

**Quasi-van der Waals-Epitaxie
von GaSe auf Si und GaAs:
Struktur und elektronische Eigenschaften**

im
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der
Freien Universität Berlin
eingereichte
Dissertation

von
Reiner Rudolph
aus Karlsruhe

Berlin 1999

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
1 Grundlagen der van der Waals-Epitaxie	9
1.1 Schichtgitterchalkogenide	9
1.1.1 Kristallstruktur der Schichtgitterchalkogenide	9
1.1.2 Kristallstruktur und Polytypismus von GaSe	11
1.1.3 Elektronische Struktur von GaSe	16
1.2 Van der Waals-Epitaxie	19
1.2.1 Definition	19
1.2.2 Besonderheiten der Epitaxie von Schichtgittern	19
1.2.3 Quasi-van der Waals-Epitaxie	25
1.2.4 Van der Waals-Xenotaxie	26
2 Elektronische Bandanpassung von Heterostrukturen	29
2.1 Einleitung	29
2.2 Elektronische Struktur von Oberflächen	30
2.3 Bandanpassung von vdWE-Heterostrukturen	32
2.4 Bandanpassung von qvdWE-Heterostrukturen	36
3 Meßmethoden	39
3.1 Photoelektronenspektroskopie	40
3.1.1 Meßprinzip	40
3.1.2 Rumpfniveauspektroskopie	41
3.1.3 Valenzbandspektroskopie	44

3.1.4	Bestimmung der Bandstruktur mit ARUPS	46
3.1.5	Bestimmung der Bandanpassung mit PES	48
3.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	49
3.2.1	Einleitung	49
3.2.2	LEED-Meßanordnung	50
3.2.3	Beugung am Kristallgitter	50
3.2.4	Rekonstruktion und Relaxation an Oberflächen	53
3.2.5	Reziproke Gitter von Oberflächen	54
3.2.6	Mehrfachstreuung	55
4	Experimentelles	57
4.1	Instrumentierung	57
4.1.1	Integriertes System	57
4.1.2	ARUPS-Apparatur bei BESSY	59
4.2	Probenpräparation	61
4.2.1	Präparation der Si-Substrate	61
4.2.2	Präparation der GaSe-Schichten	63
5	GaSe auf Si(111)	65
5.1	Quasi van der Waals-Epitaxie auf Si(111):H	66
5.1.1	Einleitung	66
5.1.2	PES- und LEED-Untersuchungen an GaSe/Si(111):H	67
5.1.3	Interpretation der PES- und LEED-Experimente	71
5.1.4	AFM-Untersuchungen von GaSe Schichten	73
5.1.5	Wasserstoff Tiefenprofil von GaSe/Si(111):H	76
5.1.6	Zusammenfassung der Ergebnisse zu GaSe/Si(111):H	78
5.2	Quasi van der Waals-Epitaxie auf Si(111)-7×7	79
5.2.1	Einleitung	79
5.2.2	PES- und LEED-Untersuchungen an GaSe/Si(111)-7×7	81
5.2.3	PES- und LEED-Untersuchungen an Si(111):Se	84
5.2.4	PES- und LEED-Untersuchungen an Si(111):Ga	88

5.2.5	Zusammenfassung der Ergebnisse zu GaSe/Si(111)-7×7	91
5.3	Passivierung von Si(111) durch GaSe	93
5.4	Elektronische Bandanpassung von GaSe/Si(111)	95
5.4.1	Einleitung	95
5.4.2	Bestimmung der Bandanpassung	97
5.5	ARUPS von GaSe/Si(111)	104
5.5.1	Einleitung	104
5.5.2	Ergebnisse der ARUPS	104
5.5.3	Die Bandstrukturen von GaSe und der Halblagenrekonstruktion	109
5.5.4	Vergleich mit berechneten Bandstrukturen	112
6	Van der Waals-Xenotaxie	119
6.1	GaSe/GaAs(110)	119
6.1.1	Die Reaktion von Selen mit GaAs	119
6.1.2	Experimentelles	122
6.1.3	Epitaxierelationen der Keime und der geschlossenen Schicht . .	124
6.1.4	Ergebnisse aus Photoemissionsmessungen	129
6.1.5	Analyse der Epitaxierelation	134
6.2	GaSe/Si(110)	140
6.2.1	Einleitung und Experimentelles	140
6.2.2	Epitaxierelation von GaSe/Si(110)	140
6.2.3	Photoemissionsmessungen des Systems GaSe/Si(110)	143
6.2.4	Modell zum Wachstum von Gallium und Selen auf Si(110) . . .	144
6.2.5	Vergleich gitterangepaßter Strukturen von GaSe/Si(110)	148
6.3	GaSe/Si(001)	150
6.3.1	Experimente zu GaSe/Si(100)	150
6.3.2	Interpretation der Ergebnisse zu GaSe/Si(100)	154
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Xenotaxie	155
	Zusammenfassung	159
	Abstract	165

Literaturverzeichnis	170
Liste der Abkürzungen	180
Liste der Symbole physikalischer Größen	181
Anhang	182

Einleitung

Kristalle mit Schichtgitterstruktur sind seit langem bekannt. Die Kristallstruktur von GaSe wurde z.B. bereits 1953 von Hahn [1] bestimmt. Die nichtlinearen mechanischen und optoelektronischen Eigenschaften der III-IV-Verbindungen mit Schichtgitterstruktur waren seither immer wieder Thema von Veröffentlichungen. Ihr hoher Absorptionskoeffizient läßt sie als geeignete Materialien für Solarzellen erscheinen [2].

Heterostrukturen mit Schichtgitterhalbleitern wurden jedoch erstmals 1985 von Koma et al. [3] mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) erzeugt. Die van der Waals-Flächen von Substrat und Schicht liegen dabei parallel, und die Heterogrenzfläche verläuft ebenfalls entlang einer van der Waals-Fläche ohne chemische Bindungen. Es hat sich daher der Begriff „van der Waals-Epitaxie“ (vdWE) für die Abscheidung von Schichtgittern im MBE-Verfahren durchgesetzt. Heterostrukturen mit Schichtgitterkristallen können durch die vdWE mit hoher Gitterfehlanpassung verspannungsfrei und wohlorientiert hergestellt werden. Mehr als das Zehnfache der maximalen Fehlanpassung von konventionellen Heterostrukturen sind möglich. (Eine umfassende Zusammenstellung der bislang mit vdWE erzeugten Heterostrukturen ist Ref. [4] zu entnehmen.) Aus der Vielzahl der Schichtgitter mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften vom Isolator (Glimmer) bis zum Metall (Graphit) lassen sich daher fast beliebige Bauelemente konzipieren, ohne daß die Gitterparameter berücksichtigt werden müssen.

Von besonderem Interesse ist dabei die experimentelle Bestimmung der elektronischen Bandanpassung an der Grenzfläche, da diese auf der Grundlage der bislang existierenden theoretischen Modelle noch nicht

zuverlässig vorhergesagt werden kann. Schichtgitterheterostrukturen können zum Verständnis der elektronischen Bandanpassung beitragen. Sie zeigen aufgrund der besonderen Kristallstruktur der Schichtgitterverbindungen in der Regel ideale Grenzflächeneigenschaften ohne chemische Reaktionen von Substrat- und Schichtmaterial. Ihre Oberflächen in Wachstumsrichtung, d.h. die (001)-orientierten van der Waals-Flächen sind nicht polar. Aus diesen Gründen kann die experimentell bestimmte Bandanpassung der Schichtgitterheterostrukturen einen wichtigen Beitrag zur Ausarbeitung oder Überprüfung der theoretischen Modelle leisten.

Eine einschneidende Beschränkung der Konzeption von Bauelementen mit „konventionellen“ dreidimensionalen Halbleitern ergibt sich aus der Gitteranpassung. Die Vielzahl möglicher Kombinationen reduziert sich in der Praxis auf diejenigen mit sehr geringer ($\leq 1\%$) Gitterfehlانpassung. Auf der Suche nach Pufferschichten, welche die Eigenschaften von Bauelementen durch den Abbau von Verspannungen verbessern können, gewinnen die Schichtgitterhalbleiter zunehmend an Bedeutung. Ein Beispiel ist die Heterostruktur von GaAs/Si, die aufgrund ihrer 4 % Gitterfehlانpassung bislang nicht mit der erwünschten Qualität erzeugt werden kann [5]. In Dünnschichtsolarzellen, z.B. mit CIGS-Absorbern, sind die Pufferschichten von zentraler Bedeutung für die Effizienz der Energieumwandlung. Mit InSe anstelle des üblichen CdS wurden Wirkungsgrade von 13 % erzielt [6]. Es wäre wünschenswert, die Auswahl der Komponenten eines Bauelementes ohne Rücksicht auf deren Gitterparameter ausschließlich nach den erforderlichen elektronischen Eigenschaften treffen zu können. Auf dem Weg dahin können die Schichtgitterkristalle möglicherweise einen wichtigen Beitrag leisten.

Diese Arbeit wurde durch Projektmittel vom Verbund Halbleiterforschung mit Synchrotron finanziert. Ihre Zielsetzung richtet sich daher vorwiegend auf die zwei oben dargestellten Aspekte: elektronische Bandanpassung und Erweiterung der vdWE im Hinblick auf Pufferschichten für konventionelle Halbleiter. Es sollte die elektronische Bandanpassung des in jüngster Zeit von verschiedenen Arbeitsgruppen mit vdWE hergestellten Systems GaSe/Si(111) mit Photoelektronenspektroskopie (PES) bestimmt werden. Die Abscheidung von GaSe auf unterschiedlich präparierten

Si(111)-Oberflächen und der Einfluß der jeweiligen Vorbehandlung des Substrates bzw. dessen chemischer Reaktion mit dem Filmmaterial auf die Bandanpassung sollte dabei im einzelnen untersucht werden. Der zweite Schwerpunkt der Arbeit liegt auf Untersuchungen zur Ausdehnung der vdWE auf Substrate mit verschiedener Oberflächensymmetrie. Das hexagonale GaSe wurde auf Substraten mit rechteckiger (Si(110) und GaAs(110)) und quadratischer Symmetrie (Si(001)) abgeschieden und die Orientierung des Films zum Substrat mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) analysiert.

Die Arbeit entfernt sich mit dieser Zielsetzung etwas von der unmittelbaren Solarzellenforschung des HMI-Schwerpunktes. Vielleicht stellt sie jedoch einen Abstand her, der von Zeit zu Zeit notwendig ist, um Überblick zu gewinnen und um mögliche neue Perspektiven der Anwendung von Schichtgitterhalbleitern in der Bauelementkonzeption und damit auch in ihrer Anwendung in der Photovoltaik aufzuzeigen.

Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit war die Untersuchung des Wachstums und der elektronischen Struktur von gitterfehlangepaßten Halbleiterheterosystemen, die unter Ausnutzung des Konzepts der van der Waals-Epitaxie präpariert wurden. Als exemplarisches Beispiel wurde die Abscheidung des Schichtgitterchalkogenids GaSe auf unterschiedlichen Si und GaAs Substraten gewählt. Die Epitaxie von Schichtgitterhalbleitern auf dreidimensional gebundenen Halbleitern (quasi-van der Waals-Epitaxie, qvdWE) eröffnet interessante Perspektiven zur Herstellung elektronisch aktiver Heterostrukturen mit hoher Gitterfehlangepassung. Besonders vielversprechend ist die Verwendung als Pufferschicht. Durch einen Halbleiter mit Schichtgitterstruktur zwischen zwei dreidimensionalen Halbleitern kann die Verspannung an der Grenzfläche abgebaut und dadurch die Defektdichte der aufwachsenden Schicht verringert werden.

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen war der Einfluß unterschiedlicher Substratvorbehandlung der Si(111)-Oberfläche auf die Kristall- und die elektronische Struktur der Grenzfläche. Der zweite Schwerpunkt war darauf ausgerichtet, die Abscheidung des hexagonalen GaSe auf Oberflächen mit quadratischer (Si(001)) und rechteckiger (Si(110) und GaAs(110)) Oberfläche.

Ergebnisse zu GaSe/Si(111): A. Kristallstruktur der Grenzfläche und GaSe-Schichtwachstum

Die GaSe/Si(111)-Grenzfläche ist Gegenstand zahlreicher aktueller Veröffentlichungen. Für die Abscheidung auf Si(111)-7×7 und Si(111):H bei 450°C wurde eine passivierende Si-Ga-Se-Halblagenrekonstruktion gefunden. Für die GaSe Abscheidung auf Si(111):H bei niedrigeren Temperaturen wurde

dagegen vermutet, daß die Si-H-Bindungen erhalten bleiben. Die Aufklärung dieses Widerspruchs war erstes Ziel der Arbeit.

In dieser Arbeit wurden Ergebnisse zum Wachstum von GaSe-Filmen auf dem 2% gitterfehlangepaßten Si(111)-Substrat vorgestellt. Es wurden epitaktische Filme von GaSe auf Si(111):H, Si(111)-7×7, Si(111):Se und Si(111):Ga-Substraten gewachsen. Alle Proben zeigen eine überwiegend einheitliche Orientierung der hexagonalen Position der äußeren Si-Atome und der Se-Atome in den GaSe-Schichten. Auf den ersten drei Substraten wurden jedoch auch Fehlorientierungen festgestellt. Es handelte sich dabei um verdrehte Bereiche unter Beibehaltung der Textur mit der GaSe c-Achse senkrecht zum Substrat. Teilweise zeigten die verdrehten Bereiche eine Vorzugsorientierung von 30° gegen die dominierende Richtung. Die von Eddrief et al. festgestellte Ausbildung einer „GaSe-Halblagenrekonstruktion“ auf Si konnte für alle Substrate bestätigt werden. Durch diese Si-Ga-Se-Terminierung wird das Si(111)-Substrat passiviert. Der äußere Anteil -die Ga-Se Bindungen- gleichen einer halben GaSe-Schichteinheit. Aufgrund der SXP-Spektren des Si2p-Niveaus können Si-Se-Bindungen an der Grenzfläche ausgeschlossen werden. Ideales Wachstumsverhalten (ohne Fehlorientierung) wurde für die gezielte Erzeugung der Halblage durch sequentielles Abscheiden von Gallium und Selen auf Si(111)-7×7 vor dem GaSe-Filmwachstum gefunden. Das GaSe-Wachstum findet folglich bevorzugt auf der van der Waals-artig passivierten Oberfläche statt. Es konnte gezeigt werden, daß die Si-H-Bindungen auch bei Abscheidung mit niedriger Substrattemperatur (380°C) nicht stabil sind und keine erhöhte H-Konzentration an der Grenzfläche vorliegt.

Die chemisch passivierende Wirkung von dünnen GaSe-Schichten auf Si(111) wurde ebenfalls untersucht. Es wurden dazu zwei Proben, eine Si(111):H und eine weitere mit 20 Å GaSe auf Si(111):H, nach 30 Tagen der Lagerung an Luft erneut analysiert. Die Probe mit der GaSe-Schicht zeigte dabei eine signifikant bessere Schutzwirkung vor Oxidation des Si-Substrates gegenüber der Vergleichsmessung mit Si(111):H. Sie zeigte im Gegensatz zur Si(111):H-Probe nach Lagerung an Luft immer noch das typische LEED-Muster und kaum erhöhten SiO-Anteil in der Si2p-Linie.

Ergebnisse zu GaSe/Si(111): B. Elektronische Struktur

Die elektronische Bandanpassung von GaSe/Si(111) war bislang noch nicht Gegenstand von Veröffentlichungen. Bei einer Anwendung der GaSe/Si-Heterostruktur, z.B. als Pufferschicht in einem elektronischen Bauelement, ist die Bandanpassung von entscheidender Bedeutung für die Transporteigenschaften der Ladungsträger durch das Bauelement.

Die elektronische Bandanpassung von GaSe/Si(111) wurde unter Berücksichtigung der einzelnen Schritte der Halblagenbildung (Si-Ga, Si-Ga-Se) bestimmt. Die Ausbildung eines Oberflächendipols von $\delta = -0,44$ eV (in der gewählten Bindungsenergieskala entspricht das einer erhöhten Ionisationsenergie) durch die Si-Ga-Se-Halblage wurde gemessen. Dieser Dipol bleibt auch nach GaSe-Filmwachstum im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 0,15$ eV) unverändert. Die elektronische Bandanpassung kann somit unter Berücksichtigung der speziellen elektronischen Struktur der Halblage nach dem Anderson-Modell beschrieben werden. Die Valenzbanddiskontinuität ergibt sich damit zu: $\Delta E_{VB} = 0,15 \pm 0,1$ eV und die Leitungsbanddiskontinuität ist dementsprechend: $\Delta E_{LB} = -0,77 \pm 0,1$ eV. Es liegt eine Bandanpassung des Typs I vor. Die Valenzbanddiskontinuität ist sehr gering, so daß ein ungehinderter Transport von Löchern über die Grenzfläche möglich ist. Für die Elektronenleitung ergibt sich aus der Leitungsbanddiskontinuität dagegen eine Einschränkung. Gute Elektronenleitfähigkeit kann nur vom GaSe in das Si angenommen werden.

Weiterhin wurde die elektronische Bandstruktur vom GaSe Einkristall, von GaSe-Filmen und einer Si-Ga-Se-Halblage mit ARUPS gemessen. Die gemessenen Bandstrukturen zeigen gute qualitative Übereinstimmung mit den berechneten Bandstrukturen von Doni et al. [23]. In den Rechnungen ist lediglich die Stärke der Dispersion etwas unterschätzt. Aus den Messungen konnte eine Korrektur zu der berechneten Valenzbandstruktur bestimmt werden. Die Si-Ga-Se-Halblage zeigt erwartungsgemäß nur für die $Sep_{x,y}$ -Bänder deutliche Linien. Die zwei Sep_z - Gap_z -Hybridbänder sind durch die Halbierung der symmetrischen Se-Ga-Ga-Se Struktur in der Halblage zu einem Band entartet. Diese Bänder zeigen eine gute Übereinstimmung

mit den entsprechenden GaSe-Bändern. Die aus den Ga-Ga-Bindungen in GaSe abgeleiteten Bänder sind nur schwach ausgebildet. Sie können vermutlich auf entsprechende Zustände der Si-Ga-Bindungen zurückgeführt werden. Die große Ähnlichkeit der elektronischen Bandstruktur der Halblage und des Einkristalls begünstigt offensichtlich die qvdWE auf dieser Halblagenrekonstruktion.

Ergebnisse zur van der Waals-Xenotaxie

Nur in seltenen Fällen findet bei der Heteroepitaxie an der Grenzfläche ein Symmetriewechsel von 2- oder 4-zähliger zu 3- bzw. 6-zähliger Rotationssymmetrie senkrecht zur Grenzfläche statt. Gelingt dieser Symmetriewechsel in einer Heterostruktur, so können damit Pufferschichten erzeugt werden, die Halbleiter mit unterschiedlichen Symmetrien zu einer Bauelementstruktur verbinden. Bei Schichtgittern kommt hinzu, daß die Gitterfehlانpassung eine untergeordnete Rolle spielt. Die Anforderungen an das Substrat bezüglich der Gitterfehlانpassung und Symmetrie sind für solche Systeme gegenüber konventionellen Systemen weitgehend reduziert.

Das Wachstum von hexagonalem GaSe auf GaAs(110), Si(110) und Si(001) wurde untersucht. Die Oberflächensymmetrie der ersten beiden Substrate ist rechteckig und die des dritten quadratisch. Trotzdem gelang es GaSe-Filme, deren einzelne Lagen trigonale Symmetrie aufweisen, auf diesen Substraten epitaktisch abzuscheiden. Für qvdWE-Heterosysteme mit Substraten, die keine hexagonale bzw. trigonale Oberflächensymmetrie aufweisen, wurde der Begriff van der Waals-Xenotaxie vorgeschlagen.

Für die beiden rechteckigen Substrate wurde dieselbe einheitliche Epitaxierelation $[120]_{\text{GaSe}} \parallel [001]_{\text{Si}}$ (bzw. senkrecht dazu $[100]_{\text{GaSe}} \parallel [\bar{1}10]_{\text{Si}}$) gefunden. Während diese Orientierung bei GaSe/Si(110) von Beginn an gefunden wird, stellt sie sich auf GaAs(110) erst nach einer Umorientierung der zu anfänglich in den zwei Domänen $[\bar{1}10]_{\text{GaSe}} \parallel [1\bar{1}1]_{\text{GaAs}}$ und $[210]_{\text{GaSe}} \parallel [\bar{1}11]_{\text{GaAs}}$ vorliegenden Keime ein. Diese Umorientierung wird durch die LEED-Mehrfachstreuung und die TEM-Untersuchungen einem sehr frühen Stadium des Filmwachstums zugeordnet.

Als Hypothese wurde aufgestellt, daß sich die Keime beim Zusammenwachsen aufgrund der chemischen Bindungen zwischen benachbarten Keimen auf eine mittlere Orientierung drehen. Für die beiden rechteckigen Substrate wurden klare Hinweise auf eine passivierende Grenzflächenreaktion gefunden und jeweils ein Vorschlag zur Terminierung vorgestellt.

Ein Vorschlag zu einer solchen Rekonstruktion wird auch für das Si(001)-Substrat unterbreitet. Dieser ist im Einklang mit den Meßergebnissen im Bezug auf die fehlende Si-Se-Bindung, dem einzigen Hinweis auf die Art der Oberflächenrekonstruktion. Es gelang jedoch bislang nicht, auf größeren Bereichen der Si(001)-Oberfläche diese, oder eine andere, bei GaSe-Filmabscheidung stabile, passivierende Rekonstruktion zu erzeugen. Aus der fehlenden langreichweitigen Passivierung des Substrates resultiert die offensichtliche Störung der Filmorientierung. Trotzdem kann auch für dieses System eine Epitaxiebeziehung angegeben werden: $\langle 100 \rangle_{GaSe} \parallel \langle 100 \rangle_{Si}$. Die erhaltenen Ergebnisse zur Epitaxie auf den rechtwinkligen Substraten sind ein Hinweis darauf, daß für die vdWX passivierte Substratoberflächen notwendig sind.

Die Epitaxierelationen wurden im einzelnen analysiert. Es wurde dazu der Einfluß der Gitterfehlanpassung und des Abstands der zugehörigen Netzebenen untersucht. Die Ausrichtung mit der kleinsten Gitterfehlanpassung ist demnach keineswegs bevorzugt. Eine wichtigere Rolle spielt der Netzebenenabstand: große Netzebenenabstände bieten für die erste Lage des Schichtgitters die Möglichkeit zum „Einrasten“. Die Topographie der Oberfläche und erst in zweiter Linie auch die Gitterfehlanpassung entscheiden über die Orientierung des Filmes. Die Orientierung läßt sich folglich mit einem Modell der harten Kugeln gut beschreiben. Aufgrund dieser Ergebnisse können Anhaltspunkte über die Orientierung anderer Xenotaxie-Systeme gewonnen werden.

Ausblick

Die vorgestellten Ergebnisse zur qvdWE und vdWX zeigen, daß GaSe auf gitterfehlangepaßten Substraten und Substraten mit nicht hexagonaler Oberflächensymmetrie epitaktisch wächst. Kostengünstige Si-Substrate könnten

durch die GaSe-Pufferschicht für verschiedene elektronische Bauelemente erschlossen werden. Für die Anwendung als Pufferschichten muß jedoch auch gezeigt werden, daß verschiedene dreidimensionale Halbleiter auf GaSe epitaktisch wachsen. Interesse, auch im Hinblick auf die Photovoltaik, besteht z.B. an einer Heterostruktur der Art GaAs/GaSe/Si. Erste Versuche dazu wurden bereits unternommen. Die Bestimmung der Bandanpassung an der zweiten Grenzfläche (dreidimensionaler Halbleiter auf GaSe) und die systematische Optimierung dieser oder einer vergleichbaren Heterostruktur muß jedoch erst noch in Angriff genommen werden.

Abstract

The aim of this PHD research-project was to investigate the growth and electronic structure of lattice mismatched hetero systems of semiconductors, drawing upon the concept of van der Waals epitaxy. Deposition of the layered chalcogenide GaSe on differently oriented Si and GaAs substrates were chosen as an example for these systems. The epitaxy of layered semiconductors on three dimensionally bounded semiconductors (quasi-van der Waals epitaxy, qvdWE) provides interesting prospects for the fabrication of electronically active hetero structures with high lattice mismatch. The application as buffer layers seems especially promising. The layered semiconductor between two different three dimensional semiconductors can relax the tension at the interface.

One main aspect of the investigation was the influence of differently prepared Si(111) surfaces on the crystal- and electronic structure of the interface. The investigation of the deposition of hexagonal GaSe on surfaces with square (Si(001)) or rectangular (Si(110) and GaAs(110)) symmetry was a second major aspect.

GaSe/Si(111): A. Crystal structure of the interface and growth of GaSe

The GaSe/Si(111) interface has been the topic of many investigations in recent years. Deposition of GaSe on Si(111)- 7×7 and Si(111):H at 450°C leads to a passivating Si-Ga-Se layer. However, for the deposition of GaSe on Si(111):H at lower temperatures the H-termination was supposed to remain on the surface. To clarify this contradiction was another major point.

Results on the epitaxial growth of GaSe layers on Si(111)-substrates are given. The lattice mismatch in this system is 2%. Oriented films of GaSe were achieved on differently prepared Si(111)-substrates such as: Si(111):H, Si(111)- 7×7 , Si(111):Se

and Si(111):Ga. All samples show predominantly unique alignment of the outermost Si-hexagon and the Se-hexagon of the film. On the first three types of samples, some minor misorientation became evident. Parts of the crystalline film were rotated randomly around the c-axis of the major part of the film. Sometimes the misoriented parts were rotated by 30° against the main orientation. Recently Eddrief et al. showed that a passivating termination of the Si-Ga-Se kind is formed before the growth of the GaSe-film. The terminating Ga-Se atoms clearly resemble a specific half of a GaSe-layer. These results were confirmed by the SXPS-results which are given in this study. The bonding of Si to Se can very clearly be excluded due to the SXPS-measurements on all investigated Si substrates. Best crystalline quality of GaSe-films was achieved for subsequent deposition of Ga and Se on the Si(111)- 7×7 -substrate. The qvdWE process is preferred on passivated substrate surfaces. The H-termination is evidently lost at the GaSe/Si(111):H-interface.

Thin layers of GaSe were shown to preserve the Si surface from oxidation. Two samples, one with a Si(111):H termination and the other with an additional 20 Å GaSe layer, were stored in air for 30 days. The Si2p core-level taken from the Si:H surface indicated an oxidation on the Si and no LEED pattern was found. The sample with GaSe showed in contrast almost no oxidized parts of the Si2p level and a clear hexagonal LEED pattern.

GaSe/Si(111): B. Electronic structure of GaSe/Si(111)

The electronic band line-up of GaSe/Si(111) was hitherto only marginally been discussed in publications. It is, however, of great importance for application in an electronic device. The band line-up determines the transport of the charge carriers through the interface.

The electronic band line-up of GaSe/Si(111) was determined. The terminating Ga-Se layer leading to a surface dipole of $\delta = -0,44$ eV (towards higher ionization energy) precedes the growth of the GaSe film. No additional interface dipole resulted from the GaSe layer. The surface dipole caused by the Ga-Se layer remains the only discontinuity of the vacuum level within the accuracy of the experiment ($\pm 0,15$ eV).

The band line-up thus follows the electron affinity rule (EAR) on the terminated surface. The valence band offset yields to: $\Delta E_{VB} = 0,15 \pm 0,1$ eV and the conduction band offset to: $\Delta E_{CB} = -0,77 \pm 0,1$ eV. It is a type I band line-up. The valence band discontinuity is negligible. A high conductivity of holes can be expected. There is a barrier for the electrons. High mobility for electrons can only be expected in one direction: from the GaSe into the Si.

Furthermore, the electronic band structure of a GaSe single crystal, GaSe films and the Si-Ga-Se termination was determined with ARUPS. The band structure is in good qualitative agreement with the calculated band structure of Doni et al. [23]. Only the strength of the dispersion is undervalued. A correction to the band structure was determined. The Si-Ga-Se termination shows clear lines only for the bands resulting from $Sep_{x,y}$ states. The two bands resulting from hybridized Sep_z - Gap_z states are degenerated due to the reduced number of atoms per unit cell in the terminating layer. These bands are in good agreement with the bands of GaSe. The bands resulting from the Ga-Ga bonds in GaSe are very weak in the terminating layer. They most probably arise from the Si-Ga bonds. The similarity of the electronic structure of GaSe and the terminating layer, is one reason for the good results of the film growth on it.

Van der Waals-Xenotaxie

Hetero structures combining different symmetry of rotation in the interface are rarely found in literature. Layered semiconductors with this capability reduce the preconditions for the substrate surface concerning the lattice mismatch and symmetry and may be used as buffer layers. Growth of GaSe-films on GaAs(110), Si(110) and Si(001) substrates were investigated. The surface symmetry of the latter is cubic and the others have rectangular symmetry. Despite the different symmetry of surface and film, an epitaxial growth of GaSe-films on these three substrates was found. The term van der Waals-Xenotaxie was suggested for qvdWE heterosystems on three dimensional substrates with non hexagonal (or trigonal) surface symmetry.

On the rectangular substrates, the unique epitaxial relation $[120]_{\text{GaSe}} \parallel [001]_{\text{Si}}$ ($[100]_{\text{GaSe}} \parallel [\bar{1}10]_{\text{Si}}$) was found. For GaSe/Si(110) this alignment was found from

the beginning. On the GaAs(110)-surface it was found after a reorientation of the film. At the beginning of the film growth in two domains with the alignment $[\bar{1}10]_{\text{GaSe}} \parallel [1\bar{1}1]_{\text{GaAs}}$ and $[210]_{\text{GaSe}} \parallel [\bar{1}11]_{\text{GaAs}}$ were found. The domains are rotated by $10,25^\circ$ against each other and $5,125^\circ$ against the final orientation which lies in the middle of the domains. Due to multiple scattering in LEED and TEM investigations it becomes clear, that the reorientation takes place in a very early stage of film growth. The hypothesis was developed that the orientation was mainly forced by the chemical bonds of the atoms at the edges of the GaSe islands. On the rectangular substrates indications for passivating layers including Ga and Se atoms were found. A model for the termination of the substrates was suggested.

Futhermore a model for the termination of the Si(001)-substrate was suggested. However, on Si(001) no passivating layer stable during growth of GaSe was found. This model is in agreement with the findings of the SXPS measurement, that no Si-Se bonding is formed at the interface. The poor crystalline quality of the GaSe film is most probably due to the lack of a passivation of the surface. On this substrate, however, an epitaxial relation can also be given by the LEED pattern: $\langle 100 \rangle_{\text{GaSe}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{Si}}$. These findings suggest that a proper passivation of substrate surface is a major precondition for the qvdWE.

The epitaxial relations were analyzed and compared with other possible orientations. The alignment following strictly the lowest lattice mismatch is obviously not favored in general. The distance of the lattice plains is more important. High distances mean better possibility of the film to engage. Therefore first of all the topography rather than merely the lattice mismatch determines the orientation of the film. The orientation may be predicted by a hard core model of the outermost atoms of the passivated substrate and the chalcogen atoms of the first layer of GaSe.

Outlook

The given results on qvdWE and vdWX show that GaSe may be grown on lattice mismatched substrates as well as substrates with different symmetry at the surface. Cheap Si-substrates may be used for various electronic devices if a buffer layer

such as GaSe reduces the strain at the interface. The growth of three-dimensional semiconductors on the GaSe surface however remains to be investigated. There is an interest in the device GaAs/GaSe/Si for applications in photovoltaics. First results on this device are already published. What remains to be looked into is the investigation of the electronic band line-up at the second interfaces (three dimensional semiconductor on GaSe) and a systematic optimization of the growth on the layered type substrate.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hahn, *Angew. Chem.* **65**, 538 (1953).
- [2] A. Segura, J. P. Martinez, J. L. Valdes, F. Pomer und A. Chevy, in *Optimization and limitations of ITO/p-InSe/Au solar cells, 7th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (D. Reidel, Dordrecht, 1987).
- [3] A. Koma, K. Sunouchi und T. Miyajima, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 724 (1985).
- [4] W. Jaegermann, A. Klein und C. Pettenkofer, in *Electronic Properties of van der Waals-Epitaxial Films and Interfaces*, editiert von H. P. Hughes und H. Starnberg (Kluwer, Dordrecht, 1999), in Druck.
- [5] J. E. Palmer, T. Saitoh, T. Yodo und M. Tamura, *J. Appl. Phys.* **74**, 7211 (1993).
- [6] Y. Ohtake, M. Ichikawa, A. Yamada und M. Konagi, in *Cadmium-free buffer layers for polycrystalline Cu(InGa)Se₂ thin-film solar cells, 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (D. Reidel, Dordrecht, 1995).
- [7] A. Kuhn, A. Chevy und R. Chevalier, *Phys. Stat. Sol. A* **31**, 469 (1975).
- [8] F. A. S. Al-Alamy, A. A. Balchin und M. White, *J. Mater. Sci.* **12**, 2037 (1977).
- [9] J. C. J. M. Terhell, R. M. A. Lieth und W. C. v. d. Vleuten, *Mat. Res. Bull.* **10**, 577 (1975).
- [10] J. C. J. M. Terhell und W. C. v. d. Vleuten, *Mat. Res. Bull.* **11**, 101 (1976).
- [11] L. S. Ramsdell, *Am. Mineralogist* **32**, 64 (1947).
- [12] *Polytypism in the III-VI layer compounds*, editiert von J. C. J. M. Terhell (Pergamon, New York, 1983), S. 55.
- [13] K. Schubert, E. Dörre und M. Kluge, *Z. Metallkde.* **46**, 216 (1955).
- [14] *International Tables for Crystallography*, editiert von T. Hahn (D. Reidel, Dordrecht, 1987).

- [15] S. Benazeth, D. Nguyen Huy, M. Guittard und P. Laruelle, *Acta Cryst. C* **C44**, 234 (1988).
- [16] A. Kuhn, R. Chevalier und A. Rimsky, *Acta Crystallographica Section B* **31**, 2841 (1975).
- [17] G. Fisher, *Helv. Phys. Acta* **36**, 317 (1963).
- [18] F. Bassani und G. Pastori Parravicini, *Il Nuovo Cimento* **50 B**, 95 (1967).
- [19] M. Schlüter, *Il Nuovo Cimento* **13**, 313 (1973).
- [20] S. Nagel, A. Baldereschi und K. Maschke, *J. Phys.* **12**, 1625 (1979).
- [21] J. Robertson, *J. Phys. C* **12**, 4777 (1979).
- [22] P. K. Larsen, G. M. Margaritondo, J. E. Rowe, M. Schlüter und N. V. Smith, *Phys. Lett.* **58A**, 423 (1976).
- [23] E. Doni, R. Girlanda, V. Grasso, A. Balzarotti und M. Piacentini, *Il Nuovo Cimento* **51 B**, 154 (1979).
- [24] F. Antonangeli, M. Piacentini, A. Balzarotti, V. Grasso, R. Girlanda und E. Doni, *Il Nuovo Cimento* **51 B**, 181 (1979).
- [25] O. Lang, *Morphologie und elektronische Eigenschaften von epitaktischen InSe Schichten für Dünnschichtsolarzellen* (Shaker, Aachen, 1997).
- [26] E. Schaar-Gabriel, *Elektronische Struktur und initiales Wachstum von Indiumselenidschichten* (Shaker, Aachen, 1998).
- [27] M. A. Herman und H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy* (Springer, Heidelberg, (1989)).
- [28] L. Ickert und H. G. Schneider, *Wachstum einkristalliner Schichten* (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Springer, Wien, (1983)).
- [29] O. Lang, A. Klein, C. Pettenkofer, W. Jaegermann und A. Chevy, *J. Appl. Phys.* **80**, 3817 (1996).
- [30] O. Lang, A. Klein, R. Rudolph, C. Pettenkofer und W. Jaegermann, in *NATO ASI. Ser. E 328*, editiert von A.-P. Jauho (Kluwer, Dordrecht, 1996), S. 295.
- [31] R. L. Schwöbel und E. J. Shipsey, *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).
- [32] R. L. Schwöbel, *J. Appl. Phys.* **40**, 614 (1969).

- [33] W. K. Burton, N. Cabera und F. C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. A **243**, 299 (1951).
- [34] W. Jaegermann, in *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*, editiert von A. Aruchamy (Kluwer, Dordrecht, 1992), S. 195.
- [35] T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa und C. Oshima, Phys. Rev. B **42**, 11469 (1990).
- [36] J. E. Palmer, T. Saitoh, T. Yodo und M. Tamura, J. Cryst. Growth **150**, 685 (1995).
- [37] T. Löher, K. Ueno und A. Koma, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 334 (1998).
- [38] A. Koma, K. Saiki und Y. Sato, Appl. Surf. Sci. **41/42**, 451 (1989).
- [39] A. Koëbel, Y. Zheng, J. F. Petroff, J. C. Boulliard, B. Capelle und M. Eddrief, Phys. Rev. B **56**, 12296 (1997).
- [40] N. Jedrecy, R. Pinchaux und M. Eddrief, Phys. Rev. B **56**, 9583 (1997).
- [41] P. W. Palmberg, Surf. Sci. **25**, 598 (1971).
- [42] M. H.-v. Hoegen, T. Schmidt, M. Henzler, G. Meyer, D. Winau und K. H. Rieder, Surf. Sci. **331-333**, 575 (1995).
- [43] J. Cibert, Y. Gobil, K. Saminadayar, S. Tatarenko, A. Chami, G. Feuillet, L. S. Dang und E. Ligeon, Appl. Phys. Lett. **54**, 828 (1989).
- [44] Y. P. Chen, S. Sivanathan und J. P. Faurie, J. Electron. Mat. **22**, 951 (1993).
- [45] T. Izumi, H. Nishiwaki, T. Tambo und C. Tatsuyama, Appl. Surf. Sci. **104/105**, 570 (1996).
- [46] K. Fujita, T. Izumi, K. Ohsaki, T. Tambo, H. Ueba und C. Tatsuyama, Thin Solid Films **247**, 134 (1994).
- [47] H. Abe, K. Ueno, K. Saiki und A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. **32 Part 2**, L 1444 (1993).
- [48] Z. R. Dai und F. S. Ohuchi, Appl. Phys. Lett. **73**, 966 (1998).
- [49] Z. R. Dai, S. R. Chegwiddden, L. E. Rumaner und F. S. Ohuchi, J. Appl. Phys. **85**, 2603 (1999).
- [50] T. Aizawa, R. Souda, Y. Ishizawa, H. Hirano, T. Yamada, K. Tanaka und C. Oshima, Surf. Sci. **237**, 194 (1990).

- [51] R. Bachmann, *Phys. Kondens. Materie* **8**, 31 (1968).
- [52] G. M. Guichar, C. Sebenne, G. Garry und M. Balkanski, *Le Vide* **30**, 97 (1975).
- [53] E. T. Yu, J. O. McCaldin und T. C. McGill, in *Solid State Physics Vol. 46*, editiert von H. Ehrenreich und D. Turnbull (Academic Press, Boston, 1992), S. 1.
- [54] L. N. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell Univ., Ithaca, NY, (1960)).
- [55] W. Ranke, *Phys. Rev. B* **27**, 7807 (1983).
- [56] W. Mönch, *Semiconductor surfaces and interfaces* (Springer, Heidelberg, (1993)).
- [57] R. L. Anderson, *Solid-St. Electron.* **5**, 341 (1962).
- [58] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **30**, 4874 (1984).
- [59] R. Schlaf, O. Lang, C. Pettenkofer und W. Jaegermann, *J. Appl. Phys.* **85**, 2732 (1999).
- [60] W. Mönch, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1899 (1998).
- [61] T. Löher, *Halbleiter-Heteroübergänge: Schichtgitter/II-VI und CuInSe₂ Grenzflächen* (Freie Universität, Berlin, (1995)).
- [62] P. Y. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors* (Springer, Heidelberg, (1996)).
- [63] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (Verlag Chemie, Weinheim, (1985)).
- [64] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces* (Springer, Heidelberg, (1993)).
- [65] M. P. Seah und W. A. Dench, *Surf. and Interf. Anal.* **1**, 2 (1979).
- [66] C. J. Karlsson, E. Landemark, Y.-C. Chao und R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **50**, 5767 ((1994)).
- [67] D. Briggs, *Handbook of X-Ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy* (Hayden, London, (1977)).
- [68] D. Briggs und M. P. Seah, *Practical surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, (1983)).

- [69] I. Kojima und M. Kurahashi, J. Elektr. Spectr. Rel. Phen. **42**, 177 (1987).
- [70] R. D. Bringans und M. A. Olmstead, Phys. Rev. B **39**, 12985 (1989).
- [71] E. A. Wood, J. Appl. Phys. **35**, 1306 (1964).
- [72] V. G. Lifshits, A. A. Saranin und A. V. Zotov, *Surface Phases on Silicon* (John Wiley & Sons, Chichester, (1994)).
- [73] k. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi und S. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- [74] H. Angermann, K. Kliefoth und H. Flietner, Appl. Surf. Sci. **104/105**, 107 (1996).
- [75] A. Ludviksson, L. E. Rumaner, J. W. R. Jr. und F. S. Ohuchi, J. Cryst. Growth **151**, 114 (1995).
- [76] K. Y. Liu, K. Ueno, Y. Fujikawa, K. Saiki und A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L434 (1993).
- [77] K. Ueno, M. Sakurai und A. Koma, J. Cryst. Growth **150**, 1180 (1995).
- [78] L. T. Vinh, M. Eddrief, C. Sébenne, A. Sacuto und M. Balkanski, J. Cryst. Growth **135**, 1 (1994).
- [79] L. T. Vinh, M. Eddrief, C. Sébenne, P. Dumas, A. Taleb-Ibrahimi, R. Gunther, Y. J. Chabal und J. Derrien, Appl. Phys. Lett. **64**, 3308 (1994).
- [80] A. Koëbel, Y. Zheng, J. F. Pétroff, M. Eddrief und V. L. Thanh, J. Cryst. Growth **154**, 269 (1995).
- [81] H. Reqqass, J.-P. Lacharme, C. Sébenne, M. Eddrief und V. L. Thanh, Surf. Sci. **331-333**, 464 (1995).
- [82] H. Reqqass, J.-P. Lacharme, C. A. Sébenne, M. Eddrief und V. L. Thanh, Appl. Surf. Sci. **92**, 357 (1996).
- [83] H. Reqqass, J.-P. Lacharme, M. Eddrief, C. Sébenne, V. L. Thanh, Y. L. Zheng und J.-F. Pétroff, Appl. Surf. Sci. **104/105**, 557 (1996).
- [84] Y. Zheng, A. Koëbel, J. F. Pétroff, J. C. Boulliard, B. Capelle und M. Eddrief, J. Cryst. Growth **162**, 135 (1996).
- [85] L. T. Vinh, M. Eddrief, J. E. Mahan, A. Vantomme, J. H. Song und M. A. Nicolet, J. Appl. Phys. **81**, 7289 (1997).

- [86] A. Amokrane, C. A. Sébenne, A. Cricenti, C. Ottaviani, F. Proix und M. Eddrief, Appl. Surf. Sci. **123**, 619 (1998).
- [87] G. Schatz und A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik* (B. G. Teubner, Stuttgart, (1992)).
- [88] G. J. Pietsch, U. Köhler und M. Henzler, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 78 (1994).
- [89] M. Zinke-Allmang und L. C. Feldman, Surf. Sci. **191**, L749 (1987).
- [90] H. Ogawa, K. Ishikawa, C. Inomata und S. Fujimura, J. Appl. Phys. **79**, 472 (1996).
- [91] S. Stockhausen, T. U. Kampen und W. Mönch, Appl. Surf. Sci. **56-58**, 795 (1992).
- [92] T. Miura, M. Niwano, D. Shoji und N. Miyamoto, J. Appl. Phys. **79**, 4373 (1996).
- [93] K. Teraishi *et al.*, J. Chem. Phys. **109**, 1495 (1998).
- [94] S. Fujimura, K. Ishikawa und H. Ogawa, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 375 (1998).
- [95] F. J. Himpsel, G. Hollinger und R. A. Pollak, Phys. Rev. B **28**, 7014 (1983).
- [96] P. Althainz, U. Myler und K. Jacobi, Phys. Rev. B **41**, 2849 (1990).
- [97] J. L. Freeouf, M. Aono, F. J. Himpsel und D. E. Eastman, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 681 (1981).
- [98] D. v. Otterloo, Surf. Sci. **104**, L205 (1981).
- [99] A. Klein, O. Lang, R. Schlaf, C. Pettenkofer, und W. Jaegermann, Phys. Rev. Lett. **80**, 361 (1998).
- [100] R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. Klein und W. Jaegermann (unveröffentlicht).
- [101] O. Lang, Y. Tomm, R. Schlaf, C. Pettenkofer, und W. Jaegermann, J. Appl. Phys. **75**, 7814 (1994).
- [102] W. G. Schmidt und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **50**, 17651 (1994).
- [103] W. G. Schmidt und F. Bechstedt, Surf. Sci. **331-333**, 557 (1995).
- [104] T. Schröter, A. Chassé, I. Eckardt, K. Tiedtke, N. Wagner, D. R. T. Zahn, C. Nowak, A. Hempelmann und W. Richter, Surf. Sci. **307-309**, 650 (1994).

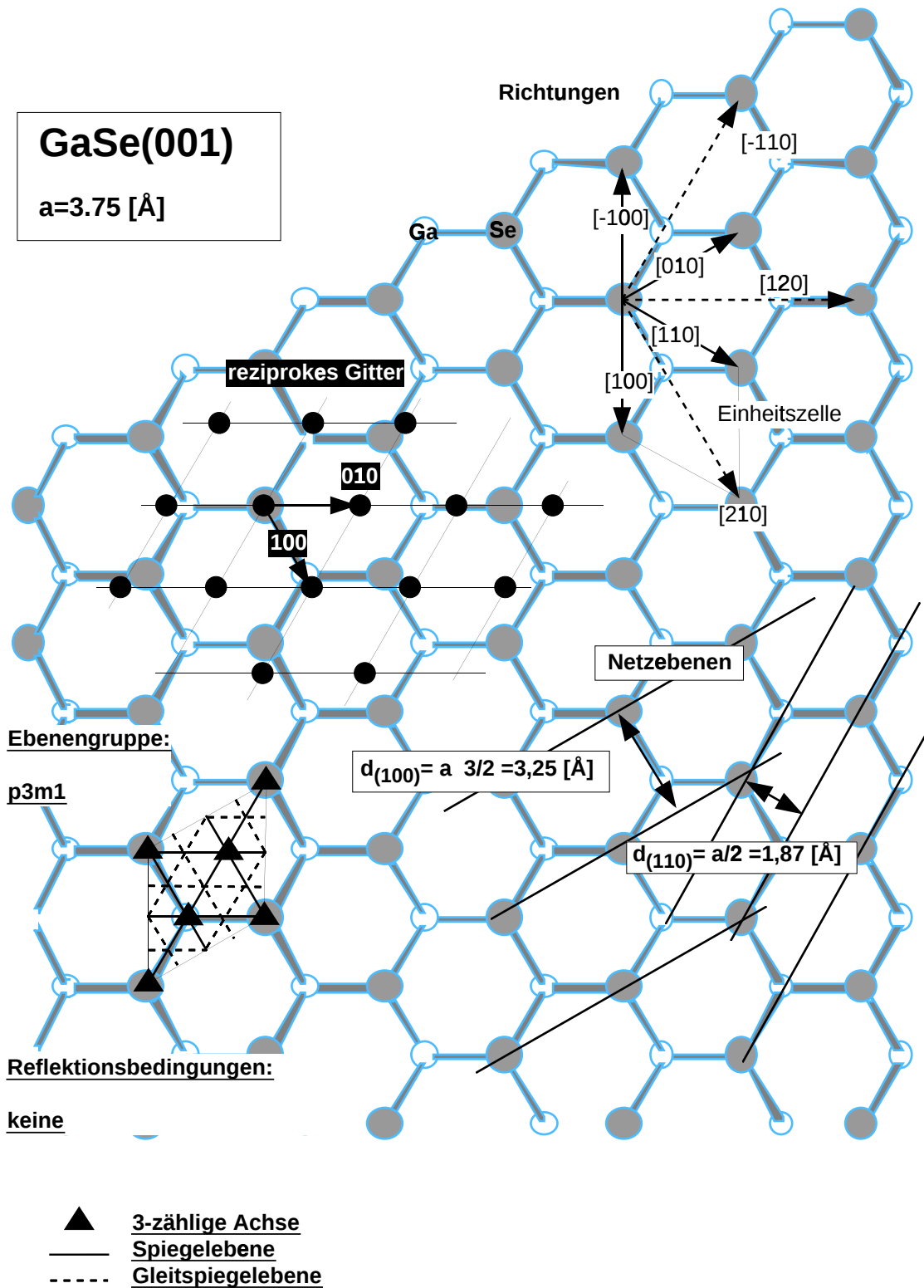
- [105] F. Maeda, Y. Watanabe, T. Scimeca und M. Oshima, Phys. Rev. B **48**, 4956 (1993).
- [106] Y. Haga, S. Miwa und E. Morita, Appl. Surf. Sci. **107**, 58 (1996).
- [107] S. Takatani und T. Kikawa, Appl. Phys. Lett. **65**, 2585 (1994).
- [108] T. Scimeca, Y. Watanabe, R. Berrigan und M. Oshima, Phys. Rev. B **46**, 10201 (1992).
- [109] W. G. Schmidt und F. Bechstedt, Phys. Rev. B **50**, 17280 (1994).
- [110] M. Kolodziejczyk, T. Filz, A. Krost, W. Richter und D. R. T. Zahn, J. Cryst. Growth **117**, 549 (1992).
- [111] F. S. Turco, C. J. Sandroff, M. S. Hedge und M. C. Tamargo, J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 856 (1990).
- [112] C. J. Sandroff, M. S. Hegde, L. A. Farrow, R. Bhat, J. P. Harbison und C. C. Chang, J. Appl. Phys. **67**, 586 (1990).
- [113] B. A. Kuruvilla, A. Datta, G. S. Shekhawat, A. K. Sharma, P. D. Vyas, R. P. Gupta und S. K. Kulkarni, J. Appl. Phys. **80**, 6274 (1996).
- [114] K. M. Colbow, Y. Gao, T. Tiedje, J. R. Dahn und W. Eberhardt, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 2614 (1991).
- [115] D. Li, J. M. Gonsalves, N. Otsuka, J. Qiu, M. Kobayashi und R. L. Gunshor, Appl. Phys. Lett. **57**, 449 (1990).
- [116] D. Li, Y. Nakamura, N. Otsuka, J. Qiu, M. Kobayashi und R. L. Gunshor, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 2167 (1991).
- [117] D. Li, N. Otsuka, J. Qiu, M. Kobayashi und R. L. Gunshor, Surf. Sci. **267**, 181 (1992).
- [118] D. R. Menke, J. Qiu, R. L. Gunshor und M. Kobayashi, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 2171 (1991).
- [119] Q.-D. Qian, J. Qiu, R. Melloch, J. A. C. Jr., L. A. Kolodziejeski, M. Kobayashi und R. L. Gunshor, Appl. Phys. Lett. **54**, 1359 (1989).
- [120] D. W. Tu und A. Kahn, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 511 (1984).
- [121] C. Nowak, D. R. T. Zahn, U. Rossow und W. Richter, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 2066 (1992).

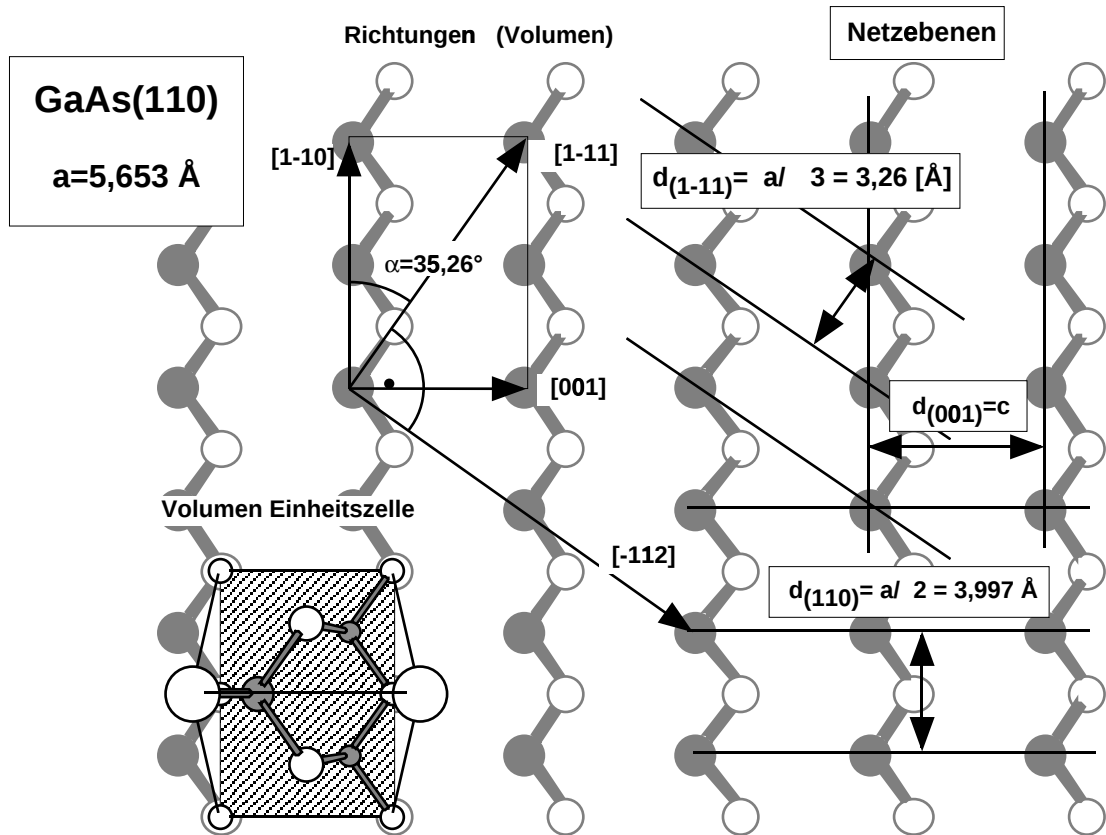
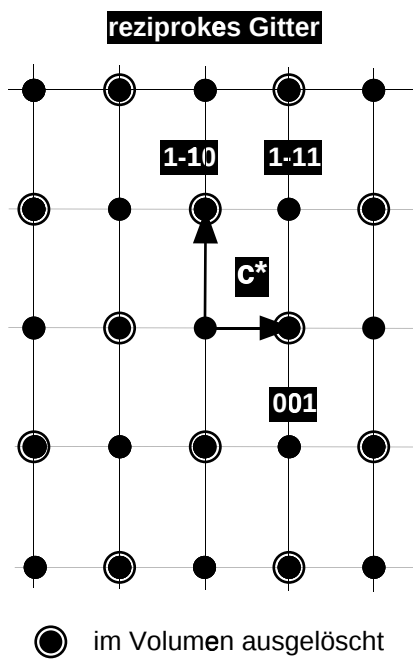
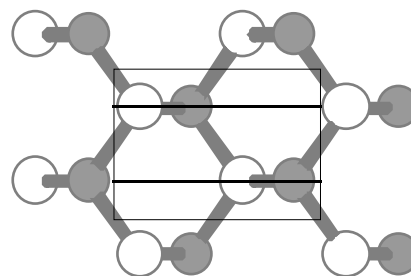
- [122] A. Krost, W. Richter, D. R. T. Zahn, K. Hingerl und H. Sitter, Appl. Phys. Lett. **57**, 1981 (1990).
- [123] D. W. Tu und A. Kahn, J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 922 (1985).
- [124] M. Budiman, T. Okamoto, A. Yamada und M. Konagai, Appl. Surf. Sci. **117**, 518 (1997).
- [125] N. Kojima, K. Sato, A. Yamada, M. Konagai und K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L 1482 (1994).
- [126] H. Yamamoto, K. Yoshii, K. Saiki und A. Koma, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 374 (1994).
- [127] K. Ueno, H. Abe, K. Saiki und A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L 1352 (1991).
- [128] T. Shimada, H. Yamamoto, K. Saiki und A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L 2096 (1990).
- [129] C. Tatsuyama, H. Nishiwaki, K. Asai, K. K. Lim, T. Tambo und H. Ueba, Appl. Surf. Sci. **117**, 523 (1997).
- [130] A. Ohtake, S. Miwa, L.-H. Kuo, K. Kimura, T. Yasuda, C. Jin und T. Yao, Appl. Surf. Sci. **130-132**, 398 (1998).
- [131] T. Shimada, H. Nishikawa, A. Koma, Y. Furukawa, E. Arakawa, K. Takeshita, und T. Matsushita, Surf. Sci. **369**, 379 (1996).
- [132] L. E. Rumaner, M. A. Olmstead und F. S. Ohuchi, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 977 (1998).
- [133] D. Lübbbers und V. Leute, J. Solid State Chem. **43**, 339 (1982).
- [134] H. Hahn und W. Klingler, Z. anorg. allg. Chem **259**, 135 (1949).
- [135] L. S. Palatnik und B. E. K., Inorg. Mater. **1**, 1703 (1965).
- [136] G. Ghémard, R. Ollitrault-Fichet und J. Flahaut, C. R. Acad. Sc. Paris **C 282**, 831 (1976).
- [137] J. C. Woolley, B. R. Pamplin und P. J. Holmes, J. Less-Com. Met. **1**, 362 (1959).
- [138] N. Teraguchi, M. Konagai, F. Kato und K. Takahashi, J. Cryst. Growth **115**, 798 (1991).
- [139] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1963).

- [140] W. Becker, K.-J. Range und A. Weiss, Z. Naturforsch. **23b**, 1545 (1968).
- [141] A. Yamada, N. Kojima, K. Takahashi, T. Okamoto und M. Konagai, in *18. State-of-the-Art Prog. on Compound Semicond., Proc. - Electrochem. Soc. 93-27* (Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1993), S. 63.
- [142] S. Hohenecker, D. Drews, M. Lübke, D. R. T. Zahn und W. Braun, Appl. Surf. Sci. **123-124**, 585 (1998).
- [143] S. Takatani, T. Kikawa und M. Nakazawa, Phys. Rev. B **45**, 8498 (1992).
- [144] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop und S. P. Kowalczyk, Phys. Rev. B **28**, 1965 (1983).
- [145] A. Huijser, J. v. Laar und T. L. v. Rooy, Surf. Sci. **62**, 472 (1977).
- [146] L. Koenders, M. Blömacher und W. Mönch, J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 1416 (1988).
- [147] W. G. Schmidt, P. Käckell und F. Bechstedt, Surf. Sci. **357-358**, 545 (1996).
- [148] H. Ampo, S. Miura, K. Kato, Y. Ohkawa und A. Tamura, Phys. Rev. B **34**, 2329 (1986).
- [149] A. J. Hoeven, D. Dijkamp, E. J. v. Loenen und P. J. G. M. v. Hooft, Surf. Sci. **211-212**, 165 (1989).
- [150] H. Nörenberg, D. R. Bowler und G. A. D. Briggs, Appl. Surf. Sci. **123-124**, 161 (1998).

Abkürzung	vollständiger Ausdruck (deutsche Übersetzung)
AFM	Atomic force microscope (Rasterkraftmikroskop)
bb	Band bending (Bandverbiegung)
BZ	Brillouinzone
EAR	Electron affinity rule (Elektronenaffinitätsregel)
HMI	Hahn-Meitner-Institut
IS	Integriertes System
LEED	Low energy electron diffraction (Beugung niederenergetischer Elektronen)
MBE	Molecular beam epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
ML	Monolage
PES	Photo electron spectroscopy (Photoelektronenspektroskopie)
ARUPS	Angle resolved PES (winkelaufgelöste PES)
UPS	Ultra-violet PES (PES mit UV-Licht)
SUPS	Synchrotron-induced UPS (UPS mit Synchrotronstrahlung)
XPS	X-ray PES (PES mit Röntgenstrahlung)
SXPS	Synchrotron-induced XPS (XPS mit Synchrotronstrahlung)
SPV	Surface photovoltage (Oberflächenphotospannung)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum
vcl	Vacuum cleaved (vakuumgespalten)
vdWE	Van der Waals-Epitaxie
qvdWE	Quasi-van der Waals-Epitaxie
vdWX	Van der Waals-Xenotaxie
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugung)

Symbol	Größe	verwendete Indizes (Kommentar)
δ	Oberflächendipol	
ϕ	Austrittsarbeit	(bzgl. E_F)
Φ_B	Schottky-Barriere	
χ	Elektronenaffinität	
a	Gitterkonstante	S : Substrat (allgemein) F : Film (allgemein) Si : von Si (speziell)
$h\nu$	Energie von Photonen	(hier Anregungsenergie der PES)
I	Ionisationsenergie	
E_B	Bindungsenergie	B : Bindungsenergie (allgemein, bzgl. E_F) RN : Rumpfniveau (allgemein) bzw. $Si2p$: Rumpfniveau (speziell) VB : Valenzbandmaximum F : Fermi-niveau ($E_F \equiv 0$) LB : Leitungsbandminimum Vak : Vakuumniveau SK : Sekundärelektronenkante Gap : Bandlücke (ΔE_B : Differenz von zwei E_B)
T_S	Substrattemperatur	T_S^{Nuk} : der Nukleationsschicht T_S^{Film} : beim Filmwachstum



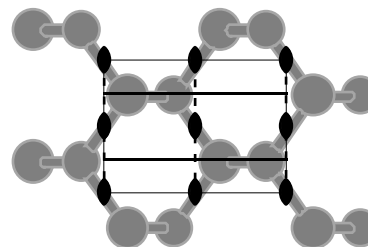
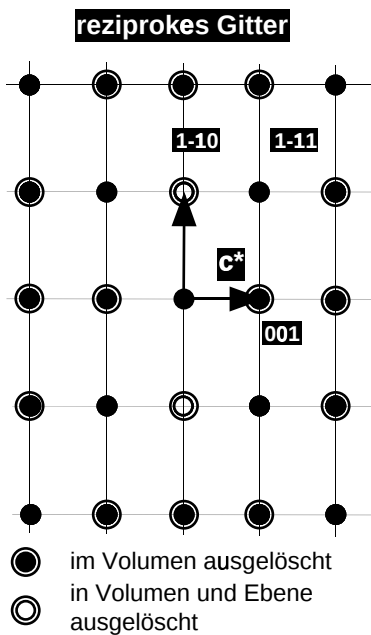
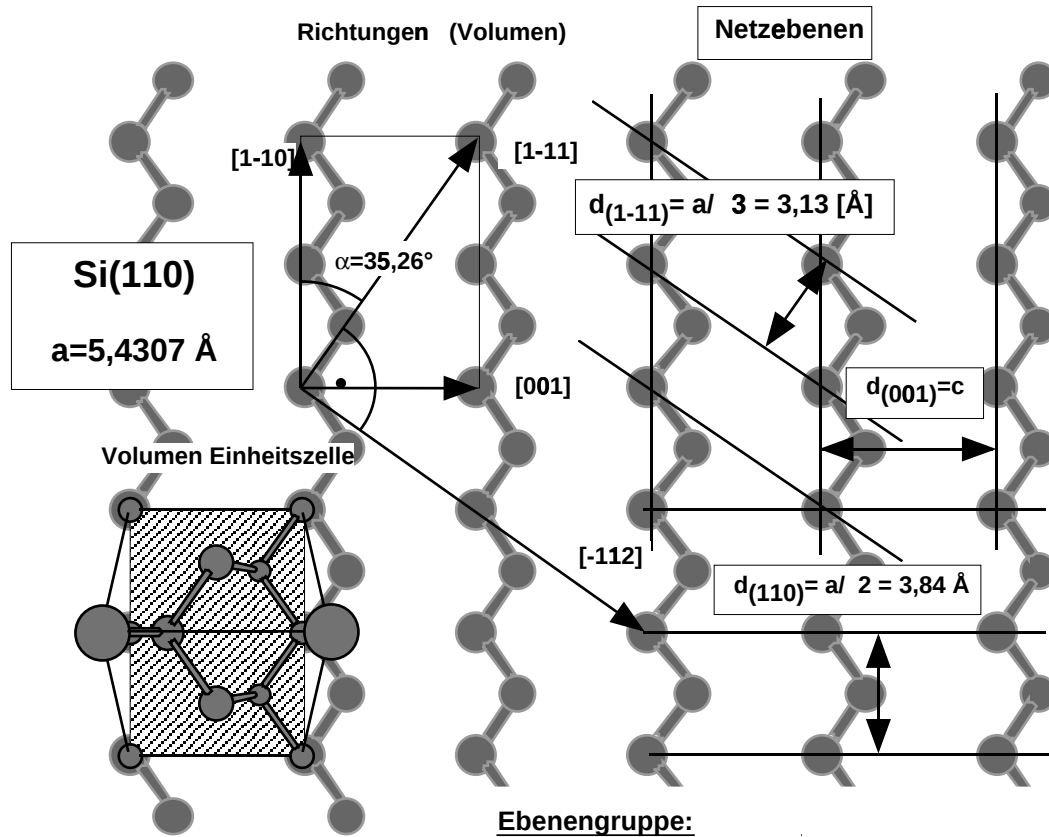
Ebenengruppe:pmF-43m

(Reflexe, die gegen eine Bedingung verstoßen, erscheinen ausgelöscht)

Ebene:Volumen:

keine

 h, k, l vertauschbarAllgemein:kkl: $h+k, h+l, k+l=2n$ 0kl: $k, l=2n$ hhl: $h+l=2n$ h00: $h=2n$ Spiegelebene:



(Reflexe, die gegen eine Bedingung verstoßen, erscheinen ausgelöscht)

Ebene:

$h0: h=2n$

2-zählige Achse

Spiegelebene

Gleitspiegelebene

Volumen:

h, k, l vertauschbar

Allgemein:

$hkl: h+k, h+l, k+l=2n$

$0kl: k, l=4n$ und $k, l=2n$

$hhl: h+l=2n$

$h00: h=4n$

Wyckoffposition c (0,0,0):

$hkl: h=2n+1$ oder $h, k, l=4n+2$
oder $h, k, l=4n$

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Jaegermann für die Vergabe und die hervorragende Betreuung der Arbeit, sowie für viele kritische Diskussionen und Anregungen.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. Tributsch für die Übernahme des Zweitgutachtens. Herrn priv. Doz. Dr. Pettenkofer danke ich für die Betreuung vor Ort, und für viele kreative Ideen. Mein herzlicher Dank gilt Herrn Dr. Klein für sein hohes Maß an persönlichem Einsatz für die Arbeit, insbesondere für seine Hilfe bei den Experimenten, sowie bei der Interpretation der Ergebnisse. Ich danke Ihm und seiner Familie auch für die erwiesene Gastfreundschaft in Darmstadt.

Dank gilt außerdem all jenen, die meine Proben mit den verschiedensten Methoden und großer Sorgfalt charakterisierten: Herrn Dr. Disner (XRD), Herrn Dr. Krauser und Herrn Prof. Dr. Weidinger (H-Tiefenprofil), Herrn Dr. Schaar-Gabriel (AFM) und Herrn Dr. Su (TEM). Dank gilt ferner den Igor-Macro Programmierern in der Arbeitsgruppe, deren Macros mir viel Zeit und Mühe erspart haben: Andi „show fit“ Klein, Dino „load folder and forget“ Tonti und Jogi „make Γ -M“ Crawack. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Hunger für die Einweisung im Präparieren von Si:H. Reimar Volker danke ich für die Korrektur des Abstracts.

Für Rat und Tat rund um die Uhr danke ich den Technikern J. Lehmann, S. Kubala und H. Sehnert.

Frau Dr. Tomm danke ich für Rat und Hilfe insbesondere für das Ansägen der GaAs-Proben. Herrn Wienken danke ich für die vielen wertvollen Literaturrecherchen.

Für gute Zusammenarbeit in gemeinsam überstandenen Abenteuern im Dschungel des integrierten Systems danke ich den (Post)Doktoranden Wolfram Calvet, Jogi Crawack, Dr. Ralf Hunger, Uli Meier, Dr. Erik Schaar-Gabriel, Dr. Karsten Schulte, Dr. Uli Störkel und Dino Tonti.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern für die vielfältige Unterstützung und für die Korrektur der Arbeit.

Lebenslauf

Reiner Rudolph

- | | |
|------------|--|
| 15.1.1969 | Geboren in Karlsruhe |
| 1988 | Abitur an der Freien Waldorfschule Karlsruhe |
| Juli 1988 | Wehrersatzdienst im Altenheim „Wohnstift“ |
| Feb. 1990 | Karlsruhe |
| SS 1990 | Beginn des Physikstudiums an der Universität Karlsruhe (TH) |
| Sept. 1992 | Vordiplom |
| 1994 | Praktikum am „Institut für solare Energiesysteme“ |
| Feb.- März | der Fraunhofergesellschaft (FHG-ISE) in Freiburg im Breisgau |
| Feb. 1995 | Anfertigung der Diplomarbeit: |
| April 1996 | „Van der Waals-Epitaxie von InSe-Schichten für p-i-n Solarzellen“
am Hahn-Meitner-Institut Berlin |
| SS 1996 | Diplom-Hauptprüfung |
| Sept. 1996 | Beginn der Doktorarbeit:
„Quasi-van der Waals-Epitaxie von GaSe auf Si und GaAs:
Struktur und elektronische Eigenschaften“
am Hahn-Meitner-Institut Berlin. |