

Kapitel 5

GaSe auf Si(111)

Als Substrate wurden in allen Experimenten Bruchstücke aus Wafern einer Charge verwendet: Si(111) n-dotiert [P], Ladungsträgerkonzentration $10\text{-}6\cdot 10^{14}\text{ cm}^{-3}$ und $4,2\text{-}7,5\ \Omega\text{cm}$ (s. Tab. 4.1). Die Substrate wurden für die Depositionsexperimente auf zwei unterschiedliche Weisen präpariert (für Details der Probenpräparation s. Kap. 4.2.1).

In diesem Kapitel werden daher zunächst in Abschnitt 5.1 die Experimente zur Abscheidung auf H-terminierter Si(111) Fläche vorgestellt (abkürzende Schreibweise im Folgenden: Si:H). Von besonderem Interesse ist hierbei die Fragestellung, ob die H-Terminierung erhalten bleibt und inwiefern Unterschiede zu Experimenten auf Si(111)- 7×7 -Substraten bestehen. Die Ergebnisse zu GaSe/Si(111)- 7×7 werden im darauf folgenden Abschnitt 5.2 vorgestellt und mit denen auf Si:H verglichen. Auf Si(111)- 7×7 wurde gezielt untersucht, welchen Einfluß die unterschiedliche Abfolge der Deposition der Einzelkomponenten Se und Ga auf die Struktur der Grenzfläche hat. Diese Untersuchungen sind ebenfalls in Abschnitt 5.2 beschrieben. Die passivierende Wirkung dünner GaSe-Filme auf Si(111) wird in Abschnitt 5.3 dokumentiert.

Die zwei letzten Abschnitte 5.4 und 5.5 behandeln die elektronische Struktur der Grenzfläche und der GaSe-Filme. Die elektronische Bandanpassung von GaSe/Si(111) wird im ersten Abschnitt vorgestellt. Im zweiten folgen die Experimente zur winkelaufgelösten Photoemission (ARUPS) und der Bandstruktur von GaSe-Filmen, GaSe-Einkristallen und der Si-Ga-Se-Oberflächenschicht.

5.1 Quasi van der Waals-Epitaxie auf Si(111):H

5.1.1 Einleitung

Die ersten Experimente zur qvdWE des Systems GaSe/Si(111) wurden 1993 von Koma et al. [76, 77] auf Si:H durchgeführt. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit der kristallinen Qualität der Schicht von der Substrattemperatur festgestellt. Substrattemperaturen $T_S \leq 350^\circ\text{C}$ sind nicht ausreichend für die Herstellung von GaSe hoher kristalliner Qualität. Die optimalen Temperaturen zwischen $T_S \approx 400\text{--}500^\circ\text{C}$ führten jedoch bereits zu Fehlorientierungen. Die Störung der Nukleation wurde auf die Desorption von Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und daraus resultierender Oberflächendefekte zurückgeführt. Als optimaler Prozeß für das Wachstum wurde ein Zweistufenverfahren vorgeschlagen:

1. Eine dünne Nukleationsschicht (wenige ML) bei niedriger Substrattemperatur ($T_S^{Nuk} \approx 350^\circ\text{C}$) soll die gute Orientierung auf der ungestörten, H-passivierten Si(111)-Oberfläche gewährleisten.
2. Das eigentliche Filmwachstum bei erhöhter Substrattemperatur ($T_S^{Film} \approx 400\text{--}450^\circ\text{C}$) führt darauf zu dicken Epitaxieschichten von guter Qualität.

Der Erfolg dieses Verfahrens bestätigte somit die Modellvorstellung, daß qvdWE auf einer passivierten, quasi-van der Waals-artigen Oberfläche stattfindet und durch die gebrochenen Bindungen, die desorbierender Wasserstoff zurückläßt, behindert wird.

Die detaillierteste Untersuchung des Systems GaSe/Si(111) erfolgt seit 1994 in der Gruppe um Eddrief und hat zu zahlreichen Veröffentlichungen geführt: [39, 40, 78–86]. Qualitativ gute Epitaxieschichten wurden auf Si:H, Si(111)- 7×7 , Si:Ga und etwas weniger gute auch auf Si:Se gewachsen. Optimales Wachstum wurde für die Si:H-Substrate bei $T_S = 400\text{--}500^\circ\text{C}$ gefunden. Die TEM-Aufnahmen zeigen einen abrupten Übergang zwischen Substrat und Film und perfekte Orientierung des Films [80].

Die H-Terminierung von Si(111) mit NH_4F -Lösung führt zu glatten und wohldefinierten Substratoberflächen. Die Methode ist in jedem Chemielabor mit relativ geringem Aufwand anwendbar und sehr genau untersucht. Die etablierte Methode der

naßchemischen Präparation von Si(111):H einerseits und die guten Ergebnisse zur Epitaxie von GaSe auf derart präparierten Substraten andererseits legte deren Wahl als Ausgangspunkt für diese Arbeit nahe. Insbesondere sollten in dem System GaSe/Si:H auch die bisher nicht untersuchten elektronischen Eigenschaften analysiert werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Epitaxie von GaSe/Si(111):H vorgestellt.

5.1.2 PES- und LEED-Untersuchungen an GaSe/Si(111):H

Die Si(111) Substrate wurden ex-situ in einem naßchemischen Verfahren präpariert (s. Abschnitt 4.2.1) und in das integrierte UHV-System (IS: s. Abschnitt 4.1.1) eingeschleust. Die Probe wurde dafür auf einem Probenträger mit filamentbeheizter Platte und angeschweißtem Thermoelement montiert (s. Abschnitt 4.1.1). Der Präparationsprozeß des Si:H-Substrates und die Filmabscheidung ist im Detail in Abschnitt 4.2 beschrieben.

In Anlehnung an die Ergebnisse von Koma et al. wurde der oben beschriebene zweistufige Wachstumsprozeß gewählt. Die Nukleationstemperatur wurde mit $T_S^{Nuk}=380-390^\circ\text{C}$ so bestimmt, daß das Substrat nach Tempern bei diesen Temperaturen das unveränderte Valenzbandspektrum von Si(111):H zeigte. Die niedrige Substrattemperatur wurde bis zur nominellen Bedeckung mit 63\AA beibehalten. Bei dieser Bedeckung wurde ein Tempersschritt bei $T_S=450^\circ\text{C}$ eingefügt und anschließend mit dieser erhöhten Substrattemperatur weiter GaSe aufgewachsen. Zwischen den jeweiligen Präparationsschritten wurde die Probe mit Photoelektronenspektroskopie (XPS/UPS) und LEED untersucht.

Die Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 zeigen eine Serie von PE-Spektren von Substrat und Film mit steigender Bedeckung. Die Spektren sind mit dem winkelintegrierenden Leyboldspektrometer (s. Abschnitt 4.1.1) aufgenommen. Zu Beginn ist in den Valenzbandspektren (HeI+II) die typische Struktur des Si(111):H-Spektrums zu erkennen. Unmittelbar nach dem ersten Depositionsschritt geht diese jedoch verloren und erst bei nominell 33\AA wird die GaSe-Struktur erkennbar, die im Verlauf des Filmwachstums zunehmend dem an oberster Stelle abgebildeten GaSe-

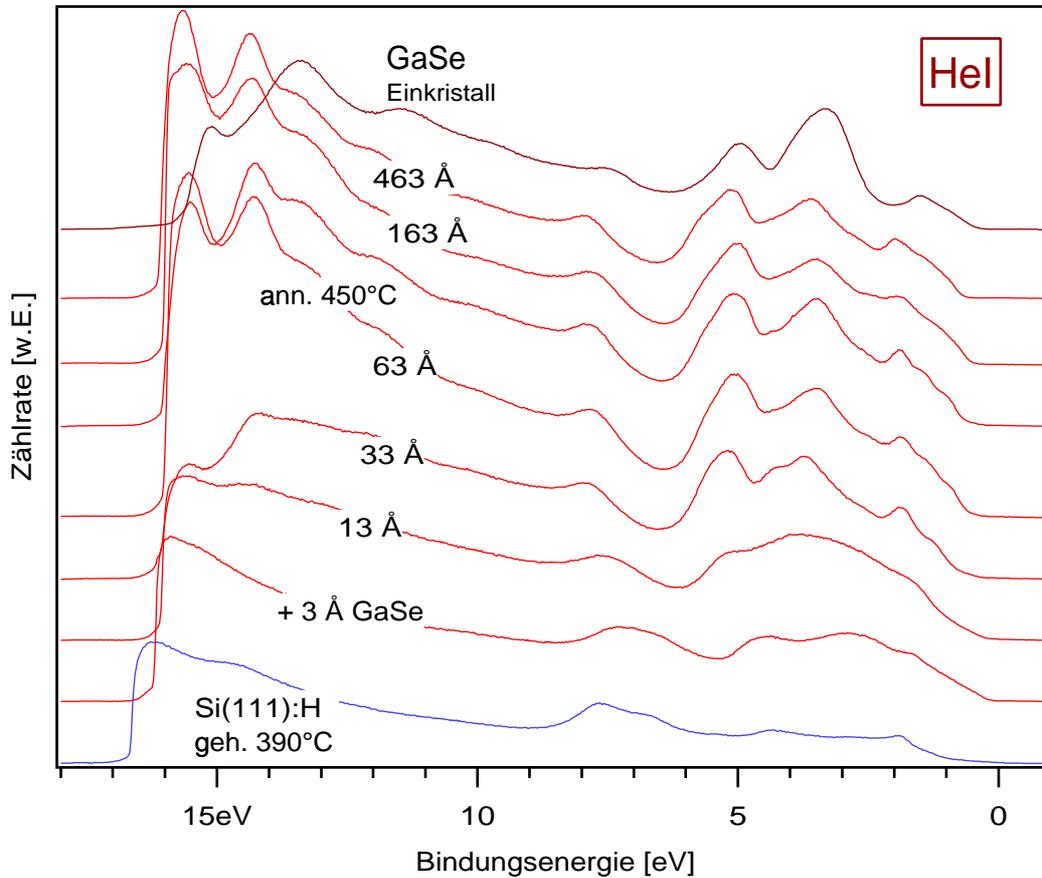


Abbildung 5.1: HeI Valenzbandspektren von GaSe auf Si(111):H: Substrat (nach Tempern bei 390°C), GaSe-Film mit steigender, nomineller Bedeckung und GaSe Einkristall (UHV-gespalten).

Einkristallspektrum gleicht. Durch den Vergleich der Valenzbandspektren des Films mit dem GaSe-Einkristall kann das aufwachsende Filmmaterial ab nominell 33 Å eindeutig GaSe zugeordnet werden.

Die XP-Spektren des Ga_{3p}-, Si_{2p}- und Se_{3d}-Niveaus sind in 5.3 gezeigt. Die Linienintensität, d.h. die Fläche unter den Kurven ist ein relatives Maß für den Anteil des jeweiligen Elements in der Oberflächenregion. Der Verlauf der Substratlinie gibt einen Hinweis auf die Morphologie des Films. Bei nahezu exponentiellem Abklingen des Si_{2p}-Substratniveaus mit steigender Bedeckung ist eine homogene Schichtdicke auf der Probe vorhanden. Weicht das Abklingverhalten davon ab, so

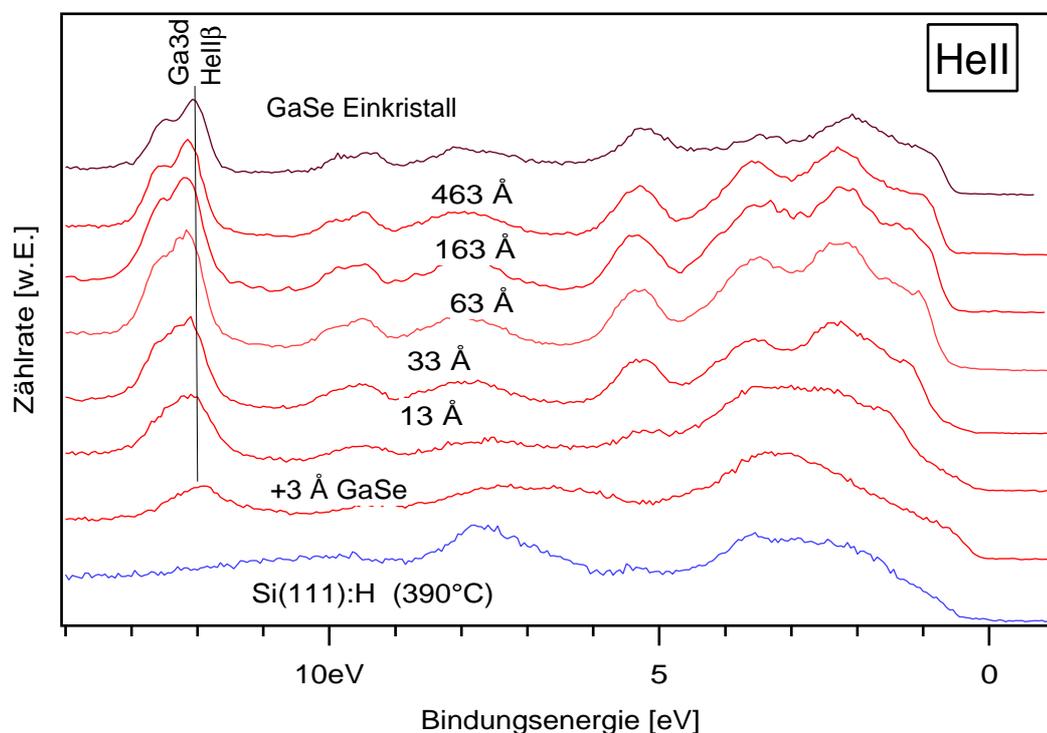


Abbildung 5.2: HeII Valenzbandspektren von GaSe auf Si(111):H: Substrat (nach Tempern bei 390°C), GaSe-Film mit steigender, nomineller Bedeckung und GaSe Einkristall (UHV-gespalten). Durch die HeII- β -Linie der He-Lampe ist das Ga3d-Niveau um 7,56 eV verschoben und im Spektrum bei ≈ 12 eV sichtbar.

sind Bereiche dicker und weniger dicker GaSe-Bedeckung auf der Probe. Die Intensitäten der Rumpfniveaus sind in Abbildung 5.5 logarithmisch gegen die Bedeckung aufgetragen. Bei der niedrigen Substrattemperatur bis 63 Å folgt der Verlauf der Si2p-Linienintensität sehr gut einer Geraden. Die Bedeckung ist also bis zu dieser Bedeckung gleichmäßig dick. Der Tempersschritt erhöht die Intensität der Substratlinie wieder etwas. Dies kann durch zwei Prozesse erklärt werden: Zum einen durch die Desorption von lose gebundenen, noch nicht in die GaSe-Schichten eingebauten Molekülen, oder durch eine Umstrukturierung von mehreren kleinen, homogen verteilten Keimen zu wenigen größeren Inseln, zwischen denen wieder freies oder dünn bedecktes Substrat hervortritt. Im weiteren Verlauf nach dem Tempersschritt weicht die Si2p-Intensität von der geraden Linie ab. Dies legt den Schluß nahe, daß

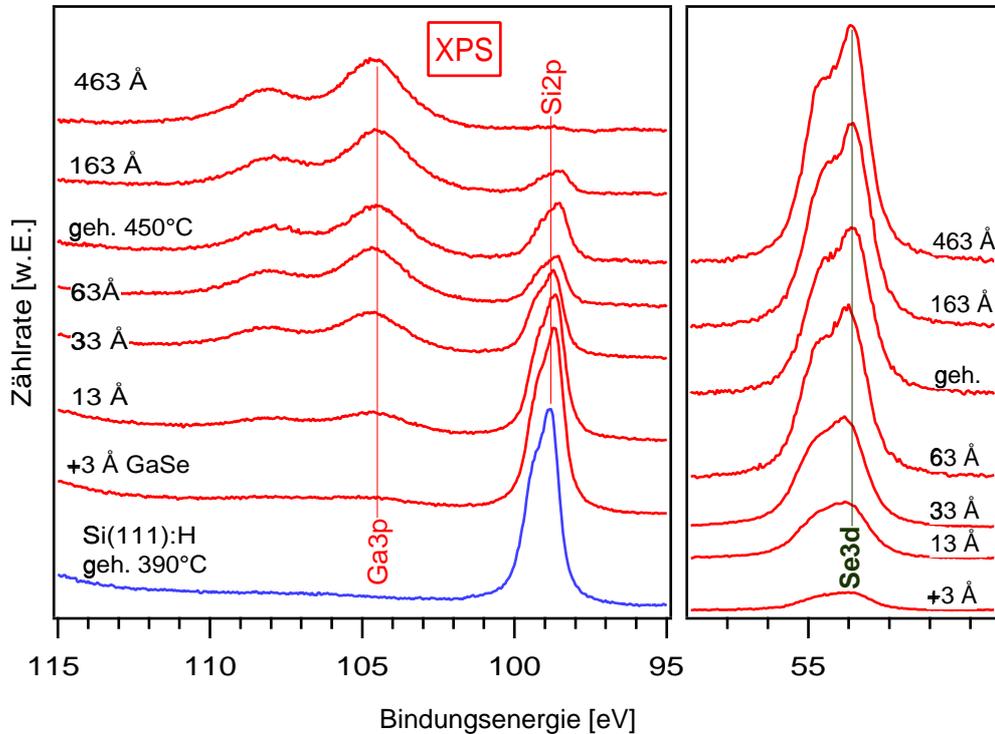


Abbildung 5.3: XPS ($Mg-K_{\alpha}$) Ga3p und Si2p und Se3d-Linie von GaSe auf Si(111):H. Substrat (nach Tempern bei 390°C), GaSe-Film mit steigender, nomineller Bedeckung und GaSe Einkristall (UHV-gespalten).

das von InSe bekannte, pyramidenartige Wachstum mit Höhenvariationen von 10-20 nm vorliegt. Diese Vermutung wird durch die AFM-Aufnahmen in Abschnitt 5.1.4 bestätigt.

Korrespondierend zu den PES-Daten sind in Abbildung 5.5 a)-h) die LEED-Bilder gezeigt. Das Substrat Si(111):H zeigt auch nach Tempern bei 390°C ein scharfes LEED-Bild. Nach Deposition von GaSe wird das Bild zunächst unscharf. Das ändert sich mit dem Tempersschritt bei 63 Å. Mit steigender Bedeckung werden bei der höheren Substrattemperatur die Reflexe zunehmend schärfer. Durch die Valenzbandspektren können die LEED-Bilder ab 33 Å GaSe zugeordnet werden. Der GaSe-Film wächst zum größten Teil epitaktisch auf dem Si(111):H-Substrat auf. Die letzte Aufnahme 5.5 h) zeigt einen sehr schwachen, um 30° verdrehten Anteil, der

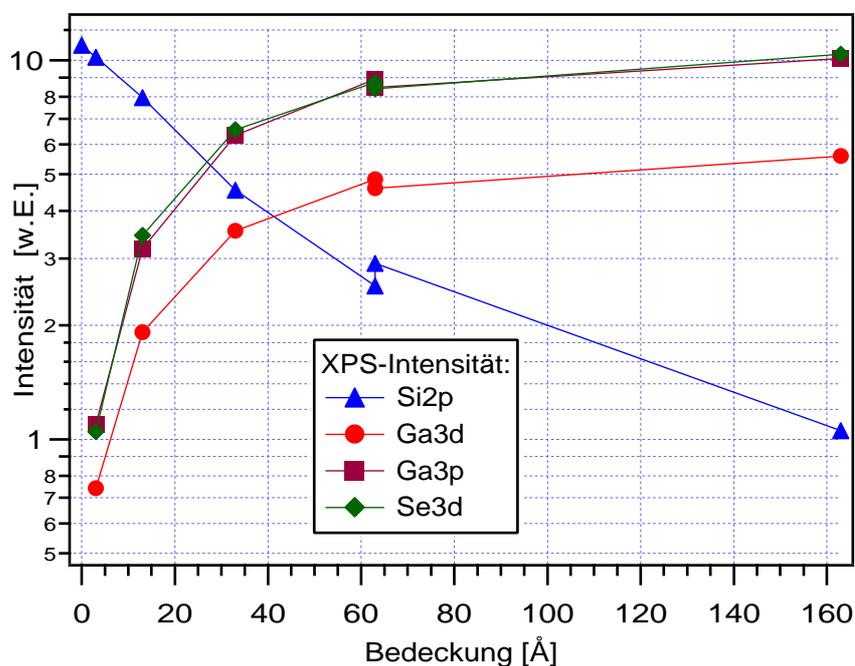


Abbildung 5.4: XPS-Linienintensitäten der Rumpfniveaus gegen die nominelle Bedeckung aufgetragen. Der Temperschnitt bei 36 Å ist in den Intensitäten deutlich zu erkennen.

über einige Grad verschmiert ist. Diese Fehlorientierung zeigte sich auf verschiedenen Filmen, auch bei tieferen Nukleationstemperaturen. Bei einigen, mit geringerer Nukleations- und Filmwachstumstemperatur gewachsenen Proben, zeigt das LEED-Bild neben einem epitaktischen Anteil einen Ring, der durch zufällig verteilte Orientierung vieler Kristallite unter Beibehaltung der Orientierung der c_{GaSe} -Achse senkrecht zum Substrat entsteht. Über diese Fehlorientierung wurde, wie eingangs erwähnt, bereits von Koma et al. berichtet. Bei geeigneter Prozeßführung ließ sich diese Fehlorientierung minimieren. Systematische Untersuchungen dazu wurden jedoch nicht vorgenommen.

5.1.3 Interpretation der PES- und LEED-Experimente

Es kann aufgrund der Valenzbandspektren und LEED-Bilder festgestellt werden, daß ein epitaktischer GaSe-Film mit großteils einheitlicher Orientierung auf dem Si(111):H-Substrat abgeschieden wurde. Die Bedeckung mit der Nukleationsschicht

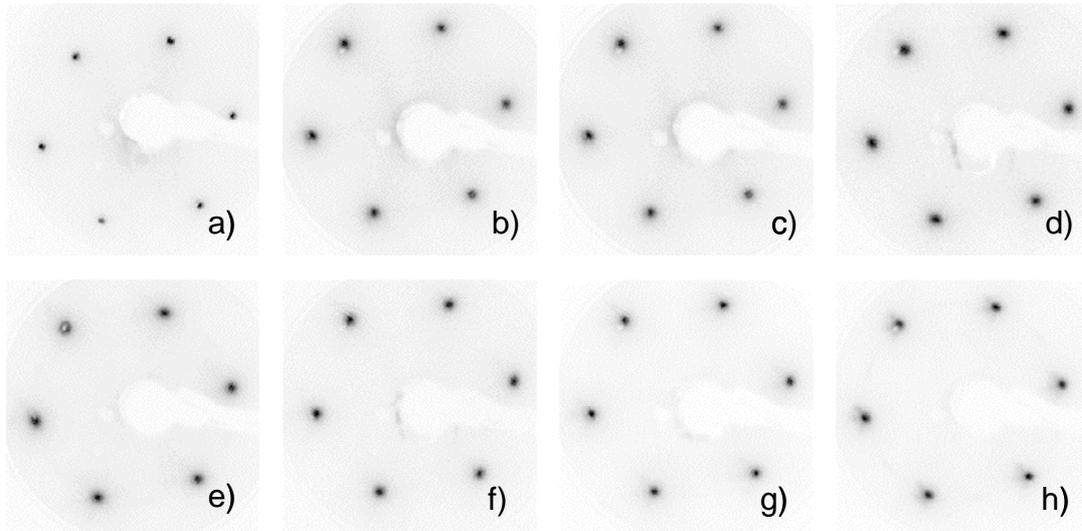


Abbildung 5.5: LEED-Bilder mit 59 eV: a) Si(111):H, b) nom. 3 Å GaSe, c) 13 Å, d) 33 Å, e) 63 Å, f) 63 Å getempert, g) 163 Å, h) 463 Å

bis zu nominell 63 Å ist homogen. Aus den unscharfen LEED-Reflexen kann bis zu dieser Schichtdicke aber auf verminderte kristalline Qualität geschlossen werden. Nach dem Temperschnitt weicht das Abklingverhalten der Si2p-Intensität etwas vom exponentiellen Verlauf ab. Man kann daher annehmen, dass der für optimales InSe-Wachstum gefundene, pyramidenartige Wachstumsmodus (s. Abschnitt 1.2.2) auch für GaSe-Filme bei optimalen Wachstumsparametern vorliegt. Um dies zu bestätigen, wurden von einigen Schichten ex-situ AFM-Aufnahmen gemacht. Diese werden im folgenden Abschnitt 5.1.4 vorgestellt.

Die zweistufige Abscheidung mit Nukleationsschicht bei erniedrigter Temperatur führt wie in den Experimenten von Koma et al. [76,77] von Beginn an zu epitaktischem Wachstum. Die genaue Betrachtung der Ergebnisse wirft allerdings die Frage auf, ob die Wasserstoffterminierung tatsächlich, wie von Koma et al. vermutet, unbeschadet erhalten bleibt. Die Probe sollte bei einer Bedeckung von nominell 3 Å keine geschlossene Schicht aufweisen, da die einzelne Lage aus stöchiometrischem GaSe ca. 8 Å hoch ist. Zu erwarten wäre, selbst bei hohem Haftkoeffizient, weniger als eine halbbedeckte Si:H-Oberfläche. Betrachtet man die Valenzbandspektren zu diesem ersten Schritt, so stellt man fest, daß diese zunächst weder Si:H noch GaSe

zuzuordnen sind. Die Spektren können aber auch durch eine Mischung der beiden Komponenten nicht eindeutig erklärt werden. Das LEED-Bild 5.5 b) bei 3 Å zeigt sehr unscharfe Reflexe. Bei einer zur Hälfte unversehrten Si:H-Oberfläche wären deren sehr scharfe Reflexe vermutlich noch sichtbar. Auch die unscharfe Se3d-Linie zu Beginn der Schichtabscheidung, deutet auf mögliche Reaktionen mit dem Substrat hin.

Aus diesen Gründen muß in Zweifel gezogen werden, daß die H-Passivierung erhalten bleibt. Auf der Grundlage der LEED- und PES-Ergebnisse ist diese Frage nicht eindeutig zu klären. Es wurde daher eine H-Tiefenprofilanalyse durchgeführt. Deren Ergebnisse werden im übernächsten Abschnitt 5.1.5 vorgestellt.

5.1.4 AFM-Untersuchungen von GaSe Schichten

Einige Proben wurden ex-situ an Luft mit einem Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) untersucht. Die Messungen wurden von Erik Schaar-Gabriel durchgeführt. Es handelte sich dabei nicht um systematische Untersuchungen mit Variation der Wachstumsparameter, wie sie für InSe von Lang [25] und Schaar-Gabriel [26] durchgeführt wurden, sondern lediglich um Stichproben. Die Untersuchungen sollten mögliche Parallelen zu den Ergebnissen der vdWE von InSe aufzeigen. Wie im Falle von In-reichen InSe-Schichten sind die GaSe-Schichten aus einer Quelle mit hohen Ausscheidungen übersät, die eine AFM-Aufnahme mit guter Auflösung verhindern. Der Haftkoeffizient der Se₂-Moleküle ist offensichtlich bei den Wachstumstemperaturen gering. Folglich tritt beim Wachstum ohne Se-Coverdampfung ein Se-Unterschub auf. In Analogie zu den Ergebnissen mit InSe können diese Ausscheidungen daher metallischen Ga-Clustern zugeschrieben werden.

Abbildung 5.6 zeigt den Ausschnitt einer Probe, die mit 5 % Se-Coverdampfung gewachsen wurde. Die nominelle Schichtdicke ist 80 nm und die Höhenvariation an der Oberfläche maximal 20 nm. Dies erklärt die leichten Abweichungen vom Frank-van der Merwe-Modus, der aus dem Verlauf der Si2p-Intensität abzulesen war. In der unteren Bildhälfte ist die auf die Nadel einwirkende Kraft dargestellt. Sie verdeut-

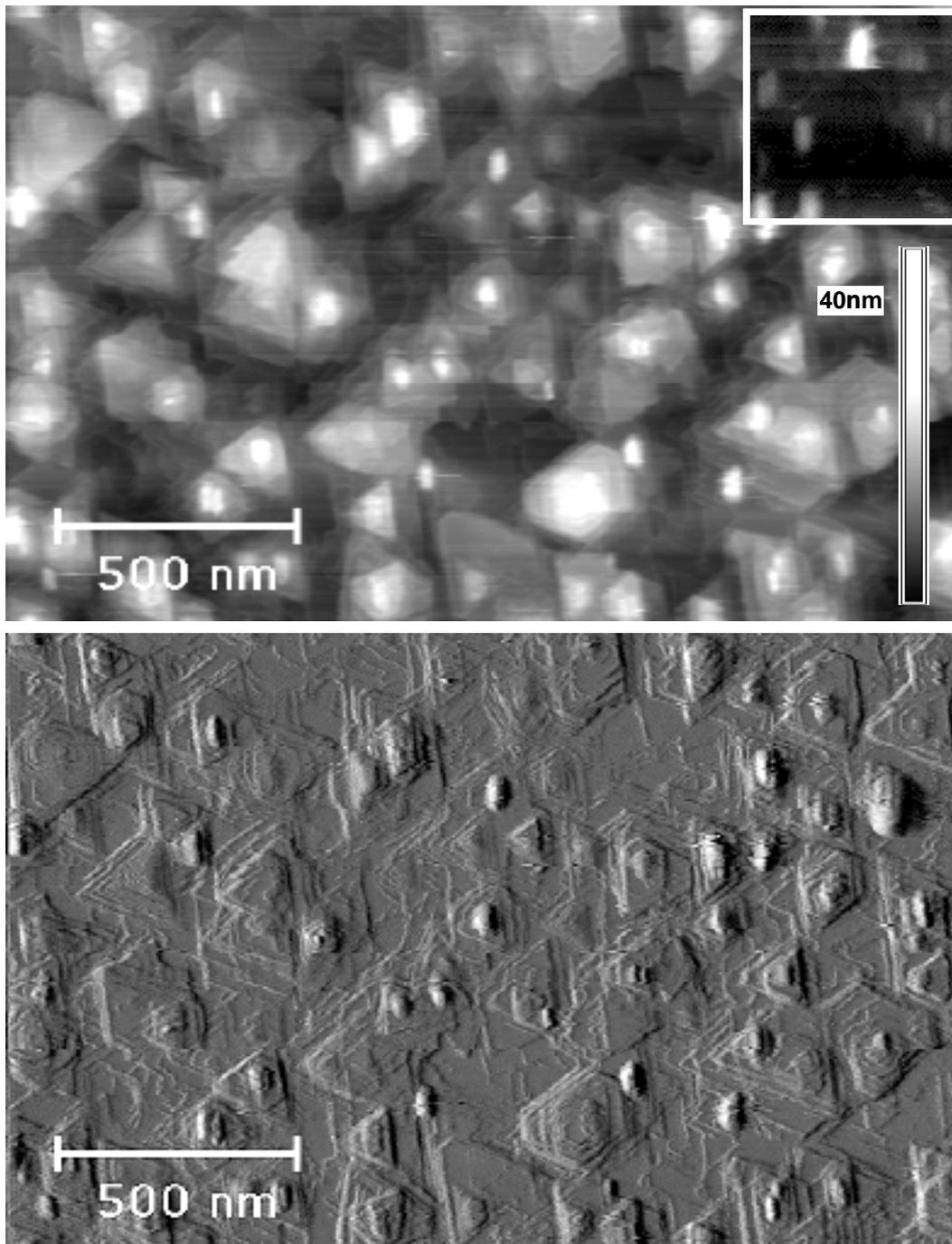


Abbildung 5.6: AFM-Aufnahme einer 80 nm dicken GaSe-Schicht mit 5 % Se Coverdampfung. Oben: Topographische Aufnahme. Unten: Darstellung der auf die Nadel wirkenden Kraft.

licht die Konturen der Kristallite und zeigt die Kanten der einzelnen GaSe-Lagen. In den Bildern 5.6 und 5.7 sind die auch auf InSe-Schichten gefundenen dreieckigen Pyramiden in verschiedenen Orientierungen zu erkennen. Die Kanten der überwiegend dreieckigen Strukturen sind durchweg parallel. Da mit LEED für diese Probe die vollständige Orientierung des Films bestätigt wurde, können die Kanten einheitlichen kristallographischen Richtungen zugeordnet werden. Die einzelne Lage GaSe ist trigonal. Die Kante mit der geringsten Anzahl gebrochener Bindungen ist energetisch günstiger und bleibt bestehen, während die anderen Richtungen auswachsen. Häufig zeigen die Spitzen der dreieckigen Kristallite gegeneinander. Dies weist auf Zwillingsbildung hin. Selten sind die beiden Orientierungen der Dreiecke in einem Kristallit zu finden. Solche Kristallite sind dem 2H- β Polytyp zuzuordnen (zur Beschreibung der Polytypen s. Abschnitt 1.1.2). Die überwiegende Mehrheit der Kristallite weist gleiche Orientierung der einzelnen Lagen auf. Wie erwartet dominieren also die 3H- γ und 2H- ϵ Phasen. Teilweise sind Wachstumsspiralen auf der Oberfläche zu finden.

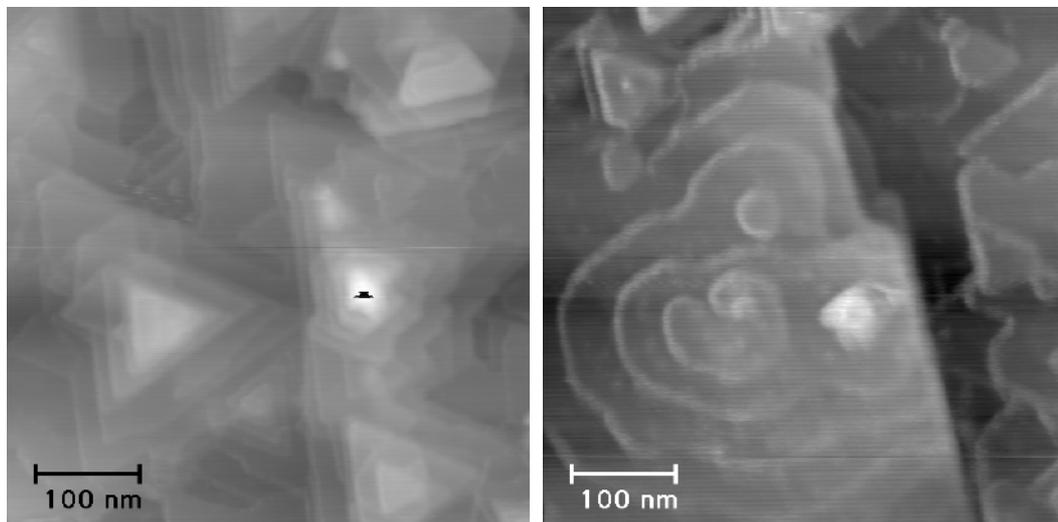


Abbildung 5.7: Zwei weitere Bereiche der Probenoberfläche im topographischen Modus

Alle bislang aufgezeigten Ergebnisse sind an den vdWE-Schichten von InSe auf verschiedenen Substraten bereits gefunden und in zwei Doktorarbeiten von Lang [25]

und Schaar-Gabriel [26] ausführlich beschrieben. Wie aufgrund der großen strukturellen Ähnlichkeit der Systeme erwartet wird, ist das Wachstumsverhalten weitgehend ähnlich. Unterschiede ergeben sich nur in der Häufigkeit der Wachstumsspiralen, die das Wachstum von InSe bei den meisten Schichten dominieren. Es wurde allerdings auf In-reichen Schichten auch spiralfreies Wachstum gefunden, und andererseits zeigt die GaSe-Probe einen kleinen Anteil von Kristalliten, die eindeutig spiralförmig wachsen. Aus den wenigen Messungen von GaSe-Schichten läßt sich eine Systematik diesbezüglich nicht herleiten.

5.1.5 Wasserstoff Tiefenprofil von GaSe/Si(111):H

Um die Zweifel bezüglich der Erhaltung der H-Passivierung auszuräumen (s.o.) wurden Wasserstofftiefenprofile von zwei Proben aufgenommen. Das auch ^{15}N -Methode genannte Verfahren nützt die resonante Kernreaktion $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ zum orts aufgelösten Nachweis der H-Konzentration. Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion ist um vier Größenordnungen höher für ^{15}N -Teilchen mit der Resonanzenergie $E(^{15}\text{N})=6,385$ MeV als für Teilchen mit davon abweichender Energie. Die ^{15}N -Teilchen werden im Festkörper abgebremst und haben im Inneren zunehmend kleinere Energie. Bei Beschuß der Probe mit ^{15}N -Teilchen der Resonanzenergie nehmen nur H-Teilchen in der Oberfläche an der Reaktion teil. Durch sukzessives Erhöhen der Energie wandert der Bereich, in dem die resonante Reaktion stattfindet, in das Festkörperinnere. Detektiert wird das charakteristische 4,43 MeV γ -Quant in Abhängigkeit von der Einschubenergie. An die Meßkurve (Zählrate/Energieverlust) wird eine Kurve (Fit) angepaßt, die, entfaltet und in Konzentration umgerechnet, das H-Tiefenprofil ergibt. Die Durchführung der Messung und die Erstellung des Profils aus der Fitkurve wurde von Herrn Dr. Krauser am HMI durchgeführt. Die Methode wird im Detail in Schatz/Weidinger [87] abgehandelt.

Für die Experimente wurden zwei Proben bis zu einer Dicke von 70 nm auf Si(111):H gewachsen. Zunächst wurde eine Probe (Si44) im oben beschriebenen Zweistufenverfahren ($T_S^{Nuk}=350^\circ\text{C}/-20$ Å, $T_S^{Film}=450^\circ\text{C}/-700$ Å) gewachsen und alle Schritte mit PES und LEED kontrolliert. Die Meßreihe ist in 5.8 oben mit

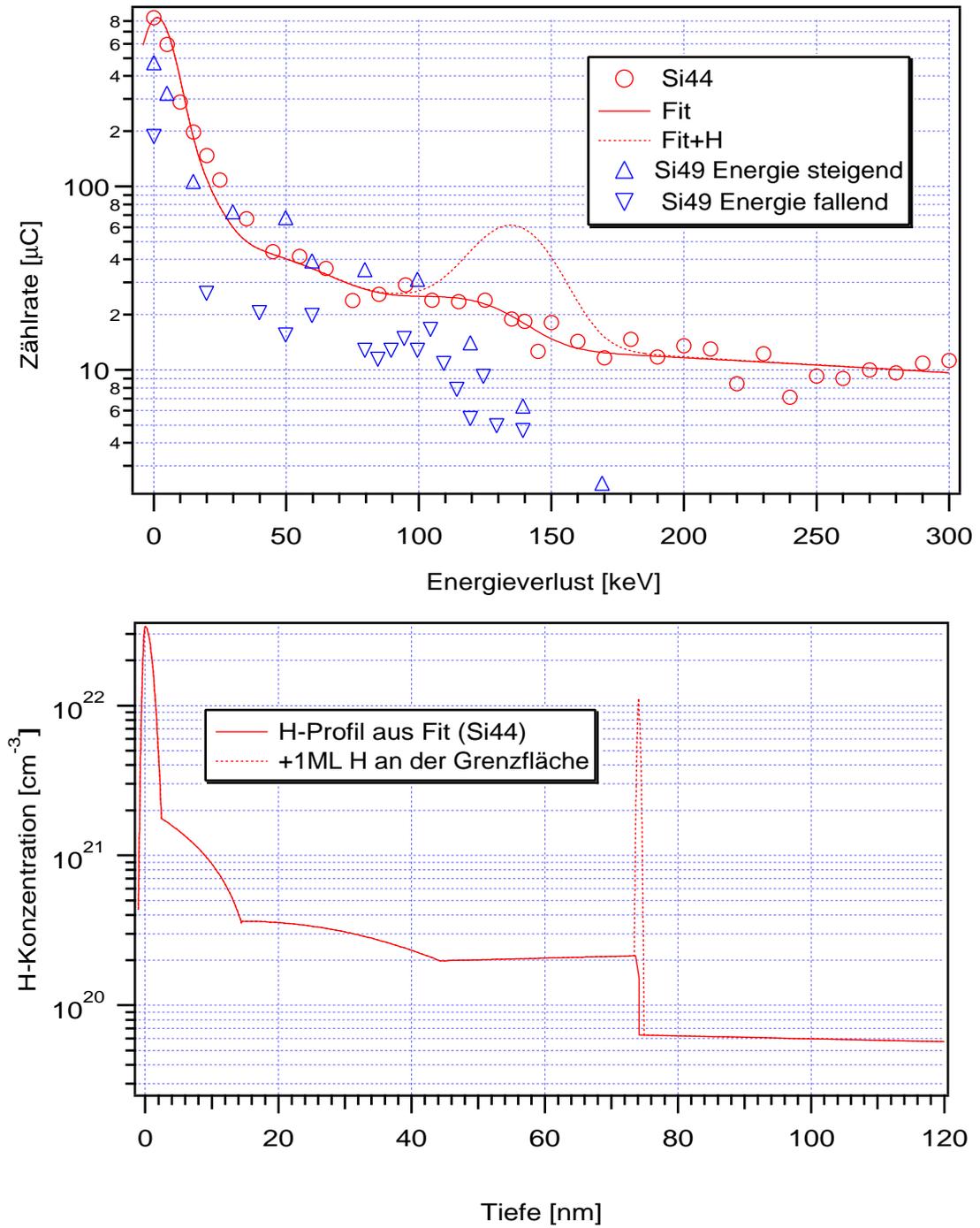


Abbildung 5.8: Wasserstofftiefenprofil: Meßdaten zu Probe Si44 (Zweistufenverfahren: $T_S=350$ bzw. $T_S=450^\circ\text{C}$) und Si49 ($T_S=380^\circ\text{C}$)

der zugehörigen Fitkurve gezeigt. Das daraus entfaltete H-Tiefenprofil gibt deutlich die Lage der Grenzfläche wieder, liefert aber keinen Hinweis auf eine erhöhte H-Konzentration. Die erwartete Meßkurve bei Anwesenheit von einer Monolage Wasserstoff auf Si(111) wurde berechnet. Dazu wurde dem entfalteten Profil der zusätzliche Wasserstoff hinzuaddiert (gepunktete Linie unten) und auf die Meßkurve zurückgerechnet (gepunktete Linie oben). Das Ergebnis zeigt ein klares Maximum bei 135 keV, das aber im Experiment nicht gefunden wurde.

Der Wasserstoffgehalt ist in der GaSe-Schicht gegenüber dem Si etwas erhöht. Dies könnte die Vermutung stützen, daß der Wasserstoff bei der Nukleation noch vorhanden ist und erst bei dem eigentlichen Filmwachstum durch die erhöhte Substrattemperatur von der Grenzfläche verdrängt wird. Daher wurde eine zweite Probe (Si49) bei der Nukleationstemperatur bis zu einer Dicke von 70 nm gewachsen und ebenfalls mit der ^{15}N -Methode untersucht. Die Kurven jeweils mit steigender und sinkender Energie der ^{15}N -Atome gemessen sind in Abbildung 5.8 ebenfalls dargestellt. Die Abweichung der beiden Kurven ist die Folge der Verdrängung von Wasserstoff durch die Meßmethode selbst. Das Ergebnis ist auch in diesem Falle eindeutig: keine nachweislich erhöhte H-Konzentration an der Grenzfläche.

5.1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse zu GaSe/Si(111):H

GaSe wurde epitaktisch auf Si(111):H abgeschieden. Es wurde dazu in Anlehnung an die Ergebnisse von Koma et al. ein zweistufiger Prozeß mit erniedrigter Nukleationstemperatur ($T_S^{Nuk}=350-380^\circ\text{C}$) gefolgt von Filmwachstum bei den für GaSe optimalen Substrattemperaturen ($T_S^{Film}=400-450^\circ\text{C}$) verwendet. Die PES-Daten weisen das Filmmaterial als GaSe aus. Gute Orientierung und hohe kristalline Qualität wurden mit LEED und AFM-Untersuchungen bestätigt. Das für InSe typische Wachstum in Spiralen wurde auch für GaSe gefunden. Verdampfung aus einer Quelle führt wie bei Se-armen InSe-Schichten zu Metallausscheidungen. Diese verschwinden durch wenige % Zugabe von Se.

Die Aufnahme von H-Tiefenprofilen des Systems GaSe/Si(111):H zeigt keine erhöhte Konzentration von Wasserstoff an der Grenzfläche. Es konnte darüber hin-

aus gezeigt werden, daß dies bereits für die niedrige Nukleationstemperatur T_S^{Nuk} der Fall ist. Der Wachstumsprozeß im Zweistufenverfahren, der das Modell der qvdWE als Epitaxie auf einer quasi-van der Waals-artigen Oberfläche zu bestätigen schien, kann dieses Modell folglich nicht mehr stützen. Daß Koma et al. dennoch bessere Ergebnisse mit dem Zweistufenverfahren erzielt haben, hat offenbar keinen direkten Zusammenhang mit der Erhaltung der H-Terminierung. Der Zweistufenprozeß scheint auch nicht unabdingbar zu sein, wie die Ergebnisse von Eddrief et al. [80] nahelegen: deren TEM-Aufnahmen zeigen keine Fehlorientierungen der GaSe-Schicht auf dem Si:H-Substrat mit ihrem einstufigen Wachstumsprozeß. LEED-Untersuchungen, die über einen makroskopischen Probenbereich integrieren, wurden allerdings nicht durchgeführt.

5.2 Quasi van der Waals-Epitaxie auf Si(111)-7×7

5.2.1 Einleitung

Im Gegensatz zur Si(111):H-Oberfläche, enthält die Si(111)-7×7-Oberfläche gebrochene Bindungen. Die erste Veröffentlichung von Vinh und Eddrief et al. 1994 [78] stellt daher bereits im Titel die Frage: „Heteroepitaxy of GaSe layered semiconductor compound on Si(111)-7×7 substrate: a van der Waals epitaxy?“ . In diesem Artikel wird das epitaktische Wachstum von GaSe auf der nicht passivierten Si(111)-7×7 -Oberfläche beschrieben. Kurz darauf folgte eine vergleichende Studie mit TEM-Aufnahmen von GaSe/Si(111) mit 4 unterschiedlichen Ausgangssubstraten: Si:H, Si(111)-7×7, Si- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$:Ga und Si:Se [80]. Auf den ersten drei Substraten wurden epitaktische Filme mit abrupter oder sehr dünner Grenzflächenregion gewachsen. Nur Si:Se zeigt einen breiteren, gestörten Bereich an der Grenzfläche. In dieser Veröffentlichung wird ein einheitliches Modell der Grenzfläche der drei ersten Ausgangssubstrate vorgeschlagen: vor dem eigentlichen Filmwachstum entsteht danach eine Si-Ga-Se-Terminierung. Der Nachweis dieser Rekonstruktion für die drei Substratoberflächen gelang mit zwei verschiedenen Untersuchungsmethoden: grazing incidence XRD [40] und X-ray standing-wave [39]. Beide Ergebnisse wurden im

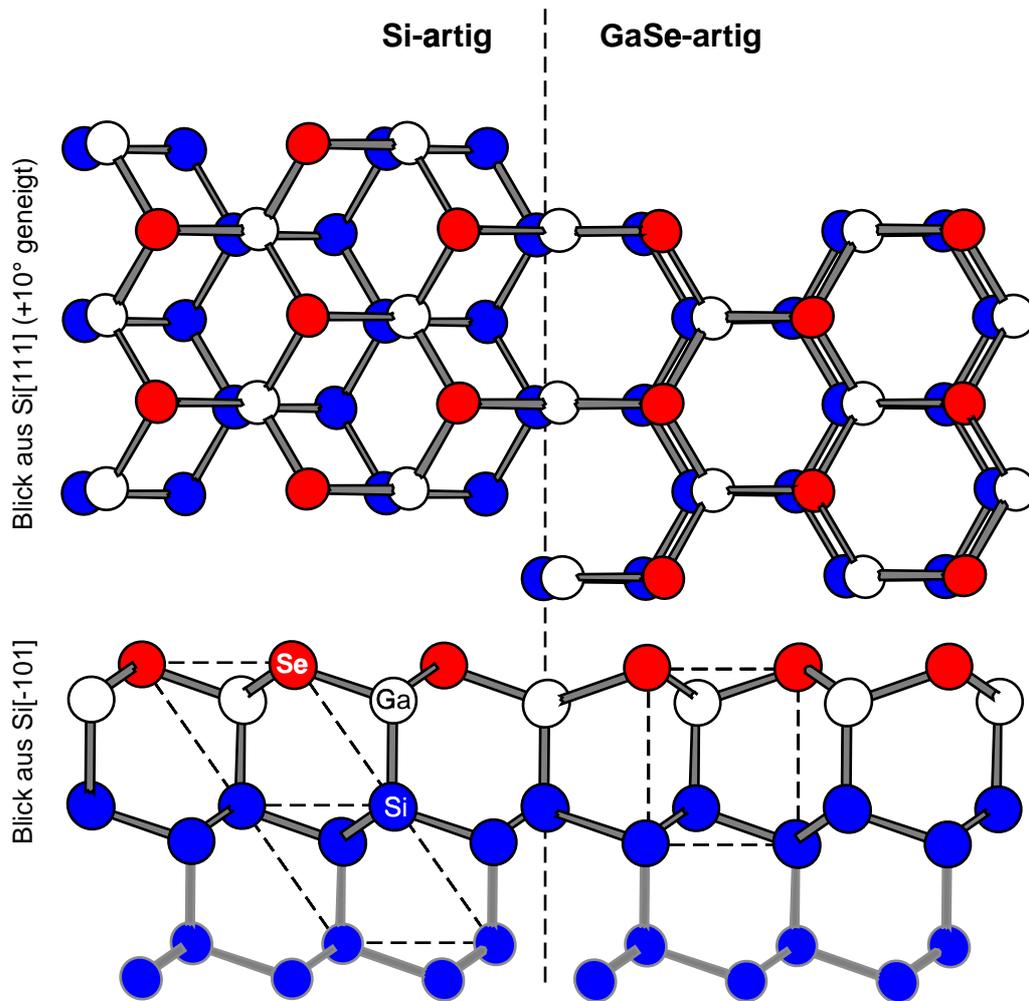


Abbildung 5.9: GaSe-Halblage mit den zwei möglichen Se-Positionen (rechts und links) aus zwei Perspektiven: Aufsicht, etwas gegen die Oberflächennormale geneigt, um die sonst teilweise verdeckten Si-Atome der ersten zwei Si-Lagen sichtbar zu machen (oben) und Querschnitt durch die Oberfläche (unten). Die grau umrandeten Si-Atome in der Querschnittsperspektive sind in der Aufsicht nicht berücksichtigt.

Herbst 1997 veröffentlicht.

Die Rekonstruktion (Abb. 5.9) besteht aus einem Ga-Atom über dem äußeren Si-Atom und einer trigonalen Se-Terminierung des Galliums wie in GaSe. Es ist also eine „GaSe-Halblage“, die auf dem Si mit dessen Gitterkonstante aufwächst. Die Se-Atome können zwei unterschiedliche Positionen einnehmen (s. Abb. 5.9): entweder die Si-Volumenstruktur fortsetzend oder in einer trigonal prismatischen Anordnung, die mit den äußeren beiden Si-Lagen eine GaSe-artige Struktur bildet.

Mit dem Nachweis der GaSe-Halblage auf Si:H war der Beweis des H-Verlustes im allgemeinen nicht erbracht, da die Präparation der Schicht in der Arbeitsgruppe von Eddrief ohne Nukleationsschritt, unmittelbar mit der Wachstumstemperatur von GaSe (450°C) begann. Diese Temperatur liegt knapp unter der Desorptionstemperatur der Monohydride und die Tri- und Dihydride sind bereits bei tieferen Temperaturen von der Si(111):H-Oberfläche verschwunden [88].

5.2.2 PES- und LEED-Untersuchungen an GaSe/Si(111)-7×7

Die Präparation der Si(111)-7×7 erfolgte durch Direktheizen der Probe (Details s. Abschnitt 4.2). In diesem Fall wurde die H-terminierte Probe geheizt, um die 7×7-Rekonstruktion zu erhalten. Dazu sind 500°C ausreichend [88]. Auf der 7×7-Oberfläche wurde bei 450°C GaSe abgeschieden. Das beschriebene Experiment wurde am integrierten System (IS) (s. Abschnitt 4.1.1) durchgeführt.

Die UP-Spektren, mit HeI und HeII aufgenommen, sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Das wenig strukturierte Spektrum der Si(111)-7×7-Oberfläche deutet auf eine nicht ideale Präparation der Oberfläche hin. Die LEED-Bilder zeigten jedoch über die ganze Probe ausschließlich die 7×7-Rekonstruktion. Bemerkenswert ist die Analogie zur Abscheidung auf Si(111):H. Bei einer Bedeckung von etwa einer Monolage zeigt das Spektrum breite Maxima und hat noch keine Ähnlichkeit mit GaSe. Ab nominell 40 Å ist das GaSe-Spektrum deutlich erkennbar. Die Ga3d-Linie verändert ihre Position mit steigender Schichtdicke nicht. Dies deutet darauf hin, daß keine metallischen Anteile in der ersten Monolage vorhanden sind, sondern daß Ga von

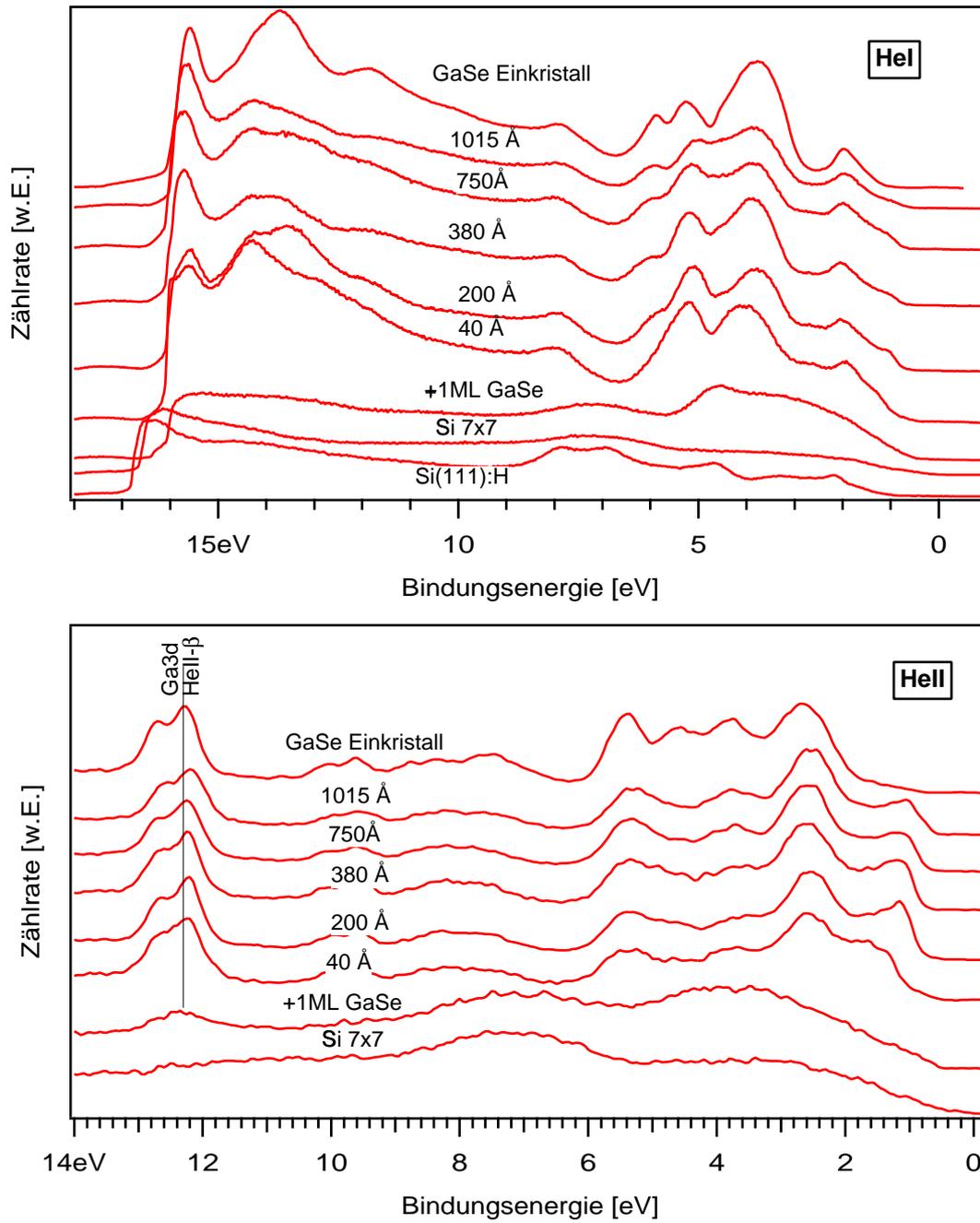


Abbildung 5.10: Valenzbandspektren der sequentiellen Abscheidung von GaSe auf Si(111)-7×7. Oben: HeI; Unten: HeII.

Beginn an in einer GaSe-artigen chemischen Umgebung vorliegt.

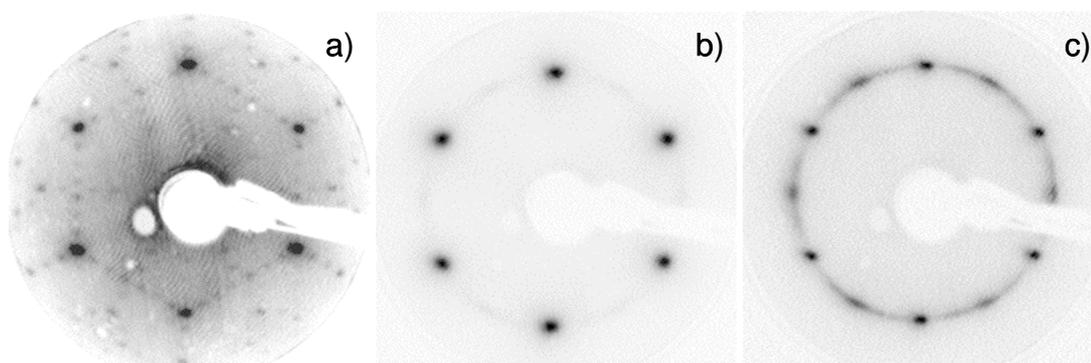


Abbildung 5.11: LEED-Bilder der GaSe Abscheidung auf 7×7-rekonstruiertem Substrat: a) Si7×7 und b) 200 bzw. c) 750 Å GaSe darauf.

Die Oberflächenstruktur ist unmittelbar nach Abscheidung der ersten Monolage 1×1-rekonstruiert. Dies wurde in-situ mit RHEED beobachtet. Abbildung 5.11 zeigt drei LEED-Bilder: das 7×7-rekonstruierte Substrat und nach Abscheidung von 200 bzw. 750 Å GaSe. Bei 200 Å sind zunächst die 6 Reflexe der epitaktischen Orientierung sichtbar. Sehr schwach ist allerdings bereits ein Ring zu erkennen. Mit steigender Bedeckung werden um 30° verdrehte Anteile deutlich sichtbar. Die verdrehten Bereiche sind zu einem Ring verbreitert. Während die dünnere GaSe-Schicht noch überwiegend eine einheitliche Orientierung zeigt, wächst mit steigender Bedeckung der Anteil an fehlorientierten Kristalliten. Diese, durch Fehlorientierung entstandenen LEED-Muster, wurden auch auf Si:H mehr oder weniger stark beobachtet (s. Abb. 5.5). In beiden Fällen treten die Fehlorientierungen erst im Laufe der GaSe-Schichtabscheidung ab einigen 100 Å auf. Offenbar liegen kleine gestörte Bereiche an der Oberfläche vor, auf welchen wenige Keime eine abweichende Orientierung einnehmen. Einige dieser Keime wachsen sich nach und nach zu Kristalliten aus und werden dann im LEED-Muster sichtbar. Zwischen der ungestörten Halblagenrekonstruktion und den fehlorientierten Bereichen besteht dagegen offenbar kein Zusammenhang. Das zeigen die in Abschnitt 5.2.4 vorgestellten Ergebnisse.

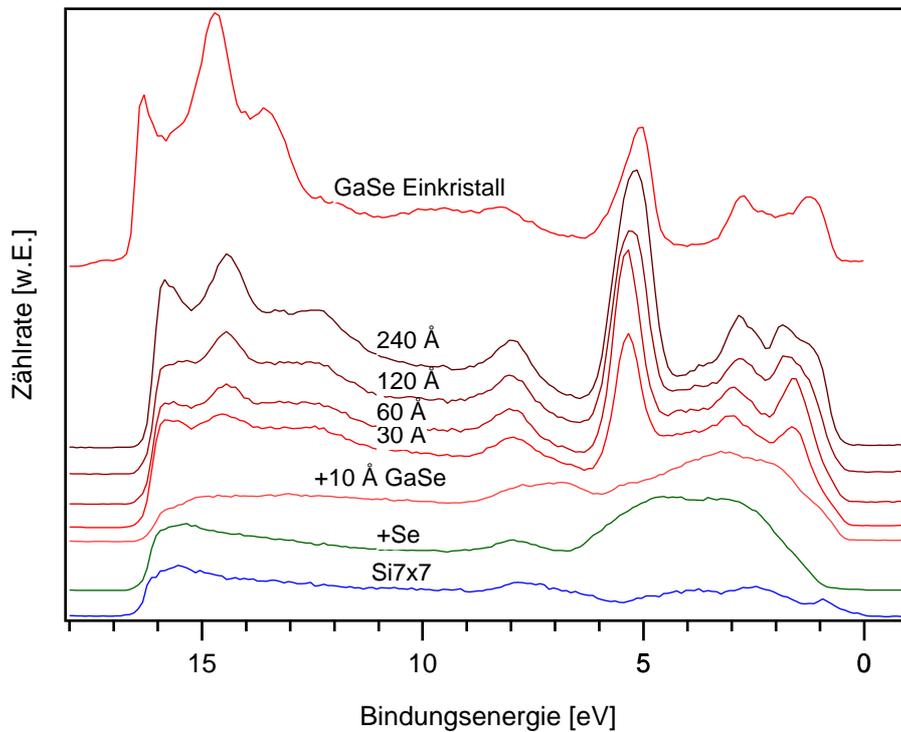


Abbildung 5.12: Valenzbandspektren (Anregungsenergie: $h\nu=21$ eV) von Si(111)-7 \times 7 in Se getempert und mit GaSe bedampft.

5.2.3 PES- und LEED-Untersuchungen an Si(111):Se

Um die Reaktionen an der Grenzfläche im einzelnen zu untersuchen wurden bei BESSY, ausgehend von den Si(111)-7 \times 7-Substraten, vor dem GaSe-Filmwachstum die Elemente Se und Ga einzeln abgeschieden. In diesem Abschnitt wird ein Experiment vorgestellt, in dem GaSe auf einer Se-terminierten Si(111)-Fläche aufgewachsen wurde. Auf dem Si(111)-7 \times 7-Substrat wurden während des Abkühlens nach dem Flashen bei 450°C nominell einige Monolagen Se abgeschieden. Bei dieser Temperatur kann sich wegen des hohen Dampfdruckes kein elementares Selen auf der Probe anreichern.¹ Anschließend wurde GaSe mit 10% Se-Coverdampfung auf der Se-behandelten Oberfläche aufgewachsen.

Die Valenzbandspektren in Abbildung 5.12 sind mit $h\nu=21$ aufgenommen. Das

¹Das Flashen in Se führte auch bei gleichzeitigem Se-Fluß von ca. 50 Å/min zur 7 \times 7-Rekonstruktion. Oberhalb von etwa 600°C war auf der Si-Oberfläche kein Selen mehr nachweisbar.

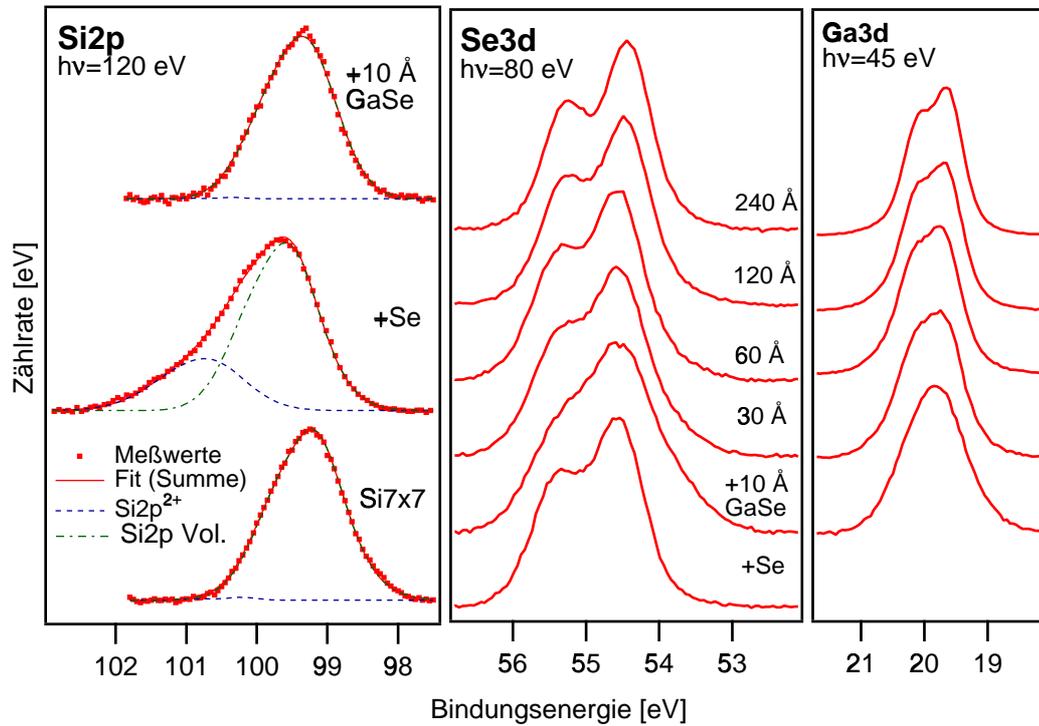


Abbildung 5.13: SXP-Spektren: links Si2p-Linie der ersten drei Präparationsschritte mit Fitkurven; Mitte: Se3d-linie; Rechts: Ga3d-Linie.

entspricht der HeI-Anregung. Die Se-Behandlung der Si(111)-7×7-Oberfläche führt zu einer deutlichen Veränderung des Valenzbandspektrums. Nach Abscheidung von 10 Å GaSe liegt eine wiederum veränderte, aber gleichfalls unscharfe Spektrenform vor. Sie ist vergleichbar mit den Spektren im Monolagenbereich auf Si(111):H und Si(111)-7×7. Ab etwa 30 Å ist der Wechsel zur GaSe-Valenzbandstruktur erkennbar. Ein Spektrum eines vakuumgespaltenen Einkristalls, mit demselben Analysator gemessen, ist in Abbildung 5.12 zuoberst abgebildet.

Die Abbildung 5.13 zeigt die Si2p, Se3d und Ga3d-Linien. Die Anregungsenergie der Si2p-Linie ist $h\nu=120$ eV. Das ist die maximale Anregungsenergie am TGM-7 Strahlrohr. Die spektrale Auflösung ist bei dieser Anregungsenergie zwangsläufig gering (s. Abschnitt 4.1.2). Die Photoelektronen der Si2p-Linie haben kinetische Energien von etwa 20 eV, wodurch die Oberflächenempfindlichkeit sehr hoch ist. Die Se-behandelte Oberfläche zeigt eine deutliche Verbreiterung der Si2p-Linie zur

größeren Bindungsenergie. Diese ist bei Si(111)- 7×7 noch nicht zu erkennen. Sie kann daher auf Si-Se-Bindungen zurückgeführt werden. Nach Abscheidung von 10 \AA GaSe ist diese Verbreiterung wieder verschwunden. Eine Fitkurve wurde an die Linien angepaßt. Die chemische Verschiebung der Si2p-Linie durch Se ist von Bringans und Olmstead [70] an Si(100) bestimmt worden. Für die Bindung zu einem Se-Atom wurde die Verschiebung zu $\Delta\text{Si}2\text{p}^{1+} = 0,53\text{eV}$ bestimmt, für jede weitere Se-Bindung das jeweils entsprechende Vielfache davon (z.B. für Si mit zwei Bindungen zu Se: $\Delta\text{Si}2\text{p}^{2+} = 1,06\text{eV}\dots$). Die Si2p-Linie der selenbehandelten Probe wurde mit 3 Kurven, entsprechend der Volumenbindungsenergie und der jeweiligen chemischen Verschiebung der ersten beiden Komponenten Si^{1+} und Si^{2+} , angefitet. Eine gute Anpassung an die Meßkurve gelang mit zwei Linien. Die Si^{2+} -Komponente liegt, wenn der Abstand bei der Anpassung frei variieren kann, um $+1,01 \text{ eV}$ gegen die Volumenkomponente verschoben. Der Si^{1+} Anteil ist offenbar kein notwendiger Bestandteil der gemessenen Si2p-Linie. Die Verbreiterung verschwindet nach Abscheidung von nominell 10 \AA GaSe. Die wesentlich kleinere chemische Verschiebung der Si2p-Linie, die von Si-Ga-Bindungen verursacht wird, ist aufgrund der geringen Auflösung nicht nachweisbar.

Die Se3d-Linie wurde u.a. mit $h\nu=80 \text{ eV}$ Anregungsenergie gemessen (Abb. 5.13 Mitte). Bei dieser Energie ist die Auflösung erheblich besser als bei $h\nu=120 \text{ eV}$. Die Se3d-Linie des Se-behandelten Substrates zeigte eine deutliche Spin-Bahn-Aufspaltung. Selen besetzt folglich, wie bereits der Fit der Si2p-Linie nahelegte, vorwiegend eine einheitliche Position auf der Oberfläche. Nach Abscheidung von 10 \AA GaSe wird die Aufspaltung zunächst undeutlicher. Die Se3d-Linie enthält mindestens zwei chemische Komponenten.

Die Ga3d-Linie (Abb. 5.13 rechts) zeigt eine ähnliche Tendenz: Bei 10 \AA GaSe ist keine Aufspaltung zu erkennen, im Verlauf der Abscheidung gewinnt jedoch auch sie an Kontur.

Abbildung 5.14 zeigt eine Serie von LEED-Bildern der oben beschriebenen Probe. In a) ist die Si(111)- 7×7 -Rekonstruktion zu sehen. Diese geht nach Se-Behandlung (5.14 b) in eine schwache 1×1 -Rekonstruktion mit erhöhtem Untergrund über. Auf

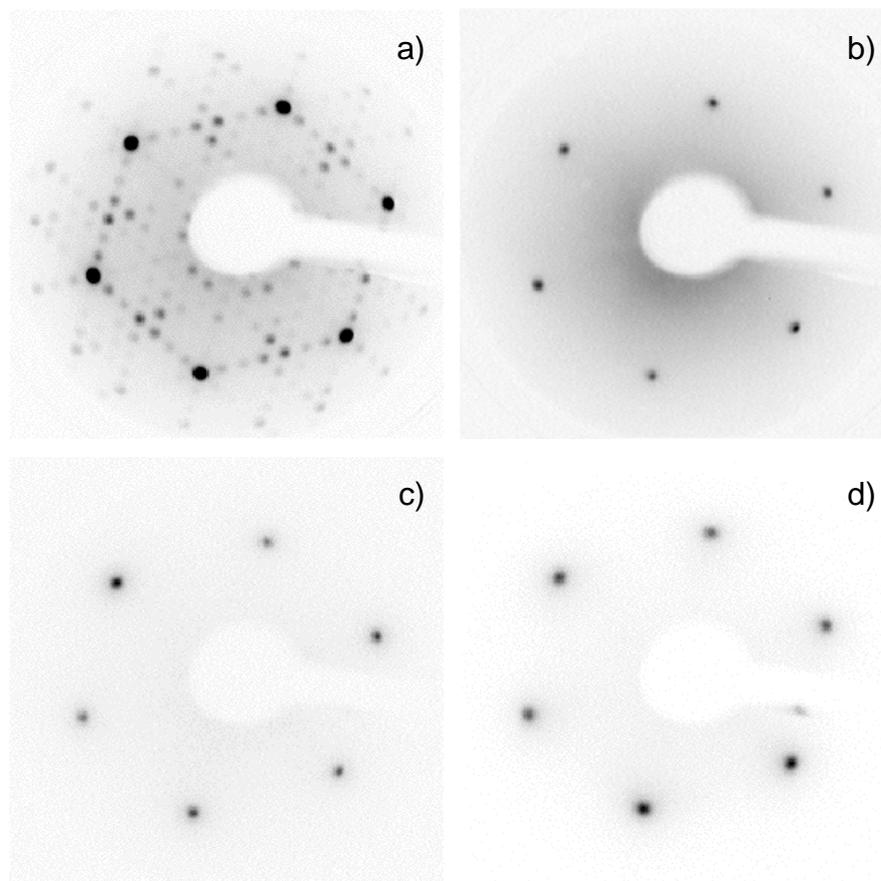


Abbildung 5.14: LEED-Bilder: a) Si(111)-7×7, b) nach Se-Behandlung, c) + 10 Å GaSe, d) 240 Å GaSe.

der Si(111)-Oberfläche sind keine definierten Oberflächenrekonstruktionen mit Se bekannt [72]. Bei nominell 10 Å GaSe (5.14 c) wird das LEED-Bild kontrastreicher, und der erhöhte Untergrund verschwindet. Das Bild wird bis zur Bedeckung mit 240 Å (5.14 d) zunehmend besser.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild der GaSe/Si(111):Se-Grenzfläche: Die Se-Behandlung der Si(111)-7×7-Oberfläche führt zu einer Se-Terminierung, die im wesentlichen an zwei Se gebundene Si-Atome in der Oberfläche enthält und eine 1×1-Rekonstruktion ergibt. Der diffuse Untergrund des LEED-Bildes deutet jedoch nicht auf eine einheitliche, über große Probenbereiche ausgedehnte Oberflächenrekonstruktion hin. Die Se-Terminierung bleibt bei der Abscheidung von GaSe nicht erhalten. Sie wird, wie die LEED-Bilder und PES-Daten übereinstimmend zeigen,

durch die bereits beschriebene Si-Ga-Se-Halblagenterminierung ersetzt.

5.2.4 PES- und LEED-Untersuchungen an Si(111):Ga

Die beiden in den vorigen Abschnitten beschriebenen Experimente, insbesondere das Ergebnis, daß Se bei zusätzlichem Ga-Angebot keine Bindung zum Substrat eingeht, bestätigen die von Eddrief et al. gefundene GaSe-Halblage als thermodynamisch stabilste Terminierung. Ausgehend von der Si(111)- 7×7 -Oberfläche wurde in weiteren Experimenten am TGM-7 Strahlrohr bei BESSY versucht, diese Halblage gezielt zu erzeugen und darauf die GaSe-Abscheidung vorzunehmen. Dazu wurde zunächst in mehreren Bedampfungsschritten Ga auf Si(111)- 7×7 abgeschieden und die Rekonstruktion mit LEED untersucht. Untersuchungen der Desorptionsgeschwindigkeit von Ga von Zinke-Allmann und Feldman [89] zeigen, daß dreidimensionale Ga-Cluster bei 600°C mit erheblich höherer Geschwindigkeit abdampfen als die Monolage. Die Abscheidung wurde daher bei etwa 550°C vorgenommen und nach Erreichen der Si(111)- $6,3\times 6,3$ -Rekonstruktion abgebrochen. Die so erzeugte Bedeckung sollte weitgehend der Bedeckung mit einer Monolage Gallium entsprechen. Anschließend wurde die Probe, beginnend bei $T_S=200^\circ\text{C}$ und ansteigend auf 450°C , während 3 Minuten mit nominell einigen Monolagen Se bedampft. Auf diese Oberfläche wurde danach sukzessiv GaSe mit 10% Se Coverdampfung abgeschieden.

Die UP-Spektren der verschiedenen Präparationsschritte mit $h\nu=21$ eV Anregungsenergie sind in Abbildung 5.15 gezeigt. Die Unterschiede beim Übergang zur Ga- und Ga-Se-Terminierung sind deutlich erkennbar. Das Spektrum der Ga-Se-Terminierung ist wiederum vergleichbar mit den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Ergebnissen. Die drastische Änderung der Austrittsarbeit nach Se-Deposition wird in Abschnitt 5.4 im Zusammenhang mit der elektronischen Struktur der Halblagenrekonstruktion erläutert. Bereits bei nominell 10 \AA GaSe sind Anteile der GaSe-Linien erkennbar, die sich bei 30 \AA zum charakteristischen Spektrum entwickeln.

Die SXP-Spektren sind wieder jeweils mit der geeigneten Anregungsenergie aufgenommen. Die Si2p-Linie (angeregt mit $h\nu=120$ eV) zeigt keine erkennbaren

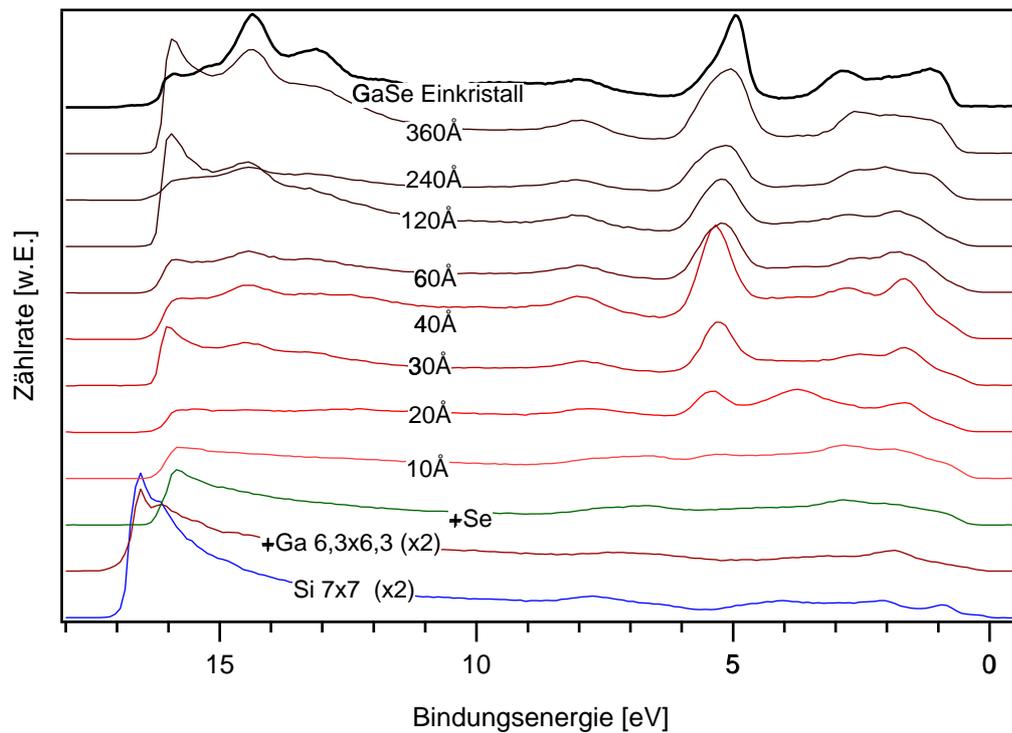


Abbildung 5.15: UP-Spektren mit $h\nu=21$ eV Anregungsenergie. Die Spektren von Si(111)-7×7 und Si-6,3×6,3:Ga wurden mit dem Faktor 2 multipliziert.

Veränderungen. Nach Bedeckung mit Gallium sind zwar chemisch verschobene Anteile in der Linie zu erwarten, aufgrund der geringen Auflösung sind diese jedoch auch durch Anpassen einer Fitkurve nicht zu identifizieren. Nach Se-Deposition zeigt sich ebenfalls keine Verbreiterung. Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Verbreiterung der Si2p-Linie durch die Si-Se-Bindungen gezeigt. In diesem Experiment können durch das Ausbleiben einer Verbreiterung Si-Se-Bindungen ausgeschlossen werden.

Die Ga3d-Linie (angeregt mit $h\nu=45$ eV) ist vor Se-Abscheidung zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Die Analyse (Fit) der Linienform ergibt zwei chemische Komponenten im Abstand von 0,37 eV. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Althainz et al. [96] an Si(113):Ga. Die Komponente mit der kleineren Bindungsenergie wird dort metallischem Ga in Volumenpositionen zugeschrieben. Die zweite Komponente wird in [96] nur bei sehr geringen Bedeckungen

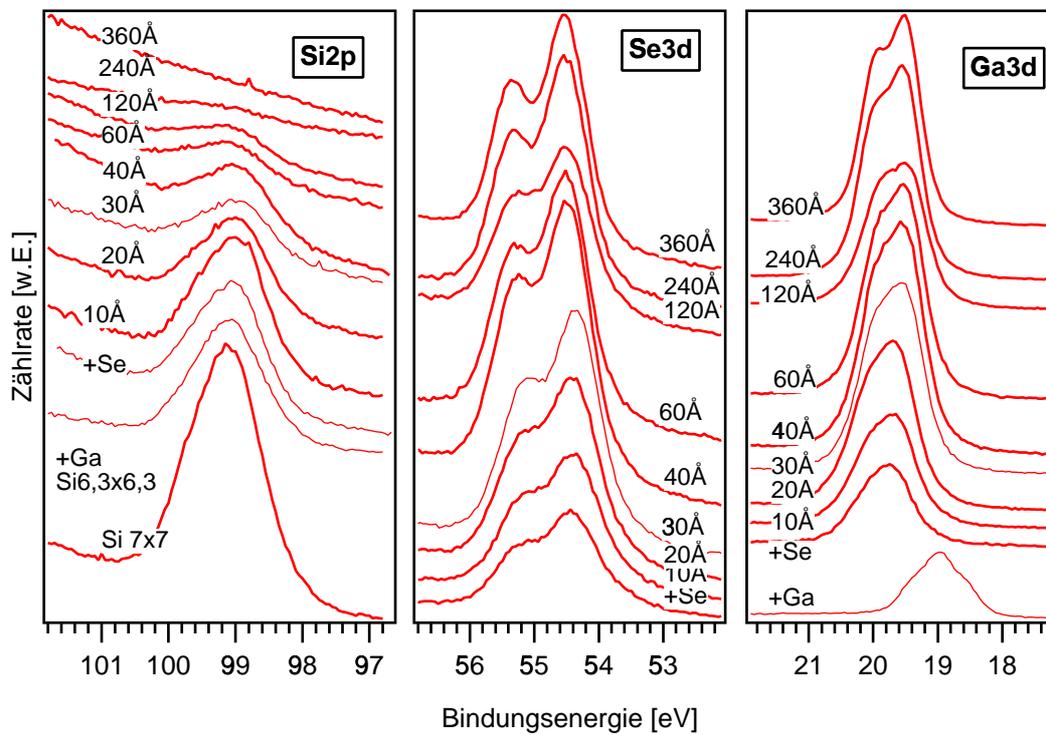


Abbildung 5.16: SXP-Spektren von Si2p mit $h\nu=120$ eV, Se3d mit $h\nu=80$ eV, Ga3d mit $h\nu=45$ eV Anregungsenergie.

(≤ 1 ML) gefunden. Diese Komponente wird Ga-Atomen auf dem Siliziumsubstrat zugeordnet. Die chemische Verschiebung wird nicht durch einen Ladungstransfer zu Si, sondern durch die fehlende Abschirmung des Photolochs von Ga-Atomen auf Positionen, die nicht Ga-volumenartig sind, beschrieben. Nach Se-Abscheidung wird die Bindungsenergie auf einen für GaSe typischen Wert angehoben. Mit steigender Bedeckung nimmt die Linie an Schärfe zu und die Spin-Bahn-Aufspaltung wird sichtbar.

Die Se3d-Linie (mit $h\nu=80$ eV) ist unmittelbar nach Se-Deposition bereits relativ scharf, und die Aufspaltung ist gut zu erkennen. Wie in den Ga3d-Spektren nimmt die Schärfe insbesondere für die letzten drei Depositionsschritte noch deutlich zu.

Eine Auswahl an LEED-Bildern der Experimentreihe ist in Abb. 5.17 zu sehen. Die ersten beiden Bilder Si(111)- 7×7 und Si- $6,3\times 6,3$:Ga wurden mit 48 eV aufgenommen, da bei dieser Energie die charakteristische Rekonstruktion gut zu

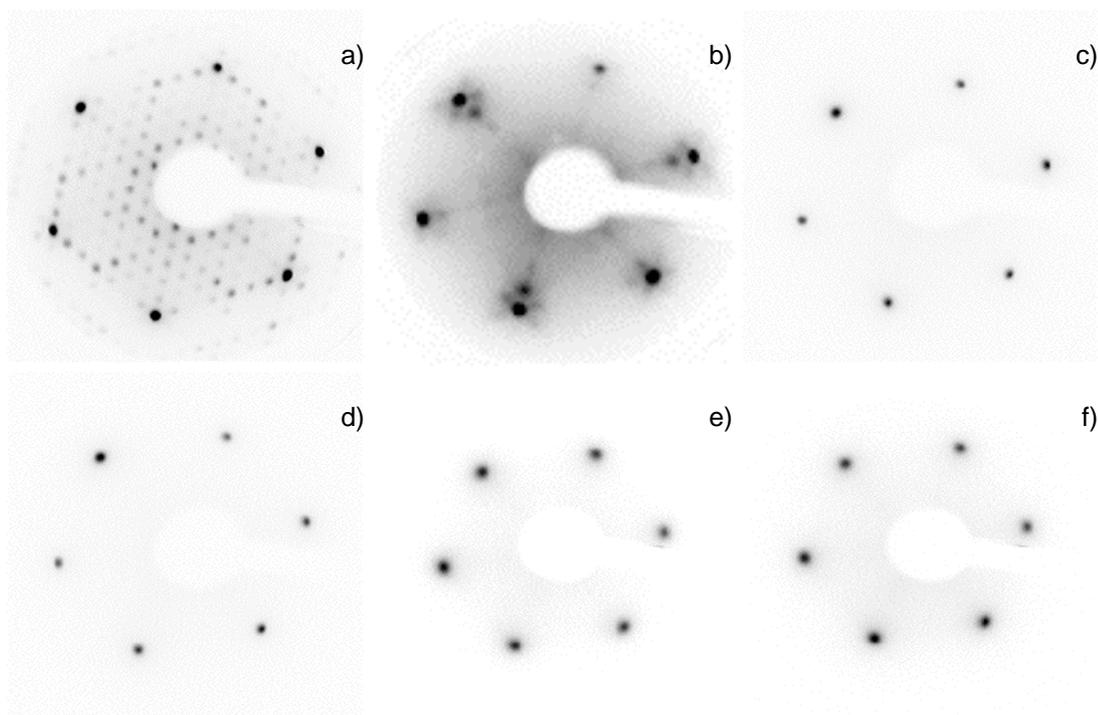


Abbildung 5.17: LEED-Bilder: a) Si(111)-7×7 und b) Si-6,3×6,3:Ga (jeweils mit $E_{Kin} = 48$ eV). c) +Se, d) +10 Å GaSe, e) 60 Å GaSe und f) 360 Å GaSe (jeweils mit $E_{Kin} = 59$ eV).

erkennen ist. Die anderen Bilder sind mit der für GaSe günstigen Energie von 59 eV aufgenommen. Hervorzuheben ist insbesondere, daß nach Se-Abscheidung die Reflexe sehr scharf und hell sind und der Hintergrund sehr dunkel. Mit steigender Bedeckung werden die Reflexe bei gleichbleibend niedrigem Untergrund unschärfer. Dies weist auf den für GaSe typischen, pyramidenartigen Wachstumsmodus mit vielen Stufenkanten hin (vergl. Abschnitt 5.1.4). Fehlorientierte Bereiche, wie auf Si:H und Si(111)-7×7, wurden bei keiner Probe, die auf die oben beschriebene Weise präpariert wurde, beobachtet.

5.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zu GaSe/Si(111)-7×7

Die verschiedene Reihenfolge der Abscheidung von GaSe, Se und Ga auf Si(111)-7×7 wurde in den vorangegangenen drei Abschnitten vorgestellt. Die Auswertung

der SXP-Spektren der Si2p-Linie zeigt, daß Se, selbst bei vorangegangener Se-Terminierung der Si-Oberfläche, nach Abscheidung von GaSe durch Gallium aus den Bindungen zum Silizium verdrängt wird. Diese Beobachtung ist nicht auf die Si(111)-Oberfläche beschränkt. Wie in den Abschnitten 6.2 und 6.3 gezeigt wird, gilt sie auch für Si(110) und Si(001). Die Ausbildung von Si-Ga-Bindungen scheint auf der Si(111)-Oberfläche die thermodynamisch stabilste Form der Grenzfläche zu ergeben. Die nach anfänglicher Bedeckungen auf Si:H, Si(111)-7×7 und Si:Se gemessenen Valenzbandspektren sind weitgehend mit den nach Selenisierung der Si:Ga-Oberfläche erhaltenen identisch. Sie können folglich als charakteristisch für die Halblagenrekonstruktion angesehen werden. Zudem weisen alle LEED-Bilder nach anfänglicher GaSe-Abscheidung eine 1×1-Rekonstruktion auf. Unabhängig von der Reihenfolge der Abscheidung scheint sich also die von Eddrief et al. [39,40] gefundene Si-Ga-Se-Terminierung einzustellen.

Die Qualität der Halblagenrekonstruktion und der darauf abgeschiedenen Filme variierte jedoch erheblich. Bereits auf Si:H-Substraten waren die ersten LEED-Bilder nach GaSe-Abscheidung sehr unscharf. Die dickeren Schichten (ab etwa 30 nm) wiesen teilweise um 30° fehlorientierte Bereiche und teilweise auch statistisch verteilte azimutale Orientierungen auf, unter Beibehaltung der c-Achsenrichtung des GaSe-Films senkrecht zum Substrat. Diese beiden Effekte wurden mehr oder weniger auch bei der Abscheidung von GaSe auf den Si:Se- und Si(111)-7×7-Substraten gefunden. Die größten Anteile von Fehlorientierungen wurden bei direkter Abscheidung von GaSe auf Si(111)-7×7 beobachtet. Im Gegensatz dazu führte die Abscheidereihenfolge Ga-Se-GaSe von der Se-Abscheidung an zu sehr scharfen LEED-Reflexen. Die Rumpfniveaus zeigten ebenfalls gut aufgespaltene, schmale Linienformen, auch bereits für die Halblagenrekonstruktion. Fehlorientierungen wurden bei keiner Schicht, die auf einer gezielt präparierten Halblage teilweise bis zu 100 nm Dicke gewachsen wurde, beobachtet. Die Qualität und Orientierung der GaSe-Filme hängt offensichtlich von der Qualität der Halblagenrekonstruktion ab. Die Fehlorientierung ist also eine Folge der nicht vollständig gelungenen Terminierung der Si(111)-Fläche mit der GaSe-Halblage. Dies bestätigt, daß die qvdWE bevorzugt auf van der Waals-artig

terminierten Flächen stattfindet. Die gezielte Erzeugung der Halblagenrekonstruktion durch Selenisierung der mit einer Monolage bedeckten Si(111)-Oberfläche führt im Vergleich der verschiedenen Abscheidereihenfolgen zu der qualitativ besten GaSe-Halblagenrekonstruktion. Weitergehende Aussagen über ihre Qualität, insbesondere den Grad der Bedeckung nach den unterschiedlichen Präparationsschritten, könnten z.B. anhand von Rastersondenuntersuchungen getroffen werden, die leider im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen nicht mehr möglich waren.

5.3 Passivierung von Si(111) durch GaSe

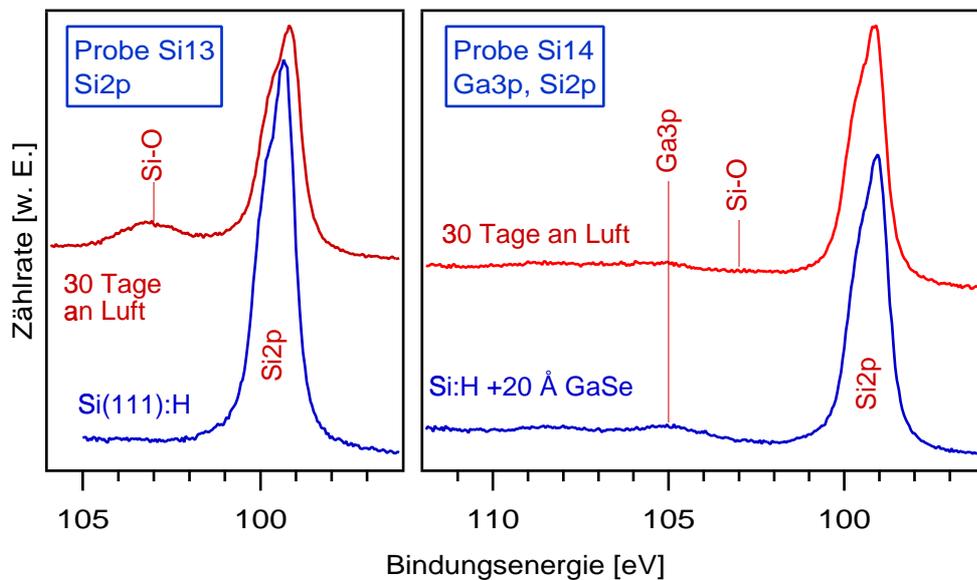


Abbildung 5.18: XP-Spektren von zwei Proben (Si:H und Si:H +20 Å GaSe) nach Präparation und nach 30 Tagen an Luft.

Eine mögliche Anwendung des Systems GaSe/Si ist die Passivierung von Si-Oberflächen in elektronischen Bauelementen. Die Schichtgitter sind durch ihre inerte (001)-Fläche wenig reaktiv. Die H-Terminierung bietet lediglich einen effektiven Oxidationsschutz für einige Stunden. Das Oxidationsverhalten der Si-Oberfläche ist wegen seiner Bedeutung für die Halbleiterindustrie immer noch ein aktueller Forschungsschwerpunkt. Das zeigt auch die große Zahl an Veröffentlichungen, von de-

nen hier nur eine kleine Auswahl (alleine zur Si(111):H-Oberfläche) genannt werden kann: [88, 90–94].

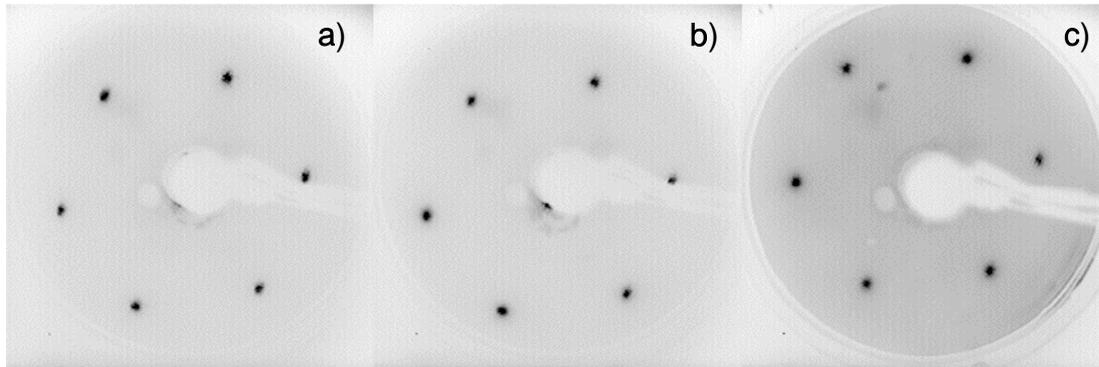


Abbildung 5.19: LEED-Bilder einer Probe: a) Si:H, b) +20 Å GaSe und c) nach 30 Tagen an Luft.

Zwei Si:H-Proben (Si13 und Si14) wurden am integrierten System mit PES und LEED untersucht. Eine der Proben wurde anschließend mit 20 Å GaSe beschichtet. Aufgrund der oben vorgestellten Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß durch diese Präparation eine Si-Ga-Se-Halblage sowie 1-2 Lagen GaSe auf der Probe vorhanden waren. Beide Proben wurden ausgeschleust, an Luft für 30 Tage gelagert und anschließend erneut analysiert. Um physisorbierte Adsorbate zu entfernen, wurden die Proben vor den Messungen zunächst einige Stunden bei 250°C ausgegast.

Abbildung 5.18 zeigt die anschließend aufgenommenen XP-Spektren der beiden Proben vor und nach der Lagerung. Während die Si2p-Linie der Probe Si13 nach der Lagerung an Luft die charakteristische SiO₂-Komponente deutlich zeigt (Abb. 5.18 links), ist auf der GaSe-terminierten Oberfläche (rechts) kaum Oxid zu erkennen. Noch deutlicher wird die Konservierung der Oberfläche durch die LEED-Untersuchungen: wie erwartet, zeigt die Probe Si13 nach der Lagerung an Luft keine Reflexe mehr. In Abbildung 5.19 c) ist dagegen das LEED-Bild der mit GaSe beschichteten Probe Si14 nach 30 Tagen an Luft gezeigt. Der Untergrund im LEED-Bild ist zwar etwas erhöht, offenbar ist aber die GaSe-Schicht großteils unversehrt und hat das Si-Substrat deutlich besser vor der Oxidation bewahrt als die H-Terminierung.

5.4 Elektronische Bandanpassung von GaSe/Si(111)

5.4.1 Einleitung

Unabhängig von den vier vorgestellten Si(111) Ausgangssubstraten Si:H, Si(111)-7×7, Si:Se und Si:Ga ist die Struktur der Grenzfläche GaSe/Si(111) durch die Ausbildung der Si-Ga-Se-Halblage bestimmt. Dementsprechend bildet sich der Verlauf der Bänder aus. Zunächst ist die elektronische Struktur durch die Terminierung mit der Halblage gegeben. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Bandanpassung auf dem terminierten Substrat. Für die Bestimmung der Bandanpassung wurde deshalb die Depositionsreihenfolge Si(111)-7×7 +Ga +Se +GaSe gewählt und alle Schritte mit UPS und XPS untersucht.

Die Bestimmung der Bandanpassung über die Rumpfniveaus wurde in Abschnitt 3.1.5 beschrieben. Der Abstand zwischen dem Si2p-Rumpfniveau und dem Valenzbandmaximum (VBM) beträgt im Si: $\Delta E_{Si2p-VB}^{Si} = 98,74$ eV nach Himpsel et al. [95]. Das Ga3p-Niveau eignet sich besonders zur Bestimmung der Bandanpassung, da es nur knapp 6 eV neben Si2p liegt und daher mit diesem in einem Spektrum gemessen werden kann. Dies hat den Vorteil, daß beide Niveaus gleichzeitig, d.h. im gleichen Zustand, insbesondere bei gleicher Substrattemperatur und gleichem Photonenfluß gemessen werden, wodurch Fehler durch Oberflächenphotospannungen (SPV) vermieden werden. Zudem liegt die Au4f-Linie bei $E_{Au4f} = 84,00$ eV nicht weit entfernt. Dies verbessert die Kalibrierung, da mögliche Nichtlinearitäten der Bindungsenergieskala keine Rolle spielen. Da es für den Abstand $\Delta E_{Ga3p-VB}^{GaSe}$ in GaSe keinen Literaturwert gibt, wurde dieser aus neun vakuumgespaltenen Einkristallen, die im Verlauf dieser Arbeit gemessen wurden, gemittelt. Das Ergebnis ist $\Delta E_{Ga3p-VB}^{GaSe} = 104,50 \pm 0,1$ eV.

Das Experiment zur Bandanpassung wurde am integrierten System (IS) durchgeführt. Durch die hohe Anregungsenergie von XPS wird eine geringere Oberflächenempfindlichkeit erreicht, als dies bei BESSY am TGM-7 ($h\nu_{Max} = 120$ eV) möglich ist. Es können daher noch bei hoher Bedeckung ausreichende Intensitäten der Si2p-

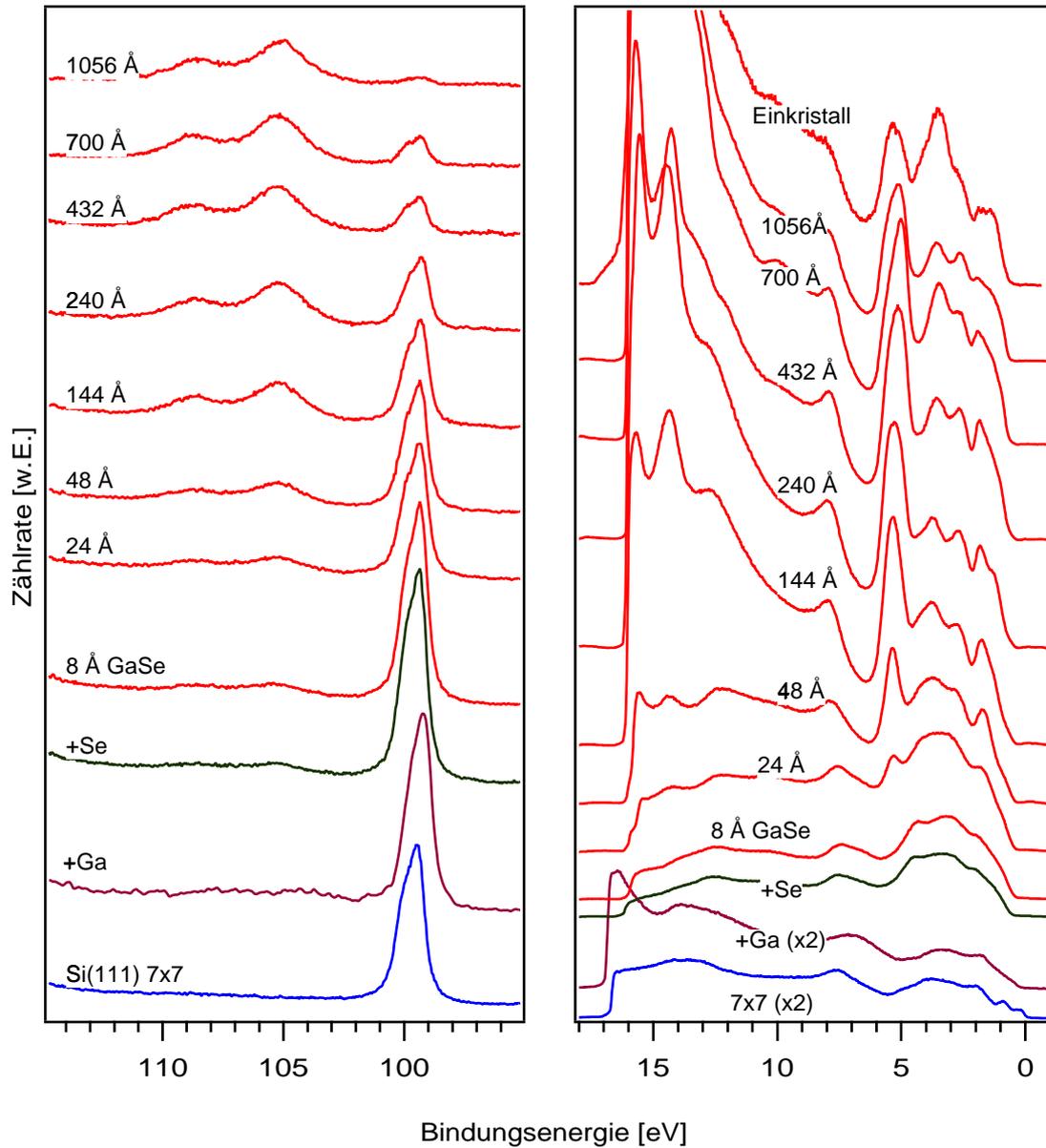


Abbildung 5.20: Links: XP-Spektren von Si2p und Ga3p. Rechts: UP-Spektren mit HeI aufgenommen (die Spektren der Si(111)-7×7 und Si:Ga-Oberflächen wurden um den Faktor 2 vergrößert dargestellt).

Linie gemessen werden. Die Probe wurde im Verlauf des gesamten Experiments direkt geheizt. Unmittelbar vorher wurde eine Goldfolie gesputtert und zur Kalibrierung die Au4f-Linie mit XPS, sowie mit HeI und HeII die Fermikante bestimmt. Die Bindungsenergiewerte wurden dementsprechend korrigiert. Die Präparation der Si(111)-7×7-Substrate wurde, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, durch Flaschen präpariert. Die einzelnen Präparationsschritte wurden dazu, wie in Abschnitt 5.2.4 beschrieben, durchgeführt. Die Ga-Monolage wurde bei 550°C abgeschieden und im nachfolgenden Schritt bei 450°C in Se getempert. Bei dieser Temperatur wurde dann auch GaSe aus einer Quelle abgeschieden.

Das im Folgenden beschriebene Experiment steht beispielhaft für eine große Anzahl von Experimenten auf den unterschiedlich präparierten Substraten, aus denen ebenfalls die Bandanpassung bestimmt wurde. Es ergaben sich dabei, insbesondere auch auf Si(111):H-Substraten, keine wesentlichen Unterschiede in der Bandanpassung. Das vorgestellte Ergebnis ist somit statistisch untermauert.

5.4.2 Bestimmung der Bandanpassung

Die Rumpfniveau- (Si2p-Ga3p) und Valenzbandspektren sind in Abbildung 5.20 gezeigt. Aus den XP-Spektren wurden die Bindungsenergien der Niveaus durch Anpassung von Fitkurven bestimmt. Deren Verläufe sind in Abb. 5.21 mit einem Offset, der jeweils dem Abstand des Rumpfniveaus zum VBM entspricht, aufgetragen. Die Bindungsenergien der Rumpfniveaus repräsentieren also den Abstand der Valenzbandoberkante zum Ferminiveau in Si bzw. GaSe. Zusätzlich ist die Austrittsarbeit ϕ (mit willkürlichem Offset) eingezeichnet. Die einzelnen Schritte der Bandanpassung lassen sich aus diesem Bild ablesen:

Si(111)-7×7 Die Si(111)-7×7-Fläche zeigt die typische Position des VBM bei 0,63 eV ($x=-100 \text{ \AA}$ in Abb. 5.21). Sie ist dotierungsunabhängig, da sie durch „fermi level pinning“ verursacht wird [95]. Die Lage des VBM im Falle von flachen Bändern wäre 0,85 eV. Es ist also eine Oberflächenbandverbiegung von 0,22 eV vorhanden. Die Austrittsarbeit ist mit $\phi = -4,46 \text{ eV}$ ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung

mit dem Literaturwert von $\phi = -4,5$ eV [95].

+Ga Eine Monolage Ga vergrößert die Bandverbiegung um weitere 0,28 eV. Gleichzeitig sinkt die Austrittsarbeit um 0,19 eV, d.h. ein Oberflächendipol $\delta = +0,47$ eV entsteht². Dieses Verhalten stimmt qualitativ mit den Literaturwerten überein (s. z.B. [96] und Literaturangaben darin). Die gemessene Schottky-Barriere $E_{Fermi} - E_{CBM} = \Phi_B^n = 0,63$ eV liegt in einem breiten Feld von Literaturwerten, die zwischen 0,94 eV [97] und 0,61 eV [98] streuen. Die Austrittsarbeit ist mit $\phi = -4,27$ eV ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $\phi = -4,3$ eV [96] für Si:Ga. Daß die Barriere eher am unteren Rand des Spektrums liegt, kann als Folge der bei einer Monolage noch nicht vollständig ausgebildeten Schottky-Barriere verstanden werden [96].

+Se Se ist deutlich elektronegativer als Ga und Si. Dementsprechend verkehrt sich der Trend im Oberflächendipol nach Se-Abscheidung in sein Gegenteil. Die Austrittsarbeit steigt um den Betrag von 0,71 eV. Gleichzeitig wächst die Si2p-Bindungsenergie um 0,20 eV, was einer Verringerung der Bandverbiegung entspricht. Zusammen ergibt sich ein Dipol $\delta = -0,91$ eV gegenüber Si:Ga bzw. ein netto Dipol $\delta = -0,44$ eV bezüglich Si(111)-7×7.

Die Ga3p-Bindungsenergie steigt um 1,28 eV, im wesentlichen als Folge der chemischen Verschiebung durch die Bindungen des Ga zu Se.

+GaSe Bei sukzessiver Abscheidung von GaSe steigt die Austrittsarbeit um 0,13 eV und stabilisiert sich bei $\phi = 5,1 \pm 0,1$ eV. Die Si2p-Linie folgt diesem Verlauf, so daß sich keine weitere Änderung des Dipols ergibt. Die Differenz der Bindungsenergie Si2p-Ga3p $\Delta E_{Ga3p-Si2p}$ stabilisiert

²Die Vorzeichen sind einheitlich so gewählt, daß sie der nach unten ansteigenden Bindungsenergieskala entsprechen. Positives Vorzeichen bedeutet eine Stufe „nach unten“ zur kleineren Ionisationsenergie.

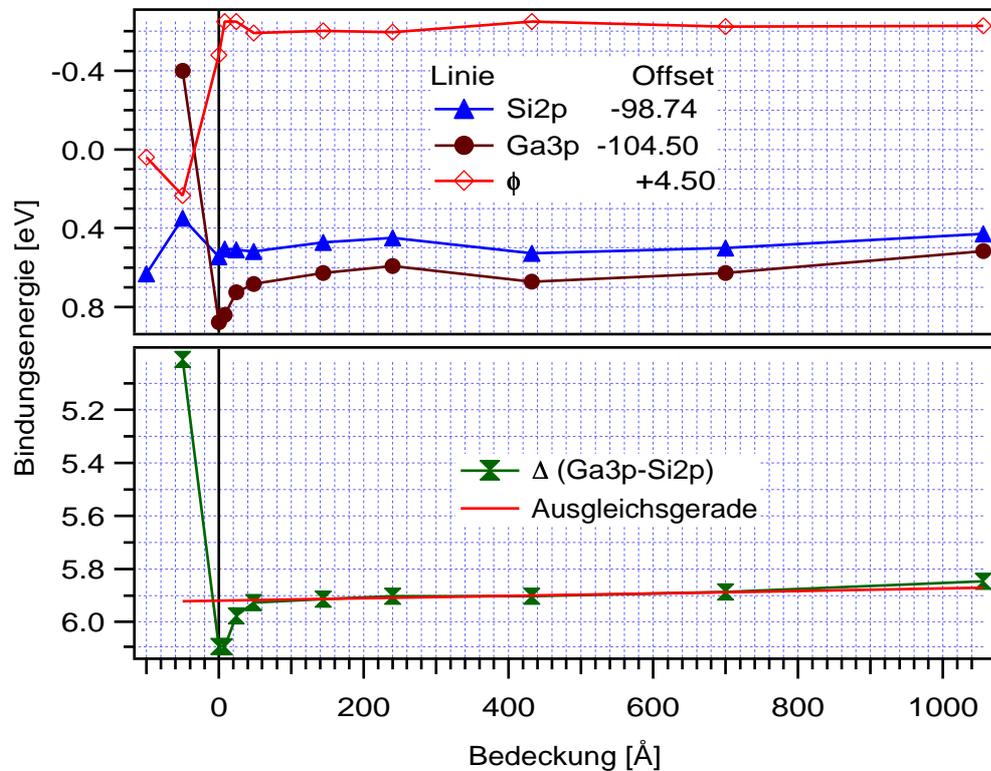


Abbildung 5.21: Oben: Die Bindungsenergie von Si2p und Ga3p, jeweils mit dem Offset ΔE_{RN-VB} versehen, repräsentieren die Lage des Valenzbandmaximums in Si bzw. GaSe. Dazu ist die Austrittsarbeit ϕ (mit +4,5 eV Offset) eingezeichnet. Unten: Der Abstand $\Delta E_{Ga3p-Si2p}$. Die x-Achse gibt die nominelle Bedeckung mit GaSe in Å an. Als Nullpunkt der Skala wurde die Halblagenrekonstruktion gewöhlt. Si(111)-7x7 und Si:Ga sind zur besseren Übersicht bei -100 Å bzw. -50 Å eingezeichnet.

sich erst bei 50 Å Bedeckung. Zwei Ursachen können dafür angenommen werden: Die Bandanpassung ist erst abgeschlossen, wenn die elektronische Struktur des Films ausgebildet ist, wofür einige Monolagen notwendig sind [99]. Insbesondere muß aber auch berücksichtigt werden, daß die chemische Verschiebung der Ga-Linie in GaSe eine andere als in der Halblage ist. Auf einer Si-In-Se-Halblage, wo die Ga3p-Linie unverfälscht von Anteilen aus der Halblage gemessen wird, tritt diese Abweichung bei geringen Bedeckungen nicht auf [100].

Die Bindungsenergien von Si2p und Ga3p variieren etwas im Verlauf der Abscheidung, wobei die Bindungsenergiedifferenz jedoch über einen weiten Bereich konstant bleibt. Dies hängt zusammen mit der relativ großen Oberflächenphotospannung, die eine sensible Abhängigkeit der Bindungsenergien vom jeweiligen Probenzustand verursacht (Temperatur- und Photonenfluß). Die Bandverbiegung im Si2p ist 0,35 eV. Aus dem Vergleich von im Dunkeln und bei Beleuchtung mit externer Lichtquelle gemessenen Valenzbändern zeigt sich, daß Photospannungen von 0,2-0,3 eV induziert werden können. Die maximale Photospannung entspricht einem vollkommen flachen Bandverlauf im Si. Es muß daher auch von einer durch die Röntgenphotonen verursachten Photospannung ausgegangen werden [101]

In Abbildung 5.21 ist der Verlauf des Abstandes $\Delta E_{Ga3p-Si2p}$ gegen die Bedeckung aufgetragen. Ab 50 Å ist der Abstand stabil und steigt nur sehr leicht mit der Bedeckung an. Dieser Anstieg ist auf beginnende Bandverbiegung im GaSe zurückzuführen. Der Wert für die Bandanpassung wird daher auf 0 Å extrapoliert. (Es gehen nur die Werte ab 50 Å in die Ausgleichsgerade ein. Der letzte Wert ist ebenfalls ausgenommen, da das Si2p-Niveau bei der Bedeckung mit 1056 Å GaSe nicht mehr genau bestimmt werden kann.) $\Delta E_{Ga3p-Si2p} = 5,91 \pm 0,01$ eV wurde auf diese Weise bestimmt. Die Valenzbanddiskontinuität ergibt sich daraus zu:

$$\Delta E_{VB}^{GaSe/Si} = \Delta E_{Si2p-VB}^{Si} + \Delta E_{Ga3p-Si2p} - \Delta E_{Ga3p-VB}^{GaSe} = 0,15 \pm 0,1 \text{ eV.} \quad (5.1)$$

Zur Verdeutlichung der Ausbildung der elektronischen Struktur sind für jeden Schritt die Banddiagramme in Abbildung 5.22 gezeigt. Der resultierende Nettodipol der Grenzfläche von $\delta = 0,51 \pm 0,15$ eV kann als alleinige Folge der Ladungsverteilung in der Si-Ga-Se-Rekonstruktion betrachtet werden. Darauf wächst GaSe, ohne einen zusätzlichen, signifikanten Dipol zu verursachen mit einer Valenzbanddiskontinuität zwischen Si und GaSe $\Delta E_{VB} = 0,15 \pm 0,1$ eV. Es findet kein nennenswerter

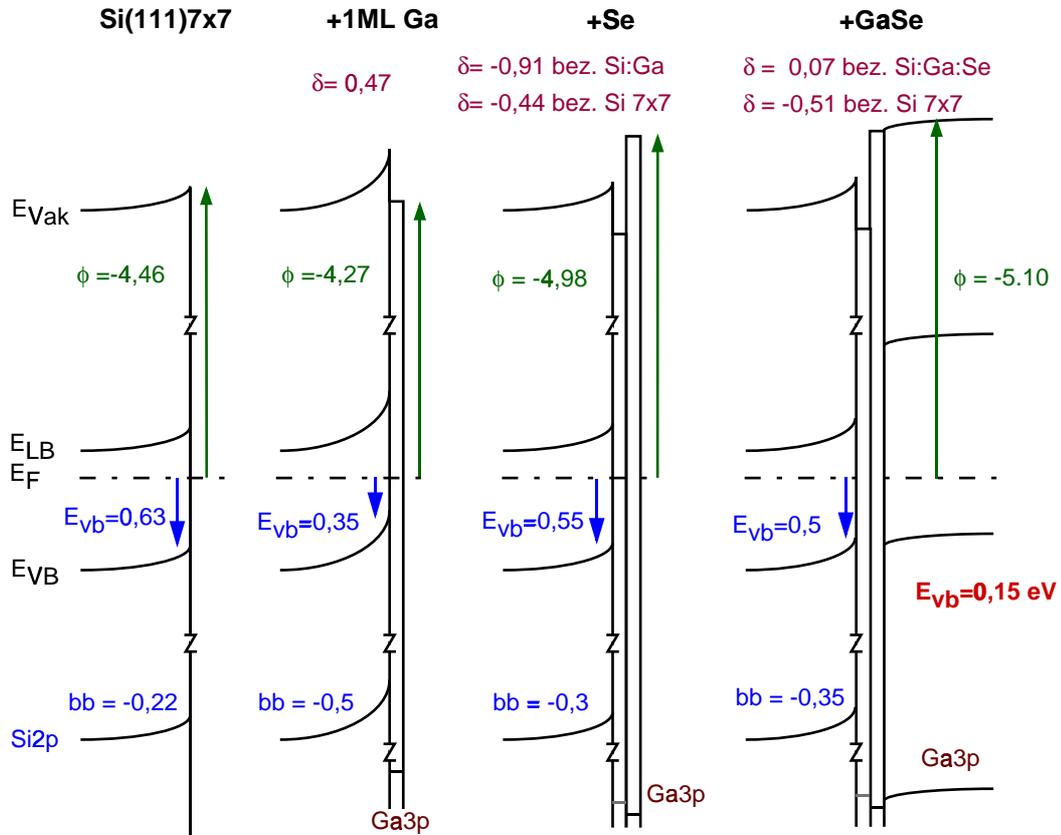


Abbildung 5.22: Banddiagramme der einzelnen Depositionsschritte. Alle Energien sind in eV angegeben. E_{VB} : Abstand Valenzbandmaximum- E_F , bb: Bandverbiegung im Si, ϕ : Austrittsarbeit und δ : Dipol.

Ladungstransfer zwischen der mit der Halblage terminierten Si-Oberfläche und dem GaSe statt. Zusammenfassend folgt die Bandanpassung also dem Anderson-Modell (electron affinity rule, EAR) unter Berücksichtigung der Dipolschicht der Halblagenrekonstruktion.

In Kapitel 2 wurden die Ergebnisse zur Bandanpassung einiger vdWE- und qvdWE-Systeme vorgestellt. Schlaf et al. [59] haben gezeigt, daß die Bandanpassung von Schichtgitterheterostrukturen näherungsweise der EAR folgt. Eine lineare Korrektur zur EAR, welche die Quantendipole durch Tunnelprozesse berücksichtigt, wurde bestimmt. Die geringe Abweichung von der EAR wird durch die fast idealen Grenzflächen, insbesondere aber durch die Abwesenheit von Strukturpolen in vdWE-Heterostrukturen erklärt.

Die Untersuchung der Bandanpassung der II-IV-Halbleiter CdS und CdTe auf den Schichtgittersubstraten MoTe₂ und WSe₂ ist von Löher [61] durchgeführt worden. Diese qvdWE-Systeme zeigen einen großen Grenzflächendipol (s. Abschnitt 2.4). Dieser wird in zwei Anteile aufgespalten und im wesentlichen auf den Beitrag des Strukturdipols der II-IV-Verbindung zurückgeführt. Der zweite Anteil, der dem eigentlichen Grenzflächendipol entspricht, ist dagegen vergleichsweise klein. Auch die qvdWE-Systeme folgen somit unter Berücksichtigung des Strukturdipols näherungsweise der EAR.

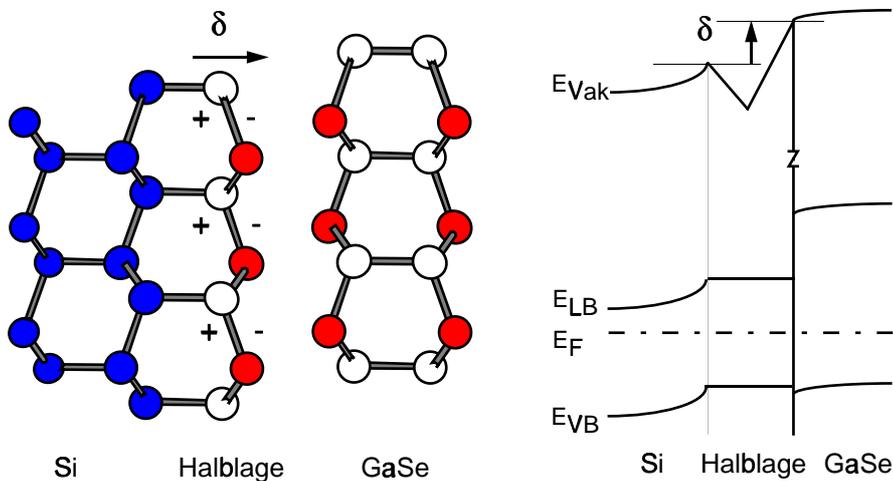


Abbildung 5.23: Gegenüberstellung von Kristallstruktur und elektronischer Struktur an der GaSe/Si(111) Grenzfläche.

Die oben vorgestellten Ergebnisse zur Bandanpassung von GaSe/Si(111) fügen sich in dieses Bild ein. Auch für GaSe/Si(111) gilt in guter Näherung die EAR, wenn man den Oberflächendipol der Si-Ga-Se-Bindungen vom gesamten Grenzflächendipol gesondert betrachtet. Der Oberflächendipol der Halblage entspricht dem Strukturdipol in der Bandanpassung von II-IV- und Schichtgitterverbindung. Das ist in Abbildung 5.23 durch die Gegenüberstellung von Kristallstruktur und elektronischer Struktur an der GaSe/Si(111)-Grenzfläche verdeutlicht. Der Bruttodipol δ enthält also zwei Strukturdipole mit unterschiedlichem Vorzeichen, die auf die Ga- bzw. Se-Lage zurückgeführt werden können. Die Bandanpassung von der Halblage zur GaSe-Schicht trägt nur einen kleinen Dipol bei (0,07 eV), der auf die Quanten-

zustände nach Schlaf et al. [59] zurückgeführt werden kann. Die Korrektur zur EAR von Schlaf et al. wurde für Schichtgitterheterostrukturen entwickelt. Diese haben keine Zustände in der Bandlücke. Die Halblagenrekonstruktion zeigt jedoch eine Bandverbiegung. Es muß folglich von Oberflächenzuständen in der Region der Si-Bandlücke ausgegangen werden. Tunnelprozesse von Oberflächenzuständen in die GaSe-Bandlücke, werden von diesem Modell nicht erfaßt. Die Korrektur sagt einen Dipol von $\delta = +0,06$ eV voraus. Aufgrund der oben gemachten Einschränkung und der ohnehin weit größeren Fehlerschranke von $\pm 0,15$ eV sollte die gute Übereinstimmung der Meßergebnisse mit der Korrektur jedoch nicht überbewertet werden.

5.5 ARUPS von GaSe/Si(111)

5.5.1 Einleitung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der winkelaufgelösten Valenzbandmessungen vorgestellt und mit den Rechnungen von Doni et al. [23] verglichen. Mit angle resolved-UPS (ARUPS) wurden sowohl vakuumgespaltene Einkristalle als auch GaSe-Filme mit unterschiedlichem Anteil an coverdampfem Se untersucht. Die in 5.2 beschriebene Halblagenterminierung der Si(111)-Oberfläche wurde ebenfalls analysiert.

Die Fragestellung bezüglich Einkristall, Schicht und Halblage war, die UP-Valenzbandspektren in Normalemission besser zu verstehen, und -wenn möglich- zu erkennen, was die teilweise auftretenden Unterschiede in den Spektren (s. 1.1.3) verursacht. Die Halblagenrekonstruktion zeigte in den oben vorgestellten Ergebnissen ein unscharfes, von nur zwei breiten Linien dominiertes Valenzbandspektrum. Man mag bei der Konturlosigkeit dieser Spektren an der Qualität der präparierten Oberfläche zweifeln. Die im Folgenden vorgestellten Messungen erklären diese Spektren jedoch aus der Bandstruktur der Halblage, die erstmalig bestimmt wurde. Von besonderem Interesse ist die Frage, ob und in wie weit diese Struktur der von GaSe bereits ähnelt.

5.5.2 Ergebnisse der ARUPS

Die Experimente wurden bei BESSY am TGM-7 durchgeführt. Der Meßaufbau ist im Detail in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Der GaSe-Einkristall wurde durch Spalten im UHV präpariert. Die Schichten wurden mit unterschiedlichem Anteil an Se-Coverdampfung auf einer Si(111)-7×7-Probe gewachsen. Die Substratpräparation durch Flashen ist in Abschnitt 4.2 beschrieben. Vor der GaSe-Filmabscheidung wurde eine Si-Ga-Se-Halblage (s. 5.2) präpariert. Diese wurde ebenfalls mit ARUPS untersucht. Um weitgehend sicherzustellen, daß die Messung der halblagenterminierten Oberfläche nicht durch zusätzliche GaSe-Lagen auf der Probe verfälscht wird, wurde die Präparation folgendermaßen vorgenommen: die Ga-Abscheidung erfolgte

bei Raumtemperatur und betrug etwas mehr als eine Monolage. Danach wurde die Probe langsam erwärmt und ab 200°C der Se-Shutter geöffnet. Die Probe wurde dann in geringem Se-Druck (ca. 5 Å/min) auf 600°C geheizt und bei dieser Temperatur 8 Minuten gehalten. Bei 600°C ist keine feste GaSe-Phase auf der Probe stabil. Dies folgt z.B. aus GaSe-Desorptionsexperimenten, die selbst geschlossene Filme bei 600°C in wenigen Minuten vom Substrat entfernen [82]. Anschließend wurde mit LEED und UPS bzw. SXP die Ausbildung der Halblage verifiziert. Die Halblage ist bei Se-Überschuß offenbar wesentlich stabiler als die festen Ga-Se Phasen. Das Abdampfen von überschüssigem Ga wird durch Reaktion mit Se nicht behindert. Auf der, in dieser Weise präparierten Halblage wurde sukzessiv GaSe aus einer Quelle mit unterschiedlichem Anteil Se-Coverdampfung gewachsen.

Die kristallographische Orientierung (Γ -K-M bzw. Γ -M- Γ) wurde anhand des LEED-Bildes identifiziert und die Probe entsprechend dieser Richtung azimuthal ausgerichtet. Es wurde dann in 2° Schritten der Polarwinkel (Θ) des Analysators gegen die Probennormale in der Horizontalen gedreht und mit $h\nu=21$ eV UP-Spektren aufgezeichnet.

Die Bestimmung der Bandstruktur aus ARUPS-Spektren ist in Abschnitt 3.1.4 beschrieben. Die Auswertung der Spektren erfolgte am Computer mit einem teilweise automatisierten Verfahren. Die dazu verwendeten Makros zum Programm „Igor Pro“ wurden mir freundlicherweise von H. J. Crawack zur Verfügung gestellt und erläutert. Das Verfahren stützt sich auf den direkten Vergleich der gemessenen Spektren mit ihrer 2. Ableitung. Die Auswahl der Linien und ihre Einteilung in drei Kategorien (stark, mittel, schwach) wird „manuell“, d.h. mit dem Cursor vorgenommen. Die Umrechnung und Darstellung der Linien als Bindungsenergie gegen k_{\parallel} erfolgt automatisch.

Die folgenden Seiten zeigen die ARUP-Spektren eines Einkristalls, einer GaSe-Schicht mit 50 % Se-Coverdampfung und der Halblagenrekonstruktion. Alle drei Proben wurden jeweils entlang Γ -M- Γ (Abb. 5.24) und Γ -K-M (Abb. 5.25) aufgenommen. Der Vergleich der Spektren der GaSe-Schicht mit denen des Einkristalls zeigt weitgehende Übereinstimmung. Im allgemeinen sind die Emissionsmaxima des

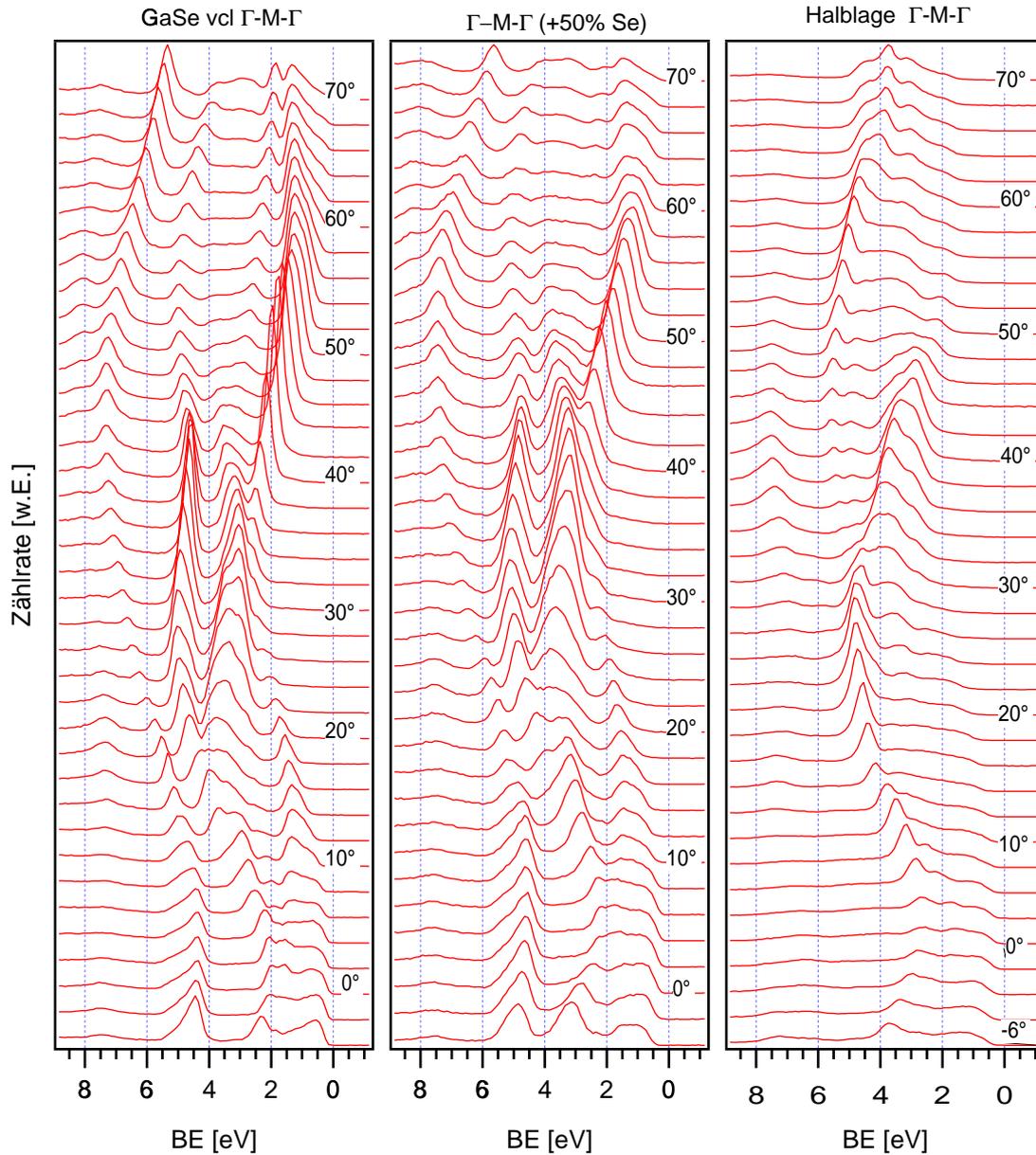


Abbildung 5.24: Winkelaufgelöste Valenzbandspektren entlang Γ -M- Γ . Jeweils alle 2° Θ wurde ein Spektrum aufgenommen. Die Spektren haben einen konstanten, dem Winkel entsprechenden Offset. Die Gradangaben beziehen sich auf die Stellung des Analysators zur Probennormalen (Polarwinkel Θ). Links: GaSe Einkristall (vakuumgespalten); Mitte: GaSe-Film (100 nm, mit 50% Se-Coverdampfung); Rechts: Halblagenrekonstruktion.

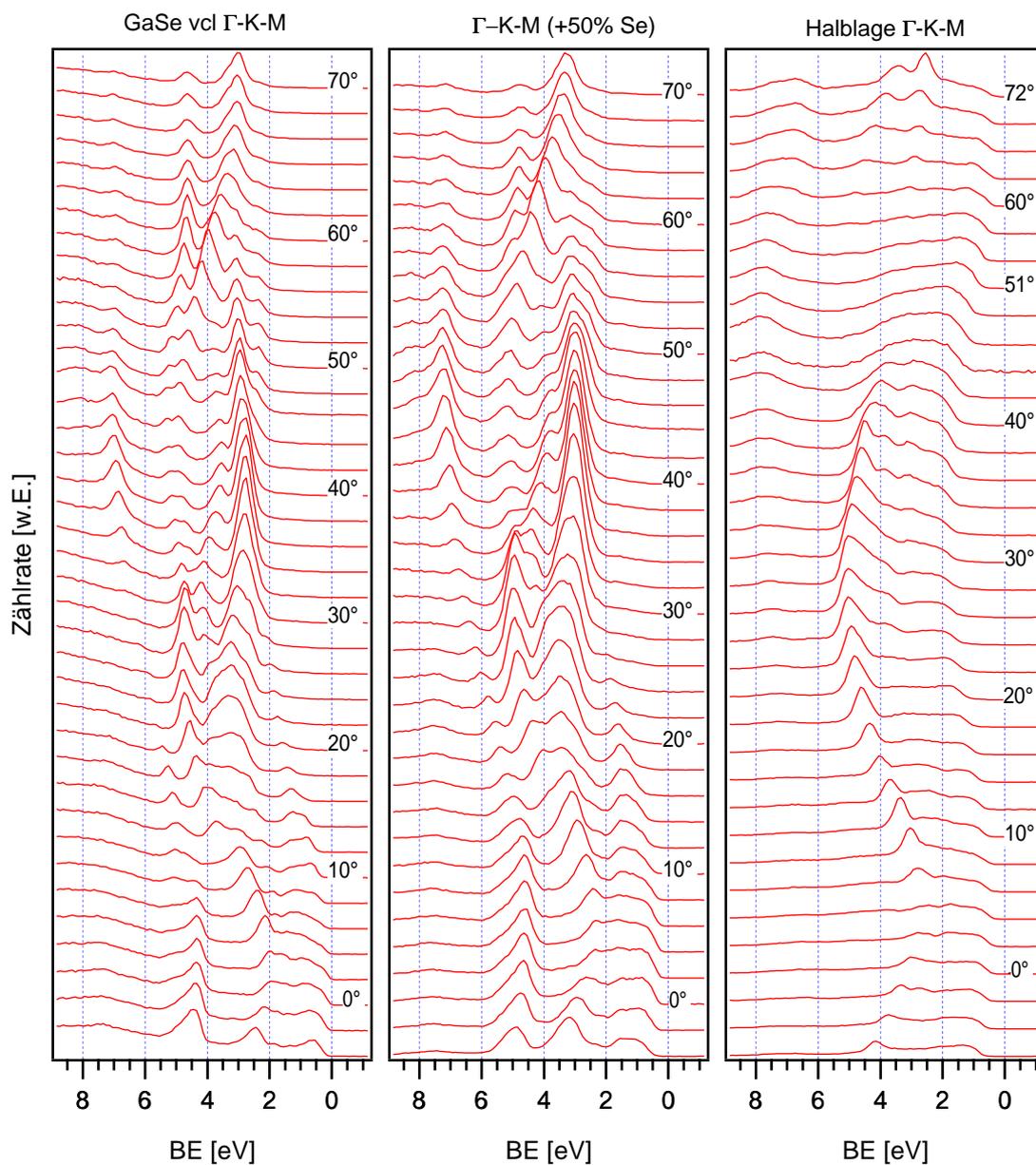


Abbildung 5.25: ARUPS-Spektren in Γ -K-M-Richtung. Jeweils alle 2° Θ wurde ein Spektrum aufgenommen. Die Intensitäten der, an der Halblage gemessenen Spektren, sind mit dem Faktor 1,67 multipliziert. Die Gradangaben beziehen sich auf die Stellung des Analysators zur Probennormalen (Polarwinkel Θ). Links: GaSe-Einkristall (vakuumgespalten); Mitte: GaSe-Film (100 nm, mit 50% Se-Coverdampfung); Rechts: Halblagenrekonstruktion.

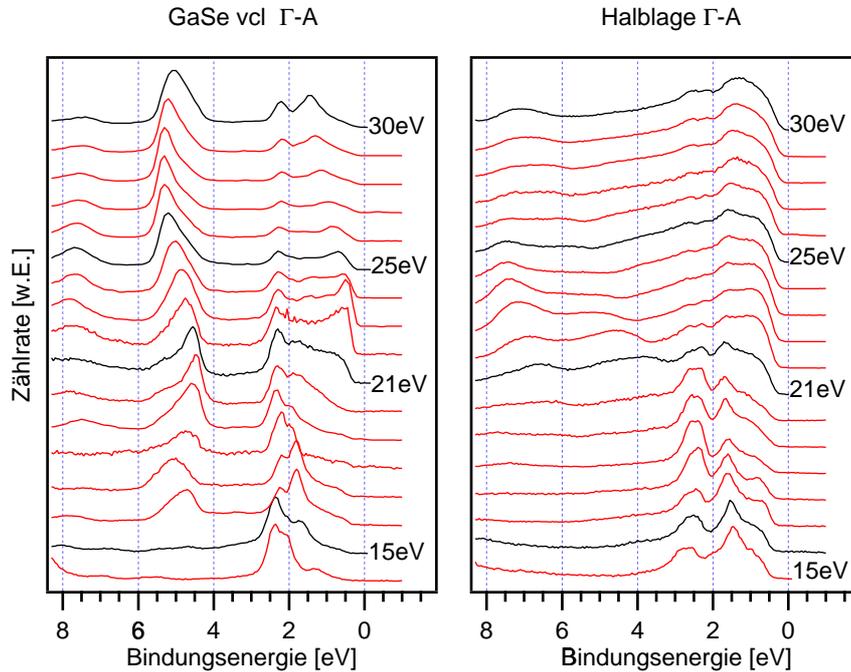


Abbildung 5.26: ARUPS-Spektren in Γ -A-Richtung (Normalemission $\Theta=0$). Zwischen $h\nu=14$ -30 eV wurde in 1 eV Schritten die Anregungsenergie variiert. Links: GaSe-Einkristall (vakuumgespalten); Rechts: Halblagenrekonstruktion.

Einkristalls besser aufgelöst als die der präparierten Schicht. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die bessere kristalline Qualität des Kristalls und dessen glatte Oberfläche zurückzuführen. In einigen Fällen sind Unterschiede in den Intensitäten der jeweiligen Maxima zu erkennen. Im Folgenden werden dafür zwei Beispiele für die Spektren entlang Γ -M- Γ gegeben.

- Die beim Einkristall deutlich erkennbaren Maxima zwischen $E_B=2$ -3 eV im Bereich $\Theta=46^\circ$ - 70° sind bei der Schicht nur schwach ausgeprägt.
- Die Spektren bei $\Theta=36^\circ$ zeigen ein unterschiedliches Intensitätsverhältnis für die beiden Maxima mit der niedrigsten Bindungsenergie.

Diese und weitere Unterschiede sind auch in den $E(k)$ -Diagrammen (Abb. 5.24 und 5.25) ersichtlich. Obwohl sie ebenfalls auf die unterschiedliche kristalline Qualität zurückzuführen sein könnten, ist es nicht auszuschließen, daß auch unterschiedliche

Polytypen oder Beimischungen anderer Phase, wie Ga_2Se_3 zu den Unterschieden beitragen.

Die Spektren der Halblage zeigen im allgemeinen, insbesondere aber am Γ -Punkt ($\Theta=0^\circ$) sowie entlang Γ -K-M geringere Intensitäten. Dies ist auch an den, in den vorigen Abschnitten gezeigten, schichtdickenabhängigen, winkelintegrierenden UP-Spektren in Normalemission, z.B. in Abbildung 5.20, zu erkennen. In den Abbildungen 5.25 wurde daher für die Halblagenspektren ein geringerer Abstand in der Darstellung gewählt, was einer Multiplikation der Intensitäten um den Faktor 1,67 entspricht. Erst bei nichtnormaler Emission treten Intensitätsmaxima hervor.

5.5.3 Die Bandstrukturen von GaSe und der Halblagenrekonstruktion

Die Peaklagen der Spektren wurden, wie eingangs beschrieben, ausgewertet. Sie ergeben die Bandstruktur durch ihre Auftragung gegen \mathbf{k}_{\parallel} (bzw. \mathbf{k}_{\perp} für Γ -A). Starke Linien sind in den folgenden Abbildungen als gefüllte Kreise, mittelstarke als offene Kreise mit Kreuz und schwache Linien als kleine Kreise dargestellt. In Abbildung 5.27 sind die erhaltenen Bandstrukturen von GaSe-Einkristall, Schicht und Halblagenrekonstruktion gezeigt. Wie bereits aus den Spektren erkennbar ist, sind die Bandstrukturen der GaSe-Schicht in sehr guter Übereinstimmung mit denen des Einkristalls. Die etwas schärferen Spektren des Einkristalls zeigen in der ausgewerteten Bandstruktur etwas mehr Details.

Die Bandstruktur der Halblage hat nur wenige dominierende Linien. Die Bindungsenergieverläufe der Maxima entlang \mathbf{k}_{\parallel} entsprechen jedoch weitgehend denen des GaSe-Kristalls. Die Stärke der Dispersion weicht jedoch von der entsprechenden GaSe-Bänder ab. Dies ist zu erwarten, da die Bandstruktur der Halblage eine rein zweidimensionale ist und somit die Unbestimmtheit von \mathbf{k}_{\perp} in den horizontalen Richtungen keine Rolle spielt (s. folgender Abschnitt).

Eine Gegenüberstellung der Dispersion entlang Γ -A (senkrecht zur Oberfläche) von Halblage und Einkristall ist in Abbildung 5.28 gegeben. Das innere Potential wurde durch eine Anpassung der Einkristallspektren in Γ -A an die von Doni et al.

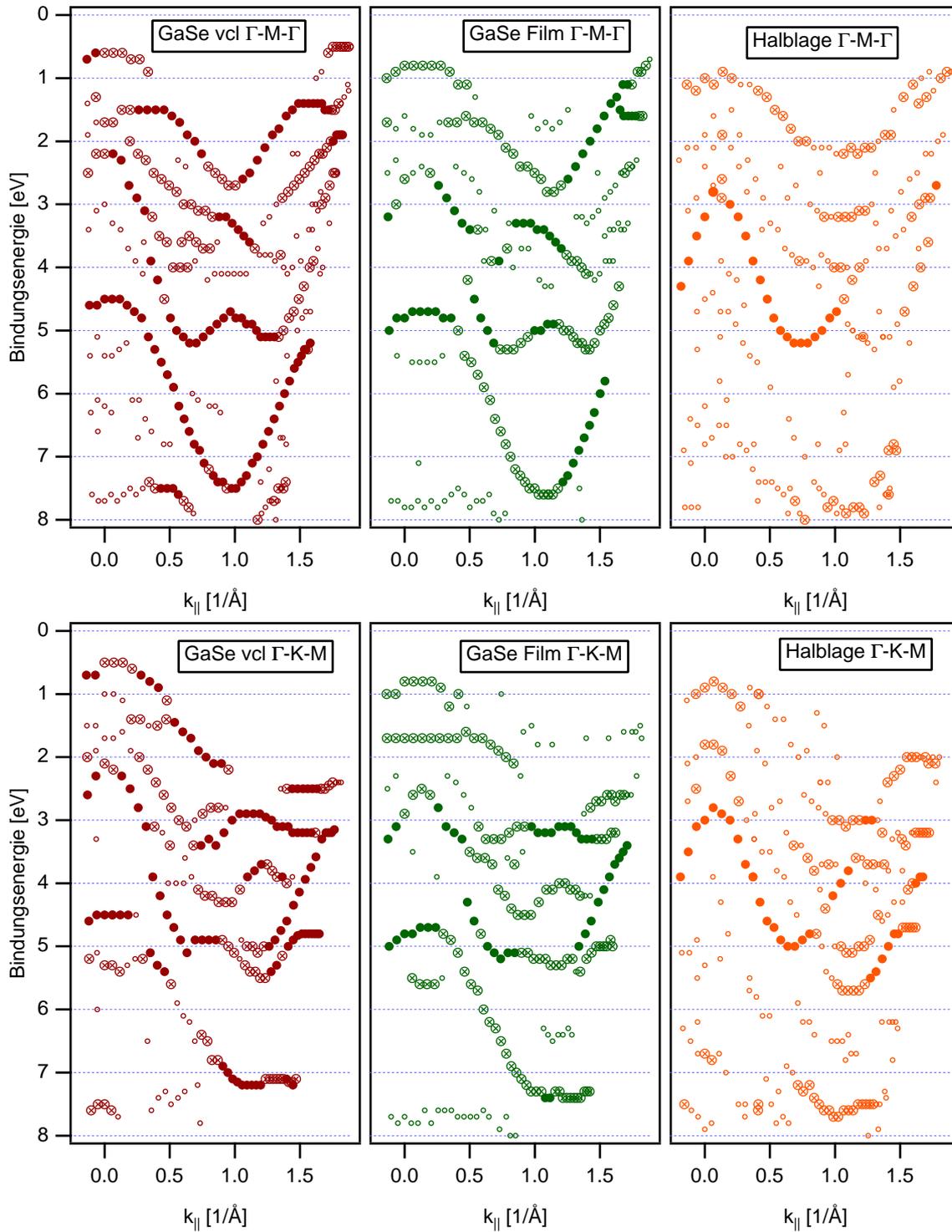


Abbildung 5.27: Die Auswertung der ARUP-Spektren in Γ -M- Γ -Richtung (oben) und Γ -K-M-Richtung (unten) ergibt die dargestellten Bandstrukturen. Linke Spalte: GaSe-Einkristall; Mittlere Spalte: GaSe-Schicht; Rechte Spalte: Halblagenrekonstruktion.

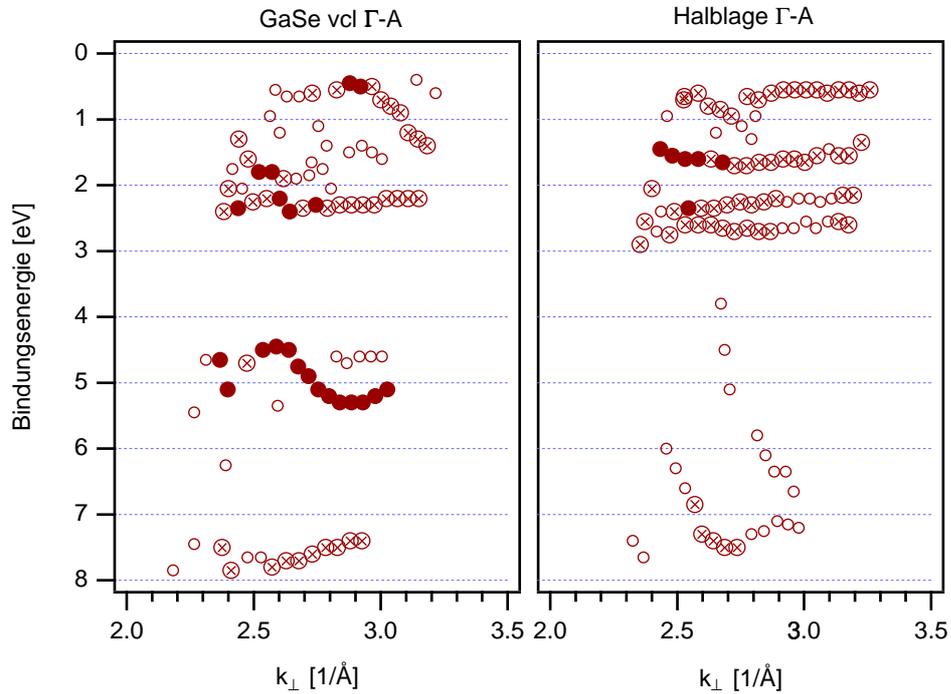


Abbildung 5.28: Die Auswertung der ARUPS-Spektren in Γ -A-Richtung ergibt die oben dargestellte Bandstruktur dieser Richtung. Links: GaSe Einkristall (vakuumgespalten), rechts: Halblagenrekonstruktion.

berechneten Bandstrukturen auf 15 eV festgelegt. Der Einkristall zeigt bereits kaum Dispersion der Bänder entlang dieser Richtung, was auf die geringe Wechselwirkung über die van der Waals-Lücke zurückzuführen ist. Für einige Bänder ist eine geringe Dispersion von bis zu 1 eV erkennbar. Diese Dispersion wird durch die Wechselwirkung von s - und p_z -Orbitalen senkrecht zu den Schichten verursacht. Die nicht dispergierenden Zustände bei $E_B \approx 2,2$ eV stammen von $Se p_x$ - und p_y -Orbitalen. Bei der Halblage sind schwache Emissionen (offene Kreise) eingetragen, die eine starke Dispersion aufweisen. Die zugehörigen Bänder können nur vom Si stammen. Alle anderen Emissionen zeigen keine Dispersion, wie es für zweidimensionale Systeme zu erwarten ist. Ob die zugehörigen Zustände alle reinen GaSe-Charakter oder auch Si-Beimischungen besitzen, kann hier nicht entschieden werden. Für die folgende Diskussion ist zu bemerken, daß die Halblage vier nicht dispergierende Bänder im Bereich von $E_B = 0,5$ - $2,8$ eV aufweist.

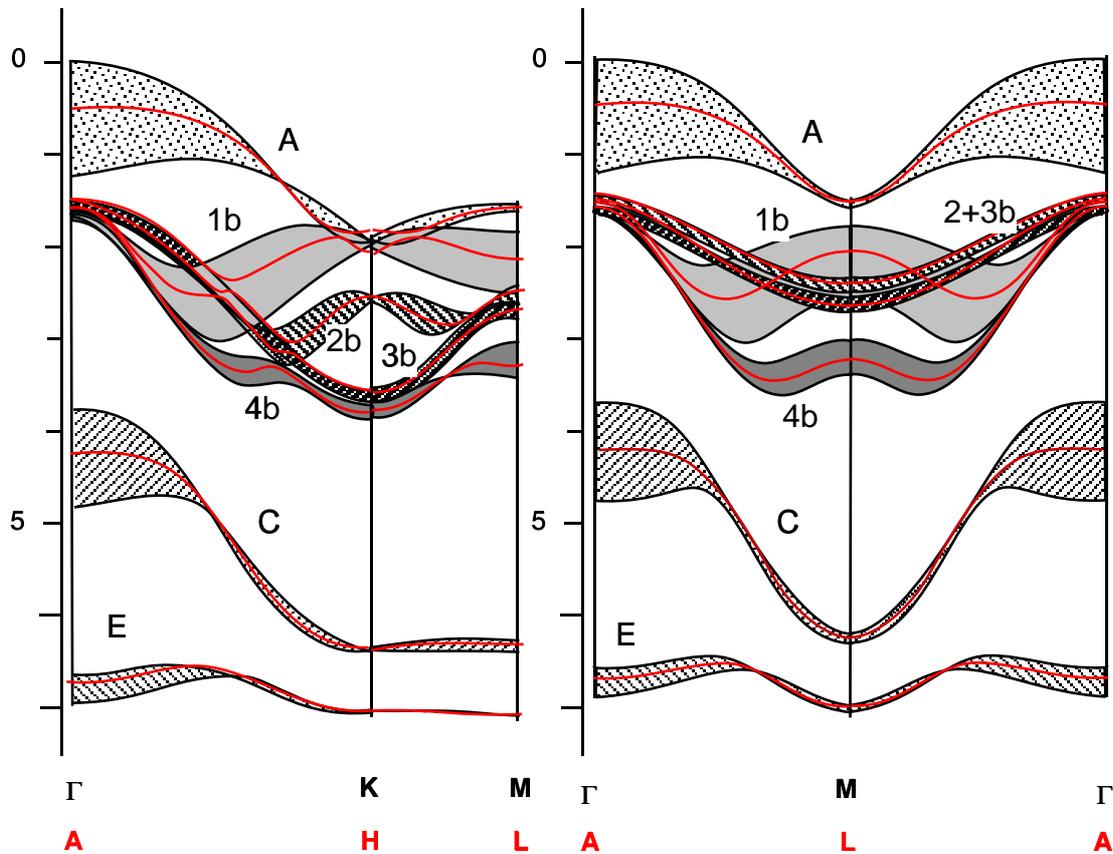


Abbildung 5.29: Die berechnete Bandstruktur des GaSe-Kristalls nach Doni et al. [23]. Je zwei Bänder sind zu einem Bereich zusammengefaßt (s.Text).

5.5.4 Vergleich mit berechneten Bandstrukturen

Ein Vergleich der gemessenen mit der von Doni et al. [23] berechneten Bandstruktur des GaSe-Kristalls (s. 1.1.3) zeigt gute Übereinstimmung. Die Rechnungen von Doni et al. mit einer „modified tight-binding“-Methode von 1979 gehören zu den „aktuellsten“ Bandstrukturrechnungen von GaSe.

Eine Schwierigkeit beim Vergleich von horizontalen Messungen in der BZ (Γ -K und Γ -M) mit den Rechnungen ist die unbekannte Lage der Meßwerte in der Brillouinzone (BZ): Da k_{\perp} unbestimmt ist, liegen die gemessenen Bandstrukturen in einer vertikalen Ebene der BZ, die von den Punkten Γ -K-H-A bzw. Γ -M-L-A aufgespannt wird (s. Abschnitt 1.1.3). Üblicherweise versucht man daher die einzelnen Bänder zu Bereichen zusammenzufassen, die den möglichen Verlauf der gemessenen

nen Bänder in der Ebene zwischen Γ -K und A-H bzw. Γ -M und A-L eingrenzen. Ein bestimmtes Band, welches z.B. in Γ -K bei 2 eV liegt und bei A-H auf 2,5 eV abgesunken ist, wird zu einem Bereich zwischen 2-2,5 eV zusammengefaßt. Eine eindeutige Zuordnung der Bänder in zusammengehörende Bereiche ist in Anbetracht der hohen Entartung der Bänder an den Symmetriepunkten schwierig. Die Bandstruktur von GaSe weist jedoch eine Besonderheit auf, die die Zuordnung etwas erleichtert: An der Oberfläche der BZ d.h. in der Ebene, die von A-H-L aufgespannt wird, fallen jeweils zwei Bänder zusammen. An den senkrechten Verbindungen Γ -A, M-L und K-H existieren demzufolge Aufspaltungen, die die Zuordnung ermöglichen. Durch Verfolgen der einzelnen Bänder in geschlossenen Kreisen ergibt sich ein Bereich für je zwei Bänder in Γ -K und Γ -M. Das gemeinsame, entartete Band an der Oberfläche der BZ liegt meist etwa in der Mitte des aufgespaltenen Bereiches. Das Ergebnis dieser Zuordnung ist in Abbildung 5.29 gezeigt. Zusammenhängende Bänder sind darin auf spezielle Weise schraffiert. Zusätzlich sind die entarteten Bänder der Oberfläche der BZ eingezeichnet. Die Aufspaltung der zusammengehörenden Bänder ist an den meisten Stellen so klein, daß selbst die maximale Aufspaltung jenseits der Auflösung der Spektren liegt. Die Beschreibung folgt der üblichen Einteilung der Bänder in die Gruppen A-C und E, wie sie in Abschnitt 1.1.3 eingeführt wurde. Je eine A,C und E und 4 B-Strukturen liegen im Meßbereich zwischen 0-9 eV. Die 4 B-Doppelbänder sind zur Vereinfachung der folgenden Diskussion in 1b-4b unterteilt.

GaSe-Einkristall

In Abbildung 5.30 sind die Meßwerte des Einkristalls zusammen mit den Rechnungen gezeigt. Die Bindungsenergieskalen wurden mit den Rechnungen abgeglichen.

Die A- und C-Bänder sind unmittelbar zuzuordnen. Ihre Aufspaltung bei Γ /A entspricht etwa der Maximalaufspaltung der Rechnung am Γ -Punkt. Dies ist auch aus der Dispersion in Γ -A-Richtung abzuleiten (s. Abb. 5.28). Die gemessene Dispersion in Γ -M und Γ -K stimmt nur für das A-Band in Γ -K-Richtung gut überein. In den anderen Fällen ist sie deutlich größer als von den Rechnungen vorhergesagt. Bei M/L liegen die Bänder 0,5 eV unter den Rechnungen. Der Abstand zwischen den

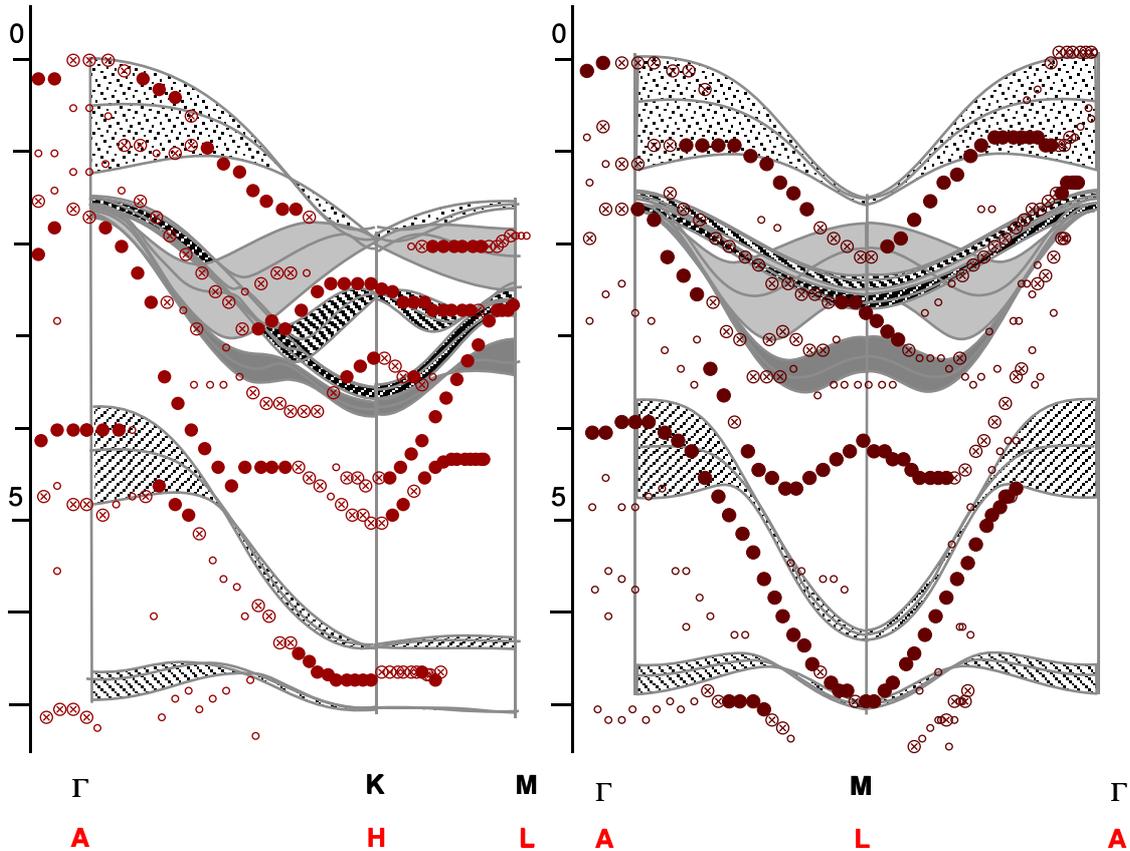


Abbildung 5.30: Überlagerung der Meßwerte des Einkristalls mit der berechneten Bandstruktur.

Bändern A und C ist etwas größer als in den Rechnungen. Die größte Abweichung zwischen der gemessenen und berechneten Dispersion von etwa 1,5 eV zeigt das 4b-Band bei K/H. Die Zuordnung der 4 Doppelstrukturen der B-Bänder ist dadurch etwas erschwert. Ansatzweise sind jedoch auch diese Bänder zu erkennen. Das 4b-Band zeigt hohe Intensität und liegt weit genug unter den anderen. Es ist in beiden Symmetrierichtungen vollständig ausgebildet. Die zwei mittleren Bänder, 2b und 3b, sind nur in Γ -K-M-Richtung gut zu verfolgen. In Γ -M-Richtung fallen sie zusammen und überlagern bei M/L das 1b-Band. Dieses liegt in den Messungen offenbar unter 2b+3b. Von 1b-3b sind in Γ -M-Richtung nur Teilstücke vorhanden, die durch den Vergleich mit Rechnungen zur Bandstruktur ergänzt werden können.

Als Ergebnis kann in Abbildung 5.31 die Bandstruktur von GaSe aus einer Kom-

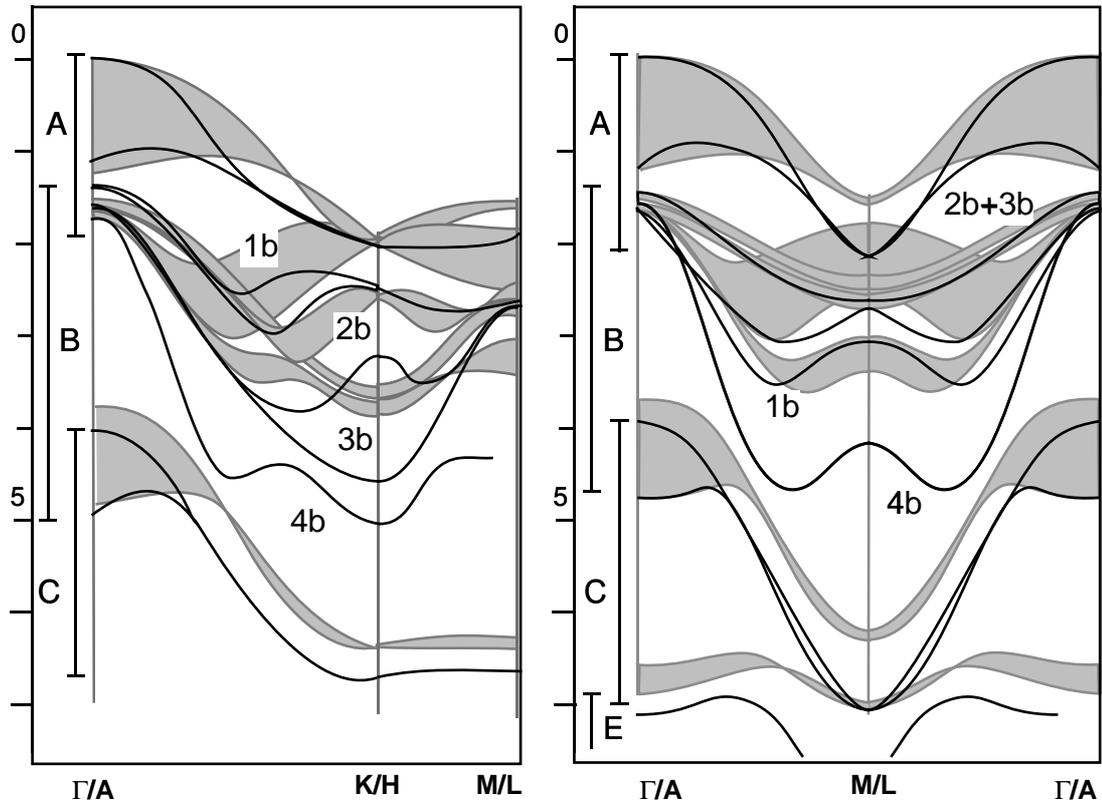


Abbildung 5.31: Die Meßwerte des Einkristalls wurden zu Bändern verbunden und in die Rechnungen von Doni et al. eingetragen.

bination von Rechnung und Meßwerten gezeichnet werden. Dazu wurden durch die Meßwerte Kurven gelegt. Fehlende oder mehrdeutige Stellen in den Messungen wurden in Anlehnung an die Verläufe der berechneten Kurven ergänzt.

Halblage

Die vergleichsweise schwachen und strukturarmen Spektren der Halblage erschweren die eindeutige Zuordnung. Denkbar ist auch, daß Anteile der Si-Bandstruktur in den Spektren vorhanden sind. Die Spektren sind mit 21 eV Anregungsenergie jedoch relativ oberflächenempfindlich. Darüber hinaus ist der Wirkungsquerschnitt von GaSe und der Halblage bei dieser Anregungsenergie erfahrungsgemäß bedeutend größer als für Si. (In den Abbildungen der vorangegangenen Abschnitten mußten die HeI

Spektren von Si um den Faktor 2 vergrößert werden, um mit der Halblage vergleichbare Intensitäten zu erhalten.) Dies läßt den Substrateinfluß als gering erscheinen.

Die Aufspaltung der GaSe-Bänder in den horizontalen Symmetrieebenen der BZ (z.B. entlang Γ -A) ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen den Lagen. Beim Übergang von einem 2H-Typ (Doni et al. haben die Rechnungen für den 2H- β -Typ vorgenommen) mit jeweils vier Ga- bzw. Se-Atomen pro Einheitszelle zu einer einzelnen Lage mit jeweils zwei Ga- bzw. Se-Atomen pro Einheitszelle halbiert sich die Anzahl der Bänder. Die Entartung der Bänder an der BZ-Oberfläche im Einkristall, d.h. in der Ebene A-H-L, wird dadurch auf die gesamte BZ ausgedehnt. Für GaSe existiert kein 1T-Polytyp (s. Abschnitt 1.1.2). Der beschriebene Effekt kann dennoch beobachtet werden, wenn es gelingt, eine einzelne Lage auf einem geeigneten Substrat abzuscheiden. Dies wurde von Klein et al. [99] an einer Monolage InSe auf Graphit gezeigt. Für die weitere Halbierung der GaSe-Lage, die in der Halblagenrekonstruktion vorliegt, ist eine weitere Entartung der Bänder zu erwarten, welche die Anzahl der Bänder noch einmal halbiert. Es sollte demnach für eine als freistehend angenommene Halblage im Bereich der A- und B-Bänder nur jeweils ein Band mit Sep_z (entsprechend A), Sep_x (B) und Sep_y (B) existieren. Die Elektronegativität von Si und Ga ist vergleichbar. Es können deshalb darüber hinaus analog zu den antibindenden und bindenden Ga-Ga-Zuständen (entsprechend C und E) zwei Bänder durch die Si-Ga-Bindungen erwartet werden.

In Abbildung 5.32 wurde versucht, die Meßpunkte zu Bändern zusammenzufassen (schwarze Linien). Die erkennbaren Strukturen weisen Ähnlichkeit mit Teilen der GaSe-Bandstruktur auf, die als graue, breite Linien in 5.32 unterlegt sind. Die C und E-Bänder sind nur andeutungsweise erkennbar. Dies kann auf den relativ geringen Wirkungsquerschnitt der Si-Ga-abgeleiteten Zustände zurückzuführen sein.

Das oberste Band zeigt gute Übereinstimmung mit den aus den Sep_z -Zuständen abgeleiteten A-Bändern des Einkristalls. Die Zuordnung dieses Bandes zum vollständig entarteten Sep_z -Band ist daher naheliegend. Aufgrund der gemessenen Spektren entlang Γ -A (s. Abb. 5.28) müssen mindestens vier Bänder am Γ -Punkt zwischen 0 und 2 eV (d.h. im Bereich der A- und B-Bänder) angesetzt werden. Eben-

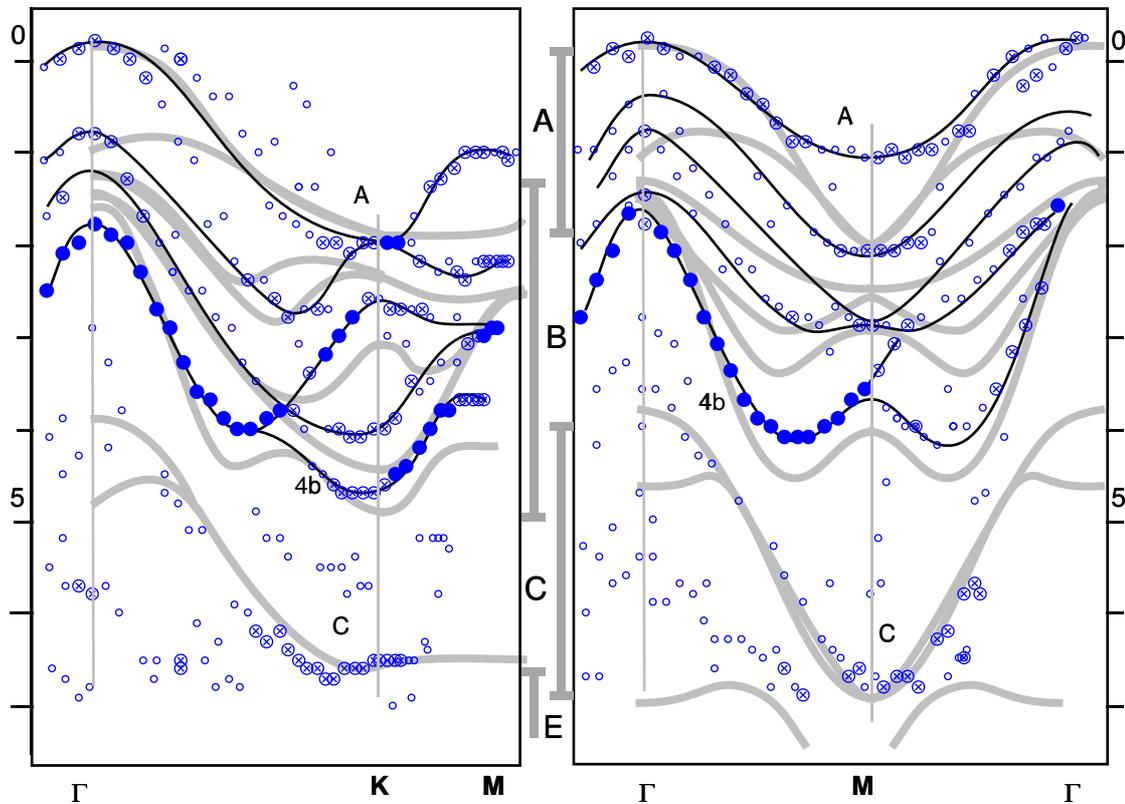


Abbildung 5.32: Die Meßwerte der Halblage sind in die korrigierte Bandstruktur eingetragen.

falls vier Bänder sind bei M jeweils in beiden Meßreihen (Γ -K-M und Γ -M- Γ) auf gleicher Höhe zu erkennen. Zwei davon, darunter das in den Spektren dominierende unterste Band (schwarze Kreise), können dem Se_{p_x} - bzw. dem Se_{p_y} -Band zugeschrieben werden. Das unterste B-Band zeigt in beiden Richtungen sehr gute Übereinstimmung mit dem 4b-Band des Einkristalls (graue, breite Linien in Abb. 5.32). Mindestens ein zusätzliches Band im Bereich A und B ist jedoch vorhanden. Zwei mögliche Erklärungen bieten sich dafür an. Einerseits könnte ein zusätzliches Band aus Oberflächenzuständen mit Si-Charakter abgeleitet sein. Andererseits können zwei zusätzliche Bänder aus den Si_{p_x} - und Si_{p_y} -Zuständen des obersten Si-Atoms erwartet werden. Die gemessene elektronische Bandstruktur entspräche dann nicht

einer freistehenden Ga-Se-Halblage sondern einer Si-Ga-Se-Schicht. Dafür sprechen auch die gefundenen Andeutungen der Si-Ga-Bindungen in den E und C Strukturen.

Die Bänder im Bereich A und B sind in der Halblage am Γ -Punkt um etwa 0,5 separiert. Das erklärt die scheinbare Strukturlosigkeit der Valenzbandspektren der Halblage in Normalemission. Im Einkristall ist durch das Zusammenfallen aller B-Bänder bei Γ/A die Zustandsdichte wesentlich inhomogener verteilt, was zu wenigen, klar separierten Linien führt.

Die zweidimensionale Bandstruktur läßt sich anhand der gezeigten Messungen nicht endgültig bestimmen. Die schwachen Linien, (kleine Kreise) sind in den Spektren aus Erhebungen gewonnen, die an der Grenze zum Untergrundrauschen liegen. Sie sind mögliche Anhaltspunkte, können jedoch keinesfalls alleine zur Bestimmung der Bandstruktur herangezogen werden. Die mittleren und starken Linien werden dagegen nicht durchgängig gemessen. Weitere Experimente mit anderen Anregungsenergien könnten zusätzliche Information liefern. Darüber hinaus sind selbstkonsistente Rechnungen zur Bandstruktur der Halblage für die Zuordnung der Bänder unabdingbar. Solche Rechnungen sind geplant, konnten aber leider nicht rechtzeitig fertiggestellt werden, um in diese Arbeit einzufließen. Sie bleiben daher einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Zusammenfassend zeigen die Spektren, daß die Halblage hinreichend große Probenbereiche bedeckt, um eine zweidimensionale Bandstruktur auszubilden. Anhand der Bandstruktur von GaSe konnte das Se_{p_z} -Band (A) und ein Se_{p_x} Band (4b) eindeutig zugeordnet werden. Durch die Hinzunahme der Si-Ga-Bindung können auch die C- und E-Zustände, sowie die zusätzlichen Bänder im B-Bereich erklärt werden. Die gute qualitative Übereinstimmung der elektronischen Bandstruktur der Halblage und des Einkristalls gibt einen Hinweis auf die guten Resultate der Epitaxie von GaSe auf Si(111). Bei der Schichtabscheidung auf Si(111) bildet sich eine Oberflächenterminierung $Si(111):GaSe_{HL}$ aus, die der eigentlichen GaSe-Schicht sehr ähnlich ist. Das Epitaxiesystem GaSe/Si(111) ist daher im Hinblick auf die elektronische Struktur als Homoepitaxiesystem auf einem 2% gitterfehlangepaßten Substrat zu verstehen.