

4.1.2 CdTe/GaSe

Die Abscheidung von CdTe auf GaSe erfolgte mit dem Ziel, das Epitaxieverhalten sowohl hinsichtlich der Wachstumsmorphologie als auch der elektronischen Bandanpassung eines weiteren Vertreters der Stoffklasse der II-VI Verbindungen auf van der Waals-Oberflächen zu untersuchen. Dabei zeigt das hier gewählte Epitaxiesystem im Vergleich zum System ZnSe/GaSe eine deutlich höhere Gitterfehlpassung von $\epsilon = 22.5\%$ zwischen den CdTe(111)- bzw. GaSe(0001)-Flächen.

Darüber hinaus liegen in diesem System keine gemeinsamen Elemente zwischen Substrat und aufwachsender Schicht vor, so dass sich möglich auftretende morphologische Besonderheiten bei der Grenzflächenbildung wie beispielsweise Grenzflächenreaktionen und/oder -durchmischung in den PES-Experimenten deutlicher herausbilden sollten.

Die Abscheidung von CdTe erfolgte über eine thermoreglergesteuerte, selbstgebaute Knudsen-Zelle. Als Ausgangsmaterial wurde dazu CdTe-Granulat mit einer Reinheit von 99.999% benutzt. Zur Vermeidung der unerwünschten Kontamination des aufgedampften CdTe erfolgte vor Beginn der Epitaxie-Experimente eine gründliche Ausgasung der verwendeten Knudsen-Zelle, so dass während der Abscheidung der Restgasdruck der MBE-Kammer unterhalb $p=5 \cdot 10^{-9}$ mbar gehalten werden konnte. Über Schwingquarz-Schichtdickenmessungen wurde vorab die Effusions-Rate der CdTe-Zelle kalibriert. Dadurch ist zwar die der Substratoberfläche angebotene Menge an CdTe bestimmbar, allerdings ist aufgrund des niedrigen Haftkoeffizienten auf den vdW-Oberflächen die wahre deponierte Materialmenge als deutlich niedriger einzuschätzen.

Die Präparation der GaSe-Substrate sowie die generelle experimentelle Durchführung erfolgten analog zu dem in Kapitel III. bzw. im Teilkapitel ZnSe/GaSe beschriebenen Verfahren. Im Gegensatz zu den *in situ* durchgeführten Oberflächenanalyse-Verfahren LEED, XPS und UPS mussten die beschichteten Substrate zur Untersuchung der Morphologie mittels REM für kurze Zeit (ca. $t=20$ min) an Atmosphäre transportiert werden. Eine Änderung der Morphologie der CdTe-Schicht ist aufgrund der niedrigen Reaktivität des CdTe dabei nicht zu erwarten.

Elektronische Eigenschaften

Abbildung 4.18 zeigt die mittels HeI UPS gemessenen Valenzbandspektren für das sauber präparierte GaSe-Substrat sowie einer zusätzlich aufgebracht CdTe-Schicht mit einer nominellen Schichtdicke von $d=84.4$ nm. Die Abscheidung des CdTe erfolgte im vorliegenden Experiment bei einer GaSe-Substrattemperatur von $T_S=300^\circ\text{C}$ bei einer mittleren Aufdampftrate von $0.2\text{\AA}/\text{s}$. Zur besseren Übersicht ist hierbei das VB-Spektrum der CdTe-Schicht um einen Faktor 2 verkleinert dargestellt. Die Einzelheiten des VB-Spektrums des an Luft gespaltenen und UHV-geheizten GaSe-Substrats wurden bereits ausführlich im Teilkapitel ZnSe/GaSe (Kapitel 4.1.1) diskutiert. Bemerkenswert ist die deutliche Ausbildung sowohl der einzelnen VB-Zustände als auch der durch Endzustands-

effekte verursachten Strukturen im Energiebereich zwischen $E=11\text{eV}$ - 15eV . Dies lässt auf den hohen Reinheitsgrad und die Präparation einer fast stufenfreien Oberfläche des Substrats rückschließen. Aus den Einsätzen der PE-Intensität errechnet sich die Austrittsarbeit des GaSe (Sekundärkante bei $BE=15.78\text{eV}$) zu $\phi=5.44\text{eV}$ und eine Lage des VBM von $BE_{\text{VBM}}=0.55\text{eV}$. Das Fermi-niveau liegt somit 0.46eV unterhalb der Bandlückenmitte, woraus sich eine deutliche p-Dotierung des Substrats ergibt.

Das im oberen Bereich in Abbildung 4.18 dargestellte VB-Spektrum der geschlossenen CdTe-Schicht auf GaSe zeigt die typische Struktur der stöchiometrischen CdTe(111)-Oberfläche. Zu erkennen sind Maxima in der PE-Intensität bei $BE=2.4\text{eV}$ und $BE=3.5\text{eV}$, die im Wesentlichen durch Te5p-Zustände verursacht werden. Ein weiteres Maximum bei $BE=5.4\text{eV}$ wird in der Literatur den Cds-Tep-Hybridzuständen zugeschrieben.⁶ Zu höheren Bindungsenergien ist das Cd4d-Niveau bei $BE=11.0\text{eV}$ ($\text{Cd}4d_{5/2}$) zu erkennen. Die schwach ausgeprägte Schulter bei $BE\approx 10.0\text{eV}$ wird nach [196] dem Te5s-Zustand zugeschrieben. Aus den Einsätzen der PE-Intensität ergibt sich hierbei die Austrittsarbeit zu $\phi=5.12\text{eV}$ (Sekundärkante bei $BE=16.10\text{eV}$) sowie die Lage des VBM zu $BE_{\text{VBM}}=0.83\text{eV}$ und somit eine schwache n-Dotierung der CdTe-Schicht.

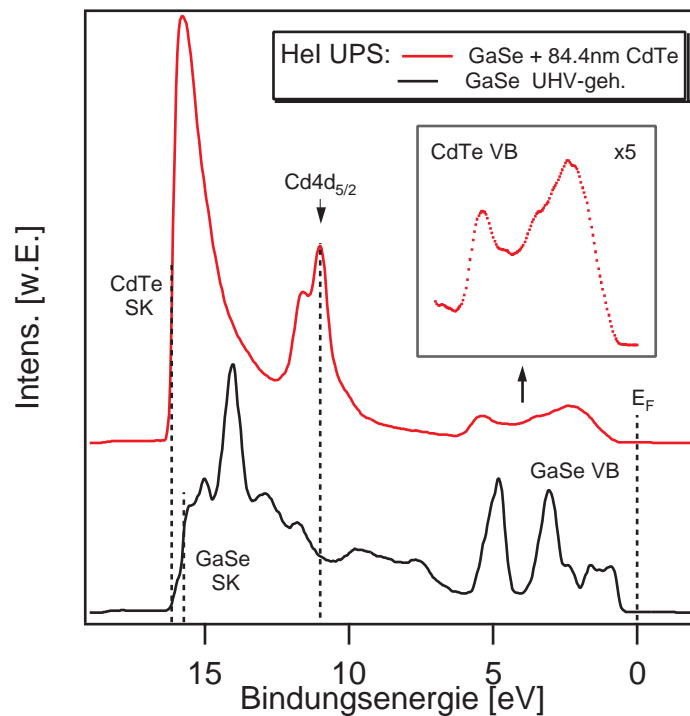


Abbildung 4.18: HeI UPS: VB-Übersichtsspektrum für das UHV-geheizte GaSe-Substrat sowie eine darauf deponierte geschlossene CdTe-Schicht mit einer nominell gemessenen Schichtdicke von $d=84.4\text{nm}$ (Abscheidparamter siehe Text).

⁶eine ausführliche Diskussion der CdTe-Bandstruktur sowie der sich daraus ergebenden elektronischen Zustandsdichte (DOS) findet sich z.B. in [196,197]

Abbildung 4.19 zeigt die Evolution des oberen Valenzbandbereiches (a) bzw. der Rumpfniveaus für Se3d, Te4d, Ga2p_{3/2} und Cd3d_{5/2} (b)-(d) vom unbedeckten, UHV-geheizten GaSe-Substrat hin zur mit einer deponierten CdTe-Menge von d=84.4nm vollständig geschlossenen CdTe-Schicht. Die Entwicklung des VB in Abbildung 4.19(a) lässt erst ab einer Bedeckung von ca. d=21nm eine deutliche Veränderung erkennen und weist darin Ähnlichkeiten zur beobachteten verzögerten Keimbildung anderer QvdW-Systeme auf (siehe Kapitel 4.1.1).

Die Entwicklung der einzelnen Rumpfniveaus liefert nach Anpassen simulierter Voigt-Profile an die experimentell ermittelten Spektren keinen Hinweis auf zusätzlich auftretende chemische Komponenten. Damit können eine Grenzflächenreaktion bzw. Stöchiometrieabweichungen (z.B. metallisches Te oder Ga) im Rahmen der Messgenauigkeit weitestgehend ausgeschlossen werden. Die Rumpfniveaus von Ga2p_{3/2} (BE=1117.2eV, Abb.4.19(c)) und Se3d (BE=54.35, Abb.4.19(b)) zeigen ebenfalls die o.a. BE-Verschiebung von $eV_{bb}=0.35eV$ zu höherer Bindungsenergie.

Die für die Substrat-Rumpfniveaus beobachtete BE-Verschiebung lässt sich in der Spektrenfolge der Schicht-Rumpfniveaus von Cd3d_{5/2} (BE=405.1eV, Abb.4.19(d)) bzw. Te4d_{5/2} (BE=40.00eV, Abb.4.19(b)) nicht feststellen. Die (nicht dargestellten) XP-Übersichtsspektren und die PE-Spektren im Bereich der Emission von O1s (BE≈530eV-535eV) und C1s (BE≈280eV-290eV) zeigen, dass es während der experimentellen Durchführung nicht zu einem messbaren Aufbau von Verunreinigungen oder zur Oxidation der Probe kommt.

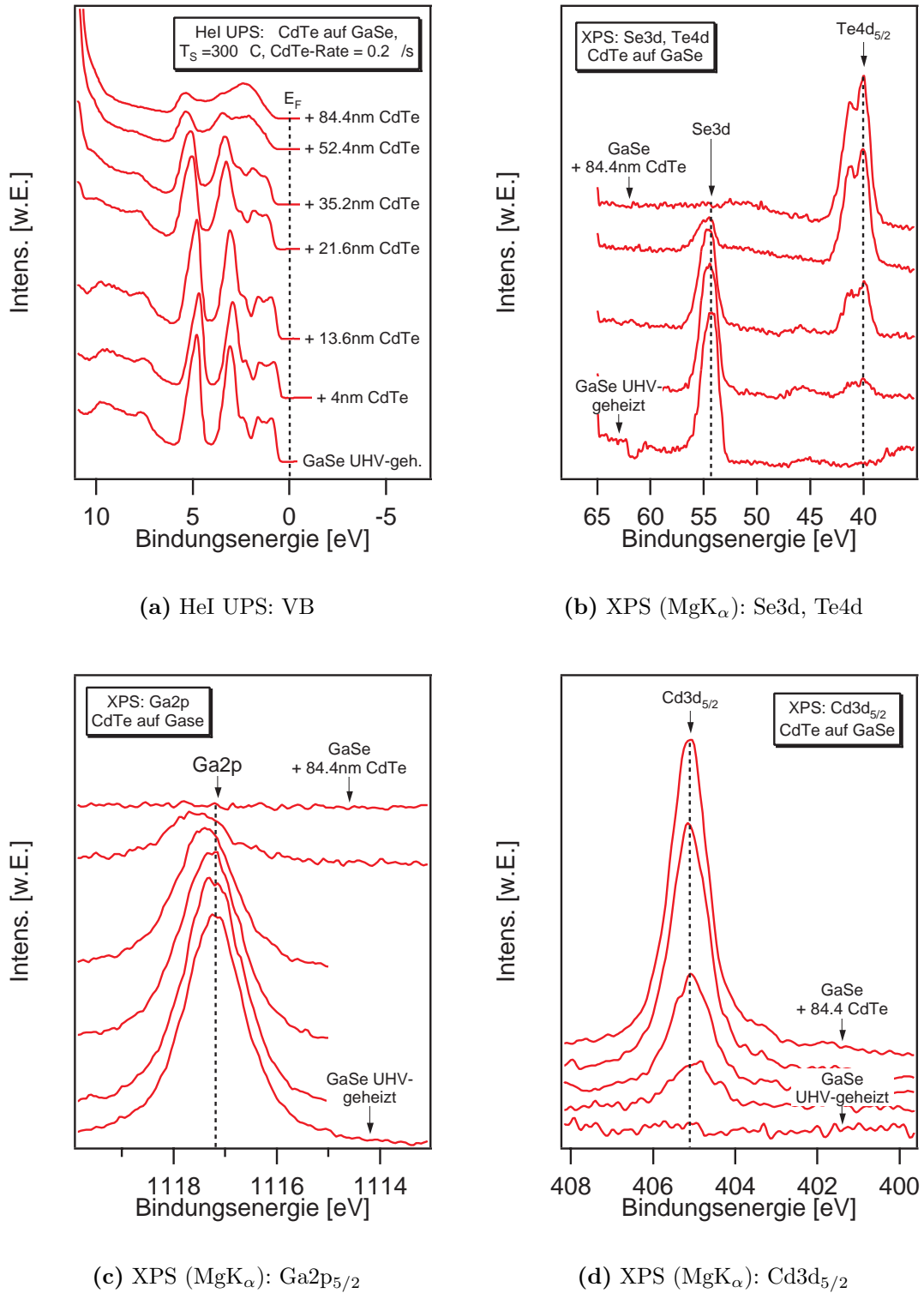


Abbildung 4.19: Übersicht über die mittels PES gemessene Entwicklung des VB (a) und der Rumpfniveaus (b)-(d) für die Deposition von CdTe auf GaSe.

Die Ermittlung der in Abbildung 4.20(a) dargestellten Bandanpassung zwischen CdTe und GaSe erfolgt mit Hilfe der aus den VB-Spektren ermittelten Werten für die jeweiligen Austrittsarbeiten bzw. den Valenzbandmaxima sowie dem in Abbildung 4.20(b) dargestellten BE-Verlauf der Rumpfniveaus. Nach der in [198] beschriebenen Methode ergibt sich daraus die Valenzbanddiskontinuität zu $\Delta\text{VBM}=-0.07\text{eV}$ sowie unter Verwendung von Literaturwerten für die jeweiligen Bandlücken die Leitungsbanddiskontinuität zu $\Delta\text{LBM}=0.46\text{eV}$. Problematisch für die hier angegebene Ermittlung der Banddiskontinuitäten aus Abbildung 4.20(b) ist allerdings die Tatsache, dass der Abstand der Valenzbandmaxima von Substrat und Schicht nicht konstant ist. Die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität (und somit ebenfalls die Leitungsbanddiskontinuität) scheint deshalb mit einem starken Fehler behaftet zu sein ($\approx\pm 0.2\text{eV}$).

Die Diskontinuität im Vakuumniveau berechnet sich unter Verwendung der aus den UP- bzw. XP-Spektren ermittelten elektronischen Größen für die Austrittsarbeit ($\phi_{\text{GaSe}}=5.44\text{eV}$ bzw. $\phi_{\text{CdTe}}=5.12\text{eV}$), die Elektronenaffinität ($\chi_{\text{GaSe}}=3.97\text{eV}$, $\chi_{\text{CdTe}}=4.46\text{eV}$), das Ionisationspotential ($I_{\text{P,GaSe}}=5.99\text{eV}$, $I_{\text{P,CdTe}}=5.95\text{eV}$) und die Bandverbiegung ($eV_{\text{bb}}=0.35\text{eV}$) zu $\delta=-0.03\text{eV}$.

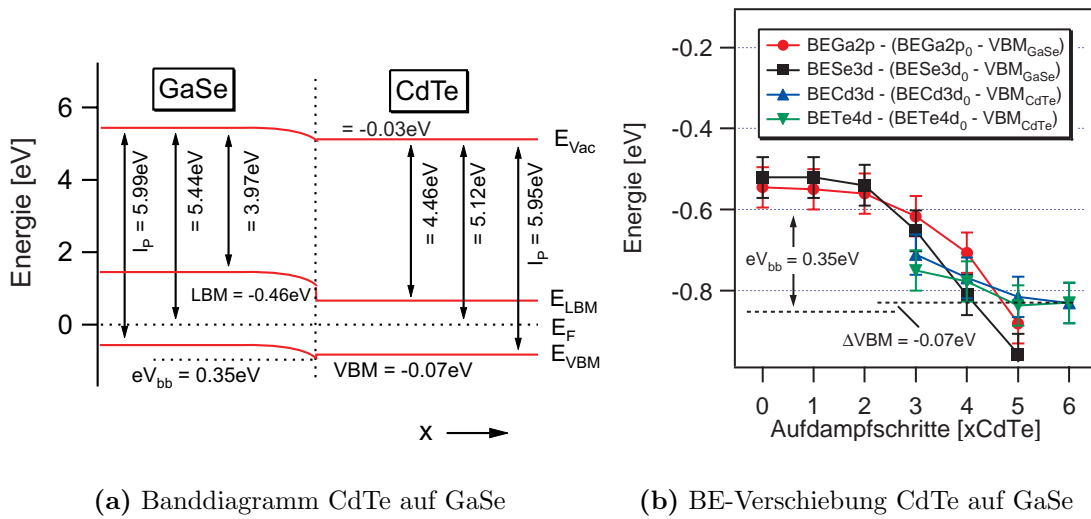


Abbildung 4.20: (a) schematisches Diagramm für die Bandanpassung bei der Heterokontakt-Bildung von CdTe auf GaSe mit angegebenen energetischen Größen für Austrittsarbeiten, Elektronenaffinitäten, Ionisationspotentialen, Bandverbiegung sowie Banddiskontinuitäten (b) Darstellung der Differenz zwischen Rumpfniveau-Bindungsenergie und dem Abstand zwischen Rumpfniveau und Valenzbandmaximum für $\text{Ga}2p_{5/2}$, $\text{Se}3d$, $\text{Cd}3d_{5/2}$ und $\text{Te}4d$. Eingetragen ist die daraus abgeleitete Bandverbiegung eV_{bb} sowie die VB-Diskontinuität ΔVBM .

Morphologie

Die Untersuchung der Oberflächenmorphologie für die Abscheidung von CdTe auf GaSe-Substraten erfolgte *in situ* über niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) bzw. *ex situ* über rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM).

Das Ergebnis für das LEED-Experiment bei der Abscheidung von CdTe auf GaSe unter den o.a. Depositionsparametern zeigt Abbildung 4.21(a)-(d).⁷

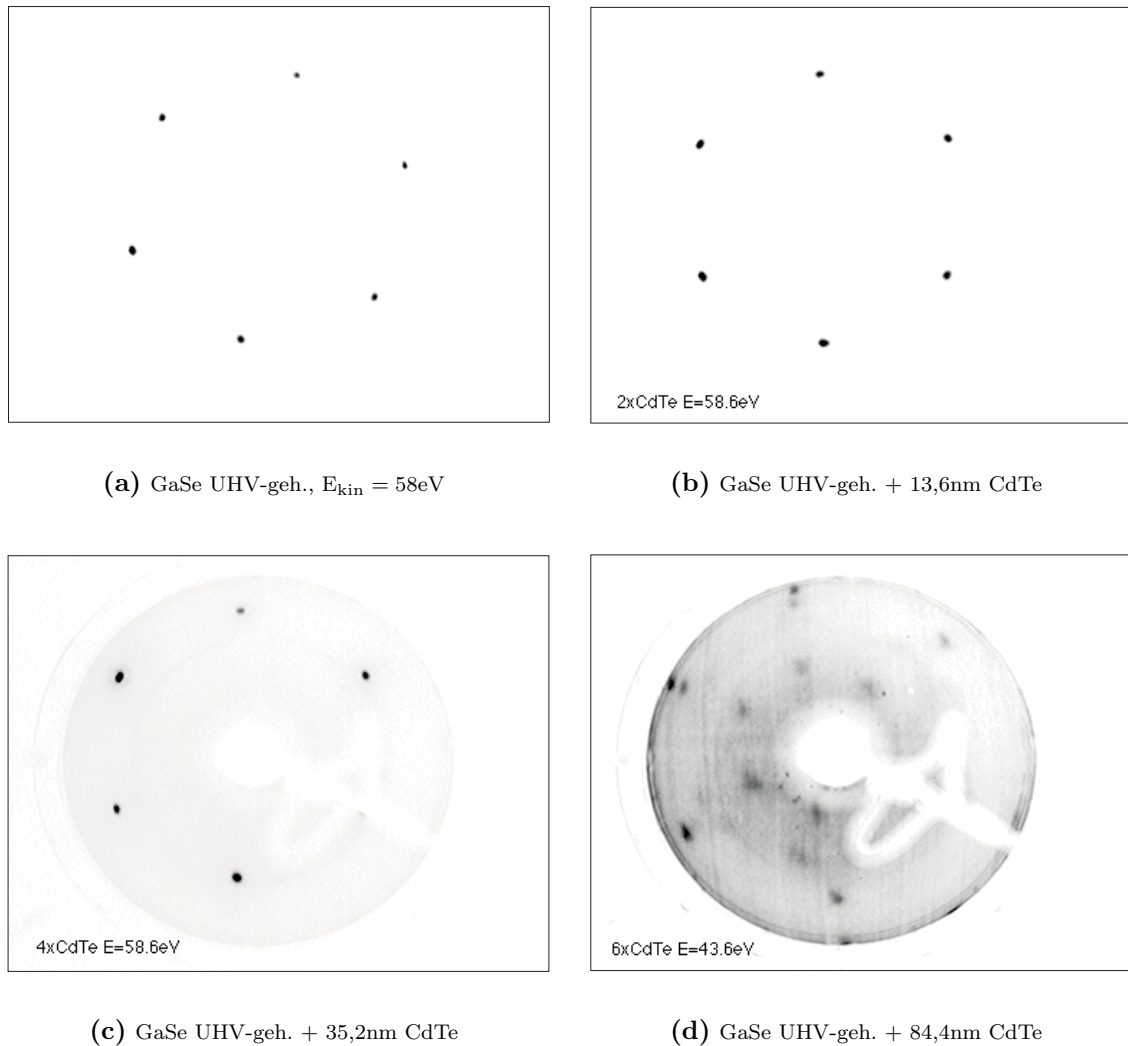


Abbildung 4.21: LEED: CdTe auf GaSe. Zu erkennen ist der Übergang von der 1×1 -Struktur des geheizten GaSe-Substrats (a) zur 1×1 -Struktur der geschlossenen CdTe-Schicht mit zusätzlichen Facetten-Spots (d).

⁷zur besseren Hervorhebung der Beugungsreflexe sind die LEED-Bilder invertiert dargestellt

Das unbedeckte, UHV-geheizte GaSe-Substrat zeigt die für die GaSe(0001)-Oberfläche bekannte 1×1 -Rekonstruktion im LEED-Beugungsbild. Abgesehen von einer leichten Zunahme des diffusen Hintergrundes ist keine wesentliche Änderung in den LEED-Bildern für CdTe-Bedeckungen von $d=13.6\text{nm}$ (Abb.4.21(b)) bzw. $d=35.2\text{nm}$ (Abb.4.21(c)) zu erkennen. Dieses Ergebnis korrespondiert mit der für diese Abscheidemengen durch UPS nachgewiesenen geringfügigen CdTe-Bedeckung des Substrats. Das LEED-Bild der vollständig mit CdTe bedeckten GaSe-Oberfläche (nominelle Abscheidemenge $d=84.4\text{nm}$ CdTe) zeigt Abbildung 4.21(d). Zu erkennen ist die Beibehaltung der sechszähligen Symmetrie des Beugungsbildes mit einer 1×1 -Rekonstruktion. Damit zeigt sich die Epitaxie-Relation im System CdTe/GaSe zu $\text{CdTe}\{111\} \parallel \text{GaSe}(0001)$. Zusätzlich zu den Hauptbeugungsreflexen treten analog zum QvdW-Epitaxiesystem ZnSe/GaSe (Kapitel 4.1.1) ebenfalls weitere Reflexe auf, die sich mit zunehmender kinetischer Energie des LEED-Primärstrahls in Richtung des Bildrandes bewegen. Hierbei handelt es sich offensichtlich um Beugungsreflexe facettierter Oberflächen der gebildeten CdTe-Schicht, deren Fläche vom Primärstrahl nicht unter senkrechtem Einfall getroffen wird. Aufgrund der fehlenden experimentellen Möglichkeit das Substrat unter festem Azimuth zu messen, kann anhand der Ausrichtung der LEED-Bilder für das unbedeckte sowie das vollständig mit CdTe bedeckte GaSe-Substrat keine Aussage über die azimuthale Epitaxie-Relation für das System CdTe/GaSe getroffen werden.

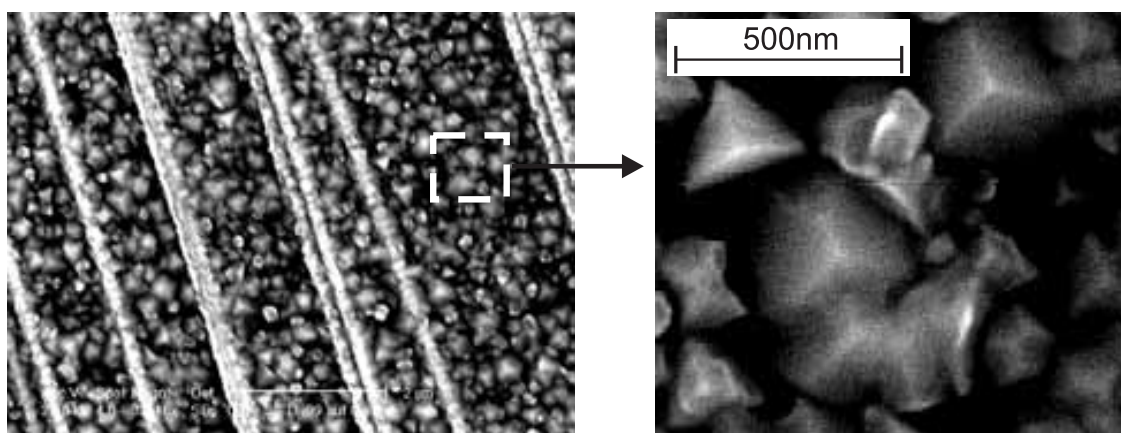


Abbildung 4.22: REM: Morphologie der beschriebenen CdTe-Schicht auf GaSe (Detailvergrößerung rechts). Zu erkennen ist das ausgeprägte Inselwachstum des CdTe zu pyramidalen Strukturen mit lateraler Ausrichtung. Weiterhin zeigt sich die unterschiedliche Morphologie auf freien vdW-Oberflächen und entlang der durch das Bild laufenden Stufenkanten des GaSe-Substrats.

Bestätigt werden die Ergebnisse des LEED-Experimentes durch Analyse der Oberflächenmorphologie unter Verwendung des HREM (hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop). In Abbildung 4.22 ist links das Sekundärelektronenbild der Oberfläche des vollständig mit CdTe bedeckten GaSe-Substrats zu erkennen. Ausgewählt wurde ein Probenbe-

reich von ca. $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$, der im Gegensatz zu den sonst beobachteten Oberflächenmorphologien des GaSe-Substrats offensichtlich eine hohe Anzahl von schräg durch das Bild verlaufenden Stufen zeigt. Hierdurch wird das unterschiedliche Nukleationsverhalten auf bzw. am Rand der Stufenflächen verdeutlicht. Auf den freien vdW-Oberflächen zeigt die morphologische Untersuchung die Ausbildung facettierter, pyramidaler Kristallite mit Durchmessern von ca. 200nm-400nm. Die Korngrößenverteilung erscheint statistisch mit zum Teil deutlich ausgeprägten Pyramidalflächen der einzelnen Kristallite (schematisch angedeutet in Abbildung 4.23).

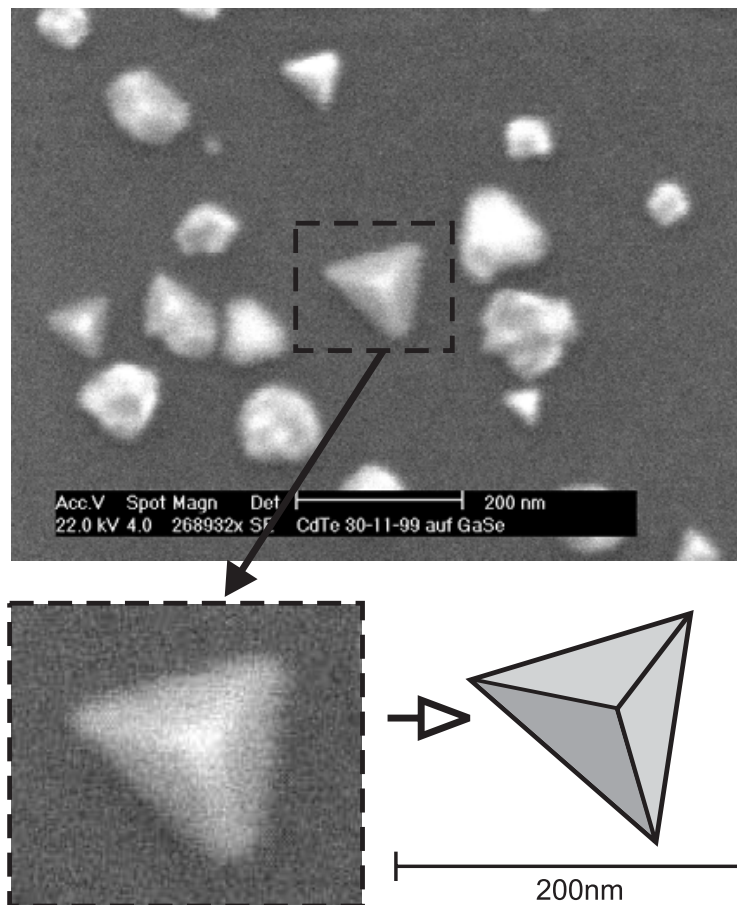


Abbildung 4.23: REM: Darstellung der GaSe-Oberfläche bei geringer CdTe-Bedeckung mit detailvergrößerter CdTe-Kristallitmorphologie. Zu erkennen ist die azimuthale Ausrichtung unabhängig aufwachsender Kristallite.

Die Detailvergrößerung in Abbildung 4.22 zeigt deutlich die Facettierung der Kristallite mit dreizähliger Symmetrie. Die dreiecksförmigen Pyramiden weisen dabei zum Teil zusätzliche Facettenflächen senkrecht zu den primären Pyramidalkanten auf. Darüber hinaus scheinen manche der Kristallite ineinander gewachsen zu sein. Alle zu erkennenden Pyramiden zeigen eine eindeutige Ausrichtung, so dass von einer azimuthalen Epitaxie-

Relation zwischen GaSe-Substrat und CdTe-Schicht ausgegangen werden kann. Die entlang der Stufenkanten des Substrats gebildeten Kristallite weisen dagegen eine durchweg statistische Morphologie auf mit einem mittleren Kristallitdurchmesser von ca. 250nm (Abbildung 4.22). Offenbar ist hier die Keimbildung erleichtert, so dass die Nukleation zuerst an diesen Stufenkanten erfolgt.

Abbildung 4.23 zeigt die Oberflächenmorphologie für geringe Substratbedeckung. Auch hier sind bereits zum Teil pyramidale Kristallite erkennbar, die ebenfalls – unabhängig voneinander nukleierend – eine feste azimuthale Orientierungsbeziehung zum Substrat aufweisen. Dies zeigt eindeutig, dass die azimuthale Ausrichtung der Kristallite eine Folge der Substrat-Schicht-Wechselwirkung ist und nicht durch Nukleation an bereits bestehenden Kristalliten erfolgt.

Ein interessantes Phänomen in der Ausprägung der Oberflächenmorphologie der geschlossenen CdTe-Schicht zeigt sich in Abbildung 4.24. Dargestellt im linken Bild ist ein ca. $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ großer Bereich der Probenoberfläche für die Abscheidung von CdTe auf GaSe bei einer im Vergleich zum oben beschriebenen Experiment reduzierten Substrattemperatur von $T_S = 200^\circ\text{C}$.

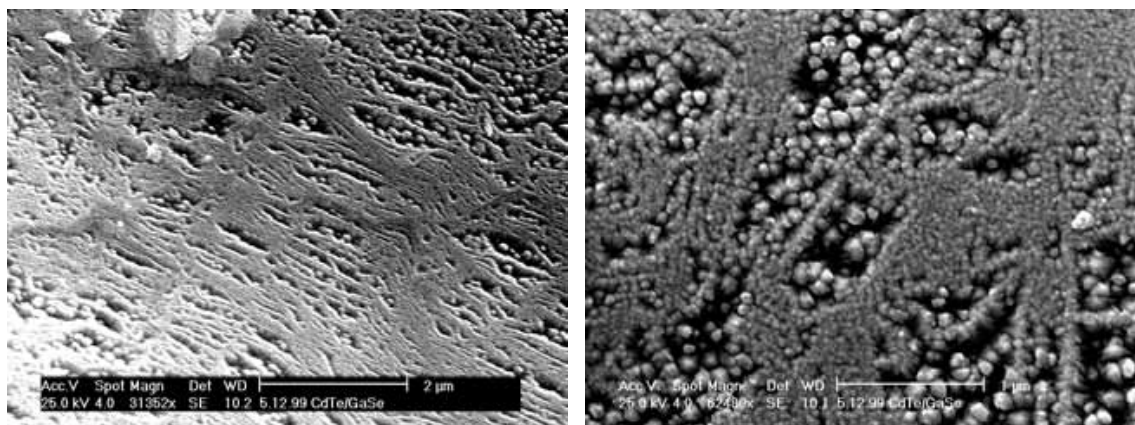


Abbildung 4.24: REM: Morphologie einer CdTe-Schicht auf GaSe bei $T_{\text{Substr.}} = 200^\circ\text{C}$. Die im linken Bild schichtähnlich aufwachsend erscheinenden Bereiche zeigen bei höherer Auflösung (rechts) eine inselartige Feinstruktur.

Augenscheinlich zeigt sich hier ein eher flächenartiges Wachstum des CdTe mit Teilbereichen, in denen nach wie vor Kristallite mit einem Durchmesser von ca. $D=150\text{nm}$ zu erkennen sind.

Das bei höherer Vergrößerung aufgenommene REM-Bild (Abbildung 4.24, rechts) zeigt jedoch, dass auch die flächenartigen Bereiche aus deutlich kleineren Kristalliten mit durchschnittlichen Durchmessern von ca. $D=50\text{nm}$ bestehen. Die (nicht dargestellte) LEED-

Untersuchung zeigt hierbei keine Beugungsreflexe für die vollständig geschlossene CdTe-Schicht, so dass es aufgrund der zu geringen Substrattemperatur offensichtlich nicht zur Ausbildung einer epitaktischen Schicht mit langreichweitiger Ordnung der CdTe-Kristallite kommt.

Diskussion

Das vorliegende QvdW-System CdTe/GaSe zeigt mit einer Differenz der Gitterkonstanten von $\epsilon=22.5\%$ (CdTe(111)/GaSe(0001)) die höchste Gitterfehlانpassung der in dieser Arbeit diskutierten QvdW-Systeme. Die experimentellen Ergebnisse zeigen dabei das Wachstum (111)-orientierter Kristallite auf den freien (0001)-Oberflächen des GaSe-Substrats mit der Epitaxierelation CdTe{111}||GaSe(0001). Über die Art der Oberflächenterminierung der CdTe(111)-Flächen (CdTe($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) bzw. CdTe(111)) können anhand der LEED-Untersuchung bzw. aufgrund des nur geringen Dipolsprungs in der Bandanpassung keine Angaben gemacht werden. Aus der großen Ionisierungsenergie des CdTe ($I_{P,CdTe}=5.95\text{eV}$) kann allerdings auf eine Anion-, also Te-terminierte Oberfläche geschlossen werden.

Analog zu den Ergebnissen der in dieser Arbeit untersuchten weiteren QvdW-Systeme (ZnSe/InSe, ZnSe/GaSe) bzw. den veröffentlichten Ergebnissen anderer QvdW-Systeme (z.B. CdTe/MoTe₂, CdTe/WSe₂, siehe [133]) wird die ausgeprägte Neigung des CdTe zur Ausbildung dreidimensionaler, facettierter Inseln auf der vdW-Fläche des GaSe-Substrats beobachtet. Die initiale Keimbildung sowie das weitere Wachstum konnten auf der GaSe-Oberfläche selbst bei erhöhter Substrattemperatur ($T_S=300^\circ\text{C}$) beobachtet werden.⁸ Im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten QvdW-Systemen ZnSe/InSe und ZnSe/GaSe wird bei gleichen Abscheideparametern nominell eine niedrigere Menge an deponiertem CdTe zur Ausbildung einer vollständig geschlossenen CdTe-Schicht benötigt (zum Vergleich: CdTe/GaSe: $d\approx 84\text{nm}$, ZnSe/GaSe bzw. ZnSe/InSe: $d\approx 180\text{nm}$). Bei nahezu geschlossener Schicht liegen die beobachteten durchschnittlichen Kristallitdurchmesser dabei mit $D\approx 300\text{nm}$ deutlich über den unter gleichen Depositionsparametern erzielten Kristallitdurchmessern in den System ZnSe/GaSe bzw. ZnSe/InSe ($D\approx 45\text{nm}$, siehe Abbildung 4.15). Damit zeigt sich zwar keine grundlegende Änderung des Wachstumsverhaltens von CdTe auf GaSe im Vergleich zu den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Ergebnissen der Epitaxie von ZnSe auf GaSe, wohl aber wird der Einfluss des Deponats auf die initiale Nukleation und die sich daraus ergebende Kristallitgröße deutlich. Dabei ergibt sich offensichtlich für das CdTe im Vergleich zum ZnSe eine geringere Nukleationsdichte auf der GaSe-Oberfläche, wodurch die geschlossene CdTe-Schicht größere Kristallitdurchmesser aufweist.

⁸Löher *et al.* berichten, dass zum Wachstum von CdTe auf MoTe₂ bzw. WSe₂ ein initiieller Keimbildungsschritt bei RT benötigt wird [134]