

Kapitel 5

Abschließende Diskussion und Ausblick

Untersucht wurden das Wachstumsverhalten und die Eigenschaften der Bandanpassung für die Deposition der II-VI Halbleiterverbindungen ZnSe und CdTe auf den III-VI Schichtgitteroberflächen von GaSe und InSe sowie GaSe-halblagenterminiertem Si(111). Aufbauend auf den Ergebnissen von *Löher* (II-VI Halbleiter auf TMDCs, [135]) sollte versucht werden, das grundlegende Verständnis der vdW-Epitaxie (2D/2D) durch die Verwendung verschiedener II-VI/III-VI-Kombinationen im Bereich der QvdW-Epitaxie (3D/2D oder 3D/2D/3D) weiter zu vertiefen. Hierbei stand vor allem der für die mögliche technologische Anwendung der III-VI Verbindungen als Pufferschicht in der Halbleiter-Heteroepitaxie (3D/2D/3D) bedeutsame Aspekt im Vordergrund, ob es möglich ist, durch geeignete Wahl der Depositionsparameter bzw. durch Modifikation der Schichtgitteroberflächen Frank-van der Merwe-artiges Lagenwachstum der II-VI Verbindungen zu erreichen. Darüber hinaus sollten die Ergebnisse der II-VI/III-VI Systeme ansatzweise auf die Deposition von II-VI Verbindungen auf der erst seit kurzer Zeit erfolgreich demonstrierten GaSe-Halblagenterminierung von Si(111)-Oberflächen übertragen werden.

Die Untersuchung der QvdW-Systeme ZnSe/GaSe, ZnSe/InSe und CdTe/GaSe liefert keinen Hinweis auf das gewünschte Lagenwachstum der II-VI Verbindungen. Trotz systematischer Variation der zugänglichen Depositionsparameter (Substrattemperatur, Depositionsrate, Aufdampfwinkel) erfolgt in allen Systemen das Wachstum der deponierten II-VI Verbindungen in Form dreidimensionaler Inseln. Die detaillierte Analyse der Wachstumsmorphologie zeigt dabei trotz unterschiedlichster Gitterfehlانpassung (bis zu $\epsilon=22.552\%$ im System CdTe/GaSe) durchweg epitaktisches Wachstum im Bereich der in dieser Arbeit optimierten Abscheidebedingungen.

Die sich einstellende Orientierungsbeziehung zwischen II-VI Deponat und den jeweiligen (0001)-Schichtgitteroberflächen führt zu einer den Ergebnissen der II-VI/TMDC Systemen vergleichbaren Epitaxierelation mit II-VI(111)||III-VI(0001). Zusätzlich kann anhand der LEED-Untersuchungen die azimuthale Ausrichtung der II-VI Kristallite auf den (0001)-Schichtgitteroberflächen nachgewiesen werden, wobei die genaue azimuthale Epitaxierela-

tion aufgrund der Messbedingungen nicht angegeben werden kann.

Diese Beobachtung, dass die II-VI Verbindungen in Form unabhängig nukleierender und azimuthal ausgerichteter Kristallite epitaktisch auf die vdW-Oberflächen aufwachsen, kann nur durch eine richtungsabhängige Substrat-Deponat-Wechselwirkung erklärt werden. Offensichtlich kommt es dabei bereits im frühen Stadium des Keimwachstums der II-VI Verbindungen zu einer Ausrichtung der Nuklei, wodurch die azimuthale Ausrichtung selbst für hohe Gitterfehlanspassungen erklärt wird. Obwohl nach dem Grundprinzip der vdW-Epitaxie nur eine schwache, van der Waals-artige Wechselwirkung zwischen Deponat und Substrat angenommen wird, scheint diese auszureichen, um zu einer Energieminimierung des Systems bei einer bestimmten azimuthalen Ausrichtung der Kristallite zu führen.

Welche der II-VI $\{111\}$ -Flächen die oberflächenterminierende Ebene stellt (z.B. ZnSe(111) oder ZnSe($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), d.h. Zn- bzw. Se-terminiert), kann anhand der vorliegenden Experimente nur aufgrund der hohen Ionisierungsenergie in der elektronischen Bandanpassung sowie durch Vergleich mit Literaturwerten für LEED-Untersuchungen an II-VI $\{111\}$ -Oberflächen dahin gehend gedeutet werden, dass die Metall-terminierte II-VI(111)-Ebene die Grenzfläche zur III-VI(0001)-Oberfläche ausbildet.

Die weiterhin beobachtete Morphologie der II-VI Kristallite zeigt zumindest in den Systemen ZnSe/GaSe und CdTe/GaSe eine ausgeprägte Facettierung der pyramidalen II-VI Kristallite unter Ausbildung von $\{110\}$ -Facettenflächen. Dabei scheint aufgrund der nur schwach beobachteten Ausbildung dieser Facettierung im System mit der geringsten Gitterfehlanspassung ZnSe/InSe ein Zusammenhang zu bestehen zwischen der Ausbildung von Facettenflächen und der Gitterfehlanspassung zwischen Deponat und Substrat. Der Mechanismus, der zur Facettenbildung führt, kann anhand der Ergebnisse nicht geklärt werden. Vorstellbar wäre hierzu, dass die Annahme des vollständig spannungsrelaxierten Wachstums auf den van der Waals-Oberflächen für die II-VI/III-VI QvdW-Systeme nur bedingt zutrifft. Dieses für die mögliche technologische Anwendung der QvdW-Epitaxie fundamentale Problem müsste gezielt in künftigen Arbeiten, beispielsweise mittels Röntgen-Feinstruktur-Analyse oder Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) zur Bestimmung der Gitterkonstanten deponierter Spezies, untersucht werden.

Aus den im Rahmen der Bestimmung der elektronischen Bandanpassung der untersuchten II-VI/III-VI QvdW-Systeme ermittelten Ergebnissen ergeben sich für den Dipol sprung des Vakuumniveaus, der ein Maß für die elektronische Anpassung zwischen Schicht und Substrat ist, durchgängig kleine Werte im Bereich zwischen $\delta \approx 0-0.3\text{eV}$. Anhand dieser im Vergleich zu den II-VI/TMDC-Systemen deutlich kleineren Werte muss bei der Annahme einer abrupten, reaktionsfreien Grenzfläche das von *Löher* angenommene Modell der strukturellen Dipolbildung in der Bandanpassung für die QvdW-Epitaxie in Frage gestellt werden. Bei Gültigkeit dieses Modells sollte die Substratwahl keinen Einfluss auf die Höhe des gemessenen Dipols haben. Dieser Einfluss konnte allerdings anhand des systematischen Unterschieds zwischen den II-VI/III-VI und den II-VI/TMDC-Systemen für die gemessene Diskontinuität des Vakuumniveaus nachgewiesen werden, so dass eine Modifizierung des Modells struktureller Dipole zur Beschreibung der Bandanpassung nötig erscheint. Zu überprüfen wäre hierbei jedoch auch der Einfluss einer möglichen Grenzflächenreaktion auf die elektronische Bandanpassung, die für einen Teil der untersuchten II-VI/III-VI QvdW-

Systeme nachgewiesen wurde.

Anhand der aus der morphologischen Untersuchung der beschriebenen QvdW-Systeme gewonnenen Erkenntnisse, mit dem Ergebnis der anscheinend nicht zu überwindenden Tendenz des Inselwachstums der II-VI Verbindungen auf den III-VI vdW-Oberflächen, wurden weitere Anstrengungen unternommen, um das Wachstumsverhalten der II-VI Verbindungen durch gezielte chemische bzw. physikalische Modifikation in Richtung eines lagenartigen Frank-van der Merwe-Wachstums zu ändern. Zusätzliches Interesse lag hierbei in der Aufklärung der Frage nach der Reaktivität der III-VI vdW-Oberflächen, da in den II-VI/III-VI Systemen Hinweise für eine möglicherweise auftretende Grenzflächenreaktion gefunden wurden.

Die nachgewiesene Möglichkeit, die III-VI Oberflächen bei ausreichend hoher Chalkogenkonzentration bzw. Substrattemperatur zu einer Grenzflächenreaktion zu bewegen, könnte ein Hinweis dafür sein, dass die in den QvdW-Systemen beobachtete inhibierte Keimbildung die Folge einer der II-VI Nukleation vorausgehenden Grenzflächenreaktion ist. Die Produkte der erzwungenen Oberflächenreaktion (Ga_xSe_y) scheinen allerdings thermodynamisch unter den II-VI Depositionsbedingungen nicht stabil zu sein, so dass der Einfluss solcher Reaktionsschichten auf das weitere II-VI Wachstum fraglich erscheint. Die Deposition auf den chemisch bzw. physikalisch modifizierten III-VI Oberflächen führt zu keiner nachweisbaren Änderung im Wachstumsverhalten, abgesehen von einer Erhöhung der II-VI Nukleationsrate.

Als abschließende Ausweitung der Arbeit in Richtung eines anwendungsrelevanten Schichtsystems wurden die Ergebnisse der II-VI/III-VI QvdW-Systeme auf das Epitaxie-System ZnSe/GaSe-HL:Si(111) übertragen. Dabei sollte die Terminierung der Si(111)-Oberfläche mit einer Halblage GaSe ausreichen, um eine van der Waals-artige Substratoberfläche ähnlich der der verwendeten Schichtgitterkristalle aufzubauen. Die Deposition von ZnSe auf diesen modifizierten Si(111)-Oberflächen führt tatsächlich zu vergleichbaren Ergebnissen wie in den zuvor beschriebenen II-VI/III-VI QvdW-Systemen unter Ausbildung facettierter, epitaktischer ZnSe-Inseln. Das für eine technische Anwendung gewünschte, lagenartige Wachstum des ZnSe auf der GaSe-HL:Si(111)-Substratoberfläche konnte bisher nicht erzielt werden. Allerdings zeigt sich in diesem System ein im Vergleich zum QvdW-System ZnSe/GaSe-Einkristall unterschiedliches Nukleationsverhalten, so dass weitere Experimente mit variierten Depositionsparametern sinnvoll erscheinen.

Die durchgeführten XPD-Untersuchungen ergeben Hinweise zur Aufklärung der Epitaxierelation im QvdW-System ZnSe/GaSe-HL:Si(111) mit der Ausrichtung des ZnSe zu ZnSe(111)||GaSe-HL(0001)||Si(111) bzw. ZnSe[111]||GaSe-HL[0001]||Si[111]. Darüber hinaus wurde die azimuthale Ausrichtung der ZnSe-Kristalle auf der GaSe-Halblagenoberfläche nachgewiesen mit der Relation ZnSe[11 $\bar{2}$]||GaSe-HL:Si[11 $\bar{2}$]. Die XPD-Ergebnisse bzw. der Vergleich der XPD-Messungen mit den durchgeführten SSC-Simulationen sind jedoch zum Teil nicht eindeutig auswertbar, so dass weitere XPD-Messungen, vor allem zur Frage der Grenzflächenbildung zwischen II-VI-Schicht und der GaSe-Halblage sinnvoll erscheinen. Inwieweit die Epitaxierelation im System ZnSe/GaSe-HL:Si(111) auf das QvdW-System

ZnSe/GaSe-Einkristall zurück übertragbar ist, bleibt fraglich. Wie für die Untersuchung im System ZnSe/GaSe beschrieben, wurde anhand der Ionisierungsenergien der elektronischen Bandanpassung bzw. der LEED-Untersuchungen auf das $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -orientierte Wachstum (Zn-Seite terminiert die innere Grenzfläche) des ZnSe auf der GaSe-Oberfläche geschlossen. Da das (111)-orientierte Wachstum von ZnSe (Se-Seite terminiert die innere Grenzfläche) im System ZnSe/GaSe-HL:Si(111) über XPD-Messungen wahrscheinlich erscheint, ist die Annahme des $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -orientierten Wachstums im System ZnSe/bulk-GaSe zu überprüfen. Ein Argument hierfür ist beispielsweise die Facettierung der ZnSe-Oberfläche, aus der im System ZnSe/GaSe-Einkristall anhand von Literaturvergleichen die $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Orientierung des ZnSe abgeleitet wird, die aber ebenfalls im System ZnSe/GaSe:Si(111) unter der Annahme des (111)-orientierten Wachstums von ZnSe zu beobachten ist.

Ausblick

Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen für die Deposition von II-VI Verbindungen auf Schichtgitter-Oberflächen ergeben sich eine Reihe von anzustrebenden Forschungsperspektiven. Dabei sollten grundsätzlich zwei unterschiedliche Schwerpunkte für die QvdW-epitaktischen Systeme weiter verfolgt werden:

1. Prinzipiell sollte durch weitere systematische Untersuchungen versucht werden, Parameterräume zu finden, für die möglicherweise ein Wechsel im Wachstumsmechanismus von Volmer-Weber-artigem Inselwachstum zu lagenartigem Frank-van der Merwe-Wachstum stattfindet. Dabei scheint für die Deposition von II-VI Halbleitern auf III-VI Schichtgitterkristallen anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse nur eine geringe Perspektive zu bestehen, die Tendenz zur Ausbildung dreidimensional wachsender Kristallite zu überwinden.

Ein weiteres Forschungsziel läge beispielsweise in der Klärung der Frage des Einflusses der II-VI Depositionsart auf das Wachstumsverhalten. Hierbei könnten Versuche mit getrennter Sublimation der die II-VI Verbindungen aufbauenden Elemente in Anlehnung an die so genannte „atomic layer epitaxy“ unternommen werden. Zur Verbesserung des Nukleationsverhaltens der II-VI Verbindungen auf den Schichtgitteroberflächen ist weiterhin der Ansatz der aktivierten Deposition zu berücksichtigen, bei dem beispielsweise durch Elektronenstöße oder Plasma-Unterstützung die Depo-nate in ihrer sublimierten Phase bereits aktiviert werden und deshalb eventuell ein verändertes Nukleations- und Wachstumsverhalten zeigen könnten. Auch die Ausdehnung der Untersuchungen auf weitere II-VI/III-VI bzw. möglicherweise auch III-V/III-VI Systeme erscheint sinnvoll, da die bisher beschriebenen Modelle für die Bandanpassung in den untersuchten QvdW-Systemen noch nicht schlüssig erscheinen. Vergleichende Experimente zwischen der Abscheidung von II-VI Halbleitern auf GaSe-Kristallen und GaSe-halblagerterminiertem Si(111) werden weiterhin benötigt, um grundsätzliche Fragestellungen zur Grenzflächenbildung zu beantworten. Hierbei sollten durch umfassendere XPD-Untersuchungen die genauen Atompositionen der deponierten II-VI Spezies auf den vdW-Oberflächen erörtert werden. Sinnvoll

erscheint dabei der Einsatz energieabhängiger Photoelektronenbeugung oder TEM-Querschnittsuntersuchungen zur Aufklärung der Bindungsabstände.

Der in dieser Arbeit nur ansatzweise bearbeitete Aspekt der Modifizierung der vdW-Oberflächen sollte ebenfalls detaillierter untersucht werden. Vor allem die in dieser Arbeit beobachtete Eigenschaft, dass die Oberfläche der Schichtgitterchalkogenide mit Se unter Ausbildung einer Ga_xSe_y -Oberflächenreaktionsschicht reagiert, müsste unter Verwendung hochauflösender PES-Experimente weiter systematisch erforscht werden.

Darüber hinaus müssten auch alternative Depositions- bzw. Präparations-Methoden in Betracht gezogen werden. Hierbei lässt sich aus den in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnissen ein vielversprechender Ansatz ableiten, bei dem versucht werden sollte, die beschriebene GaSe-Halblagerterminierung der Si(111)-Oberflächen mittels geeigneter Methoden (Lithographie, Rastersonden-Strukturierung) so zu strukturieren, dass auf nanoskopischer Ebene die Si(111)-Oberfläche wieder exponiert wird. Durch geeignete Wahl der Depositionsparameter könnten auf diesen strukturierten Schichtgitteroberflächen, nach dem Beispiel der für die GaN-Synthese bereits erfolgreich demonstrierten so genannten „patterned substrates“ II-VI Verbindungen gezielt abgeschieden werden. Hierbei würde die nachgewiesene fehlende Nukleation auf der Halblager-Oberfläche ab einer kritischen Substrattemperatur ausgenutzt, um das Deponat nur an den vorher freigelegten Si(111)-Oberflächen nukleieren zu lassen. Das weitere Wachstum der II-VI Verbindungen sollte dann nur von diesen, über die Strukturierung induzierten Keimpunkten erfolgen und sich so seitlich über die vdW-Oberflächen ausbreiten. Zusätzlich könnten mit dieser Methode auch gezielt künstliche Strukturen wie beispielsweise II-VI Nanodrähte aufgebaut werden.

2. „...if thermodynamics wants us to grow clusters, then let's use them“ (Prof. M. Olmstead, Univ. of Washington, Seattle/USA). Mit diesem Zitat sollen die viel versprechenden Möglichkeiten verdeutlicht werden, die die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse zum Inselwachstum der II-VI Verbindungen mit sich führen. Die voraussichtlich aufgrund thermodynamischer Gegebenheiten nicht zu überwindende Tendenz der II-VI Verbindungen, in Form kleiner epitaktischer Inseln auf die vdW-Oberflächen aufzuwachsen, sollte genutzt werden, um gezielt die Dimension dieser Inseln in Richtung nulldimensionaler Quantenpunkte zu reduzieren, die nach wie vor im aktuellen bzw. zukünftigen Forschungsinteresse stehen [204, 205, 220, 221]. Hierbei müssten systematische Untersuchungen erfolgen, wobei begleitend neben der Synthese und spektroskopischen Untersuchung dieser Quantenstrukturen vor allem optische Messungen (z.B. Photolumineszenz) durchzuführen wären. Ein viel versprechender Ansatz für die Synthese optisch aktiver Quantenpunkte scheint hierbei in der Deposition von kleinen Ga-Inseln auf GaSe-halblagerterminiertem Si(111) gefolgt von Arsenisierungs-Schritten zur Erzeugung nulldimensionaler GaAs-Quantenpunkte auf Si-Substraten zu liegen (GaAs-QD/GaSe-HL:Si(111)).

