe an increasing number of emissions from the Ga s orbitals at highest binding energies. For the system GaAs(001)/GaN(2L)/Ga(1 \times 1) (not shown here) emissions at -5.1 eV are related to Ga s orbitals, which are localized in the second layer, while emissions from -6.4 eV are from Ga s orbitals of the first layer. For the system GaAs(001)/GaN(3L)/Ga(1 \times 1) the Ga s emissions at highest binding energy again represent emissions from the first layer Ga, while the peaks at -4.8 eV belong to emissions from the second layer, and the structure between can be explained by emissions from the third layer. Furthermore we see for the GaAs(001)/GaN(2L)/Ga(1 \times 1) surface weak emissions near -3.0 eV and for the GaAs(001)/GaN(3L)/Ga(1 \times 1) surface weak emissions near -2.4 eV. Both structures are emissions from the Ga and As p_x and p_y orbitals indicating the binding between the Ga and As atoms just below the lowest N layer. As a consequence, the peak is rather faint. Decreasing intensity with emission depth usually is accepted as a rule. However, the splitted peak around -5 eV shows for $h\nu=15$ eV that even the third layer can yield important contributions.

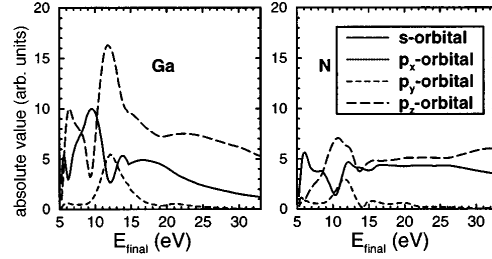


FIG. 14. Modulus of the matrix elements of the two uppermost atomic planes of the GaAs(001)/GaN(1L)/Ga(1 \times 1) surface.

IV. CONCLUSION

Photoemission spectra in normal emission for the GaN(001) surface have been calculated within the one-step model. The spectra show several dispersive structures, which can be attributed to direct transitions from the valence into the final bands though peaks are generally shifted. Particularly for photon energies above 30 eV the spectra exhibit strong dispersive structures. This is an effect of the dispersion and damping of the final bands. Furthermore, we have identified emissions from surface states and resonances like the dangling bond. The calculated spectra not only reproduce properties of the experimental spectra, like dispersion and intensities, moreover they allowed us to clarify failures of the band mapping used in the experimental interpretation of the spectra.

In addition theoretical photoemission spectra for GaAs(001) have been determined showing also strong dispersive structures. In contrast to the GaN spectra, pronounced dispersion is also observed for photon energies below 30 eV excitation energy. We attribute these differences mainly to the complex band structures. The result agrees well with an experiment performed on a different surface reconstruction as far as the bulk emissions are concerned.

Covering the GaAs(001) surface with GaN several non-dispersive structures are found, which can be related to the density of states, e.g., to the dangling bond and the Ga s orbitals of the single overlayers. The number of nondispersive peaks increases with the number of overlayers as it should. However, even with three overlayers of GaN one can still identify emissions from the hidden Ga-As bond.

Summarizing the details of the discussion we conclude that with the help of a full theoretical analysis within the one-step model a lot of important information can be extracted from the experimental data. These results go far beyond the bare statement of good agreement between an experimental and a theoretical set of curves.

ACKNOWLEDGMENTS

Part of this paper was supported by the Science and Technology Agency of Japan and the hospitality of Professor K. Terakura at the Joint Research Center for Atom Technology in Tsukuba is gratefully acknowledged. The work was supported by a grant of the Land Schleswig-Holstein.

- ¹H. Yang, O. Brandt, and K. Ploog, *Phys. Status Solidi B* **194**, 109 (1996).
- ²Y. Bu and M. C. Lin, *Surf. Sci.* **317**, 152 (1994).
- ³G. Feuillet, H. Hamaguchi, K. Ohta, P. Hacke, H. Okumura, and S. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1025 (1997).
- ⁴J. Henk, W. Schattke, H.-P. Bartscheidt, C. Janowitz, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **39**, 13 286 (1989).
- ⁵J. Henk, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **47**, 2251 (1993).
- ⁶P. J. Feibelman and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **10**, 4932 (1974).
- ⁷J. Henk and W. Schattke, *Comput. Phys. Commun.* **77**, 69 (1993).
- ⁸E. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).
- ⁹F. Starrost, S. Bornholdt, C. Solterbeck, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **53**, 12 549 (1996); **54**, 17 226 (1996).
- ¹⁰A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **48**, 11 810 (1993).
- ¹¹H. Bross, *Surf. Sci.* **213**, 215 (1989).
- ¹²J. B. Pendry, *J. Phys. C* **2**, 2273 (1969).
- ¹³M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* **141**, 789 (1966).
- ¹⁴W. J. Fan, M. F. Lin, T. C. Chong, and J. B. Xia, *J. Appl. Phys.* **79**, 188 (1996).
- ¹⁵D. Troost, H.-U. Baier, A. Berger, and W. Mönch, *Surf. Sci.* **242**, 324 (1991).
- ¹⁶J.-V. Peetz, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **46**, 10 127 (1992).
- ¹⁷S.-H. Jhi and J. Ihm, *Phys. Status Solidi B* **191**, 387 (1995).
- ¹⁸S. A. Ding, G. Neuhold, J. H. Weaver, P. Häberle, K. Horn, O. Brandt, H. Yang, and K. Ploog, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 819 (1996).
- ¹⁹I. Ivanov, A. Mazur, and J. Pollmann, *Surf. Sci.* **92**, 365 (1980).
- ²⁰J. Olde, G. Mante, H.-P. Bartscheidt, L. Kipp, J.-C. Kuhr, R. Manzke, M. Skibowski, J. Henk, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **41**, 9958 (1990).

A.2. GaN(0001) photoemission

A.2 Valence-band photoemission from the GaN(0001) surface

Valence-band photoemission from the GaN(0001) surface

T. Strasser, C. Solterbeck, F. Starrost, and W. Schattke

Institut für Theoretische Physik und Astrophysik, Christian-Albrechts-Universität, Leibnizstrasse 15, D-24098 Kiel, Germany

(Received 17 May 1999)

A detailed investigation by one-step photoemission calculations of the GaN(0001)-(1×1) surface in comparison with recent experiments is presented in order to clarify its structural properties and electronic structure. The discussion of normal and off-normal spectra, reveals through the identified surface states, clear fingerprints for the applicability of a surface model proposed by Smith *et al.* [Phys. Rev. Lett. **79**, 3934 (1997)]. Especially the predicted metallic bonds are confirmed. In the context of direct transitions, the calculated spectra allow us to determine the valence-band width and to argue in favor of one of two theoretical bulk band structures. Furthermore, a commonly used experimental method to fix the valence-band maximum is critically tested. [S0163-1829(99)05939-1]

I. INTRODUCTION

The wide-band-gap semiconductor GaN has experienced exciting applications in blue light emitting diodes and laser diodes. For a further improvement of the quality of the material a better understanding of the structural and electronic properties is necessary. The energetic positions of critical points differ by 0.8 eV for the existing band-structure calculations of wurtzite GaN.¹⁻³ Furthermore, the geometrical structure of the GaN(0001) surface is still being debated.⁴⁻⁶

The most powerful tool for examining the electronic structure of semiconductors is the angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy (ARUPS). The spectra give insight into the valence-band structure of the bulk as well as the surface. Besides the part of direct interest, i.e., the initial bound state, the photoemission process also involves the excitation to outgoing scattering states with the transition probability given by matrix elements. Therefore, as already demonstrated for the cubic GaN(001) surface,⁷ a full account of the experimental data can only be attained by a comparison with photocurrents calculated within the one-step model.

As a starting point we use a GaN(0001)-(1×1):Ga surface, as is predicted by total-energy calculations performed within the local-density formalism.⁵ The calculated photoemission spectra in normal emission are examined with respect to contributions from the bulk band structure as well as from surface states. For example, we identify a structure near the lower valence-band edge as resulting from a surface state. Only by taking this state into account, can the correct energetic position of the band edge be extracted. Based on the detailed understanding of the photocurrent the flexibility of the calculation allows us to adjust the underlying bulk band structure to the experimental results. This means that we are able to correct the position of the valence-band maximum, which is an important value for determining band offsets and band bending. Though abandoning parameter-free modeling thereby, one gains experience how peaks are shifted and intensities are deformed by the matrix elements. The true position of the bands can be much better determined in such an interpretation of experiment than using standard band-mapping methods.

Off-normal photoemission spectra provide an enhanced

surface sensitivity. Near the upper valence-band edge, experiment has pointed out an sp_z orbital related surface state.⁸ Identifying this state, which depends sensitively on the surface geometry, in the theoretical spectra, we can connect the geometric and electronic structure with the measured photocurrents.

This paper is organized as follows. First a short overview about the theory is given, followed by a detailed analysis of the initial surface band structure and the used final bands. Then the results for normal-emission spectroscopy from the GaN(0001)-(1×1):Ga surface are presented, together with a detailed interpretation in comparison with experiment. It is shown how the theoretical band-structure calculation can be related to experiment and how uncertainties in the experimental interpretation can be removed. Finally, we present the results for off-normal emission, comparing with experimental data, too.

II. THEORY

In this section we briefly discuss the theoretical techniques used in our calculation of the photocurrent. For details see Refs. 9 and 10.

We calculate the photocurrent within the one-step model. The photocurrent I at the photon energy $h\nu$ is given by

$$I \sim \sum_{i,j} \langle \Phi_{LEED}^*(E_{fin}, k_{\parallel}) | \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle G_{i,j}(E_{fin} - h\nu, k_{\parallel}) \times \langle \Psi_j | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0 | \Phi_{LEED}^*(E_{fin}, k_{\parallel}) \rangle. \quad (1)$$

For simplicity the vector potential \mathbf{A}_0 is kept constant, \mathbf{p} denotes the momentum operator. The final state of photoemission, which is a time-reversed low-energy electron diffraction (LEED) state with final-state energy E_{fin} and parallel momentum k_{\parallel} , is denoted by Φ_{LEED}^* . $G_{i,j}$ represents the half-space Green's function of the valence states, given in a layer-resolved linear combination of atomic orbitals (LCAO) basis Ψ_i . Our basis set consists of the $4s$ and $4p$ atomic orbitals of gallium and the $2s$ and $2p$ atomic orbitals of nitrogen, taking into account the coupling up to fourth-nearest-neighbor atoms. The Hamilton matrix is calculated

A.2. GaN(0001) photoemission

11 578

STRASSER, SOLTERBECK, STARROST, AND SCHATTKE

PRB 60

TABLE I. EHT parameter for GaN. The first line (set A) is adjusted to the band structure of Vogel *et al.* (Ref. 2), while the second line (set B) is adjusted to Rubio *et al.* (Ref. 1). [0 means nitrogen and 1 gallium, for the notation see Starrost *et al.* (Ref. 11)].

	K_{ss}	K_{sp}	K_{pp}	I_{s0}	I_{p0}	\bar{I}_{s0}	\bar{I}_{p0}	I_{s1}	I_{p1}	\bar{I}_{s1}	\bar{I}_{p1}
A	1.0	0.90	0.87	49.78	42.00	22.84	12.05	29.53	22.31	16.71	9.61
B	1.0	0.844	0.844	54.66	39.94	20.49	7.76	24.28	21.19	13.82	4.71

according to the extended-Hückel-theory (EHT). Its parameters, employed for bulk and half-space calculations, are adjusted to published *ab initio* bulk band structures using a genetic algorithm.¹¹ We use two different sets for the parameters. One set is adjusted to the *GW* quasiparticle band structure of Rubio *et al.*¹ The other set is adjusted to a self-interaction and relaxation corrected pseudopotential band-structure calculation by Vogel *et al.*² The two sets of parameters belonging to these band structures are presented in Table I. Figure 1 shows the resulting bulk band structure according to Vogel *et al.* (solid lines). Along $\bar{\Gamma}A$, the band structure adjusted to Rubio *et al.* is also shown (dashed lines). The main difference is the energetic position of the lower valence-band edge at $\bar{\Gamma}$ near -8.0 eV, where the calculations differ by nearly 0.8 eV.

The electronic structure of the surface is determined by the calculation of the k_{\parallel} -resolved density of states (DOS) from the half-space Green's matrix $G_{i,j}$, the same as used for the photocurrent. It takes into account relaxation and reconstruction at the surface. The resolution of the DOS with respect to atomic layers and orbital composition allows for a detailed characterization of the bands and their corresponding photocurrents.

The final state of photoemission is a scattering state with asymptotic boundary conditions, taken at the final-state energy E_{fin} . For a clean surface its wave function is determined by matching the solution of the complex bulk band structure to the vacuum solution, representing the surface by a step potential.^{12,13} This treatment is best suited for discussing the photoemission peaks in terms of direct transitions with conservation of the surface perpendicular wave vector k_{\perp} since the final state is described inside the crystal as a sum over bulk solution of different k_{\perp} . These solutions of

the complex bulk bands are calculated with an empirical pseudopotential. For GaN we use the pseudopotential form factors of Bloom *et al.*¹⁴ The damping of the wave function inside the crystal is described by the imaginary part of an optical potential.

In Eq. (1), the transition-matrix elements $\langle \Phi_{LEED}^*(E_{fin}, k_{\parallel}) | \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle$ between the final state and layer Bloch sums are numerically integrated in real space. Their dependence on atomic layers and orbitals permits a detailed analysis of the spectra.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Electronic structure

In this section we discuss our results for the electronic structure of the GaN(0001) surface. We use a surface geometry of Smith *et al.*⁵ (shown in Fig. 2), derived from total-energy calculations and scanning tunneling microscopy (STM) examinations. Directly atop the nitrogen atoms sits a full monolayer of gallium adatoms, forming a (1×1) surface. In Fig. 3 the surface band structure is presented, calculated with the parameters of set A in Table I. The bands are determined from the peaks in the k_{\parallel} -resolved DOS of the four topmost atomic layers.

Within the fundamental gap there are two surface states, labeled *a* and *b*. They can be identified as p_x - and p_y -derived bridge bonds between the Ga adlayer atoms. Smith *et al.* found these strongly dispersive metallic bonds to be responsible for the stability of this surface.⁵ The state *c* is built up by the Ga *s* and p_z orbitals, in \bar{K} and \bar{M} with strong contributions from the underlying N p_z orbitals. Along $\bar{\Gamma M}$ and mostly along $\bar{\Gamma K}$ the state *c* is in resonance with the bulk, mixing with the nitrogen p_x and p_y orbitals. Especially in $\bar{\Gamma}$, these orbitals exhibit a strong contribution to the density of states, as can be seen in Fig. 4.

Along $\bar{\Gamma M}$ the surface resonances *e* and *f* are made up by the nitrogen p_x orbitals with small contributions from the underlying Ga *s* and p_x orbitals. For band *d* we find strong

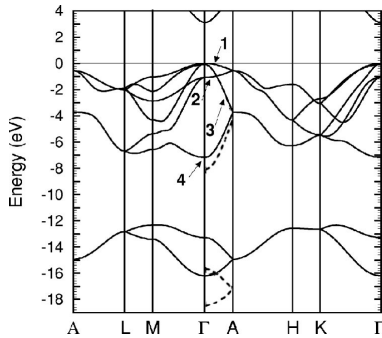


FIG. 1. Valence-band structure of hexagonal GaN calculated with EHT parametrization according to Table I (solid line: set A, dashed line: set B).

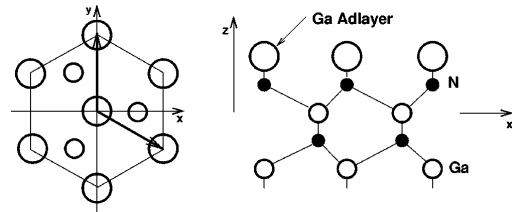


FIG. 2. The geometry of the GaN(0001)-(1×1):Ga surface according to Ref. 5.

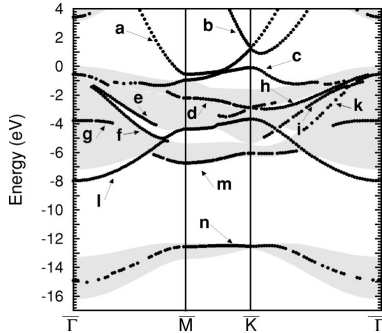


FIG. 3. Surface band structure of the GaN(0001)-(1 \times 1):Ga surface and the projected GaN bulk band structure (shaded). For the calculation parameter set A according to Vogel *et al.* (Ref. 2) was used.

contributions from the nitrogen p_y orbitals and from the p_y orbitals of Ga lying below the nitrogen layer. Along $\overline{\Gamma K}$ we find similar resonances h, i, k , which can be resolved into contributions from the N p_y orbitals with a smaller amount from the N p_x and the subsurface Ga p_x and p_y orbitals. The band g , seen at -4.0 eV near $\overline{\Gamma}$ is a nearly invisible structure in the density of states (Fig. 4), built up by broad contributions from nitrogen and gallium p_z orbitals. In the heteropolar gap we find a strong Ga s surface state (l) (see also Fig. 4) located at -8.0 eV clearly below the lower bulk band edge. As can be seen in the DOS, this state contains also contributions from the N p_z orbitals. Along $\overline{\Gamma M}$ and $\overline{\Gamma K}$ this band shows a strong dispersion towards lower binding energy, becoming a surface resonance between \overline{M} and \overline{K} . Near the lower valence-band edge we find a second resonance (m) formed by the N p_x orbitals and Ga s orbitals from deeper atomic layers. In \overline{K} we also find contributions from the N p_y orbitals. Altogether, taking into account the states inside the fundamental gap and the surface state in the heteropolar gap, the surface band structure of the GaN(0001)-(1 \times 1):Ga surface shows a similar behavior as the cubic GaN(001)-(1 \times 1):Ga surface.^{15,7}

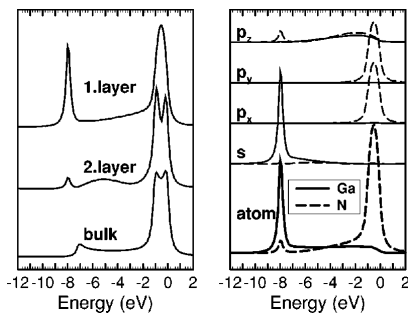


FIG. 4. Density of states at $\overline{\Gamma}$ for GaN(0001)-(1 \times 1):Ga. On the left-hand side the layer-resolved DOS is shown, while on the right-hand side the DOS of the first layer is further resolved into its atomic and orbital contributions. Calculated with the parameters from set A (see Table I).

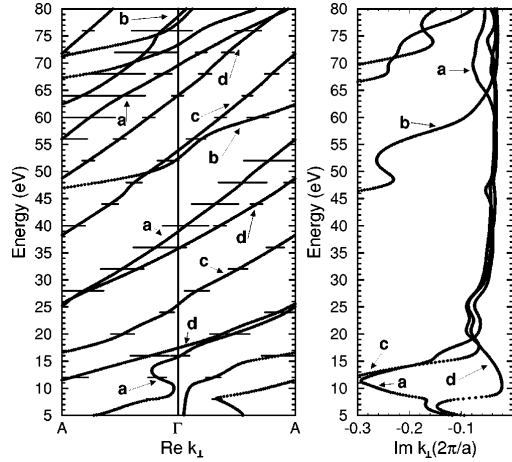


FIG. 5. Complex band structure of GaN for the symmetry line Δ . Bars indicate the magnitude of the expansion coefficients of the final state with respect to the complex bulk bands. They identify the bands which contribute to photoemission and stress their significance. Note that the intersection of these bands with those of Fig. 1 shifted by the photon energy reveal the direct transitions to be expected; see text.

The complex final bands are shown in Fig. 5. They are calculated along the symmetry line Δ , which corresponds to normal emission. Since we introduced an imaginary optical potential all bands are damped. The horizontal bars denote the weight which single complex bands carry in the final state. With respect to this criterion, only the four most important bands for the photoemission are shown. They have strong contributions to the final state (labeled a , b , c , and d). Below 15 eV final-state energy state d is the most important one. In this energy range states a and c reveal large imaginary parts, being responsible for a strong damping of these states inside the crystal. Between 15 and 65 eV state a contributes dominantly. Above 65 eV band b yields the essential contribution to the final state.

B. Normal emission

Figure 6 presents normal-emission spectra for the GaN(0001)-(1 \times 1):Ga surface, which are calculated for photon energies from 14 up to 78 eV. The radiation is chosen to be incident within the xz plane at an angle of 45° to the surface normal. The radiation is polarized parallel to the plane of incidence. The spectra are dominated by two structures, near -1.0 (A) and -8.0 eV (E). The last one coincides with the strong Ga s surface state near -8.0 eV, which can be seen in the DOS at $\overline{\Gamma}$ in Fig. 4. The emission from this peak is localized in the topmost gallium layer, which can be proven by analyzing the orbital and layer-resolved matrix elements, as presented in Fig. 7. For final-state energies between 8 and 21 eV the s orbitals of the gallium adlayer atoms show large matrix elements. This agrees with the strong emissions at -8 eV for photon energies between 16 and 29 eV. For higher final-state energies the Ga s matrix elements

A.2. GaN(0001) photoemission

11 580

STRASSER, SOLTERBECK, STARROST, AND SCHATTKER

PRB 60

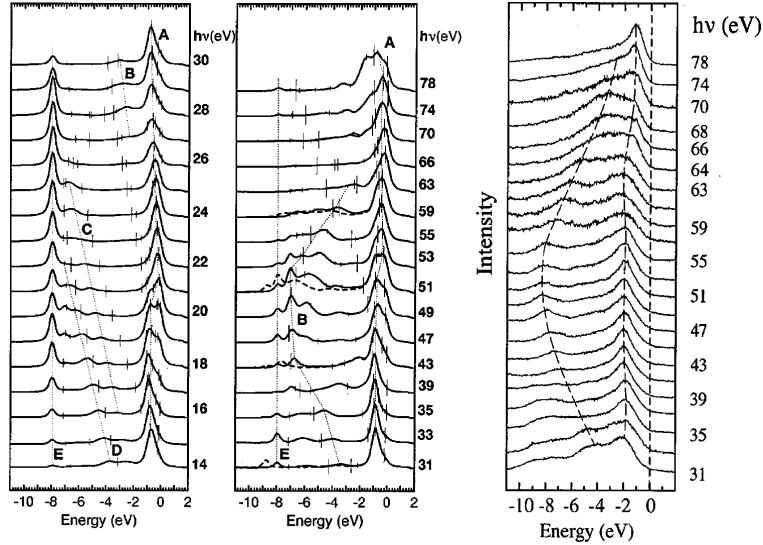


FIG. 6. Theoretical normal emission spectra for GaN(0001)-(1 \times 1):Ga. We have normalized each spectrum separately to an equal amount in the maximum of the photocurrent. The bars indicate binding energies at which direct transitions would be positioned. Their dispersion is drawn by dotted lines as a guide to the eye. The energy zero is the VBM; the light is chosen incident along the xz plane with p polarization. The spectra are calculated from set A in Table I except for the dashed spectra, which are calculated from set B. On the right-hand side experimental photoemission spectra of Dhesi *et al.* (Ref. 8) in normal emission are shown.

as well as the peak heights are much smaller. At 25 eV and above 40 eV final-state energy the matrix elements of the first nitrogen p_z orbitals become appreciable. So the emissions near 33, 49, and 78 eV photon energy are enhanced by emissions from nitrogen p_z orbitals, although they show much weaker DOS at $\bar{\Gamma}$ near -8.0 eV than the gallium s orbitals.

The leading peak near -1.0 eV valence energy (A) is connected to the high and broad density of states (Fig. 4), resulting from the nitrogen p_x and p_y orbitals. While emissions from the p_y orbitals are forbidden by selection rules, the nitrogen p_x matrix elements exhibit minima near 25, 50, and 73 eV final-state energy. This is consistent with the decreasing intensity of the leading peak near 27, 51, and 74 eV

photon energy whereby the behavior at 27 eV is especially convincing. For 51 eV the smaller intensity of the leading peak is one reason for the more pronounced intensity of those at higher binding energies, because in Fig. 6 each spectrum is normalized separately to an equal amount in the highest peak. Furthermore, for analyzing structure A we have to take into account direct transitions assuming exact conservation of the perpendicular wave vector. For a given excitation energy we determine the binding energies at which transitions from the initial bulk band structure into the complex final band structure are possible. These binding energies are plotted in the photoemission spectra with bars whose length indicates the contributions of the complex band to the final state. For structure A we have to consider the initial bands 1, 2, and 3 (see Fig. 1). Hints for the contribution of direct transitions to structure A are the dispersion for photon energies between 14 and 20 eV at the lower binding-energy side (from initial state 2 into final band d) and between 20 and 47 eV photon energy where the leading peak disperses from -0.1 eV to -1.1 eV (initial bands 1 and 2 into final band a). For photon energies of 17 eV (final band d), 39 eV (final band a), and 74 eV (final band b), shoulders from direct transitions from the valence-band maximum (VBM) can be seen.

Besides the two prominent structures there exist weaker intensities with strong dispersion. C and D can be identified as emissions from the initial bands 3 and 4 into the final bands d and c , respectively. Between 28 and 63 eV photon energy we find the dispersive structure B . It can be explained by direct transitions from the valence band 4 into the final band a . At 47 eV photon energy the structure reaches the

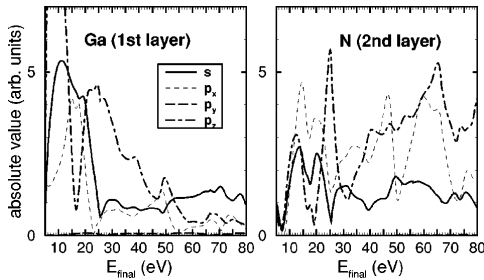


FIG. 7. Moduli of the matrix elements of the two uppermost atomic layers of the GaN(0001)-(1 \times 1):Ga surface resolved into orbitals. The matrix elements are calculated for p -polarized light incident in the xz plane.

highest binding energy with -7.2 eV. Near the lower valence-band edge above E and interfering with B there are further weak structures in the photon range from 39 to 59 eV that result from nitrogen p_z orbitals. Near -5.5 eV emissions from the nitrogen p_z orbitals from the second nitrogen layer arise for photon energies between 49 and 59 eV. Emissions from the third nitrogen layer p_z , located at -6.7 and -3.2 eV are visible in the photon range (51,55) eV and (39,49) eV, respectively.

Compared with the GaN(001) surface,⁷ direct transitions are less significant for wurtzite GaN in the range up to 78 eV photon energy. Further calculation shows that above 98 eV photon energy a strong dispersive structure belonging to the initial-state band 4 and the final state b appears, reaching its highest binding energy near 118 eV photon energy.

C. Normal emission: comparison with experiment

In this section we compare our calculated spectra with experimental results in normal emission performed by Dhesi *et al.*⁸ for photon energies between 31 and 78 eV. The measurements were done at a wurtzite GaN film, grown by electron cyclotron resonance assisted molecular-beam epitaxy on sapphire substrates with subsequent annealing. The spectra were detected with synchrotron radiation, incident at 45° to the surface normal.

Figure 6 shows on the right-hand side the experimental results. Energy zero is the VBM, which was determined from the spectra by extrapolating the leading edge. In comparing the spectra we will show that this technique places the experimental VBM 1.0 eV above the VBM as taken from the band structure.

On the left-hand side of Fig. 6 our theoretical results, as discussed in the Sec. III B, are plotted (solid lines). The experimental data show a dominant structure near -2.0 eV which can be associated with the theoretical peak at -1.0 eV. Like the theoretical results, this structure exhibits some dispersion to lower binding energies between 63 and 66 eV photon energy (theory between 59 and 63 eV). These emissions can be explained by transitions from the N p_x orbitals and by direct transitions from the bulk bands 1 and 2. Furthermore, the experimental results reveal a dispersing structure between -4.2 and -8.2 eV, which is also visible in the theoretical results (between -3.2 and -7.2 eV). In both series, the emissions from that structure become weak for photon energies around 39 eV. Near 55 eV photon energy both experiment and theory show enhanced emissions, dispersing back to lower binding energies. Around 66 eV photon energy the emissions near -4.0 eV are much weaker in theory than in experiment. The theoretical spectra show a significant doubling of the leading peak at $h\nu=78$ eV, with emissions near -0.8 eV and -1.8 eV. A similar effect is not seen in the experimental results of Dhesi *et al.* However, recent measurements by Ding *et al.* display the double maximum.¹⁶ The latter experiment was performed on a GaN(0001)-(1 \times 1) surface, also grown on sapphire but by means of metal-organic chemical-vapor deposition (MOCVD). For photon energies of 75 and 80 eV the experimental spectra by Ding *et al.* show peaks near the upper

valence-band edge and near -2.0 eV, which can be connected to the peaks in the theoretical spectra for 74 and 78 eV photon energy.

All over all, we can identify two significant structures from the experimental data by Dhesi *et al.* in our calculated spectra. Comparing their energetical position we recognize that the theoretical structures are at 1.0 eV lower binding energy. We explain this difference by an inaccuracy of the experimentally determined VBM of 1.0 eV. It should be pointed out that this error also explains the energetical shift of 1.0 eV which is necessary to match the experimental band structure of Dhesi *et al.* with the theoretical band structure in Ref. 8.

Apart from the two discussed series, Fig. 6 includes some dashed lined theoretical spectra. These spectra are calculated with the EHT parameters of set B, see Table I. The parameters are related to the band structure of Rubio *et al.* with a valence-band width of 8.0 eV. The spectra are similar to the calculated results already discussed. The leading peak is almost unchanged, while the emissions near the lower valence-band edge are shifted by 0.8 eV. This statement is true for the whole theoretical series calculated with the parameters of set B. Comparing with experiment, we can point out two results. The leading peak between -1.0 and -0.3 eV in both theoretical series can be identified with the experimental structure between -2.0 and -1.2 eV. This underlines that the experimental VBM has to be shifted by nearly 1.0 eV to higher binding energies as already stated. Similarly the emissions near -8.2 eV in the experimental spectra can be assumed to lie at -7.2 eV, which would be consistent with the theoretical spectra calculated by the band structure of Vogel *et al.*² (parameters of set A). This means that we are able to determine the valence-band width to 7.2 eV, by comparing the experimental spectra with calculated photocurrents based on different band structures.

Furthermore, in the experimental paper of Dhesi *et al.* it is pointed out that at lower photon energies a nondispersive feature with a binding energy of approximately -8.0 eV is visible.⁸ In Ref. 8 the peak is explained with final-state or density-of-state effects, rather than with a surface state. Our examination, however, for photon energies lower than 30 eV clearly reveals significant emissions from a gallium s surface state at that energy, and not from the band edge (see Sec. III B). The theoretical band edge is found at 0.8 eV lower binding energy, and additionally, the variation of the intensity with photon energy is associated with the matrix elements and uniquely attributes this emission to a surface state. In both the theoretical and experimental spectra weak emissions for photon energies between 31 and 39 eV around the lower valence-band edge are observed which can be additionally attributed to the surface band emission (see Fig. 6). Near -8.0 eV the experiment shows enhanced emissions for photon energies between 47 and 55 eV, which are also seen in the theory around -7.2 eV. The experimental peaks at the highest binding energy are broad enough for also including the emissions from the surface state near -8.0 eV in theory (gallium s and nitrogen p_z related). The association of a nondispersive structure with a theoretically estimated band edge merely because of its energetical vicinity can easily lead to erroneous band mapping,⁷ especially as surface states often develop near band edges.

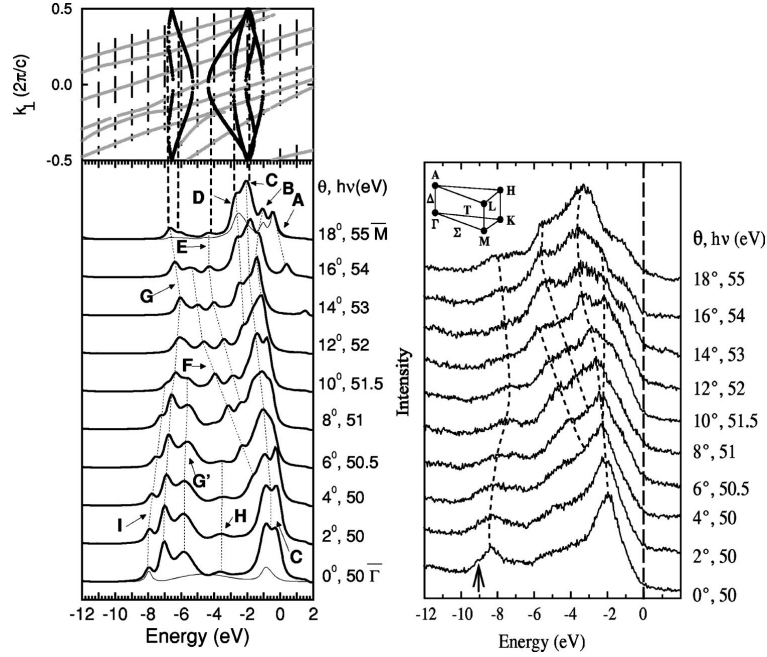


FIG. 8. Results for the $\overline{\Gamma M}$ direction. On the left-hand side the theoretical photocurrents according to parameter set A together with the complex final bands (gray) and the initial bulk bands (thick dots) in the top panel for $\theta = 18^\circ$. The final bands are shifted by the excitation energy and the positions of direct transitions are indicated (vertical dashed lines). For normal emission and for $\theta = 18^\circ$ the layer-resolved photocurrent is presented by thin solid lines. The layer-resolved photocurrent is calculated for the first four atomic planes (see text). The right-hand side gives experimental data from Dhesi *et al.* (Ref. 8). The arrow indicates a weak shoulder to be compared with Table I (see text).

Summarizing the above discussion, we have demonstrated that there is a clear agreement between the theoretical and experimental results for a wide energy range. This agreement allows us to show that the determination of the VBM by extrapolating the leading edge could involve significant errors. The determination of the VBM is an important step in the investigation of band bending and valence-band discontinuity in heterojunctions.^{17,18} Especially, Wu *et al.*¹⁸ investigated the band bending and the work function of wurtzite GaN(0001)-(1 \times 1) surfaces by ultraviolet photoemission. By extrapolating the leading peak, the VBM was determined at 2.4 eV above the strong structures, which are located in our theory around -1.0 eV. The difference in the positions of the VBM is 1.4 eV being much more than the accuracy of 0.05 eV which is assumed for this technique.¹⁷ The error in the experimental VBM determination by extrapolation appears to be critical. Beside the VBM the detailed comparison of calculated and measured photocurrents allows us to determine the bulk band width to 7.2 eV. Furthermore, we identify emissions from a surface state, which is related to the gallium adlayer. These emissions are a first hint for the reliability of the used surface geometry and will be further analyzed with the more surface-sensitive off-normal photoemission in Sec. III D.

D. Off-normal emission: theory

Priority of Secs. III B and III C was given to analyze the electronic bulk features from of normal emission spectroscopy. In this section we present theoretical results for off-normal emission along the $\overline{\Gamma M}$ and the $\overline{\Gamma K}$ direction. In addition to the electronic structure we are now interested in the geometric structure of the surface. In this context it seems necessary to examine the real space origin of the photocurrent, which is done for two examples before we consider the whole series.

Figure 8 shows two-layer resolved spectra in the $\overline{\Gamma M}$ direction. They are calculated for emission angles of 0° (normal emission) and 18° . Four atomic planes have been used in the sum of Eq. (1), starting with the topmost layer. The spectra for 18° are shown together with the bulk valence bands, and the complex final bands. The bulk bands are calculated for different k_{\parallel} , referring to the plotted angles and binding energies, such that they can directly be compared with the photocurrents. The complex final bands are shifted by the excitation energy onto the valence-band structure. For the photoemission spectra the light impinges in the yz plane with a polar angle of 45° .

For normal emission six peaks can be seen in the photocurrent (Fig. 8). The double peak C can be explained by

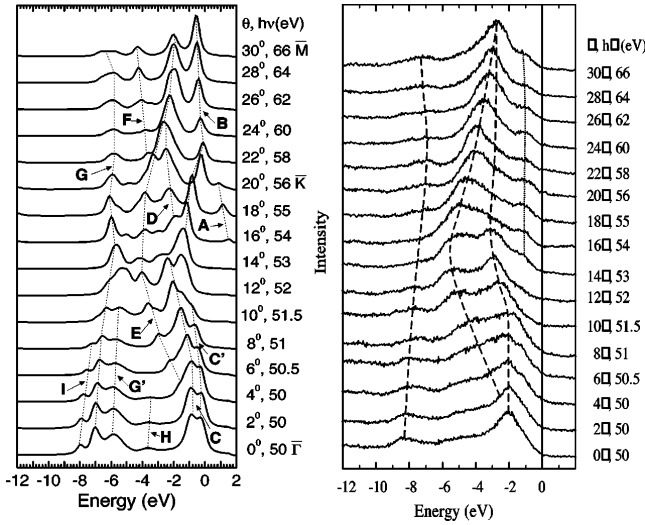


FIG. 9. Results for the $\overline{\Gamma K}$ direction. The left-hand side gives the theoretical photocurrents according to parameter set A, and the right-hand side gives experimental data from Dhesi *et al.* (Ref. 8).

direct transitions from the two topmost valence bands. Whereas the peak at the lower binding-energy side becomes only visible above the third layer (12th atomic planes), i.e., not contained in the layer-resolved photocurrent, the peak at the higher binding-energy side shows contributions from the surface layer. These contributions are related to emissions from the nitrogen p_z and p_y orbitals which yield the largest matrix elements. Peak H is only a weak structure. It is explained by direct transitions into final bands which contribute less to the outgoing state. G and G' are direct transitions from the lower valence bands into the two major final bands. Especially for G, emissions from the nitrogen p_z orbitals from the third and fourth nitrogen layer also have to be taken into account. Peak I is clearly related to the emissions from the gallium s and nitrogen p_z surface states located in the first atomic layers, as already explained in Sec. III B.

Changing the emission angle to 18° two emissions (A and B) appear, which are due to the surface states a and c , respectively (see Fig. 3). Both structures have their origin in the first atomic layers. The structures C and D are explained by direct transitions. In contrast to the structure C, which is only visible above the third layer (not shown), structure (D) shows an enhanced contribution from the surface layer (nitrogen p_y and p_z) as depicted in the layer-resolved photocurrent. These contributions are larger than those for the double peak (C) in normal emission at -1.0 eV. The remaining peaks can be explained by direct transitions with weak contributions from the nitrogen p_z and p_x orbitals of the surface layers.

Summarizing, we found an enhanced surface sensitivity for higher angles. This regards the states within the gap, as well as resonant structures (e.g., D in Fig. 8). The enhanced surface sensitivity at off-normal angles is well known and has been recently investigated by one-step model calculations.¹⁹

In Fig. 8 a series along the $\overline{\Gamma M}$ direction is also presented. The structure A can be related to the surface state a in the surface band structure (see Fig. 3) and is built up by emis-

sions from the topmost nitrogen p_z and gallium p_z and p_x orbitals. The emissions from structure B are related to the same orbitals and belong to the surface state c . The structure C can be found at all angles. Apart from direct transitions also emissions from the nitrogen p_z and p_y orbitals contribute. Especially, the structure D displays besides direct transitions the DOS of the first eight atomic layers. The emissions E and F can be explained by the surface resonances e and f (see Fig. 3) which frame a gap in the projected bulk band structure. The emissions are related to nitrogen p_x orbitals of the first three layers with varying contributions from direct transitions. The dispersion of structure G follows the lower valence-band edge, and in addition to direct transitions, emissions from nitrogen p_x and p_z orbitals are responsible for this structure. Structure I belongs to the surface state l , see Fig. 3. The structure G' is connected to direct transitions.

In Fig. 9 the theoretical photocurrents along the $\overline{\Gamma K}$ direction are shown. The spectra are calculated for angles between 0° and 30° , with photon energies between 50 and 66 eV. The light is p polarized and incident along the xz plane with an angle of 45° with respect to the surface normal. Because of the high emission angles the \overline{KM} direction is also reached.

The theoretical spectra show a weak emission A for angles around 18° . This emission represents the surface band a between $\overline{\Gamma}$ and \overline{K} , which can be seen in Fig. 3. Structure B results from the surface band c , which leaves at 14° the projected bulk band structure. The structures C and C' can be explained by direct transitions from the topmost valence bulk band. Additionally emission from the huge density of states from the N p_x orbitals have to be taken into account (see the discussion of Fig. 8). The emission D results from nitrogen p_z orbitals below the first layer. For angles below 14° the structure E stems from the surface resonance k (see Fig. 3). It consists of nitrogen p_y orbitals and shows large dispersion to higher binding energies. Above 14° E inter-

feres with emissions from the surface resonance l . The structure F belongs to the surface resonance l consisting of nitrogen p_z and gallium s orbitals, with the main contributions from the nitrogen surface atoms. The remaining structures (H, G, G' , and I) are explained as their counterparts for the $\overline{\Gamma M}$ direction.

In both theoretical spectra we are able to identify emissions that are related to the orbital composition of the topmost surface layers. Moreover, emissions from resonances also show contributions from the surface, as has been pointed out by the layer-resolved photocurrent. If we are able to identify these emissions in experimental data, clear fingerprints for the assumed gallium adlayer structure would be indicated.

E. Off-normal emission: comparison with experiment

In this section we compare our results in off-normal emission with experimental data of Dhesi *et al.*⁸ For comparing the spectra, it is also important here to take into account the shift of 1.0 eV, which is necessary to adjust the VBM (see Sec. III C).

In Fig. 8 the spectra for $\overline{\Gamma M}$ are shown. At low binding energies the experiment shows strong emissions, which are identified with the structure C in the theoretical spectra. Near -8.0 eV the experiment shows a structure, which disperses to lower binding energy for higher angles with decreasing intensity. This behavior is also seen in the theoretical structure G . The energetic difference between the two experimental structures coincides in $\overline{\Gamma}$ with the theoretical valence-band width of 7.2 eV and underlines the results from Sec. III C.

For angles above 14° the experimental data display a shoulder between -1.0 and -2.0 eV. This emission can be associated with structure B in theory. For 16° and 18° the shoulder becomes very broad, which may be attributed to the theoretical emissions B and A . The theoretical orbital composition of these states is consistent with the results of Dhesi *et al.*, who examined the dependence of this shoulder on polarization and contamination. The theoretical spectra show a further emission from a surface state l . This emission might be identified with the high binding-energy shoulder in the experimental data near -9.0 eV. Around -4.0 eV, the experiment shows two dispersing structures. These structures can be connected with the theoretical emissions E and F which appear to be weaker, however. Also the structure G' is seen in experiment as a weak shoulder at low emission angles. Between -4.0 and -5.0 eV the experiment shows a structure ($\theta=0^\circ-8^\circ$) not being marked which is related to the theoretical structure H . Thus three surface states and several surface resonances can be identified in experiment. Taking into account the influence of the topmost atomic layers to the photocurrent (see Sec. III D) the coincidence of the theoretical and experimental spectra confirm the used surface geometry. Moreover, considering the energetic shift of 1.0 eV, the energetic positions of the structures confirm the used surface band structure.

Further information can be reached with the results along the $\overline{\Gamma K}$ direction (Fig. 9). For angles above 14° experimental data show a structure near -1 eV. This structure can be associated with the emission B in the theoretical curves

which results from the nitrogen and gallium surface state. Compared to experiment, theory heavily overestimates the intensity. Also, the theoretical band takes off from the projected band-structure background with rather strong dispersion already at 18° (see also c in Fig. 3) delayed by 4° with respect to experiment, where this band clearly appears already at 14° with very low dispersion. This difference is a hint that the theoretical surface band c becomes free of the projected bulk band structure with smaller dispersion along $\overline{\Gamma K}$ and significantly closer to the $\overline{\Gamma}$ point than obtained in our surface band-structure calculation. In the same energy range but for lower angles, a shoulder is marked in the spectra which is comparable with the structure C' in theory.

Near -2.0 eV experiment marks a structure, dispersing a little to higher binding energy for larger angles. This structure can be identified with the theoretical emission C , visible for angles between 0° and 12° . The experimental structure disperses from -2.0 to -3.0 eV, while the theoretical structure disperses from -0.9 to -2.4 eV at 12° . Above 14° the experiment shows no peaks for this structure, but only shoulders. The theoretical curves show the structures D and E , which explains for higher angles these shoulders and the adjacent experimental peaks on the higher binding-energy side.

Below 14° structure E reproduces the dispersive experimental structure between -2.6 and -5.6 eV. Different from experimental data, the emission E is less pronounced and displays less dispersion (about 300 meV). At still lower angles a weak emission H is seen, which is visible as a weak structure in the experimental data. Near the lower valence-band edge, theory shows three structures (G , G' , and I) which can be compared with the experimental structure around -8 eV. It displays similar behavior as the theoretical data with respect to dispersion and magnitude, though the experimental emissions are weaker.

Summarizing, we are able to explain all observed experimental structures. The observed energetical positions underline our result in normal emission, namely that the bandwidth is 7.2 eV and that the experimental valence-band maximum has to be shifted for 1.0 eV to higher binding energies. In addition to direct transitions all emissions in off-normal emission are influenced by surface states and resonances, as has been verified by the layer-resolved photocurrent. This demonstrates the surface sensitivity of the experiment, misleading the mapping of valence bulk bands solely from off-normal measurements.⁸ Also, we are able to identify three surface emissions, which show the same energetical and intensity behavior in theory and experiment. They can be related to emissions from the topmost nitrogen p_z and gallium s and p_x orbitals. The theoretical dispersion is only slightly at variance with experiment. The emissions from the topmost atomic layers sensitively depend on surface structure and reconstruction. Thus the comparison between experimental and theoretical results confirms the reliability of the assumed theoretical surface model.

IV. CONCLUSION

Photoemission spectra in normal and off-normal emission for the GaN(0001)-(1×1):Ga surface have been calculated within the one-step model. Normal emission spectra show emissions from a surface state near the lower valence-band

edge. It is identified by its energetic position different from the band edge and its varying intensity by inspection of the matrix elements. Furthermore, we demonstrate that a widespread experimental method to determine the VBM by extrapolating the leading edge of the valence-band spectra may fail by as much as 1.0 eV. Taking this into account all the experimental structures can be identified in close agreement with theory. Especially, the valence-band width (7.2 eV) agrees with a local density approximation bulk band-structure calculation of Vogel *et al.* whereas a *GW* calculation of Rubio *et al.* differs by 0.8 eV.

In off-normal emission, surface states near the upper valence-band edge can be identified and analyzed with respect to surface band structures. Several surface resonances are examined and verified by experimental data. Agreement of surface-specific properties in the theoretical and experimental photocurrents is seen as a proof of the used surface geometry. The surface is nitrogen terminated with a gallium adlayer.

The experimental emissions are traced back by theory to their origin in band structure, electronic states, orbital composition, and location in direct space. Thus the one-step model calculation is a powerful tool to yield essential insight into the bulk and surface electronic structure. In addition, it gives credit to the underlying surface geometry. This work stresses the necessity of such a calculation for a reliable interpretation of experimental ultraviolet photoemission data in comparison with calculated band structures.

ACKNOWLEDGMENTS

Discussions with Professor M. Skibowski and Dr. L. Kipp are gratefully acknowledged. We thank Professor K. E. Smith for providing us the experimental figures. The work was supported by the BMBF, under Contract No. 05 SB8 FKA7.

-
- ¹A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley, and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **48**, 11 810 (1993).
- ²D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **55**, 12 836 (1997).
- ³Y.C. Yeo, T.C. Chong, and M.F. Li, *J. Appl. Phys.* **83**, 1429 (1998).
- ⁴K. Rapcewicz, M.B. Nardelli, and J. Bernholc, *Phys. Rev. B* **56**, R12 725 (1997).
- ⁵A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, J. Neugebauer, and J.E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3934 (1997).
- ⁶J. Fritsch, O.F. Sankey, K.E. Schmidt, and J.B. Page, *Phys. Rev. B* **57**, 15 360 (1998).
- ⁷T. Strasser, F. Starrost, C. Solterbeck, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **56**, 13 326 (1997).
- ⁸S.S. Dhesi, C.B. Stagescu, K.E. Smith, D. Doppalapudi, R. Singh, and T.D. Moustakas, *Phys. Rev. B* **56**, 10 271 (1997).
- ⁹J. Henk, W. Schattke, H.-P. Barnscheidt, C. Janowitz, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **39**, 13 286 (1989).
- ¹⁰J. Henk, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **47**, 2251 (1993).
- ¹¹F. Starrost, S. Bornholdt, C. Solterbeck, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **53**, 12 549 (1996); **54**, 17 226 (1996).
- ¹²H. Bross, *Surf. Sci.* **213**, 215 (1989).
- ¹³J.B. Pendry, *J. Phys. C* **2**, 2273 (1969).
- ¹⁴S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier, and I.B. Ortenburger, *Phys. Status Solidi B* **66**, 161 (1974).
- ¹⁵J. Neugebauer, T. Zywiets, M. Scheffler, J.E. Northrup, and C.G. Van der Walle, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3097 (1998).
- ¹⁶S. A. Ding, S. R. Barman, K. Horn, and V. L. Alperovich, in *Proceedings of the 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors*, edited by M. Scheffler and R. Zimmermann (World Scientific, Singapore, 1996), p. 525.
- ¹⁷S.A. Ding, S.R. Barman, K. Horn, H. Yang, B. Yang, O. Brandt, and K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2407 (1997).
- ¹⁸C.I. Wu, A. Kahn, N. Taskar, D. Dorman, and D. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **83**, 4249 (1998).
- ¹⁹C. Solterbeck, O. Tiedje, F. Starrost, and W. Schattke, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 563 (1998).

A.3. GaN(10 $\bar{1}$ 0): Experiment and Theory

A.3 Angle Resolved Photoemission Spectroscopy of GaN(10 $\bar{1}$ 0): Experiment and Theory

phys. stat. sol. (b) **215**, 751 (1999)

Subject classification: 79.60.Bm; 71.20.Nr; 73.20.At; S7.14

Angle Resolved Photoemission Spectroscopy of GaN (10 $\bar{1}0$): Experiment and Theory

J. WICHERT (a), R. WEBER (a), L. KIPP¹ (a), M. SKIBOWSKI (a), T. STRASSER (b), F. STARROST (b), C. SOLTERBECK (b), W. SCHATTKKE (b), T. SUSKI (c), I. GRZEGORY (c), and S. POROWSKI (c)

(a) Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Universität Kiel, Leibnizstr. 19, D-24098 Kiel, Germany

(b) Institut für Theoretische Physik und Astrophysik, Universität Kiel, Leibnizstr. 15, D-24098 Kiel, Germany

(c) UNIPRESS, Polish Academy of Science, PL-01-142 Warszawa, Poland

(Received March 30, 1999)

We present synchrotron radiation excited photoemission spectra in off-normal emission from GaN (10 $\bar{1}0$) surfaces. The samples of GaN single crystals grown by high-pressure high-temperature synthesis were cleaved under ultra high vacuum conditions. The experimental results were compared with calculated spectra within the one-step model. We could identify emissions from surface states and resonances near the upper and lower valence band edge. The detected surface states confirm the assumed surface geometry.

1. Introduction

The most powerful experimental tool for examining the electronic structure of semiconductors is angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy (ARUPS). Because photoemission involves the excitation from initial bound states to outgoing scattering states, a full account of the experimental data can only be attained by comparison with photocurrents calculated within the one-step model. In the past the electronic structure of grown cubic GaN (001), (110) and wurtzite (0001) surfaces were studied by photoemission [1 to 4]. The nonpolar GaN (10 $\bar{1}0$) cleavage plane offers an independent possibility of verifying the bulk band structure and to determine the specific surface states. Besides this, a given surface geometry can be tested.

2. Experimental

The experiment was performed with the newly developed angle-resolved photoelectron spectrometer ASPHERE. It is a 180° hemispherical deflection analyzer with 100 mm main radius, a fringe field correction and adjustable angular resolution. Yet the best demonstrated energy resolution is less than $\Delta E = 10$ meV. The measurements were carried out at the DORIS III storage ring at the Hamburg Synchrotron Radiation Laboratory with the modified SX700 monochromator at the beamline

¹) Corresponding author: Tel.: 0431/880-3875; Fax: 0431/880-1685; e-mail: kipp@physik.uni-kiel.de

BW3. The experimental angular resolution was set to 1° and the energy resolution to 50 meV.

The crystals used to prepare the GaN (10 $\bar{1}0$) surface were bulk GaN grown by high-pressure high-temperature synthesis and the orientation was checked by Laue diffraction. Crystals were cleaved under ultra high vacuum conditions (giving an effective surface area of $1 \times 0.1 \text{ mm}^2$) and transferred to the spectrometer keeping the sample in ultra high vacuum at all times. The samples were adjusted with p-polarized light incident along the (1 $\bar{2}10$) direction under 45° with respect to the surface normal.

3. Theory

We calculate the photocurrent within the one-step model. For details see references [5,7] and for its application to GaN (001) and (0001) surfaces see reference [1]. In this “golden rule” formulation of the photoemission process the initial states are represented by a Green’s function. This Green’s function is given here in the basis of a layer resolved linear combination of atomic orbitals. The associated Hamilton matrix is calculated according to the Extended-Hückel-Theory [7]. Its parameters are adjusted according to a self-interaction and relaxation corrected pseudopotential band structure calculation by Vogel et al. [8] using a genetic algorithm [9] for optimization. For the calculations of the Green’s function the surface model by Northrup and Neugebauer [10] is used.

The final state of photoemission is obtained as a scattering state with asymptotic boundary conditions. The wave function of the final state is determined by matching the solution of the complex bulk band structure to the vacuum solution, representing the surface by a step potential. The solution within the bulk is calculated by the empirical pseudopotential method, developed by Cohen and Bergstresser [11]. For GaN we use the pseudopotential form factors of Bloom et al. [12]. The damping of the wave function inside the crystal is described by the imaginary part of an optical potential.

The transition matrix elements between the final state and the layer Bloch sums of the initial state are calculated in real space. The decomposition of the matrix elements into contributions from atomic layers and orbitals are needed for a full analysis of the spectra.

4. Results and Discussion

In Fig. 1 we present the calculated surface band structure. Within the fundamental gap there are two dangling bond-like surface states. The first one near 2.8 eV is related to Ga p_z orbitals and the second one (a) around the upper valence band edge to N p_z orbitals. The density of states (DOS) at the $\bar{\Gamma}$ point shows that beside the N p_z orbitals also N p_y orbitals contribute to the state (a) (Fig. 2). The three surface resonances (b, c, d) are mainly related to N p_x and p_y orbitals. The remaining resonance (e) is due to Ga s and N p_x orbitals.

In Fig. 3 we present experimental and calculated results for off-normal electron emission along $\bar{\Gamma}\bar{X}$ with an excitation energy of 78.6 eV. In the experimental spectra there are four main structures (I', II', III', IV'). Structure (I') is visible for all angles at binding energies between -1.2 eV for $\vartheta = 0^\circ$ and -0.4 eV for $\vartheta = -9^\circ$. A shoulder (II') with weak dispersion is found around the upper valence band edge. A dispersive struc-

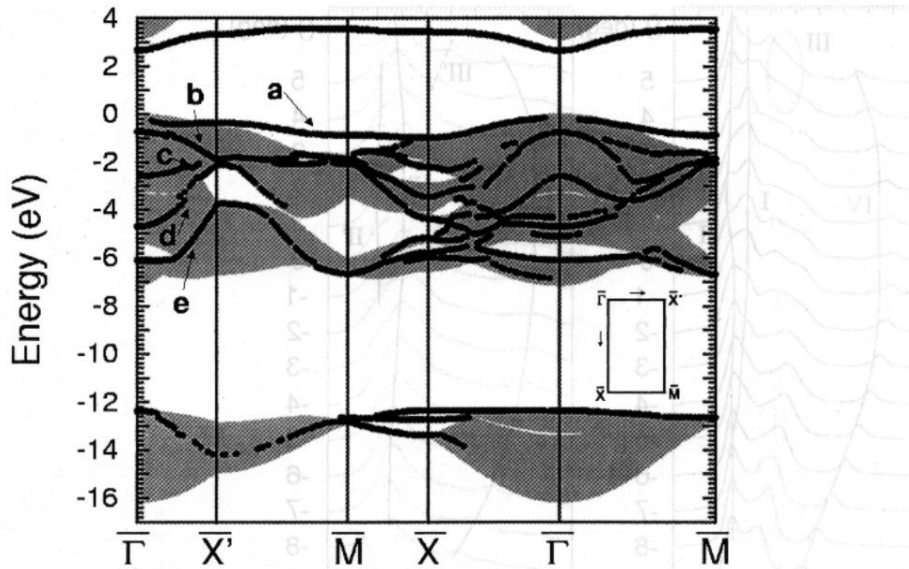


Fig. 1. Surface band structure of GaN (10 $\bar{1}0$) and the projected bulk band structure (shaded). The inset shows the surface Brillouin zone

ture (IV') can be seen between -6.4 eV binding energy at $\vartheta = 0^\circ$ and -3.2 eV at $\vartheta = -9^\circ$. An additional structure (III') is visible only for the angles $\vartheta = 4^\circ$ and $\vartheta = 5^\circ$. In the theoretical spectra, structures (I) and (II) show the same dispersion as (I') and

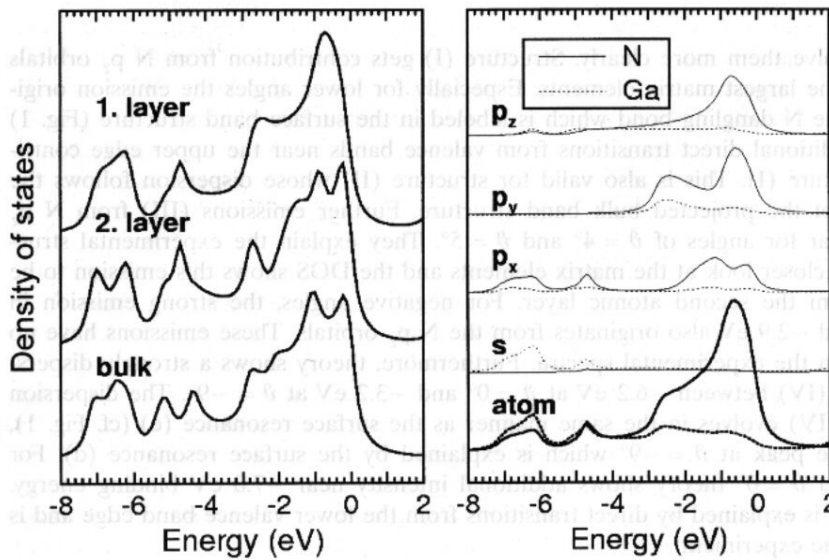


Fig. 2. Density of states at Γ for GaN (10 $\bar{1}0$). On the left hand side the layer resolved DOS is shown, while on the right the DOS of the first two layers is further resolved into its atomic and orbital contributions

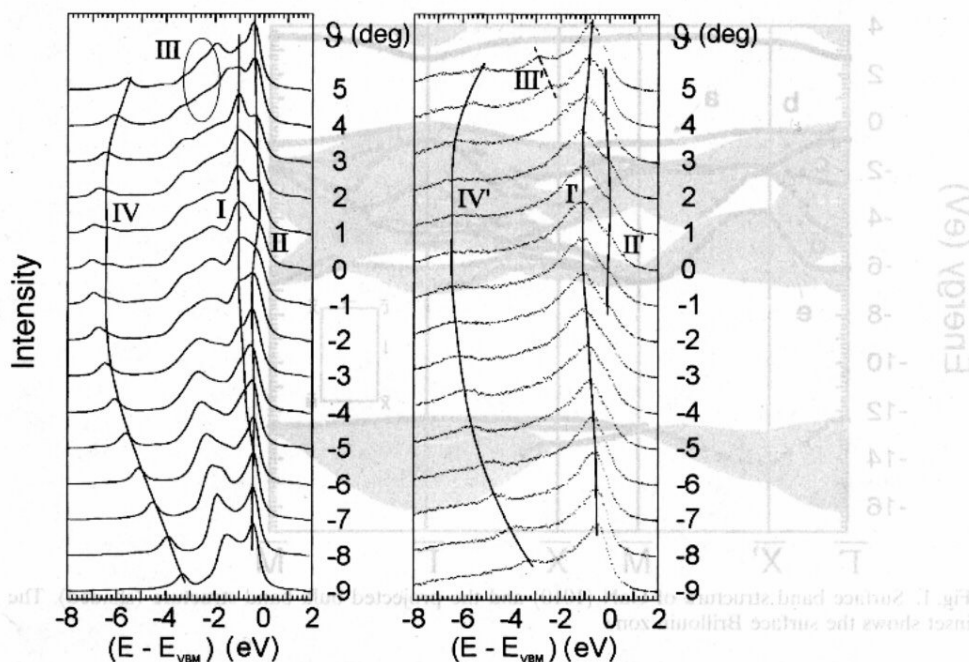


Fig. 3. Theoretical spectra (left) and experimental (right) in off-normal emission along the $\bar{\Gamma}X'$ direction. Binding energies are referred to the valence band maximum (VBM). Lines indicate structures which can be found in both experiment and theory. Their dispersions are discussed in the text

(II') and resolve them more clearly. Structure (I) gets contribution from N p_z orbitals which have the largest matrix elements. Especially for lower angles the emission originates from the N dangling bond which is labeled in the surface band structure (Fig. 1) with (a). Additional direct transitions from valence bands near the upper edge contribute to structure (I). This is also valid for structure (II) whose dispersion follows the upper edge of the projected bulk band structure. Further emissions (III) from N p_z orbitals appear for angles of $\vartheta = 4^\circ$ and $\vartheta = 5^\circ$. They explain the experimental structure (III'). A closer look at the matrix elements and the DOS shows this emission to be emerging from the second atomic layer. For negative angles, the strong emission in theory around -2.9 eV also originates from the N p_z orbitals. These emissions have no counterpart in the experimental spectra. Furthermore, theory shows a strongly dispersing structure (IV) between -6.2 eV at $\vartheta = 0^\circ$ and -3.2 eV at $\vartheta = -9^\circ$. The dispersion of structure (IV) evolves in the same manner as the surface resonance (e) (cf. Fig. 1), except for the peak at $\vartheta = -9^\circ$ which is explained by the surface resonance (d). For angles around $\vartheta = 0^\circ$ theory shows additional intensity near -7.0 eV binding energy. This intensity is explained by direct transitions from the lower valence band edge and is not seen in the experiment.

The comparison between experimental and theoretical photoemission spectra verifies the energy position and orbital composition of the dangling bond surface state (a, structure I) and a surface resonance (e, structure IV). Since the energy position of these two

surface states sensitively depends on the surface geometry, we can verify the surface model proposed by Northrup and Neugebauer [10] used for calculating the photocurrents.

5. Conclusion

Photoemission spectra for GaN (10 $\bar{1}0$) have been measured along the $\bar{\Gamma X}'$ direction of the surface Brillouin zone and are analyzed in the context of one-step model calculations. By comparison between theory and experiment we were able to identify emissions from a nitrogen dangling bond state near the upper valence band edge. Furthermore, a strongly dispersing surface resonance was found. The existence of these two surface sensitive states validates the used surface geometry.

Acknowledgement This work was supported by the BMBF (projects 05 SE8 FKA, 05 SB8 FKB and 05 SB8 FKA7).

References

- [1] T. STRASSER, F. STARROST, C. SOLTERBECK, and W. SCHATTKE, *Phys. Rev. B* **56**, 13326 (1997).
T. STRASSER, F. STARROST, C. SOLTERBECK, and W. SCHATTKE, *Phys. Rev. B*, accepted.
- [2] S. A. DING, G. NEUHOLD, J. H. WEAVER, P. HÄBERLE, K. HORN, O. BRANDT, H. YANG, and K. PLOOG, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 819 (1996).
- [3] S. S. DHESI, C. B. STAGARESCU, K. SMITH, D. DOPPALAPUDI, R. SINGH, and T. D. MOUSTAKAS, *Phys. Rev. B* **56**, 10271 (1997).
- [4] S. A. DING, S. R. BARMAN, K. HORN, and V. L. ALPEROVICH, *23rd Internat. Conf. Physics of Semiconductors* **1**, 525 (1996).
- [5] J. HENK, W. SCHATTKE, H.-P. BARNSCHIEDT, C. JANOWITZ, R. MANZKE, and M. SKIBOWSKI, *Phys. Rev. B* **39**, 13286 (1989).
- [6] J. HENK, W. SCHATTKE, H. CARSTENSEN, R. MANZKE, and M. SKIBOWSKI, *Phys. Rev. B* **47**, 2251 (1993).
- [7] J. HENK and W. SCHATTKE, *Computer Phys. Commun.* **77**, 69 (1993).
- [8] D. VOGEL, P. KRÜGER, and J. POLLMANN, *Phys. Rev. B* **55**, 12836 (1996).
- [9] F. STARROST, S. BORNHOLDT, C. SOLTERBECK, and W. SCHATTKE, *Phys. Rev. B* **53**, 12549 (1996); **54**, 17226 (1996).
- [10] J. E. NORTHRUP and J. NEUGEBAUER, *Phys. Rev. B* **53**, R10477 (1996).
- [11] M. L. COHEN and T. K. BERGSTRESSER, *Phys. Rev. B* **141**, 749 (1966).
- [12] S. BLOOM, G. HARBEKE, E. MEIER, and I.B. ORTENBURGER, *phys. stat. sol. (b)* **66**, 161 (1974).

A.4. GaAs(100)-c(4 × 4) photoemission

A.4 Valence-band photoemission from GaAs(100)- c(4 × 4)

Valence-band photoemission from GaAs(100)-c(4 × 4)

T. Strasser, C. Solterbeck, and W. Schattke

Institut für Theoretische Physik und Astrophysik, Christian-Albrechts-Universität, Leibnizstrasse 15, D-24098 Kiel, Germany

I. Bartoš, M. Cukr, and P. Jiříček

Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

(Received 17 July 2000; published 1 February 2001)

The energy distributions of photoelectrons emitted from the $c(4 \times 4)$ reconstructed GaAs(100) surface are carefully analyzed within the one-step model of photoemission, thus demonstrating that such calculations work for large unit cells. It is used for detailed interpretation of published and new angular resolved He I experimental data. Surface-related features are found and their localization and symmetry are determined. Backfolding of the electron energy bands and its splitting at the reduced Brillouin zone's boundaries lead to smaller energy dispersion of electron surface states and resonances. The experimentally observed longer period of a surface resonance than that corresponding to the translation symmetry of the reconstructed surface is confirmed and explained. The existence of two surface states near the upper valence-band edge is verified. One major difference between the theory and the experiment is found that cannot be explained by means of the one-step model for a perfectly reconstructed surface.

DOI: 10.1103/PhysRevB.63.085309

PACS number(s): 79.60.Bm, 73.20.At, 71.20.Nr

I. INTRODUCTION

As a function of growth conditions, several reconstructions of the polar surface GaAs(100) have been detected during molecular-beam-epitaxy (MBE) growth. The $c(4 \times 4)$ reconstruction, which is obtained after cooling the sample to room temperature, represents a stable structure, the geometry of which has been studied recently.^{1,2} Besides scanning tunneling microscopy, also a comparison between theoretical and experimental reflectance anisotropy data allows us to identify correlations between structural properties and optical features.³ *Ab initio* calculations reveal in detail binding and diffusion properties of adatoms and of arsenic dimer dynamics during growth.^{4,5} Less attention has been devoted to the electronic structure of GaAs(100)- $c(4 \times 4)$,⁶⁻⁸ and the interpretation of experimental angular-resolved photoemission spectra was based on the direct-transition model of photoemission.⁹

The analysis of GaAs(100)- $c(4 \times 4)$ from normal-emission data⁷ concluded that all major sharp peaks observed result from direct transitions from valence bands of the bulk. Investigations, using also off-normal spectra,^{8,9} revealed two surface bands below the top of the valence bands. The k_{\parallel} dispersion, extracted from the topmost peak, does not correspond to the translational symmetry of the reconstructed surface, however. In particular, along $\bar{\Gamma}\bar{J}$, the topmost surface state shows only the simple (1×1) periodicity, whereas the periodicity is doubled along $\bar{\Gamma}\bar{J}'$.⁹ The surface-related features will be investigated in detail and clarified here.

Geometrical rearrangements of atoms in the topmost layers are reflected in the changes of the diffraction patterns of reflection high-energy electron diffraction (RHEED) and of low-energy electron diffraction (LEED). Reconstructed surfaces can be expected to have their characteristic surface electronic structure. Indeed, such changes have been reported in surface-sensitive electron spectroscopies, such as photo-

electron spectroscopy,^{6,7} where in energy distribution curves (EDCs) for 2×4 , $c(4 \times 4)$, and 4×6 reconstructions substantial differences in the upper part of the valence band have been observed. Also, our calculations performed for the ideal surface and the $c(4 \times 4)$ reconstruction predict the induced changes to be non-negligible.¹⁰ The possible temptation to ascribe the changed parts in the experimental EDCs from different surfaces to surface states can be misleading. The fact that only the topmost atomic layers are changed does not imply that bulk features in the spectra are preserved: the emitted electron, though originating from the bulk of the crystal, undergoes specific scattering in topmost atomic layers also. The possibility of the theoretical description providing contributions from individual atomic layers gives a rather unique means to determine the bulk or surface origin of the EDC feature under consideration. This, together with even finer tracing of the origin within the layer (atom, orbital), will be used for the interpretation of the GaAs(100)- $c(4 \times 4)$ spectra here.

Photoelectron spectroscopy is known to be a surface-sensitive technique, and the three-step model assumptions about the decomposition of the whole process into independent parts are not exact and lead to remarkable inaccuracies. For excited electrons localized at the surface, all three parts take place in the same region and the electron interference effects have to be respected. This leads to the one-step model of photoemission. The deviations from the conservation of the momentum perpendicular to the surface can be expected to be relatively small for the processes with bulk electrons; they are absent for true surface states (with zero dispersion in the direction perpendicular to the surface) but could be profound for surface resonances with mixed character of bulk and surface states. Especially in more accurate investigations, the EDCs calculated in the one-step model have to be compared with experimental data similarly to the analysis of LEED intensity profiles for the full surface crystallography determination.

A.4. GaAs(100)- $c(4 \times 4)$ photoemission

T. STRASSER *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **63** 085309

This paper is organized as follows. After a short introduction in experimental and theoretical basics, the electronic structure of the GaAs(100)- $c(4 \times 4)$ surface is discussed. Afterwards, the measured and calculated photoemission spectra in off-normal emission, associated with the $\bar{\Gamma}\bar{J}$ direction, are presented. The origin of different experimental peaks is explained and differences and commonness are discussed.

II. EXPERIMENT

The GaAs layer growth was performed in the Kryovak/DCA Instruments MBE apparatus using an As tetramer under RHEED control. A special sample holder, consisting of two parts locked together, was used for the growth. Its one part fits the MBE facility transport system while the other is adjusted to the photoelectron spectrometer. Substrate temperature was kept at 580 °C during the growth, with a beam equivalent pressure relation of As to Ga around 10. (2×4) surface reconstruction was maintained during growth and RHEED specular beam oscillations were monitored: good quality of the layer-by-layer growth as well as that of the final surface has been observed. After deposition of about 100 nm of GaAs, temperatures of both the substrate and the As cell were gradually lowered to show the $c(4 \times 4)$ reconstruction, which remained preserved until room temperature was reached.

The grown GaAs samples were immediately transported under vacuum into the photoelectron spectrometer ADES 400 (VG Scientific). For this purpose, a portable ultrahigh-vacuum transport chamber has been constructed.¹¹ During the transfer, when the chamber was evacuated by the ion pump, the transport chamber pressure was 10^{-9} mbar. Special care was devoted to cleaning the dead space between the transport and spectrometer chambers after joining them together. A diffusion pump of the differential pumping system of the photoelectron spectrometer combined with heating to 150 °C was used. After reaching 10^{-9} mbar, the sample was transferred to the spectrometer manipulator. The total time needed for the sample transfer from MBE to ADES was about 2 h.

The surface reconstruction and sample orientation after the transfer have been checked by LEED. Surface purity control performed by x-ray photoemission spectroscopy showed no impurities. For electron excitation, HeI radiation from the discharge lamp (VG Scientific) has been used. The energy analyzer, set to the constant energy mode of 5 eV, worked with an energy resolution of 150 meV and an angular resolution $\pm 1.3^\circ$.

III. SYMMETRY AND CALCULATION

In As-rich surfaces of GaAs(100), the arsenic atoms have a tendency to form dimers. It is generally accepted that dimer vacancies are responsible for various enlarged periodicities of ordered reconstructed surfaces. For the $c(4 \times 4)$ structure, a model with blocks of three adsorbate As dimers has been proposed on the basis of scanning tunneling microscopy investigations.¹² Quantitatively, full surface geometry has been obtained recently by the energy-minimization

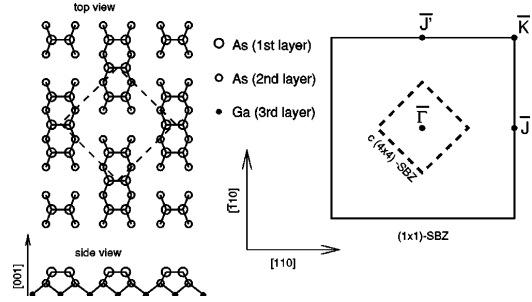


FIG. 1. Model of the $c(4 \times 4)$ reconstructed GaAs(100) surface with reconstructed unit cell dashed (left) and surface Brillouin zones for the ideal (outer square) and the reconstructed (inner square) surface (right).

procedure.¹³ We are adopting these data in the one-step photoemission calculation: the reconstruction is fully included in the initial states, whereas the final states are taken for the ideal 1×1 surface. The square Brillouin zones corresponding to the ideal (1×1) and reconstructed $c(4 \times 4)$ surfaces are shown in Fig. 1, where also some higher symmetry points are given for the ideal surface. The angular-resolved EDC spectra have been measured and calculated in the $[110]$ direction along the axis of surface dimers (the polar angle θ is measured from the surface normal). Measurement fixes the surface parallel direction via the RHEED pattern of the intermediate (2×4) reconstruction. The Brillouin-zone corner of the $c(4 \times 4)$ structure in this direction is situated in the middle between $\bar{\Gamma}$ and \bar{J} . The \bar{J} from the edge of the ideal structure Brillouin zone thus becomes $\bar{\Gamma}$ after reconstruction. Backfolding of the electron band structure into the smaller Brillouin zone reduces the $E(k)$ period in the k space to one-half.

This shorter k periodicity of $E(k)$ for the reconstructed surface should also be reflected in k_{\parallel} -resolved surface densities of states (SDOS) with correspondingly shorter repetition in θ according to the relation between the polar angle and the surface component of the electron wave vector:

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}{\hbar} \sin \theta,$$

where E_{kin} is the kinetic energy of the emitted photoelectron.

Electrons from the center of the surface Brillouin zone $\bar{\Gamma}$ are responsible for normal photoemission. For GaAs(100) and an excitation energy of 21.2 eV (with 5.25 eV for the work function, as in Ref. 14), the polar angle $\theta = 22^\circ$ is connected with electrons from the vicinity of the ideal Brillouin-zone boundary \bar{J} . Thus, at polar angles around 22° off-normal, the SDOS peak positions for the reconstructed surface have to be nearly the same as in normal emission. This contrasts with the ideal surface, where no repetition is achieved in this range of polar angles.

The increased translational period along the surface of reconstructed surfaces, accompanied by the reduction of the Brillouin-zone dimensions [and the corresponding backfold-

085309-2

A.4. GaAs(100)-c(4 × 4) photoemission

VALENCE-BAND PHOTOEMISSION FROM GaAs(100)-c(4 × 4)

PHYSICAL REVIEW B **63** 085309

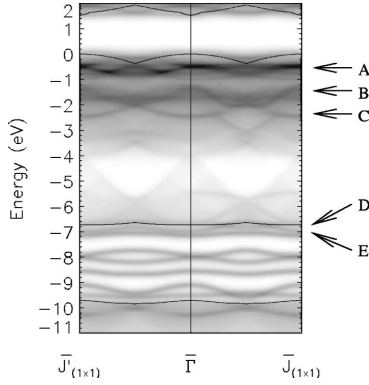


FIG. 2. Surface band structure of GaAs(100)-c(4 × 4) (gray shaded, high density is dark) and the projected bulk band structure (boundaries marked by solid lines) for two perpendicular segments from $\bar{\Gamma}$ to the Brillouin zone corner (0 eV corresponds to the VBM); letters denote the surface-state position at $\bar{\Gamma}$ according to Fig. 3.

ing of branches of the electron energy dispersion $E(k)$, Fig. 2], have to result in an increased number of $E(k)$ branches reflected in angular-resolved photoemission by denser-spaced EDC peaks with decreased dispersion.

The photocurrent is calculated within the one-step model. For details, see Refs. 14 and 15. In this “golden rule” type formulation of the photoemission process, the photocurrent I at the photon energy $h\nu$ is given by

$$I \sim \sum_{i,j} \langle \Phi_{\text{LEED}}^*(E_{\text{fin}}, k_{\parallel}) | \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle G_{i,j}(E_{\text{fin}} - h\nu, k_{\parallel}) \times \langle \Psi_j | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0 | \Phi_{\text{LEED}}^*(E_{\text{fin}}, k_{\parallel}) \rangle.$$

The vector potential of the incident light \mathbf{A}_0 is kept constant, \mathbf{p} denotes the momentum operator, and k_{\parallel} is the parallel momentum. The initial states are represented by a half-space Green’s function. This Green’s function $G_{i,j}$ is given in a layer-resolved linear combination of atomic orbitals Ψ_i . Our basis set consists of the $4s$ and $4p$ atomic orbitals of gallium and arsenic. The associated Hamilton matrix is calculated according to the extended Hückel theory. In this theory, a small number of parameters is used to determine the Hamilton matrix from the matrix of orbital overlaps. The parameters for GaAs are specified by fitting the bulk band structure and are listed in Ref. 16. These parameters can be used for any change of the atomic distances at the surface, because the distance dependence is given by the respective overlap. The electronic structure of the surface is determined by the calculation of the k_{\parallel} -resolved density of states (DOS) from the half-space Green’s matrix $G_{i,j}$, the same as used for the photocurrent. The Green’s matrix takes into account relaxation and reconstruction at the surface. The hole-lifetime broadening in the Green’s function is fixed to 200 meV.

The final state of photoemission is a time-reversed LEED state Φ_{LEED}^* with final-state energy E_{fin} . Its wave function is

determined by matching the solution of the complex band structure to the vacuum solution, representing the surface by a step potential. The position of the step is determined by comparing calculated photoemission spectra for different step positions with experimental ones. One step position is used for all spectra. The solution within the bulk is calculated by the empirical pseudopotential method, developed by Cohen and Bergstresser.¹⁷ In some special case, the final states were calculated with full inclusion of the surface reconstruction, employing *ab initio* pseudopotentials.^{18,19} The damping of the wave function inside the crystal is described by the imaginary part of an optical potential. The parametrization of the optical potential is given in Ref. 14. Its magnitude monotonically increases from 0.42 eV for 11 eV to 1.71 eV for 24 eV final-state energy.

Here, final states of the unreconstructed surface are used. Incorporation of the reconstruction would be rather demanding with regard to computational time for the whole series of spectra needed here. Therefore, only a single test (see Fig. 5) has been performed to justify our simplified approach. Also, our previous experience with other reconstructed and relaxed surfaces (Refs. 10 and 20) supports the approximate treatment of final states used here.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

The surface electronic structure can be gained from k_{\parallel} -resolved SDOS and it is shown for two higher-symmetry lines in Fig. 2. Numerous branches of surface states and resonances with little dispersion are found. Close to the valence-band top, a surface-state band (A), almost dispersionless, is seen at -0.6 eV. From symmetry-resolved decomposition for the four topmost atomic layers (see Fig. 3), the p_z character of the As dimer can be seen and thus this surface-state band represents dangling bonds on dimers directed into the vacuum. The deeper-lying band (B), situated at -1.6 eV, is formed by p_x , p_y orbitals of the arsenic dimers (bridge bonds) and by p_z orbitals from the underlying plane of As atoms (Fig. 3). A weaker resonance (C) at around -2.5 eV has mostly p_z character of As situated just below the dimers. A few more rather flat surface bands are located between -6.5 and -9 eV. The states (D) and (E) are related to the s orbitals from the arsenic dimers. The former one (D) is located near the upper edge of the heteropolar gap. Surface and bulk densities of states corresponding to the band structure of Fig. 2 are shown in Fig. 4. They are calculated with respect to k_{\parallel} and can be directly compared with the photoemission spectra, presented below. It shows that the state (A) has only weak resonance in the bulk, while the surface resonance (B) is located in a region where considerable contributions from the bulk are expected.

The EDCs shown in Fig. 5 are taken along the (110) azimuth for the He I excitation ($h\nu = 21.2$ eV): polar angles θ are measured from the surface normal with negative values counted towards the direction of photon beam ($\theta = 56^\circ$). The calculated EDCs (thick lines) are compared with experimental counterparts (thin lines).

A rather pronounced experimental peak is situated around -6 eV over the whole range of polar angles. This peak was

085309-3

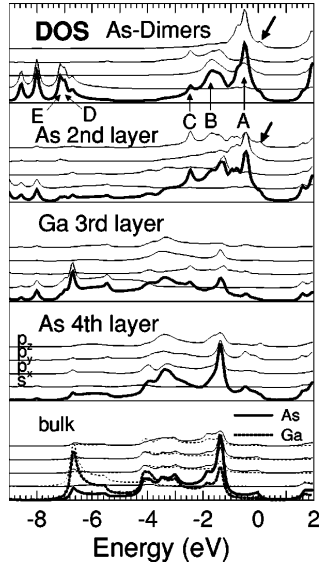


FIG. 3. Density of electron states at $\bar{\Gamma}$ for GaAs(100)-c(4×4) resolved according to orbital contributions (thin lines) from four topmost atomic layers, thick lines for total DOS. Furthermore, the DOS for the bulk atomic layers is shown. All panels have the same scale; hole lifetime amounts to 200 meV.

also detected for the whole range of excitation energies in photoemission investigations performed with synchrotron radiation,^{7,9} but its intensity was much smaller than in this experiment. In normal photoemission, it is generally associated with the bulk critical point X_3 of the one-dimensional density of states.⁷ The increased density of states below -6 eV is clearly manifested also here in the bulk DOS (Fig. 4), but the corresponding feature in the calculated EDC is missing. In theoretical spectra, there is a small peak (*g*) at an energy above -6.8 eV (clearly visible at off-normal angles approaching $\pm 30^\circ$). A closer analysis shows that this emission is caused by As *s* orbitals, which are localized in the first two surface layers and are related to the surface resonance (*D*) (see Fig. 2) and not to the band edge. The strongly dispersing structure (*c'*) moving from around -6 eV to higher energies when decreasing the polar angle θ has its counterpart in a weak structure in the experimental data (in particular, between $\theta=21^\circ$ and 30°). Like the dispersive structure (*f*), it results from direct transitions. Only the strong experimental peak at -6 eV has no counterpart in theoretical curves. No significant influence from light polarization and angle of incidence on this result was observed in the calculations. As in our calculation, the full band structure of the electron final states is taken into account, and no related feature is found in the theoretical EDC spectra (this result did not change even if full surface reconstruction were considered in the final states). Another mechanism should be responsible for its presence in the experimental spectra (provided, e.g., by surface disorder). We attribute the failure of the theoretical structure (*f*) to yield the correct experimental

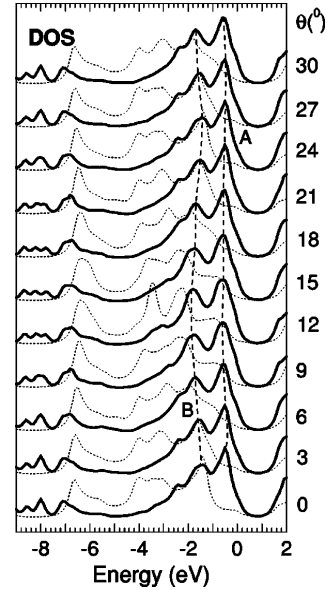


FIG. 4. k_{\parallel} -resolved electron densities of states for surface (first four atomic layers, solid lines) and for the bulk (dotted lines) GaAs(100)-c(4×4) along $\bar{\Gamma}\bar{J}$. An angle of 22° corresponds to \bar{J} at a binding energy of 0 eV in photoemission with $h\nu=21.2$ eV.

intensity also to the surface disorder. Peak (*f*) is clearly a bulk feature, see Fig. 6 for $\theta=30^\circ$, and might be hidden by surface contamination, which influences both initial and final states.

Apart from these discrepancies, the main experimental peaks and their θ dependence are in fair agreement with theoretical calculations. The pronounced peaks (*d*) at -8 eV in theoretical spectra for polar angles between -12° and $+12^\circ$ result from the simplified treatment of final electron states here (ideal 1×1 surface); these structures are suppressed when the true $c(4\times 4)$ reconstruction is taken into account also for final states.²¹ As an example, Fig. 5 presents a spectrum in normal emission (dotted line, right-hand side), which is calculated with the true reconstruction considered in the final state.

Published experimental band-mapping data pointed out that the periodicity of the surface state near the upper valence-band edge is not the same in photoemission as estimated from LEED or RHEED.^{8,9,22} While the surface state shows the doubled periodicity along $\bar{\Gamma}\bar{J}$ as expected for the $c(4\times 4)$ geometry, it shows the simple periodicity of the (1×1) surface along $\bar{\Gamma}\bar{J}$. However, in experiment the monotonic dispersion along $\bar{\Gamma}\bar{J}$ is found in the energy range between 0.68 eV and 1.0 eV, which is wider than in the surface band structure of Fig. 2.

The fact that the topmost peak in the EDC (*a*) (just below the valence band top $E=0$, Fig. 5) displays larger dispersion than expected from the SDOS (Fig. 4) is due to the influence of an intervening bulk contribution at low polar angles. This

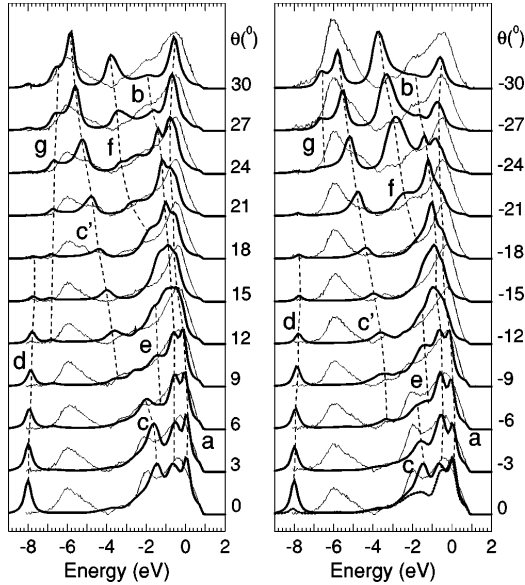


FIG. 5. Angular-resolved photoemission spectra for GaAs(100)-c(4 × 4) (experiment, thin lines; theory, thick lines) excited by He I radiation incident at 56° polar angle for a set of emission polar angles θ , i.e., left, moving away from the incident radiation beam (positive θ); right, approaching the incident radiation beam (negative θ). On the right side, also a spectrum in normal emission (dotted line) is presented, which is calculated with the full c(4 × 4) reconstruction taken into account in the final states.

is illustrated by the layer-resolved photocurrent.

The layer-resolved contributions to the photocurrent are shown in Fig. 6 for normal emission of electrons and for two off-normal angles in the $\bar{\Gamma}\bar{J}$ direction (in this case, experimental broadening is not applied to make the effects sharper and more visible). Delocalized bulk electron states are responsible for the gradual layer-by-layer increase of the intensities, whereas localized surface states give rise to fully developed structures in the photocurrent within the first layer. Surface resonances, in which a localized character is mixed with the admixture of bulk states, exhibit less regular tendencies. For normal emission, the peak (a) at 0 eV binding energy is clearly related to emission from the surface. It results

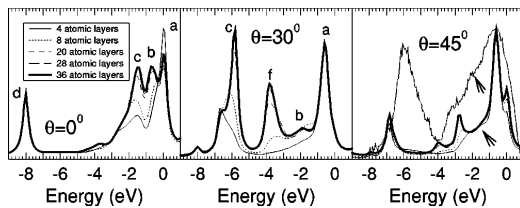


FIG. 6. Layer-resolved contributions, number counted from top, to photoemission intensity for electron emissions: (a) $\theta=0^\circ$, (b) $\theta=30^\circ$, (c) $\theta=45^\circ$. For (c) also experimental data are shown.

from a small shoulder in the density of states of the arsenic p_z orbitals, which are the most important in this angle and energy region. This interpretation is in accordance with the arsenic p_z matrix elements (not shown), which are the most important in this angle and energy region. The structures (b) and (c) have a clear bulklike character. The latter finding is also confirmed by inspecting the corresponding band structures of initial and final electron states (band mapping, not shown here). It seems that the bulk emission (b) overlaps the emissions from the surface state (A) from Fig. 2, which should be expected by the huge peak in the density of states near -0.6 eV. Increasing the emission angle, the bulk state (b) disperses to higher binding energies and now the emissions from the surface state (A) become visible at -0.6 eV, as expected from surface band structure. Figure 6 shows a clear surface emission for the polar angle of 30°, corresponding to structure (a). So, the interference with bulk emissions introduces an additional dispersion to the surface-state emission, which solves the problem of missing periodicity in experiment mentioned above. This dispersion could not be expected examining only the surface band structure or the density of states.

The relative ratio of intensities of surface-related peaks to the bulk-related ones when increasing the polar angle is also apparent from Fig. 6, and this confirms the intuitive expectation that the surface sensitivity of the photoemission becomes enhanced when the emission angle of electrons is increased from the surface normal. This can be used for the identification of the surface state (B) (see Fig. 2). Emission from this state can be seen as weak structures (e) in Fig. 5. For these small angles, there are also emissions from bulk states, which have to be taken into account for this structure. At $\theta=45^\circ$, this situation changes. Now the shoulder marked by an arrow in Fig. 6 is clearly related to the surface state (B) and can be identified in the experimental spectra.

Deviations in peak magnitudes between theory and experiment (such as the bulk peak at -4 eV for $\theta=30^\circ$) might be removed if a more detailed description of the imaginary component of the optical potential were considered.²³ Here, the electron attenuation is treated as energy-dependent but homogeneous within the crystal. But other effects not taken into account, such as final states corresponding to the reconstructed surface, could also reduce the differences as observed for the -8 eV theoretical structure.

V. CONCLUSIONS

First one-step calculations for a large unit cell are presented. Experimental photoemission spectra of GaAs(100)-c(4 × 4) are compared in detail with theoretical ones.

The major difference between theory and experiment, the entirely dispersionless experimental band at about -6 eV, still remains to be explained. Numerous surface-related features have been found in the EDCs for GaAs(100)-c(4 × 4) at energies below the top of the valence band and their orbital symmetry has been determined from corresponding theoretical decomposition. Weakly dispersing surface states and resonances found here confirm general expectations resulting from the reduced dimensions of the Brillouin zones

A.4. GaAs(100)-c(4 × 4) photoemission

T. STRASSER *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **63** 085309

of reconstructed surfaces and of the corresponding electron band folding of the electron energy bands. Theoretical decomposition of EDCs into contributions from individual atomic layers below the surface enables a clear distinction between bulk- and surface-related features. Differences in the periodicity of a surface state and the expectation from surface reconstruction are explained by an interference between bulk and surface contributions in the photoemission process.

Realistic one-step calculations of photoemission intensi-

ties provide a useful basis for the interpretation of experimental energy distribution curves for reconstructed GaAs surfaces.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the BMBF under Contract No. 05 SB8 FKA7 and No. TSR-075-97 and by the project KONTAKT ME090 and the program INFRA2 (Grant No. LB98202).

-
- ¹A.R. Avery, D.M. Holmes, J. Sudijono, T.S. Jones, and B.A. Joyce, *Surf. Sci.* **323**, 91 (1995).
²Q.K. Xue, T. Hashizume, and T. Sakurai, *Prog. Surf. Sci.* **56**, 1 (1997).
³A.I. Shkrebtii, N. Esser, W. Richter, W.G. Schmidt, F. Bechstedt, B.O. Fimland, A. Kley, and R. Del Sole, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 721 (1998).
⁴J.G. LePage, M. Alouani, D.L. Dorsey, J.W. Wilkins, and P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **58**, 1499 (1998).
⁵C.G. Morgan, P. Kratzer, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4886 (1999).
⁶P.K. Larsen, J.H. Neave, and B.A. Joyce, *J. Phys. C* **14**, 167 (1981).
⁷T.C. Chiang, R. Ludeke, M. Aono, G. Landgren, F.J. Himpsel, and D.E. Eastman, *Phys. Rev. B* **27**, 4770 (1983).
⁸P.K. Larsen, J.H. Neave, J.F. van der Veen, P.J. Dobson, and B.A. Joyce, *Phys. Rev. B* **27**, 4966 (1983).
⁹J. Olde, G. Mante, H.P. Bartsch, L. Kipp, J.C. Kuhr, R. Manzke, M. Skibowski, J. Henk, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **41**, 9958 (1990).
¹⁰T. Strasser, F. Starrost, C. Solterbeck, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **56**, 13 326 (1997).
¹¹P. Jiříček, M. Cukr, V. Kolařík, and S. Koc, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2804 (1998).
¹²D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup, and L.E. Schwartz, *Phys. Rev. B* **41**, 5701 (1990).
¹³A. Kley, Ph.D. thesis, University of Berlin, 1997.
¹⁴J. Henk, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **47**, 2251 (1993).
¹⁵J. Henk, W. Schattke, H.P. Bartsch, C. Janowitz, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **39**, 13 286 (1989).
¹⁶F. Starrost, S. Bornholdt, C. Solterbeck, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **53**, 12 549 (1996); **54**, 17 226 (1996).
¹⁷M.L. Cohen and T.K. Bergstresser, *Phys. Rev.* **141**, 749B (1966).
¹⁸A. Bödicker and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **55**, 5045 (1997).
¹⁹C. Solterbeck, O. Tiedje, F. Starrost, and W. Schattke, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 563 (1998).
²⁰W. Schattke, *Prog. Surf. Sci.* **54**, 211 (1997).
²¹A. Kistner, Diploma thesis, University Kiel, 1999; available at <http://www.tp.cau.de/theo-physik/schattke>.
²²R.D. Bringans and R.Z. Bachrach, in *Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, San Francisco, 1984*, edited by W.A. Harrison (Freeman, San Francisco, 1984).
²³C. Solterbeck, O. Tiedje, T. Strasser, S. Brodersen, A. Bödicker, W. Schattke, and I. Bartoš, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 473 (1999).

A.5. $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ superlattices

A.5 One-step photoemission calculations for ideal GaAs(001) and AlAs(001) surfaces and $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ superlattices

One-step photoemission calculations for ideal GaAs(001) and AlAs(001) surfaces and (GaAs)_m(AlAs)_n superlattices

T. Strasser, C. Solterbeck, and W. Schattke

Institut für Theoretische Physik und Astrophysik, Christian-Albrechts-Universität, Leibnizstrasse 15, D-24098 Kiel, Germany

I. Bartoš, M. Cukr, and P. Jiříček

Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Cukrovarnická 10, 16253 Prague 6, Czech Republic

C. S. Fadley and M. A. Van Hove

*Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720**Department of Physics, University of California, Davis, California 95616*

(Received 18 November 2000; published 30 April 2001)

Normal photoemission spectra for the (001) surface of (AlAs)₂(GaAs)₂ and (AlAs)₃(GaAs)₃ superlattices are calculated. They represent the first calculations within the one-step model for layered superlattices. The aim is to develop tools to extract general features from measured spectra specific to superlattices. The spectra show the opening of band gaps at the Brillouin zone edge, which are characteristic for the modified periodicity of the superlattice. Furthermore, the layer-resolved photocurrent allows to identify emissions from AlAs layers hidden below the first two or three GaAs layers. As a reference, theoretical normal emission spectra from the pure bulk GaAs and AlAs(001) surfaces are shown.

DOI: 10.1103/PhysRevB.63.195321

PACS number(s): 73.20.At, 73.61.Ey, 71.20.Nr, 79.60.Jv

I. INTRODUCTION

Superlattices, formed by ultrathin layers of different semiconductor materials, are widely recognized for their unique electronic and optical properties.¹⁻³ These superlattices cannot be treated as being composed of layers with their individual band structures. On the contrary, the electronic properties are determined by the superlattice as a whole. The larger periodicity perpendicular to the surface changes the dimension of the Brillouin zone. This results in the back folding of the valence bands of the bulk material, accompanied by additional gaps at the edges of the Brillouin zone. Similar effects, due to surface reconstruction that increases the translation period and accordingly decreases the dimension of the surface Brillouin zone along the surface, have been reported recently from the point of view of photoemission.⁴

The nearly equal lattice constants of GaAs and AlAs together with the experimental possibility of molecular-beam epitaxy single out this system for a detailed analysis. Photoemission spectroscopy is widely used to examine the electronic structures of materials. The spectra give insight into the valence-band structure of the bulk as well as of the surface. Beside the initial states, photoemission involves the excitation to outgoing scattering states. In addition, the bulk features are superposed by surface emission and a full account of experimental data can only be attained by a comparison with photocurrents calculated within the one-step model of photoemission theory.

In this paper, we present one-step photoemission calculation for the (001) surface of GaAs/AlAs superlattices. Substantial attention is paid to the question how the periodicity of the superlattice influences the bulk electronic structure and what can be seen in the photocurrent. As a reference,

results for GaAs and AlAs bulk crystals are given first. Afterwards, we discuss the photocurrent for (AlAs)₂(GaAs)₂ and (AlAs)₃(GaAs)₃ superlattices.

II. THEORY

The photocurrent is calculated within the one-step model. For details see Refs. 5,6. In this “Golden rule” formulation of the photoemission process, the photocurrent I at the photon energy $h\nu$ is given by

$$I \sim \sum_{i,j} \langle \Phi_{LEED}^*(E_{fin}, k_{\parallel}) | \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle G_{i,j}(E_{fin} - h\nu, k_{\parallel}) \\ \times \langle \Psi_j | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0 | \Phi_{LEED}^*(E_{fin}, k_{\parallel}) \rangle.$$

The vector potential \mathbf{A}_0 is kept constant, \mathbf{p} denotes the momentum operator and k_{\parallel} is the parallel momentum. The initial states are represented by a half-space Green’s function. This Green’s function $G_{i,j}$ is given in a layer resolved linear combination of atomic orbitals Ψ_i . Our basis set consists of the 4s and 4p atomic orbitals of gallium and arsenic and the 3s and 3p atomic orbitals of aluminum.⁷ The associated Hamilton matrix is calculated according to the Extended-Hückel-Theory.⁸⁻¹⁰ In this theory, a small number of parameters is used to determine the hamilton matrix $\hat{H}(\vec{k})$ in a basis of atomic orbitals from the matrix of orbital overlaps $S(\vec{k})$ as a function of Bloch vector \vec{k} . The following ansatz is used:

$$H_{\alpha l \alpha l} = -\tilde{T}_{\alpha l} - K_{\alpha\alpha} I_{\alpha l} [S_{\alpha l \alpha l}(\vec{k}) - 1],$$

$$H_{\beta m \alpha l} = -\frac{1}{2} K_{\alpha\beta} (I_{\alpha l} + I_{\beta m}) S_{\beta m \alpha l}(\vec{k}) \quad \text{for } (\alpha l) \neq (\beta m).$$

A.5. $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ superlattices

T. STRASSER *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **63** 195321

TABLE I. EHT parameter for GaAs and AlAs [for the notation see Starrost *et al.* (Ref. 10)].

Atom	K_{ss}	K_{sp}	K_{pp}	I_s	I_p	\tilde{I}_s	\tilde{I}_p
As (GaAs)	1.000	0.844	0.844	39.38	22.50	16.46	8.53
Ga (GaAs)	1.000	0.844	0.844	24.38	22.50	15.24	8.53
As (AlAs)	1.000	0.750	0.563	20.63	28.13	9.42	8.81
Al (AlAs)	1.000	0.750	0.563	30.00	39.38	19.17	10.03

Here α and β are the orbital symmetry labels and l and m are the indices for the basis atom in the unit cell. The parameters $\tilde{I}_{\alpha l}$ can be treated as the energy of the orbital α at atom l , $I_{\alpha l}$ introduce a species-dependent transfer energy. The parameters for GaAs and AlAs are listed in Ref. 10. Because they should be used to describe a heterostructure, we slightly modify the parameters $\tilde{I}_{\alpha l}$. They are adjusted to the valence-band offset between GaAs and AlAs of 0.45 eV.¹¹ The parameters as finally used are given in Table I. Figure 1 shows the resulting band structures for bulk GaAs and AlAs, together with the bands resulting from the original parameters. While in the case of GaAs, only the bulk bands (1,2) are notably affected by the modified $\tilde{I}_{\alpha l}$ parameters, for AlAs, the band widths change about 277 and 458 meV for the band (1,2) and (3) respectively. To get an agreement with the existing linear muffin-tin orbital (LMTO) calculation¹² it was necessary to modify also K parameters describing the connection between atoms in different GaAs and AlAs layers. For these atoms, the K parameters have been averaged between those from bulk GaAs and AlAs.

The electronic structure of the surface is determined by the calculation of the k_{\parallel} -resolved density of states (DOS) from the half-space Green's matrix $G_{i,j}$, the same as used for the photocurrent. The Green's matrix takes into account relaxation and reconstruction at the surface.

The final state of photoemission is a time-reversed low-energy electron diffraction (LEED)-state Φ_{LEED}^* with final-state energy E_{fin} . Its wave function is determined by matching the solution of the complex band structure to the vacuum solution, representing the surface by a step potential. The step position is fixed according to previous calculations for

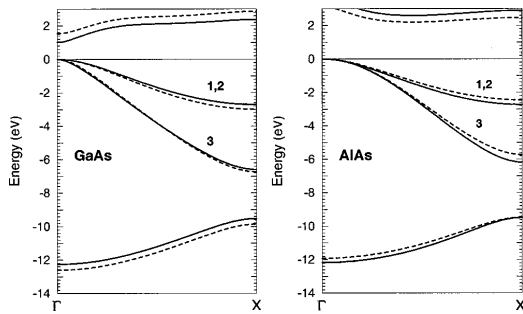


FIG. 1. The bulk band structures of GaAs and AlAs. Dotted lines: using the EHT parameters of Starrost *et al.* (Ref. 10). Solid lines: using the modified EHT parameters used for the superlattices (for details see text).

GaAs (Ref. 13) and for a better comparison kept constant for all calculations in this paper. The solution within the bulk is calculated by the empirical pseudopotential method, as described by Mäder and Zunger.¹⁴ They developed a method that permits specifying the form factors for continuous reciprocal lattice vectors and tested them for GaAs and AlAs. The damping of the final state wave function inside the crystal is described by the imaginary part of an optical potential.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. GaAs(001)-(1×1)Ga

In this section, results for the ideal GaAs(001)-(1×1)Ga surface, i.e., Ga-terminated bulk structure, are presented. The main purpose is it to give a reference for the examination of the superlattices. The surface geometry is shown as an insert in Fig. 2, where also the surface Brillouin zone with some high-symmetry points is sketched. The same surface geometry is used also for the superlattices. Because the lattice constants of GaAs and AlAs are very similar, we used the lattice constant of GaAs for all calculations.

The surface band structure for the GaAs(001)-(1×1)Ga is shown in Fig. 2 together with the projected bulk band structure, which is shaded in gray. In the fundamental gap, there are two surface bands (*a*) and (*b*) which can be identified as a bridge and a dangling bond state respectively. The first one consists of Ga p_x orbitals from the first layer, and the second one consists of Ga p_z and s orbitals, with strong contributions from the underlying As p_z orbitals. Along $\bar{\Gamma}\bar{J}$ and $\bar{\Gamma}\bar{J}'$ the dangling bond state is in resonance with bulk states. The surface resonances (*c*) and (*d*) consist of contributions of gallium and arsenic p orbitals representing back bond states. Near the edge to the heteropolar gap, a surface state (*e*) can be found. It consists of Ga s orbitals from the topmost layer with a small admixture of As p_z orbitals and becomes a resonance in the $\bar{\Gamma}\bar{J}$ direction. Below the heteropolar gap, another surface resonance is found (*f*), which consists of As s orbitals.

The surface bands are apparent as peaks in the density of states (DOS) which is calculated for a series of k_{\parallel} points. Figure 3 shows the DOS for the $\bar{\Gamma}$ point, which is of main interest for an understanding of photoemission in normal emission. Figure 3(a) presents the layer-resolved density of states for the first six GaAs layers and a bulk layer, and Fig. 3(b) presents the orbital-resolved density of states for the first two atomic layers. The peaks, which belong to the sur-

195321-2

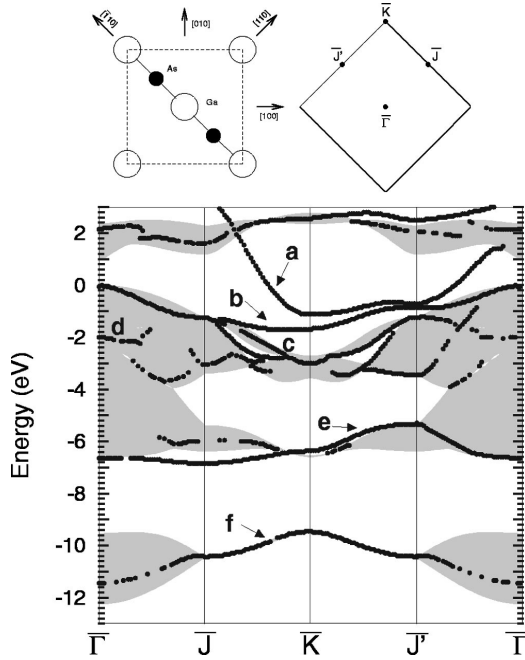


FIG. 2. Surface band structure of the GaAs(001)-(1×1)Ga surface and the projected bulk band structure of GaAs (shaded). The sketch shows the assumed ideal geometry of the GaAs(001)-(1×1)Ga surface (left side) and the surface Brillouin zone (right side). The gallium atoms of the first layer are presented by open circles, the arsenic atoms of the second layer by filled circles.

face bands (b), (d), and (e) (see Fig. 2) are clearly visible. Because of its vicinity to the band edge, the surface state (e) has a tail into the crystal.

Beside the initial states, in photoemission calculation, the final states are also needed. For the normal emission, Fig. 4 shows the complex-band structure of the GaAs(001) surface along $X-\Gamma-X$. The horizontal bars denote the weight with which individual complex bands contribute to the final state. Band (a) shows a dominant contribution to the final state and three other bands, marked by (b), (c), and (d), contribute much less.

Figure 5 shows the normal emission spectra from the GaAs(001)-(1×1)Ga surface, calculated for photon energies from 10 up to 45 eV. The light is incident in the [110] direction and is polarized parallel to the plane that is spanned by the [110] direction and the z axis. The polar angle of incidence is 45° . We find in the spectra several structures, which disperse with excitation energy [(B), (C), (D), (F), (G), and (H)]. Especially the structures (B) and (C) can be interpreted by assuming direct transitions. This means transitions between initial and final bands with exact conservation of the perpendicular component of the wave vector. For a given photon energy, the binding energies are determined at which transitions into the complex conduction-band

structure are possible. These positions are indicated in the spectra by bars, whose lengths correlate with the contribution of the involved complex band to the final state. So the structures (B) and (C) can be connected with direct transitions from the initial state bands (1,2) and (3) (see Fig. 1) into the complex band (a) (see Fig. 4). The complex band (a) is the most important final band, which is consistent with the high intensity of these structures. It has to be pointed out that the structure (B) is not a purely bulk transition, since, especially for photon energies up to 24 eV, strong emissions from the broad maximum in the density of states of the first layer around -2.0 eV (see Fig. 3) contribute to this structure. As can be checked by the matrix elements for the chosen incident angles of the light, mainly the Ga and As p_x orbitals are responsible for these mixing. Beside the two main dispersing structures, there is one more dispersive peak (D) for photon energies between 14 and 27 eV. This weak structure is related to direct transitions from the initial band (1,2) to the final band (d). Furthermore, there are three other dispersive structures (F), (G), and (H), which are direct transitions to more weakly coupled final bands and, therefore, have only weak intensity.

In addition to the dispersive structures, the spectra show some nondispersive emissions. The state (A) can be seen for all excitation energies and results from emissions from the Ga and As p_z orbitals, located near the valence-band maximum, see Fig. 3. The matrix elements (see Fig. 6) emphasize that for photon energy less than 13 eV, the Ga p_z part dominates, while for higher photon energies, the As p_z part is the largest. Furthermore, for photon energies around 10 eV structure (A) is superimposed by direct emission from bulk bands near the valence-band maximum. The valence-band maximum itself is reached for a photon energy of 10.5 eV, which matches the crossing of final band (d) (see Fig. 4) with the Γ line. A second nondispersive structure in Fig. 5 is peak (E) at -6.6 eV. This structure is energetically in accordance with the strong Ga s and faint As p_z peak from the DOS in Fig. 3. The matrix elements from Fig. 6 and the strong peak in the DOS (Fig. 3) suggest that emissions from the Ga s orbitals dominate. This association is stressed by the fact that the peak maximum as a function of photon energy occurs at

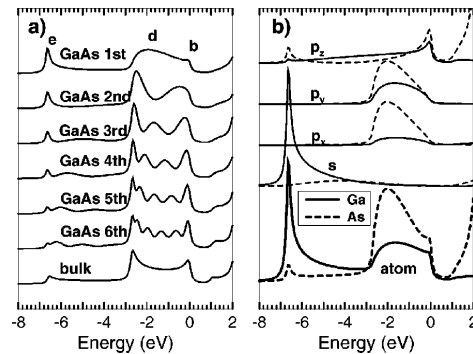


FIG. 3. Density of states for GaAs(001)-(1×1)Ga at the $\bar{\Gamma}$ point: the DOS resolved by layers (a) the DOS of the first GaAs layer resolved by atoms and orbitals (b).

A.5. $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ superlattices

T. STRASSER *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **63** 195321

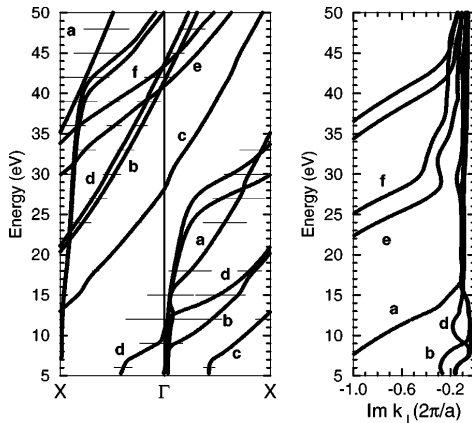


FIG. 4. Complex band structure of GaAs(001) for the symmetry line $\Delta = X\Gamma X$, from negative to positive k_{\perp} . There is no reflection symmetry because it describes only the propagation direction from crystal to vacuum. Bars indicate by their length the magnitude of the expansion coefficients of the final state with respect to the complex bulk bands. Right panel shows the imaginary part associated pointwise with the real k_{\perp} band as indexed by letters.

19 eV in agreement with the maximum of the Ga s matrix element at about 12 eV final-state energy for a binding energy of 6.6 eV. Above 25 eV, the As p_z orbitals contribute, too. For photon energies above 38 eV, direct emissions from the valence band (3) (see Fig. 1) reach its lower band edge in this region and dominate the peaks.

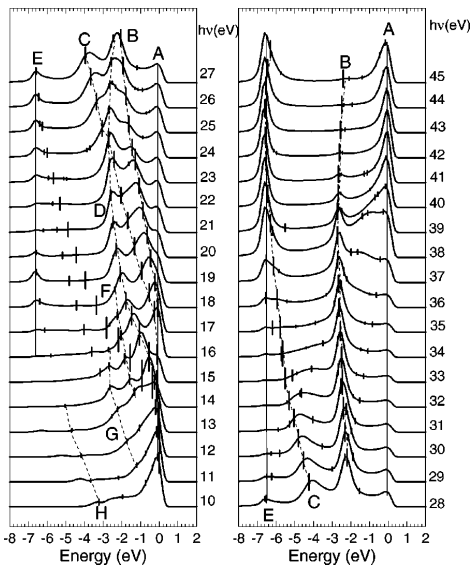


FIG. 5. Theoretical normal emission spectra for GaAs(001) $-(1 \times 1)\text{Ga}$. The bars indicate binding energies at which direct transitions would be expected. The lengths indicate the magnitude of the expansion coefficients of the final state.

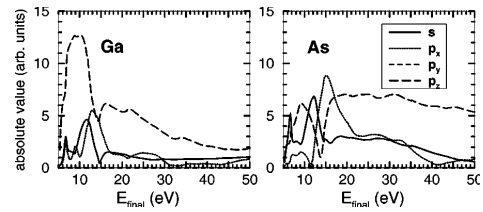


FIG. 6. Modulus of the matrix elements of the two outermost atomic layers of the GaAs(001)- $(1 \times 1)\text{Ga}$ surface resolved into orbitals.

The theoretical spectra in normal emission could be compared with experimental results. Olde *et al.*¹⁵ and Cai *et al.*¹⁶ present photoemission spectra in normal emission from GaAs(001)- $c(4 \times 4)$ and GaAs(001)- (1×1) surfaces, respectively. Both experimental data sets present strong dispersive structures, which can be associated with the strong emissions (B) and (C) in the theoretical spectra (see Fig. 5). Both experiments suggest emission from a surface state near the valence-band maximum (VBM), which can be explained by the emission (A) in Fig. 5. For photon energies lower than 30 eV, the variation in intensity of this peak is also correctly reproduced. Near the lower valence-band edge, both experiments show weak emissions, which agree with the emission from the surface state, marked by (E) in the theoretical spectra. The data from Cai *et al.*, measured up to 50.5 eV photon energy, show that for excitation energies above 38 eV, the emissions near the lower valence-band edge converge with the dispersive structure, which is associated with (C) in theory and that the intensity near the band edge increases strongly in that region.

The major difference between the experimental and theoretical results is that between 32 and 37 eV excitation energy, structure (C) in theory is much less intense than in experiment. A previous calculation¹³ predicts this structure with higher intensities. That this is not seen in this paper can be traced back to the different pseudopotential (necessary here because of the heterostructure) used for the final states.

Beside the initial states, Zhang *et al.*¹⁷ also investigate the conduction-band structure up to 20 eV for the GaAs(001) surface. There is satisfying agreement with our final state bands with respect to number of bands, approximate position, and dispersion, on one hand, and with respect to their influence on the photoemission intensities, on the other hand. The experimental conduction-band structure shows a strongly dispersive band between 4.0 and 11.0 eV that can be related to the complex final band (c) (see Fig. 4) and a second one extending up from 15.0 eV, which can be identified with the complex band (a) in our calculation. The latter one is responsible for a strong dispersing peak in both photocurrents, in the experimental spectra of Zhang and in this paper. Between the two bands, experimental data provide two more bands, which can be identified with the complex bands (b) and (d) in Fig. 4. As in the experimental data of Zhang *et al.*, the final band (d) is related to a dispersive structure (D) in Fig. 5.

195321-4

A.5. $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ superlattices

ONE-STEP PHOTOEMISSION CALCULATIONS FOR . . .

PHYSICAL REVIEW B **63** 195321

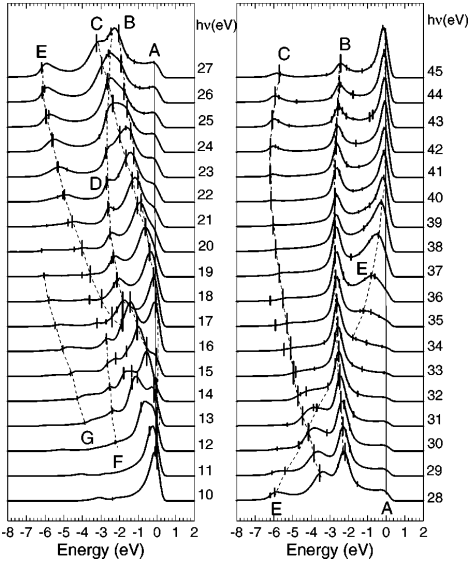


FIG. 7. Spectra in normal emission for $\text{AlAs}(001)-(1 \times 1)\text{Al}$. For details see Fig. 5.

B. $\text{AlAs}(001)-(1 \times 1)\text{Al}$

In this section our result for the $\text{AlAs}(001)-(1 \times 1)\text{Al}$ surface will be presented. The geometry is chosen as in the $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ case (see Fig. 2), except that the Ga atoms are replaced by Al. The surface band structure looks very similar to the corresponding one of GaAs, as does the layer-resolved density of states. As in the GaAs case, the density of states at $\bar{\Gamma}$ shows a dangling bond state near the upper valence-band edge, which is caused by Al and As p_z orbitals. The back bonds near -2.0 eV correspond to their counterparts in the GaAs case. There is a difference between GaAs and AlAs regarding the cation p_z and anion s contributions, which are much wider in the AlAs case than for GaAs. Exceptionally, the counterpart to the Ga s surface state, which is located near the lower valence-band edge for GaAs [see Fig. 3(a), structure (e)] and exhibits strong resonance into the bulk, is missed in the AlAs case.

Figure 7 shows the spectra in normal emission for the $\text{AlAs}(001)-(1 \times 1)\text{Al}$ surface. The light is chosen as in the case of GaAs (see above). As for GaAs (see Fig. 5) the spectra show a nondispersive structure near the VBM. It is due to the DOS from the Al and As p_z states, which are located near 0.0 eV. An inspection of the matrix elements suggests that for photon energies less than 30 eV, the Al p_z orbitals dominate the photocurrent, while for higher excitation energies, the As p_z orbitals dominate. As expected from above the second nondispersive structure, which has been seen in the GaAs spectra near the lower valence-band edge (Fig. 5) is missed for AlAs. As for GaAs the AlAs spectra are dominated by two dispersive structures (B) and (C). They are caused by direct transitions from the initial band (1,2) and (3) (see Fig. 1) into the most important complex

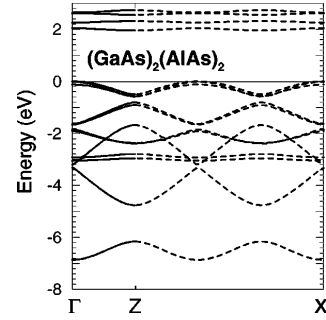


FIG. 8. Bulk band structure for the $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2$ superlattice. The real Brillouin zone terminates at Z; the bands are continued up to the X point.

band for the final state. Beside these two structures, there are further, four dispersive structures (D), (E), (F), and (G), which can be related to transitions into complex bands, which contribute less to the final state. Especially, the dispersive structure (E) between 32 and 45 eV photon energy shows an interesting behavior. Despite its origin from direct transitions into weak final states, it dominates the photocurrent for high-excitation energies. For photon energies above 40 eV, it mixes with the emission from the surface state (A), resulting in a notably enhanced photocurrent.

C. $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$

In this section, we present our results for a $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ surface. The bulk crystal consists of pairs of GaAs bilayers, alternating with pairs of AlAs bilayers. The surface consists of two GaAs bilayers, whose geometry is analogous to that given in Fig. 2. Figure 8 shows the bulk band structure for the $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2$ superlattice in the ΓZ direction, relevant for normal photoemission from the (001) surface. For the superlattice, the symmetry of the Brillouin zone changes from face-centered cubic for GaAs and AlAs to a tetragonal one. The length between Γ and Z corresponds to one-quarter of the original ΓX distance. A first impression of the resulting band structure can be given by backfolding of the bulk valence bands into the smaller Brillouin zone, together with the opening of band gaps at their edges. For a better comparison with the GaAs and AlAs bulk crystals (see Fig. 1) the band structure is repeated up to the X point. A comparison between Fig. 1 and Fig. 8 shows that the band width of the whole set of valence bands above the heteropolar gap of the superlattice is comparable to that of bulk GaAs. Furthermore, we recognize the opening of the minigaps for the superlattice at the edge of the Brillouin zone near Z, particularly near -6.0 eV binding energy. The band structure can be compared to results from Gopalan *et al.*¹² In their calculation, the band structure shows a minigap near -6.0 eV, which has half the width of that in this paper. Furthermore, the results of Gopalan *et al.* include a band between -0.3 and -1.2 eV, which is more dispersive than its counterpart in this work. Apart from this, the two calculations show a reasonable agreement up to 7 eV

195321-5

A.5. $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ superlattices

T. STRASSER *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **63** 195321

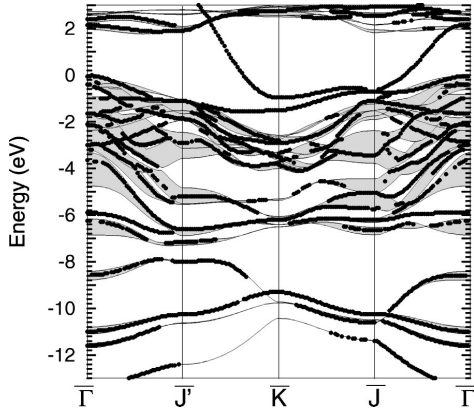


FIG. 9. Surface band structure for $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$.

binding energy. Also, similar electron confinement of the valence-band top to the GaAs region is found in the calculations for the bulk, the surface region deviates slightly from the bulk in this respect, however.

The minigaps near the edge of the Brillouin zone are also responsible for the gaps in the projected bulk band structure for the $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ surface (see Fig. 9). As for the $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ surface (see Fig. 2) the most prominent surface states are the dangling and bridge bond states in the fundamental gap, whose orbital composition matches the $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ case. For higher-binding energies there are some more surface bands for the superlattice than for the clean bulk crystal, which are mainly due to Ga and As p orbitals. Near -6 eV, we can find the analog to the surface state (e) from the $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ surface (Fig. 2), i.e., a Ga s related surface state.

The smaller Brillouin zone in the z direction is also responsible for backfolding in the complex final bands (Fig. 10). As for the $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ case (Fig. 4), there is one band that contributes most to the final state (a). Especially for higher energies, its dispersion fits the backfolded trend from the final band (a) in Fig. 4. Beside the final band (a) (Fig. 10) there is one more band (b), from which contributions to the photocurrent for lower-excitation energies could be expected.

Figure 11 shows the calculated photoemission spectra for the $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ surface. The energy ranges and the direction of light are chosen as for the pure compounds above. Compared to $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ (see Fig. 5) the spectra in Fig. 11 show much less dispersion in peak positions. The dispersionless Ga s and As p_z related structure (E) at -6.8 eV is shifted to -6.0 eV binding energy [structure (E) in Fig. 11]. This is the split-off state originating from the surface state that lies at -6.8 eV in the homogeneous GaAs and that is introduced by the superstructure because of its large penetration into the bulk. This case demonstrates that electron energy splittings in superlattices take place not only among delocalized states but also in not-too-strongly localized states. For lower-excitation energy,

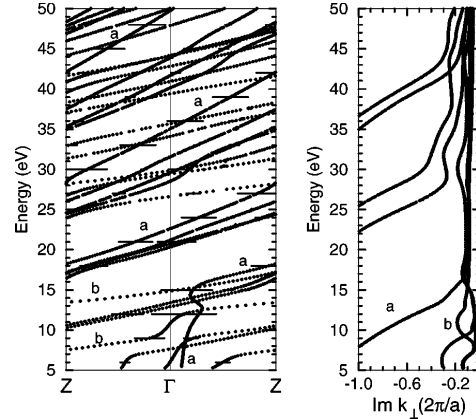


FIG. 10. Complex band structure of $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)$. For details, see Fig. 4.

the peak (E) shows a similar intensity development as for the $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ surface structure (E); this is striking but also obvious, if one compares the matrix elements that are very similar for both surfaces, see Fig. 6. The differences in intensity for excitation energies above 40 eV can be related to the band edge, which is reached in this energy region for $\text{GaAs}(001)$. It should be taken into account that the surface emission (E) lies close to the lower border of the minigap generated by the superlattice. This fact should be taken into account in the identification of the minigap width from the experiment. Like $\text{GaAs}(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ surface, the $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ shows a strong emission

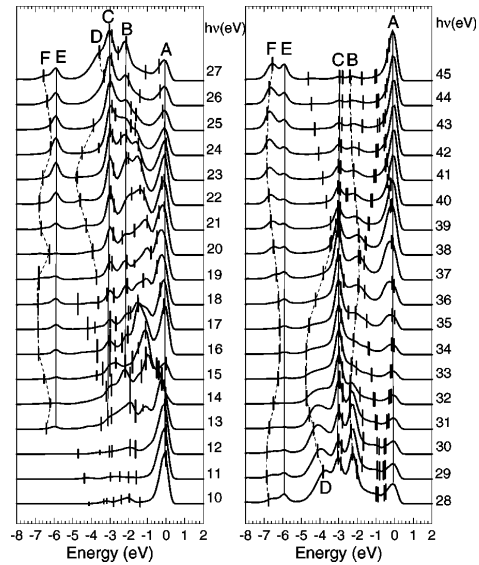


FIG. 11. Spectra in normal emission for $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$. For details, see Fig. 5.

195321-6

A.5. $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ superlattices

ONE-STEP PHOTOEMISSION CALCULATIONS FOR . . .

PHYSICAL REVIEW B **63** 195321

near 0.0 eV, which is more or less dispersionless and more intense than for GaAs(001). This emission is caused by Ga and As p_z surface orbitals like its counterpart in GaAs(100). For 11.0, 23.0, and 35.0 eV excitation energy, this emission is superimposed by direct transitions from the VBM into the final state band (*a*) (Fig. 10).

Near the lower valence-band edge at -6.9 eV there is a weakly dispersing structure (*F*), which is also caused by direct transitions into the final state (*a*). This structure becomes clearly visible for photon energies above 37 eV. At lower-binding energies, there is a second dispersive structure (*D*) between 26 and 38 eV photon energy. These two dispersive structures are kept apart by the minigap, formed at the Brillouin zone edge *Z* (Fig. 8) around -6.0 eV. In the case of GaAs(001)- $(1 \times 1)\text{Ga}$ (see Fig. 5) there is one single structure (*C*) that disperses continuously across this energy range to the lower valence-band edge. Therefore, the existence of the minigap in the photoemission spectra represents a pronounced characteristic property of the superlattice. Weak emissions from the upper border of the minigap are also visible for excitation energies between 19 and 25 eV in Fig. 11.

For lower-binding energies, the GaAs(001)- $(1 \times 1)\text{Ga}$ spectra show a dispersive emission (*B*) (see Fig. 5) which is caused by direct transitions and contains notable contributions from the surface. For $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ there are two almost dispersionless structures nearby [*B*] and [*C*], see Fig. 11]. The structure (*C*) is located near -3.0 eV. In this energy region, direct emissions from the nearly dispersionless bulk bands around -3.0 eV could be expected (Fig. 8). A more detailed evaluation shows that beside direct transitions, mainly emissions from the density of states contribute to the structure (*C*). In particular, emissions from the As p_x orbitals, located between the second GaAs and the first AlAs bilayer could be identified. The strongest evidence for this location is given by an inspection of the matrix elements (not shown). The matrix elements of the above mentioned As p_x orbitals decrease remarkably for final-state energies above 35 eV. This is consistent with the decreasing intensity of structure (*C*) for photon energies above 38 eV.

The second dispersionless structure (*B*) is located near -2.2 eV binding energy. Of course, this emission is influenced by different direct transitions, which cross this region. Especially for 18 and 19 eV photon energies, contributions from bulk emission can be found in the layer-resolved photocurrent, which will be discussed below. For photon energies between 21.0 and 25.0 eV, the main contribution is related to the third and fourth bilayers, which consist of AlAs. From the matrix elements and the DOS, we expect primarily emissions from the As p_x and the Al p_z orbitals in this energy region. For higher-photon energies (above 27 eV), the photocurrent has its source additionally in the first and second GaAs bilayer, where emissions from As and Ga p_x are expected. Figure 12 shows the layer-resolved photocurrent for three selected photon energies. Thick lines give total contribution of the two bilayers of GaAs or AlAs. At these energies we can identify the origin of the emission (*B*), i.e.,

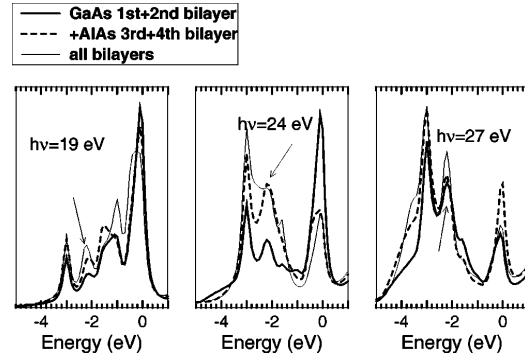


FIG. 12. Layer-resolved and layer-integrated photocurrent (normal emission) for $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$, calculated for three different photon energies. The spectra are not broadened with an experimental resolution and were not multiplied by a Fermi distribution. Thick solid lines represent the photocurrent from the first two GaAs bilayers, while the thick dashed lines show the photocurrent integrated from the first two GaAs and AlAs bilayers. The thin lines illustrate the contribution of all 36 bilayers, taken into account in the calculation.

originating from bulk emission, predominantly from the 3/4 AlAs bilayer, and predominantly from the topmost GaAs bilayer, respectively.

The theoretical data are compared to experiment. Cai *et al.*¹⁸ published normal emission data from a (1×1) reconstructed (001) surface of a $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2$ superlattices. Their data are measured for photon energies from 24.80 up to 45.71 eV. The experimental spectra show much fewer structures than does our theory (Fig. 11); in addition, the experimental spectra are crossed by second- and third-order emission from As 3*d* and Al 2*p* core lines. Clearly visible is a structure with less dispersion near the lower valence-band edge, which can be attributed to the emission (*E*) and (*F*) in Fig. 11. Between 24.80 and 31.73 eV photon energy, Cai *et al.* observe a dispersive structure, which agrees with the structure (*D*) in Fig. 11. The main difference is that in this paper the structure (*D*) is visible for a photon energy above 27 eV, while it is seen in experiment for the few measured lower-excitation energies as well. Furthermore, the theoretical spectra possess strong emissions between -1.0 and -3.0 eV binding energy. These emissions are missed in experiment. As the most important result, the calculated spectra confirm the experimentally observed band-gap opening near the lower valence band edge. Detailed discussion will require better resolved experimental data.

D. $(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$

In this section, the results for $(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ are presented and discussed. As seen in Fig. 13, the addition of one more layer of GaAs and of AlAs into the superlattice unit cell, gives rise to an additional minigap near -3.4 eV, while the bandwidth for the whole set of valence

195321-7

A.5. $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ superlattices

T. STRASSER *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **63** 195321

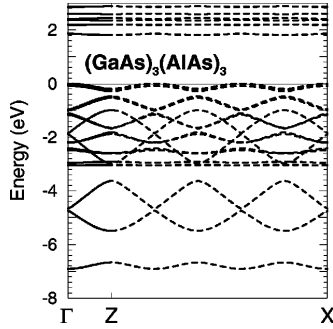


FIG. 13. Bulk band structure for the $(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3$ superlattice.

bands above the heteropolar gap of 6.91 eV remains nearly unchanged compared to Fig. 8. This main new feature fits into the trend of electron band-structure transformation with the thickness of superlattice components given by diminishing size of the Brillouin zone (perpendicular to the surface). In particular, in the lower half of the valence band, related to the light-hole branch of the electron dispersion of GaAs, this effect is clear, undisturbed by mixture with the heavy-hole derived branches. The new band gap is also visible in the projected bulk band structure (see Fig. 14) and is accompanied by a surface state near its upper edge at $\bar{\Gamma}$ and \bar{K} . The Ga s surface state, which was discussed in the last section is now shifted to higher binding energy (compared to Fig. 9) and lies in the middle of the minigap around -6.2 eV. Compared to the $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ surface, $(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ shows many more surface states and resonances.

In Fig. 15 the calculated photoemission spectra in normal emission are shown. As in the case of $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ (see Fig. 11) in the spectra two nondispersive structures are found. One is located at

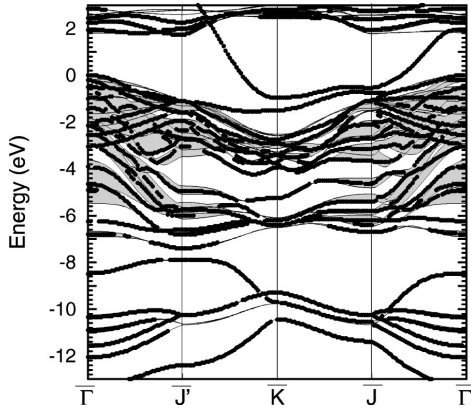


FIG. 14. Surface band structure for $(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$.

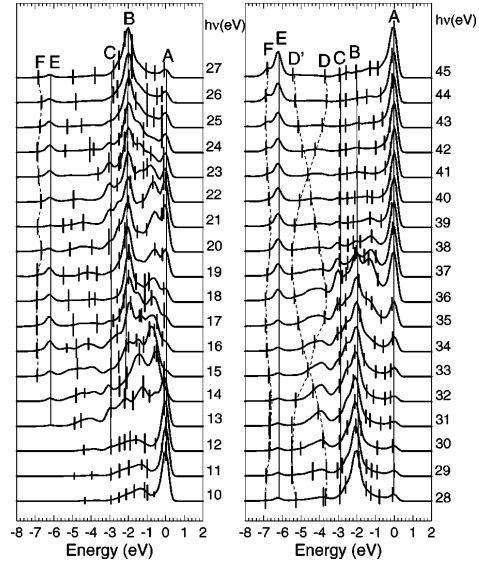


FIG. 15. Spectra in normal emission for $(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$. For details, see Fig. 5.

– 6.0 eV and belongs to the Ga s and As p_z related surface state [structure (E)] in the minigap around -6.0 eV. As could be verified by the matrix elements, the orbital composition of this peak is mainly Ga s derived. The second one (A) is located near 0 eV binding energy and consists of emissions from the Ga and As p_z orbitals. Both maxima from (A) at 10 and 21 eV photon energy are related to maxima in the Ga p_z matrix elements (not shown), while for higher-excitation energies the As p_z elements dominate.

Above structure (E) small shoulders (F) become visible for excitation energies about 43.0 eV, which belong to direct transitions from the lower valence-band edge. For photon energies near 39 eV, this emission marks the lower boundary of the minigap, which opens around -6.0 eV (see Fig. 13). At -3.4 eV, all the spectra show a minimum in intensity. This minimum belongs to the second opened minigap in Fig. 13 around -3.4 eV. Between both gaps, there are two dispersive structures visible in the spectra [(D) and (D')], which are caused by direct transitions from the bulk bands between the two gaps. Above -3.4 eV, we find two dispersionless structures (B) and (C). For structure (C) at -3.0 eV, we find emissions from the AlAs layers below the first three GaAs layers, which was determined from the layer-resolved photocurrent (not shown). The orbital composition of this peak is related to Al and As p_x orbitals. Although there should be emission from direct transitions, because there are two nearly dispersionless bulk bands at -3.0 eV (Fig. 13), this possibility is only visible around 13.0 eV photon energy, as could be verified by the layer-resolved photocurrent. Another dispersionless structure (B) is found at -2.0 eV. This emission is mainly affected by the

195321-8

first three GaAs layers. Based on the matrix elements and the DOS, these emissions come from Ga and As p_x orbitals.

Summarizing, the $(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3(001)-(1 \times 1)\text{Ga}$ system shows an additional minigap at around -3.4 eV. Emissions from the AlAs bilayer buried below three GaAs layers can still be detected.

IV. CONCLUSION

The theoretical investigation of very thin superlattices shows that angle-resolved normal emission photoelectron spectroscopy can detect the period of the lattice according to specific minigaps in the electron-band structure. The effect is pronounced and within the scope of actual experimental resolution, as was confirmed by a former experiment on a 2×2 -lattice. Despite the close similarity of GaAs and AlAs spectra, which has its origin in similar bandstructures of both uniform systems, the compound structure of the superlattice does not display simply an average of the spectra of its constituents. Thus, the differences in the potential between both materials are strong enough to generate a new system.

First, the photoemission peak dispersion over a wide range of excitation energies, i.e., several tens of eV, is broken into several segments in superlattices leaving only a few regions where dispersion can be observed. This dispersive structure can be seen qualitatively to repeat in the sequence of spectra, parametrized by the photon energy as a consequence of the superlattice's backfolding. Especially, the spectra of $(\text{AlAs})_2(\text{GaAs})_2$ show the required periodicity. For $(\text{AlAs})_3(\text{GaAs})_3$ with its minor dispersion, it would be difficult to determine the superlattice's periodicity only from the periodicity of the spectra with respect to their dependence on photon energy. The curvature of the bulk band structure is lost in the spectra. It results from the finite peak widths, the dispersionless surface and interface states, and the minigaps compressing, and thus, flattening the band structure in the remaining binding-energy interval. Three clearly visible structures are seen in the 2×2 superlattice, which preserve the strong dispersion of both constituents. The dispersion of the other maxima is either absent (localized surface states) or weak because of the above-mentioned flattening.

Second, the opening of the minigap between -5.0 and -6.0 eV is obvious though a surface state is observed at the lower gap edge for normal emission. Both constituents GaAs and AlAs show emissions within this gap, therefore, this gap alone is sufficient to identify the superlattice behavior. In the 3×3 case, the minigaps are harder to be identified from the spectra because clear dispersive peaks close to the band edges are absent.

Third, the surface state of one constituent (GaAs), at -6.7 eV in the homogeneous system, is split because of its extent into the bulk that is affected by the superlattice. It consists of one at the same energetic position with similar orbital composition, namely Ga s orbitals, and of one moved into the new gap opening in the band above the original state. The latter contains additional Ga p_z and As p_z orbitals. As can be demonstrated by a simple one-dimensional example, this state corresponds to an "antibonding" configuration of adjacent orbitals in the enlarged supercell, whereas the former state reflects the original bonding situation in this cell. The above holds for all three superlattices (1×1) (not shown here), (2×2) and (3×3).

All three properties can be independently used to identify a superlattice system from measured spectra of the constituents and the composite alone. The results suggest that tailoring the valence bands with desired properties is feasible also on a nanoscale and may be successfully controlled by photoemission. The detailed analysis of the origin of emissions reveals that excitations even from below the third layer are accessible and clearly distinguishable by photoemission. However, it should have become obvious that accurate numerical one-step calculations are required for a successful interpretation of such experimental data.

ACKNOWLEDGMENTS

The work was supported by the DAAD and the BMBF, under Contract Nos. 05 SB8 FKA7 and TSR-075-97, as well as by NSF Contract No. INT-9815358. It was supported in part by the Director, Office of Science, Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division, of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF00098.

¹E.E. Mendez and K. von Klitzing, *Physics and Application of Quantum Wells and Superlattices* (Plenum, New York, 1987).

²M.J. Kelly, *Low Dimensional Semiconductors: Materials, Physics, Technology, Devices* (Clarendon, Oxford, 1995).

³D.J. Arent, R. Alonso, G. Horner, M. Bode, J.M. Olson, X. Yin, M.C. DeLong, A.J. SpringThorpe, and A. Majeed, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1009 (1994).

⁴T. Strasser, C. Solterbeck, W. Schattke, I. Bartoš, M. Cukr, and P. Jiříček, *Phys. Rev. B* **63**, 085309 (2001).

⁵J. Henk, W. Schattke, H.P. Barnscheidt, C. Janowitz, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **39**, 13 286 (1989).

⁶J. Henk, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **47**, 2251 (1993).

⁷E. Clementi and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).

⁸R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).

⁹M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952).

¹⁰F. Starrost, S. Bornholdt, C. Solterbeck, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **53**, 12 549 (1996); **54**, 17 226 (1996).

¹¹E.T. Yu, D.H. Chow, and T.C. McGill, *Phys. Rev. B* **38**, 12 764 (1988).

¹²S. Gopalan, N.E. Christensen, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **39**, 5165 (1989).

¹³T. Strasser, F. Starrost, C. Solterbeck, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **56**, 13 326 (1997).

¹⁴K.A. Mäder and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **50**, 17 393 (1994).

A.5. $(GaAs)_m(AlAs)_n$ superlattices

T. STRASSER *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **63** 195321

¹⁵J. Olde, G. Mante, H.-P. Barnscheidt, L. Kipp, J.-C. Kuhr, R. Manzke, M. Skibowski, J. Henk, and W. Schattke, Phys. Rev. B **41**, 9958 (1990).

¹⁶Y.Q. Cai, A.P.J. Stampfl, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, B. Usher, and L. Ley, Phys. Rev. B **46**, 6891 (1992).

¹⁷X.D. Zhang, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, and L. Ley, Phys. Rev. B **48**, 17 077 (1993).

¹⁸Y.Q. Cai, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, B. Usher, J. Fraxedas, and L. Ley, Phys. Rev. B **44**, 3787 (1991).

A.6. InAs(110) and escape depth

A.6 Contributions of the escape depth to photoelectron intensity of a well defined initial state

Contributions of the escape depth to the photoelectron intensity of a well-defined initial state

M. Morgenstern,¹ T. Strasser,² R. Adelung,³ M. Getzlaff,⁴ L. Kipp,³ M. Skibowski,³ W. Schattke,^{2,5} and R. Wiesendanger¹¹Institute of Applied Physics, Hamburg University, Jungiusstraße 11, D-20355 Hamburg, Germany²Institut für Theoretische Physik und Astrophysik, Christian-Albrechts-Universität, Leibnizstraße 15, D-24098 Kiel, Germany³Institute for Experimental and Applied Physics, Christian-Albrechts-Universität, Leibnizstraße 19, D-24098 Kiel, Germany⁴Institute of Applied Physics, University of Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany⁵Donostia International Physics Center (DIPC), Manuel de Lardizabal 4, E-20018 San Sebastian, Spain

(Received 19 April 2004; published 25 August 2004)

Using the adsorbate-induced two-dimensional electron system on InAs(110) as an initial state, which provides rather small energy and k -space distribution, we measure the photoelectron intensity as a function of photoelectron energy. It oscillates twice between 3 eV and 23 eV having maxima at 5.5 eV and 19 eV. Comparison with calculations performed within the one-step model shows that the maximum at low energy is due to an overlap of a maximum in the photoelectron escape depth and a maximum of the matrix elements corresponding to the atomic wave functions. In contrast, the maximum at high energy is caused by final states crossing the Γ point exactly at this energy. The comparison confirms the theoretical prediction that the escape depth at low excitation energies can be significantly modified by band-structure effects.

DOI: 10.1103/PhysRevB.70.081305

PACS number(s): 79.60.Jv, 73.21.Fg

Angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARUPS) at energies between 10 and 100 eV is commonly used to map the band structure of occupied electronic states. At these energies ARUPS is extremely surface sensitive. At higher energies above 1 keV, the information depth is increased and ARUPS becomes more bulk sensitive.¹ At energies below 10 eV, one generally assumes that the escape depth $\lambda(E)$ increases monotonically, following a material independent universal curve.² However, deviations from the universal curve are found for several materials.³ Partly, a local maximum in $\lambda(E)$ exists at low energy, e.g., for Rb, Cs,⁴ or SiO₂.⁵ The reduction of $\lambda(E)$ below the maximum is explained by additional scattering from d electrons or phonons. Recent calculations found such a maximum also for III-V materials⁶ and explained it by an increase of λ at critical points of the band structure, indicating a relevant interaction between decaying final states and bulk bands.

In order to verify the predicted maximum experimentally, one has to consider that the photoelectron intensity depends also on matrix elements and the relevant density of final states.⁷ To disentangle the different contributions, it is useful to start with a well-defined initial state. Therefore, we use the Fe-induced two-dimensional electron system (2DES) close to the surface of InAs(110).^{8,9} We find excellent agreement between the measured and the calculated energy dependence of photoelectron intensity. From comparison with the one-step photoemission calculations, we indeed deduce an oscillation of $\lambda(E)$ at low kinetic energies.

The advantages of our initial state are the following:

(1) The 2DES is energetically separated from all other states of the sample, since it exists in the bulk band gap, i.e., above all occupied bulk states.^{8,9} This eliminates influences of energetic overlap with photoelectrons from other bands.

(2) The 2DES belongs to an electronically simple s -like and nearly parabolic band,¹⁰ which reduces the complexity of matrix element effects.

(3) The 2DES electrons are restricted to $\vec{k}=\vec{0}$, reducing

the number of relevant final states significantly. Parallel to the surface (x, y) only the inner 0.2% of the Brillouin zone are occupied.⁸ Perpendicular, the self-consistently calculated wave function¹¹ is close to $\Psi_0(z) \approx \sqrt{b^3/2} z e^{-bz/2}$ ($b=3.3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$).¹² Its rather extended shape leads to a k_z distribution (Fourier transformation of Ψ_0) with 90% of its intensity within 0.1 \AA^{-1} around Γ .

(4) The surface has a very low defect density¹³ which reduces contributions from elastic scattering.¹⁴

(5) The z extension of the 2DES of 5 nm⁸ is still much less than the photon wavelength ($\lambda \geq 40 \text{ nm}$), allowing us to treat the electric field of the light as constant.

To illustrate these advantages, we use the one-step model and the knowledge that final vacuum states decay exponentially into the sample with decay length $\lambda(E)$.⁶ This allows us to derive a rather simple expression for the photoelectron intensity per photon starting with⁷

$$I(E) \propto \rho_f(E) |M_B(E)|^2 \left| \int_0^\infty \Psi_0(z) e^{ik_z(E)z - z/\lambda(E)} dz \right|^2.$$

Here, $\rho_f(E)$ is the relevant density of final vacuum states, $M_B(E)$ is the matrix element, and $k_z(E)$ is the wave vector of the final states inside the sample. $\Psi_0(z)$ is given above with $b = (16.5 \pi m^* e^2 N_{2DES} / \epsilon \epsilon_0 \hbar^2)$, depending on effective mass m^* , dielectric constant ϵ , and the known 2DES density N_{2DES} .¹² The integral can be solved

$$I(E) \propto \frac{\rho_f(E) |M_B(E)|^2}{\{k_z(E)^2 + [b/2 + 1/\lambda(E)]^2\}^2}, \quad (1)$$

and the contributions to $I(E)$ appear rather directly. A single k_z value is assumed, but contributions from different k_z can be simply summed up. Since $b/2$ and $1/\lambda(E)$ are small with respect to the Brillouin-zone boundary at 14.6 nm^{-1} , transitions close to $k_z=0$ are strongly favored. In addition, transi-

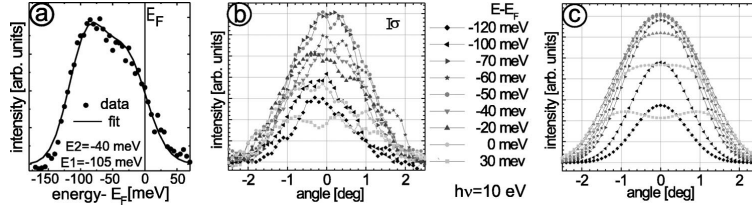


FIG. 1. (a) Energy scan of 2DES peak and fit (see text) at $h\nu=10$ eV, $\theta=0^\circ$, $E_{\text{pass}}=4$ eV; E_1 , E_2 : subband energies. (b) Angular scans of 2DES peak at different $E-E_F$, $h\nu=10$ eV, $E_{\text{pass}}=4$ eV. (c) Fit curves to (b) with same fit parameters as in (a); same symbols are used in (b) and (c) as marked in between.

tions with large $M_B(E)$, large $\rho_f(E)$, and/or large $\lambda(E)$ are most intense.

To calculate the contributions to the photocurrent quantitatively within the one-step model, one uses the time inverse of a low-energy electron diffraction (LEED) state. Its asymptotic inside vacuum is matched to the solution of the complex bulk band structure¹⁵ giving $\Phi_{\text{LEED}}(E)$ as the *final* states of photoemission. To deduce $\lambda(E)$, the density of $\Phi_{\text{LEED}}(E)$ within the crystal is fitted to $e^{-z/\lambda(E)}$. We find $\lambda(E) \in [0.9 \text{ nm}, 1.7 \text{ nm}]$, i.e., $1/\lambda(E) > b/2$. Thus, the contribution of $\lambda(E)$ is always relevant, if $k_z(E)$ is small.

The *initial* states are represented by the half-space Green's function, given as a layer resolved contribution of atomic orbitals Ψ_i . The basis set consists of $5s$ and $5p$ ($4s$ and $4p$) orbitals for In (As). Matrix elements $M_B(E)$ are calculated as $\langle \Phi_{\text{LEED}}(E_{\text{fin}}, \vec{k}_0) | \vec{A}_0 \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle$ with the light-induced vector potential \vec{A}_0 kept constant. Polarization and incident angle of the light are taken as in the experiment. Since we, thus, calculate $M_B(E)$, $\lambda(E)$ and the band structure of final states, we can disentangle the different contributions to $I(E)$ given in Eq. (1).

The ARUPS experiments are performed at the HONORMI beamline of HASYLAB using the ASPHERE analyzer.¹⁶ The light is p polarized with an incident angle of 30° towards $[001]$. The energy resolution of the experiment is 20 meV and the angular resolution is $0.25^\circ/0.45^\circ$ in the two different directions. The Fermi level E_F is determined on a clean Ta-foil with an accuracy of 5 meV. Degenerate n -InAs ($N_D=1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) is cleaved *in situ* at $p \approx 10^{-8}$ Pa. This leads to nearly defect-free InAs(110), exhibiting flat band conditions up to the surface.¹⁷ To induce the 2DES, 4.5% of an Fe monolayer is deposited. The coverage is determined by a quartz balance and is cross-checked by a scanning tunneling microscope (STM). The surface bands shift downwards by 300 meV.⁸ One gets an accumulation layer (2DES) with $N_{2DES}=2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ as confirmed by scanning tunneling spectroscopy (STS).⁹ This gives $b=3.3 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, determining $\Psi_0(z)$ completely.

Figure 1(a) shows the energy distribution curve (EDC) of the 2DES at photon energy $h\nu=10$ eV and $\theta=0^\circ$. Figure 1(b) shows angular scans recorded at different $E-E_F$. A linear background caused by second-order light is subtracted. The straightforward fit of the data⁸ is shown as a solid line in Fig. 1(a) and in Fig. 1(c) for Fig. 1(b). The fit takes into account the known energy and angular resolution of the experiment,¹⁶

the known conduction-band dispersion of InAs (Ref. 18), and the known temperature (300 K). It assumes a constant $M_B(E)$, $\lambda(E)$, and $\rho_f(E)$ as expected in the small energy and angular region of the data. The first two fitting parameters are the subband energies E_i , which are confirmed by STS.⁹ An adjustment of the total intensity by a single factor is still necessary, which accounts for $M_B(E)$, $\lambda(E)$, and $\rho_f(E)$ and for the instrumental efficiency. It is the only free parameter and reproduces all results in Figs. 1(a) and 1(b).

Figure 2(a) shows the 2DES peak at different $h\nu$. The data are normalized to the photon flux calibrated by a Au film prior to the experiments. Therefore, the quantum efficiency of the Au diode is considered.¹⁹ During the experiments, the positron current in the synchrotron is used to link the calibrated to the actual photon flux.

Figure 2(a) shows that the normalized peak intensity depends nonmonotonously on $h\nu$. However, before we compare with calculations, we have to consider that the angular

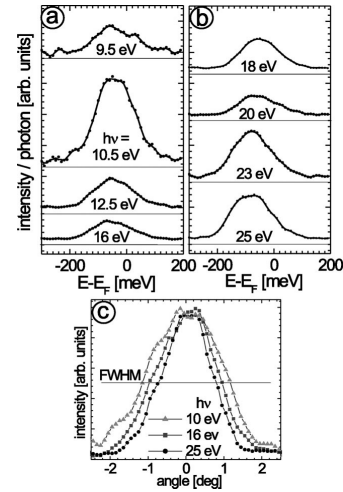


FIG. 2. (a) and (b) Energy scans of 2DES peak at different $h\nu$ as indicated, $E_{\text{pass}}=20$ eV, $\theta=0^\circ$; data are scaled to photon fluence and offset as marked by horizontal lines. (c) Angular scans of 2DES peak at different $h\nu$ as indicated, $E_{\text{pass}}=4$ eV, $E-E_F=-50$ meV; data are scaled to the same height at $\theta=0^\circ$; the horizontal line [full width at half maximum (FWHM)] is at half maximum.

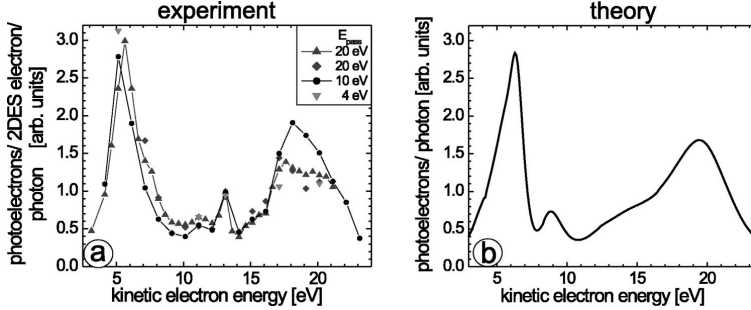


FIG. 3. (a) 2DES peak intensity normalized to the photon fluence and to the angular collection efficiency of the analyzer; different E_{pass} are indicated. (b) Calculated photoelectron intensity in normal emission using the initial states at the bottom of the conduction band of InAs(110); calculation performed according to Ref. 15.

width of the peak also depends on $h\nu$. This is demonstrated in Fig. 2(c). The reason for the reduced width with increasing $h\nu$ is that $k_{\parallel} \propto \sin \theta \sqrt{E_{\text{kin}}}$. Thus, the same k -space distribution of the 2DES leads to a smaller $\Delta\theta$ at higher photoelectron energy $E_{\text{kin}} (\propto h\nu)$, increasing the ARUPS collection efficiency. This effect can be straightforwardly calculated by the fit model described above. The normalized peak intensity divided by the collection efficiency is shown for four data sets obtained on different samples in Fig. 3(a). The statistical error is 10% at $E_{\text{kin}}=5-19$ eV, 20% at higher E_{kin} and 40% at lower E_{kin} . The data show a pronounced peak at 5.5 eV, a tiny peak at 13 eV and a broad peak around 19 eV. The data are largely reproducible, except that the peak at 19 eV is 25% larger in one data set. Note that $I(E)$ increases by a factor of 6 between 3.5 eV and 5.5 eV.

Next, the measured $I(E)$ data will be compared with calculated $I(E)$ data. Therefore, the half-space Green's function for the initial states is calculated for $k_{\parallel}=0$ and for an energy at the bottom of the InAs conduction band. Although k_z is not a quantum number in the half-space Green's function, the restriction to the bottom of the conduction band requires $k_z \approx 0$ as in the experiment. A free parameter is the position of the matching plane between the vacuum LEED asymptotic and the complex states of the crystal. It is chosen at 1.4 Å above the first atom, but the results do not change significantly from 1 Å to 2 Å. Figure 3(b) shows the calculated $I(E)$ curve. It also exhibits a sharp peak at about 6 eV and a broad peak around 19 eV. The peak heights are nearly identical to the experiment. The tiny peak at 13 eV faintly appears as a broad shoulder within the calculation. Generally the experimental results are nicely reproduced by the one-step model setting the base for a deeper analysis.

Figure 4 shows the different contributions to $I(E)$. The $\lambda(E)$ curve derived from $e^{-z/\lambda}$ fits to the final states is plotted in Fig. 4(a). It shows a maximum at 3.5 eV, where λ is enhanced by 70%. Setting $\lambda(E)$ into Eq. (1) with $k_z=0$, $b=3.3 \times 10^8/\text{m}$, $M_B(E)=\text{const}$, and $p_f(E)=\text{const}$, results in an $I(E)$ peak six times larger than the surrounding. This height is indeed found in the $I(E)$ data, but the $\lambda(E)$ peak is at 3.5 eV and the $I(E)$ peak at 6 eV. Thus, other factors must contribute. Figure 4(b) shows $|M_B(E)|$, which is calculated separately for each layer. Only the As s -orbital is considered, since it strongly dominates the InAs conduction band.¹⁰ A strong maximum appears around 7 eV for all layers, while a smaller maximum at 2 eV appears only from the second

layer on. The maximum at 7 eV is three times larger than the surrounding, which would lead to an $I(E)$ peak nine times larger than the surrounding again comparable to the $I(E)$ data. However, the $|M_B(E)|$ peak is at higher energy than the $I(E)$ peak. Thus, it also cannot explain the $I(E)$ peak exclusively. Finally, the k_z distribution of the final states has to be considered. Figure 4(c) shows the complex band structure of InAs(110) in the direction perpendicular to the surface. The bulk states of an infinite crystal are displayed as thin lines, while some of the complex states decaying into the crystal are drawn as thick lines. The complex bands are marked by vertical bars, indicating their coupling strengths to vacuum. According to Eq. (1), the different k_z contributions of the

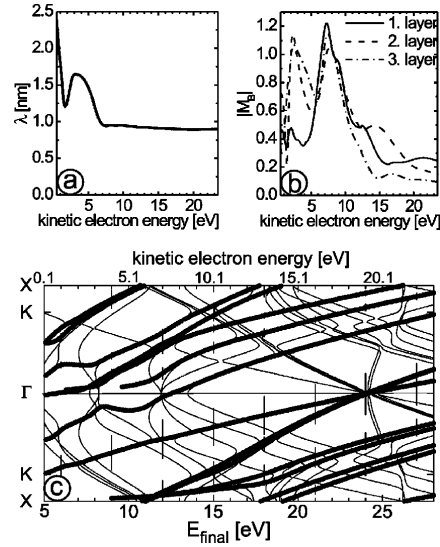


FIG. 4. (a) Calculated escape depth λ as a function of energy. (b) Matrix elements corresponding to the As s orbitals of the initial states displayed for different layers from the surface as indicated. (c) Complex band structure of InAs(110) perpendicular to the surface; thin lines are real states of the infinite crystal, thick lines are complex states of the semi-infinite crystal; vertical bars mark the strength of the coupling of complex states to vacuum states; only states with significant coupling are plotted; E_{final} at the lower bar is given with respect to the valence-band maximum.

final states have to be summed up. Obviously, the final states show neither a strong ($k_z=0$) contribution at $E_{kin}=6$ eV nor an increased density of states, i.e., the same number of bands with similar coupling strengths appear across the maximum. Thus, without performing the intricate calculation summing up over k_z contributions, we can state that the peak at 6 eV is due to an overlap of a peak in $M_B(E)$ and $\lambda(E)$, but none of the two contributions can explain it exclusively.

The second $I(E)$ peak at 19 eV is three times larger than the surrounding $I(E)$ values. It appears neither in the $\lambda(E)$ nor in the $|M_B(E)|$ curves. The number of complex bands and their coupling strength to vacuum is constant around 19 eV. Moreover, the dispersion of the bands is rather linear, i.e., $\rho_f(E)$ is constant. However, three complex bands, including the one with the strongest coupling (largest vertical bar), cross Γ exactly at 19 eV, giving rise to direct transitions. We conclude that this $I(E)$ peak is caused by $k_z \approx 0$ of the final state. In the experiment, the overlap of the oscillating final state with $\Psi_0(z)$ explains the peak, while in the calculation the restriction of initial states to $k_z \approx 0$ is responsible. Thus, the peaks at 6 eV and 19 eV have completely different origins. One is due to a large escape depth and an enhanced matrix element and the other is due to a k_z matching of final and initial states. Note, finally, that the $I(E)$ data are only explained, if a maximum of $\lambda(E)$ is assumed. This contradicts the conventional knowledge that $\lambda(E)$ is a smooth curve with a single minimum at 50 eV.² However, it confirms pre-

vious calculations on GaAs(110) exhibiting a similar maximum.⁶ The reason for the increased λ at 3.5 eV is not completely clear, but the bulk band structure (thin lines) exhibits a large number of extrema around 3.5 eV. Consequently, the bulk density of states is large and the complex states can couple more effectively to real states increasing their decay length. Interestingly, the high- T_c superconductor Bi2212 also shows a $\lambda(E)$ maximum around 4 eV.²⁰ However, this maximum is explained by the different plasmons of the layered material.

In summary, we measured the photoelectron intensity of a well-defined initial state given by the Fe-induced 2DES on InAs(110). The $I(E)$ curve is reproduced by a calculation within the one-step model taking the details of the experiment into account. An analysis of the calculation reveals that a peak at $E_{kin}=5.5$ eV is due to an overlap of an increased photoelectron escape depth and an enhanced matrix element. Another peak at $E_{kin}=19$ eV is due to a k_z matching of initial and final states. The measurements confirm that the electron escape depth of InAs(110) is not a smooth function of energy but exhibits a maximum around $E_{kin}=3.5$ eV

We thank K. Rossnagel, O. Seifarth, and J. Klijn for technical assistance and acknowledge financial support from SFB 508/B4, FOR 353, and from BMBF projects 05 KS1FKB and 05 SB8 FKA7.

- ¹A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki, and S. Suga, *Nature (London)* **403**, 396 (2000); Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, T. Miyahara, M. Fujisawa, K. Soda, T. Muro, S. Ueda, H. Harada, A. Sekiyama, S. Imada, H. Daimon, and S. Suga, *J. Synchrotron Radiat.* **5**, 542 (1998).
- ²G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces* (Cornell, Ithaca, 1981); G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH, Weinheim, 1985); W. Schattke and M. A. van Hove, *Solid State Photoemission and Related Methods* (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- ³D. L. Abraham and H. Hopster, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1352 (1987); D. P. Pappas, K. P. Kämper, B. P. Miller, H. Hopster, D. E. Fowler, C. R. Brundle, A. C. Luntz, and Z. X. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 504 (1991).
- ⁴G. K. Wertheim, D. M. Riffe, N. V. Smith, and P. H. Citrin, *Phys. Rev. B* **46**, 1955 (1992); N. V. Smith, G. K. Wertheim, A. B. Andrews, and C. T. Chen, *Surf. Sci. Lett.* **282**, L359 (1993).
- ⁵F. R. McFeely, E. Cartier, J. A. Yarmoff, and S. A. Joyce, *Phys. Rev. B* **42**, 5191 (1990).
- ⁶C. H. Solterbeck, O. Tiedje, T. Strasser, S. Brodersen, A. Bödicker, W. Schattke, and I. Bartos, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101–103**, 473 (1999).
- ⁷S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer, Berlin 1995).
- ⁸M. Morgenstern, M. Getzlaff, D. Haude, R. Wiesendanger, and R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **61**, 13 805 (2000).
- ⁹M. Morgenstern, J. Klijn, Chr. Meyer, M. Getzlaff, R. Adelung, R. A. Römer, K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 136806 (2002).
- ¹⁰J. L. Alves, J. Hebenstreit, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 6188 (1991); B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, Ph. Ebert, and K. Urban, *ibid.* **58**, 7799 (1998); J. Klijn, L. Scharow, Chr. Meyer, S. Blügel, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger, *ibid.* **68**, 205327 (2003).
- ¹¹M. G. Betti, V. Corradini, G. Bertoni, P. Casarini, C. Mariani, and A. Abramo, *Phys. Rev. B* **63**, 155315 (2001); V. Aristov, G. Le Lay, P. Soukiassian, V. M. Zhilin, G. M. Grekh, H. J. Kim, R. L. Johnson, and C. Giammichele, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 235 (1998).
- ¹²T. Ando, A. B. Fowler, and F. Stern, *Rev. Mod. Phys.* **54**, 437 (1982).
- ¹³M. Morgenstern, D. Haude, V. Gudmundson, Chr. Wittneven, R. Dombrowski, Chr. Steinebach, and R. Wiesendanger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **109**, 127 (2000).
- ¹⁴J. Zemek, P. Jiricek, S. Hucek, A. Jablonski, and B. Lesiak, *Surf. Sci.* **473**, 8 (2001); I. S. Tilinin, *Phys. Rev. B* **53**, 547 (1996).
- ¹⁵J. Henk, W. Schattke, H. P. Barnscheidt, C. Janowitz, R. Manzke, and M. Skibowski, *Phys. Rev. B* **39**, 13 286 (1989); J. Henk, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke, and M. Skibowski, *ibid.* **47**, 2251 (1993).
- ¹⁶K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski, and S. Harm, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **467–8**, 1485 (2001).
- ¹⁷C. B. M. Andersson, J. N. Andersen, P. E. S. Persson, and U. O. Karlsson, *Surf. Sci.* **398**, 395 (1998).
- ¹⁸U. Merkt and S. Oelting, *Phys. Rev. B* **35**, 2460 (1987).
- ¹⁹K. U. Gawlik, Ph.D. thesis, Kiel, 1996.
- ²⁰M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding, and J. C. Campuzano, *Phys. Rev. B* **59**, 11 191 (1999).

Anhang B

Einführung in das Programmpaket KSAP

B.1 Übersicht über die Programmteile

Das Programmpaket KSAP liegt als gezipptes tar-Archiv „ksap.tar.gz“ vor. Nach dem Entpacken finden sich vier Verzeichnisse, davon enthalten drei Zusatzroutinen, die zur Berechnung notwendiger Inputparameter für die eigentliche Photoemission benötigt werden.

1) Verzeichnis Photoemission:

Dieses enthält die eigentliche Software zur Berechnung der Photoströme.

2) Verzeichnis pseudo

Hierunter befindet sich ein Hilfsprogramm zur Berechnung einer Bandstruktur aus den Pseudopotentialen nach Cohen und Bergstresser.

3) Verzeichnis bulkband

Dieses Programm berechnet eine Volumenbandstruktur in der LCAO Basis, parametrisiert nach der Extended-Hückel-Theorie.

4) Verzeichnis ueberlappe

Dieser Programmteil berechnet die Überlappe für die atomaren Orbitale nach Clementi und Roetti.

Alle Programmteile sind bisher ausschließlich unter UNIX Betriebssystemen gelaufen und getestet. Für ihre Übersetzung wurden bisher Fortran77 und Fortran90- Compiler eingesetzt. Zudem wird für das Übersetzen die NAG Librari benötigt. Im Folgenden werden die einzelnen Programmteile im Detail vorgestellt. Grundsätzlich gilt für die Geometrie, daß sich der Kristall in negative z-Richtung fortsetzt und sich das Vakuum in positiver z-Richtung befindet. Der Thetawinkel des Detektors bezieht sich auf die Normale zur Oberfläche. Die Eingabe von geometrischen Daten erfolgt in einem kartesischen Koordinatensystem.

B.2 Vorstellung der einzelnen Programmteile

B.2.1 Die Photoemission

Im Verzeichnis Photoemission befinden sich die notwendigen Programmteile zur Berechnung der Photoströme. Dieses unterteilt sich in zwei getrennte Programme. Das eine besteht aus den Programmteilen MATCH.f, MATRIX.f, WFMSUB1.f, WFMSUB2.f, WFMSUB3.f, WFMSUB5.f, WFMSUBSTR6.f, und INTEGRATIONNEU.f, und es dient zur Berechnung der Endzustände der Photoemission. Der zweite Teil besteht aus dem Programm photo1x1.f. Dieses stellt die Anfangszustände in Form der Halbraum-Green-Matrix zur Verfügung und führt die Integration der Matrixelemente aus. Hiermit berechnet es dann die eigentlichen Photoströme. Im vorliegenden Code ist alles zur Berechnung der Photoströme von einer idealen, galliumterminierten GaN(001) Oberfläche vorbereitet. Der Arbeitsweg beginnt mit der Vorbereitung der Eingabefiles für photo1x1.f. Dieses benötigt die Eingabefiles: OVERTAB.GAN, geometrie.in und orbitale.in.

1) OVERTAB.GAN:

In diesem File befinden sich die berechneten und tabellierten Überlappungen der atomaren Wellenfunktionen nach Clementi und Roetti. Erzeugt wird sie im Verzeichnis ueberlappe. Dies wird später im Detail beschrieben. OVERTAB.GAN enthält in diesem Fall die Werte für GaN. Dabei wird Gallium in der internen Notation mit 1, Stickstoff mit 0 bezeichnet.

2) geometrie.in:

Diese Datei enthält insbesondere Angaben zur Geometrie der verwendeten Oberfläche. Die erste Zeile gibt nur einen Titel an. Dann folgen Angaben zu den Bindungsenergien (in eV), für die Spektren berechnet werden sollen. Dann folgt die Angabe der inversen Lochlebensdauer, die in den Nenner der Greenschen Funktion eingeht. Sie wird im Allgemeinen um 0,1 eV herum gewählt und beeinflusst die Aufweitung der Spektren. Die folgenden Angaben zur Genauigkeit der Green-Routine (Anzahl der Iterationen, Genauigkeit) können i.A. ohne Veränderung übernommen werden. Die Gitterkonstante und der Abstand, bis zu dem nächsten Nachbarn in der Blochsumme berücksichtigt werden sollen, werden in Bohrschen Radien angegeben. Dann folgt die Eingabe der EHT-Parameter, wie sie z.B. der Arbeit von Starrost *et al.* entnommen werden können [StSc96]. Diese werden hier nach einzelnen Bindungen (Stickstoff-Stickstoff 0-0, Gallium-Gallium 1-1, Stickstoff-Gallium 0-1) aufgeteilt. Dieses Vorgehen ist von Vorteil bei der Erweiterung auf mehrere Atomsorten. Die Spin-Bahn Parameter finden in dieser Version keine Berücksichtigung. Wichtig ist allerdings der Wert ESHIFT. Er sorgt dafür, daß das Valenzbandmaximum als Nullpunkt der Energieachse festgelegt wird. Sein Wert wird mit dem Hilfsprogramm in bulkband berechnet und ist hier mit -7,58 eV für kubisches GaN belegt. Dann wer-

B.2. VORSTELLUNG DER EINZELNEN PROGRAMMTEILE

den die Translationsvektoren für die Oberflächenschichten und Bulkschichten angegeben. Diese sind gleich zu wählen. Dann folgt die Geometrie einer idealen Oberflächenbasis. In diesem Beispiel enthält der erste Block vier Atomlagen mit jeweils einem Atom. Die Dimension wird mit drei angegeben, da die Zählung mit 0 beginnt. Es werden die Atomorte (x,y,z in kartesischen Koordinaten, in Einheiten der Gitterkonstanten) angegeben. Außerdem folgt für jedes Atom eine Angabe zur Atomsorte und zur Anzahl der Orbitale, die berücksichtigt werden (in diesem Fall jeweils ein s und drei p-Orbitale). Dann folgen die Atompositionen des nächsten Blockes, in diesem Fall wieder vier atomare Lagen. Die folgende Liste gibt an, in welcher Reihenfolge die Orbitale in den Blöcken berücksichtigt werden (0:s-Orbital, 1: p_x , 2: p_y , 3: p_z). Da aus numerischen Gründen immer noch ein Dummy-Orbital benötigt wird (Zeile 95), ist die gesamte Dimension in diesem Fall mit vier Atomen mit jeweils vier Orbitalen 17. Im nächsten Abschnitt wiederholt sich die Eingabe der Atompositionen und der orbitalen Zusammensetzung. Jedoch werden jetzt die Positionen an der realen Oberfläche abgefragt. Dieses ist die Stelle, wo Relaxation und Rekonstruktion, und ggf. auch eine geänderte chemische Zusammensetzung, berücksichtigt werden. Dann folgen Angaben zur Photoemission (Modus der Spektren). Mit -1 werden vom Programm `photo1x1.f` nur eine Liste der Integrationsorte erzeugt. Diese (`intort.out`) wird vom Programm zur Berechnung der Endzustände benötigt, da dieses die Endzustandswellenfunktion an diesen Orten zur Verfügung stellt. Mit 0 werden Spektren in normaler, mit 1 Spektren in nichtnormaler Emission berechnet. Die folgenden Angaben zu k-Werten können übersprungen werden. Wichtig ist noch die Angabe der Winkel Theta und Phi des Detektors, für welche gerechnet werden soll.

3) orbitale.in:

Diese Eingabedatei enthält in erster Linie die Daten zu den atomaren Wellenfunktionen nach Clementi und Roetti und können ihren Tabellen entnommen werden [ClRo74]. Die Werte A_s und A_p geben die Stauchung dieser Wellenfunktionen an. Dann folgen Angaben zur Genauigkeit der Integration der Matrixelemente im Ortsraum, was über die Anzahl der Good-Lattice-Points geregelt ist. Der Wert GLP (z.Z. 50) gibt an, wie viele Gitterorte letztlich verwendet werden sollen und der Radius der Kugel in Bohrschen Radien bestimmt, wie groß das Volumen sein soll, in dem die Punkte liegen. Für beide Werte sind bei neuen Substanzen Konvergenztests notwendig. Die Angaben zum optischen Potential spielen hier keine Rolle. Wichtig ist aber die Angabe der Austrittsarbeit (GaN 4,99 eV) und dann die Angabe der Photonenenergien, für die gerechnet werden soll. In diesem Fall für normale Emission sind es vier Energien (19-22 eV). Die weiteren Angaben (16,5, 16,5,0) werden für die Abschirmung des Lichtes benötigt, dieses ist in dieser Version aber nicht implementiert. Die Angabe NLAY legt fest, für wieviele Blöcke und damit letztlich wieviele atomare Schichten gerechnet wird.

Das Programm wird mit `f77 photo1x1.f -lnag -o photo1x1.run` übersetzt. Optimierungs-

B.2. VORSTELLUNG DER EINZELNEN PROGRAMMTEILE

optionen können eingesetzt werden. In einem ersten Lauf (Modus der Spektren -1 in `geometrie.in`) werden die Integrationsorte `intort.out` erzeugt. Ein Beispiel dieser Datei liegt dem Programmpaket bei.

Jetzt kann mit der Berechnung der Endzustände begonnen werden. Hierzu sind die Programme wie folgt zu kompilieren:

```
f77 -lnag MATCH.f MATRIX.f WFMSUB1.f WFMSUB2.f WFMSUB3.f WFMSUB5.f  
WFMSUBSTR6.f INTEGRATIONNEU.f -o match.run
```

Das Programm benötigt die Eingabefiles `intort.out` (s.o.) und `input`:

1) `input`

Hier wird die Lage der Matchingebene, also die Ebene in der die Wellenfunktionen im Kristall und im Vakuum stetig aneinander angepaßt werden, festgelegt. Die Angabe erfolgt in Vierteln der Gitterkonstante. Daneben befindet sich noch einmal der Wert für die Austrittsarbeit (4,99 eV). Darauf folgt die Angabe des Energieintervalles, für das die Endzustände berechnet werden sollen, in diesem Beispiel von 11,0 bis 25,0eV in Schritten von 0,1 eV. Es folgt noch eine Angabe von `eshift` (11,2572 eV). Dieses gibt den Betrag an, um den die Pseudopotentialbandstruktur der Endzustände verschoben werden muß, damit das Valenzbandmaximum auf Null liegt. `Theta` und `Phi` geben dann die Position des Detektors an, in diesem Fall für normale Emission mit 0 und 90 vorbelegt. Von Bedeutung sind in diesem Eingabefile zur Zeit nur noch die Angaben für das empirische optische Potential (-1,5, 17,0, 2,5, -0,3). Details hierzu können den Referenzen entnommen werden.

Mit den Eingabefiles `intort.out` und `input` ist das Programm `match.run` dann lauffähig und erzeugt als Ausgabe die Dateien `01100.dat` bis `02500.dat`. Diese enthalten zur jeweiligen Photonenenergie die Werte der Endzustandswellenfunktion an den Integrationsorten. Wichtig ist noch der Ausgabefile `KOMPLEXE.BAND`. Dieser enthält die komplexe Bandstruktur (Energie, Realteil k , Imaginärteil k) und kann zur weiteren Analyse der Spektren verwendet werden. Der File `match.out` dokumentiert die Rechnung und wird nicht weiter verwendet.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß das Matching nicht immer eine Lösung haben muß. Die Ursachen hierfür werden in der Diplomarbeit von Jens Dittmer diskutiert [Dit95]. Sollte dieses Problem bei einer der gewählten Endzustandsenergien auftreten, so wird der entsprechende Endzustand nicht berechnet und der Ausgabefile `0XXXX.dat` fehlt. Dieser ist dann ggf. mit einem größerem Satz an reziproken Gittervektoren (s.u.) neu zu berechnen. Im verwendeten Beispiel treten diese Probleme nicht auf.

Sind die Endzustände erzeugt, so können die Photoströme berechnet werden. Hierzu wird nochmals `photo1x1.run` aufgerufen. Zuvor wird in `geometrie.in` der Modus der Spektren von -1 auf 0 für normale Emission gewechselt. Wenn nichtnormale Emission gerechnet werden soll, dann ist hier eine 1 zu setzen. Das Programm erzeugt dann Files der Art: `spektrumnor01900.dat` Diese enthalten für jede Bindungsenergie die Photoströme. Die

B.2. VORSTELLUNG DER EINZELNEN PROGRAMMTEILE

Photonenenergie ergibt sich aus dem Dateinamen. Weiterhin werden die Files `bulk.dichte` und `oberfl.dichte` erzeugt. Diese geben die Zustandsdichte für die Oberfläche und für den Bulk wieder. Die Dateien `endcfs-mai-1mi0.dat` und `endcfs-mai-1mi0.wie` dokumentieren die Parameter der Rechnung.

Zur Zeit wird für einen Lichteinfall von 45° zur Probennormale gerechnet. Soll dieses geändert werden, so ist in `photo1x1.f` die Unteroutine `vekpot` entsprechend anzupassen. Die berechneten Spektren sind nicht mit einer experimentellen Auflösung gefaltet und auch eine Fermiverteilung ist nicht berücksichtigt.

B.2.2 Die Pseudopotentialbandstruktur

Das Verzeichnis `pseudo` enthält ein kleines Programm zur Berechnung der Pseudopotentialbandstruktur nach Cohen und Bergstresser. Als Eingabefile benötigt es `'input'`. Dieser legt einen Weg im k -Raum fest, entlang dessen die Bandstruktur berechnet werden soll. Das Programm selbst lautet `pseudonag.f` und läßt sich einfach mit `f77 pseudonag.f -lnag -o pseudonag.run` kompilieren. Vorbereitet ist das Programm zur Berechnung der Bandstruktur von GaN. Soll dieses geändert werden, so sind in der Unteroutine `Block Data Init` entsprechende Anpassungen vorzunehmen. Dieses betrifft die Gitterkonstante und die Tabellenwerte für die Potentialdaten. Für eine Reihe von III/V- Halbleitern sind die entsprechenden Werte schon vorbereitet, und es brauchen nur die entsprechenden Kommentare entfernt werden. Soll die Geometrie des Gitters geändert werden, so sind die Translationsvektoren in `cgbulk` anzupassen. Wesentliche Ausgabefiles sind `energy1.dat` mit der Bandstruktur in eV entlang der gewählten Richtungen im k -Raum und `kvektor.dat`. Dieses enthält in der ersten Zeile die Angabe von `eshift`, die notwendig ist im File `input` zur Berechnung der Endzustände der Photoemission.

B.2.3 Die Volumenbandstruktur der Anfangszustände

Im Verzeichnis `bulkband` befindet sich ein Programm zur Berechnung der Volumenbandstruktur in der LCAO Basis. Es benötigt, wie auch `photo1x1.f`, die Überlappe `OVERTAB.XXX` und ein Eingabefile zur Geometrie `geom01.dat`. In diesem File werden Gitterkonstante und EHT-Parameter angegeben, außerdem die drei Translationsvektoren im Volumen und die (in diesem Fall Zinkblendestruktur) zweiatomige Basis mit deren orbitalen Zusammensetzung. Dann folgen noch Angaben zum Weg im k -Raum. Hierbei wird zusätzlich ein einzelner k -Wert, der die Lage des Valenzbandmaximums (im allgemeinen Γ) angibt, festgelegt. Der Niveauindex gibt an, welches Band das Valenzbandmaximum bildet. Das Ergebnis ist die Datei `bandstruktur.dat` mit der Volumenbandstruktur entlang des vorgegebenen k -Weges. Die Zahl in der zweiten Zeile gibt `ESHIFT` an, das entsprechend im Aufruf von `photo1x1.f` in `geometrie.in` berücksichtigt werden muß. Das Programm läßt sich mit `f77 volumen01.f -lnag -o volumen01.run` kompilieren.

B.3. NEUE SUBSTANZEN UND GEOMETRIEN

B.2.4 Die Berechnung der Überlappe

Das hierzu notwendige Programm befindet sich im Verzeichnis ueberlappe. Als Eingabefile benötigt es nur die Datei clroe.dat. Diese enthält die Tabellenwerte von Clementi und Roetti und die Stauchung (A_s , A_p) für die Wellenfunktion. Übersetzt wird das Programm mit `f77 ueberlorg.f -o ueberlorg.run`. Die NAG wird hier nicht benötigt.

B.3 Neue Substanzen und Geometrien

Das hier vorgestellte Programm ist zur Berechnung der Photoströme von unrekonstruierten, GaN(001) Oberflächen ausgelegt. Soll dieses geändert werden, so sind die notwendigen Anpassungen im Folgenden beschrieben. Wird die Substanz geändert, so sind zuerst die neuen Überlappe zu berechnen. Dazu sind die Tabellenwerte von Clementi und Roetti in die entsprechende Eingabedatei zu übernehmen und das Programm ueberlorg.run zu starten. Dann ist der Parameter ESHIFT für die Anfangszustände festzulegen. Dieses geschieht mit dem Programm volumen01.run. Dieses benötigt die neuen Überlappe (OVERTAB.XXX) und in geom01.dat sind die neuen EHT Parameter und die geänderte Gitterkonstante anzugeben. Falls die neue Substanz nicht der Zinkblendestruktur entspricht, dann sind sowohl die Angaben für Basis und Translationsvektoren als auch für den Weg im k-Raum anzupassen. Nach dem Ausführen von volumen01.run erhält man den notwendigen Parameter ESHIFT und hat gleichzeitig eine Kontrolle der EHT Parameter und der Überlappe. Die EHT Parameter für einige Substanzen sind von Starrost et al. tabelliert worden und können der Literatur entnommen werden [StSc96]. Den Parameter ESHIFT für die Endzustände legt man über das Programm pseudonag.run fest. Die hierzu notwendigen Änderungen wurden bereits weiter oben im Text beschrieben. Umfangreicher sind die notwendigen Änderungen im Photoemissionsprogramm. In photo1x1.f sind die Eingabefiles entsprechend anzupassen. Sollten sich hierbei Dimensionierungen, sprich die Anzahl der Blöcke, die Anzahl der Atome in den Blöcken oder die Anzahl der Orbitale ändern, so sind die entsprechenden Werte (im Eingabefile angegeben) im Quelltext ebenfalls zu ändern, und das Programm muß neu übersetzt werden. In der Berechnung der Endzustände sind ebenfalls die entsprechenden Änderungen in den Eingabedateien auszuführen. Außerdem müssen in MATCH.f im BLOCK DATA INIT die neuen Pseudopotentialparameter und die neue Gitterkonstante eingetragen werden. Sollte sich auch die Oberfläche ändern, so sind außerdem die reziproken Gittervektoren anzupassen. Dieses geschieht in WFMSUB2.f. Diese enthält die Routinen CGBULK und CGSURF. Hier sind die reziproken Gittervektoren für den Bulk und für die Oberfläche festgelegt. Soll die Anzahl der reziproken Gittervektoren geändert werden, so sind die Parameter MAXBLK und MAXSRF (geben den Radius im k-Raum an, aus dem reziproke Vektoren gesucht werden) und NGBULK und NGSURF (Anzahl der reziproken Vektoren

B.3. NEUE SUBSTANZEN UND GEOMETRIEN

ren im Bulk und in der Oberfläche) anzupassen. Dieses ist in MATCH.f, WFMSUB2.f, WFMSUB3.f und INTEGRATIONNEU.f notwendig. Ändert sich außerdem die Ausdehnung der Brillouinzone in z-Richtung, so ist in der Routine SELECT (WFMSUB1.f) der Parameter KRMAX anzupassen.

Literaturverzeichnis

- [AlSc91] Jose Luiz A. Alves, Jörk Hebenstreit und Matthias Scheffler; *Calculated atomic structures and electronic properties of GaP, InP, GaAs, and InAs(110) surfaces*
Phys. Rev. B **44**, 6188 (1991).
- [AnKa93] C.B.M. Andersson, J.N. Andersen, P.E.S. Persson und U.O. Karlsson; *Surface electronic structure of InAs(110)*
Phys. Rev. B **47**, 2427 (1993).
- [AnSt82] T. Ando, A.B. Fowler und F. Stern; *Electronic properties of two-dimensional systems*
Rev. Mod. Phys. **54**, 437 (1982).
- [Ba81] R.Z. Bachrach, R.S. Bauer, P. Chiaradia und G.V. Hansson; *Reconstructions of GaAs and AlAs surfaces as a function of metal to As ratio*
J. Vac. Sci. Technol. **19**, 335 (1981).
- [BaSc03] I. Bartoš, T. Strasser und W. Schattke; *Relation between Surface Crystallography and Surface Electron Structure of the Superlattice*
Surf. Rev. Lett. **10**, 195 (2003).
- [BeSp64] C.N. Berglunder und W.E. Spicer; *Photoemission Studies of Copper and Silver Theory*
Phys. Rev. A **136**, 1030 (1964).
- [Bi90] D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrup und L.E. Swartz; *Surface reconstructions of GaAs(100) observed by scanning tunneling microscopy*
Phys. Rev. B **41**, 5701 (1990).
- [Blo28] F.Bloch; *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*
Zeitschrift für Physik **52**, 555 (1928).
- [BlOr74] S. Bloom, G. Harbeke, E. Meier und I.B. Ortenburger; *Band structure and Reflectivity of GaN*
Phys. stat. sol. (b) **66**, 161 (1974).
- [CaFa88] M. Cardona, N.E. Christensen und G. Fasol; *Relativistic band structure and spin-orbit splitting of zinc-blende-type semiconductors*
Phys. Rev. B **38**, 1806 (1988).

LITERATURVERZEICHNIS

- [CaLe91] Y.Q. Cai, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, B. Usher, J. Fraxedas und L. Ley; *Photoemission study of the electronic structure of a (GaAs)₂/ (AlAs)₂ superlattice*
Phys. Rev. B **44**, 3787 (1991).
- [CaLe92] Y.Q. Cai, A.P.J. Stampfl, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, B. Usher und L. Ley; *Two-dimensional electronic structure $E_i(k_i^{\parallel}, k_i^{\perp})$ of GaAs(001) studied by angle-resolved photoemission*
Phys. Rev. B **46**, 6891 (1992).
- [Cha82] Y. Chang; *Complex band structures of zinc-blende materials*
Phys. Rev. B **25**, 605 (1982).
- [CC76] J. R. Chelikowsky und M.L. Cohen; *Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors*
Phys. Rev. **14**, 556 (1976).
- [ChEa83] T.-C. Chiang, R. Ludeke, M. Aono, G. Gandgren, F.J. Himpsel und D.E. Eastman; *Angle-resolved photoemission studies of GaAs(100) surfaces grown by molecular-beam epitaxy*
Phys. Rev. B **27**, 4770 (1983).
- [ClRo74] E. Clementi und C. Roetti; *Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions*
Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**, 177 (1974).
- [CoBe66] M. Cohen und T. Bergstresser; *Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures*
Phys. Rev. **141**, 789 (1966).
- [Con67] H. Conroy; *Molecular Schrödinger Equation. VIII. A New Method for the Evaluation of Multidimensional Integrals*
J. Chem. Phys. **47**, 5307 (1967).
- [DhMo97] S.S. Dhesi, C.B. Stagarescu, K.E. Smith, D. Doppalapudi, R. Singh und T.D. Moustakas; *Surface and bulk electronic structure of thin-film wurtzite GaN*
Phys. Rev. B **56**, 10271 (1997).
- [DiNe96] S.A. Ding, G. Neuhold, J.H. Weaver, P. Häberle, K. Horn, O. Brandt, H. Yang und K. Ploog; *Electronic structure of cubic gallium nitride films grown on GaAs*
J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 819 (1996).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Di75] R. Dingle; *Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics)*
Vieweg Braunschweig (1975).
- [Dit95] J. Dittmer; *Berechnung von Photoemissionsspektren für CdTe(110)*
Diplomarbeit, Kiel 1995.
- [DuUn96] C.B. Duke in *Handbook of Surface Science: Physical Structure*
W.N. Unertle (Ed.), Elsevier Amsterdam (1996).
- [Ed94] J.H. Edgar; *Properties of group III nitrides*
INSPEC (1994).
- [Ei05] A. Einstein; *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betref-
fenden heuristischen Gesichtspunkt*
Ann. Phys. **17**, 132 (1905).
- [ErKu85] G. Ertl und J. Küppers; *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*
VCH, Weinheim (1985).
- [EsTs70] L. Esaki und R. Tsu; *Superlattice and negative differential conductivity in
semiconductors*
IBM J. Res. Devel. **14**, 61 (1970).
- [FaXi96] W.J. Fan, M.F. Li, T.C. Chong und J.B. Xia; *Electronic properties of zinc-
blende GaN, AlN, and their alloys Ga_{1-x}Al_xN*
J. Appl. Phys. **79**, 188 (1996).
- [FeEa74] P.J. Feibelman und D.E. Eastman; *Photoemission spectroscopy - Correspon-
dence between quantum theory and experimental phenomenology*
Phys. Rev. B **10**, 4932 (1974).
- [FeWi76] B. Feuerbacher und R.F. Willis; *Photoemission and electron states at clean
surfaces*
J. of Phys. C: Solid State Physics **9**, 169 (1976).
- [FeHa97] G. Feuillet, H. Hamaguchi, K. Ohta, P. Hacke, H. Okumura und S. Yoshida;
Arsenic mediated reconstructions on cubic (001) GaN
Appl. Phys. Lett. **70**, 1025 (1997).
- [FiSc93] V. Fiorentini, M. Methfessel und M. Scheffler; *Electronic and structural pro-
perties of GaN by the full-potential linear muffin-tin orbital method: the role
of the d electrons*
Phys. Rev. B **47**, 13353 (1993).

LITERATURVERZEICHNIS

- [FrPa98] J. Fritsch, O.F. Sankey, K.E. Schmnidt und J.B. Page; *Ab initio calculation of the stoichiometry and structure of the (0001) surface of GaN and AlN*
Phys. Rev. B **57**, 15360 (1998).
- [GoCa89] S. Gopalan, N.E. Christensen und M. Cardona; *Band-edge states in short-period (GaAs)_m/(AlAs)_n superlattices*
Phys. Rev. B **39**, 5165 (1989).
- [GLC78] T. Grandke, L. Ley und M. Cardona; *Angle-resolved uv photoemission and electronic band structures of the lead chalcogenides*
Phys. Rev. B **18**, 3847 (1978).
- [Grc91] I. Grzegory und S. Krukowski; *Synthesis and Crystal Growth of A^{III}B^V Semiconducting Compounds Under High Pressure of Nitrogen*
Physica Scripta **T39**, 242 (1991).
- [Grc95] I. Grzegory, J. Jun, M. Bockowski, St. Krukowsk, M. Wroblewski, B. Jucznik und S. Porowski; *III-V Nitrides Thermodynamics and and crystal growth at high N₂ pressure*
J. Phys. Chem. Solids **56**, 639 (1995).
- [Hab83] S. Haber; *Parameters for Integrating Periodic Functions of Several Variables*
Math. Comp. **41**, 115 (1983).
- [Ha88] W. Hallwachs; *Über den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*
Ann. Phys. **33**, 301 (1888).
- [Hei63] V. Heine; *On the General Theory of Surface States and Scattering of Electrons in Solids*
Proc. Phys. Soc. **81**, 300 (1963).
- [Hei65] V. Heine; *Theory of Surface States*
Phys. Rev. **138**, A1689 (1965).
- [He86] J. Henk; *Berechnung der Valenzbandstruktur von Galliumarsenid für den Kristall mit Oberfläche*
Diplomarbeit, Kiel (1986).
- [He91] J. Henk; *Theoretische Analyse von Photoemissionsspektren am Beispiel der (110)-Oberfläche von Galliumarsenid*
Dissertation, Kiel (1991).

LITERATURVERZEICHNIS

- [HeSc89] J. Henk, W.Schattke, H.-P. Barnscheidt, C. Janowitz, R. Manzke und M. Skibowski; *Theoretical and experimental studies of the photoemission current from GaAs(110)*
Phys. Rev. B **39**, 13286 (1989).
- [HeSc93I] J. Henk und W. Schattke; *A Subroutine Package for Computing Green's Functions of Relaxed Surfaces by the Renormalization method*
Comput. Phys. Commun. **77**, 69 (1993).
- [HeSc93II] J. Henk, W. Schattke, H. Carstensen, R. Manzke und M. Skibowski; *Surface-barrier and polarization effects in the photoemission from GaAs(110)*
Phys. Rev. B **47**, 2251 (1993).
- [Her87] H. Hertz; *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*
Ann. Phys. **31**, 983 (1887).
- [Hi80] F.J. Himpsel; *Experimental determination of bulk energy band dispersions*
App. Optics **19**, 3964 (1980).
- [Hi83] F.J. Himpsel; *Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids*
Adv. in Phys. **32**, 1 (1983).
- [Hue96] S. Hüfner; *Photoelectron Spectroscopy*
Springer Verlag, Berlin (1996).
- [IvPi97] E.L. Ivchenko und G.E. Pikus; *Superlattices and Other Heterostructures*
Springer Series in Solid-State Sciences **110**, Springer Verlag Heidelberg (1997).
- [Ja00] S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan und R. Van Overstraeten; *III-nitrides: Growth, characterization, and properties*
J. Appl. Phys. **87**, 965 (2000).
- [KeZa74] G. Kedem und S. Zaremba; *A Table of Good Lattice Points in Three Dimensions*
Numer. Math. **23**, 175 (1974).
- [KeYu81] Hua Loo Keng und Wang Yuan; *Application of number theory to numerical analysis*
Springer/Science Press (1981).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Ke92] S.D. Kevan; *Angle-Resolved Photoemission*
Elsevier, Amsterdam (1992).
- [KI97] A. Kley; *Theoretische Untersuchungen zur Adatomdiffusion auf niederindizierten Oberflächen von GaAs*
Dissertation, Universität zu Berlin (1997).
- [KIWi03] Jan Klijn, Lilli Sacharow, Christian Meyer, Stefan Blügel, Markus Morgenstern und Roland Wiesendanger; *STM measurements on the InAs(110) surface directly compared with surface electronic structure calculations*
Phys. Rev. B **68**, 205327 (2003).
- [Kru90] C. Kruse; *Eine Selbstkonsistenzschleife für die Berechnung der Valenzbandstruktur von Galliumarsenid*
Diplomarbeit, Kiel (1990).
- [KSAP02] J. Henk, C.-H. Solterbeck, A. Bödicker, T. Strasser und W. Schattke; *Kieler Software for Angular Resolved Photoemission*
URL: <http://www.theo-physik.uni-kiel.de/theo-physik/schattke/>, Universität Kiel (2002).
- [LaJo81] P.K. Larsen, J.H. Neave und B.A. Joyce; *Angle-resolved photoemission from As-stable GaAs(001) surfaces prepared by MBE*
J. Phys. C **14**, 167 (1981).
- [LaJo82] P.K. Larsen, J.F. van der Veen, A. Mazur, J. Pollmann, J.H. Neave und B.A. Joyce; *Surface electronic structure of GaAs(001)-(2×4): Angle-resolved photoemission and tight-binding calculations*
Phys. Rev. B **26**, 3222 (1982).
- [LaJo83] P.K. Larsen, J.H. Neave, J.F. van der Veen, P.J. Dobson und B.A. Joyce; *GaAs(001)-c(4×4): A chemisorbed structure*
Phys. Rev. B **27**, 4966 (1983).
- [Le02] P. Lenard; *Über die lichtelectrische Wirkung*
Ann. Phys. **8**, 149, (1902).
- [LLR85] M.P. López-Sancho, J.M. López-Sancho und J. Rubio; *Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions*
J. of Phys. F: Metal Physics **15**, 851 (1985).
- [Ma64] O. Madelung; *Physics of III-V Compounds*
New York Wiley (1964).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Ma91] O. Madelung; *Semiconductors, Group IV Elements and III-V Compounds*
Data in Science and Technology, Springer Verlag (1991).
- [MaZu94] K.A. Mäder und A. Zunger; *Empirical atomic pseudopotential for AlAs/GaAs superlattices, alloys, and nanostructures*
Phys. Rev. B **50**, 17393 (1994).
- [MiSr99] R. Miotto, G.P. Srivastava und A.C. Ferraz; *Role of generalized-gradient approximation in structural and electronic properties of bulk and surface of β -GaN and GaAs*
Phys. Rev. B **59**, 3008 (1999).
- [Mo93] W. Mönch; *Semiconductor Surfaces and Interfaces*
Springer Verlag, Mülheim (1993).
- [MoJo00] M. Morgenstern, M. Getzlaff, D. Haude, R. Wiesendanger und R.L. Johnson; *Coverage dependence of the Fe-induced Fermi-level shift and the two-dimensional electron gas on InAs(110)*
Phys. Rev. B **61**, 13805 (2000).
- [NaFa99] S. Nakamura, G. Fasol; *The Blue Laser Diode GaN Based Light Emitters and Lasers*
Springer Verlag, Berlin (1999).
- [NeWa98] J. Neugebauer, T. Zywietz, M. Scheffler, J.E. Northrup und C.G. Van der Walle; *Clean and As-Covered Zinc-Blende GaN(001) Surfaces: Novel Surface Structures and Surfactant Behavior*
Phys. Rev. Lett. **80**, 3097 (1998).
- [NoNe96] J.E. Northrup und J. Neugebauer; *Theory of GaN($10\bar{1}0$) and ($11\bar{2}0$) surfaces*
Phys. Rev. B **53** 10477 (1996).
- [NoSm00] J. E. Northrup, J. Neugebauer, R.M. Feenstra und A.R. Smith; *Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model*
Phys. Rev. B **61**, 9932 (2000).
- [Oh91] T. Ohno; *Passivation of GaAs(001) surfaces by chalcogen atoms (S, Se and Te)*
Surf. Sci. **255**, 229 (1991).
- [OlMa90] J. Olde, G. Mante, H.-P. Barnscheidt, L. Kipp, J.-C. Kuhr, R. Manzke, M. Skibowski, J. Henk und W. Schattke; *Electronic structure of GaAs(001)*
Phys. Rev. B **41**, 9958 (1990).

LITERATURVERZEICHNIS

- [Ort98] J. W. Orton und C.T. Foxon; *Group III nitride semiconductors for short wavelength light-emitting devices*
Rep. Prog. Phys. **61**, 1 (1998).
- [PaBo94] M. Palumbo, L. Reining, R. W. Godby, C.M. Bertoni und N. Börnsen; *Electronic Structure of Cubic GaN with Self-Energy Corrections*
Europhys. Lett. **26**, 607 (1994).
- [Pen69II] J. Pendry; *The application of pseudopotentials to low-energy electron diffraction, II: Calculation of the reflected intensities*
J. Phys. C (Solid St. Phys.) **2**, 2273 (1969).
- [Pen69III] J. Pendry; *The application of pseudopotentials to low-energy electron diffraction, III: The simplifying effect of inelastic scattering*
J. Phys. C (Solid St. Phys.) **2**, 2283 (1969).
- [Poll96] J. Pollmann, P. Krüger, M. Rohlfing, M. Sabisch und D. Vogel; *Ab initio calculations of structural and electronic properties of prototype surfaces of group IV, III-V and II-VI semiconductors*
Appl. Surf. Sci. **104/105**, 1 (1996).
- [RaBe97] K. Rapcewicz, M. Buongiorno Nardelli und J. Bernholc; *Theory of surface morphology of wurtzite GaN(0001) surfaces*
Phys. Rev. B **56**, 12725 (1997).
- [ReCh90] S. Ren and Y. Chang; *Electronic properties of sulfur-treated GaAs(001) surfaces*
Phys. Rev. B **41**, 7705 (1990).
- [RuLo93] A. Rubio, J.L. Corkill, M.L. Cohen, E.L. Shirley und S.G. Louie; *Quasiparticle band structure of AlN and GaN*
Phys. Rev. B **48**, 11810 (1993).
- [SaSc92] D. Samuelson, E. Pehlke, W. Schattke, O. Anderson, R. Manzke und M. Skibowski; *Observation of Surface-Induced Photon Fields in the Photoemission of 1T - TiS₂*
Phys. Rev. B **46**, 10127 (1992).
- [SaSc93] D. Samuelson, A. Yang und W. Schattke; *Detection of the Longitudinal Photon Field in Surface Screening by Photoemission Spectra*
Surf. Sci. **287**, 676 (1993).

LITERATURVERZEICHNIS

- [SaSc95] D. Samuelsen und W. Schattke; *Photoemission by Screened Photon Fields from Layered Solids*
Surf. Sci. **327**, 379 (1995).
- [ScHo03] W. Schattke und M.A. Van Hove; *Solid State Photoemission and Related Methods*
WILEY-VCH (2003).
- [SlKo54] J.C. Slater und G.F. Koster; *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*
Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [SmNo97] A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, J. Neugebauer und J.E. Northrup; *Reconstruction of the GaN(000 $\bar{1}$) Surface*
Phys. Rev Lett. **79**, 3934 (1997).
- [SmNo98] A.R. Smith, V. Ramachandran, R.M. Feenstra, D.W. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer und J.E. Northrup; *Wurtzite GaN surface structures studied by scanning tunneling microscopy and reflection high energy electron diffraction*
J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1641 (1998).
- [Sol90] C.-H. Solterbeck; *Berechnung von Potentialbeiträgen für eine selbstkonsistente Bandstruktur von TiSe₂*
Diplomarbeit, Kiel (1990).
- [SoBa99] C. Solterbeck, O. Tiedje, T. Strasser, S. Brodersen, A. Bödicker, W. Schattke und I. Bartoš; *Optical potential and escape depth for electron scattering at very low energies*
J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **101-103**, 473 (1999).
- [StWa99] C. Stampfl und C.G. Van de Walle; *Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation*
Phys. Rev. B **59**, 5521 (1999).
- [StSc96] F. Starrost, S. Bornholdt, C. Solterbeck und W. Schattke; *Band-structure parameters by genetic algorithm*
Phys. Rev. B **53**, 12549 (1996),
Erratum Phys. Rev. B **54**, 17226 (1996).
- [St71] A. Stoud; *Approximate calculations of multiple integrals*
Prentice Hall (1971).

LITERATURVERZEICHNIS

- [SuUe95] M. Suzuki, T. Uenoyama und A. Yanase; *First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN*
Phys. Rev. B **52**, 8132 (1995).
- [Tam32] I. Tamm; *Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen.*
Phys. Z. Sowjet **1**, 732 (1932).
- [VoPo97] D. Vogel, P. Krüger und J. Pollmann; *Structural and electronic properties of group-III nitrides*
Phys. Rev. B **55**, 12836 (1997).
- [WaPo01] F.H. Wang, P. Krüger und J. Pollmann; *Electronic structure of 1×1 GaN(0001) and GaN(000 $\bar{1}$) surfaces*
Phys. Rev. B **64**, 035305 (2001).
- [We91] R.C. Weast; *Handbook of Chemistry and Physics*
71th Edition, CRC Press (1991).
- [We99] R. Weber; *Charakterisierung von NiAl(111) als Substrat zur AlN(0001) - Präparation und Untersuchung der elektronischen Struktur von GaN(10 $\bar{1}$ 0)*
Diplomarbeit, Universität zu Kiel (1999).
- [Wi99] J. Wichert; *Präparation und Charakterisierung von Oberflächen der III/V-Nitridhalbleiter AlN und GaN und Untersuchung ihrer elektronischen Struktur*
Doktorarbeit, Universität zu Kiel (1999).
- [WoHe52] M.Wolfsberg und L. Helmholz; *The Spectra and Electronic Structure of the Tetrahedral Ions MnO_4^- , CrO_4^{2-} and ClO_4^-*
The Journal of Chemical Physics **20**, 837 (1952).
- [Wo64] E.A. Wood; *Vocabulary of Surface Crystallography*
J. Appl. Phys. **35**, 1306 (1964).
- [XuOh99] Q.K. Xue, Q.Z. Xue, R.Z. Bakhtizin, Y. Hasegawa, I.S.T. Tsong, T. Sakurai und T. Ohno; *Structures of GaN(0001)- (2×2), - (4×4), and - (5×5) Surface Reconstructions*
Phys. Rev. Lett. **82**, 3074 (1999).
- [Ya96] H. Yang, O. Brandt und K. Ploog; *MBE Growth of Cubic GaN on GaAs Substrates*
Phys. Stat. Sol. (b) **194**, 109 (1996).

LITERATURVERZEICHNIS

- [YaBr96] H. Yang, O. Brandt, M. Wassermeier, J. Behrend, H.P. Schönherr und K.H. Ploog; *Evaluation of the surface stoichiometry during molecular beam epitaxy of cubic GaN on (001) GaAs*
Appl. Phys. Lett. **68**, 244 (1996).
- [YeCo98] Y.C. Yeo, T.C. Chong und M.F. Li; *Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN*
J. Appl. Phys. **83**, 1429 (1998).
- [YuGi88] E.T. Yu, D.H. Chow und T.C. McGill; *Commutativity of the GaAs/AlAs(100) band offset*
Phys. Rev. B **38**, 12764 (1988).
- [ZhLe93] X.D. Zhang, J.D. Riley, R.C.G. Leckey und L. Ley; *Conduction-band structure of GaAs as determined by angle-resolved photoemission*
Phys. Rev. B **48**, 17077 (1993).
- [ZhLo91] X. Zhu und S.G. Louie; *Quasiparticle band structure of thirteen semiconductors and insulators*
Phys. Rev. B **43**, 14142 (1991).

Liste der Veröffentlichungen

T. Strasser, L. Kipp, M. Skibowski, and W. Schattke; *Photoemission study of S adsorption on GaAs (001)*

New J. Phys., submitted (2004).

M. Morgenstern, T. Strasser, R. Adelung, M. Getzlaff, L. Kipp, M. Skibowski, W. Schattke, and R. Wiesendanger; *Contributions of the escape depth to photoelectron intensity of a well defined initial state*

Phys. Rev. B **70**, 081305(R) (2004).

A. Mugarza, A. Marini, T. Strasser, W. Schattke, A. Rubio, F.J. García de Abajo, J. Lobo, E.G. Michel, J. Kuntze, and J.E. Ortega; *Accurate band mapping via photoemission from thin films*

Phys. Rev. B **69**, 115422 (2004).

I. Bartoš, T. Strasser, W. Schattke; *Relation Between Surface Crystallography And Surface Electron Structure Of The Superlattice*

Surf. Rev. Lett. **10**, 194 (2003).

L. Plucinski, T. Strasser, B.J. Kowalski, K. Rossnagel, T. Boetcher, S. Einfeldt, D. Hommel, I. Grzegory, S. Porowski, B.A. Orłowski, W. Schattke, R.L. Johnson; *Electronic band structure of gallium nitride: a comparative angle-resolved photoemission study of single crystals and thin films*

Surf. Sci. **507-510**, 223 (2002).

I. Bartoš, T. Strasser, W. Schattke; *Electronic structure and photoemission spectra of thin $(GaAs)_n(AlAs)_n$ superlattices*

Surf. Sci. **507-510**, 160 (2002).

T. Strasser, C. Solterbeck, W. Schattke, I. Bartoš, M. Cukr, P. Jiříček; *Valence-band photoemission from GaAs(100)-c(4×4)*

Phys. Rev. B **63**, 085309 (2001).

T. Strasser, C. Solterbeck, W. Schattke, I. Bartoš, M. Cukr, P. Jiříček, C. S. Fadley, M. A. van Hove; *One-step photoemission calculations for ideal GaAs(001) and AlAs(001) surfaces and $(GaAs)_m(AlAs)_n$ superlattices*

Phys. Rev. B **63**, 195321 (2001).

R. Adelung, J. Brandt, K. Rossnagel, O. Seifarth, L. Kipp, M. Skibowski, C. Ramírez, T. Strasser, W. Schattke; *Tuning Dimensionality by Nanowire Adsorption on Layered Materials*

Phys. Rev. Lett. **86**, 1303 (2001).

- K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski, C. Solterbeck, T. Strasser, W. Schattke, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur, J. Pollmann; *Three-dimensional Fermi surface determination by angle-resolved photoelectron spectroscopy*
Phys. Rev. B **63**, 125104 (2001).
- T. Strasser, C. Solterbeck, W. Schattke, I. Bartoš, M. Cukr, P. Jiříček, C. S. Fadley, M. A. van Hove; *A theoretical investigation of photoemission spectra from $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2$ superlattices*
J. Electron Spectrosc. **114-116**, 1127 (2001).
- C. Solterbeck, O. Tiedje, T. Strasser, S. Brodersen, A. Bödicker, W. Schattke, I. Bartoš; *Optical potential and escape depth for electron scattering at very low energies*
J. Electron Spectrosc. **101-103**, 473 (1999).
- J. Wichert, R. Weber, L. Kipp, M. Skibowski, T. Strasser, F. Starrost, C. Solterbeck, W. Schattke, T. Suski, I. Grzegory, S. Porowski; *Angle Resolved Photoemission Spectroscopy of $\text{GaN}(10\bar{1}0)$: Experiment and Theory*
Phys. stat. sol. (b) **215**, 751 (1999).
- L. Kipp, K. Roßnagel, C. Solterbeck, T. Strasser, W. Schattke, M. Skibowski; *How to Determine Fermi Vectors by Angle-Resolved Photoemission*
Phys. Rev. Lett. **83**, 5551 (1999).
- T. Strasser, C. Solterbeck, F. Starrost, W. Schattke; *Valence-band photoemission from the $\text{GaN}(0001)$ surface*
Phys. Rev. B **60**, 11577 (1999).
- T. Strasser, F. Starrost, C. Solterbeck, W. Schattke; *Valence-band photoemission from $\text{GaN}(001)$ and GaAs:GaN surfaces*
Phys. Rev. B **56**, 13326 (1997).

Tagungsbeiträge

T. Strasser, C. Solterbeck, W. Schattke, I. Bartoš, M. Cukr, P. Jiříček, C.S. Fadley, M.A. Van Hove; *A theoretical investigation of photoemission spectra from (GaAs)₂(AlAs)₂ superlattices*

Posterbeitrag, 8th ICESS, Berkeley USA (2000).

C. Solterbeck, O. Tiedje, T. Strasser, S. Brodersen, A. Kistner, W. Schattke, I. Bartoš; *Determination of the Optical Potential for Electron Scattering at very low Energies*

Posterbeitrag, 12th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, San Francisco USA (1998).

T. Strasser, A. Bödicker, O. Tiedje, C. Solterbeck, W. Schattke; *Valence band photoemission and many body effects in TiTe₂*

Posterbeitrag, 10th International Conference of Solid Surfaces, Birmingham Großbritannien (1998).

T. Strasser, F. Starrost, C. Solterbeck, W. Schattke; *Valence band photoemission from GaN(001) and GaAs:GaN-surfaces*

Posterbeitrag, Fourth Nordic Conference on Surface Science, Ålesund Norwegen (1997).

T. Strasser, A. Bödicker, C. Solterbeck, W. Schattke; *Valence band photoemission from S/GaAs(001)*

Posterbeitrag, VII-th Symposium on Surface Physics, Třešť Tschechien (1996).

Summarization (in English)

In this thesis, the software package KSAP (Kieler Software for Angular Resolved Photoemission) is used to calculate within the one-step model the spectra of the angle resolved photoemission spectroscopy for different III/V semiconductor surfaces. The numerical results are not only used to compare the experimental and theoretical spectra qualitatively. Moreover, the information from of a full calculation such as the matrix elements, complex band structure and density of states allow to analyze the microscopic details of the measured photocurrent.

Gallium nitride has attracted considerable interest because of its application for blue light-emitting diodes and lasers. This thesis presents the photoemission spectra calculated for different surfaces of the cubic and the wurtzite phases of GaN. The direct comparison between experimental and theoretical spectra shows a better agreement, as could be expected by a comparison between an experimental band mapping and calculated band structures. In particular, for the case of GaN(0001) the numerical freedom is used to calculate spectra series in normal emission based on different theoretical band structures. The systematic comparison with experimental results allows the accurate determination of the valence band width, which permits the assessment of the accuracy of different *ab initio* band structure calculations for GaN. Furthermore, a shift in the binding energy of about 1.0 eV between the corresponding theoretical and experimental structures was observed. This difference could be related to the uncertainty in the experimental determination of the valence band maximum.

Total energy calculations predict for GaN a stable 1×1 reconstruction of the (001) and (0001) surfaces respectively, which are stabilized through the metallic Ga bonds, a property rather different compared to semiconductors like GaAs. Within the scope of the photoemission calculations, some features of the measured spectra are clearly related to emission from these characteristic gallium layers, which underline the reliability of the used surface model.

With GaAs(001)-c(4×4) surfaces and $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_m$ *Superlattices* the calculations are extended to systems with large unit cells parallel and longer periodicity perpendicular to the surface, respectively. For the GaAs(001)-c(4×4) surfaces, it is shown that in experiment the expected periodicity of a surface state is lost, which is related to the interaction between the contributions of the bulk and the surface to the photocurrent. It was demonstrated through the calculated photoemission spectra of $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_m$ *Superlattices* that photoemission, usually expected to be surface sensitive, can detect the change of the bulk periodicity. The features of the spectra associated to the change of the bulk periodicity are a lower dispersion of emission which are related to direct transitions, the occurrence of minigaps, which are detectable in the spectra, and the energetical position of surface states within these minigaps, which is strongly affected by the surface termination. Furthermore, the theoretical analysis allows to determine the contribution of the atomic layers below the surface to the photocurrent. It is shown that for a single emission, small differences in the photon energy changes drastically the depth of these layers.

The latest effect is analyzed in more detail for InAs. Experimental techniques allow to prepare samples with a well defined initial state at the upper conduction band edge. The photoemission spectra, which was measured in constant initial state mode, can be related to escape depth by theory. This shows that for low excitation energy, as used in the ultraviolet photoelectron spectroscopy, the band structure effects in the final states strongly affect the escape depth. Therefore, the well known universal curve of escape depth should be used carefully in this energy region.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen herzlich bedanken, die in vielseitiger Weise mit zu dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Hochschullehrer Prof. Dr. W. Schattke für die Gelegenheit, unter seiner Anleitung in die Welt der Elektronenspektroskopie einzusteigen und für den gewährten Freiraum bei der Ausgestaltung dieses vielseitigen Themas.

Prof. Dr. M.A. Van Hove und Dr. F.J. García de Abajo danke ich für die Möglichkeit in Berkeley und San Sebastian mit der *Multiple Scattering Technik* einen alternativen Zugang zur Photoemission kennengelernt zu haben. Die Aufenthalte bei Ihnen werden mir unvergessen bleiben.

Prof. Dr. I. Bartoš danke ich für die zahlreichen gemeinsamen Arbeiten und die vielseitigen Anregungen.

Wichtig für das Gelingen der Arbeit waren auch die Mitglieder der Arbeitsgruppe Schattke. Besonders hervorheben möchte ich Dr. Sven Brodersen und Dr. Claudia Ramírez. Especialmente a Claudia le doy las gracias por la amistad, los momentos compartidos y las discusiones más ajá de la física. El hecho de haber cocinado juntos ha ampliado mis conocimientos y nunca jamás me olvidaré que parte del puerro va al horno.

Geprägt war diese Arbeit durch den engen Kontakt mit dem IV-Stock des Institutes für Experimentelle und Angewandte Physik. Hier gilt der Dank Prof. Dr. M. Skibowski und Prof. Dr. L. Kipp für Ihre stetige Diskussionsbereitschaft und Unterstützung. Mit Ihren Gruppen haben sich zahlreiche Kooperationsmöglichkeiten ergeben, wobei hier insbesondere Dr. Jan Wichert, Dr. Rainer Adelung, Dr. Rüdiger Weber, Dr. Kai Rossnagel und Dipl. Physiker Christian Halm zu nennen sind.

Prof. Dr. M. Morgenstern und Dr. L. Plucinski gilt der Dank für die Zusammenarbeit bei der Bestimmung der Austrittstiefe, bzw. dem gemeinsamen Interesse für GaN.

Christine Brasack hat Ihr Motto „niemals aufgeben“ mit dem Korrekturlesen dieser Arbeit wieder einmal unter Beweis gestellt. Hierfür, sowie ihre Freundschaft und unseren gemeinsamen Kampf gegen den inneren Schweinehund herzlichen Dank.

Ohne meine Eltern Horst und Erika Strasser wäre das Studium der Physik in Kiel nicht möglich gewesen. Sie, Anja, Sonja, Thorsten und Lara sind bei allen Turbulenzen die Familie, die ich gegen keine andere tauschen möchte.

Lebenslauf

Zur Person

Thomas Horst Strasser
wohnhaft in 24116 Kiel, Eckernförder Str. 59
geboren am 9. Juli 1971 in Uelzen
Familienstand: ledig
Deutsche Staatsangehörigkeit
Eltern: Horst und Erika Strasser

Schulische Ausbildung

1977-1981	Grundschule Bad Bevensen
1981-1983	Orientierungsstufe Bad Bevensen
1983-1987	Realschulzweig der KGS-Bad Bevensen
1987-1990	Gymnasiale Oberstufe der KGS-Bad Bevensen Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife am 15. Mai 1990

Berufliche Ausbildung

Oktober 1990-Oktober 1994	8 Semester Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
23. Januar 1996	Hauptdiplom in Physik Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Schattke zum Thema: <i>Berechnung von Photoemissionsspektren für reine und schwefelbedeckte GaAs(001)-Oberflächen</i>
1996-2005	Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. W. Schattke
Juli 1996-Juli 1998	Stipendium nach dem Landesgesetz zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses
April 1998 - Januar 2001	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Theoretische Physik und Astrophysik
November-Dezember 2000	Gast bei Prof. M.A. van Hove am Lawrence Berkeley National Laboratory, Kalifornien
August-November 2002	Gast bei Dr. F.J. Garcia de Abajo am Donostia International Physics Center San Sebastian, Spanien
seit Februar 2001	Mitarbeiter der Mathematischen Hauptabteilung der Provinzial Nord Lebensversicherung AG, Kiel

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, daß ich diese Arbeit unter Anleitung meiner wissenschaftlichen Lehrer und nur mit den in der Dissertation angegebenen Hilfsmitteln selbstständig angefertigt habe.

Die Dissertation wurde weder ganz noch zum Teil an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt.

Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht vorgenommen.

Kiel, den