

4.4 ZnSe/HOPG

Halbleitende Quantenstrukturen stehen aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften immer mehr im Interesse zahlreicher Untersuchungen. Dabei sind Quantenstrukturen aus einer Abfolge dünner epitaktischer Schichten, den so genannten „Quantum Wells“ (QW), bereits erfolgreich in praktische Anwendungen integriert [204, 205]. Aufgrund der einzigartigen elektronischen und optischen Eigenschaften ist man bemüht, die Dimension der Quantisierung weiter zu reduzieren. Dabei werden z.B. über lithographische Methoden 1-dimensionale Strukturen, die so genannten Quantendrähte („Quantum Wires“), realisiert.

Insbesondere für optoelektronische Anwendungen führt die weitere Reduzierung der Dimension zu 0-dimensionalen Quantenpunkten („Quantum Dots“, QD) der optisch aktiven Elemente z.B. in Halbleiter-Lasern zu einer Zunahme der optischen Verstärkung („gain“) bzw. Reduzierung der optischen Linienbreite. Darüber hinaus führt eine Dimensionsreduzierung in Bereiche, in denen Quanteneffekte auftreten, zu einer Blauverschiebung der optischen Emission. Das Forschungsinteresse zielt auf die Synthese einer zweidimensionalen Anordnung optoelektronisch aktiver QDs mit enger Größenverteilung und möglichst defektfreier Struktur [206–215]. Hierzu wird vor allem der Weg der wachstumsinduzierten Selbstorganisation durch gitterfehlangepasste Heteroepitaxie verfolgt („strain induced self organized QDs“) [216, 217].

Eine alternative Route zur Synthese 0-dimensionaler Quantenpunkte könnte die Epitaxie optoelektronisch aktiver Verbindungen auf van der Waals-Oberflächen darstellen. Wie bereits beschrieben, führt die Abscheidung auf diesen Oberflächen zur Ausbildung epitaktischer Kristallite mit enger Größenverteilung.³² Inwieweit die QvdW-epitaktischen Kristallite spannungs- und somit versetzungsfrei aufwachsen, ist bislang noch nicht eindeutig geklärt, wird aber nach bisherigen Erkenntnissen zum fundamentalen Prinzip der vdW-Epitaxie angenommen.

Die Abscheidung von ZnSe auf HOPG erfolgte deshalb mit dem Ziel nachzuweisen, ob sich bei der graduellen Ausbildung der ZnSe-Valenzbandstruktur im PE-Experiment Anzeichen für Quantisierungseffekte in der elektronischen Struktur erkennen lassen. In ähnlichen Experimenten konnten diese Effekte bereits für heteroepitaktische und einige vdW-Systeme nachgewiesen werden [121, 218, 219].

Grundvoraussetzung für das Auftreten quantisierter Zustände in der elektronischen Struktur der aufwachsenden ZnSe-Inseln ist eine so genannte *elektronische Entkopplung* zwischen Deponat (ZnSe) und Substrat (HOPG). Dies bedeutet, dass die elektronischen Wellenfunktionen der Valenzbänder des ZnSe, die im Volumenkristall delokalisiert sind, nicht über die Grenzfläche in das Substrat reichen dürfen. Nur die Beschränkung der Wellenfunktion auf die aufgewachsenen Inseln erlaubt deshalb die Ausbildung diskreter elektronischer Zustände im Valenzband des ZnSe.

Anhand der Betrachtung der in Abbildung 4.59 dargestellten elektronischen Bandstruk-

³²siehe z.B. experimentelle Ergebnisse: ZnSe/GaSe (Kapitel 4.1.1) bzw. ZnSe/GaSe/Si (Kapitel 4.3)

tumsparameter für die ZnSe-Abscheidung wurde eine relativ geringe Substrattemperatur von $T_S=100^\circ\text{C}$ kontrolliert eingestellt. Die ZnSe-Aufdampftrate wurde über Schwingquarzmessung auf einen mittleren Wert von $0.3\text{\AA}/\text{s}$ bestimmt. Durch diese Wahl der Wachstumsparameter ist eine möglichst kleine Korngröße mit gleichzeitig enger Größenverteilung beabsichtigt. Nach jedem Aufdampfschritt erfolgte die Messung der Valenzbänder mittels UPS, die der Rumpfniveaus mittels XPS.

Morphologie

Abbildung 4.60 zeigt eine dreidimensionale Darstellung der mittels c-AFM gemessenen Oberflächentopographie des HOPG-Substrats bei einer moderaten ZnSe-Bedeckung.

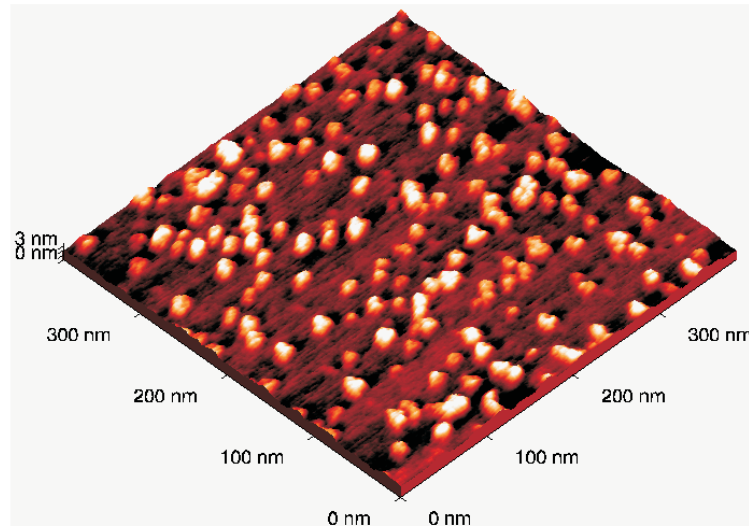


Abbildung 4.60: ZnSe auf HOPG ($T_{\text{Substr.}} = 100^\circ\text{C}$, ZnSe-Rate = $0.3\text{\AA}/\text{s}$): quasi-3D-Darstellung der initiellen Keimbildung (HOPG + 9.2nm ZnSe). Die Bildanalyse ergibt eine durchschnittliche Kristallitgrößenverteilung zwischen $d=14\text{nm}$ - 22nm .

Die mittels Schwingquarz gemessene, abgeschiedene ZnSe-Menge entspricht nominell (bei Annahme eines Haftkoeffizienten von $\alpha = 1$) einer Schichtdicke von ungefähr $d=9.2\text{nm}$. Tatsächlich zeigt die Auswertung der Topographieuntersuchung die Ausbildung kleiner, statistisch verteilter ZnSe-Kristallite mit noch zum großen Teil unbedeckten Bereichen des HOPG-Substrats. Die Kristallitgröße variiert dabei über den gemessenen Bereich von $400\text{nm} \times 400\text{nm}$ zwischen ungefähr $d=14\text{nm}$ - 22nm . Bei einem angenommenen mittleren Kristallitdurchmesser von $d=18\text{nm}$ ergibt sich eine Bedeckung des Substrats von ca. 25%

und eine Abweichung vom mittleren Durchmesser um $\pm 22\%$. Allerdings liegt die Kristallitgrößenverteilung eng um den mittleren Korndurchmesser von 18nm. Die Kristallitform erscheint im Bild durchweg rundlich mit einer Kristallithöhe von ca. 3nm. Die Kristallite scheinen bis auf wenige Ausnahmen nicht agglomert. Die offensichtlich in der Darstellung nicht ausgebildete Facettierung der Kristallite kann sowohl an der noch zu geringen Kristallitgröße, der möglicherweise zu geringen Substrattemperatur wie auch an Abbildungsfehlern im AFM (Spitzeneffekt) liegen.

Elektronische Eigenschaften

Der Übergang vom unbedeckten HOPG-Substrat zur geschlossenen ZnSe-Schicht zeigt sich im PE-Experiment in Abbildung 4.61. Die pro Depositionsschritt aufgebrauchte Menge an ZnSe (siehe Abbildung 4.63) beträgt ungefähr 20\AA . Die Auswertung der Rumpfniveaus (C1s, Zn2p, Se3d) mittels Anpassen simulierter Voigt-Profile liefert keinen Hinweis auf das Vorhandensein zusätzlicher chemischer Komponenten. Damit kann eine Grenzflächenreaktion bzw. Interdiffusion zwischen HOPG-Substrat und aufwachsendem ZnSe im Rahmen der Messgenauigkeit weitgehend ausgeschlossen werden. Die energetische Lage der Rumpfniveaus ändert sich mit zunehmender ZnSe-Schichtdicke nur minimal in Richtung kleinerer Bindungsenergie (BE) mit $BE(\text{C1s})=284.6\text{eV}$, $BE(\text{Zn2p}_{3/2})=1021.8\text{eV}$ und $BE(\text{Se3d})=54.4\text{eV}$.

Der für die bislang diskutierten QvdW-Systeme teilweise beobachtete inhibierte Nukleationsprozess bzw. die zumeist hohe erforderliche Abscheidemenge an II-VI Material zur vollständigen Unterdrückung des PE-Substratsignals wird hier nicht beobachtet. Vielmehr scheint das HOPG-Substrat bei einer nominellen Aufdampfmenge von 19.2nm ZnSe vollständig bedeckt. Zum einen könnte dies einem generell größeren Haftkoeffizienten des ZnSe auf HOPG zugeschrieben werden, andererseits führt die Erniedrigung der Substrattemperatur auf $T_S=100^\circ\text{C}$ zu einer Verschiebung des Verhältnisses zwischen Adsorptions- und Desorptionsrate und somit zu einer stärkeren Keimbildung.

Zur Berechnung der in Abbildung 4.62 dargestellten Bandanpassung von ZnSe auf HOPG wurden die Abstände der Rumpfniveaus zum Valenzbandmaximum sowie die jeweiligen Austrittsarbeiten aus dem Einsatz der PE-Intensität in den in Abbildung 4.63 dargestellten UP-Spektren für das unbedeckte Substrat und für die geschlossene ZnSe-Schicht bestimmt. Eine eventuell auftretende Bandverbiegung ergibt sich aus dem Verlauf der Differenz zwischen Rumpfniveau-BE und Abstand zwischen VBM und Rumpfniveau für die gemessenen Niveaus C1s, Se3d und Zn2p. Aus diesem in Abbildung 4.62(b) dargestellten Verlauf ergibt sich keine nennenswert zu beobachtende Bandverbiegung. Weiterhin lässt sich aus dem gemittelten Abstand zwischen den oben genannten Verläufen für die beiden Niveaus der aufwachsenden Schicht (Zn2p, Se3d) und dem Substratsignal (C1s) die Valenzbanddiskontinuität für den Übergang vom Substrat zur Schicht zu $\Delta\text{VBM}=-1.0\text{eV}$ bestimmen.

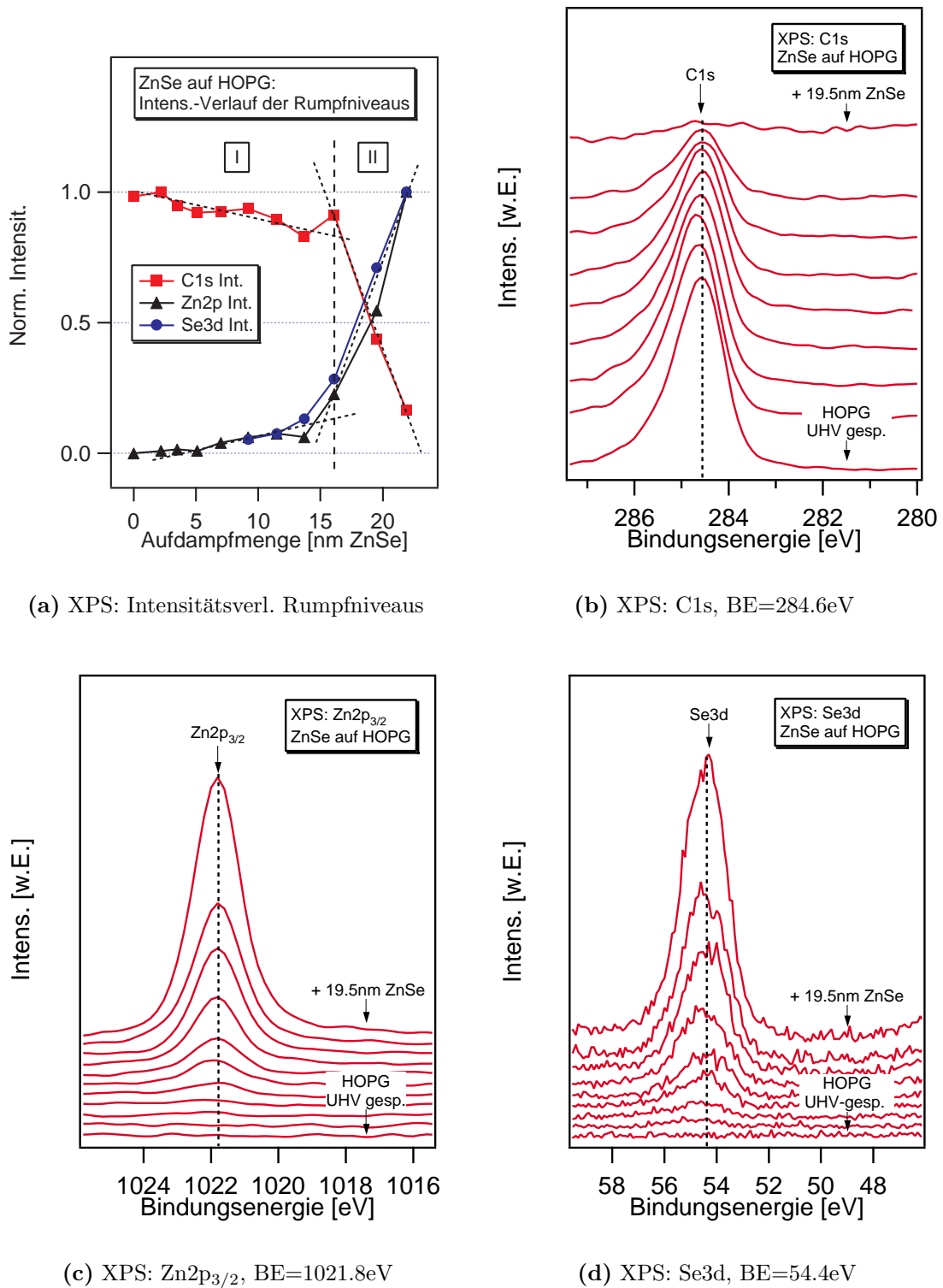


Abbildung 4.61: XPS: ZnSe auf HOPG ($T_{\text{Substr.}} = 100^\circ\text{C}$, ZnSe-Rate = $0.3\text{\AA}/\text{s}$).

Damit ergibt sich das in 4.62(a) dargestellte Banddiagramm mit den eingetragenen spezifischen Werten für die Austrittsarbeiten ($\phi_{\text{ZnSe}} = 5.62\text{eV}$, $\phi_{\text{HOPG}} = 4.67\text{eV}$), die Elektronenaffinität ($\chi_{\text{ZnSe}} = 3.92\text{eV}$) sowie das Ionisationspotential ($I_{\text{P,ZnSe}} = 6.62\text{eV}$) unter Verwendung von Literaturwerten für die Bandlücke von ZnSe. Die Banddiskontinuitäten für den Übergang von HOPG zu ZnSe ergeben sich zu $\Delta\text{VBM}=-1.0\text{eV}$, $\Delta\text{LBM}=1.7\text{eV}$ sowie dem Dipolsprung im Vakuumniveau von $\delta=1.2\text{eV}$. Die Höhe des Grenzflächendipols liegt mit $\delta=1.2\text{eV}$ deutlich über den experimentell bestimmten Werten für die II-VI/III-VI-Grenzfläche (siehe vorherige Kapitel). Vergleichbar ist dieser Wert mit den von Löher bestimmten Werten für die II-VI/TMDC-Grenzfläche [135].

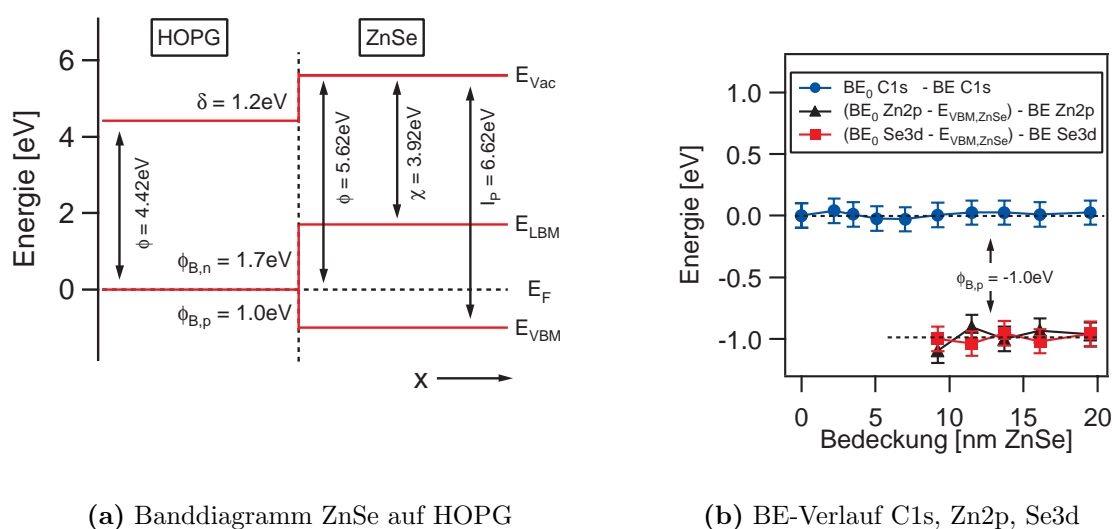
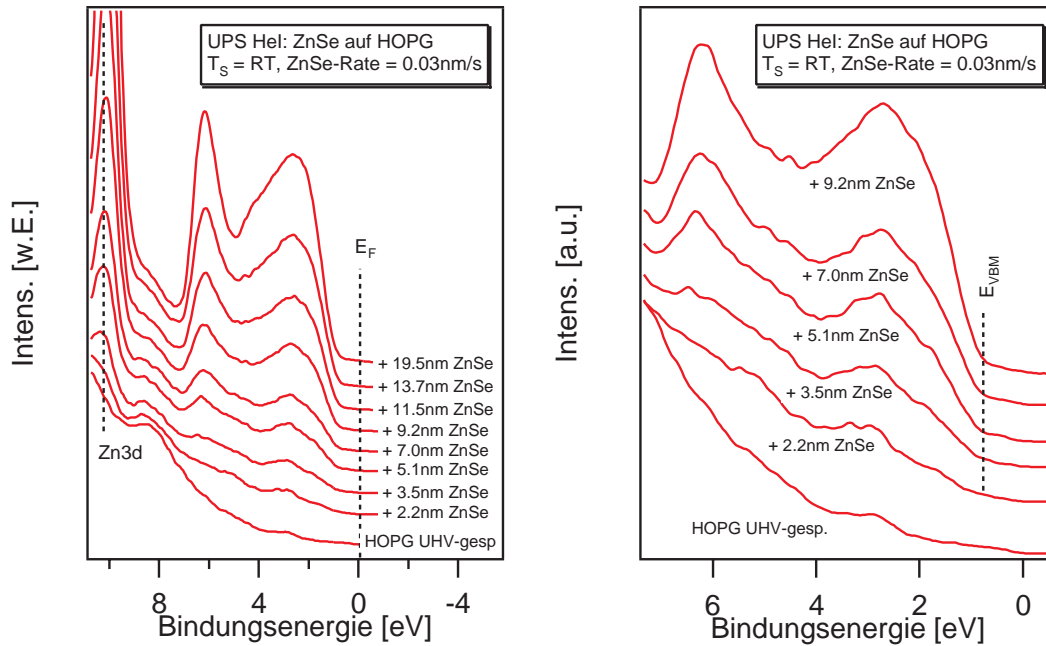


Abbildung 4.62: (a) Schematisches Banddiagramm für die Bandanpassung von ZnSe auf HOPG. (b) Verlauf der Bindungsenergie für das C1s-, Zn2p- sowie Se3d-Rumpfniveau. Dargestellt ist der Verlauf der Differenz aus Rumpfniveau-BE und Abstand zwischen Rumpfniveau und Valenzbandmaximum. Es resultiert daraus eine durchschnittliche Diskontinuität im Valenzbandübergang von $\Delta\text{VBM}=-1.0\text{eV}$.

Abbildung 4.63(a) zeigt das mit HeI-Strahlung gemessene UP-Valenzbandspektrum für die Abscheidung von ZnSe auf HOPG. Man erkennt den graduellen Übergang vom strukturlosen VB-Bereich des HOPG-Substrats zur deutlichen Ausbildung des ZnSe-Valenzbandspektrums mit den charakteristischen Strukturen bei $\text{BE} \approx 2.5\text{eV}$, $\text{BE} \approx 6.0\text{eV}$ und dem Zn3d-Niveau bei $\text{BE} = 10.1\text{eV}$. Bereits nach dem ersten Aufdampfschritt von nominell 2.2nm ZnSe zeigt sich eine deutliche Veränderung im Valenzbandspektrum. Noch deutlicher zu erkennen ist dies in der Detailvergrößerung des oberen VB-Bereichs in Abbildung 4.63(b). Der Übergang des VB-Spektrums vom unbedeckten zum moderat mit ZnSe bedeckten HOPG Substrat zeigt hierbei keinen Hinweis auf das Vorhandensein zusätzlicher Strukturen, wie sie eingangs erwähnt wurden. Vielmehr bildet sich bereits ab einer nominellen Bedeckung von ca. 5nm deutlich die für Volumen-ZnSe charakteristische Valenzband-

struktur aus. Nach dem letzten Depositionsschritt ist eine weitere Komponente im ZnSe Valenzbandspektrum (Abbildung 4.63(a)) bei einer Bindungsenergie von $BE \approx 4\text{eV}$ zu erkennen. Zusätzliche Strukturen im oberen VB-Bereich, wie sie in anderen Systemen aufgrund auftretender Quanteneffekte zu finden sind (siehe [218]), oder eine wachstumsabhängige Verschiebung des ZnSe-Valenzbandmaximums (siehe [219]) sind in den vorliegenden VB-Spektren nicht festzustellen.



(a) HeI VB: ZnSe/HOPG

(b) HeI VB: ZnSe/HOPG

Abbildung 4.63: UPS, HeI: (a) Entwicklung des VB vom unbedeckten zum vollständig mit ZnSe bedeckten HOPG-Substrat. Eingezeichnet ist die Lage des Fermineiveaus E_F ($BE=0\text{eV}$) und des Zn3d-Niveaus ($BE=10.2\text{eV}$) (b) Detailvergrößerung des oberen VB-Bereichs bis zu moderater ZnSe-Bedeckung ($d=9.2\text{nm}$ ZnSe).

Diskussion

Ähnlich den vorab beschriebenen experimentellen Ergebnissen für die II-VI-Epitaxie auf Schichtgitterchalkogeniden zeigt die Abscheidung von ZnSe auf HOPG die für die vdW-artigen Oberflächen charakteristische Tendenz zum ausgeprägten Inselwachstum (Volmer-Weber-Modus). Der Durchmesser der synthetisierten Kristallite liegt im Bereich moderater Bedeckung in einer Größenordnung von $d \approx 18\text{nm}$ mit einer relativ engen Korngrößenverteilung von ungefähr $\pm 4\text{nm}$. Besonderheiten in der Evolution des VB-Spektrums beim Übergang vom unbedeckten zum vollständig bedeckten HOPG-Substrat, die durch die ein-

gangs beschriebenen, größenbedingten Quanteneffekte erklärt werden könnten, sind nicht zu beobachten. Eine Erklärung hierfür ist die nach wie vor relativ hohe Kristallitgröße. Bei vergleichbaren Experimenten wurden die Quanteneffekte für Kristallite beobachtet, die um eine Größenordnung kleiner sind [218, 219]. Weiterhin wird infolge des integralen Charakters der PES-Messmethode über eine große Anzahl von ZnSe-Kristalliten gemittelt, wodurch selbst bei eventuell auftretenden Quanteneffekten diese sich überlagern und so diskrete Strukturen im VB-Spektrum verwischen lassen würden. Ebenfalls nicht auszuschließen ist, dass aufgrund der niedrigen Wachstumstemperatur das Aufwachsen der ZnSe-Kristallite nicht epitaktisch monokristallin, sondern amorph bzw. polykristallin erfolgt. Dadurch würden sich ebenfalls eventuell auftretende Quanteneffekte in einzelnen Kristalliten über den gemessenen Bereich der Substratoberfläche heraus mitteln.