

## 4.2 II-VI HL auf modifizierten van der Waals-Oberflächen

Aus den bisher erzielten Ergebnissen für die Quasi-van der Waals-epitaktische Abscheidung von II-VI-Halbleitern auf III-VI-Schichtgitterchalkogeniden ergibt sich, dass das dreidimensionale, inselförmige Wachstum der abgeschiedenen Spezies trotz systematischer Variation der Aufdampfparameter nicht verhindert werden kann. Die Ursache hierfür liegt vor allem in der nur schwachen Substrat-Schicht-Wechselwirkung infolge der van der Waals-artigen Terminierung der Schichtgitteroberflächen (d.h. dem Fehlen nicht-abgesättigter Bindungen).

Im folgenden Abschnitt wird deshalb die Abscheidung von ZnSe auf modifizierten GaSe-Oberflächen untersucht mit dem Ziel, die Substratoberfläche in der Weise zu verändern, dass ein lagenartiges Wachstum des ZnSe erfolgt.

Dabei werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt:

1. Die chemische Modifikation der Substratoberfläche durch Reaktion mit Selen bei hohen Temperaturen mit dem Vorhaben der gezielten Bildung einer Reaktionsschicht. Dies geschieht im Hinblick auf die mögliche Bildung der im System ZnSe/GaAs bzw. GaSe/GaAs beobachteten  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ -Reaktionsschicht (siehe Kapitel 2.1.3 bzw. 2.3.3).
2. Die physikalische Modifikation der Substratoberfläche durch Beschuss mit energetischen  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit dem Versuch, Nukleationszentren durch gezieltes Entfernen von Oberflächenatomen zu erzeugen.

### 4.2.1 ZnSe auf Se-getemperten GaSe-Oberflächen

Die grundlegende Fragestellung bei dem Versuch die van der Waals-Oberflächen der GaSe-Substrate mittels Selen zu modifizieren ist, ob es über eine chemische Reaktion möglich ist, die obersten Lagen des GaSe-Substrats in eine  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ -Oberflächenschicht umzuwandeln. Dadurch sollte das später aufgebraute ZnSe insbesondere wegen der an der  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ -Oberfläche befindlichen, nicht-abgesättigten Bindungen bei geeigneter Parameterwahl der Deposition zu lagenartigem Wachstum neigen.<sup>15</sup>

Als Vorstufe der Depositionsexperimente von ZnSe auf Se-modifizierten GaSe-Oberflächen wurden Versuche durchgeführt, bei denen Se unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen auf das GaSe-Substrat aufgebracht wurde. Dabei wurde zum einen die Abscheidung von Se auf GaSe bei Raumtemperatur gefolgt von einem UHV-Heizschritt untersucht. Des Weiteren wurde versucht, unter Anbieten von Se bei hohen Substrattemperaturen die GaSe-Oberfläche direkt umzuwandeln. Die Abscheidung von ZnSe erfolgte auf die bei Raumtemperatur selenisierte GaSe-Oberfläche. Diskutiert werden zunächst die experimentellen Ergebnisse, bei denen Se mit einer Rate von  $R=0.8\text{Å}/\text{s}$  und einer

---

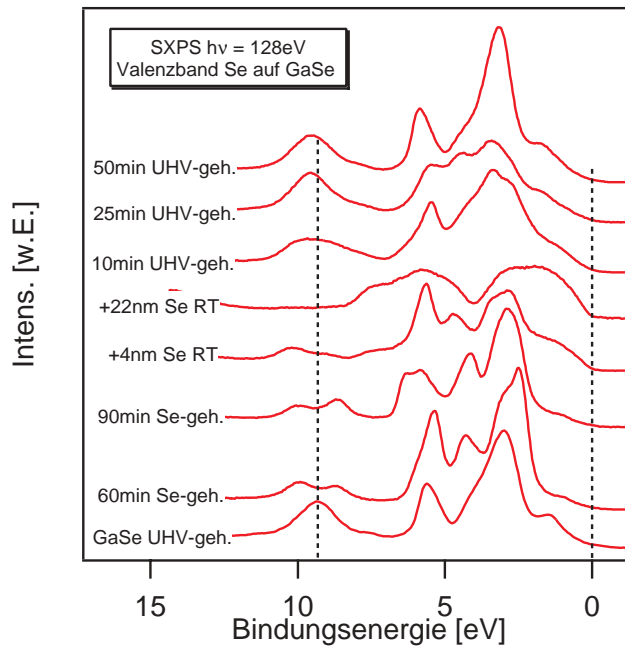
<sup>15</sup>die Verbindung  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  wird als Reaktionsschicht sowohl im System ZnSe/GaAs als auch bei der Epitaxie von GaSe auf GaAs beobachtet (siehe Kapitel 2.3.3 bzw. [138–141, 144, 146])

GaSe-Substrattemperatur von  $T_S=300^\circ\text{C}$  angeboten wird, gefolgt von Se, abgeschieden bei Raumtemperatur mit nachfolgenden UHV-Heizschritten.

### Elektronische Eigenschaften

Aufgrund der hohen Energieauflösung und der damit verbesserten Detektionsmöglichkeit zusätzlich auftretender chemischer Komponenten in den PE-Spektren erfolgte die spektroskopische Untersuchung der Abscheidung von Se auf GaSe-Oberflächen am Strahlrohr U49/2 des Elektronenstrahlsynchrotrons BESSYII in Berlin/Adlershof.

Dazu zeigt 4.33(a) die mittels SXPS mit  $h\nu=128\text{eV}$  gemessenen Valenzbandspektren der Abscheidung von Se auf GaSe-Oberflächen.<sup>16</sup>



**Abbildung 4.33:** SXPS ( $h\nu=128\text{eV}$ ) Se auf GaSe: Verlauf der Valenzbandspektren für die Abscheidung von Se auf GaSe unter wechselnden experimentellen Bedingungen.

Von unten nach oben ist dabei zunächst der Verlauf der Valenzbänder für die Se-Temperatur des UHV-geheizten GaSe-Substrats bei  $T_S=300^\circ\text{C}$  sowie einer Se-Rate von  $R\approx 0.8\text{\AA}/\text{s}$  für  $t=60\text{min}$  bzw.  $t=90\text{min}$  dargestellt. Zu erkennen ist, dass das Valenzband des bei  $T_S=300^\circ\text{C}$  für  $t=10\text{min}$  UHV-geheizten GaSe-Substrats mit andauernder Se-Temperatur

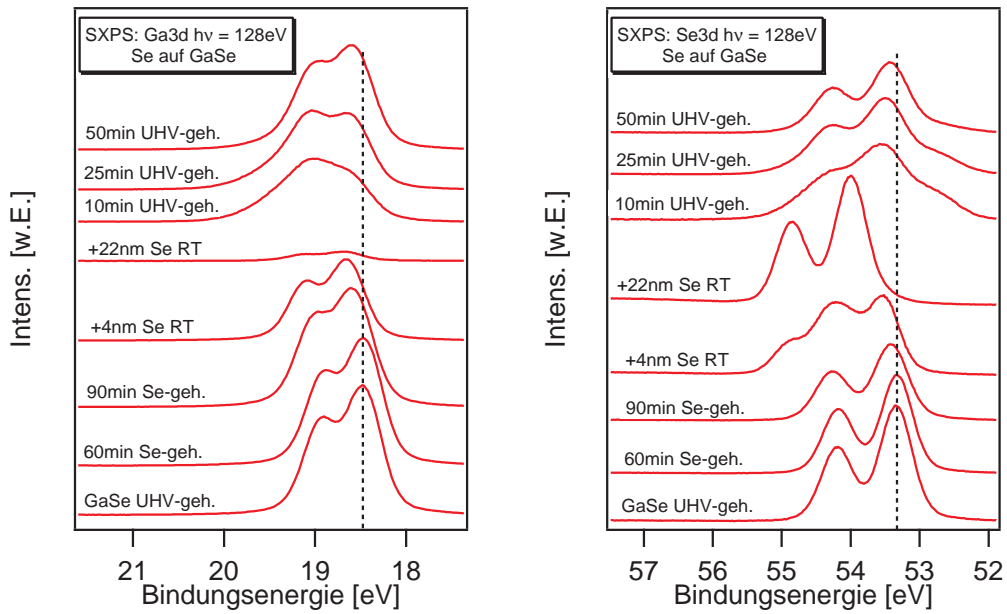
<sup>16</sup>für die vorliegende Messreihe wurde keine Bestimmung der Lage des Fermi-niveaus durchgeführt, so dass die angegebenen Bindungsenergien hier auf das Valenzbandmaximum mit höchster kinetischer Energie bezogen werden

eine deutliche Änderung erfährt. Dabei spaltet die Emission bei  $BE \approx 9.3\text{eV}$  in eine Doppelstruktur mit  $BE \approx 8.8\text{eV}$  sowie  $BE \approx 10.0\text{eV}$  auf. Des Weiteren kommt es zu einer deutlichen Reduktion der Emission bei  $BE \approx 1.5\text{eV}$  und einer Schärfung der Emissionen mit  $BE \approx 3.0\text{eV}$ ,  $BE \approx 4.2\text{eV}$  sowie  $BE \approx 5.3\text{eV}$ . Die in Abbildung 4.34 dargestellten Rumpfniveauspektren der Ga3d- (a) bzw. Se3d-Emission (b) zeigen abgesehen von einer leichten Zunahme der Halbwertsbreite und einer geringen Erhöhung der Bindungsenergie keine erkennbare Veränderung zwischen dem UHV-geheizten GaSe-Substrat und der Se-Temperung nach  $t=60\text{min}$  bzw.  $t=90\text{min}$ . Die Änderung der Valenzbandspektren deutet somit auf eine Modifikation der GaSe-Oberfläche durch die Se-Temperung hin. Ob dabei eine chemische Veränderung der GaSe-Oberfläche auftritt, kann anhand der Rumpfniveau-Spektren nicht geklärt werden. Darüber hinaus zeigen HeI UPS-Messungen unter vergleichbaren Bedingungen keinen erkennbaren Unterschied im Valenzband zwischen UHV-geheiztem GaSe-Substrat und der Se-getemperten Substratoberfläche.

An die Se-Temperung anschließend, zeigt Abbildung 4.33 den Verlauf der Valenzbänder nach der Deposition von nominell  $d=4\text{nm}$  bzw.  $d=22\text{nm}$  Se auf das bei Raumtemperatur gehaltene GaSe-Substrat. Hierbei erfolgt eine deutliche Änderung des Valenzbandes unter Ausbildung zusätzlicher Emissionen bei  $BE \approx 1.7\text{eV}$ ,  $BE \approx 5.5\text{eV}$  sowie  $BE \approx 7.1\text{eV}$ . Einhergehend damit weist das in Abbildung 4.34(a) dargestellte Ga3d-Rumpfniveau nach der Abscheidung von nominell  $d=22\text{nm}$  Se eine fast vollständige Intensitätsabschwächung auf, wobei sich die Form der Emissionslinie nicht zu verändern scheint. Die in Abbildung 4.34(c) dargestellte Simulation des Ga3d-Signals zeigt nach der Abscheidung von nominell  $d=4\text{nm}$  Se keine zusätzlichen Komponenten. Dies lässt darauf schließen, dass das bei Raumtemperatur auf das GaSe-Substrat aufgebraute Se ohne Bildung einer Reaktionszwischen-schicht aufwächst.

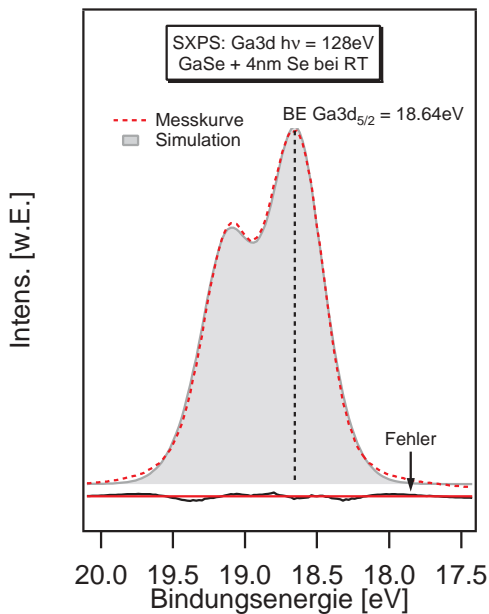
Für die Emission des Se3d-Rumpfniveaus (Abbildung 4.34(b)) ist bei einer nominell aufgebrauchten Menge von  $d=4\text{nm}$  Se die Ausbildung einer Schulter bei höherer Bindungsenergie zu beobachten. Die dazu in Abbildung 4.34(d) dargestellte Simulation zeigt, dass die Messkurve durch zwei um  $\Delta BE=0.52\text{eV}$  gegeneinander verschobene, Spin-Bahn-aufgespaltene Dubletts angepasst werden kann. Dabei wird angenommen, dass das zu höherer Bindungsenergie verschobene Dublett (B) durch Emission aus den Se3d-Rumpfniveaus des auf der GaSe-Oberfläche befindlichen, elementaren Se verursacht wird, während die Emission bei niedrigerer Bindungsenergie (A) der Se3d-Emission des GaSe-Substrats entstammt. Mit der Abscheidung von nominell  $d=22\text{nm}$  Se ist das Se3d-Substratsignal vollständig unterdrückt, so dass die beobachtete Emission allein der auf der GaSe-Oberfläche vorliegenden, weitgehend geschlossenen Se-Schicht zugeschrieben werden kann.

Nach der Abscheidung der geschlossenen Se-Schicht auf das bei Raumtemperatur (RT) gehaltene GaSe-Substrat wurden sukzessiv Temperschritte der Se/GaSe-Probe im UHV durchgeführt mit einer jeweils pro Heizschritt konstanten Temperatur von  $T_S=300^\circ\text{C}$ . Der Verlauf der in Abbildung 4.33 dargestellten Valenzbänder zeigt, dass sich nach einer Tem-perzeit von  $t=50\text{min}$  die Valenzbandstruktur der anfänglichen, UHV-geheizten GaSe-Probe wieder einstellt.

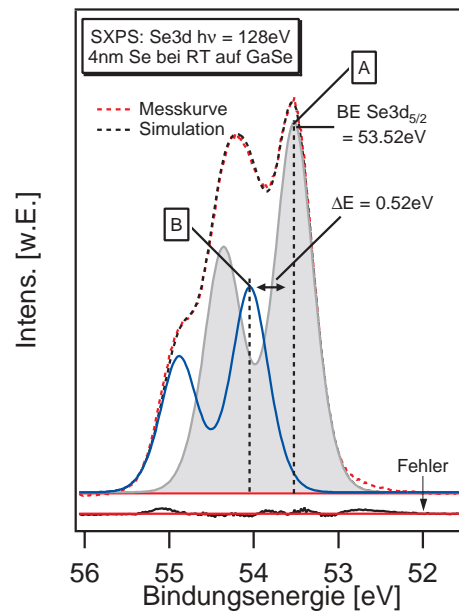


(a) Se/GaSe: SXPS ( $h\nu=128\text{eV}$ ) Ga3d

(b) Se/GaSe: SXPS ( $h\nu=128\text{eV}$ ) Se3d



(c) Ga3d: GaSe+4nm Se bei RT

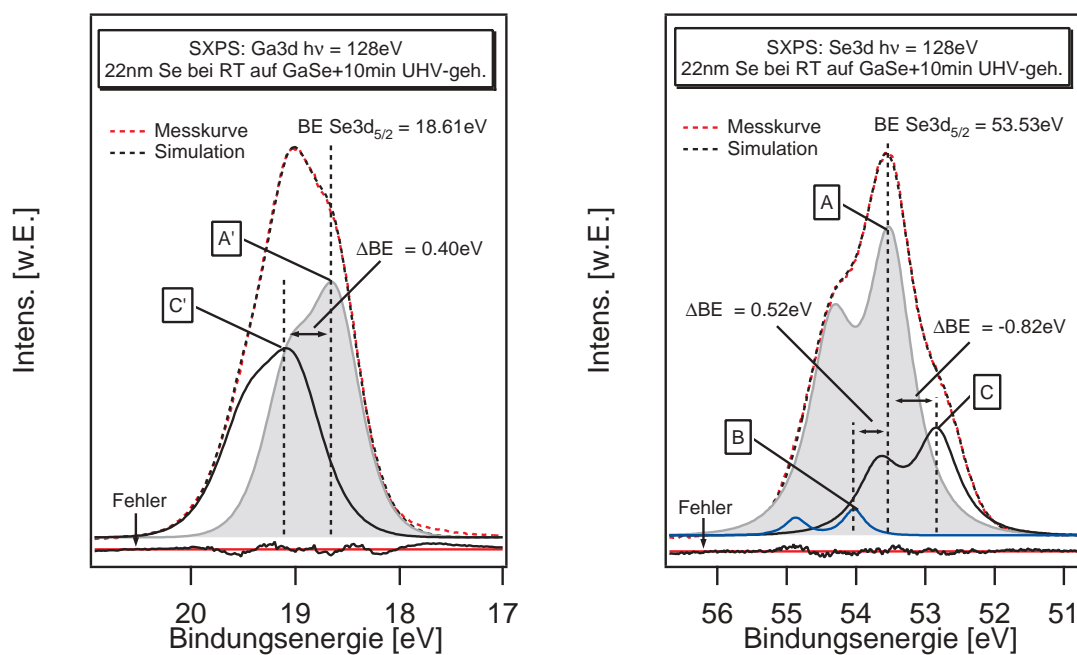


(d) Se3d: GaSe+4nm Se bei RT

**Abbildung 4.34:** (a)+(b) Verlauf der mit SXPS ( $h\nu=128\text{eV}$ ) gemessenen Rumpfniveaus von Ga3d und Se3d für die Abscheidung von Se auf GaSe (c) Simulation der Ga3d-Emission bzw. (d) des Se3d-Rumpfniveaus für das GaSe-Substrat nach Absch. von nominell  $d=4\text{nm}$  Se bei RT.

Im Übergangsbereich fällt besonders nach einer Heizdauer von  $t=10\text{min}$  die Ausbildung einer Schulter bei  $BE \approx 8.5\text{eV}$  auf. Diese Schulter bildet sich mit fortschreitender UHV-Temperung jedoch wieder zurück.

Die beobachteten Emissionen zwischen  $BE \approx 1.5\text{eV}-6\text{eV}$  zeigen nach  $t=10\text{min}$  bzw.  $t=20\text{min}$  keinen graduellen Übergang auf die für  $t=50\text{min}$  beobachtete Valenzbandstruktur, sondern durchlaufen verschiedene Entwicklungen. Dies weist bereits auf reaktive Vorgänge auf der Substratoberfläche hin, die durch die folgende, detaillierte Analyse der Ga3d- bzw. Se3d-Rumpfniveaus erörtert werden sollen. Die in Abbildung 4.34(a) bzw. 4.34(b) dargestellten Rumpfniveaus von Ga3d und Se3d weisen deutliche Veränderungen infolge der UHV-Temperung der bei Raumtemperatur aufgetragenen Se-Schicht auf. Das durch ein Spin-Bahn-Dublett beschreibbare Messsignal der Se3d-Emission der geschlossenen Se-Schicht zeigt dabei nach einer UHV-Temperzeit von  $t=10\text{min}$  eine stark asymmetrische Form. Die in Abbildung 4.35(b) dargestellte Simulation dieser Emission zeigt, dass es möglich ist, die experimentell bestimmte Messkurve durch Anpassen dreier Spin-Bahn-aufgespaltenen Dubletts zu beschreiben. Dabei wird eine Hauptemission bei einer Bindungsenergie von  $BE \text{ Se}3d_{5/2} \approx 53.53\text{eV}$  sowie zwei um  $\Delta BE = 0.52\text{eV}$  zu höherer bzw.  $\Delta BE = -0.82\text{eV}$  zu niedrigerer Bindungsenergie verschobene Emissionen beobachtet.



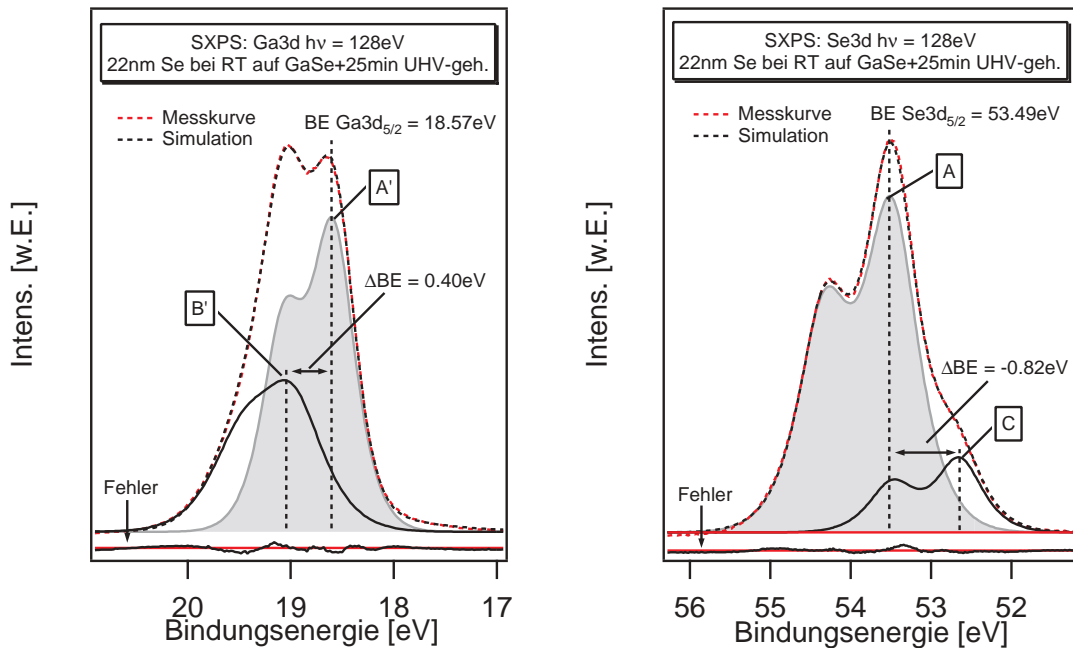
(a) Ga3d: GaSe+22nm Se+10min geh.

(b) Se3d: GaSe+22nm Se+10min geh.

**Abbildung 4.35:** Simulation der mit SXPS gemessenen Emission für (a) das Ga3d-Niveau (b) das Se3d-Niveau nach Abscheidung von nominell  $d=22\text{nm}$  Se auf GaSe bei RT gefolgt von einem UHV-Heizschritt für  $t=10\text{min}$  bei  $T=300^\circ\text{C}$ .

Aus der in Abbildung 4.34(d) ermittelten Bindungsenergie­differenz von  $\Delta BE = 0.52\text{eV}$  wird die Hauptemission (A) bzw. die bei höherer Bindungsenergie liegende Emission (B) den Se3d-Rumpfniveaus des GaSe-Substrats, respektive dem auf der GaSe-Oberfläche noch vorhandenen, elementaren Se zugeordnet. Dabei zeigt sich eine starke Intensitätsabschwächung der Emission des auf der GaSe-Oberfläche befindlichen elementaren Se. Offensichtlich kommt es also durch den Tempers­schritt zur teilweisen Desorption des zuvor auf­gebrachten Se, wodurch die GaSe-Oberfläche wieder freigelegt wird bzw. die Gesamtdicke der Se-Schicht abnimmt.

Die durch den Tempers­schritt neu auftretende Se3d-Emission bei niedrigerer Bindungsenergie (C) weist darüber hinaus auf die Entstehung einer zusätzlichen chemischen Komponente auf der Probenoberfläche bzw. an der Grenzfläche zwischen GaSe-Substrat und dem auf­gebrachten Se hin.



(a) Ga3d: GaSe+22nm Se+25min geh.

(b) Se3d: GaSe+22nm Se+25min geh.

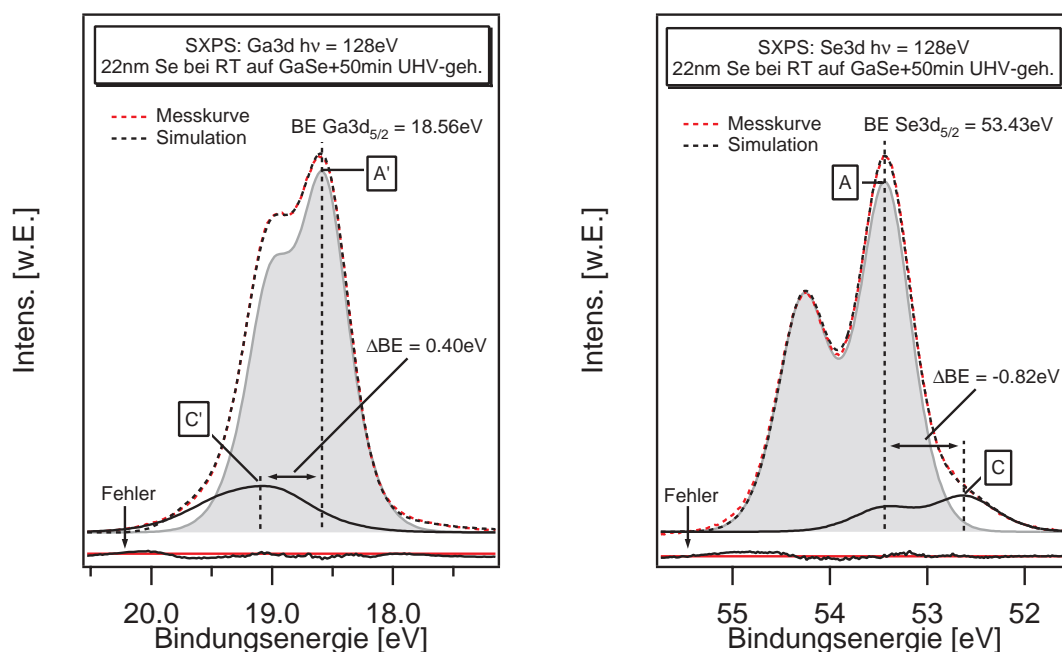
**Abbildung 4.36:** Simulation der mit SXPS gemessenen Emission für (a) das Ga3d-Niveau (b) das Se3d-Niveau nach Abscheidung von nominell  $d=22\text{nm}$  Se auf GaSe bei RT gefolgt von einem UHV-Heizschritt für  $t=25\text{min}$  bei  $T=300^\circ\text{C}$ .

Einen weiteren Hinweis auf die Entstehung einer neuen chemischen Komponente durch Reaktion des elementaren Se mit der GaSe-Oberfläche liefert die Entwicklung des Ga3d-Rumpfniveaus. Dabei weist das infolge der Se-Bedeckung fast vollständig unterdrückte Ga3d-Signal nach einer Temperzeit von  $t=10\text{min}$  eine deutliche Intensitätszunahme

auf. Wie die Simulation in Abbildung 4.35(a) erkennen lässt, kann die Messkurve durch zwei Spin-Bahn-aufgespaltene Dubletts beschrieben werden, mit der Hauptemission (A') bei einer Bindungsenergie von  $BE \approx 18.61 \text{ eV}$  sowie einer um  $\Delta BE = 0.40 \text{ eV}$  zu höherer Bindungsenergie verschobenen Nebenemission (C').

Damit ist erwiesen, dass sich infolge der UHV-Temperung der auf dem GaSe-Substrat bei Raumtemperatur aufgetragenen, geschlossenen Se-Schicht durch eine Grenzflächenreaktion eine neue chemische Verbindung der Form  $\text{Ga}_x\text{Se}_y$  bildet.

Wie die weitere Entwicklung der Rumpfniveau-Emissionen mit fortschreitender UHV-Temperzeit zeigt, ist die Reaktionsschicht bei der eingestellten Temperatur von  $T_S = 300^\circ\text{C}$  nicht stabil. Die Simulation der Ga3d- bzw. Se3d-Emission nach einer UHV-Heizdauer von  $t = 25 \text{ min}$  (Abbildung 4.36) bzw.  $t = 50 \text{ min}$  (Abbildung 4.37) lässt erkennen, dass die infolge der Grenzflächenreaktion neu auftretende Komponente im Messspektrum (C bzw. C') an Intensität verliert bzw. sich das Gesamtsignal fast vollständig wieder zu der ursprünglichen Form des unbedampften GaSe-Substrat zurückbildet, in Übereinstimmung mit den in Abbildung 4.33 dargestellten Valenzbandspektren.



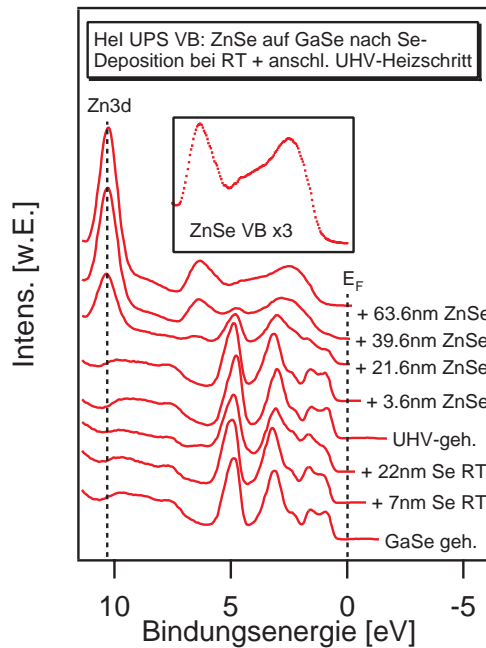
(a) Ga3d: GaSe+22nm Se+50min geh.

(b) Se3d: GaSe+22nm Se+50min geh.

**Abbildung 4.37:** Simulation der mit SXPS gemessenen Emission für (a) das Ga3d-Niveau (b) das Se3d-Niveau nach Abscheidung von nominell  $d = 22 \text{ nm}$  Se auf GaSe bei RT gefolgt von einem UHV-Heizschritt für  $t = 50 \text{ min}$  bei  $T = 300^\circ\text{C}$ .

Aufgrund der oben beschriebenen experimentellen Ergebnisse des Systems Se/GaSe wurde versucht, in einem Experiment die Bildung der  $\text{Ga}_x\text{Se}_y$ -Reaktionsschicht durch Raumtemperaturdeposition von Se und folgendem UHV-Tempersschritt zu reproduzieren. Auf diese modifizierte GaSe-Oberfläche wurde anschließend ZnSe unter den in Kapitel 3.1.1 angegebenen experimentellen Bedingungen deponiert. Dabei erfolgte die spektroskopische Untersuchung am ESCA-System des FG Oberflächenforschung an der TU Darmstadt, da hierbei durch gleichzeitige Messungen mittels UHV-AFM und LEED Aussagen über die jeweiligen Oberflächenmorphologien erzielt werden sollten.

Abbildung 4.38 zeigt dazu die Messreihe des mittels HeI UPS bestimmten Valenzbandbereichs. Angefangen von dem an Luft gespaltenen und nachfolgend UHV-geheizten GaSe-Substrat zeigt das GaSe-Valenzband nach der Abscheidung von nominell  $d=22\text{nm}$  Se bei Raumtemperatur im Gegensatz zum in Abbildung 4.33 beschriebenen Experiment nur eine leichte Verbreiterung der charakteristischen GaSe-Valenzbandemissionen, was an der geringeren Oberflächenempfindlichkeit der HeI UPS-Messung liegen mag.



**Abbildung 4.38:** Übersicht über die Entwicklung des mit HeI UPS gemessenen Valenzbandbereiches für die Abscheidung von nominell  $d=22\text{nm}$  Se auf GaSe bei Raumtemperatur, gefolgt von einem UHV-Heizschritt ( $T_S=300^\circ\text{C}$ ,  $t=25\text{min}$ ) mit anschließender Deposition von nominell  $d=63.6\text{nm}$  ZnSe.

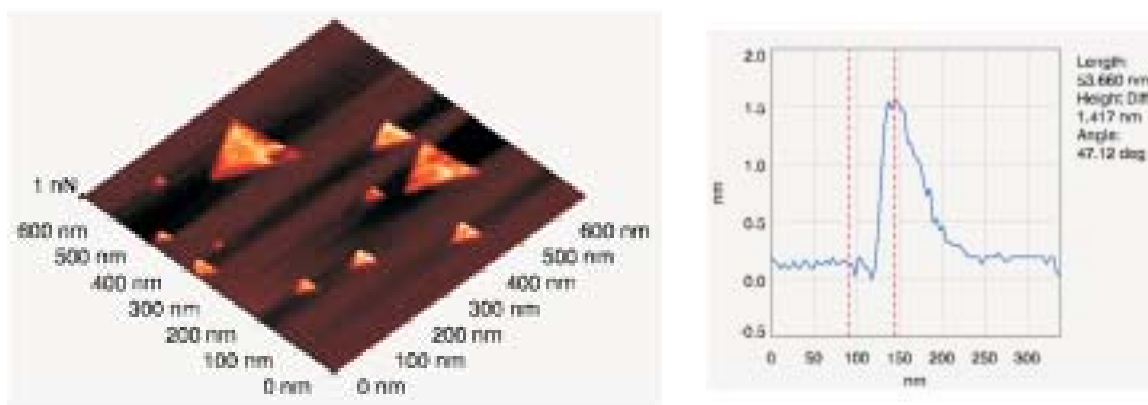
Nach dem UHV-Tempersschritt ( $T_S=300^\circ\text{C}$ ,  $t=25\text{min}$ ) gleicht das Valenzbandspektrum wieder dem GaSe-Substrat vor der Se-Deposition, ohne dass zusätzliche Strukturen im Spektrum beobachtet werden können. Die weitere Deposition von ZnSe bei einer Substrattemperatur von  $T_S=300^\circ\text{C}$  und einer ZnSe-Abscheiderate von  $R=0.2\text{\AA}/\text{s}$  führt in der



Struktur der Valenzbänder zur Ausbildung der für ZnSe charakteristischen Form nach einer nominellen Abscheidemenge von  $d=63.6\text{nm}$  ZnSe. Dabei zeigt die Entwicklung der Valenzbandemission im Vergleich zu den in Kapitel 4.1.1 diskutierten Messreihen der ZnSe-Deposition mit gleichen Abscheideparametern keine merklichen Unterschiede.

## Morphologie

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie der im vorherigen Abschnitt diskutierten Se-modifizierten GaSe-Oberfläche wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: die Temperung des GaSe-Substrats bei erhöhten Temperaturen ( $T_S=300^\circ\text{C}$ ) in Se-Atmosphäre (Se-Rate  $R=0.8\text{\AA}/\text{S}$ ) sowie die Abscheidung von Se auf die GaSe-Oberfläche bei Raumtemperatur, gefolgt von einem UHV-Temperschnitt bei  $T_S=300^\circ\text{C}$ . Damit wird die bei der spektroskopischen Untersuchung in einer Messreihe durchgeführte Deposition von Se bei Raumtemperatur bzw. einer Substrattemperatur von  $T_S=300^\circ\text{C}$  zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie auf zwei verschiedene Experimente aufgeteilt. Beginnend mit der Se-Temperung des GaSe-Substrats bei einer Substrattemperatur von  $T_S=300^\circ\text{C}$  zeigt dazu Abbildung 4.39(a) das Ergebnis der UHV-AFM-Untersuchung.<sup>17</sup>



(a) GaSe + 25nm Se bei  $T_S=300^\circ\text{C}$ : UHV-AFM 3D

(b) UHV-AFM: Linienprofil

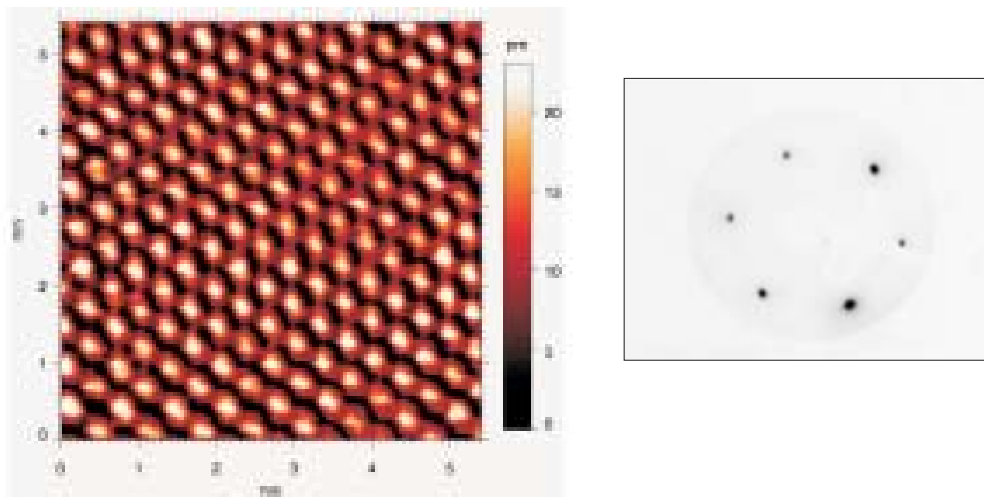
**Abbildung 4.39:** Untersuchung der Oberflächenmorphologie mittels UHV-AFM (a) Normalkraft-Bild (b) topographisches Linienprofil für die Abscheidung von nominell  $d=25\text{nm}$  Se (Se-Rate  $R=0.8\text{\AA}/\text{s}$ ) auf GaSe bei  $T_S=300^\circ\text{C}$ .

<sup>17</sup>abgebildet ist die Normalkraft als Bild erzeugendes Signal. Zur Höhenbestimmung der Strukturen wurde das (nicht dargestellte) Topographie-Signal verwandt

Dargestellt ist ein ca.  $700\text{nm} \times 700\text{nm}$  großer Ausschnitt der Oberfläche des GaSe-Substrats nach Anbringen von nominell  $d=25\text{nm}$  Se (Se-Rate  $R=0.8\text{\AA}/\text{s}$ ) bei einer Substrattemperatur von  $T=300^\circ\text{C}$ .

Infolge der Se-Temperung scheinen sich auf der GaSe-Oberfläche flache, dreiecksförmige Strukturen auszubilden mit Kantenlängen zwischen  $10\text{nm}$  und  $200\text{nm}$ . Dabei weisen die gleichseitigen Dreiecke, wie das in Abbildung 4.39(b) dargestellte topographische Linienprofil über eine der Strukturen zeigt, eine maximale Höhe von  $h \approx 15\text{\AA}$  auf und scheinen, wie in Abbildung 4.39(a) erkennbar, in einer festen azimuthalen Orientierungsbeziehung zum GaSe-Substrat zu stehen.

Die Untersuchung der Oberfläche der Dreiecksstrukturen mittels UHV-AFM ergibt die in Abbildung 4.40(a) dargestellte, atomar aufgelöste Oberfläche mit hexagonaler Symmetrie. Der ermittelte Atomabstand von  $a \approx 3.9\text{\AA}$  (nicht kalibriert!) liegt dabei im Bereich des Se-Se-Abstands der GaSe(0001)-Oberfläche mit  $d_{\text{Se-Se}}=3.74\text{\AA}$ .



(a) UHV-AFM auf Dreieck: atom. Aufl.

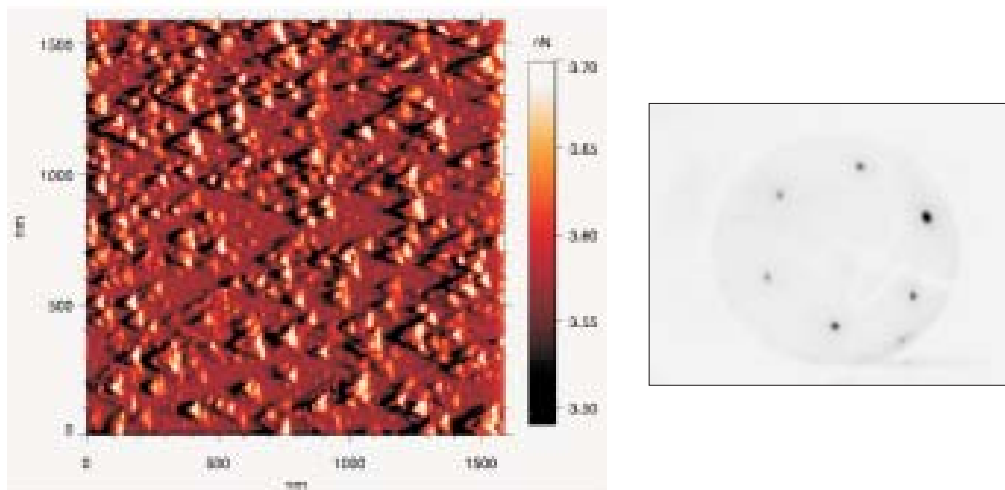
(b) LEED  $E_{\text{kin,el}}=63.0\text{eV}$

**Abbildung 4.40:** (a) Mittels UHV-AFM beobachtete atomare Auflösung auf der Oberfläche der in Abbildung 4.39(a) zu erkennenden Dreiecksstrukturen (b) LEED-Bild der GaSe-Oberfläche nach Abscheidung von nominell  $d=25\text{nm}$  Se (Se-Rate  $R=0.8\text{\AA}/\text{s}$ ) auf GaSe bei  $T_S=300^\circ\text{C}$ .

In Abbildung 4.40(b) ist weiterhin das LEED-Bild der in 4.39(a) gezeigten Oberfläche dargestellt. Zu erkennen ist die für die GaSe(0001)-Oberfläche charakteristische hexagonale  $1 \times 1$ -Struktur. Zu dem (nicht abgebildeten) LEED-Bild der UHV-geheizten GaSe-Oberfläche sind hierbei keine Unterschiede festzustellen.

Aus den Ergebnissen lässt sich die Vermutung ableiten, dass infolge der Se-Temperung auf der GaSe-Oberfläche zusätzliche, epitaktische GaSe-Lagen wachsen. Ein dafür vorstellbarer Mechanismus baut auf den Erkenntnissen aus den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 auf, demzufolge durch die Temperung des GaSe-Substrats metallisches Ga an die GaSe-Oberfläche diffundiert.<sup>18</sup> Dieses könnte bei den erhöhten Substrattemperaturen von  $T_S=300^\circ\text{C}$  mit dem auf der Substratoberfläche angebotenen Se reagieren und so epitaktische, (0001)-orientierte GaSe-Schichten auf dem GaSe-Substrat erzeugen. Die in Abbildung 4.39(b) ermittelte Schichthöhe der Dreiecke von  $h=15\text{\AA}$  korrespondiert dabei mit der Schichtdicke einer GaSe-Doppellage ( $h_{\text{Ga}_2\text{Se}_2}=7.94\text{\AA}$ ).

Die Oberflächenmorphologie nach der weiteren Temperung des GaSe-Substrats (gleiche Depositionsparameter wie oben) zeigt Abbildung 4.41(a). Dargestellt ist ein ca.  $1.6\mu\text{m}\times 1.6\mu\text{m}$  großer Ausschnitt der Probenoberfläche des GaSe-Substrats nach Anbieten von nominell  $d=100\text{nm}$  Se bei einer GaSe-Substrattemperatur von  $T_S=300^\circ\text{C}$ .



(a) +100nm Se bei  $T_S=300^\circ\text{C}$ : UHV-AFM 3D

(b) LEED  $E_{\text{kin,eI}}=63.0\text{eV}$

**Abbildung 4.41:** Untersuchung der Oberflächenmorphologie mittels (a) UHV-AFM bzw. (b) LEED für die Abscheidung von nominell  $d=100\text{nm}$  Se (Se-Rate  $R=0.8\text{\AA}/\text{s}$ ) auf GaSe bei  $T_S=300^\circ\text{C}$ .

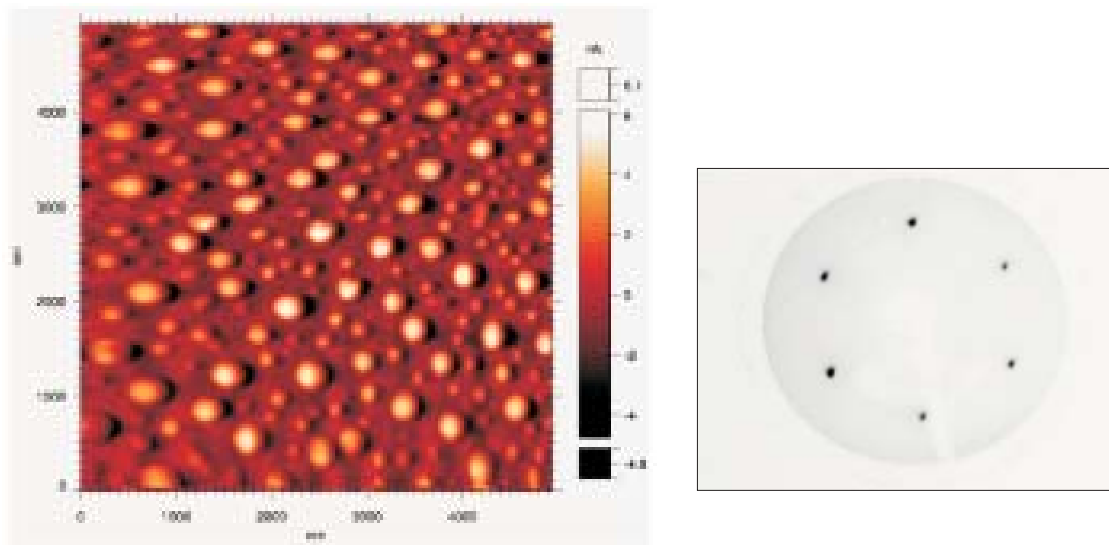
Deutlich zu erkennen ist die Zunahme der Dreiecksstrukturen bis zu einer geschätzten Flächenbedeckung der Substratoberfläche von  $\approx 70\%$ . Die Ausdehnung der Dreiecke variiert zwischen beobachteten Kantenlängen von  $a=10\text{nm}$  und  $a=300\text{nm}$ . Zum Teil sind auf den flachen Dreiecksstrukturen zusätzlich aufgewachsene Dreiecke mit gleicher Orientierung zu erkennen. Die (nicht abgebildete) Topographieuntersuchung zeigt dabei, dass der

<sup>18</sup>siehe dazu insbesondere Abbildung 4.16

gemessene Höhenunterschied von  $\Delta h \approx 25 \text{ \AA}$  im Bereich der vertikalen Ausdehnung von drei Lagen GaSe ( $3 \times 7.94 \text{ \AA} = 23.82 \text{ \AA}$ ) liegt. Die maximal beobachtete Höhendifferenz zwischen den Dreiecksstrukturen bzw. der Substratoberfläche beträgt  $\Delta h \approx 57 \text{ \AA}$  und würde damit einer vertikalen Ausdehnung von sieben Lagen GaSe entsprechen ( $7 \times 7.94 \text{ \AA} = 55.58 \text{ \AA}$ ). Die zusätzlich in Abbildung 4.41(b) dargestellte LEED-Untersuchung dieser Oberfläche weist keine Unterschiede gegenüber der  $1 \times 1$ -Struktur des UHV-geheizten GaSe-Substrats bzw. dem in Abbildung 4.40(b) dargestellten LEED-Bild auf.

Aufgrund der im Rahmen der hochauflösenden spektroskopischen Untersuchungen gefundenen Besonderheiten der bei Raumtemperatur selenisierten und nachfolgend UHV-geheizten GaSe-Oberfläche wurde die Deposition von ZnSe auf dieser modifizierten Oberfläche durchgeführt. Dazu wurde versucht, die experimentellen Abscheideparameter der SXPS-Untersuchung zu reproduzieren.

In Abbildung 4.43 ist dazu zunächst die Oberflächenmorphologie des GaSe-Substrats nach der Raumtemperatur-Abscheidung von nominell  $d=22 \text{ nm}$  Se gezeigt (Se-Rate  $R=0.8 \text{ \AA/s}$ ,  $T_S=RT$ ).



(a) 22nm Se auf GaSe ( $T_S=RT$ ): UHV-AFM

(b) LEED  $E_{\text{kin,el}}=60\text{eV}$

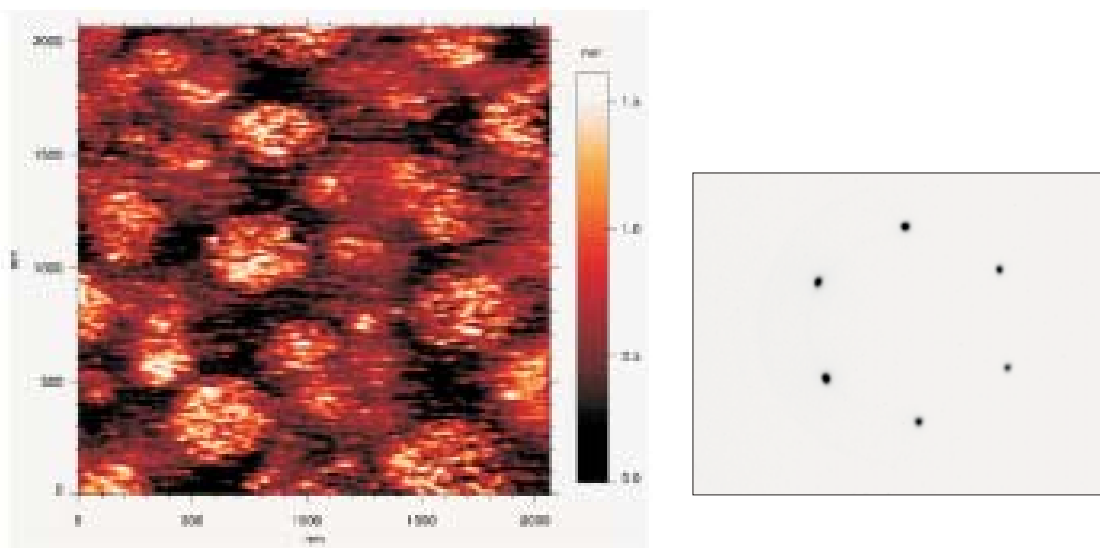
**Abbildung 4.42:** (a) Untersuchung der Oberflächenmorphologie mittels UHV-AFM (b) LEED-Bild ( $E_{\text{kin,el}}=60\text{eV}$ ) der Probenoberfläche für die Abscheidung von nominell  $d=22\text{nm}$  Se auf das bei Raumtemperatur gehaltene GaSe-Substrat.

Zu erkennen sind rundliche Aggregate auf der GaSe-Oberfläche mit Durchmessern von  $D \approx 100 \text{ nm}$  bzw.  $D \approx 500 \text{ nm}$ . Die zwei unterschiedlichen Durchmesser rühren wahrscheinlich von der in zwei Schritten durchgeführten Deposition her, bei der im zweiten Deposi-

tionsschritt bereits bestehende Aggregate weiter wachsen und zusätzlich neue Aggregate gebildet werden. Die (nicht abgebildete) topographische Untersuchung der Inseln ergibt durchschnittliche Höhen von  $h \approx 60\text{nm}$  für die kleineren bzw.  $h \approx 200\text{nm}$  für die größeren Aggregate. Die durch optisches Ausmessen der Inselgrößen geschätzte Bedeckung der Substratoberfläche ermittelt sich zu ca. 30%.

Das zur dargestellten Probenoberfläche korrespondierende LEED-Bild zeigt Abbildung 4.42(b). Der einzige zu beobachtende Unterschied zum (nicht dargestellten) LEED-Bild der UHV-geheizten GaSe-Oberfläche ist ein Anstieg des diffusen Untergrunds bzw. eine Intensitätsabnahme des  $1 \times 1$ -Beugungsbildes. Verursacht wird dies offensichtlich dadurch, dass große Teile (ca. 30%, s.o.) des GaSe-Substrats durch elementares Se abgedeckt sind.

Nachfolgend erfolgte eine Temperung der Se/GaSe-Probe im UHV für  $t=25\text{min}$  bei einer Substrattemperatur von  $T_S=300^\circ\text{C}$ . Anhand der im vorherigen Abschnitt erzielten Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung sollte dadurch das auf der GaSe-Oberfläche befindliche Se desorbiert werden unter gleichzeitiger Ausbildung einer  $\text{Ga}_x\text{Se}_y$ -Reaktionsschicht an der Grenzfläche Se/GaSe.



(a) Se/GaSe 25min UHV-geh.: UHV-AFM 3D

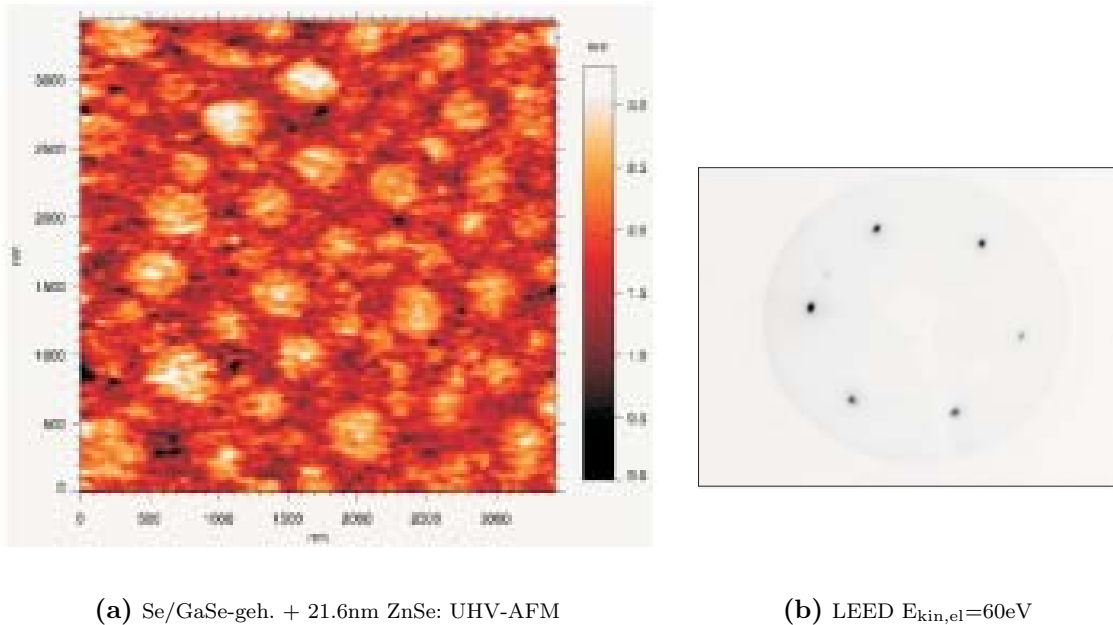
(b) LEED  $E_{\text{kin,el}}=60\text{eV}$

**Abbildung 4.43:** (a) Untersuchung der Oberflächenmorphologie mittels UHV-AFM (Normalkraft-Bild) bzw. (b) LEED-Bild ( $E_{\text{kin,el}}=60\text{eV}$ ) der Probenoberfläche für die Abscheidung von nominell  $d=22\text{nm}$  Se ( $T_S=\text{RT}$ ) auf GaSe mit anschließendem UHV-Tempersschritt ( $T_S=300^\circ\text{C}$ ,  $t=25\text{min}$ ).

Der in Abbildung 4.43(a) dargestellte Ausschnitt der mittels UHV-AFM gemessenen

Oberflächenmorphologie lässt deutlich die Desorption der in Abbildung 4.42 beobachteten Se-Inseln erkennen.

Während die laterale Ausdehnung der Inselstrukturen bzw. deren Flächenbedeckung in Bezug zur GaSe-Oberfläche gleich bleibt, ist der Rückgang der vertikalen Ausdehnung der Inseln zu erkennen. Hierbei fällt auf, dass die zuvor unterschiedliche Inselhöhe durch den Heizschritt auf einen konstanten Wert von etwa  $h \approx 10 \text{ \AA}$  reduziert wird. Vorstellbar ist dabei, dass das elementare Se vollständig desorbiert, während die gebildete  $\text{Ga}_x\text{Se}_y$ -Reaktionsschicht weiterhin auf der GaSe-Oberfläche verbleibt. Das in Abbildung 4.43(b) dargestellte LEED-Bild zeigt nach wie vor die  $1 \times 1$ -Struktur der GaSe(0001)-Oberfläche. Gegenüber der bei Raumtemperatur selenisierten Oberfläche nehmen die Beugungsreflexe durch den Heizschritt wieder an Intensität zu bzw. der diffuse Untergrund nimmt ab.



**Abbildung 4.44:** (a) UHV-AFM Topographiebild der bei Raumtemperatur selenisierten und UHV-geheizten GaSe-Oberfläche nach Abscheidung von nominell  $d=21.6\text{nm}$  ZnSe (b) LEED-Bild ( $E_{\text{kin,el}}=60\text{eV}$ ) der in (a) dargestellten Oberfläche.

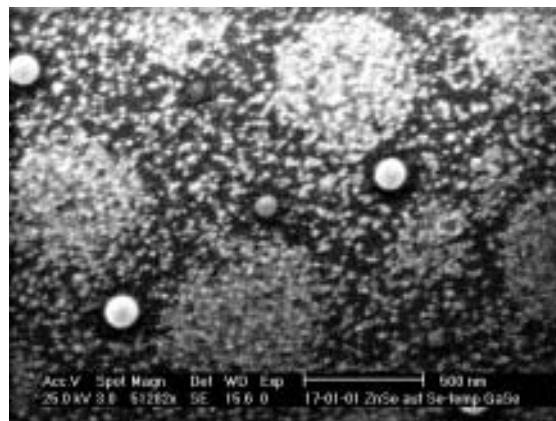
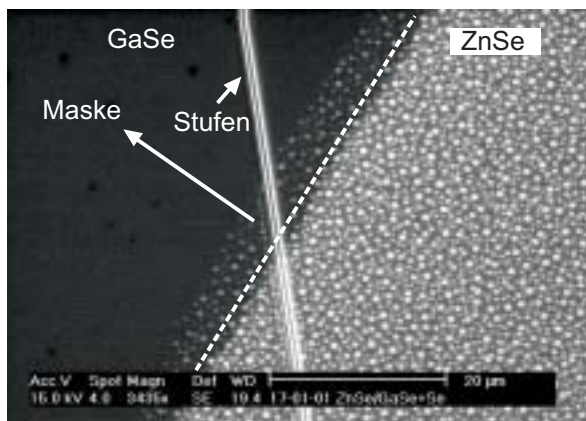
Auf die beschriebene Oberfläche wurde ZnSe unter den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Depositionsbedingungen mit einer Rate von  $R=0.2 \text{ \AA/s}$  sowie einer Substrattemperatur von  $T_S=300^\circ\text{C}$  abgeschieden. Da, wie aus Abbildung 4.42(a) ersichtlich, die Probenoberfläche nur teilweise durch Se bedeckt wurde, müsste die morphologische Untersuchung Erkenntnisse über das Nukleationsverhalten des ZnSe auf der  $\text{Ga}_x\text{Se}_y$ -Reaktionsschicht im Vergleich zu der zuvor nicht durch Se abgedeckten GaSe-Oberfläche liefern.

In Abbildung 4.44(a) ist das UHV-AFM-Topographiebild nach der Abscheidung von no-

minell  $d=21.6\text{nm}$  ZnSe auf der oben beschriebenen Oberfläche dargestellt.

Im Vergleich zum in Abbildung 4.43(a) gezeigten Topographiebild wird eine leichte Zunahme der vertikalen Ausdehnung auf einen Wert von ca.  $h\approx 35\text{\AA}$  gemessen. Das mit der beschriebenen Oberfläche korrespondierende Bild der LEED-Untersuchung (Abbildung 4.44(b)) zeigt abgesehen von einer leichten Zunahme des diffusen Untergrunds keine merkliche Änderung unter Beibehaltung der für die GaSe(0001)-Oberfläche charakteristischen  $1 \times 1$ -Struktur mit hexagonaler Symmetrie.

Die morphologische Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie für die nominelle Abscheidung von  $d=63.6\text{nm}$  ZnSe auf die Se-modifizierte GaSe-Oberfläche zeigen die SE-Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 4.45. Der in Abbildung 4.45(a) mit 3453-facher Vergrößerung dargestellte Ausschnitt der Probenoberfläche lässt den Randbereich erkennen, an dem durch Abschattung der Befestigungsmaske die ZnSe-Konzentration auf der Oberfläche abnimmt. Zusätzlich sieht man im Bild senkrecht verlaufende, durch den Spaltvorgang des Substrats erzeugte Stufen. Die Stellen, an denen zuvor Se adsorbiert bzw. durch den Heizschritt wieder desorbiert wurden, erscheinen deutlich heller als die unmodifizierten Probenbereiche. Ausgehend von einer geschlossenen ZnSe-Schicht sollte die SE-Intensitätserhöhung in den Se-modifizierten Bereichen entweder durch eine geänderte Morphologie der ZnSe-Schicht oder durch eine im Vergleich zu den nicht-modifizierten Bereichen niedrigere Austrittsarbeit verursacht werden.

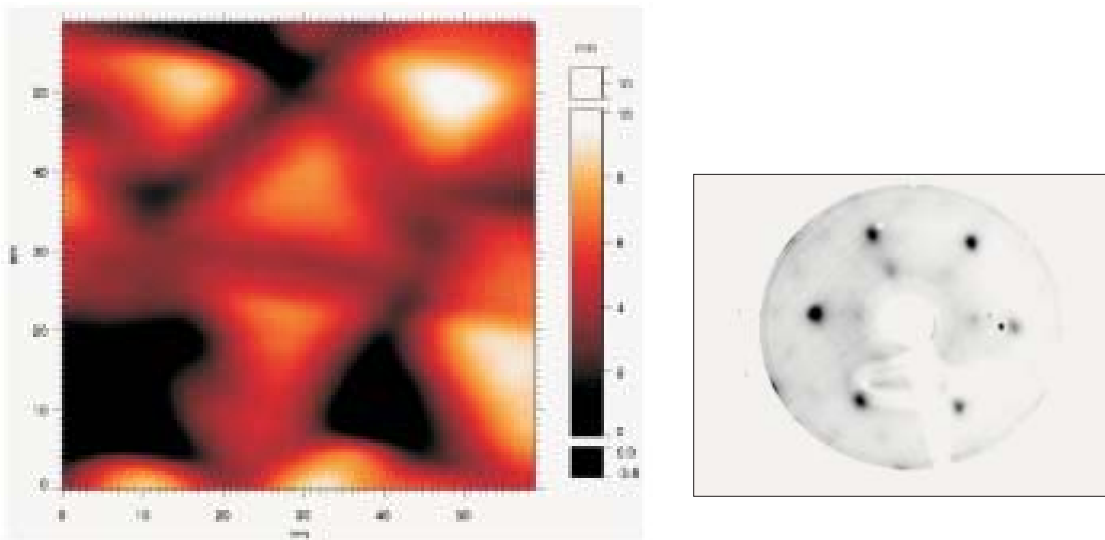


(a) REM: SE-Bild ZnSe auf Se/GaSe, 3453 $\times$

(b) REM: SE-Bild ZnSe auf Se/GaSe, 51282 $\times$

**Abbildung 4.45:** Untersuchung der Abscheidung von nominell  $d=63.6\text{nm}$  ZnSe auf Se-modifizierter GaSe-Oberfläche mittels REM (a) 3453- (b) 51282-fache Vergrößerung.

Bei höherer Auflösung (Abbildung 4.45(b)) ist zu erkennen, dass das ZnSe sowohl auf der zuvor unbedeckten Substratoberfläche als auch auf den Se-modifizierten Oberflächenbereichen in Form inselförmiger Kristallite aufwächst. Dabei zeigen die ZnSe-Kristallite auf der Se-modifizierten Oberfläche einen deutlich kleineren durchschnittlichen Durchmesser von  $D \approx 15\text{nm}$  im Vergleich zu dem auf der nicht-modifizierten GaSe-Oberfläche aufwachsenden ZnSe ( $D \approx 30\text{nm}$ ).<sup>19</sup> Ebenso fällt die deutlich höhere Zahl an ZnSe-Nukleationskeimen auf den Se-modifizierten Oberflächenbereichen ins Auge, die auf eine größere Nukleationswahrscheinlichkeit hindeuten. Die Untersuchung der Kristallitmorphologie mittels UHV-AFM in höherer Auflösung (Abbildung 4.46(a)) zeigt für die auf den Se-modifizierten Substratbereichen gewachsenen ZnSe-Kristallite die Ausbildung facettierter Pyramiden.



(a) Se/GaSe-geh. + 63.6nm ZnSe: UHV-AFM 3D

(b) LEED  $E_{\text{kin,el}}=60\text{eV}$ 

**Abbildung 4.46:** (a) UHV-AFM Topographiebild der bei Raumtemperatur selenisierten und UHV-geheizten GaSe-Oberfläche nach Abscheidung von nominell  $d=63.6\text{nm}$  ZnSe. Gezeigt ist der Ausschnitt der Oberfläche des zuvor selenisierten Probenbereichs (b) LEED-Bild ( $E_{\text{kin,el}}=60\text{eV}$ ) der in Abbildung 4.45 dargestellten Oberfläche. Zu erkennen ist die  $1\times$ -Struktur der  $\text{ZnSe}\{111\}$ -Oberfläche mit zusätzlich schwach ausgebildeten Facettenreflexen.

Dabei scheinen die Pyramiden in einer festen Orientierungsbeziehung zum Substrat zu stehen, was sich in der einheitlichen Ausrichtung der Kristallite zeigt. Zusätzlich sind, ähnlich den Ergebnissen zur morphologischen Untersuchung von ZnSe auf unmodifizierten GaSe-Oberflächen, deutlich zwei um  $180^\circ$  bzw.  $60^\circ$  gegeneinander verdrehte Pyramiden zu

<sup>19</sup>Aufgrund der geringen Kristallitgröße sind diese im REM-Bild nur andeutungsweise zu erkennen



erkennen. Das in Abbildung 4.46(b) dargestellte LEED-Bild ( $E_{\text{kin,el}}=60\text{eV}$ ) zeigt für die Abscheidung von nominell  $d=63.6\text{nm}$  ZnSe auf der partiell Se-modifizierten GaSe-Oberfläche das ebenfalls in Kapitel 3.1.1 beschriebene  $1 \times 1$ -Beugungsbild mit zusätzlich schwach erkennbaren Facetten-Reflexen zwischen dem (00)-Reflex bzw. den Beugungsreflexen erster Ordnung. Dies lässt auf das  $\{111\}$ -orientierte Wachstum des deponierten ZnSe schließen, so dass sich im QvdW-System ZnSe/GaSe<sub>mod</sub> die Epitaxierelation  $\text{ZnSe}\{111\} \parallel \text{GaSe}(0001)$  ergibt.

## Diskussion

Wie die spektroskopischen bzw. morphologischen Untersuchungen zeigen, kann die van der Waals-Oberfläche der GaSe-Substrate durch Anbieten von Se in hoher Konzentration und erhöhten Substrattemperaturen modifiziert werden. Die anfangs beschriebene Temperung der GaSe-Oberfläche im Se-Molekularstrahl führt dabei unter den gewählten experimentellen Bedingungen ( $T_S=300^\circ\text{C}$ , Se-Rate  $R=0.8\text{\AA}/\text{s}$ ) allerdings zu keiner direkten Umwandlung der obersten GaSe-Lagen in eine  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ -Phase. Wohl aber scheint metallisches Ga, das durch die UHV-Heizschritte aus dem GaSe-Substrat an die Oberfläche diffundiert und dort die beobachteten rundlichen Ausscheidungen bildet, mit dem angebotenen Se zu reagieren. Auf diese Weise bilden sich auf der zuvor makroskopisch glatten GaSe-Oberfläche dreiecksartige Inseln, die anhand der topographischen Untersuchung mittels UHV-AFM bzw. LEED sowie aufgrund der in der SXPS-Untersuchung der Rumpfniveaus nicht feststellbaren Ausbildung zusätzlicher Komponenten als epitaktische GaSe-Inseln identifiziert werden. Aus dieser Erkenntnis lässt sich bereits die Vermutung ableiten, dass die bei der Effusion des ZnSe entstehende  $\text{Se}_2$ -Spezies nicht in genügend hoher Rate auf das GaSe-Substrat treffen, um die beobachteten Ga-Ausscheidungen für die Deposition von ZnSe auf unmodifizierten GaSe-Oberflächen (Kapitel 4.1.1) zu unterdrücken. Vorstellbar ist hier ebenfalls, dass die Bildung von ZnSe auf der GaSe-Oberfläche erfolgt, bevor das auftretende Se mit den Ausscheidungen reagiert.

Eine chemische Modifikation der GaSe-Oberfläche konnte für die Raumtemperaturabscheidung einer geschlossenen Schicht Se auf dem GaSe-Substrat, gefolgt von UHV-Temperschritten bei  $T_S=300^\circ\text{C}$ , nachgewiesen werden. Hieraus wird abgeleitet, dass durch die Deposition bei Raumtemperatur die Se-Konzentration auf der GaSe-Oberfläche soweit erhöht ist, dass eine Reaktion unter Bildung einer  $\text{Ga}_x\text{Se}_y$ -Schicht zwischen graduell desorbierendem Se und dem GaSe-Substrat ermöglicht wird. Dass die gebildete Reaktionsschicht nur aufgrund der extremen Se-Übersättigung auf der GaSe-Oberfläche stabil ist, zeigt sich daran, dass nach Desorption des elementaren Se die neu gebildete Reaktionsschicht ebenfalls durch die UHV-Temperschritte wieder entfernt werden kann. Dies stellt ein kritisches Hindernis dar für die angedachte ZnSe-Deposition auf der Reaktionsschicht infolge der für die ZnSe-Deposition optimalen Abscheidetemperatur von  $T_S \approx 300^\circ\text{C}$ , da sich mit beginnender ZnSe-Deposition die vorab gebildete Reaktionsschicht wieder zersetzt bzw. von der Substratoberfläche desorbiert.

Trotzdem können auch während oder nach der Abscheidung von ZnSe auf diesen modifizierten Oberflächen die Bereiche ermittelt werden, in denen zuvor Se deponiert wurde.

Dabei zeigt sich zwar keine grundlegende Änderung im Wachstumsverhalten des ZnSe, wohl aber scheint die Nukleation für das ZnSe an diesen Stellen erleichtert zu sein, was sich in einer im Vergleich zu den unmodifizierten Substratbereichen deutlich geringeren Kristallitgröße widerspiegelt.

Zusammenfassend kann jedoch durch die Se-Modifikation der GaSe-Oberfläche kein grundlegender Unterschied im Wachstumsverhalten zum QvdW-System ZnSe/GaSe<sub>unmod</sub> festgestellt werden, da offensichtlich keine stabile Umwandlung der hexagonalen, chemisch abgesättigten GaSe-Oberfläche in eine Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Phase möglich ist. Somit bilden sich auch auf der Se-modifizierten GaSe-Oberfläche epitaktische, pyramidale ZnSe-Kristallite mit der Epitaxierrelation  $\text{ZnSe}\{111\} \parallel \text{GaSe}_{\text{Se-mod}}(0001)$ .