

4.1.3 ZnSe/InSe

Die Wahl des QvdW-Systems ZnSe/InSe erfolgte in Bezug auf das System ZnSe/GaSe mit dem Hintergrund, einen Vergleich der Wachstumsmorphologie bzw. der elektronischen Eigenschaften bei gleichen Depositionsparametern, jedoch unterschiedlichen Substraten zu ziehen. Nach theoretischen Berechnungen von Doni *et al.* gleichen sich die beiden III-VI Halbleiter hinsichtlich ihrer elektronischen Bandstruktur weitestgehend [43]. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter (GaSe: $a_0=3.74\text{\AA}$, InSe: $a_0=4.05\text{\AA}$) und der damit verbundenen unterschiedlich starken Metall-Metall-Wechselwirkung weist allerdings InSe mit $E_G=1.26\text{eV}$ eine kleinere Bandlücke als GaSe ($E_G=2.02\text{eV}$) auf.

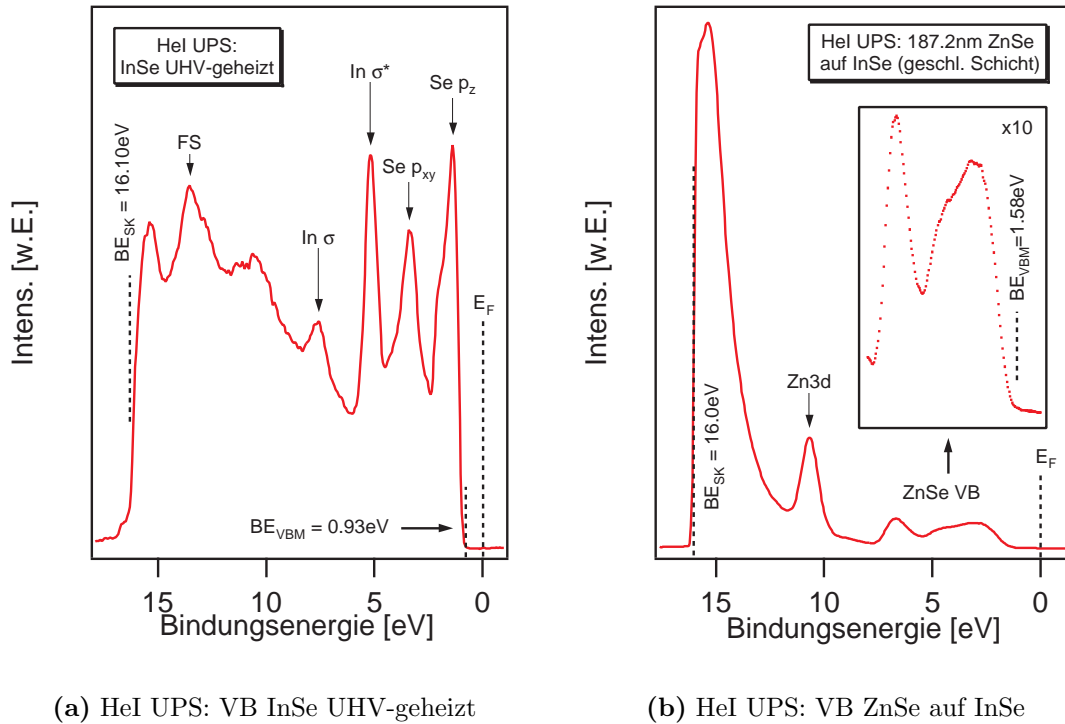
In der Annahme des vollständig relaxierten Aufwachsens mit reiner van der Waals-Wechselwirkung zwischen Schicht und Substrat für QvdW-Systeme sollte die Wahl des Substrats keinen Einfluss nehmen auf die Morphologie gleicher Deponate. Allerdings konnte der Einfluss des Substrats auf das Nukleations- bzw. Wachstumsverhalten für reine vdW-Systeme von Schaar-Gabriel bereits nachgewiesen werden [42,115]. Beobachtet wurden unterschiedliche Wachstumsmorphologien für die Abscheidung von InSe auf den Schichtgittersubstraten GaSe, HOPG sowie MoTe_2 . Die gewählten Substrate weisen dabei wesentliche Unterschiede sowohl in der Höhe der Gitterfehlpassung als auch in der elektronischen Struktur auf. Von Interesse ist demnach, ob sich Hinweise für unterschiedliche Wachstumsmorphologien in den Quasi-van der Waals-Systemen ZnSe/GaSe bzw. ZnSe/InSe ergeben. Dies wäre allein der unterschiedlichen Gitterfehlpassung zuzuschreiben, da beide Substrate vergleichbare elektronische Strukturen aufweisen.

Die Präparation der InSe-Substrate erfolgte analog des in Kapitel 3.1.1 erwähnten bzw. für die GaSe-Substrate verwendeten Verfahrens. Als Ausgangsmaterial diente dabei ein n-dotierter InSe-Einkristall (Züchtung: A.Chevy, *Laboratoire de Physique des Milieux Condensés, Univ. P.M. Curie, Paris*). Die (nicht dargestellte) morphologische Untersuchung der frisch gespaltenen InSe(0001)-Substrate zeigt analog den GaSe(0001)-Substraten über weite Bereiche (zum Teil mehrere μm^2) perfekte Oberflächen.⁹ Um einen rein substratbedingten Vergleich der morphologischen bzw. elektronischen Eigenschaften des deponierten ZnSe zu erhalten, wurde versucht, die für das QvdW-System ZnSe/GaSe angewandten experimentellen Parameter jeweils exakt zu reproduzieren.

Elektronische Eigenschaften

Abbildung 4.25(a) zeigt das mit HeI UPS gemessene Valenzbandspektrum der Oberfläche des an Luft gespaltenen und nachfolgend bei $T_S=300^\circ\text{C}$ für $t=20\text{min}$ UHV-geheizten InSe-Substrats. Bemerkenswert ist die außerordentliche Schärfe der erkennbaren Strukturen, die ein Hinweis auf die kristallographische Perfektion bzw. die Kontaminationsfreiheit der Oberfläche ist.

⁹analog zu den eigenen Ergebnissen der atomaren Auflösung mittels AFM auf GaSe(0001) wird dies für InSe z.B. in [27] berichtet



(a) HeI UPS: VB InSe UHV-geheizt

(b) HeI UPS: VB ZnSe auf InSe

Abbildung 4.25: UP-Valenzbandspektren für: (a) InSe-Substrat an Luftgespalten + UHV-geheizt bei $T=300^\circ\text{C}$, $t=20\text{min}$ (b) geschlossene ZnSe-Schicht auf InSe, abgeschieden bei $T_S=300^\circ\text{C}$ und einer ZnSe-Rate von $0.2\text{\AA}/\text{s}$. Eingezeichnet sind die jeweiligen Bindungsenergien der Sekundärelektronenkante und des Valenzbandmaximums sowie die den jeweiligen Strukturen zugeordneten Valenzbandzustände.

Den einzelnen Intensitätsmaxima sind die sie hauptsächlich verursachenden Valenzbandzustände zugeordnet. Diese werden bei $BE \approx 1.5\text{eV}$ in erster Linie aus bindenden Se p_z -Orbitalen, bei $BE \approx 2.5\text{eV}$ aus Se p_{xy} -Orbitalen sowie für $BE \approx 5.0\text{eV}$ und $BE \approx 7.5\text{eV}$ aus den antibindenden, respektive den bindenden In s-Orbitalen gebildet. Weitere erkennbare Strukturen zu höheren Bindungsenergien werden Endzustandseffekten zugeschrieben.

Aus den Einsätzen der Photoelektronenintensität zu hohen bzw. niedrigen Bindungsenergien errechnet sich die Austrittsarbeit ($BE_{SK}=16.10\text{eV}$, $\phi=5.12\text{eV}$) sowie die Lage des Valenzbandmaximums zu $BE_{VBM}=0.93\text{eV}$. Aus dem Abstand des Valenzbandmaximums vom Fermi-niveau ergibt sich unter Verwendung von Literaturangaben für die Bandlücke von InSe ($E_G=1.26\text{eV}$) eine deutliche n-Dotierung des UHV-geheizten InSe-Substrats [44].

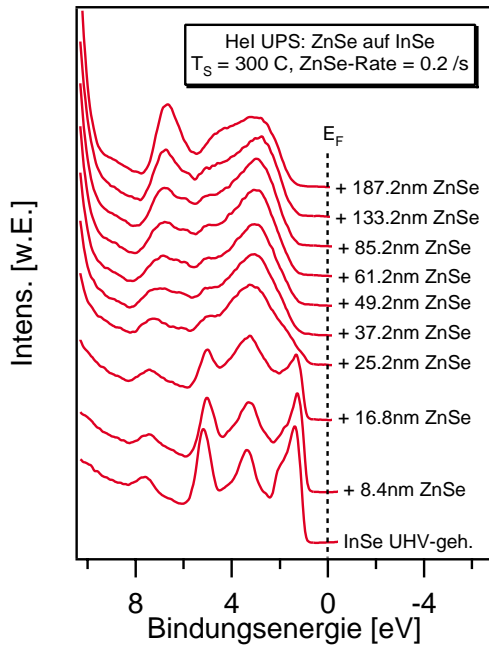
Nachfolgend wird die Deposition von ZnSe auf der oben beschriebenen InSe-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von $T_S=300^\circ\text{C}$ sowie einer Abscheiderate von $0.2\text{\AA}/\text{s}$ beschrieben. Wie bereits erwähnt, wurden die Depositionsparameter bzw. experimentellen Schritte analog des in Kapitel 4.1.1 exemplarisch diskutierten QvdW-System ZnSe/GaSe gewählt.

Abbildung 4.25(b) zeigt das Ergebnis der HeI UPS-Messung des vollständig mit ZnSe bedeckten InSe-Substrats. Zur besseren Übersicht ist neben dem kompletten Valenzbandspektrum eine um einen Faktor 10 vergrößerte Darstellung des oberen Valenzbandbereichs wiedergegeben. Deutlich zu erkennen sind die bereits in Kapitel 4.1.1 ausführlich beschriebenen charakteristischen Zustände des oberen ZnSe-Valenzbandes.

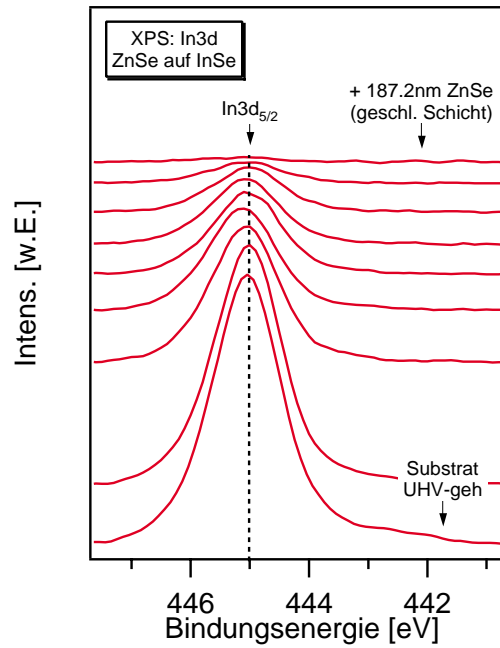
Aus der energetischen Lage des Einsetzens der PE-Intensität zu niedrigen bzw. hohen Bindungsenergien ergibt sich die Lage des VBM und die Austrittsarbeit für die ZnSe-Schicht zu $BE_{\text{VBM}}=1.58\text{eV}$ sowie $\phi=5.22\text{eV}$. Mit der Bandlücke für ZnSe von $E_G=2.70\text{eV}$ zeigt damit die Lage des Fermi-niveaus mit $E=0.23\text{eV}$ oberhalb der Bandlückenmitte eine leichte n-Dotierung der aufgetragenen ZnSe-Schicht an [35].

Der Verlauf der Valenzbänder und der Rumpfniveaus von $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Se}3d$ und $\text{Zn}2p_{3/2}$ mit zunehmender ZnSe-Bedeckung der InSe-Oberfläche ist in Abbildung 4.26(a)-(d) dargestellt. Die je experimenteller Schrittfolge nominell (Messung per Schwingquarz-Schichtdickenmessung) aufgetragene Menge an ZnSe ist in Abbildung 4.26(a) eingetragen. Bereits bei der relativ geringen Depositionsmenge von nominell $d=16.8\text{nm}$ ZnSe zeigt sich eine Verbreiterung der zuvor scharf definierten InSe VB-Zustände, die bis $d=25.2\text{nm}$ noch weiter zunimmt. Der Wechsel zum VB der geschlossenen ZnSe-Schicht scheint ab einer nominellen Abscheidemenge von $d=37.2\text{nm}$ ZnSe bereits vollzogen, da mit weiterer ZnSe-Deposition nur noch geringfügige Änderungen im VB zu beobachten sind. Die Ausbildung der für das ZnSe-VB charakteristischen Struktur bei $BE\approx 4.4\text{eV}$ ist dagegen erst ab einer Bedeckung von ungefähr $d=187.2\text{nm}$ zu beobachten. Dies wird auch durch die in Abbildung 4.26(b) dargestellte Entwicklung des mit MgK_α gemessenen $\text{In}3d_{5/2}$ -Rumpfniveaus bestätigt, bei der erst im letzten Depositionsschritt bei einer nominellen ZnSe-Depositionsmenge von $d=187.2\text{nm}$ das PE-Signal des Substrates vollständig unterdrückt wird. Allerdings zeigen die Substrat- und Schicht-Rumpfniveaus eine graduelle Abschwächung bzw. Zunahme mit fortschreitender ZnSe-Deposition, so dass hieraus ein erster Hinweis für eine möglicherweise auftretende Grenzflächenreaktion abgeleitet werden kann.

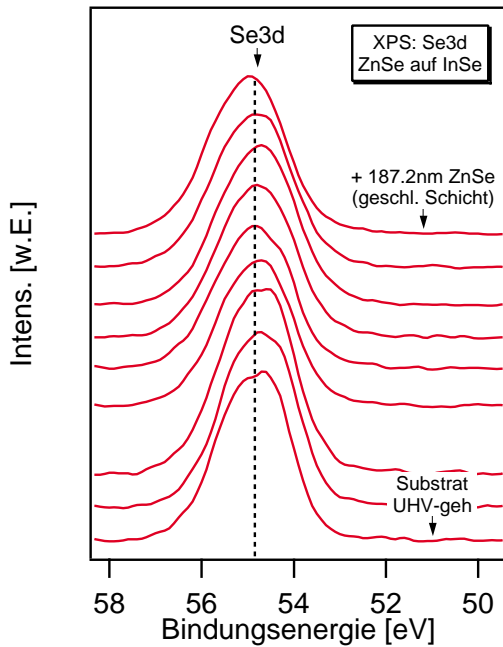
Der Verlauf der XP-Spektren des $\text{Se}3d$ -Rumpfniveaus (Abbildung 4.26(c)) beinhaltet den Übergang der Photoemission von Elektronen aus $\text{Se}3d$ -Niveaus des InSe-Substrats zu der der reinen ZnSe-Schicht. Somit sollte für mittlere Bedeckungen das jeweilige PE-Spektrum aus einer Überlagerung beider Emissionen mit einer der relativen Bedeckung proportionalen Intensität bestehen.



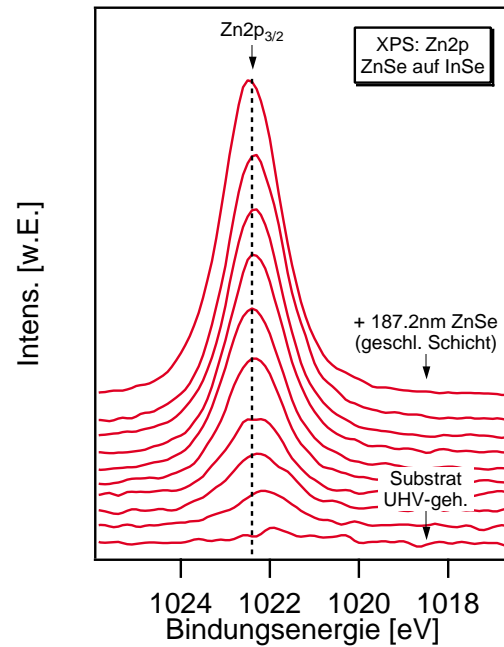
(a) HeI UPS: VB ZnSe auf InSe



(b) MgK $_{\alpha}$ XPS: In3d $_{5/2}$ ZnSe auf InSe



(c) MgK $_{\alpha}$ XPS: Se3d ZnSe auf InSe



(d) MgK $_{\alpha}$ XPS: Zn2p $_{3/2}$ ZnSe auf InSe

Abbildung 4.26: Entwicklung der BE und der PE-Intensität für die Deposition von ZnSe auf InSe bei $T_S=300^\circ\text{C}$, $\text{ZnSe-Rate}=0.2\text{\AA}/\text{s}$
 (a) oberes VB (b)–(d) Rumpfniveaus In3d $_{5/2}$, Se3d, Zn2p $_{3/2}$.

Abbildung 4.27(a) zeigt dazu die Simulation der beiden Se3d-Emissionen unter Angabe der jeweiligen nominellen ZnSe-Bedeckung. Als Ausgangswerte dienten dabei die für die unbedeckte Substratoberfläche bzw. die geschlossene ZnSe-Schicht gemessene Halbwertsbreite (FWHM) des Se3d-Niveaus von $\text{FWHM}_{\text{InSe}}=1.22\text{eV}$ bzw. $\text{FWHM}_{\text{ZnSe}}=1.48\text{eV}$. Man erkennt den stetigen Anstieg der Se3d-Emission der ZnSe-Schicht unter gleichzeitiger Abnahme der Se3d-Emission des InSe-Substrats. Bei einer nominellen Bedeckung von ungefähr $d \approx 61\text{nm}$ ZnSe kann die Gesamtintensität durch gleiche Teile der Se3d-Emission aus der ZnSe-Schicht bzw. dem InSe-Substrat simuliert werden. Hierbei ergibt sich eine relative Bindungsenergie-differenz für die Photoemission von Se gebunden in ZnSe bzw. InSe von $\Delta\text{BE}=0.45\text{eV}$.

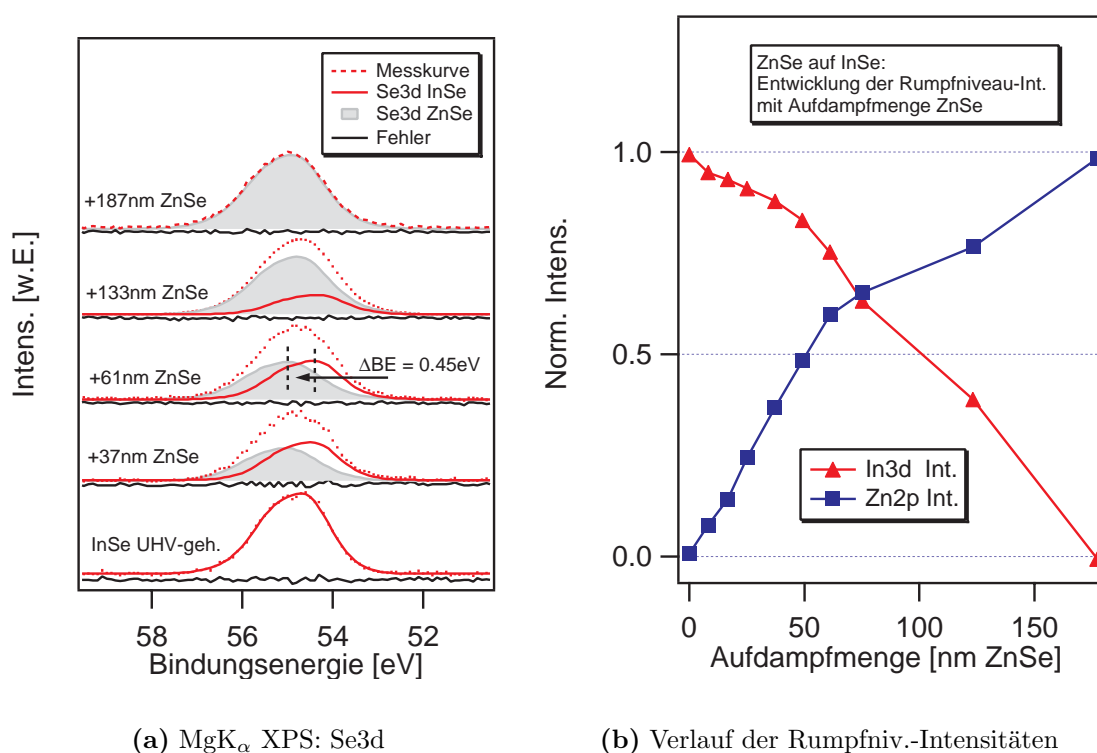


Abbildung 4.27: (a) Simulation der mit $\text{MgK}\alpha$ gemessenen Se3d-Rumpfniveaus. Dargestellt ist der Übergang der einzelnen Se3d-Komponenten von InSe zu ZnSe (b) Entwicklung der Rumpfniveau-Intensitäten von $\text{In}3d_{5/2}$ und $\text{Zn}2p_{3/2}$ mit zunehmender ZnSe-Abscheidung.

Die Simulation der einzelnen Se-Komponenten kann jedoch hier nicht eindeutig erfolgen, da keine deutlich ausgeprägten Schultern im Verlauf des Messspektrums zu erkennen sind. Darüber hinaus zeigt die Simulation der dem InSe-Substrat zugeschriebenen Se-Komponente eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien, die in den dazu korrespondierenden In-Rumpfniveaus nicht festgestellt wird. Möglicherweise könnte auch hierfür

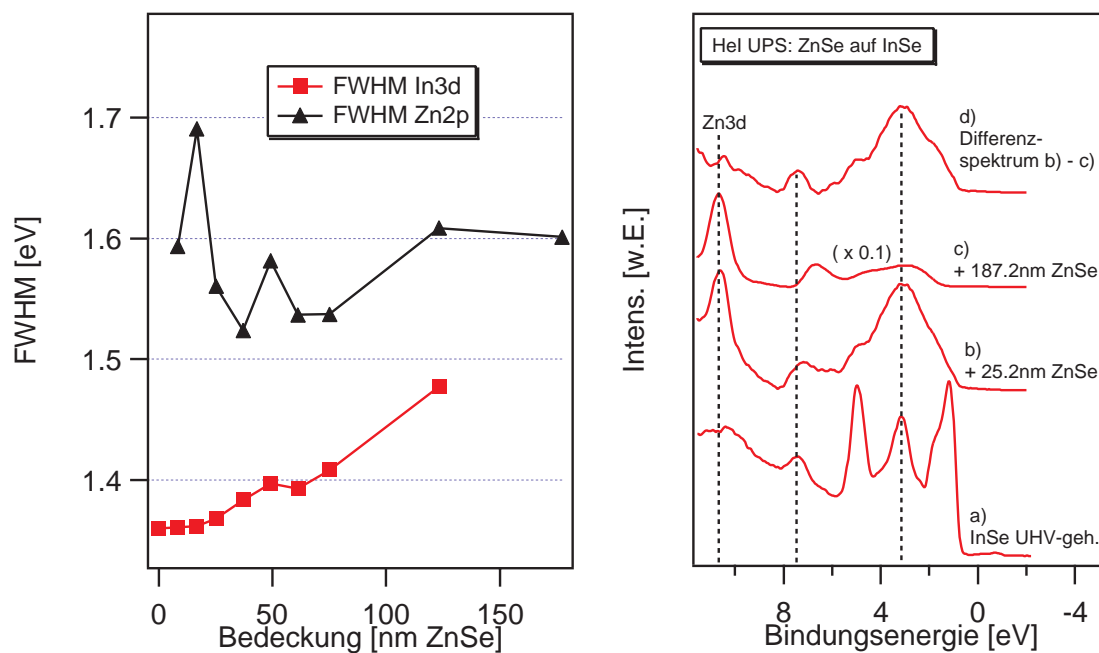
eine Grenzflächenreaktion zwischen InSe und Se_x -Spezies aus der Dampfphase verantwortlich sein. Im Rahmen der experimentellen Auflösung der Rumpfniveau-Messspektren kann diese Frage jedoch nicht eindeutig beantwortet werden.

Der in Abbildung 4.26(b) dargestellte Verlauf der PE-Intensitäten der Rumpfniveaus von $\text{Zn}2p_{3/2}$ und $\text{In}3d_{5/2}$ zeigt ab der genannten ZnSe-Bedeckung von $d \approx 61\text{nm}$ eine Änderung in der Steigung bzw. der Zu- und Abnahme der gemessenen Intensitäten. Besonders wird dies im Intensitätsverlauf der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Emission deutlich, bei der der Intensitätsanstieg mit zunehmender Depositionsmenge ab dieser nominellen Aufdampfmenge deutlich abflacht. Offensichtlich erfolgt dabei ein Wechsel im hauptsächlich vorherrschenden Nukleationsmechanismus. Vorstellbar wäre hierzu, dass nach anfänglicher freier Nukleation von ZnSe-Kristalliten auf der vdW-Oberfläche des InSe-Substrats ab einer Bedeckung von ca. $d = 61\text{nm}$ die weitere Adsorption auf der Oberfläche bereits gebildeter ZnSe-Inseln das Wachstum dominiert.

Die Frage nach einer möglicherweise auftretenden Grenzflächenreaktion zwischen ZnSe und dem InSe-Substrat kann anhand der vorliegenden XP-Messdaten nicht beantwortet werden, da keines der untersuchten Rumpfniveaus zusätzliche chemisch verschobene Komponenten aufzuweisen scheint. Die in Abbildung 4.28(a) dargestellte Halbwertsbreite FWHM der Emission des $\text{In}3d_{5/2}$ bzw. $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Niveaus in Abhängigkeit von der deponierten Menge ZnSe zeigt allerdings unterschiedliche Verbreiterungen für die Schicht- und Substrat-Niveaus. Um die Verbreiterung der Emissionen zu korrelieren, wurden die jeweiligen Spektren auf ein gemeinsames Intensitätsmaximum normiert. Während die über Voigt-artige Profile angepasste Halbwertsbreite der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Emission mit zunehmender ZnSe-Bedeckung konstant bei einem Wert von $\text{FWHM} \approx 1.6\text{eV}$ liegt, zeigt die Halbwertsbreite der $\text{In}3d_{5/2}$ -Emission einen leichten Anstieg von $\text{FWHM} \approx 1.35\text{eV}$ für das unbedeckte InSe-Substrat zu $\text{FWHM} \approx 1.48\text{eV}$ für die fast geschlossene ZnSe-Schicht (nominell deponierte ZnSe-Menge $\approx 133\text{nm}$). Diese Zunahme von $\Delta\text{FWHM} = 0.13\text{eV}$ könnte durch eine fortschreitende Grenzflächenreaktion bedingt sein, ist allerdings für den Messpunkt bei fast vollständiger ZnSe-Bedeckung mit einem großen Fehler behaftet, so dass dies keinen eindeutigen Nachweis erbringt. Die Verbreiterung der Substrat-Niveaus könnte auch durch laterale Potentialinhomogenitäten aufgrund einer durch das aufwachsende ZnSe partiell induzierten Bandverbiegung verursacht werden. Dabei ergäben sich beispielsweise unterschiedliche Austrittsarbeiten des InSe-Substrats zwischen unbedeckten Substratbereichen bzw. Bereichen in der Nähe bereits nukleierter ZnSe-Kristallite. Allerdings müsste die dadurch verursachte Verbreiterung der Rumpfniveau-Emissionen des Substrats mit zunehmender Substrat-Bedeckung nach Durchlaufen eines Maximalwerts wieder abnehmen, was in Abbildung 4.28(a) nicht beobachtet wird.

Einen starken Hinweis auf eine auftretende Grenzflächenreaktion liefert die in Abbildung 4.28(b) dargestellte Auswertung der UP-Valenzbandspektren für moderate ZnSe-Deposition. Dargestellt sind die VB-Spektren des UHV-geheizten InSe-Substrats (a), des InSe-Substrats nach nominell deponierten 25.2nm (b) bzw. 187.2nm ZnSe (c) sowie das Differenzspektrum aus (b) und (c). Sollte die Grenzflächenbildung ohne Bildung zusätzlicher chemischer Komponenten erfolgen, so sollte der Übergang vom VB des InSe-Substrats zum

VB der ZnSe-Schicht graduell erfolgen bzw. müsste das VB bei moderater Depositionsmenge eine Überlagerung zwischen beiden sein. Dies gilt besonders für das in der morphologischen Untersuchung beobachtete Wachstum dreidimensionaler ZnSe-Inseln, für das bei moderater Depositionsmenge in der oberflächenempfindlichen UPS-Messung die Emission sowohl aus unbedeckten Substratbereichen als auch den ZnSe-Inseln zu der beschriebenen Überlagerung im VB-Spektrum führen sollte.



(a) FWHM In3d_{5/2}, Zn2p_{3/2}

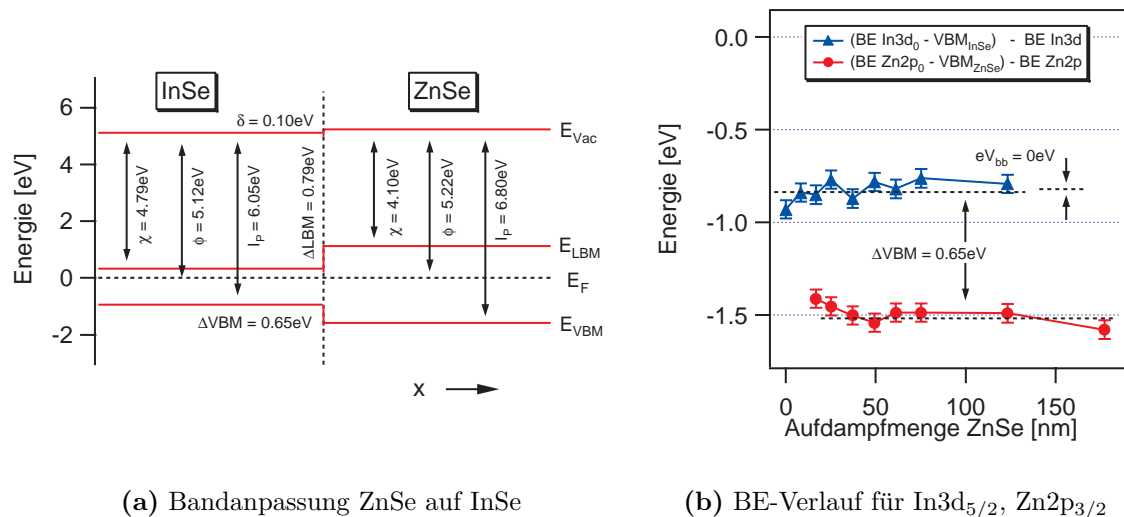
(b) HeI UPS: Differenzspektrum

Abbildung 4.28: (a) Verlauf der Halbwertsbreite für In3d_{5/2} und Zn2p_{3/2} mit zunehmender ZnSe-Bedeckung des InSe-Substrats (b) HeI UPS Differenzspektrum zwischen InSe mit moderater (25.2nm) und hoher (187.2nm) ZnSe-Bedeckung. Das daraus resultierende Valenzband zeigt deutliche Unterschiede zum Valenzband des unbedeckten InSe-Substrat.

Das dargestellte Differenzspektrum (d) wurde durch Subtraktion des VB-Spektrums für maximale ZnSe-Bedeckung (c) vom VB-Spektrum bei moderater ZnSe-Depositionsmenge (b) erhalten. Dabei wurde das zu subtrahierende Spektrum auf die Höhe des Zn3d-Niveaus in Spektrum (b) normiert. Das resultierende Differenzspektrum zeigt jedoch kaum Ähnlichkeit mit dem VB-Spektrum des UHV-geheizten InSe (a). Die im UP-Spektrum des UHV-geheizten Substrats deutlich definierten Intensitätsmaxima zwischen BE=1eV-5eV sind im Differenzspektrum nur noch als schwache Schultern zu erkennen bzw. scheinen in eine stark verbreiterte Emission mit einem Hauptmaximum bei BE≈3.1eV überzugehen. Der Vergleich mit UP-Spektren von synthetisierten InSe-Schichten mit unterschiedlichem

In/Se-Depositionsratenverhältnis zeigt eine große Übereinstimmung für das der In_2Se_3 -Phase zugeordnete VB-Spektrum (siehe Diplomarbeit *R. Rudolph* [199]). Daraus kann geschlossen werden, dass offensichtlich die InSe-Oberfläche infolge der ZnSe-Deposition eine Phasenumwandlung zu In_2Se_3 erfährt. Berücksichtigt man den recht frühen Übergang in den VB-Spektren zum VB-Spektrum der genannten Reaktionsphase und die nur langsame Abschwächung der Substrat-Rumpfniveaus, kann angenommen werden, dass die InSe-Oberfläche mit Se_x -Spezies aus der ZnSe-Sublimationsphase reagiert und sich die InSe-Oberfläche vollständig in In_2Se_3 umwandelt, so dass das nachfolgend kondensierende ZnSe somit auf dieser Reaktionsschicht aufwachsen sollte. Damit wäre auch die beobachtete inhibierte Keimbildung erklärt, bei der ZnSe unter den Depositionsparametern nicht auf der InSe-Oberfläche kondensiert.

Aus den bisher diskutierten XP- bzw. UP-Spektren während der Deposition von ZnSe auf InSe lässt sich das in Abbildung 4.29(a) schematisch dargestellte Banddiagramm konstruieren.



(a) Bandanpassung ZnSe auf InSe

 (b) BE-Verlauf für $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Zn}2p_{3/2}$

Abbildung 4.29: (a) schematisches Banddiagramm für die Bandanpassung von ZnSe auf InSe bei $T_S=300^\circ\text{C}$, $\text{ZnSe-Rate}=0.2\text{\AA}/\text{s}$ mit eingetragenen elektronischen Größen (b) Entwicklung der Differenz des Abstandes Rumpfniveau/VBM und Rumpfniveau für $\text{In}3d_{5/2}$ bzw. $\text{Zn}2p_{3/2}$ mit zunehmender ZnSe-Bedeckung. Eingetragen sind die daraus abgeleitete Bandverbiegunge eV_{bb} sowie die Valenzbanddiskontinuität ΔVBM .

Dazu zeigt Abbildung 4.29(b) den Verlauf der Differenz aus der Bindungsenergie des $\text{In}3d_{5/2}$ - bzw. $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Niveaus und des einmalig am unbedeckten Substrat bzw. der geschlossenen ZnSe-Schicht bestimmten Abstandes zwischen Rumpfniveau und Valenz-

bandmaximum.¹⁰ Beide Verläufe zeigen keine wesentliche Änderung in der energetischen Lage mit zunehmender Bedeckung, wodurch eine mögliche Bandverbiegung im Substrat ausgeschlossen wird. Aus dem durchschnittlichen Abstand der beschriebenen Differenzen bestimmt sich die Valenzbanddiskontinuität zu $\Delta\text{VBM}=0.65\text{eV}$. Damit ergibt sich unter Verwendung von Literaturwerten für die Bandlücke von InSe und ZnSe (siehe [35, 44]) das in Abbildung 4.29(a) dargestellte Banddiagramm mit den charakteristischen elektronischen Größen der Bandanpassung mit $\phi_{\text{InSe}}=5.12\text{eV}$ und $\phi_{\text{ZnSe}}=5.22\text{eV}$ für die Austrittsarbeit, $\chi_{\text{InSe}}=4.79\text{eV}$ und $\chi_{\text{ZnSe}}=4.10\text{eV}$ für die Elektronenaffinität sowie $I_{\text{P,InSe}}=6.05\text{eV}$ und $I_{\text{P,ZnSe}}=6.80\text{eV}$ für das Ionisationspotential von InSe bzw. ZnSe. Die Banddiskontinuitäten des Valenzbandmaximums, Leitungsbandminimums und des Vakuumniveaus bestimmen sich dabei zu $\Delta\text{VBM}=0.65\text{eV}$, $\Delta\text{LBM}=-0.79\text{eV}$ sowie $\delta=-0.10\text{eV}$.

¹⁰der mit $\Delta\text{BE}=444.07\text{eV}$ bestimmte Abstand zwischen $\text{In}3d_{5/2}$ -Niveau und InSe-VBM zeigt dabei gute Übereinstimmung mit Literaturwerten (siehe z.B. [116])

Morphologie

Die in Tabelle 1.1 angegebenen Werte der Gitterfehlanpassung der untersuchten QvdW-Systeme zeigen, dass für die hier diskutierte Kombination ZnSe/InSe mit $\epsilon = -1.047\%$ (bei ZnSe(111)||InSe(0001)) die geringste Fehlanpassung der in dieser Arbeit verwendeten Systeme vorliegt. Ein fundamentales Ergebnis der Theorie heteroepitaktischer Systeme ist, dass die Wachstumsmorphologie epitaktischer Schichten entscheidend durch die Höhe der Gitterfehlanpassung beeinflusst wird. Allerdings wurden diese Erkenntnisse fast ausschließlich an konventionellen Epitaxie-Systemen mit gerichteten Bindungen zwischen Substrat- bzw. Schichtatomen gewonnen.

Das Charakteristikum der vdW-Oberflächen ist die Abwesenheit solcher gerichteter Bindungen, so dass ein möglicher Einfluss der Gitterfehlanpassung für QvdW-Systeme fraglich ist bzw. für zahlreiche „reine“ vdW-Systeme die Erzeugung qualitativ hochwertiger epitaktischer Schichten unabhängig von der Höhe der Gitterfehlanpassung nachgewiesen werden konnte (siehe Kapitel 2.3.1). Ob diese Ergebnisse auf die QvdW-Systeme übertragbar sind, ist Gegenstand der vorliegenden Untersuchung zur Morphologie epitaktisch gewachsener ZnSe-Schichten.

Exemplarisch diskutiert werden nachfolgend die Ergebnisse der Wachstumseigenschaften des im vorherigen Abschnitt diskutierten Systems ZnSe/InSe bei $T_S = 300^\circ\text{C}$ und einer ZnSe-Aufdampftrate von $0.2\text{\AA}/\text{s}$.

Abbildung 4.30 zeigt die Entwicklung der *in situ* im LEED-Experiment gemessenen Beugungsreflexe der ZnSe/InSe-Oberfläche mit zunehmender ZnSe-Bedeckung (LEED-Bilder farblich invertiert dargestellt).

Das unbedeckte InSe-Substrat zeigt die für die Schichtgitterchalkogenid-vdW(0001)-Oberfläche charakteristische, hexagonale 1×1 -Struktur im LEED-Beugungsbild (Abbildung 4.30(a)). Die Lage des (00)-Beugungsreflexes leicht außerhalb der Senkrechten (Mittelpunkt des LEED-Leuchtschirm) sowie die uneinheitliche Breite der einzelnen Beugungsreflexe deuten auf eine, vermutlich durch den Präparationsvorgang verursachte, Welligkeit des Substrats hin. Das LEED-Bild zeigt keine erkennbare Veränderung der Symmetrie der Beugungsreflexe nach Deposition von nominell $d = 25.2\text{nm}$, $d = 61.2\text{nm}$ bzw. 187.2nm ZnSe (Abbildung 4.30(b)-(d)). Die für das unbedeckte InSe-Substrat beobachtete 1×1 -Struktur bleibt dabei auch für die vollständig geschlossene ZnSe-Schicht erhalten, woraus auf das (111)-orientierte Wachstum von ZnSe auf InSe(0001) geschlossen wird. Zu beobachten ist weiterhin eine deutliche Zunahme des diffusen Untergrundes bzw. der durchschnittlichen Breite der Beugungsreflexe. Aus der azimuthalen Relation der einzelnen Beugungsbilder können keine Rückschlüsse auf die azimuthale Epitaxierelation zwischen Schicht und Substrat gezogen werden, da der Azimuth-Winkel der Substratposition für das LEED-Experiment aufgrund der experimentellen Gegebenheiten nicht fest eingestellt werden konnte. Zu beachten ist in der Darstellung die unterschiedlich gewählte kinetische Energie des LEED-Elektronenstrahls für die vollständig geschlossene Schicht im Vergleich zu den restlichen Beugungsbildern. Eine Doppelstruktur in den Beugungsreflexen für mitt-

lere Bedeckungen wird nicht beobachtet und ist wegen der nur geringfügig kleineren Gitterkonstante der ZnSe(111)-Oberfläche im Vergleich zur InSe(0001)-Oberfläche auch nicht zu erwarten. Als sehr schwache zusätzliche Struktur im LEED-Bild der geschlossenen ZnSe-Schicht erkennt man eine leichte Intensitätserhöhung im diffusen Untergrund zwischen den Beugungsreflexen nullter bzw. erster Ordnung. Dies deutet auf eine schwach facettierte Oberfläche der gebildeten ZnSe-Schicht hin.

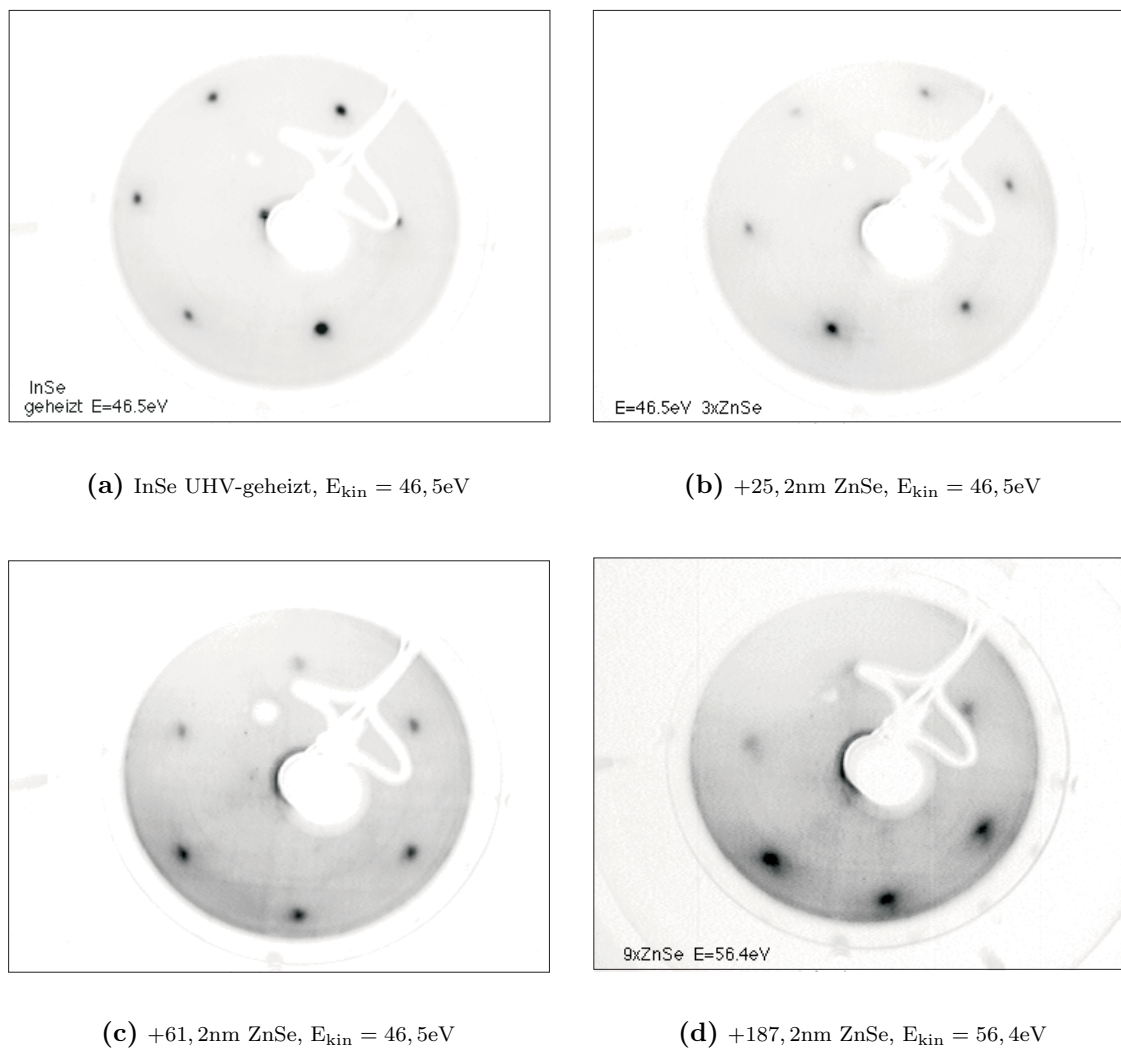
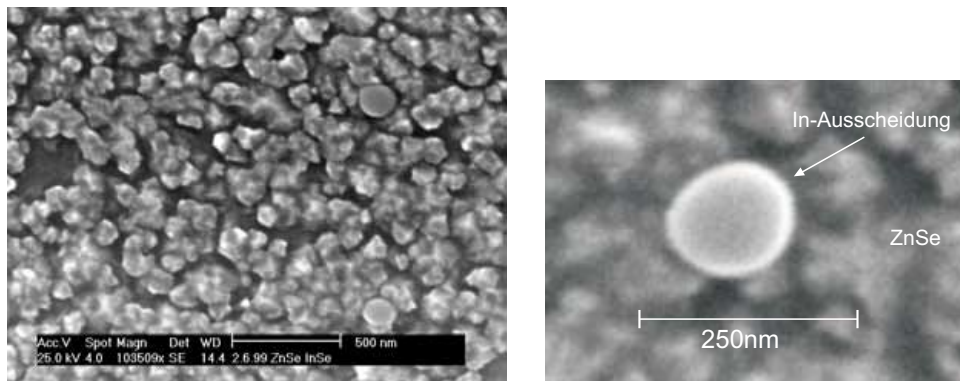


Abbildung 4.30: Entwicklung des LEED-Beugungsbildes für das QvdW-System ZnSe/InSe ($T_S=300^\circ\text{C}$, ZnSe-Rate= $0.2\text{\AA}/\text{s}$) mit zunehmender ZnSe-Bedeckung (a) charakteristische 1×1 -Rekonstruktion der unbedeckten InSe(0001)-Oberfläche (b)-(d) Beibehaltung der 1×1 -Rekonstruktion für die geschlossene ZnSe-Schicht auf InSe ohne erkennbare Facetten-Reflexe.

Bestätigt wird dies durch die in Abbildung 4.31 dargestellte, *ex situ* durchgeführte rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der beschriebenen Probe. Abbildung 4.31(a) zeigt exemplarisch für die beobachtete Wachstumsmorphologie einen ca. $2.2\mu\text{m} \times 1.6\mu\text{m}$ großen Ausschnitt der untersuchten Probenoberfläche. Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung von ZnSe-Kristalliten mit unterschiedlicher Größe im Bereich zwischen ca. $d=70\text{nm}$ und $d=140\text{nm}$. Die Kristallite weisen eine unregelmäßige Gestalt auf ohne erkennbare azimuthale Ausrichtung. Eine Facettierung der Kristallitspitzen deutet sich in Abbildung 4.31(b) an. Ebenfalls zeigen sich hier rundliche Ausscheidungen auf der Probenoberfläche, die sich morphologisch deutlich von den ZnSe-Kristalliten unterscheiden. Aus den in Kapitel 4.1.1 gewonnenen Erkenntnissen könnte es sich hierbei um metallisches Indium handeln, das infolge der Heizschritte zur Substratpräparation oder während der ZnSe-Deposition aus dem InSe-Substrat an die Oberfläche diffundiert und dort segregiert.¹¹ Das deponierte ZnSe reagiert demnach während der Abscheidung nicht mit den Ausscheidungen, sondern bildet vielmehr Kristallite um die Ausscheidung herum aus.¹²



(a) REM ZnSe auf InSe: Morphologie

(b) REM: In-Ausscheidung

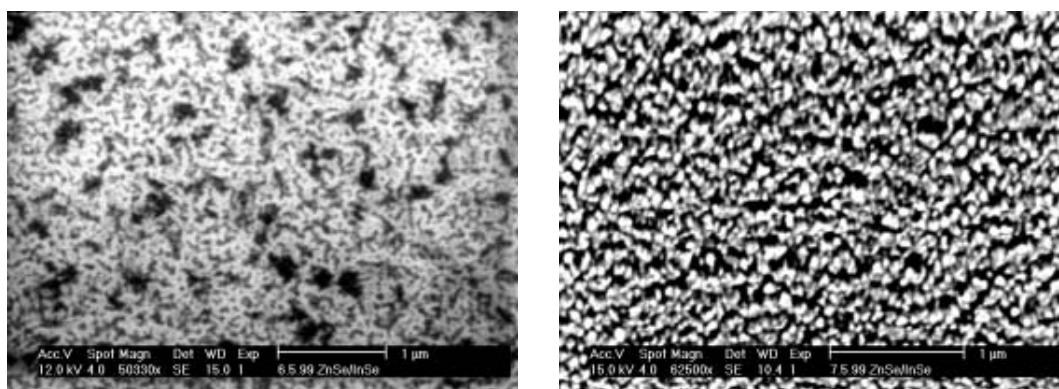
Abbildung 4.31: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (SE-Bild) des QvdW-Systems ZnSe/InSe ($T_S=300^\circ\text{C}$, ZnSe-Rate= $0.2\text{\AA}/\text{s}$) (a) Oberflächenmorphologie der geschlossenen ZnSe-Schicht (b) In-Ausscheidung auf der ZnSe-Schicht.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Wachstumsmorphologie von der eingestellten Substrattemperatur während der Abscheidung ist für das System ZnSe/InSe in Abbildung 4.32 dargestellt. Die Bilder zeigen exemplarisch REM-Aufnahmen der geschlossenen ZnSe-Schicht auf InSe für drei verschiedene Substrattemperaturen von $T_S=100^\circ\text{C}$ (a), $T_S=200^\circ\text{C}$ (b) sowie $T_S=300^\circ\text{C}$ (c) bei konstanter ZnSe-Aufdampftrate von $0.2\text{\AA}/\text{s}$. Für die Deposition

¹¹über im Substrat interkaliertes, exzessives In infolge der Kristallzuchtmethode wird beispielsweise in [32] berichtet

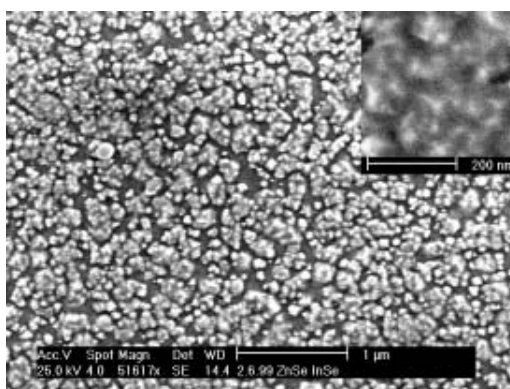
¹²die Ausscheidungen werden ebenfalls auf der unbedeckten InSe-Oberfläche beobachtet (eigene Ergebnisse bzw. [115])

bei $T_S=100^\circ\text{C}$ zeigt die ZnSe-Oberfläche eine dendritische Struktur, ohne dass sich einzelne Kristallite voneinander unterscheiden lassen. Aufgrund der Tatsache, dass im Experiment für diese Oberfläche kein LEED-Beugungsbild zu erhalten war, ist anzunehmen, dass das ZnSe infolge der zu geringen Substrattemperatur hier amorph bzw. ohne die Ausbildung größerer Kristallite aufwächst. Erste schwache LEED-Beugungsbilder ergeben sich im System ZnSe/InSe ab einer Substrattemperatur von ca. $T_S=200^\circ\text{C}$. Die entsprechende Oberflächenmorphologie zeigt Abbildung 4.32(b), in der jetzt deutlich einzelne Kristallite zu erkennen sind. Die Größenverteilung der gebildeten Kristallite liegt zwischen ca. $d=30\text{nm}$ - 80nm . Die Gestalt der Kristallite erscheint rundlich und es kommt zu keiner erkennbaren Textur der Oberfläche.



(a) $T_{\text{Substr.}} = 100^\circ\text{C}$

(b) $T_{\text{Substr.}} = 200^\circ\text{C}$



(c) $T_{\text{Substr.}} = 300^\circ\text{C}$

Abbildung 4.32: (a)-(c) Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (SE-Bild) der Oberflächenmorphologie im QvdW-System ZnSe/InSe für konstante Aufdampftrate ($\text{ZnSe-Rate}=0.2\text{\AA}/\text{s}$) in Abhängigkeit unterschiedlicher Substrattemperaturen.

Die Obergrenze der Substrattemperatur, bei der noch eine Nukleation bzw. das Wachstum von ZnSe auf InSe für die angegebene ZnSe-Aufdampftrate festgestellt werden konnte, liegt bei ca. $T_S=300^\circ\text{C}$. Die entsprechende Oberflächenmorphologie zeigt Abbildung 4.32(c). Weiterhin wächst das ZnSe in Form dreidimensionaler Inseln auf, mit einer Variation der Kristallitgröße zwischen ca. $d=30\text{nm}-190\text{nm}$. Die Kristallite scheinen teilweise agglomeriert und zeigen bei höherer Auflösung betrachtet (rechter, oberer Bildbereich) eine schwach ausgeprägte Facettierung. Dieses Ergebnis korrespondiert mit dem in Abbildung 4.30(d) dargestellten LEED-Beugungsbild der ZnSe-Oberfläche, bei der ebenfalls äußerst schwache Facetten-Strukturen erkennbar sind.

Ab einer Substrattemperatur von ungefähr $T_S=320^\circ\text{C}$ konnte trotz hoher Aufdampfraten (bis zu $1.2\text{\AA}/\text{s}$) keine Nukleation von ZnSe auf InSe beobachtet werden, so dass diese Temperatur als Obergrenze für das Nukleationsvermögen von ZnSe auf InSe (zumindest bis zur angegebenen maximalen ZnSe-Aufdampftrate) betrachtet werden kann.

Die nicht dargestellte Variation der ZnSe-Aufdampftrate zwischen $R=0.2-1.2\text{\AA}/\text{s}$ bei konstanter InSe-Substrattemperatur zeigt außer der zu erwartenden Abnahme der Kristallitgröße mit steigender Depositionsrate keine besonderen Auffälligkeiten in der ausgebildeten Morphologie der deponierten ZnSe-Schicht.

Diskussion

Untersucht wurden das Wachstumsverhalten und die elektronische Bandanpassung für die Quasi-van der Waals-epitaktische Abscheidung des II-VI-Halbleiters ZnSe auf dem III-VI-Schichtgitterchalkogenid InSe unter systematischer Variation der Depositionsparameter. Durch die gleiche Wahl der Bedingungen der Schichtabscheidung sollte der mögliche Einfluss der Gitterfehlpassung auf das Nukleationsverhalten bzw. die ausgebildete Morphologie zwischen den QvdW-Systemen ZnSe/GaSe (siehe Kapitel 4.1.1) und ZnSe/InSe erforscht werden. Dabei weist die betrachtete QvdW-Kombination ZnSe/InSe mit $\epsilon=-1.047\%$ die geringste Gitterfehlpassung auf.

Es zeigt sich, dass die Epitaxie von ZnSe auf InSe zu ähnlichen Ergebnissen im Vergleich zum System ZnSe/GaSe führt. Aus der systematischen Variation der InSe-Substrattemperatur lässt sich der Übergang von amorphem bzw. teilkristallinem Wachstum zu epitaktischem Wachstum ab einer Substrattemperatur von ungefähr $T_S=150^\circ\text{C}$ bestimmen. Zu beobachten ist für die Einstellung optimierter Abscheideparameter (Substrattemperatur $T_S=300^\circ\text{C}$ bzw. ZnSe-Rate $R=0.2\text{\AA}/\text{s}$) das Wachstum dreidimensionaler ZnSe-Inseln auf der vdW-Oberfläche des InSe. Dabei wachsen die ZnSe-Kristallite in regelloser Gestalt mit der aus den LEED-Untersuchungen abgeleiteten Epitaxie-Relation $\text{ZnSe}\{111\}||\text{InSe}(0001)$ auf. Hierbei wird allerdings – im Gegensatz zum System ZnSe/GaSe – eine deutlich breitere Verteilung der Kristallitgrößen beobachtet mit maximalen bzw. minimalen Kristallitdurchmessern von $d\approx 140\text{nm}$ und $d\approx 70\text{nm}$.

Die nominell benötigte Depositionsmenge zur Ausbildung einer geschlossenen ZnSe-Schicht (d.h. vollständige Unterdrückung des Substrat-Metall-Signals in der XPS-Untersuchung)

liegt mit $d \approx 187 \text{ nm}$ im Bereich der für die Kombination ZnSe/GaSe ($d \approx 171 \text{ nm}$) gemessenen Werte.

Darüber hinaus zeigt sich die für die Kombination ZnSe/GaSe (bzw. ebenfalls CdTe/GaSe) deutlich ausgeprägte Ausbildung der Facettierung der Kristallite zu dreiseitigen Pyramiden nur ansatzweise bzw. überhaupt nicht. Hieraus lässt sich die Vermutung ableiten, dass die Facettierung der Kristallite durch den Grad der Gitterfehlانpassung der Systeme II-VI/III-VI bedingt sein könnte.

Aus der Auswertung der Valenzbandspektren ergibt sich ein konkreter Hinweis auf die Ausbildung einer Oberflächenreaktionsschicht während der ZnSe-Deposition. Demzufolge könnte die InSe-Oberfläche mit Se_x -Spezies aus der ZnSe-Sublimationsphase reagieren und sich zu In_2Se_3 umwandeln. Damit erklärbar wären auch die generell beobachtete verzögerte Keimbildung sowie die hohen erforderlichen Depositionsmengen zur Ausbildung einer geschlossenen ZnSe-Schicht.

Die elektronische Bandanpassung der Kombination ZnSe/InSe im Bereich optimaler Deposition zeigt vergleichbare Werte zum System ZnSe/GaSe für die Diskontinuitäten des Vakuumniveaus mit $\delta = 0.1 \text{ eV}$ (ZnSe/GaSe: $\delta = -0.1 \text{ eV}$) bzw. des Valenzbandmaximums mit $\Delta\text{VBM} = 0.65 \text{ eV}$ (ZnSe/GaSe: $\Delta\text{VBM} = 0.55 \text{ eV}$). Aufgrund der für InSe kleineren Bandlücke von $E_G = 1.26 \text{ eV}$ (GaSe: $E_G = 2.02 \text{ eV}$) ergibt sich hieraus eine deutlich größere Leitungsbanddiskontinuität mit $\Delta\text{LBM} = 0.79 \text{ eV}$ (ZnSe/GaSe: $\Delta\text{LBM} = -0.13 \text{ eV}$).

4.1.4 Zusammenfassung der II-VI/III-VI Quasi-van der Waals-Epitaxie

Elektronische Eigenschaften

Die aus den Ergebnissen der PES-Untersuchungen ermittelten Banddiagramme der in dieser Arbeit untersuchten QvdW-Systeme II-VI/III-VI zeigen in Bezug auf die Höhe des sich einstellenden Grenzflächendipols δ (Diskontinuität im Vakuumniveau) ein ähnliches Verhalten. Dabei wurden kleine Dipolsprünge im Bereich zwischen $\delta=0\text{eV}-0.3\text{eV}$ ermittelt. Im Vergleich der bislang, einschließlich in dieser Arbeit, untersuchten QvdW-Systeme kann ein systematischer Unterschied in der Ausbildung des Grenzflächendipols δ zwischen den QvdW-Systemen II-VI/III-VI und II-VI/TMDC¹³ festgestellt werden. Wie in Tabelle 4.1 aufgelistet, zeigen hierbei die Grenzflächendipole im System II-VI/TMDC deutlich höhere Werte im Vergleich zu den QvdW-Systemen II-VI/III-VI.

QvdW-System	Substrat	Grenzflächendipol δ [eV]	Quelle
ZnSe/GaSe	III-VI	0.30 ± 0.1	eigene Erg.
ZnSe/InSe	III-VI	0.10 ± 0.1	eigene Erg.
CdTe/GaSe	III-VI	-0.03 ± 0.1	eigene Erg.
CdTe/InSe	III-VI	0.23 ± 0.1	eigene Erg.
CdS/InSe	III-VI	0.13 ± 0.1	[135]
CdS/MoTe ₂	TMDC	1.11 ± 0.1	[135]
CdTe/MoTe ₂	TMDC	0.74 ± 0.1	[135]
CdTe/WSe ₂	TMDC	0.82 ± 0.1	[135]
CdS/WSe ₂	TMDC	1.09 ± 0.1	[135]
ZnSe/WSe ₂	TMDC	0.6 ± 0.1	[137]

Tabelle 4.1: Übersicht über die Höhe des Grenzflächendipols δ für unterschiedliche QvdW-Systeme. Verglichen werden hierbei die bislang erzielten Ergebnisse für die Abscheidung von verschiedenen II-VI Halbleitern auf den jeweils angegebenen Schichtgittersubstraten

Der von Löher angenommene strukturelle Dipol im System II-VI/TMDC berücksichtigt die Polarität der II-VI $\{111\}$ -Oberflächen bei der elektronischen Bandanpassung [135].¹⁴ Dabei ist der Beitrag des strukturellen Dipols zum Gesamtdipolsprung im Vakuumniveau abhängig von der Ionizität der polaren Verbindung. Die Tatsache, dass in den vorliegenden II-VI/III-VI QvdW-Systemen durchweg kleinere Dipolsprünge beobachtet werden, weist darauf hin, dass das Modell von Löher auf die II-VI/III-VI Grenzfläche nicht bzw. nur

¹³TMDC: „Transition Metal Dichalcogenide“ (Übergangs-Metall-Dichalkogenid)

¹⁴zu den Einzelheiten des Modells struktureller Dipole wird auf die Doktorarbeit von T. Löher verwiesen [135]

bedingt anwendbar ist. Zu berücksichtigen ist jedoch hierbei auch die Tatsache, dass im Modell der strukturellen Dipole von einer abrupten Grenzfläche zwischen polarer und unpolare Kristallfläche ausgegangen wird. Aus den vorliegenden Ergebnissen, die in den Systemen II-VI/III-VI auf eine möglicherweise existierende Reaktionsschicht an der Grenzfläche hinweisen, kann die Annahme eines abrupten Übergangs nicht aufrecht erhalten werden. Deswegen ist es denkbar, dass die beobachteten kleinen Dipolsprünge eine Folge der Ausbildung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche sind.

Festzuhalten bleibt deswegen die Erkenntnis, dass für die QvdW-Systeme II-VI/III-VI durchweg kleine elektronische Dipolsprünge im Vakuumniveau beobachtet werden. Diese zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit ($\Delta E \approx \pm 0.1 \text{ eV}$) konstante Werte unabhängig von der Gitterfehlانpassung zwischen Schicht und Substrat bzw. der Wahl des Schichtmaterials. Weitere Untersuchungen zur elektronischen Bandanpassung, vor allem unter Berücksichtigung eventuell auftretender Reaktionsschichten an der Grenzfläche zwischen II-VI-Schicht und III-VI-Substrat, erscheinen zur Ermittlung theoretischer Modelle der Bandanpassung im System II-VI/III-VI deshalb sinnvoll.

Epitaxieverhalten/Morphologie

Die Deposition der II-VI Halbleiter ZnSe und CdTe auf den van der Waals-Oberflächen der III-VI Schichtgitterverbindungen GaSe und InSe erfolgt unter optimierten Abscheidebedingungen epitaktisch mit der Epitaxierelation II-VI(111)||III-VI(0001). Die beobachtete Morphologie zeigt durchweg die nicht zu überwindende Neigung der Deponate zu Volmer-Weber-artigem Wachstum unter Ausbildung dreidimensionaler, zum Teil facettierter Kristallite. Trotz Variation sowohl der Abscheideraten als auch der Substrattemperaturen scheint kein Bereich zu existieren, für den ein Wechsel des Wachstumsmechanismus zu lagenartigem Wachstum erfolgt (Frank-van der Merwe-Modus). Die Größe der gebildeten Kristallite liegt unter gleichen Abscheidebedingungen für die Systeme ZnSe/InSe und ZnSe/GaSe in vergleichbaren Regionen. Dagegen sind im System CdTe/GaSe um eine Größenordnung höhere Kristallitdurchmesser zu finden, so dass von einem deutlichen Einfluss der gewählten II-VI-Verbindung auf das Nukleationsverhalten auszugehen ist. Die von Löher *et al.* untersuchten Systeme ergänzen diese Aussagen zumindest in Bezug auf das generelle Epitaxieverhalten der II-VI Verbindungen auf Schichtgitteroberflächen sowie für den Einfluss der II-VI Wahl auf die Oberflächenmorphologie. Grundlegend anderes Verhalten zeigen die in dieser Arbeit untersuchten Systeme jedoch bezüglich des initialen Nukleationsvorgangs. Hierbei konnte Löher das Wachstum von II-VI Halbleitern auf den vdW-Oberflächen von TMDC-Substraten nur nach Anwenden eines initialen Nukleationsschrittes bei tiefen Temperaturen erfolgreich herbeiführen. Eine Nukleation bei den in dieser Arbeit verwendeten Substrattemperaturen wurde nicht beobachtet. Die daraus resultierende schlechte Epitaxie in den von Löher untersuchten II-VI/TMDC-Systemen unter Ausbildung diffuser LEED-Bilder ist möglicherweise eine direkte Folge des Nukleationsschrittes bei tiefen Temperaturen. Hierdurch bilden sich anscheinend zum Teil azimuthal statistisch orientierte Kristallite auf der vdW-Oberfläche, die darüber hinaus auch kris-

tallographisch stark gestört zu sein scheinen. Durch das in dieser Arbeit demonstrierte Wachstum von II-VI Verbindungen bei von Beginn an hohen III-VI-Substrattemperaturen ist die Mikrostruktur der II-VI Kristallite stark verbessert unter Ausbildung fester Epitaxierelationen sowohl senkrecht zur Substratoberfläche als auch parallel dazu.

Zusätzlich zeigen die hier untersuchten QvdW-Systeme in erster Näherung eine Abhängigkeit der Kristallitmorphologie in Bezug auf das Auftreten facettierter Oberflächen von der Gitterfehlanpassung des QvdW-Systems. Dabei weist das System mit der geringsten Gitterfehlanpassung (ZnSe/InSe) kaum zu beobachtende Facetten auf, während diese in den Systemen mit größerer Gitterfehlanpassung deutlich ausgeprägt sind.

Die Frage nach dem Einsetzen einer Grenzflächenreaktion zwischen III-VI Substrat und II-VI Deponat kann aus den bisher erhaltenen Daten nicht befriedigend beantwortet werden. Es ergeben sich allerdings zumindest für die Systeme ZnSe/InSe bzw. ZnSe/GaSe Anzeichen für die Ausbildung einer oberflächennahen Reaktionsschicht. Möglicherweise reagiert die Substratoberfläche hierbei mit Se_x -Spezies der ZnSe-Sublimationsphase unter Ausbildung einer Ga_2Se_3 -Schicht. Diese Möglichkeit ist im System CdTe/GaSe nicht gegeben, womit das unterschiedliche Nukleationsverhalten erklärt werden könnte.

Grundsätzlich zeigt sich also für die Epitaxie von II-VI Halbleitern auf Schichtgitter-Kristallen, dass die schwache Substrat/Deponat-Wechselwirkung das lagenartige Wachstum der abgeschiedenen II-VI Verbindungen verhindert. Deswegen zielt nachfolgend das Interesse dieser Arbeit auf den Versuch, die van der Waals-Oberfläche der verwendeten III-VI Schichtgitter in geeigneter Weise zu modifizieren, um einen Übergang von inselartigem zu lagenartigem Wachstum zu erreichen.