

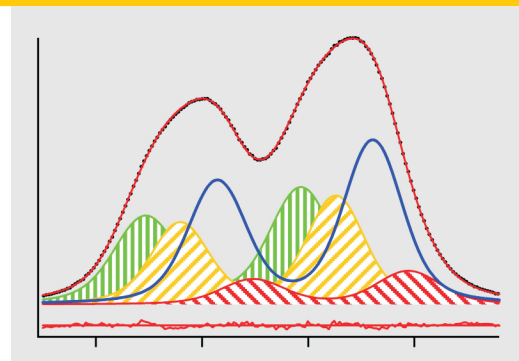
Modelluntersuchungen an Heterogrenzflächen von II-VI-Halbleitern

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Bastian Siepchen aus Rüsselsheim
April 2011 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Material- und
Geowissenschaften
Fachgebiet Oberflächenforschung



Modelluntersuchungen an Heterogrenzflächen von II-VI-Halbleitern

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Bastian Siepchen aus Rüsselsheim

1. Gutachten: Prof. Dr. W. Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. W. Ensinger

Tag der Einreichung: 04.02.2011

Tag der Prüfung: 01.04.2011

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-25420

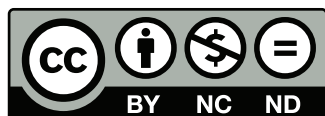
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2542>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 17. April 2011

(Bastian Siepchen)



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Grundlagen und Methoden	11
2.1. Halbleiter	11
2.1.1. Allgemeine Einführung	11
2.1.2. Physik der Oberflächen von Halbleitern	13
2.1.3. Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen	17
2.2. Wachstum von dünnen Schichten	20
2.2.1. Grundlagen des Schichtwachstums	21
2.3. Die verwendeten Materialien	24
2.3.1. Cadmiumsulfid - CdS	24
2.3.2. Cadmiumtellurid - CdTe	26
2.4. Die verwendeten Charakterisierungsmethoden	28
2.4.1. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	28
2.4.2. Elektronenbeugung (LEED)	33
2.4.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	34
2.4.4. Einkristalldiffraktometrie (XRD)	34
3. Experimentelle Durchführung	37
3.1. Vakuumsysteme	37
3.1.1. DAISY-FUN	37
3.1.2. SoLiAS	39
3.2. Präparation sauberer Kristalloberflächen	40
3.3. Abscheidung von dünnen Schichten	41
3.4. Auswertung von XP-Spektren	42
4. Oberflächeneigenschaften	47
4.1. CdS-Oberflächen	47
4.1.1. CdS (0001)	47
4.1.2. CdS (10 $\bar{1}$ 0)	55

4.2. CdTe-Oberflächen	60
4.2.1. CdTe (111)	60
4.2.2. CdTe (110)	65
4.3. Gegenüberstellung der Daten und Vergleich mit anderen Systemen	70
4.3.1. Geometrische Oberflächenstruktur	72
4.3.2. Elektronische Struktur	75
4.3.3. Surface-core-level-shifts	77
5. Das Wachstum von II-VI-Halbleitern	83
5.1. Das Wachstum von CdTe auf CdS-Oberflächen	83
5.1.1. AFM-Untersuchungen	85
5.1.2. Verlauf der S 2p-Linienintensität	87
5.1.3. XPS an Te 4d	88
5.1.4. XPS an Cd 3d	95
5.1.5. XPS an S 2p	97
5.1.6. Wachstum bei hohen Temperaturen	100
5.2. Das Wachstum von CdS auf CdTe-Oberflächen	103
5.2.1. Verlauf der Te 4d-Linienintensität	105
5.2.2. XPS an S 2p	107
5.2.3. XPS an Cd 3d	112
5.2.4. XPS an Te 4d	114
5.2.5. XPS an Te 4d auf der gewachsenen CdS-Schicht	115
5.2.6. XRD an CdS-Schichten	118
5.3. Zusammenfassung und Diskussion	120
5.3.1. Struktur und Wachstum der Schichten	120
5.3.2. Wachstumsraten der CdTe- und CdS-Schichten	123
5.3.3. Nukleation	125
5.3.4. Tellur auf CdS-Oberflächen	130
6. Elektronische Eigenschaften der Grenzflächen von II-VI-Halbleitern	135
6.1. Die CdTe/CdS-Grenzfläche	135
6.2. Die CdS/CdTe-Grenzfläche	140
6.3. Zusammenfassung und Diskussion	145
7. Zusammenfassung und Ausblick	151
Literaturverzeichnis	159

A. Anhang	I
Zusätzliche Anpassungen von XPS-Emissionslinien	I
Abbildungsverzeichnis	XII
Tabellenverzeichnis	XIV
Liste von verwendeten Abkürzungen	XV
Danksagungen	XVII
Lebenslauf	XIX
Publikationsliste	XXI



1 Einleitung

Die Verbindungshalbleiter aus Elementen der Gruppen II und VI haben auf Grund ihrer direkten Bandlücke große Bedeutung für die Elektronik und Optik. Sie kommen als Funktionsmaterialien für Leuchtschirme (ZnS), Linsen (ZnSe), Reflektoren (ZnSe), als Farbpigmente (CdS, CdSe, ZnS) und in Strahlungsdetektoren (für Infrarot-, Röntgen- und Gammastrahlung) zum Einsatz (HgTe, ZnTe, CdTe) [1]. Für die Photovoltaikindustrie hat Cadmiumtellurid (CdTe) in jüngster Vergangenheit eine große Bedeutung erlangt. Es kombiniert das große Potential eines hohen Wirkungsgrades mit der einfachen und kostengünstigen Präparierbarkeit von dünnen Schichten und entwickelte sich dadurch zu einem der größten Konkurrenten der Silizium-Technologie.

Sehr interessant ist dieses Material für die Wissenschaft, da es zwar den Weg in den Markt geschafft hat und sogar das Absorbermaterial des Marktführers First Solar (U.S.A.) ist [2], aber immer noch ein großes Potential zur Wirkungsgradsteigerung besteht. Auf Labormaßstab wurde mit 16,7% [3] etwa die Hälfte des theoretisch möglichen Wirkungsgrades von CdTe als Absorber erreicht, welcher in den letzten zehn Jahren aber nicht übertroffen wurde. Dennoch wird vermutet, dass der Solarstrom aus CdTe-Zellen der erste sein wird, dessen Produktionskosten das Niveau des Endverbraucherpreises erreicht (Netzparität) und damit in direkte Konkurrenz zu konventionellen Stromproduktionstechnologien treten wird [4]. Dies zeigt, dass ein genaues Verständnis der Eigenschaften von II-VI-Halbleitern von großer Bedeutung für die Nutzung von erneuerbaren Energien ist.

In CdTe-Solarzellen findet als weiterer II-VI-Halbleiter Cadmiumsulfid (CdS) als Kontaktpartner zum CdTe Verwendung. In der industriellen Produktion werden mit diesen Materialien Schichten in Dünnschichtverfahren wie "Close-Spaced-Sublimation" (CSS), chemische Baddeposition (CBD) und Kathodenzerstäubung (Sputtern) hergestellt [5]. Da diese Strukturen polykristallin aufwachsen, besitzen sie ein Gefüge aus Körnern unterschiedlicher Orientierung und Größe, welches eine genaue Modellierung seiner elektronischen Eigenschaften erschwert.

Für die Funktion der CdTe-Solarzelle stellt die Grenzfläche zwischen CdS und CdTe eine entscheidende Größe dar. Die relative Lage der Valenz- und Leitungsbander auf beiden Seiten (Bandanpassung) beeinflusst den Transport von Photoelektronen aus dem CdTe in Richtung Frontkontakt, weshalb sich im Leitungsband möglichst keine Barriere bilden sollte. Die Tatsache, dass diese Bauelemente für den technischen Einsatz in polykristalliner Form hergestellt werden, macht Rückschlüsse auf die Grenzfläche schwierig, da man nicht mehr von einer homogenen sondern von einer Vielzahl von Mikrorenzflächen mit unterschiedlichen elektro-

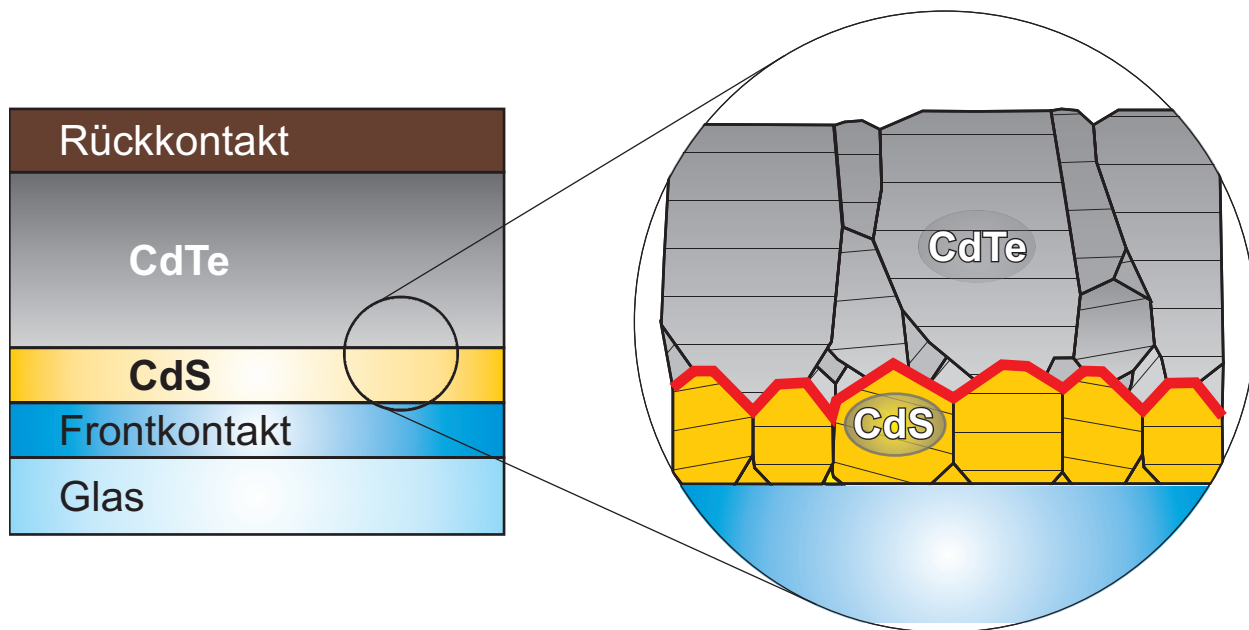


Abbildung 1.1.: Schichtaufbau einer CdTe-Solarzelle in Superstratkonfiguration und schematische Vergrößerung der polykristallinen CdTe/CdS-Grenzfläche. Die Schraffierung symbolisiert die kristalline Kornorientierung.

nischen Eigenschaften sprechen muss. In Abbildung 1.1 ist der Querschnitt einer typischen CdTe-Zelle in Superstratkonfiguration dargestellt. Bei diesem Aufbau werden die Schichten ausgehend vom Frontkontakt aufgebaut. Die Vergrößerung zeigt den polykristallinen Grenzflächenbereich zwischen CdS und CdTe, an dem Körner mit unterschiedlichen Orientierungen (dargestellt durch die Schraffierung) aufeinandertreffen. Untersuchungen von Lusitz et al. [6, 7] haben bereits gezeigt, dass der Wirkungsgrad der CdTe Solarzelle von der Textur, d.h. der Vorzugsorientierung, der Schichten abhängt. Es kann also vermutet werden, dass die Textur und damit die kristalline Orientierung der Grenzfläche auch einen Einfluss auf die Grenzflächeneigenschaften hat.

Bisherige wissenschaftliche Untersuchungen betrachten jedoch vorwiegend dieses polykristalline System und ermitteln deshalb nur einen Mittelwert über die vielen Einzelgrenzflächen. Da sich die Leistung einer solchen Solarzelle aber nicht aus den Mittelwerten aller Faktoren ergibt, sondern meist durch die schwächsten Glieder limitiert wird, ist es wichtig, an definierten Grenzflächen die Einflüsse der Orientierung zu bestimmen.

Diese Arbeit hat sich deshalb zum Ziel gesetzt, die Charakteristik der CdS/CdTe Grenzfläche für einkristalline Substrate zu untersuchen. Dies soll aufklären, ob die Grenzflächenorientierung das Schichtwachstum und die elektronische Bandanpassung beeinflusst. Die große Gitterfehlpassung zwischen CdS und CdTe von etwa 10% und die unterschiedlichen Kristallstrukturen, machen dieses System sehr interessant für eine detaillierte materialwissenschaftliche Untersuchung, da die aufwachsende Schicht durch die hohe Grenzflächenenergie verschiedene Effekte zeigen könnte. Diese könnten von verschiedenen Wachstumsmodi (z.B.

Insel- oder Lagenwachstum) über unterschiedliche Wachstumsraten bis hin zu verschiedenen Kristallstrukturen der Schicht (z.B. bei pseudomorphem Wachstum) reichen, je nachdem in welcher Orientierung das Substrat vorliegt. Weiterhin existieren bei den Verbindungshalbleitern auch Gitterorientierungen, die sich durch eine Stapelung von polaren Ebenen auszeichnen. An Oberflächen bzw. Grenzflächen solcher Orientierungen werden in der Regel spezielle Strukturen oder Durchmischungen beobachtet, die eine Ladungsneutralität herstellen [8, 9]. Für die elektrischen Eigenschaften spielen außerdem Defekte an der Grenzfläche eine wichtige Rolle, die in Folge der Gitterfehlanpassung an der Grenzfläche oder in der Schicht vorliegen können [10, 11]. Es wird vermutet, dass solche Defekte durch eine Durchmischung der Grenzfläche während eines Temperschritts mit CdCl_2 (Aktivierung) reduziert werden und dadurch erst Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad verwirklicht werden können [12–14]. Das Vorkommen solcher Defekte und die Möglichkeit sie durch Interdiffusion auszuheilen, könnten wiederum von der genauen Struktur der Grenzfläche abhängen. Auch in dieser Hinsicht könnte die vorliegende Arbeit tiefere Einblicke ermöglichen.

Die Kernmethode, mit der die genannten Effekte in dieser Arbeit untersucht werden sollen, bildet die Photoelektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle. Diese Methode ermöglicht die gleichzeitige Untersuchung von chemischen und elektronischen Eigenschaften bei einstellbarer Oberflächenempfindlichkeit. Weiterhin wurde die Struktur und Morphologie der Substrat- und Schichtoberfläche durch Beugung von niederenergetischen Elektronen (LEED), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Röntgenbeugung (XRD) untersucht.

Auf die gewonnenen Ergebnisse wird nach der Einführung der wichtigsten theoretischen Grundlagen (Kapitel 2) und der Beschreibung der Experimente und Analysen (Kapitel 3) detailliert eingegangen. Dabei beschäftigt sich Kapitel 4 zunächst mit den Oberflächeneigenschaften der CdS und CdTe Substratkristalle unterschiedlicher Orientierung, Kapitel 5 mit dem Wachstum der Schichten auf diesen Substraten bei verschiedenen Temperaturen und Kapitel 6 mit der Bestimmung der Bandanpassung an den hergestellten Grenzflächen. Diese drei Kapitel schließen jeweils mit einer Diskussion der Ergebnisse und einer Gegenüberstellung mit Literaturdaten. Kapitel 7 gibt abschließend eine Zusammenfassung der wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit und daraus abgeleiteter Fragestellungen.

Die vorliegende Arbeit soll das Verständnis der polykristallinen CdS/CdTe Grenzfläche auf mikroskopischer Skala verbessern und damit zur Optimierung der Solarzelle beitragen. Zusätzlich sollen die Ergebnisse als erstes generelles Modell für Heterogrenzflächen zwischen gitterfehlangepassten II-VI-Halbleitern Verwendung finden.



2 Grundlagen und Methoden

In diesem Kapitel werden grundlegende Konzepte, Materialeigenschaften und Analysemethoden erläutert, die zum Verständnis dieser Arbeit nötig sind. CdTe und CdS gehören auf Grund ihrer elektronischen Eigenschaften zur Materialklasse der Halbleiter. In Abschnitt 2.1 werden deren Eigenschaften beschrieben und genauer auf Oberflächen- und Grenzflächen eingegangen. In Abschnitt 2.2 wird die Physik des Schichtwachstums erklärt und in Abschnitt 2.3 die Eigenschaften der verwendeten Materialien aufgeführt. Zur Untersuchung der Proben kamen die Methoden XPS, LEED, AFM und XRD zum Einsatz, die in Abschnitt 2.4 beschrieben werden.

2.1 Halbleiter

2.1.1 Allgemeine Einführung

Als Halbleiter werden im Allgemeinen Elemente und Verbindungen bezeichnet, deren besetzte elektronische Zustände durch eine Lücke von unbesetzten Zuständen getrennt sind. In dieser Bandlücke E_g existieren im Idealbild keine Zustände. Die energetisch tiefer liegenden und besetzten Zustände werden als Valenzband (VB) und die höher liegenden und damit unbesetzten Zustände werden als Leitungsband (LB) bezeichnet. Die Bandlücke wird durch das Valenzbandmaximum E_{VBM} und das Leitungsbandminimum E_{LBM} begrenzt. Diese Zusammenhänge sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

Die Bandlücke ist die Ursache, weshalb diese Materialien eine mit der Temperatur ansteigende Leitfähigkeit besitzen. Nahe am absoluten Temperaturnullpunkt verhalten sich Halbleiter wie Isolatoren. Mit zunehmender Temperatur T kommt es zur Anregung von Elektronen ins

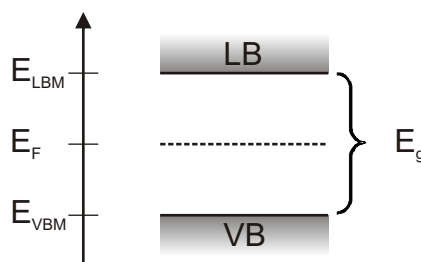


Abbildung 2.1.: Schematisches Energiediagramm eines Halbleiters.

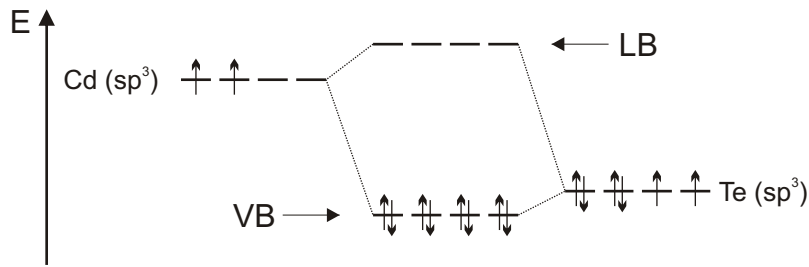


Abbildung 2.2.: Bildung von bindenden und antibindenden Zuständen und damit Bildung von Valenz- und Leitungsband am Beispiel CdTe.

Leitungsband. Diese Elektronen zusammen mit den entstandenen Elektronen-Löchern im Valenzband tragen dann zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Dieses Phänomen kann mit Hilfe der Fermi-Dirac-Verteilung $f(E)$ erklärt werden (Gleichung 2.1, k : Boltzmann-Konstante), die die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustand angibt. Die Fermi-Energie E_F entspricht dem Niveau, das mit einer Wahrscheinlichkeit von $1/2$ besetzt ist und liegt bei undotierten Halbleitern bei $T = 0K$ in der Mitte der Bandlücke. Durch Dotierung ist es möglich die Fermi-Energie zu verschieben und damit die Leitfähigkeit zu erhöhen.

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)} \quad (2.1)$$

Man unterscheidet zwischen Elementhalbleitern, die sich in der 4. Gruppe des Periodensystems finden (Si, Ge), und Verbindungshalbleitern, die sich z.B. aus Elementen der 3. und 5. Gruppe (III-V Halbleiter, z.B. GaAs, InSb) oder Elementen der 2. und 6. Gruppe (II-VI Halbleiter, z.B. CdTe, ZnSe) zusammensetzen. Gemeinsam ist diesen Halbleitern, dass ihre Atome vierfach tetraedrisch koordiniert sind (Diamant-, Zinkblende- oder Wurtzitstruktur) und im Schnitt 4 Valenzelektronen besitzen. Der Bindungscharakter der Elementhalbleiter ist kovalent. Von den III-V Halbleitern zu den II-VI Halbleitern nimmt dieser höheren ionischen Charakter an [15, 16]. Daraus leiten sich Konsequenzen für Oberflächenstrukturen und elektronische Grenzflächeneigenschaften ab [8, 17–19].

Die Bildung der elektronischen Bänder kann entsprechend der Bildung von Molekülorbitalen nach der LCAO-Methode (Linear Combination of Atomic Orbitals) beschrieben werden. Demnach spalten die sp^3 -Hybridorbitale der Bindungspartner in bindende und antibindende Zustände auf, die das Valenzband und das Leitungsband bilden [16]. Bei Verbindungshalbleitern bestehen die Bindungen zwischen unterschiedlichen Elementen, deren Orbitale bei verschiedenen Energien liegen. In Abbildung 2.2 ist dies für CdTe veranschaulicht. Daraus wird ersichtlich, dass das Valenzband mehr Anioncharakter (Te) und das Leitungsband mehr Kationcharakter (Cd) besitzt.

Eine weitere Einteilung der Halbleiter erfolgt anhand der Bandstruktur in direkte und indirekte

te Halbleiter, die das Absorptionsverhalten von Licht stark beeinflusst. Als direkte Halbleiter werden Materialien bezeichnet, deren absolutes Leitungsbandminimum sich bei gleichem Impuls des Valenzbandmaximums befindet. Diese besitzen einen hohen Absorptionskoeffizienten, da die Absorption ohne Beteiligung eines weiteren Teilchens möglich ist. Vertreter der direkten Halbleiter sind in der Regel die Verbindungshalbleiter. Bei indirekten Halbleitern befinden sich die absoluten Extrempunkte der Bänder nicht am gleichen Punkt des Impulsraums. Als Folge besitzen sie ein schwächeres Absorptions- bzw. Emissionsverhalten, da diese Prozesse nicht ohne die Beteiligung eines Phonons zur Impulserhaltung ablaufen können.

2.1.2 Physik der Oberflächen von Halbleitern

Oberflächen stellen im Allgemeinen eine Phasengrenze zwischen fest und gasförmig dar, an der der Festkörper endet und das Vakuum oder die Gasphase beginnt. Atome, die sich an dieser Grenze also an der Oberfläche befinden, besitzen eine höhere Energie als jene im Volumen. Dies wird ersichtlich, wenn man sich die Bildung einer Oberfläche durch den Schnitt durch einen Festkörper und die für das Aufbrechen von atomaren Bindungen benötigte Energie vorstellt. Atome im Volumen befinden sich in einem Kräftegleichgewicht in alle Raumrichtungen, wohingegen an einer Oberfläche eine Kraftkomponente fehlt. Dieser Sachverhalt verursacht die so genannte Oberflächenspannung, die eine Triebkraft zur Verringerung der Oberfläche darstellt.

Für kristalline Verbindungshalbleiter haben Oberflächen noch eine Reihe weiterer Konsequenzen, die einerseits aus dem kovalenten Bindungsanteil und andererseits aus der unterschiedlichen Ladung der beteiligten Atome entspringen. Neben der Oberflächenspannung nehmen deshalb die Anzahl der gebrochenen Bindungen pro Oberflächenatom und die Ladungsneutralität entscheidend Einfluss auf die Energie der Oberfläche.

Bei Verbindungshalbleitern muss zwischen polaren und unpolaren Oberflächen unterschieden werden. Unpolare Oberflächen setzen sich zu gleichen Teilen aus Anionen und Kationen zusammen, sind also neutral. In der Zinkblende- bzw. der Wurtzitstruktur trifft dies für die $\{110\}$ bzw. die $\{10\bar{1}0\}$ und die $\{11\bar{2}0\}$ Oberflächen zu. Polare Oberflächen sind entweder Anion- oder Kation-terminiert und damit geladen. Dies trifft für die $\{100\}$, die $\{111\}$ bzw. $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ und die $\{0001\}$ Oberflächen zu. Die Terminierung hängt von der Orientierung des präparierten Kristalls ab. Wird ein Kristall entlang einer polaren Ebene getrennt, ist die eine Hälfte Anion- und die andere Hälfte Kation-terminiert (Abbildung 2.3).

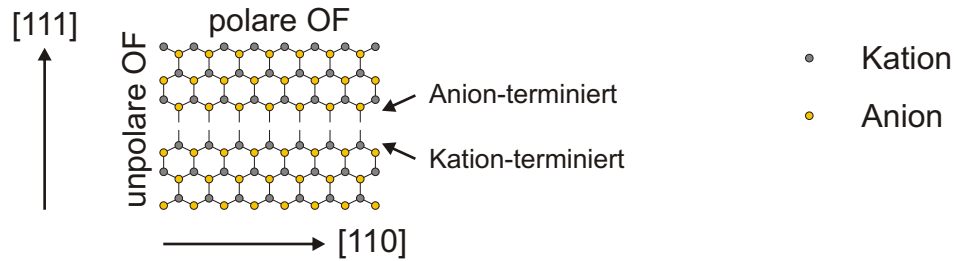


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Terminierung einer polaren und unpolaren Oberfläche (OF) eines Verbindungshalbleiters. Der Schnitt entlang einer (111)-Ebene resultiert in einer Kation- (unten) und in einer Anion-terminierten (oben) Oberfläche.

Strukturelle Effekte

Das Streben von Oberflächen nach dem Zustand geringster Energie führt zu Oberflächenstrukturen, die in der Regel von einer einfachen Ableitung aus der Volumenstruktur abweichen. Dabei spielen die Präparationsbedingungen eine große Rolle wodurch eine Oberfläche in verschiedenen Strukturen vorliegen kann.

Eine Verschiebung der Atome in den ersten Lagen senkrecht zur Oberfläche wird als Relaxation bezeichnet. Die Periodizität des 2D-Gitters ändert sich in diesem Fall nicht gegenüber dem Volumen. Eine der bekanntesten Relaxationen ist die der GaAs (110) Oberfläche [20], die durch eine Minimierung der Energie der gebrochenen Oberflächenbindungen ("dangling bonds") getrieben wird. Details hierzu werden in Abschnitt 4.3 zusammen mit Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert.

Sind Atome an einer Oberfläche lateral gegenüber ihrer Volumenposition verschoben oder zum Teil gar nicht erst vorhanden, spricht man von einer Rekonstruktion [21, 22]. Für polare Oberflächen spielen Rekonstruktionen eine große Rolle, da eine geladene Oberfläche nicht stabil wäre [23, 24]. Die Ladungsneutralität kann in diesen Fällen z.B. durch Entfernen von Oberflächenatomen realisiert werden [25], womit eine Änderung der Periodizität des Oberflächengitters verbunden ist. In dieser Arbeit wurde zu dessen Beschreibung die Wood'sche Notation verwendet, bei der die Struktur der Oberfläche oder die Anlagerung eines Adsorbates relativ zur Volumenstruktur angegeben wird [26]:

$$S(hkl) = \kappa \left(\frac{|b_1|}{|a_1|} \times \frac{|b_2|}{|a_2|} \right) R\varphi^\circ - \eta A \quad (2.2)$$

$S(hkl)$ beschreibt das Substrat und dessen Orientierung und κ die Zentrierung der Oberflächen-Einheitszelle (p: primitiv, c: zentriert). Die Quotienten b/a geben das Verhältnis der beiden Gitterkonstanten wieder (b: Oberflächenzelle, a: Volumenzelle). $R\varphi^\circ$ ist die

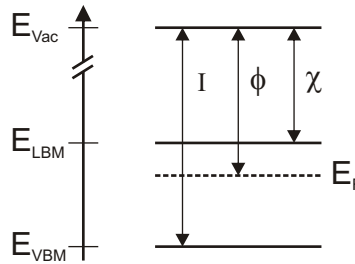


Abbildung 2.4.: Oberflächenpotentiale eines Halbleiters.

Rotation der Oberflächenzelle gegenüber dem Volumen. Im Falle eines Adsorbates gibt η die Anzahl der adsorbierten Atome pro Elementarzelle und A die Spezies an.

Eine weitere Möglichkeit der Energieminimierung ist die Facettierung. Hierunter versteht man die Ausbildung von definierten Oberflächen, die nicht parallel zur Gesamtoberfläche liegen. Solche Oberflächen können ausgebildet werden, wenn sie eine geringere Energie besitzen und die Temperatur während der Präparation hoch genug ist, um einen erheblichen Umlagerungsprozess durch Diffusion zu erlauben. Details der Oberflächenstrukturen der in dieser Arbeit untersuchten Materialien werden in Kapitel 4 diskutiert.

Oberflächenpotentiale

Zur Beschreibung der elektronischen Oberflächeneigenschaften von Halbleitern sind drei wichtige Bezugsgrößen nötig, die in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Wie bei Metallen beschreibt die Austrittsarbeit ϕ den Abstand zwischen Fermi-Niveau und Vakuumniveau E_{vac} . Da das Fermi-Niveau eines Halbleiters eine variable Größe darstellt, wird zusätzlich das Ionisationspotential I als Abstand zwischen Vakuumniveau und Valenzbandmaximum und die Elektronenaffinität χ als Abstand zwischen Vakuumniveau und Leitungsbandminimum definiert. Mit XPS (Abschnitt 2.4.1) sind die Austrittsarbeit und das Ionisationspotential an der Oberfläche direkt erfassbar.

Surface Core Level Shift (SCLS)

Die veränderte Umgebung von Oberflächenatomen gegenüber denen im Volumen führt zu einer Bindungsenergieverschiebung der kernnahen Elektronen, die z.B. mit hochauflösender Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen werden kann und als erstes auf metallischen Oberflächen nachgewiesen wurde [27]. Da in dieser Arbeit eine Reihe von SCLS ermittelt wurden, wird nun im Folgenden diese Verschiebung nach dem Modell von Mönch et al. [28] beschrieben.

Um die Zusammenhänge an der Oberfläche zu verstehen, muss zunächst die Bindungsenergie E_{kat}^{vol} für ein Kation im Volumen eines Ionenkristalls bestimmt werden. Als Referenz dazu dient die Bindungsenergie E_m^{vol} , die es im Volumen in der neutralen Form, also als Metall, besitzt:

$$\Delta E_{kat}^{vol} = E_{kat}^{vol} - E_m^{vol} \quad (2.3)$$

In einem einfachen elektrostatischen Modell kann diese Verschiebung ΔE_{kat}^{vol} durch zwei Beiträge beschrieben werden. Zum Einen eine Verschiebung ΔE_{Lad}^{vol} durch einen Ladungstransfer $e_0 \Delta q_{vol}$ zu den nächsten Nachbarn und zum Andern durch die zusätzliche Energie E_{Mad}^{vol} im Potential des ionischen Gitters (Madelung Potential [29]).

$$\Delta E_{kat}^{vol} = \Delta E_{Lad}^{vol} + E_{Mad}^{vol} = \frac{\Delta q_{vol} e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{A}{d_m} - \frac{\Delta q_{vol} e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha_{vol}}{d_{kat}} = \frac{\Delta q_{vol} e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{A}{d_m} - \frac{\alpha_{vol}}{d_{kat}} \right) \quad (2.4)$$

Dabei sind d_m und d_{kat} die Abstände zum nächsten Nachbarn in der metallischen und der ionischen Umgebung. α_{vol} ist die Madelung-Konstante für den entsprechenden Kristalltyp (Tabelle 2.1) und A ein Geometriefaktor, der die Verteilung der übertragenen Ladung beschreibt [30]. Ein Wert von 2 entspricht einer homogenen Verteilung innerhalb einer Kugel und ein Wert von 3 innerhalb einer Kugelschale.

Für die Energieverschiebung eines Kations an der Oberfläche einer ionischen Verbindung relativ zu seinem neutralen Zustand im Metall muss Gleichung 2.4 umgeschrieben werden und der Ladungstransfer an der Oberfläche $e_0 \Delta q_{OF}$ und eine Madelung-Konstante α_{OF} für die Oberfläche eingesetzt werden. Dabei wird angenommen, dass die Abstände zu den nächsten Nachbarn konstant bleiben und denen im Volumen entsprechen.

$$\Delta E_{kat}^{OF} = \frac{\Delta q_{OF} e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{A}{d_m} - \frac{\alpha_{OF}}{d_{kat}} \right) \quad (2.5)$$

Die Energieverschiebung ΔE_{kat}^{SCLS} eines Oberflächenkations relativ zu einem Volumenkation ergibt sich aus der Differenz von Gleichung 2.4 und 2.5. Wie Mönch et al. bei ihren Untersuchungen von (110)-Oberflächen von III-V Halbleitern herausfanden, liegt der Ladungstransfer zwischen Anionen und Kationen an der Oberfläche im Bereich des Ladungstrfers im Volumen. Unter der Annahme $\Delta q_{OF} \approx \Delta q_{vol}$ vereinfacht sich die Gleichung dann zu:

$$\Delta E_{kat}^{SCLS} = \Delta E_{kat}^{OF} - \Delta E_{kat}^{vol} = \frac{\Delta q_{vol} e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha_{vol} - \alpha_{OF}}{d_{kat}} \right) \quad (2.6)$$

Parameter	Struktur	Wert	Quelle
α_{vol}	Zinkblende	1.638	[33]
	Wurtzit	1.641	[33]
α_{OF}	Zinkblende (110)	1.491	[32]
	Wurtzit (10 $\bar{1}$ 0)	1.459	[32]
	Wurtzit (11 $\bar{2}$ 0)	1.506	[32]
Δq_{vol}	CdTe	0.322	[34]
	CdS	0.395	[34]
	GaP	0.24	[34]
	GaAs	0.198	[34]
	GaSb	0.149	[34]
	InSb	0.155	[34]
A	GaAs, GaSb, InSb	3.32	[30]
	CdS, CdTe	2.77	[30]
d_{kat} [\AA]	CdTe	2,8	[35]
	CdS	2.52	[35]
	GaP	2.36	[35]
	GaAs	2.44	[35]
	GaSb	2.62	[35]
	InSb	2.8	[35]

Tabelle 2.1.: Parameter zur Bestimmung von SCLS an unpolaren Oberflächen.

Demnach hängt der SCLS allein vom Unterschied des Madelung-Potentials zwischen Volumen und Oberfläche ab. In Tabelle 2.1 sind einige Parameter zusammengefasst, mit deren Hilfe sich SCLS abschätzen lassen. Mönch et al. nutzen in ihren Berechnungen für die (110) Oberflächen einen Wert für $\alpha_{OF} = 0,85\alpha_{vol}$, der aus einer einfachen Formel durch das Abzählen der nächsten Nachbarn nach [31] hervorgeht. In Tabelle 2.1 sind hingegen berechnete Werte von Mark et al. [32] angegeben. In Abschnitt 4.3.3 wird dieses Modell in Zusammenhang mit den in dieser Arbeit gemessenen SCLS diskutiert.

2.1.3 Halbleiter-Halbleiter-Grenzflächen

Halbleiter-Grenzflächen spielen eine wichtige Rolle in der heutigen Elektronik. Die elektronischen Eigenschaften solcher Kontakte werden maßgeblich von der Anpassung der Bänder auf beiden Seiten bestimmt, weshalb deren Kenntnis von großem technologischem und wissenschaftlichem Interesse ist. Stehen verschiedene Materialien in Kontakt, ist die Bandanpassung an deren Grenzfläche generell durch Barrieren gekennzeichnet, die den Stromtransport beeinflussen. An Halbleiter-Heterogrenzflächen versteht man darunter den Abstand zwischen den beiden Leitungs- bzw. den Valenzbändern. Diese werden im Energiediagramm als Lei-

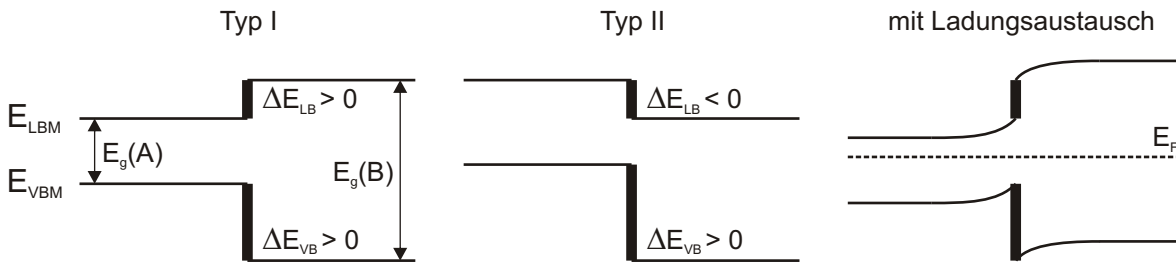


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Bandanpassung an einer Heterogrenzfläche zweier Halbleiter. Durch die unterschiedlichen Bandlücken kommt es zu Diskontinuitäten im Verlauf der Leitungs- und Valenzbänder, die als zwei verschiedene Typen klassifiziert werden können. Durch einen Ladungsaustausch (rechts) kann es zudem in beiden Halbleitern zu Bandverbiegungen im Bereich der Grenzfläche kommen.

tungsbanddiskontinuität ΔE_{LB} und Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} (oder auch als Sprünge) bezeichnet. Zwischen ihnen gilt folgende Beziehung:

$$\Delta E_{VB} + \Delta E_{LB} = E_G(B) - E_G(A) \quad (2.7)$$

Abhängig von der relativen Lage der Bandkanten unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Anpassungstypen, die in Abbildung 2.5 dargestellt sind. Bei Typ I sind ΔE_{VB} als auch ΔE_{LB} größer als null. Bei Typ II haben beide verschiedene Vorzeichen. Die Ausbildung der Barrieren ist im Allgemeinen unabhängig von der Dotierung der beiden Halbleiter, diese kann jedoch einen Ladungsaustausch verursachen und in Folge dessen zu einer Bandverbiegung führen.

Ein einfaches Modell zur Vorhersage der Bandanpassung ist die Elektronenaffinitätsregel (Anderson-Modell [36]). Es basiert auf dem Angleich der Vakuumniveaus der beiden Halbleiter und berechnet die Diskontinuitäten aus den Differenzen der Elektronenaffinitäten bzw. den Ionisationspotentialen:

$$\begin{aligned} \Delta E_{LB}(A, B) &= \chi(A) - \chi(B) \\ \Delta E_{VB}(A, B) &= I(B) - I(A) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Im Vergleich mit experimentell ermittelten Bandanpassungen ergeben sich jedoch häufig Abweichungen, weshalb neben der Elektronenaffinitätsregel einige weitere Modelle entwickelt wurden [37]. Eine Schwäche ist zum Beispiel, dass die Elektronenaffinität von der Orientierung und Terminierung der Oberfläche abhängen kann, weshalb verschiedene Werte für ein Material existieren [38, 39]. Im Modell von Harrison et al. [40] werden deshalb die Valenzbanddiskontinuitäten aus den Differenzen von Ionisationspotentialen ermittelt, die ohne

Oberflächenanteile aus "empirical tight-binding"-Rechnungen bestimmt wurden. Einen anderen Ansatz verfolgen Tersoff et al. [41], um den Einfluss eines Dipolsprunges durch Grenzflächenzustände zu berücksichtigen. Solche Zustände können im Volumen eines Halbleiters zwar nicht existieren, da sie sich in der "verbotenen" Bandlücke befinden. An der Grenzfläche können jedoch Wellenfunktionen des Kontaktpartners in die Bandlücke tunneln, wodurch diese virtuellen Zustände real werden und durch Ladungsträger besetzt werden können. Entscheidend ist nun die Verteilung dieser Zustände und deren Charakter (d.h. eher leitungsband- oder valenzbandartig), die aus der komplexen Bandstruktur berechnet werden müssen. Tersoff et al. definieren aus diesen Berechnungen ein Ladungsneutralitätsniveau (charge neutrality level CNL, branch point energy), welches den Übergang von positiver zu negativer Ladung auf den Grenzflächenzuständen beschreibt, wenn die Fermi-Energie darunter oder darüber liegt. Im Modell von Tersoff et al. stellen diese "branch point"-Energien das Referenzniveau für die Bandanpassung dar. Der Valenzbandsprung ergibt sich dann aus deren relativer Position zu den Valenzbandkanten:

$$\begin{aligned}\Delta E_{LB}(A,B) &= [E_{LBM}(A) - E_{BP}(A)] - [E_{LBM}(B) - E_{BP}(B)] \\ \Delta E_{VB}(A,B) &= [E_{BP}(A) - E_{VBM}(A)] - [E_{BP}(B) - E_{VBM}(B)]\end{aligned}\tag{2.9}$$

Dieses Modell liefert gute Voraussagen von Bandanpassungen für epitaktische, nicht polare und atomar scharfe Grenzflächen [37]. Im Hinblick auf das in dieser Arbeit untersuchte System CdS-CdTe kann jedoch nicht von diesem einfachen Fall ausgegangen werden, weshalb die Ermittlung zuverlässiger Werte auch eine experimentelle Bestimmung einschließen muss. CdS und CdTe besitzen unterschiedliche Kristallstrukturen und Gitterkonstanten (siehe Abschnitt 2.3). Die wachsende Schicht muss deshalb je nach kristalliner Substratorientierung an fremde Oberflächeneinheitenzellen "andocken" und zudem eine Fehlanpassung von etwa 10% abbauen. Daraus könnten eine Reihe von Effekten resultieren, die die elektronischen Eigenschaften des Heterokontakts beeinflussen.

Einerseits könnte die Schicht verspannt aufwachsen, was die elektronische Struktur ihres Valenzbandes verändern [42–45] und dadurch die Bandanpassung beeinflussen könnte. Andererseits könnten strukturellen Defekten in Form von Versetzungen an der Grenzfläche eingebaut werden, die zu elektronischen Störstellen innerhalb der Bandlücke führen [11].

Für letztere spielt die Abruptheit der Grenzfläche und damit deren Chemie eine wichtige Rolle, da Grenzflächen durch Interdiffusion durchmischen oder unter Bildung von anderen Verbindungen reagieren können [21]. Für die CdTe/CdS-Grenzfläche wird eine Durchmischung der Grenzfläche als essentiell für hohe Solarzellwirkungsgrade erachtet [46], da nur an interdiffundierten Kontakten hohe Ladungsträgerlebensdauern beobachtet werden [47–49]. Die Durchmischung kann durch einen so genannten Aktivierungsschritt erreicht werden, welcher einen empirisch optimierten Tempersschritt in Zusammenspiel mit CdCl₂ [50–52] oder chlor-

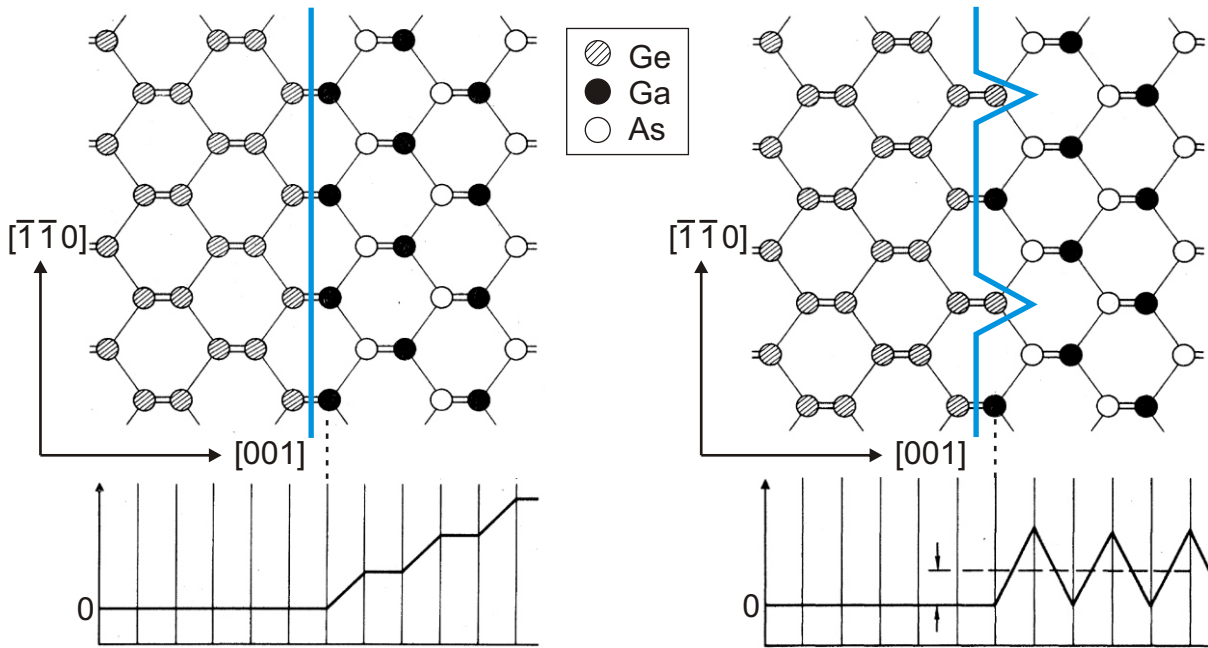


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung einer polaren (001) Grenzfläche zwischen Ge und GaAs und des Verlaufs des elektrostatischen Potentials Φ . Links) Abrupte Grenzfläche mit divergierendem Potential. Rechts) Mit umverteilten Ladungen und Grenzflächendipol δ [9].

haltigen Gasen [53] beinhaltet. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit auch ein Augenmerk darauf gelegt, ob die Interdiffusion auf einem der verwendeten Substrate und damit die elektrischen Eigenschaften begünstigt werden.

Ein weiterer Einfluss könnte sich an polaren Grenzflächen zwischen CdS und CdTe auf die elektrische Bandanpassung auswirken. Wie in Abbildung 2.6 am Beispiel einer scharfen (001) Grenzfläche zwischen Ge und GaAs gezeigt wird, ergibt sich durch die abwechselnde Anordnung von negativen As-Ebenen und positiven Ga-Ebenen ein divergierendes elektrostatisches Potential [9]. Um eine stabile Konfiguration einzunehmen, muss sich eine solche Grenzfläche umordnen. Solche stabilen Konfigurationen können auf verschiedenen Wegen erreicht werden und davon abhängige Dipole verursachen [54, 55], die die Bandanpassung verändern. Besonders interessant wäre ein solcher Einfluss für die technische Anwendung von CdS und CdTe, da diese als polykristalline Schichten bevorzugt in Richtung ihrer polaren (0001) bzw. (111) Gitterebenen wachsen [56] und demnach an ihrem Kontakt auch ein hoher Anteil an polaren Grenzflächen zu erwarten ist.

2.2 Wachstum von dünnen Schichten

Die Herstellung von Halbleiterschichten ist eine Voraussetzung für die Untersuchung von Halbleitergrenzflächen und deren Einsatz als Bauteil. Aus diesem Grund wurde eine Viel-

falt an Verfahren wie z.B. die chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung (CVD, PVD) [57, 58], die chemische Badabscheidung (CBD) [59] und die "Close-Space Sublimation" (CSS) entwickelt [5, 60].

In dieser Arbeit wurden die Materialien durch thermisches Verdampfen der Verbindung (Cd-Te, CdS) hergestellt. Dies ist eine Ultrahochvakuum-Technologie, bei der ein Molekularstrahl auf das Substrat gerichtet wird, der auf diesem Weg keine Stöße mit dem Restgas erleidet [61]. In dieser Arbeit wurde der Strahl durch eine Effusionszelle erzeugt und durch eine Blende kontrolliert. Die Wachstumsraten sind gering und liegen im Bereich von 1 Å/s.

Bei der Epitaxie werden in der Regel einkristalline Substrate verwendet, an denen sich die Teilchen des Molekularstrahls geordnet anlagern können. Hierbei unterscheidet man zwischen Homo- und Heteroepitaxie. Bei der Homoepitaxie bestehen Substrat und Schicht aus dem gleichen Material. Bei der Heteroepitaxie sind beide Materialien verschieden wodurch es zu unterschiedlichen Wachstumsphänomenen kommen kann, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

Zur Beschreibung des Schichtsystems wird in dieser Arbeit die Bezeichnung in der Form "Schicht/Substrat" verwendet. Das bedeutet, das zuerst genannte Material ist die Schicht, zweiteres das Substrat.

2.2.1 Grundlagen des Schichtwachstums

Die Herstellung einer Schicht aus der Gasphase stellt einen Nichtgleichgewichtsprozess dar, bei dem mehr Teilchen aus der Gasphase adsorbieren als desorbieren. Für das Verbleiben der Teilchen auf dem Substrat sind die Keimbildung und das Keimwachstum entscheidend [21, 58]. Die freie Enthalpie G eines Keims lässt sich in einen Oberflächenbeitrag ΔG_{OF} und einen Volumenbeitrag ΔG_{Vol} aufteilen:

$$\Delta G_{ges} = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{OF} \quad (2.10)$$

Bei Annahme eines kugelförmigen Keims ist dessen Oberflächenenergie proportional zu $4\pi r^2$ und der Volumenanteil proportional zu $-\frac{4}{3}\pi r^3$. Somit ist die Änderung der Oberflächenenergie gleich der Oberfläche des Keims multipliziert mit dessen Oberflächenspannung pro Fläche γ :

$$\Delta G_{OF} = 4\pi r^2 \gamma \quad (2.11)$$

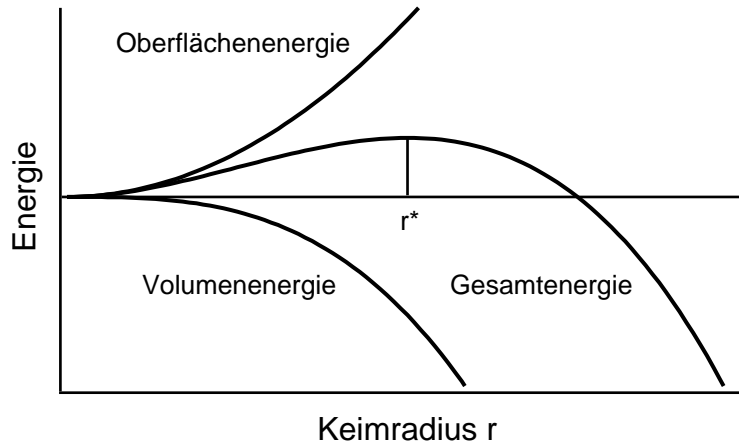


Abbildung 2.7.: Energie eines Keims in Abhängigkeit seines Radius.

Die Änderung der Energie des Keimvolumens hängt ab von dessen Volumen, dem relativen Volumenbeitrag pro Atom Ω und dem Beitrag pro Atom zur Bindungsenergie des Clusters $\Delta\mu_r$. Diese nimmt mit der Übersättigung p/p_0 in der Gasphase zu:

$$\Delta G_{Vol} = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\Omega} \cdot \Delta\mu_r = -\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{\Omega} \cdot kT \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (2.12)$$

Wegen des negativen Vorzeichens wird eine Reduktion der Gesamtenergie durch den Volumenterm ersichtlich. Die Schaffung neuer Oberfläche hingegen führt zu einer Erhöhung der Energie, die zu einer Destabilisierung des Keims führt. Die Auftragung der freien Enthalpie gegen den Keimradius in [Abbildung 2.7](#) zeigt deshalb zunächst ein Maximum beim kritischen Keimradius r^* . Erst wenn Keime diesen Radius überschritten haben, sind sie stabil und lösen sich nicht mehr auf.

Die Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht bestimmt den Wachstumsmodus der Schicht. Hierbei unterscheidet man drei grundlegende Modi ([Abbildung 2.8](#)). Lagenweises Wachstum (Frank-van der Merwe) tritt auf, wenn die Wechselwirkung von Atomen der Schicht zum Substrat größer ist als untereinander, d.h. die Bildung von neuer Grenzfläche ist energetisch günstiger als von neuer Oberfläche. Bei Inselwachstum (Volmer-Weber) ist das Gegenteil der Fall, hier ist die Wechselwirkung an der Grenzfläche geringer, weshalb es günstiger ist neue Oberfläche zu bilden. Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov) ist ein gemischter Modus. Dieser tritt auf, wenn die Wechselwirkung an der Grenzfläche zunächst groß ist, danach aber die Wechselwirkung der auftreffenden Atome untereinander größer ist als zu den ersten Monolagen. Dies kann z.B. bei einer Gitterfehlpassung auftreten.

Unter einer Gitterfehlpassung versteht man das Verhältnis ϵ bei unterschiedlichen Gitterkonstanten a von Substrat und Schicht ([Gleichung 2.13](#)). Sie haben zur Folge, dass die

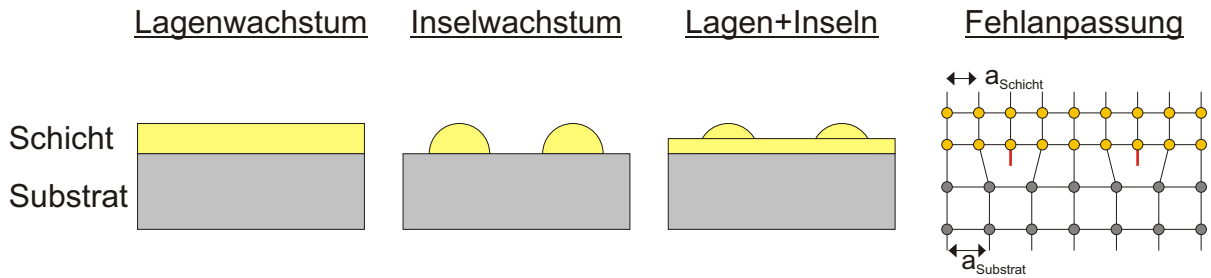


Abbildung 2.8.: Wachstumsmodi von Schichten auf Oberflächen und schematische Darstellung einer Gitterfehlanpassung, bei der die Schicht eine kleinere Gitterkonstante besitzt als das Substrat und in diesem Beispiel deshalb Defekte an der Grenzfläche eingebaut werden.

Kompatibilität der Gitter entweder durch strukturelle Defekte an der Grenzfläche (Versetzungen) hergestellt wird oder das Gitter der Schicht durch elastische Spannungen verzerrt wird. In Abhängigkeit der Fehlanpassung können Schichten bis zu einer kritischen Dicke Spannungen aufnehmen bevor auch hier Versetzungen eingebaut werden. Für eine Fehlanpassung von 1% liegen die kritische Schichtdicken im Bereich von 100 \AA [62].

$$\epsilon = \frac{a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}} \quad (2.13)$$

Bei der Anlagerung von Atomen auf einem Substrat existieren abhängig von dessen atomarer Oberflächenstruktur mehrere Adsorptionsplätze, die sich in ihrer Koordination und Energie unterscheiden können. Für ein hexagonales Substrat sind dies der einfach koordinierte Top-Platz, der 2fach koordinierte Brückenplatz (B2), der 3fach koordinierte Muldenplatz (H3 oder "hollow") und der vierfach koordinierte T4-Platz. Anschauliche Darstellungen finden sich in der Fachliteratur [8, 20, 63].

Die oben genannten Effekte sind spezifisch für eine bestimmte Oberflächenstruktur und können je nach Oberflächenorientierung variieren. Auf polykristallinen Substraten können deshalb lokal verschiedene Wachstumsmodi vorliegen und von Korn zu Korn des Substrats variieren, je nachdem welcher Modus für die spezifische Kornoberfläche thermodynamisch am günstigsten ist. Das Gefüge einer solchen Schicht wird dann auch von kinetischen Faktoren bestimmt, wobei die Körner überwiegen, bei denen die Keim- und Schichtbildung am schnellsten ablaufen. Das Beispiel in Abbildung 2.9 zeigt eine polykristalline Schicht mit einzelnen großen Körnern, die ihren Ursprung auf speziell orientierten Körnern des Substrats nehmen (die Orientierung wird durch die Schraffierung symbolisiert). Auf anders orientierten Körnern hat sich die Schicht nur inselartig gebildet und wurde schließlich von den schnell wachsenden Körnern unter Bildung von Poren überdeckt.

Für das Wachstum von CdTe-Schichten wird auf polykristallinen CdS-Substraten unterhalb

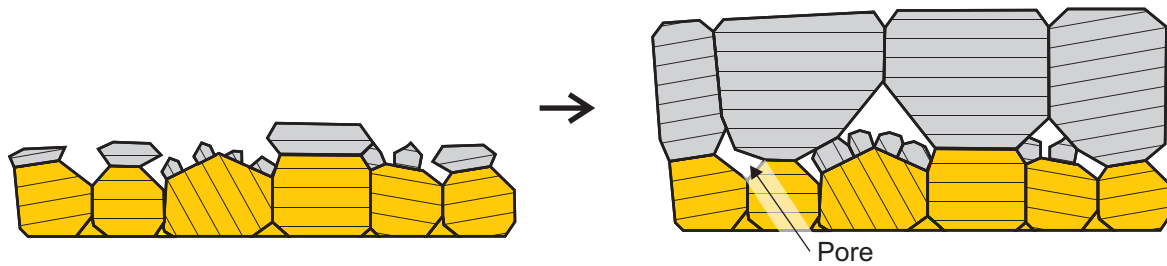


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des Wachstums einer Schicht auf einem polykristallinen Substrat. Links) Frühes Stadium. Rechts) Schnell gewachsene Körner überwiegen und schließen Poren und kleinere Körner ein.

von ca. 450 °C ein stark texturiertes Wachstum in $[111]$ -Richtung beobachtet [6]. Ein Zusammenhang mit mikroskopischen Einflüssen der Keimbildung und des Keimwachstums soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Einen Überblick zur Wachstumscharakteristik von polykristallinen Schichten und systematische Untersuchungen von CdTe auf polykristallinem CdS gibt [7].

2.3 Die verwendeten Materialien

In dieser Arbeit wurden zwei Materialien aus der Gruppe der II-VI Halbleiter untersucht. Diese Halbleiter setzen sich aus einem Anion der 6. Hauptgruppe (Chalkogene, Erzbildner) und einem Kation der 2. Hauptgruppe (Erdalkalimetalle), bzw. der 2. Nebengruppe (Zinkgruppe), zusammen. Als Vertreter dieser Klasse wurden Cadmiumsulfid (CdS) und Cadmiumtellurid (CdTe) untersucht, da deren Untersuchung neben wissenschaftlichen Gesichtspunkten auch im Hinblick auf die Verwendung in CdTe-Solarzellen interessant sind. Beide Materialien besitzen eine direkte Bandlücke [64–66], die mit zunehmender Ordnungszahl des Anions bei gleichem Kation sinkt.

2.3.1 Cadmiumsulfid - CdS

CdS kommt in der Natur als Mineral Greenokite und Hawleyite mit gelber Farbe vor [67]. Greenokite kristallisiert im hexagonalen System mit der Wurtzit-Struktur. Hawleyite kristallisiert im kubischen System mit der Zinkblende-Struktur. Verschiedene physikalische Daten für CdS in Wurtzit-Struktur sind in Tabelle 2.2 angegeben. Alle weiteren Daten beziehen sich ebenfalls auf diese Modifikation, da in dieser Arbeit nur Experimente mit Kristallen in der Wurtzit-Struktur durchgeführt wurden.

Die stabile Struktur des CdS ist Wurtzit. Diese ist durch die abwechselnde Stapelung von he-

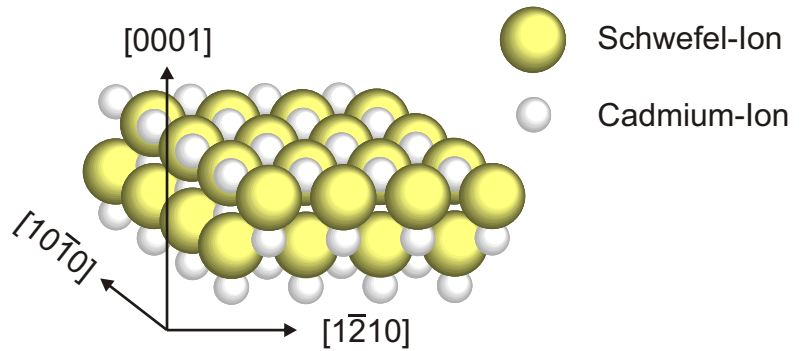
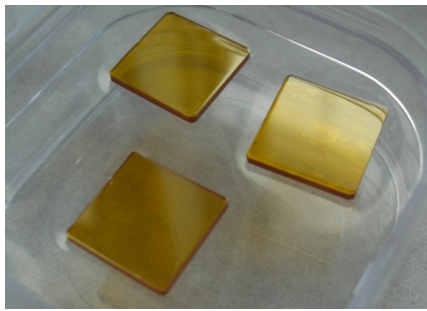


Abbildung 2.10.: Foto von verwendeten CdS-Substratkristallen und Modell der CdS-Kristallstruktur.

xagonal dicht gepackten Anion- bzw. Kation-Ebenen entlang der c-Achse in der Reihenfolge ABAB gekennzeichnet. Die Koordination der Atome ist wie in der kubischen Zinkblende-Struktur vierfach. Ein Schema dieser Struktur ist in [Abbildung 2.10](#) gezeigt. Die Indizierung des Wurtzitgitters erfolgt in dieser Arbeit mit den Miller-Bravais Indizes in der Viererschreibweise (HKIL) [\[29\]](#).

In dieser Arbeit wurden CdS-Substratkristalle wie in [Abbildung 2.10](#) mit zwei verschiedenen Oberflächenorientierungen verwendet. Zum Einen die (0001)-Oberfläche, welche auf Grund der Bindungsverhältnisse in einer polaren Anion- (000 $\bar{1}$)-S oder einer Kation-Terminierung (0001)-Cd vorliegen kann ([Abschnitt 2.1.2](#)). Diese Oberfläche wird auf Grund ihrer Symmetrie fortan als hexagonale CdS-Oberfläche bezeichnet. Zum Anderen wurde die (10 $\bar{1}0$)-Oberfläche verwendet, welche eine gemischte Terminierung besitzt und deshalb unipolar ist. Diese sogenannte Spaltfläche steht senkrecht zur (0001)-Oberfläche und wird in dieser Arbeit wegen der Symmetrie ihrer Einheitszelle als rechteckige CdS-Oberfläche bezeichnet. Als zweite unpolare Oberfläche der Wurtzitstruktur gibt es die (11 $\bar{2}0$)-Oberfläche mit einer eher quadratischen Einheitszelle. Diese wurde hier jedoch nicht untersucht, da keine entsprechend orientierten Einkristalle erhältlich waren. In [Tabelle 2.3](#) sind für die genannten Ebenen die Abmessungen der Einheitszellen und deren Seitenverhältnisse aufgeführt. Die Seitenverhältnisse dienen zur Identifikation der Oberflächenorientierung bei LEED-Experimenten.

Das Phasendiagramm Cd-S [\[68\]](#) zeigt bei einer Zusammensetzung von 50 at% Schwefel die

Molekulargewicht	144,47 g/mol
Dichte	4,82 g/cm ³
Schmelzpunkt	1750 °C (bei 100bar)
Siedepunkt	980 °C (sublimiert in N ₂)
Bildungsenthalpie	401,67 kJ/mol
Bandlücke (bei 293 K)	2,42 eV

Tabelle 2.2.: Physikalische Daten von hex-CdS (aus [\[67\]](#)).

Ebenen	(0001)	(10 $\bar{1}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 0)
Achswinkel	60°	90°	90°
Achse 1 [Å]	4,135	4,135	6,712
Achse 2 [Å]	4,135	6,712	7,163
Achsverhältnis	1	0,616	0,937

Tabelle 2.3.: Abmessungen von CdS-Einheitszellen der (0001), (10 $\bar{1}$ 0) und (11 $\bar{2}$ 0) Oberflächen.

einzigste in diesem System auftretende Verbindung. Diese zeichnet sich durch einen deutlich höheren Schmelzpunkt gegenüber seinen Elementen aus. Im Vakuum sublimiert CdS kongruent und zersetzt sich dabei in seine Elemente entsprechend Gleichung 2.14 [69]. Der Schwefel bildet dabei hauptsächlich S₂-Moleküle, aber auch länger kettige Moleküle wie S₈ [70]. Diese Eigenschaften ermöglichen es, Schichten mit stöchiometrischer Zusammensetzung durch das Verdampfen der Verbindung abzuscheiden.



CdS besitzt eine Bandlücke von 2,42 eV und eine intrinsische n-Dotierung, die üblicherweise Schwefelfehlstellen zugeschrieben wird [71, 72]. Durch diese Eigenschaften ist CdS besonders interessant für Dünnschichtsolarzellen, wo es als Fenstermaterial Verwendung findet [5].

2.3.2 Cadmiumtellurid - CdTe

CdTe kommt in der Natur nicht als Mineral vor. Es wird industriell durch Reaktion der Elemente hergestellt und kristallisiert in der kubischen Zinkblende- und der metastabilen Wurtzit-Struktur [67]. Verschiedene physikalische Daten für kubisches CdTe sind in Tabelle 2.4 angegeben. Alle weiteren Daten beziehen sich ebenfalls auf diese Modifikation, da in dieser Arbeit nur Experimente an Kristallen mit kubischer Struktur durchgeführt wurden.

Die Zinkblende-Struktur zeichnet sich durch eine Stapelung von hexagonal dicht gepackten

Molekulargewicht	240,01 g/mol	Quelle
Dichte	5,850 g/cm ³	[67]
Schmelzpunkt	1121 °C	[67]
Siedepunkt	1091 °C	[67]
Bildungsenthalpie	338,91 kJ/mol	[67]
Bandlücke (bei 300 K)	1,49 eV	[73]

Tabelle 2.4.: Physikalische Daten von CdTe.

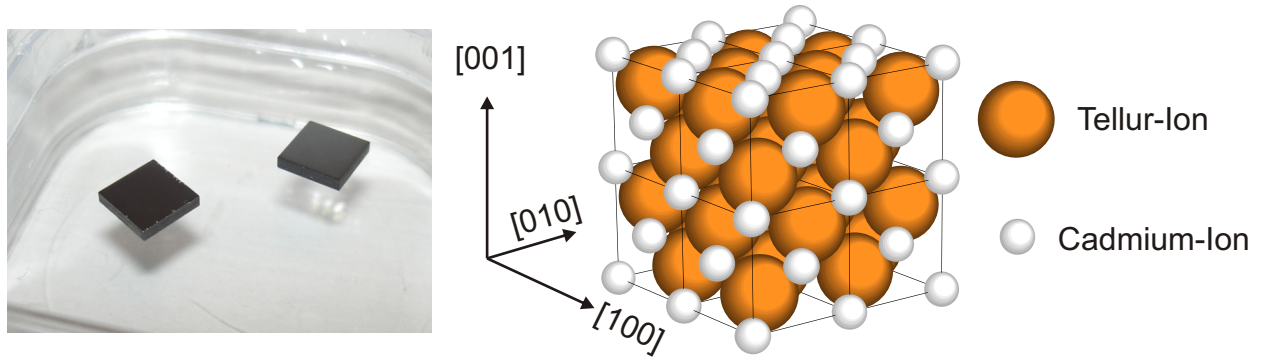


Abbildung 2.11.: Foto von verwendeten CdTe-Substratkristallen und Modell der CdTe-Kristallstruktur.

Anion- bzw. Kation-Ebenen entlang der $[111]$ Richtung in der Reihenfolge ABCABC aus. Die Koordination der Atome ist vierfach tetraedrisch. Ein Schema dieser Struktur ist in [Abbildung 2.11](#) gezeigt.

In dieser Arbeit wurden Experimente mit CdTe-Substratkristallen zweier Oberflächenorientierungen durchgeführt. Zum Einen mit (111) -Oberflächen, die wie auch die (0001) -Oberflächen des CdS in Anion- $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Te bzw. Kation-Terminierung (111) -Cd existieren und deshalb als polare Oberfläche bezeichnet werden [\[74\]](#). Diese Oberfläche wird auf Grund ihrer Symmetrie in dieser Arbeit als hexagonale CdTe-Oberfläche bezeichnet. Zum Anderen wurden Experimente an (110) -Oberflächen durchgeführt, welche die einzige Spaltfläche in diesem System ist [\[21\]](#). Sie besitzt eine gemischte Terminierung und ist deshalb unipolar. Wegen der Symmetrie ihrer Einheitszelle wird sie hier weiterhin als rechteckige CdTe-Oberfläche bezeichnet. Weiterhin existiert die niedrig indizierte, polare (100) -Oberfläche mit einer quadratischen Einheitszelle. Diese wurde hier jedoch nicht untersucht. In [Tabelle 2.5](#) sind für die genannten Ebenen die Abmessungen der Einheitszellen und deren Seitenverhältnisse aufgeführt.

Auch das Phasendiagramm Cd-Te [\[75\]](#) zeigt bei 50 at% Tellur mit CdTe die einzige Verbindung in diesem System. Diese besitzt einen deutlich höheren Schmelzpunkt gegenüber seinen Elementen. Im Vakuum sublimiert CdTe kongruent [\[76\]](#) und zersetzt sich dabei in seine Elemente entsprechend Gleichung [2.15](#) [\[77\]](#). Tellur bildet dabei hauptsächlich Te_2 -Moleküle.



CdTe eignet es sich besonders gut als Absorber in Solarzellen, da seine Bandlücke von 1,49 eV am theoretischen Maximum des Wirkungsgrades liegt [\[78\]](#). Zusätzlich kann es in polykristallinen Dünnschichtzellen verwendet werden [\[46, 79, 80\]](#), was z.B. bei Si und GaAs auf Grund von starker Rekombination von photogenerierten Ladungsträgern an Korngrenzen nicht möglich ist [\[81\]](#). Einen Nachteil stellt jedoch die schlecht kontrollierbare Dotierbarkeit von CdTe

Ebenen	(100)	(110)	(111)
Achswinkel	90°	90°	60°
Achse 1 [Å]	6,481	4,582	4,582
Achse 2 [Å]	6,481	6,481	4,582
Achs-Verhältnis	1	0,707	1

Tabelle 2.5.: Abmessungen von CdTe-Einheitszellen der (100), (110) und (111) Oberflächen.

dar [82, 83], welche die Realisierung eines pn-Homokontaktes verhindert.

2.4 Die verwendeten Charakterisierungsmethoden

2.4.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine der wichtigsten Analysemethoden zur Untersuchung von chemischen und elektronischen Eigenschaften von Oberflächen [84–86]. Das Prinzip dieser Methode beruht auf dem äußeren Photoeffekt, welcher 1886 von Heinrich Hertz entdeckt [87] und 1905 von Albert Einstein theoretisch erklärt wurde [88]. Dieser beschreibt die Emission von Photoelektronen, wenn eine Probe mit Licht bestrahlt wird, dessen Energie größer ist als die Austrittsarbeit der Probe.

Bei der PES werden diese Elektronen energieabhängig detektiert. Zunächst werden sie dabei von einem elektrostatischen Linsensystem auf den Eintrittsspalt des hemisphärischen Halbkugelanalysators fokussiert. Anschließend werden sie auf eine konstante Passenergie abgebremst und dann im Analysator nach Energien aufgetrennt. Am Ausgang des Analysators werden sie dann von einem oder mehreren "Channeltrons" detektiert. Die Systeme unterscheidet man in Abhängigkeit der Anregungsenergie der Lichtquelle zwischen UPS (Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie, $h\nu < 41$ eV) und XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, $h\nu = 41$ eV - 1500 eV).

Bei der XPS kommen Röntgenröhren vorwiegend mit Mg-Anode (Mg K_α 1253,6 eV) oder Al-Anode (Al K_α 1486,6 eV) mit Monochromator zum Einsatz, um damit in erster Linie tiefliegende Kernniveaus zu untersuchen. Bei der UPS werden in der Regel He-Gasentladungslampen (HeI 21,22 eV) verwendet und damit hauptsächlich Valenzbänder spektroskopiert. In der Standardgeometrie wird in Normalemission detektiert. Um Valenzbanddispersionen zu bestimmen wird aber auch mit der ARUPS (Angular resolved UPS) winkelaufgelöst gemessen. Der Photoionisationsprozess kann in einer vereinfachten Näherung als Dreistufenprozess dargestellt werden. Als erstes wird das Photon mit der Energie $h\nu$ absorbiert und das Photoelektron angeregt. Als nächstes wird das Photoelektron zur Oberfläche transportiert und als drittes wird die Austrittsarbeit ϕ^P überwunden und somit die Probe verlassen. Für ein spezi-

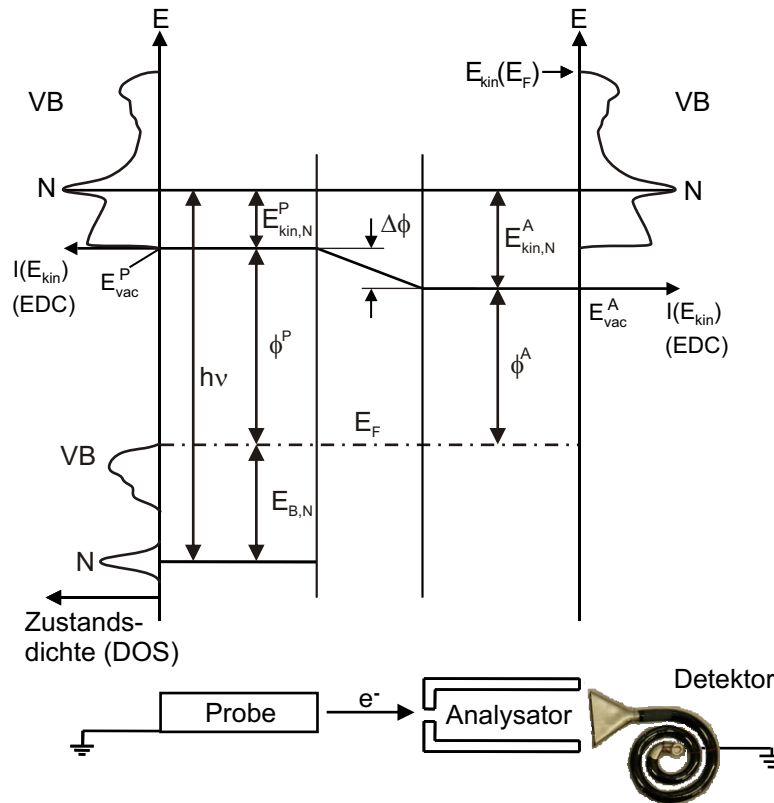


Abbildung 2.12.: Energieschema des Photoemissionsprozesses an einer Probe und der Detektion am Analysator.

elles Kernniveau N mit der Bindungsenergie $E_{B,N}$ ergibt sich demnach die Energie $E_{kin,N}^P$ nach Gleichung 2.16.

$$E_{kin,N}^P = h\nu - E_{B,N} - \phi^P \quad (2.16)$$

Probe und Detektor stehen in elektrischem Kontakt. Dabei gleichen sich deren Fermi-niveaus an, weshalb die Photoelektronen zusätzlich das Kontaktpotential, welches sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten von Analysator ϕ^A und Probe ϕ^P ergibt, überwinden müssen (Abbildung 2.12). Es wird also die kinetische Energie des Elektrons detektiert, die nach diesen Teilschritten übrig bleibt. Wie aus Gleichung 2.17 ersichtlich ist, wird damit die gemessene kinetische Energie am Analysator $E_{kin,N}^A$ unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Die Spektren können nun mit Hilfe einer metallischen Probe kalibriert werden, in dem deren Fermi-niveau der Bindungsenergie $E_B = 0 \text{ eV}$ zugeordnet wird, wodurch dann alle Bindungsenergien auf das Fermi-niveau bezogen werden. Die Struktur der Spektren, oder auch Energieverteilungskurven (EDC) genannt, spiegeln die elektronische Zustandsdichte (DOS) der Probe wider. Die Darstellung erfolgt üblicherweise mit der Bindungsenergie als x-Achse.

$$E_{kin,N}^A = h\nu - E_{B,N} - \phi^P - (\phi^A - \phi^P) = h\nu - E_{B,N} - \phi^A \quad (2.17)$$

Die Emissionslinien eines aufgezeichneten Spektrums geben anhand ihrer Position und Intensitätsverhältnisse bereits Informationen über die enthaltenen Elemente einer Probe (qualitative Analyse) und deren Zusammensetzung. Die genaue Position der Linien eines Elements werden weiterhin durch dessen Umgebung beeinflusst, was zur sogenannten chemischen Verschiebung führt. Deshalb kann auch der Oxidationzustand eines Elements bestimmt und daraus auf die Verbindung geschlossen werden, in der es enthalten ist. Aus diesem Grund wird die XPS auch Elektronenspektroskopie für chemische Analyse (ESCA) genannt. Neben den Emissionslinien enthalten die Spektren außerdem Auger-Emissionsbanden, Artefakte der Lichtquelle und Satellitenlinien (z.B. Spin-Bahn Aufspaltung, Plasmonanregung) für deren ausführlichere Beschreibung auf die Fachliteratur verwiesen wird [84].

Die Auflösung einer Messung, d.h. die Breite der Emissionslinien ΔE_{FWHM} , hängt vorwiegend von drei Faktoren ab. Zum Einen von der Linienbreite ΔE_{Quelle} , die die Lichtquelle liefert, zum Zweiten von der Energieauflösung des Analysators $\Delta E_{Analytator}$ und zum Dritten von der natürlichen Linienbreite des vermessenen Niveaus $\Delta E_{Lebensdauer}$, die von der Lebensdauer des ionisierten Zustands abhängt.

$$\Delta E_{FWHM} = \sqrt{\Delta E_{Quelle}^2 + \Delta E_{Analytator}^2 + \Delta E_{Lebensdauer}^2} \quad (2.18)$$

Die hohe Oberflächenempfindlichkeit der PES resultiert aus der geringen mittleren freien Weglänge λ_e von Elektronen in Festkörpern durch die große Wechselwirkung von freien Elektronen mit gebundenen Elektronen der Probe. Nur elastisch gestreute Elektronen, die keinen Energieverlust erlitten haben, tragen zu den charakteristischen Emissionslinien bei. Inelastisch gestreute Elektronen bilden den Untergrund des Spektrums. Die Informationstiefe hängt von der kinetischen Energie der Elektronen ab und hat ein Minimum von etwa 5 Å bei 50 eV (Abbildung 2.13). Bei höheren oder niedrigeren Energien werden Austrittstiefen bis zu 30 Å erreicht. Dadurch ist es möglich mit variabler Anregungsenergie bei unterschiedlichen Informationstiefen zu messen (siehe Abschnitt 2.4.1).

Bei der Untersuchung von dünnen Schichten können Intensitäten von Emissionslinien des Substrates zur Schichtdickenbestimmung verwendet werden. Dazu muss die Fläche I_0 bzw. $I(d)$ unter einer Linie ohne den inelastischen Untergrund vor bzw. nach der Beschichtung bestimmt werden. Wenn die Messungen am gleichen Analysesystem unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, kann dann die Schichtdicke d aus der Intensitätsabschwächung nach Gleichung 2.19 ermittelt werden. Dabei ist θ der Austrittswinkel zwischen Probenober-

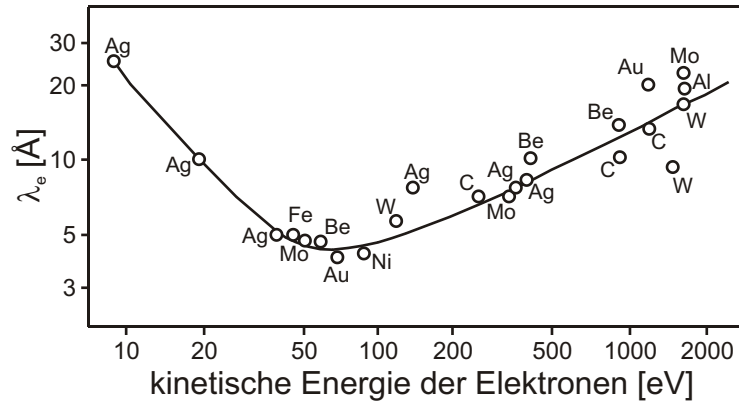


Abbildung 2.13.: Mittlere freie Weglänge λ_e von Elektronen in Festkörpern als Funktion der kinetischen Energie. Diese entspricht der Informationstiefe der PES und LEED [89].

fläche und Analysator.

$$\frac{I(d)}{I_0} = \exp -\frac{d}{\lambda_e \cos \theta} \quad (2.19)$$

Bestimmung der Bandanpassung an Halbleitergrenzflächen

Eine entscheidende Stärke der XPS ist die Bestimmung von elektronischen Eigenschaften von Oberflächen und Grenzflächen. So ist es unter gewissen Voraussetzungen möglich aus der Lage des Fermi-Niveaus im Bezug auf das Valenzbandmaximum die Dotierung oder Bandverbiegungen zu untersuchen. An Halbleiterheterokontakten ist die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} und damit der entscheidenden Größe, die über die Charakteristik des Kontakts entscheidet, möglich (siehe dazu Abschnitt 2.1.3).

Wenn der Abstand der Valenzbandkanten nicht direkt aus Messungen der Valenzbänder der beiden Materialien in Kontakt gemessen werden kann (wie z.B. in [90]), muss ein Aufdampfexperiment durchgeführt werden, um die nötigen Parameter aus der Lage von Kernniveaus zu bestimmen [37, 91]. Bei dieser Methode macht man sich zu Nutze, dass die Abstände E_B^{VB} zwischen Valenzbandmaximum und Kernniveaus Materialkonstanten sind und sich während eines Experimentes nicht ändern sofern keine Grenzflächenreaktion vorliegt. Die Bestimmung des Valenzbandsprungs erfolgt dann nach Gleichung 2.20.

$$\Delta E_{VB} = |E_B^{VB}(Sub) - E_B^{VB}(Schicht)| - |\Delta E_B| \quad (2.20)$$

Vor Beginn der Aufdampfreihe wird $E_B^{VB}(Sub)$ für die Substratoberfläche aus der Differenz des Valenzbandmaximums und der Bindungsenergie einer Emissionslinie des Substrates, die

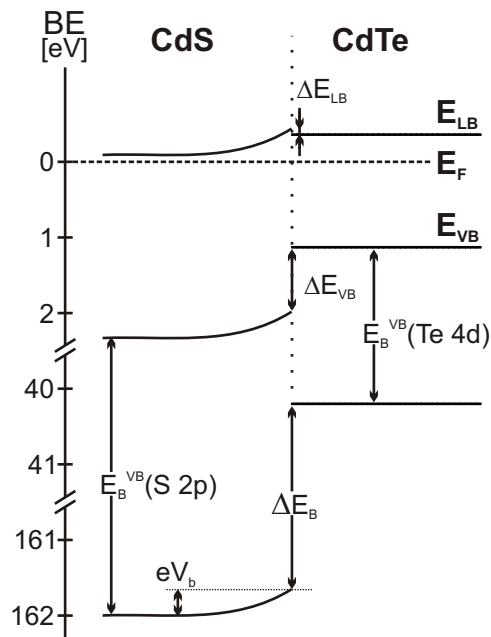


Abbildung 2.14.: Schematische Darstellung eines Energiediagramms zur Bestimmung der Bandanpassung an einer CdTe/CdS-Heterogrenzfläche.

möglichst nicht mit einer Linie der Schicht überlappt, bestimmt. Anschließend wird die Schicht schrittweise aufgebaut, so dass zwischen jedem Schritt Spektren aufgenommen werden können, die sowohl Substrat- als auch Schichtemissionslinien zeigen. Hierbei kann eine Bandverbiegung eV_b im Substrat an der Verschiebung der Kernniveaus beobachtet werden. Bei geringen Dicken kann es zu keiner Bandverbiegung in der Schicht kommen. Deshalb sollten die Kernniveaus von Substrat und Schicht parallel verschieben und deren Differenz einen konstanten Wert für ΔE_B ergeben. Nach Abscheidung einer dichten Schicht mit ausreichender Dicke, bei der sich das Valenzband der Schicht vollständig ausgebildet hat, wird $E_B^{VB}(\text{Schicht})$ bestimmt. Aus diesen Daten kann dann der Valenzbandsprung bestimmt werden. Diese Zusammenhänge sind schematisch in [Abbildung 2.14](#) dargestellt.

Da die PES nur die Untersuchung von besetzten Zuständen ermöglicht, kann daraus nicht der Leitungsbandsprung ΔE_{LB} bestimmt werden. Dieser muss mit Hilfe der Bandlücken der beiden Materialien berechnet werden. Eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens zur Bestimmung der Bandanpassung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien findet sich an entsprechender Stelle in [Kapitel 6](#).

Synchrotronstrahlung (BESSY)

Als weitere Lichtquelle für die PES, neben der bereits genannten Röntgenröhre und der Gasentladungslampe, kann Synchrotronstrahlung verwendet werden. Der Vorteil von Synchrotronstrahlung besteht insbesondere in einem kontinuierlichen Spektrum mit hoher Intensität

[92]. Die Strahlung lässt sich somit gut monochromatisieren und es besteht die Möglichkeit die Anregungsenergie für die PES in gewissen Grenzen frei zu wählen.

Die Synchrotronstrahlung wird an Speicherringanlagen durch die Ablenkung von Elektronen an Ablenkmagneten oder Undulatoren erzeugt. Die Beschleunigung der Elektronen erfolgt zuvor an einem separaten Teilchenbeschleuniger, von dem in regelmäßigen Abständen Elektronen in den Speicherring injiziert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Synchrotronstrahlung am Speicherring BESSY II (siehe Kapitel 3.1.2) genutzt, um gezielt oberflächen- oder volumenempfindlich Photoelektronen anzuregen. Dies diente zur Auflösung von geringen Bindungsenergieverschiebungen (SCLS) bei Atomen, die sich direkt an der ersten Oberflächenlage befinden (Abschnitt 2.1.2).

2.4.2 Elektronenbeugung (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ist eine Methode zur Untersuchung der atomaren Struktur kristalliner Oberflächen. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode beruht, wie bei der PES, auf der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern. Deshalb wird der Großteil der Elektronen, die das Reflexbild erzeugen, in den ersten Atomlagen gebeugt.

Der Entstehung des Reflexbildes liegt der Wellencharakter des Elektrons zu Grunde, wodurch es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz kommt. Die Wellenlänge der Elektronen λ ergibt sich mit der de Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$ aus deren Impuls p . Mit der kinetischen Energie E_{kin} der Elektronen kann daraus Gleichung 2.21 gebildet werden (h : Plancksches Wirkungsquantum, m : Elektronenmasse).

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2mE_{kin}}} \approx \sqrt{\frac{150,6}{E_{kin}[eV]}} = [\text{\AA}] \quad (2.21)$$

Der Aufbau eines LEED Systems ist wie folgt: Eine Elektronenquelle schießt einen Elektronenstrahl senkrecht auf die Probenoberfläche. Die Elektronenquelle sitzt im Zentrum eines Detektors, der aus einem Leuchtschirm mit davor angeordneten Metallgittern besteht. Die an die Metallgitter angelegten Spannungen beschleunigen die Elektronen auf den Leuchtschirm und unterdrücken inelastisch gestreute Elektronen. Auf dem Schirm bildet sich dann das reziproke Kristallgitter der Probenoberfläche ab, welches mit einer Kamera aufgenommen und an einem Computer weiterverarbeitet wird.

Reflexe können unter den Winkeln α beobachtet werden, die die Bragg-Bedingung erfüllen (Gleichung 2.22). Für eine genauere Beschreibung und Interpretation der Reflexbilder sei

hier auf die Fachliteratur verwiesen [21, 93–95].

$$\sin \alpha = \frac{n\lambda}{d} \quad (2.22)$$

2.4.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie geht zurück auf G. Binnig [96], der diese Methode 1989 als Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie vorstellte [97]. Sie ermöglicht die Untersuchung von Oberflächenmorphologien ohne die Randbedingung einer elektrisch leitfähigen Probe. Dabei können nahezu atomare Auflösungen erreicht werden.

Die Messung erfolgt durch Abtasten der Probe mit einer Spitze, deren Radius 10-50nm beträgt. Die Spitze befindet sich auf einer Feder (Cantilever), deren Auslenkung durch direkten Probenkontakt (Contact-Mode) oder Wechselwirkungskräfte (Non-Contact-Mode) mit einem Laserstrahl erfasst und in ein dreidimensionales Bild umgewandelt wird [98, 99].

2.4.4 Einkristalldiffraktometrie (XRD)

Die Einkristalldiffraktometrie ist eine Spezialform der Röntgenbeugung (XRD), die in der Regel zur Strukturbestimmung an kristallinen Pulvern verwendet wird. Bei der Bestrahlung eines Einkristalls mit monochromatischer Röntgenstrahlung bilden die gebeugten Strahlen kein Ringmuster aus, sondern diskrete Reflexe. Zur Bestimmung der Beugungswinkel ist deshalb eine kompliziertere Messgeometrie nötig, z.B. ein Vierkreisdiffraktometer [100, 101].

Da in dieser Arbeit die Struktur der verwendeten Materialien und die Orientierung der Substratkristalle bekannt war, wird hier nicht im Detail auf diese Methode eingegangen. Sie wurde verwendet, um damit die Orientierung von CdS-Schichten gegenüber ihren CdTe-Substratkristallen zu untersuchen. Dazu wurde die genaue Orientierung der Kristalle bestimmt und eine Orientierungsmatrix erstellt. Diese übersetzt das Koordinatensystem der Kristallachsen in das des Diffraktometers, wodurch es möglich ist entlang definierter Richtungen des Kristallgitters zu messen (Q-Scan). Wird z.B. entlang der [100] Richtung gemessen, wird der Reflex der (100) Netzebene und Vielfache davon bestimmt. Bei Schichten mit ausreichender Dicke kann damit eine epitaktische Orientierung festgestellt werden, da deren Netzebenen dann in den gleichen kristallographischen Richtungen zu Reflexen führen.





3 Experimentelle Durchführung

Untersuchungen an perfekten, monokristallinen Oberflächen stellen große Anforderungen an den experimentellen Aufbau und an die verwendeten Proben. Verunreinigungen im Submonolagenbereich, die z.B. schon durch Adsorption von Gasatomen oder Molekülen aus der Luft auftreten, beeinflussen die elektronischen Oberflächeneigenschaften. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssen solche Einflüsse ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurden alle Experimente, d.h. die Vorbereitung der Proben, die Schichtabscheidung und die Analyse der elektronischen Eigenschaften und atomaren Oberflächenstruktur, im Ultra-Hochvakuum (UHV) in so genannten "Integrierten Systemen" durchgeführt. Diese erlauben es, Proben zu präparieren und zu analysieren ohne dazwischen das Vakuum zu verlassen. Im Folgenden werden die verwendeten Integrierten Systeme DAISY-FUN (Abschnitt 3.1.1) und SoLiAS (Abschnitt 3.1.2) vorgestellt. In Abschnitt 3.2 werden die Prozeduren zur Herstellung von sauberen und geordneten Substratoberflächen beschrieben. Der Aufbau und die Vorgehensweise zur Abscheidung der Schichten wird in Abschnitt 3.3 erläutert. Die Verarbeitung und Auswertung von XPS-Daten wird in Abschnitt 3.4 besprochen.

3.1 Vakuumsysteme

3.1.1 DAISY-FUN

Am Darmstädter Integrierten System für fundamentale Untersuchungen (kurz DAISY-FUN) wurden Untersuchungen für die Vorbereitung der Proben und Abscheidung von Schichten durchgeführt. Es verfügt über eine XPS-Analysekammer (VG-ESCA-Lab MKII), eine LEED-Einheit (OCI BDL800), Photoelektronenmikroskopie (Focus IS-PEEM) und Rastertunnel-/Rasterkraftmikroskopie (Omicron). Proben können mit einer Ar-Sputterquelle (OCI IG70) gereinigt werden. In zwei Kammern befinden sich heizbare Probenaufnahmen und Quellen für die Schichtabscheidung mittels physikalischer (PVD) oder chemischer Gasphasenabscheidung (CVD). Der Transfer der Proben durch das mit Rohren und Ventilen vernetzte System wird mit einem ausgeklügelten Zusammenspiel von Greifzangen, Seilzügen und magnetgekoppelten Transferstangen realisiert (Abbildung 3.1). Die Strahlungsquelle der XPS Einheit ist eine nicht-monochromatisierte Röntgenröhre mit Magnesiumanode. Die Photoelektronen werden in einem Halbkugel-Analysator nach Energien aufgetrennt und mit einem Channeltron detektiert. Die Auflösung dieses Systems liegt im Bereich von 1 eV. Der Basisdruck der

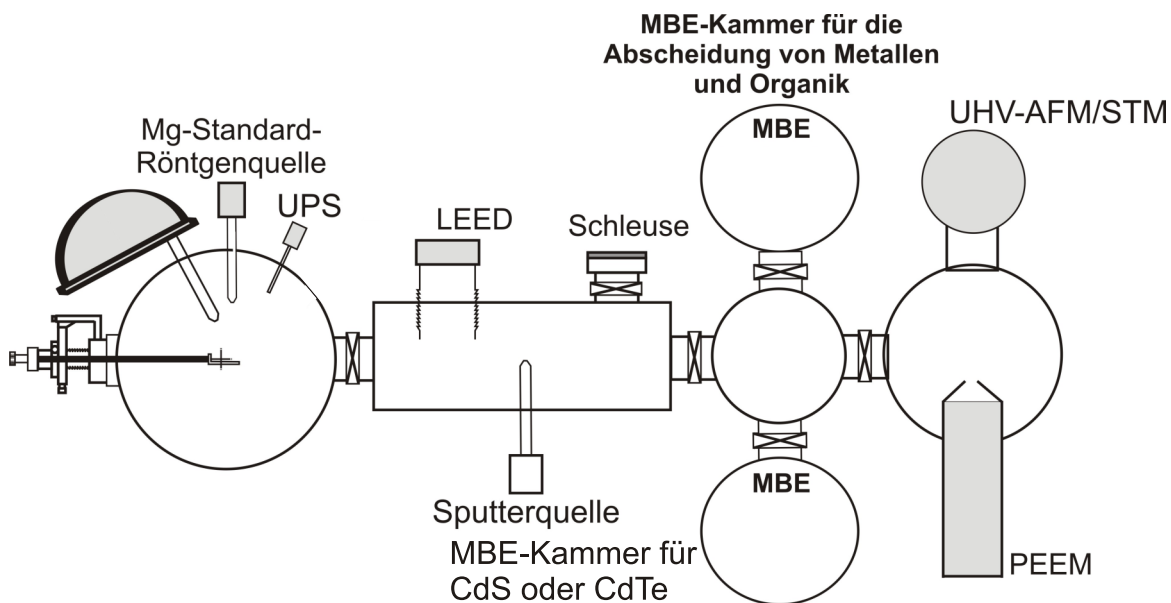


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung des DAISY-FUN, welches die in-situ Charakterisierung von im Vakuum präparierten Oberflächen ermöglicht.

gesamten Anlage beträgt 10^{-9} mbar oder weniger.

Für die Experimente wurde eine der beiden Abscheidekammern modifiziert. In der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung werden traditionell die Verdampferquellen in Eigenbau konstruiert. Aufgrund der vertikalen Orientierung der Kammer war es in diesem Fall notwendig, das Standarddesign der Quelle zu modifizieren, um einen geringen Abstand zwischen Probe und Quelle zu realisieren. Die Quelle besteht aus einem Aluminiumoxidtiegel mit einem Durchmesser von 10 mm, der durch eine Widerstandsheizung aus Tantaldrahtwicklungen beheizt und durch zwei umgebende Lagen Blech thermisch isoliert wird (Abbildung 3.2). Ein integriertes Thermoelement des Typs K ermöglicht eine genaue Steuerung der Temperatur. Die Quelle befindet sich auf einem Turm aus Gewindestangen, die der etwa 30 cm hohen Konstruktion Stabilität verleihen. Des Weiteren wurde eine drehbare Blende knapp oberhalb der Quellöffnung integriert, die eine präzise Kontrolle der Abscheidezeit ermöglicht. Die Wachstumsraten wurden mit einem Schwingquarz für Substrate bei Raumtemperatur kalibriert.

Die Probenaufnahme in der Abscheidekammer befindet sich auf einem beweglichen Flansch. Dies ermöglicht eine Variation des Abstands zwischen Quelle und Probe und somit eine weitere Möglichkeit, Einfluss auf den Materialstrom in Richtung Probe entsprechend der $1/r^2$ Abhängigkeit zu nehmen. Die Probenheizung wird durch einen Halogenstrahler realisiert. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Thermoelement an der Probenaufnahme. Die Temperatur auf der Probenoberfläche wurde durch Kalibration auf einem Probendummy ermittelt. Die Temperaturdifferenz zur Probenaufnahme betrug dabei $+50^\circ\text{C}$ im gesamten hier verwendeten Temperaturbereich.

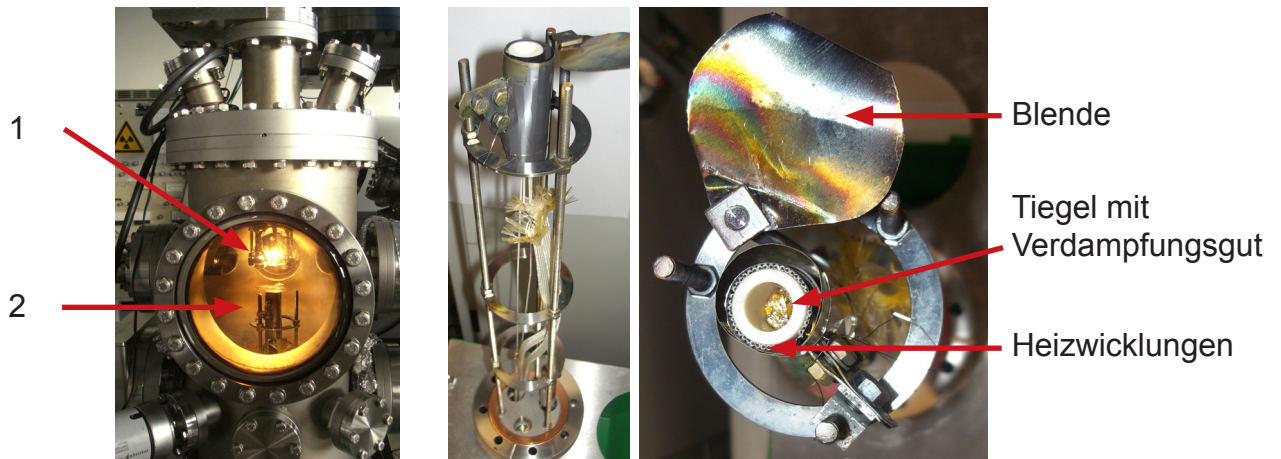


Abbildung 3.2.: Fotos der verwendeten Vakuumkammer (links) mit beheizter Probenaufnahme (1) und Verdampfungsquelle (2). Der Aufbau der Verdampfungsquelle ist rechts vergrößert dargestellt.

Während eines Experiments kann es zu Temperaturschwankungen auf dem Substrat kommen, da gerade bei längeren Bedampfungsdauern, der Tiegel das Substrat zusätzlich aufheizt. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wird die Substrattemperatur manuell gegengeregelt.

3.1.2 SoLiAS

Das "Solid Liquid Analysis System" (kurz SoLiAS) ist ein Integriertes System zur Untersuchung von Festkörperoberflächen, Festkörpergrenzflächen und Fest-Flüssig-Grenzflächen [102]. Es befindet sich am Speicherring BESSY II, der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H. (jetzt Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie). Es wird an dem Dipol-Strahlrohr TGM7 (Toroidgitter-Monochromator, Energiebereich von 8 eV bis 120 eV) und dem Undulator-Strahlrohr U49/2-PGM2 (Plangitter-Monochromator, Energiebereich von 86 eV bis 1890 eV) eingesetzt. Zur Photoelektronenspektroskopie stehen ein Phoibos 150 (Specs) und ein ADES 500 (VG) Analysator zur winkelabhängigen Messung zur Verfügung. Die Auflösung des Systems von Specs am U49/2 PGM2 Strahlrohr wurde bei einer Anregungsenergie von 100 eV an der Silber-Fermikante bestimmt und beträgt 180 meV. Des Weiteren ist das SoLiAS mit einem LEED und einer Ar-Sputterquelle ausgestattet. Es besteht die Möglichkeit das System zu erweitern. In diesem Fall wurde für alle Experimente die in Darmstadt aufgebaute und getestete Präparationskammer mitgenommen und an das SoLiAS angeschlossen. Dieser Aufbau erlaubte es ebenfalls die Herstellung der Proben und die Charakterisierung ohne Verlassen des Vakuums durchzuführen. Der Basisdruck der gesamten Anlage beträgt 10^{-10} mbar.

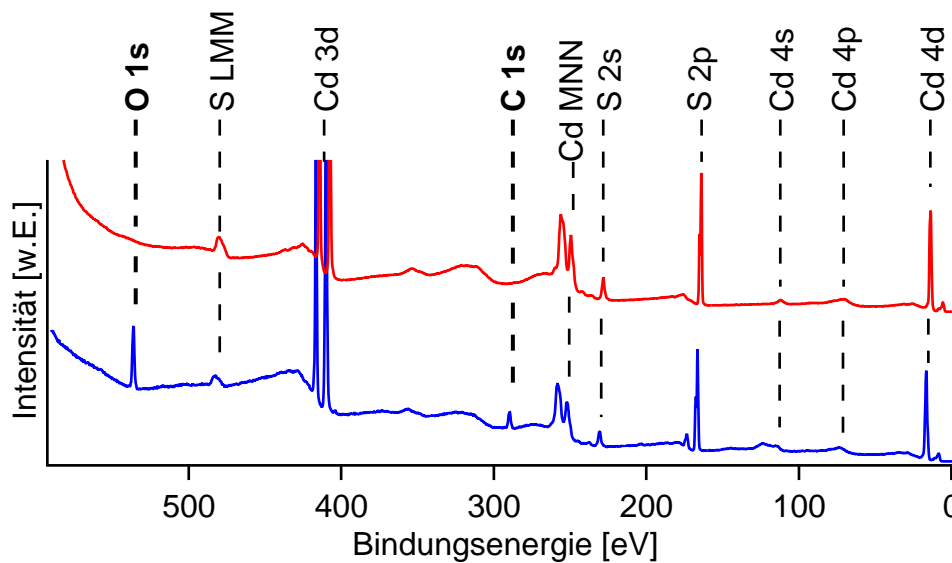


Abbildung 3.3.: XP-Übersichtsspektren vor (unten) und nach (oben) der Präparation durch Sputtern und Heizen am Beispiel eines CdS-Kristalls.

3.2 Präparation sauberer Kristalloberflächen

Die verwendeten Substrate dieser Arbeit waren kommerziell erhältliche Kristallplättchen der Abmessung 10 mm x 10 mm x 1 mm. Die CdS-Kristalle stammten von der Cradley Crystals Corporation (Nizhniy Novgorod, Russland) und lagen in den Orientierungen (0001) und (10 $\bar{1}$ 0) vor. Die CdTe-Kristalle wurden ebenfalls von der Cradley Crystals Corporation bezogen und lagen in den Orientierungen (110) und (111) vor. Zusätzlich wurden (110)-orientierte CdTe-Kristalle von der MaTeck GmbH (Jülich) erworben. Ein Teil der Kristalle wurde mehrfach verwendet und dazu bei der CrysTec GmbH (Berlin) durch Polieren aufbereitet.

Die mittlere Rauigkeit der gelieferten Substratoberflächen wurde mit AFM kontrolliert und lag mit 4 nm für einkristalline Oberflächen vergleichsweise hoch. Dies geht auf den Herstellungsprozess zurück, bei dem diese Oberflächen durch polieren präpariert wurden. Für diese Arbeit wurden die Kristalle dann zunächst auf die Größe 10 mm x 5 mm halbiert. Durch diesen zusätzlichen Schritt war es möglich, gezielt Ober- oder Unterseite eines Kristalls auszuwählen, um Effekte der Terminierung bei polaren Oberflächen zu untersuchen. Die Selektion erfolgte anhand der LEED Messungen nach der Präparation (siehe Kapitel 4.1.1 und 4.2.1). Bevor die Kristalle ins Vakuum eingeschleust wurden, wurden die Oberflächen von größeren Verschmutzungen im Ultraschallbad in Aceton und Isopropanol gereinigt. Anschließend wurden sie auf einem Probenhalter befestigt.

Im Vakuum wurden die Proben zunächst bei 460°C (CdS) bzw. 400°C (CdTe) für 30 min ausgegast. Es folgte ein erster Reinigungsschritt durch Beschuss mit Ar-Ionen (Sputtern) der Energie 500 eV für 5 min. Danach wurden die Kristalle wieder für 30 min erhitzt. Die-

Substrat	Schicht	Substrattemperatur	Quelltemperatur	Abstand Quelle-Substrat
CdS (0001)	CdTe	220 °C	485 °C	6,5 cm
CdS (0001)	CdTe	340 °C	485 °C	6,5 cm
CdS (10 $\bar{1}$ 0)	CdTe	220 °C	485 °C	3,25 cm
CdS (10 $\bar{1}$ 0)	CdTe	340 °C	485 °C	3,25 cm
CdTe (111)	CdS	250 °C	550 °C	3 cm
CdTe (111)	CdS	380 °C	600 °C	3 cm
CdTe (110)	CdS	250 °C	550 °C	3 cm
CdTe (110)	CdS	380 °C	550 °C	3 cm

Tabelle 3.1.: Übersicht über die Experimente und die verwendeten Bedingungen während der Schichtabscheidung

se Sputter-Heiz-Zyklen wurden mehrfach durchgeführt, bis im LEED eine geordnete Struktur mit scharfen Reflexen sichtbar wurde und im XPS kein Sauerstoff und Kohlenstoff mehr nachgewiesen werden konnte (Abbildung 3.3). In der Regel genügte dazu ein bis zwei Zyklen. Die hier verwendete Behandlung wurde in vielen Vorexperimenten optimiert.

3.3 Abscheidung von dünnen Schichten

Die Präparation der Schichten erfolgte durch Verdampfen aus einer Quelle die jeweils die Verbindung CdTe oder CdS enthält. Bei diesen Materialien ist eine Co-Verdampfung der Elemente nicht nötig, da sie sich stets stöchiometrisch zersetzen und auch stöchiometrisch aufwachsen (Abschnitt 2.3). Die Rohmaterialien stammten von der Firma Antec mit einer Reinheit von 99,999% (5N).

Zur Abscheidung einer Schicht wurde zunächst ein Abstand zwischen Quelle und Substrat definiert und dann bei geschlossener Blende die Quelle und das Substrat vorgeheizt. Nach einer Equilibrierungszeit von ca. 20 min wurde die Blende für die vorgesehene Abscheidezeit (im Bereich von wenigen Sekunden bis Stunden) geöffnet. Anschließend wurden sofort die Heizung von Quelle und Substrat reduziert und die Probe in die Analysechamber transferiert.

CdTe wurde bei einer Quelltemperatur von 485 °C verdampft. Dies entsprach einer nominellen Aufwachsrate von etwa 7,5 nm/min bei einem Quelle-Substrat Abstand von 3 cm. CdS wurde bei Temperaturen von 550 °C und 600 °C entsprechend den nominellen Raten von 5 nm/min und 25 nm/min verdampft. Die genauen Bedingungen für jedes Experiment sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

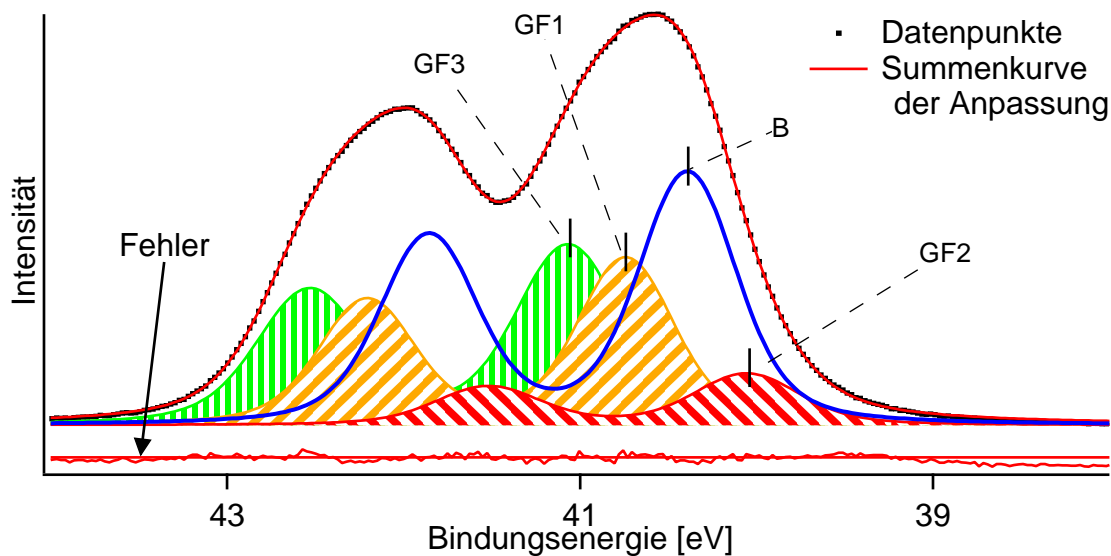


Abbildung 3.4.: Mathematische Anpassung am Beispiel einer Te 4d-Linie einer dünnen CdTe-Schicht. Im unteren Teil des Spektrums ist die Abweichung (Fehler) zwischen mathematischer Anpassung und den gemessenen Datenpunkten in dreifacher Vergrößerung dargestellt.

3.4 Auswertung von XP-Spektren

Die bei Bessy gemessenen Spektren wurden aufwendig ausgewertet. Hierzu mussten die Daten zunächst aufbereitet werden, um Einflüsse des Aufbaus auf die Energie- und Intensitätsachsen zu eliminieren. Die Zählrate ist direkt abhängig von der Intensität der anregenden Röntgenstrahlung. Diese ist wiederum abhängig von der Anzahl der Elektronen, die im Synchrotron zirkulieren, dem so genannten Ringstrom. Der Ringstrom sinkt kontinuierlich ab und wird in bestimmten Intervallen (typischerweise 8 h) durch eine Injektion neuer Elektronen aufgefüllt. Aus diesem Grund wurde die Zählrate jeder Messung auf den momentanen Ringstrom kalibriert. Weiterhin hängt die Zählrate von den verwendeten Blenden im Strahlengang und dem Linsenmodus des Analysators ab. Da diese für alle Messungen einer Strahlzeit gleich waren, war diesbezüglich keine Korrektur nötig.

Im zweiten Schritt wurde die Energieachse kalibriert. Dies beinhaltet einerseits eine Umrechnung von kinetischer Energie in Bindungsenergie, so dass Messungen bei unterschiedlichen Anregungsenergien vergleichbar werden, und andererseits eine Korrektur, bei der eine Verschiebung des Spektrums, durch die Messung der Fermi-Kante von Silber ausgeglichen wurde.

Die Bindungsenergie einer Emissionslinie wurde mittels mathematischer Anpassung ermittelt. Da die gemessenen Spektren wegen inelastischer Streuprozesse auch stets einen Untergrund enthalten, wurde dieser durch Anpassung mit einer polynomischen Funktion oder einem Shirley-Algorithmus [103, 104] subtrahiert. Die eigentliche Emissionslinie wurden mit

einer Voigt-Funktion [105] angepasst, um die Bindungsenergie zu bestimmen. Das angewendete Profil kann in seiner Position (Bindungsenergie), seiner Intensität und seiner Breite, welche sich aus einem Gauß- und einem Lorentz-Anteil zusammensetzt, so lange variiert werden, bis die Abweichung zur gemessenen Kurve minimal ist ("least square fit"). Dieser Fehler wird in allen Anpassungen in dreifacher Vergrößerung unter den Spektren dargestellt (Abbildung 3.4). Im Falle der S 2p- und der Te 4d-Dublettlinien, deren Spin-Bahn Aufspaltung mit 1,19 eV bzw. 1,46 eV gering ist, wurde das gesamte Dublett angepasst.

In den meisten Fällen genügte es nicht die Linien bzw. Dubletts mit nur einem Profil anzupassen. Auf Grund der sehr hohen Oberflächenempfindlichkeit der Synchrotron-XPS und von Reaktionen an Oberflächen und Grenzflächen treten zusätzliche Linien auf, die mit den Volumen-Linien überlappen und deshalb die Freiheitsgrade der Anpassung stark vergrößern. Da ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit die Untersuchung der elektronischen Grenzflächeneigenschaften darstellt und hierzu eine genaue Kenntnis der Bindungsenergie über mehrere experimentelle Schritte einer Schichtabscheidung essentiell ist, stellten diese Linien eine große Herausforderung dar.

Durch den Vergleich von Linien bei Messung mit unterschiedlicher Anregungsenergie und in verschiedenen Stadien der Experimente wurde nach mehreren Ansätzen und Iterationen ein Satz von Parametern für jede Linie ermittelt der folgende Kriterien erfüllte:

- Die Anpassung führt zu einem geringen Fehler (hohe Qualität).
- Die Anpassung einer kompletten Aufdampfreihe ist mit einem Satz gleicher Parameter möglich (Verschiebung relativ zur Hauptlinie und Form der Linie). Es werden lediglich die Intensitäten variiert oder das gesamte Paket von Emissionslinien verschoben.
- Der Parametersatz kann für die gesamte Aufdampfreihe eines Substrat und bei verschiedenen Substrattemperaturen verwendet werden.
- Das Ergebnis der Anpassung einer Aufdampfreihe ergibt plausible Verläufe der Bindungsenergieverschiebung und Intensitäten.
- Für die einzelnen Komponenten der Anpassung existiert eine physikalisch plausible Erklärung (nicht immer eindeutig).

Für diese Kriterien wurde angenommen, dass die relative Bindungsenergie für ein Atom in einer bestimmten Bindungskonfiguration nicht von der Schichtdicke abhängt und deshalb die relative Verschiebung der überlappenden Linien konstant ist und sich mit dicker werdender Schicht ausschließlich deren Intensitätsverhältnisse ändern.

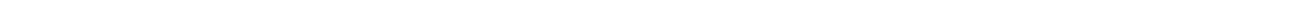
Die überlappenden Linien wurden analog zu dem Übersichtsartikel von Jacobi et al. [106] benannt. Die Volumenkomponente B entspricht der ungestörten Konfiguration des Atoms im Festkörper und besitzt in der Regel die größte Intensität (Abbildung 3.4). Die erste Kompo-

nente auf Seiten hoher Bindungsenergien, ausgehend von der Volumenlinie, wird als Oberflächenkomponente OF1 bezeichnet. Die erste Komponente auf Seiten niedriger Bindungsenergien wird mit OF2 bezeichnet. Wird eine weitere Komponente mit größerer Verschiebung ermittelt, wird diese mit OF3 bezeichnet unabhängig auf welcher Seite sich diese zur Volumenlinie befindet. Wurden Messungen an sehr dünnen Schichten oder an aufschwimmenden Spezies auf dicken Schichten durchgeführt, erfolgte die Bezeichnung der zusätzlichen Komponenten mit GF1, GF2 und GF3, um herauszustellen, dass diese Linien in Zusammenhang zu einer Grenzfläche oder fremden Oberfläche stehen. Die energetische Lage dieser zusätzlichen Komponenten wird in dieser Arbeit stets relativ zur Volumenlinie angegeben, wobei die Ungenauigkeit dieser relativen Energie mit $\pm 0,05$ eV abgeschätzt wird.

Das Intensitätsverhältnis von Oberflächenkomponente zu Volumenkomponente einer Substrat-Linie nach der Abscheidung einer dünnen Schicht wurde zur Bestimmung des Anteils von gestörten Atomen A^{GF} an der Grenzflächenlage verwendet (Abschnitt 5.1.5). Das Verhältnis ändert sich zwar nicht linear mit der Passivierung dieser Atome, ausgehend von dem bekannten Anteil A^{OF} an der Oberfläche ist aber eine Berechnung für die Grenzfläche aus der Änderung des Intensitätsverhältnisses vor und nach der Abscheidung durch den Bezug in Gleichung 3.1 möglich. Das Verhältnis an der Grenzfläche von gestörten I_{DB}^{GF} zu ungestörten Komponenten I_{Rest}^{GF} entspricht dem Verhältnis an der Oberfläche korrigiert um die Intensität der nun passivierten Atome δ . Im letzten Schritt kann dann der Anteil an der Grenzfläche nach Gleichung 3.2 aus dem Anteil an der Oberfläche bestimmt werden.

$$\frac{I_{DB}^{GF}}{I_{Rest}^{GF}} = \frac{I_{DB}^{OF} - \delta}{I_{Rest}^{OF} + \delta} \quad (3.1)$$

$$A^{GF} = \frac{I_{DB}^{OF} - \delta}{I_{DB}^{OF}} A^{OF} \quad (3.2)$$





4 Oberflächeneigenschaften

In diesem Kapitel werden die elektronischen und strukturellen Oberflächeneigenschaften von II-VI-Halbleitern am Beispiel von CdS (Kapitel 4.1) und CdTe (Kapitel 4.2) für jeweils zwei Oberflächenorientierungen behandelt. Hierbei werden besonders Ergebnisse von Synchrotron-XPS Messungen herangezogen, bei denen die variable Oberflächenempfindlichkeit ausgenutzt wird, um zwischen Oberflächen- und Volumeneinflüssen zu unterscheiden. Gerade für die tief liegenden Kern-Niveaus und im speziellen für Oberflächen mit hexagonaler Symmetrie der hier untersuchten Materialien existieren bisher keine Literaturdaten.

Aus XPS- und LEED-Messungen werden Strukturmodelle der Substratoberflächen entwickelt und Parameter für die mathematische Anpassung der XPS-Linien ermittelt. Das Kapitel schließt mit einer Gegenüberstellung der Ergebnisse für CdS und CdTe sowie mit anderen Systemen aus der Gruppe der III-V-Halbleiter. Das Verständnis der Oberflächeneigenschaften bildet die Grundlage für die detaillierte Untersuchung des Nukleations- und Wachstumsverhaltens, welche in den folgenden Kapiteln beschrieben werden.

4.1 CdS-Oberflächen

4.1.1 CdS (0001)

Die (0001)-Oberfläche des CdS hat polaren Charakter. Abhängig von der Kristallorientierung kann entweder eine Schwefel- oder eine Cadmiumterminierung vorliegen, weshalb in jedem Experimenten zunächst die genaue Terminierung der vorliegenden Probe identifiziert werden muss. Dies ist jedoch recht einfach, da die beiden Oberflächen unterschiedliche Energien besitzen, was bei der Präparation zu unterschiedlichen Oberflächenstrukturen führt. In dieser Arbeit wurden bei LEED Aufnahmen entweder eine 2×2 Rekonstruktion oder eine starke Facettierung beobachtet. Von vielen anderen Verbindungshalbleitern ist bereits bekannt, dass Anion-Terminierungen zu Facettierung und Kation-Terminierungen zu 2×2 Rekonstruktion neigen (siehe dazu Abschnitt 4.3). Somit kann auch hier eindeutig die S-Terminierung und Cd-Terminierung zugeordnet werden (Abbildung 4.1). Die Ausprägung der Rekonstruktion hängt von der Wärmebehandlung ab. Langes Heizen von mehreren Stunden führt zu einer 2×2 Rekonstruktion. Kurzes Heizen von 30 min ergibt keine Rekonstruktion. Chang et al. [107] haben bereits LEED Untersuchungen an CdS (0001) Oberflächen durchgeführt und für

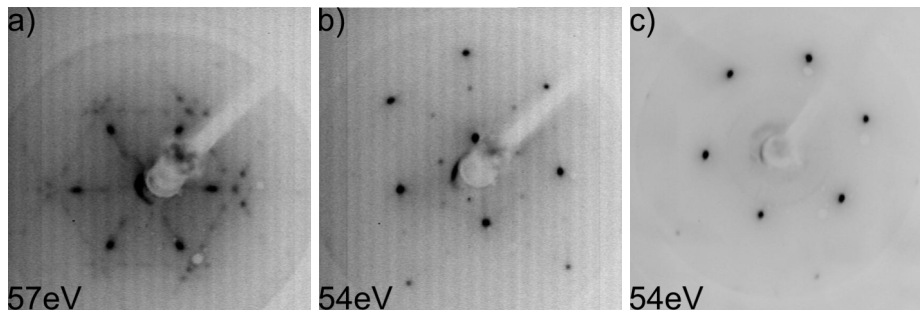


Abbildung 4.1.: LEED-Aufnahmen von CdS (0001) Oberflächen. a) CdS (000 $\bar{1}$)-S mit Facettenreflexen, b) CdS (0001)-Cd mit 2×2 Rekonstruktionsreflexen, c) CdS (0001)-Cd ohne Rekonstruktion. Die Anregungsenergie ist jeweils im unteren Teil der Aufnahmen angegeben.

die Cd-terminierte Seite keine Rekonstruktion erhalten. Bei dieser Untersuchung wurden die Kristalle jedoch nur mit 300 °C behandelt. Dies deutet darauf hin, dass die Umstrukturierung erst bei höheren Temperaturen und langer Behandlungsdauer geordnet auftritt. Bei niedrigen Temperaturen genügt die thermische Energie nicht aus, um eine hohe Ordnung zu erreichen, weshalb sie hier nicht mit LEED detektiert werden kann. Für die Experimente in dieser Arbeit wurden ausschließlich Proben mit der (0001)-Cd Oberfläche verwendet.

Die Photoemissionslinien des Cadmiums und des Schwefels wurden jeweils mit zwei unterschiedlichen Anregungsenergien gemessen. Mit einer Lichtenergie von 465 eV werden aus dem Cd $3d_{5/2}$ -Niveau Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von ca. 60 eV angeregt. Dies liegt im Minimum der freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern und ergibt somit ein sehr oberflächenempfindliches Signal (Kapitel 2.4.1). Für das S 2p-Niveau ist dies für eine Anregungsenergie von 230 eV der Fall. Für eine volumenempfindlichere Messung wurden beide Linien noch mit 630 eV untersucht.

Der Vergleich dieser Messungen (Abbildung 4.2) zeigt bei der Cd-Linie eine geringe Abhängigkeit der Linienform von der Anregungsenergie. Bei der S-Linie hingegen ergibt die oberflächenempfindliche Messung eine deutlich verbreiterte Linie. Linienverbreiterungen sind für oberflächenempfindliche Messungen zu erwarten, da die Bindungsverhältnisse an Oberflächenatomen gegenüber dem Volumen gestört sind. Das veränderte Potential verursacht eine veränderte Elektronenbindungsenergie der Oberflächenatome, welche als zusätzliche Komponente im Spektrum auftauchen und somit zur Verbreiterung der Hauptkomponente führen.

Eine gute mathematische Anpassung des S 2p-Dubletts mit geringem Fehler wird erst mit drei Komponenten erreicht (Abbildung 4.3): Der Volumenkomponente B, der ersten Oberflächenkomponente OF1, die um +0,22 eV gegenüber der Volumenkomponente verschoben ist, und der zweiten Oberflächenkomponente OF2, die um -0,32 eV verschoben ist. Dies sind die ersten oberflächenempfindlichen XPS Messungen an CdS (0001). In der Literatur wurden hierfür bisher keine Daten veröffentlicht. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 4.1

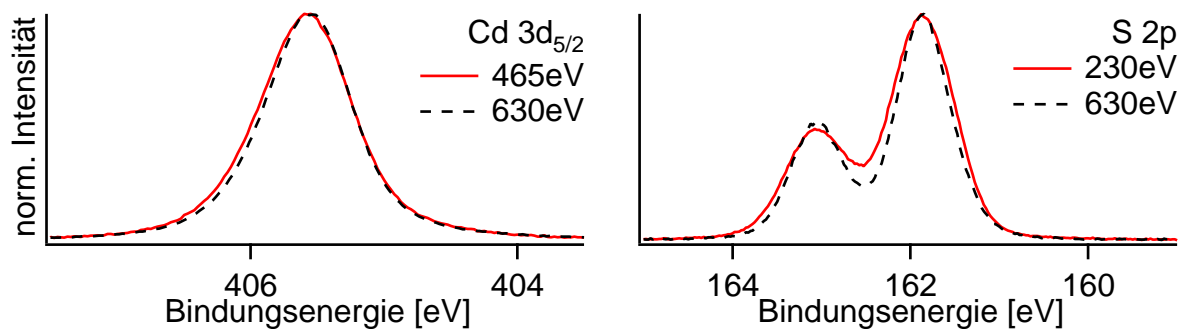


Abbildung 4.2.: XPS Detailmessung der Cd $3d_{5/2}$ - und der S 2p-Kernniveaus einer CdS (0001)-Oberfläche bei volumen- und oberflächenempfindlicher Anregung.

aufgeführt. Für beide Anregungen ist eine gute Anpassung mit einer Gauß-Breite der Hauptlinie von 0,55 eV und einem Lorentzanteil von 0,2 an der Linienverbreiterung möglich. Die Gauß-Breite der verschobenen Oberflächenkomponenten liegt bei 0,6 eV. Diese Werte sind kritisch für die Bestimmung der Lage und Intensität der überlappenden Linien. Dass die S 2p-Linie bei verschiedenen Anregungsenergien und, wie im folgenden Unterkapitel, auch bei anderer Substratorientierung mit jeweils dem gleichen Parametersatz beschrieben werden kann, ist eine Bestätigung für die ermittelten Werte. Als Referenzprofil diente in diesem Fall die S 2p-Linie nach Abscheidung einer dünnen CdTe Schicht, wie es in Kapitel 5.1 beschrieben ist. Diese zeigte ein deutlich schärferes Profil und keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie.

Das Intensitätsverhältnis der beiden Oberflächenkomponenten des Schwefel beträgt etwa 1:3. Daraus kann einerseits geschlossen werden, dass an der Oberfläche zwei verschieden koordinierte S-Positionen existieren und andererseits die Position mit geringerer Bindungsenergie drei Mal häufiger vorliegt. Durch Erhöhung der Anregungsenergie und damit Verringerung der Oberflächenempfindlichkeit sinkt die Intensität beider Komponenten im gleichen Verhältnis. Dadurch wird untermauert, dass es sich in beiden Fällen um einen Oberflächeneffekt handelt (SCLS).

Bei der Anpassung der Cd $3d_{5/2}$ -Linie mit nur einem Voigt-Profil wird eine Asymmetrie offensichtlich. Diese kann mit einer zusätzlichen Komponente auf der Seite höherer Bindungsenergie ausgeglichen werden. Gleichzeitig verringert sich der Anpassungsfehler deutlich. In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse für Messungen mit zwei verschiedenen Anregungsenergien gezeigt. Die Anpassungsparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Intensität der zweiten Komponente variiert leicht mit der Anregungsenergie, es handelt sich hierbei somit ebenfalls um einen SCLS. Die Verschiebung gegenüber der Hauptlinie beträgt +0,39 eV.

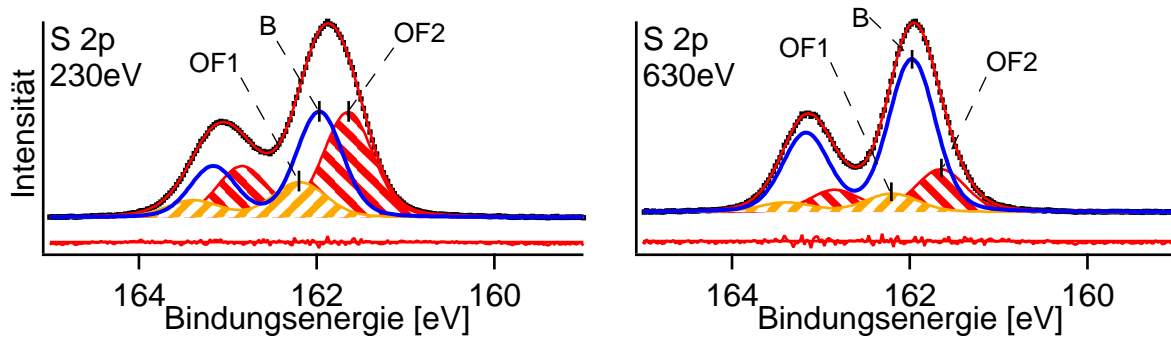


Abbildung 4.3.: Mathematische Anpassung des S 2p-Dubletts einer CdS (0001)-Oberfläche bei 230 eV und 630 eV Anregungsenergie.

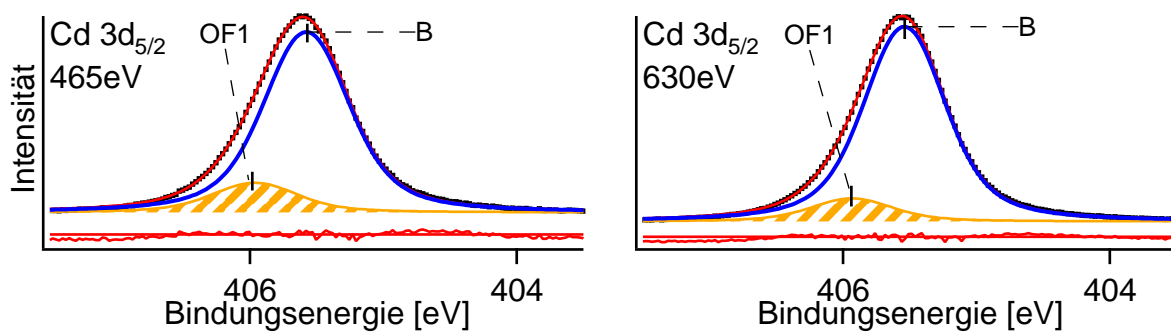


Abbildung 4.4.: Mathematische Anpassung der Cd 3d_{5/2}-Emission einer CdS (0001)-Oberfläche bei 465 eV und 630 eV Anregungsenergie.

Linie	S 2p		Cd 3d _{5/2}	
	230eV	630eV	465eV	630eV
Anregungsenergie [eV]	230eV	630eV	465eV	630eV
Dublett-Aufspaltung [eV]	1.197	1.193	-	-
Aufspaltungsverhältnis	0.477	0.511	-	-
Gauß-Breite [eV]	0.55*	0.555	0.556	0.529
Lorentzanteil	0.2*	0.198	0.619	0.633
Komponente	OF1		OF1	
Verschiebung [eV]	0.224	0.224	0.386	0.395
Intensitätsverhältnis	0.332	0.120	0.164	0.118
Gauß-Breite [eV]	0.633	0.63*	0.556	0.529
Komponente	OF2			
Verschiebung [eV]	-0.324	-0.324		
Intensitätsverhältnis	0.994	0.279		
Gauß-Breite [eV]	0.589	0.59*		

Tabelle 4.1.: Anpassungsparameter der S 2p- und Cd 3d_{5/2}-Linien auf der CdS (0001) Oberfläche. *) nicht variierte Parameter.

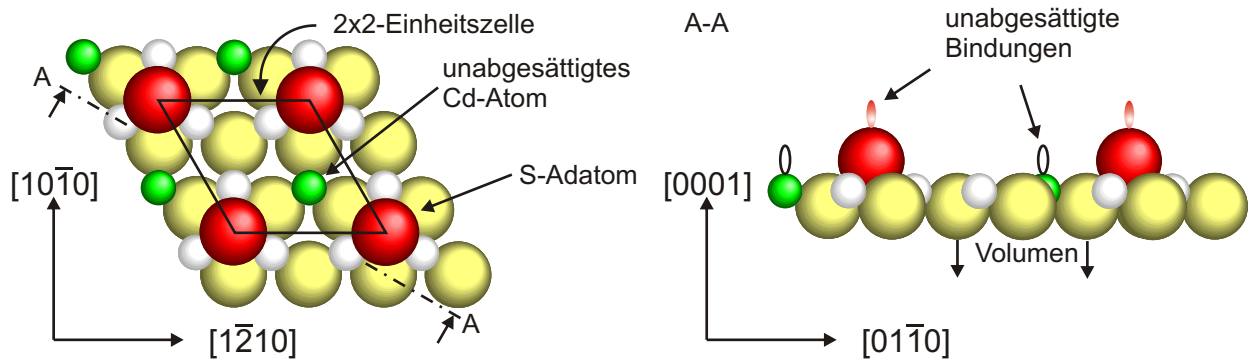


Abbildung 4.5.: Modell 1 der rekonstruierten CdS (0001)-Cd Oberfläche mit S-Adatomen. Links) Draufsicht und rechts) Seitenansicht entlang A-A. Kleine Kugeln symbolisieren Cd-Atome, große Kugeln S-Atome.

Entwicklung des Oberflächenmodells

Aus den gesammelten Ergebnissen können mehrere Modellvorschläge für die rekonstruierte CdS (0001)-Cd Oberfläche entwickelt werden. Die größte Triebkraft für die Umstrukturierung dieser Oberfläche sind coulombsche Wechselwirkungen auf Grund der Polarität [20]. Überlegungen rein aus Sicht der Ladungsneutralität legen zwei Modelle nahe. Im ersten Modell würden S-Adatome die Oberfläche neutralisieren. Dies wäre durch eine zusätzliche S-Lage möglich, bei der nur 1/4 der Plätze belegt und die Adatome jeweils einen Muldenplatz (hollow) einnehmen und dadurch drei Cd-Atome absättigen (Abbildung 4.5). Eine solche Rekonstruktion besäße eine vierfach vergrößerte Einheitszelle, die ein einfach unabgesättigtes S-Atom, ein einfach unabgesättigtes Cd-Atom und drei vollständig abgesättigte Cd-Atome enthielte. Alle Atome der ersten vollständigen S-Lage wären vollständig abgesättigt. Im zweiten Modell wäre die Neutralität durch das Fehlen von 1/4 der Cd-Oberflächenatome gewährleistet (Abbildung 4.6). In diesem Fall besäße die Oberfläche ebenfalls eine vierfach vergrößerte Einheitszelle, die drei positiv geladene Cd-Atome, drei negativ geladene S-Atome und ein vollständig abgesättigtes S-Atom enthielte. Beide Modelle wären mit der im LEED beobachteten 2×2 Rekonstruktion vereinbar. Nun ist zu überlegen, zu welchen Effekten diese Modelle in einem oberflächenempfindlichen XP-Spektrum führen würden.

Im ersten Modell wäre mindestens eine verschobene Oberflächenkomponente des Schwefels aufgrund der einfach unabgesättigten Adatome offensichtlich. Diese trügen eine negative Partialladung, welche zu einer geringeren Bindungsenergie führen würde wie es für einen SCLS von Anionen zu erwarten wäre [8]. In der ersten vollständigen Lage sind alle S-Atome abgesättigt. In erster Näherung ist also nicht von einer Verschiebung auszugehen. Eine Verschiebung könnte jedoch für solche S-Atome vorliegen, die an gestörte Cd-Oberflächenatome gebunden sind. Einem Viertel der Cd-Atome der ersten Lage fehlte ein Bindungspartner, weshalb ihre positive Ladung nicht vollständig ausgeglichen würde. Dies könnte ein geändertes

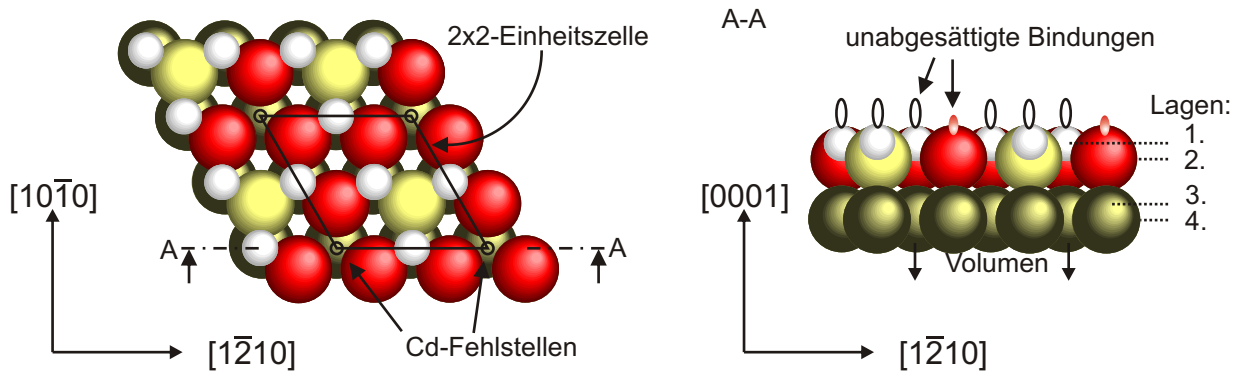


Abbildung 4.6.: Modell 2 der rekonstruierten CdS (0001)-Cd Oberfläche. Links) Draufsicht und rechts) Seitenansicht entlang A-A. Kleine Kugeln symbolisieren Cd-Atome, große Kugeln S-Atome. Die 1. Lage besteht aus Cd-Atomen, die 2. aus S-Atomen, die voll (gelb) bzw. unvollständig (rot) abgesättigt sind. Cd-Atome der dritten Lage sind verdeckt.

Potential für die daran gebundenen S-Atome bedeuten. Dies würde für 3/4 der S-Atome der ersten Lage zutreffen und zu einer größeren Bindungsenergie führen. Dieses Modell könnte die beiden Oberflächenkomponenten des Schwefel erklären, die mit den oberflächenempfindlichen XPS Messungen nachgewiesen wurden. Jedoch wäre zu erwarten, dass die Intensität der Komponente mit höherer Energie etwa drei Mal größer ist. Die Messungen in [Abbildung 4.3](#) zeigen das Gegenteil.

Nach dem zweiten Modell enthält die Oberflächeneinheit drei einfach ungesättigte S-Atome. Deren negative Partialladung würde aufgrund des Ladungsüberschusses zu einer geringeren Bindungsenergie im XPS führen. Das vierte S-Atom der Oberflächeneinheit wäre zwar vollständig abgesättigt, die Bindung an drei ungesättigte, positiv geladene Cd-Oberflächenatome könnte jedoch eine erhöhte Bindungsenergie dieses S-Atoms bedeuten. Dieses Modell könnte demnach ebenfalls die beiden zusätzlichen Komponenten des Schwefel auf der CdS (0001) Oberfläche erklären. Aber in diesem Fall würden sich deren Anteile im Intensitätsverhältnis der XPS Messung widerspiegeln. Das ermittelte Intensitätsverhältnis liegt etwa bei 1:3 und entspricht den Anteilen an der Oberflächeneinheit. Im Hinblick auf die Anpassung des Schwefelspektrums ergibt sich die größte Deckung der XPS Daten also mit dem zweiten Modell.

Für die Cd-Atome ergibt sich nach dem ersten Modell ein einfach ungesättigtes Oberflächenatom pro Einheitszelle. Dieses trägt eine positive Partialladung was zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führt. Die restlichen Cd-Atome sind durch die S-Atome abgesättigt. Hier könnte jedoch eine negative Bindungsenergieverschiebung auftreten, falls das ungesättigte S-Atom Ladung in Richtung der Cd-Atome verschiebt. Ist dies nicht der Fall, deckte sich dieses Modell gut mit den XPS Ergebnissen, da lediglich eine positiv verschobene Cd-Komponente ermittelt werden konnte. Die geringe Intensität würde gut mit dem geringen Oberflächenanteil übereinstimmen, der nur bei 1/4 der Cd-Oberflächenatome liegt.

Nach dem zweiten Modell besitzen alle Cd-Oberflächenatome die gleiche Konfiguration, näm-

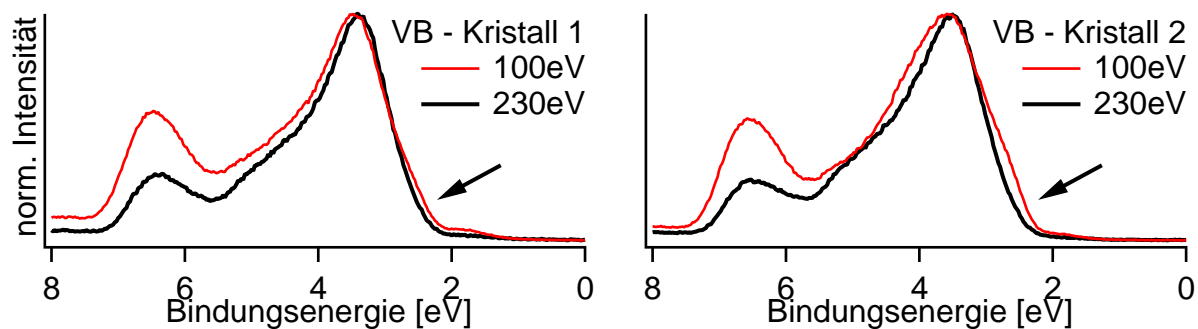


Abbildung 4.7.: XPS Detailmessungen des CdS (0001)-Cd Valenzbandes zweier Proben mit verschiedenen Anregungsenergien.

lich einfach unabgesättigt. Dies führt zu einer Erhöhung der Bindungsenergie, was sich mit den XPS Daten deckt. Jedoch erscheint die ermittelte Intensität der Oberflächenkomponente zu gering, da die Anzahl der Cd-Oberflächenatome durch die Rekonstruktion nur geringfügig kleiner ist, als die Anzahl in der zweiten Lage. Im Hinblick auf die Verschiebung des Cadmiums ergibt sich die größte Deckung der XPS Daten also mit dem ersten Modell.

In Anbetracht des geringen Unterschieds der Cd 3d Linie bei den XPS Messungen mit verschiedener Tiefenempfindlichkeit (Abbildung 4.2) ist eine klare Aussage über die Intensität der verschobenen Komponente sehr schwierig, da sie sehr empfindlich von der Wahl der Anpassungsparameter abhängt. Aufgrund dieses Sachverhalts bietet die Anpassung der S 2p Linie stärkere Aussagekraft, weshalb das zweite Modell die Wirklichkeit wohl am besten beschreibt.

Struktur des Valenzbandes

Das Valenzband der CdS (0001)-Cd Oberfläche ist in Abbildung 4.7 für zwei verschiedene Proben dargestellt. Die Struktur der Valenzbänder ist in beiden Fällen gleich, was auf eine gute Reproduzierbarkeit der Oberflächeneigenschaften hindeutet. Die Zustandsdichte zeigt eine Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Interessant ist hier vor allem die Variation an der Valenzbandkante, da Zustände in der Bandlücke Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften nehmen können. Bei 100 eV Anregungsenergie kommt hier eine zusätzliche Schulter zum Vorschein, die auf Oberflächenzustände hindeutet.

Zur genaueren Aufklärung wurden am TGM7 Dipol-Strahlrohr energieabhängige Valenzbandmessungen im Bereich von 19 eV bis 39 eV durchgeführt. Normierte Spektren sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Da Oberflächenzuständen eine Dispersion senkrecht zur Oberfläche fehlt, ist es so möglich zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen zu unterscheiden. Aus dieser Messung ist die Identifikation eines Oberflächenzustands S1 am Valenzbandmaximum möglich. Eine genaue Positionsbestimmung relativ zum Valenzbandmaximum würde die Ver-

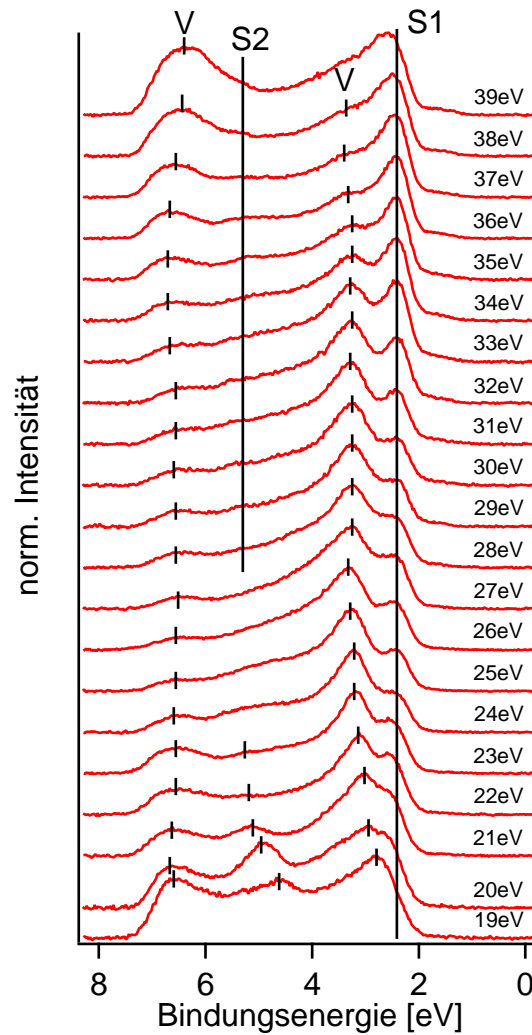


Abbildung 4.8.: Valenzband-Dispersionsmessung an einer CdS (0001)- 2×2 Oberfläche. Die Anregungsenergie ist von unten nach oben ansteigend und an den einzelnen Spektren angedeutet. Zustände die eine Dispersion zeigen sind mit V bezeichnet, Zustände ohne Dispersion mit S.

messung eines tiefliegenden Kernniveaus einschließen, die an diesem Strahlrohr aber nicht möglich ist. Deshalb kann hier lediglich festgestellt werden, dass der Oberflächenzustand der CdS (0001)-Cd Oberfläche im Bereich der Valenzbandkante liegt.

4.1.2 CdS ($10\bar{1}0$)

Die ($10\bar{1}0$) Oberfläche des CdS ist unpolar und weshalb nur eine Terminierung existiert, die sich aus gleichen Anteilen von Schwefel- und Cadmiumatomen zusammensetzt. Diese Einheitszelle besteht aus zwei Atomen. Die Präparation durch Ar-Sputtern und Heizen führt immer zu einer nicht rekonstruierten Oberfläche, die im LEED ausschließlich Hauptreflexe zeigt, die ein rechteckiges Muster bilden (Abbildung 4.9). Das Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von Chang et al. überein [108].

Der Vergleich der Cd $3d_{5/2}$ - und S 2p-Linien im XPS bei verschiedenen Anregungsenergien zeigt für beide Linien eine Verbreiterung für die oberflächenempfindliche Messung (Abbildung 4.10). Für die Cd $3d_{5/2}$ -fällt diese deutlicher aus als bei der (0001) Orientierung.

Die mathematische Anpassung ergibt für beide Linien jeweils eine zusätzliche Komponente. Für Schwefel (Abbildung 4.11) ist OF2 um $-0,4$ eV zu geringeren Bindungsenergien verschoben und für Cadmium OF1 um $+0,47$ eV zu höheren Bindungsenergien (Abbildung 4.12). Die Anpassung für die höhere Anregungsenergie ergibt jeweils eine verringerte Intensität der zusätzlichen Komponente, weshalb diese eindeutig der Oberfläche zugeordnet werden kann. Die Parameter für die Anpassungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Von Wiklund et al. [109] wurden bereits oberflächenempfindliche XPS Messungen an der CdS ($10\bar{1}0$) Oberfläche durchgeführt. Die dabei ermittelten SCLS liegen für Schwefel bei $-0,43$ eV und für Cadmium bei $+0,39$ eV. Die Differenz für die Verschiebung der Cd-Linie liegt außerhalb der Messgenauigkeit. Im Unterschied zur vorliegenden Arbeit wurde das Cd 4d-Dublett anregungsenergieabhängig spektroskopiert. Die Analyse dieses Niveaus ist jedoch im Vergleich zum Cd 3d-Niveau weniger zuverlässig, da es aufgrund der Nähe zum Valenzband Dispersion zeigt [110] und mit der Schwefel 3s-Linie überlappt. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte besitzen demnach eine höhere Aussagekraft.

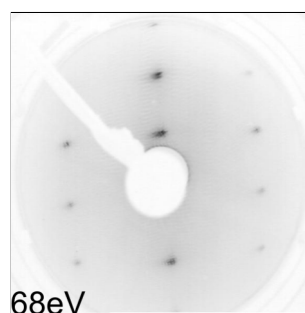


Abbildung 4.9.: LEED-Aufnahme einer CdS ($10\bar{1}0$) Oberfläche mit einer Elektronenenergie von 68 eV.

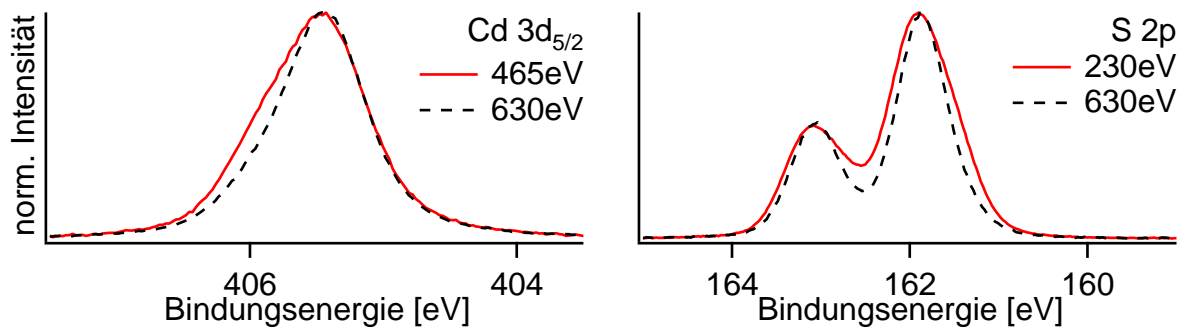


Abbildung 4.10.: XPS Detailmessung der Cd $3d_{5/2}$ - und der S 2p-Kernniveaus einer CdS ($10\bar{1}0$)-Oberfläche bei volumen- und oberflächenempfindlicher Anregung.

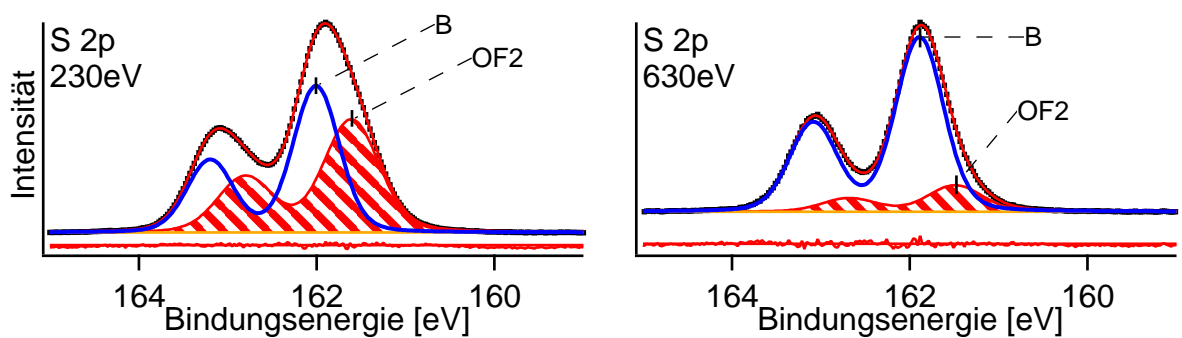


Abbildung 4.11.: Mathematische Anpassung des S 2p-Dubletts einer CdS ($10\bar{1}0$)-Oberfläche bei 230 eV und 630 eV Anregungsenergie.

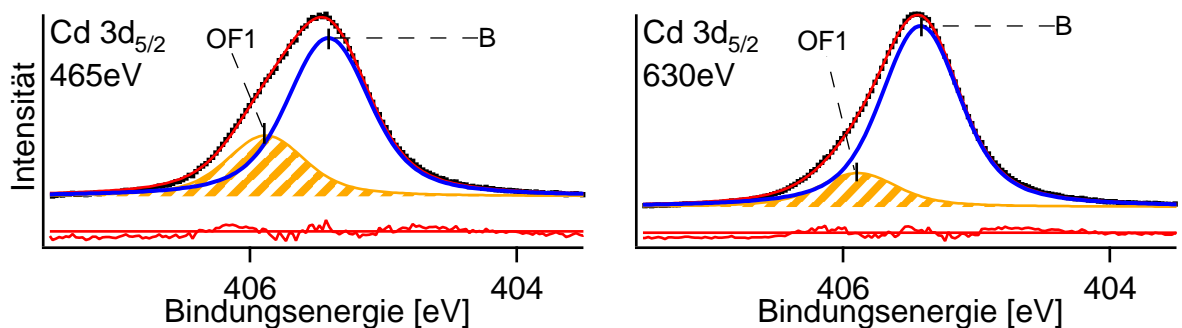


Abbildung 4.12.: Mathematische Anpassung der Cd $3d_{5/2}$ -Emission einer CdS ($10\bar{1}0$)-Oberfläche bei 465 eV und 630 eV Anregungsenergie.

Linie	S 2p		Cd 3d _{5/2}	
	230eV	630eV	465eV	630eV
Dublett-Aufspaltung [eV]	1.193	1.195		
Aufspaltungsverhältnis	0.491	0.508		
Gauß-Breite [eV]	0.55*	0.57	0.520	0.485
Lorentzanteil	0.2*	0.2*	0.665	0.740
Komponente	OF2		OF1	
Verschiebung [eV]	-0.397	-0.4*	0.466	0.476
Intensitätsverhältnis	0.770	0.151	0.418	0.181
Gauß-Breite [eV]	0.661	0.643	0.520	0.485

Tabelle 4.2.: Anpassungsparameter der S 2p- und Cd 3d_{5/2}-Linien auf der CdS (10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche. *) nicht variierte Parameter.

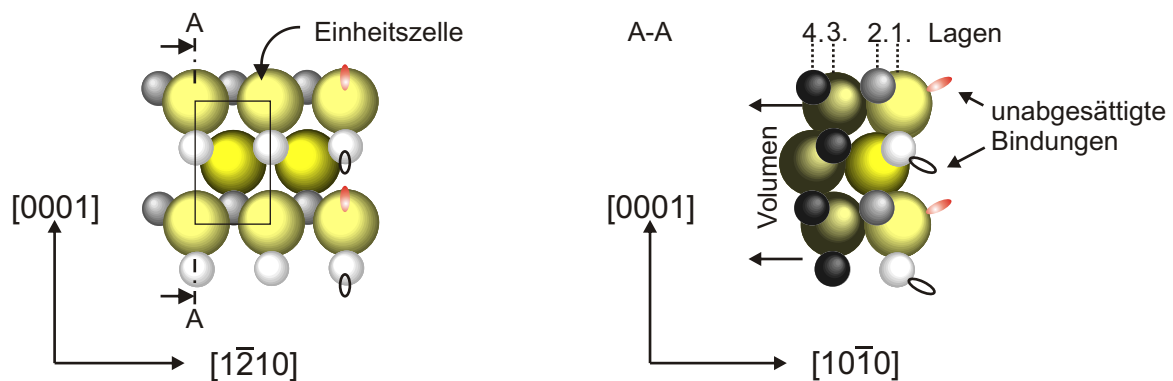


Abbildung 4.13.: Modell der CdS (10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche. Links) Draufsicht und rechts) Seitenansicht entlang A-A. Kleine Kugeln symbolisieren Cd-Atome, große Kugeln S-Atome.

Entwicklung des Oberflächenmodells

Aus den mit LEED und SXPS ermittelten Informationen kann ein Strukturmodell für die CdS (10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche entwickelt werden. Da keine Rekonstruktion auftritt, entspricht die flächenelemente den Gitterparametern und der Atombesetzung der perfekten (10 $\bar{1}$ 0) Ebene des CdS Volumens wie sie in Abbildung 4.13 gezeigt ist. Daraus ergibt sich, dass die oberste Lage äquivalente Anteile von Cd- und S-Atomen mit jeweils gleicher Koordination enthält. Für diese Atome kann durch ungesättigte Bindungen eine zusätzliche Komponente im XPS erwartet werden, was sich mit den Messergebnissen deckt.

Die beobachteten Verschiebungen der zusätzlichen Linien erklärt dieses Modell ebenfalls stimmig. Auf dem S-Atom führt der fehlende Bindungspartner zu einem negativen Ladungsüberschuss und dadurch zu einer geringeren Bindungsenergie. Bei den Cd-Atomen ist das Gegenteil der Fall. Die ungesättigte Bindung verursacht einen Ladungsmangel und damit eine höhere Bindungsenergie. Die Oberflächenatome besitzen jeweils eine Bindung in der flächenelemente (surface bond) und zwei Bindungen zur zweiten Lage (back bonds). Die Atome

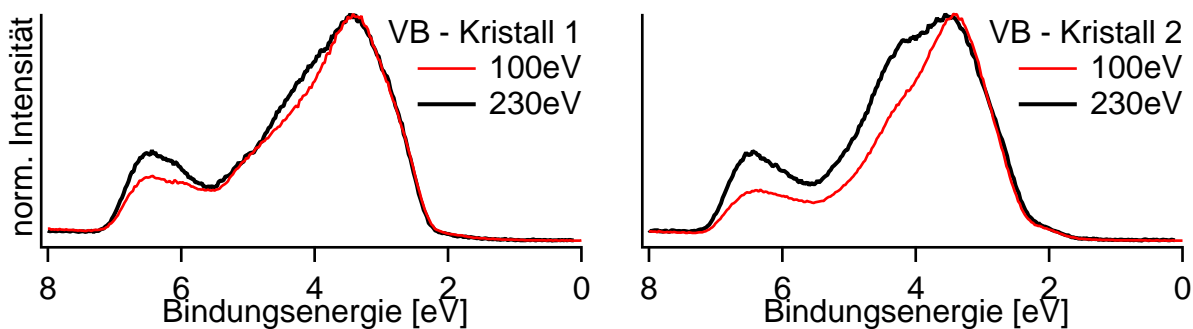


Abbildung 4.14.: XPS Detailmessungen des CdS ($10\bar{1}0$) Valenzbandes zweier Proben mit verschiedenen Anregungsenergien.

der zweiten Lage sind bereits völlig abgesättigt. Da sie im Gegensatz zur (0001)-Oberfläche nur an zwei Oberflächenatome gebunden sind, liegt keine Verschiebung vor, weshalb sie der Volumen- oder Hauptkomponente im XPS zuzuordnen sind. Relaxationseffekte der Oberflächenatome wurden hier nicht untersucht, sind aber bereits in der Literatur berechnet [111].

Struktur des Valenzbandes

In Abbildung 4.14 sind Valenzbänder der CdS ($10\bar{1}0$) Oberfläche von zwei Proben gezeigt. An den Spektren beider Proben wird am Valenzbandmaximum keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie beobachtet. Der Einfluss von Oberflächenzuständen auf die Valenzbandkante kann dementsprechend als sehr gering erachtet werden. Dies bestätigt die bereits genannten Ergebnisse von Wang et al. wonach Bandlückenzustände an der Oberfläche von CdS ($10\bar{1}0$) durch Relaxation ins Valenzband schieben.

Etwa 2 eV unterhalb der Valenzbandkante zeichnet sich gegenüber der volumenempfindlichen Messung eine Schulter ab. Hier könnte es sich um einen Oberflächenzustand (Resonanz) handeln, wie sie von Wang et al. [65] bestimmt wurde (Abbildung 4.15). Diese Schulter tritt bei der Probe in der rechten Abbildung deutlicher hervor. LEED-Messungen ergaben, dass die Probe eine um 90° verdrehte Orientierung auf dem Probenhalter besaß. Das ausgeprägtere Auftreten kann bei dieser Probe deshalb mit einer veränderten Übergangswahrscheinlichkeit dieses Zustandes erklärt werden, wenn diese von der Lichtpolarisation abhängt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Oberflächeneigenschaften beider Proben gleich sind und somit die verwendete Präparation zuverlässig gleiche Bedingungen für die Schichtabscheidung (Kapitel 5) zur Verfügung gestellt hat.

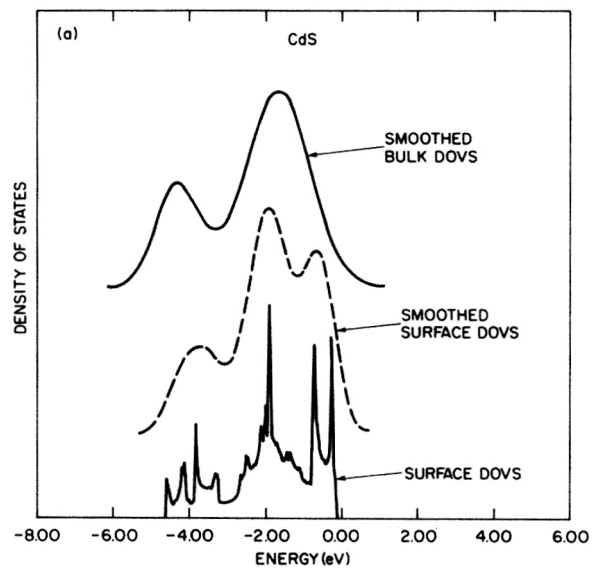


Abbildung 4.15.: Berechnete Zustandsdichte im Valenzband von CdS ($10\bar{1}0$) aus [65]. Etwa 2 eV unterhalb des Valenzbandmaximums existiert ein intensiver Oberflächenzustand, der auch bei den Messungen in dieser Arbeit beobachtet wurde.

4.2 CdTe-Oberflächen

4.2.1 CdTe (111)

Die CdTe (111) Oberfläche ist eine polare Oberfläche, deshalb existieren hierfür wie bei CdS (0001) eine Anionen- und eine Kationenterminierung. In Abbildung 4.16 sind LEED Aufnahmen beider Terminierungen abgebildet. Wie bei CdS zeigen die beiden Terminierungen nach der Präparation unterschiedliche Reflexbilder wodurch sie eindeutig von einander zu unterscheiden sind. Neben Hauptreflexen mit einem hexagonalen Muster sind auf der einen Seite deutliche Facettenreflexe sichtbar. Auf der anderen Seite treten diese hingegen nicht auf, zusätzlich erscheinen jedoch 2×2 Rekonstruktionsreflexe. Bei einer Variation der Elektronenenergie wurden Intensitätsschwankungen von jeweils drei Hauptreflexen beobachtet wie es in der dritten LEED Aufnahme zu sehen ist. Dieser Effekt wird durch einen Beitrag des Volumens zur elastisch gebeugten Intensität verursacht. Er tritt bei CdTe wegen dessen kubisch flächenzentrierten Gitters auf, welches im Gegensatz zu CdS keine sechszählige sondern eine dreizählige Drehachse besitzt.

LEED Messungen an CdTe (111) sind bereits in der Literatur dokumentiert [112, 113]. Daraus kann die Oberfläche, die im LEED eine Facettierung zeigt der Te-terminierten ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) Oberfläche und die 2×2 Rekonstruktion der Cd-terminierten (111) Oberfläche zugeordnet werden. Des Weiteren wurden nach Präparation bei tieferen Temperaturen (250 °C) [114] oder ohne Wärmebehandlung [115] auch eine unrekonstruierte (111)-Cd Oberfläche beobachtet. Die Triebkraft der Rekonstruktion ist eine Minimierung der Oberflächenenergie, die aufgrund des polaren Charakters bei CdTe (111) groß ist. Aus diesem Grund müssen polare Oberflächen rekonstruieren, weshalb davon auszugehen ist, dass die ladungsneutralisierende Umstrukturierung bei der beobachteten unrekonstruierten Oberfläche nicht geordnet auftritt. Für die Experimente in dieser Arbeit wurden ausschließlich Proben mit Cd-Terminierung verwendet, die mit der Rekonstruktion präpariert wurden.

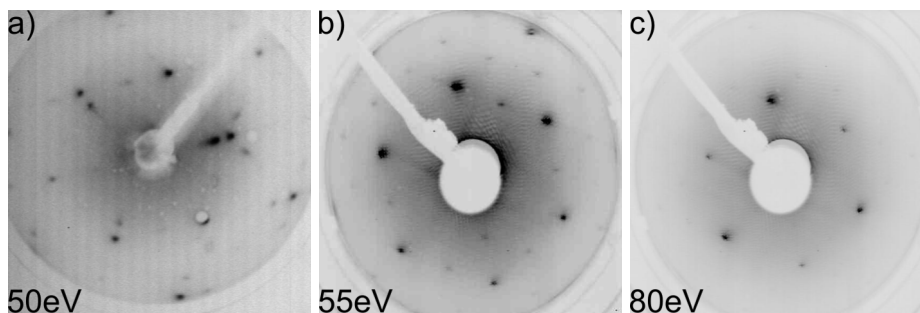


Abbildung 4.16.: LEED-Aufnahmen von CdTe (111) Oberflächen. a) CdTe ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-Te mit Facettenreflexen, b) CdTe (111)-Cd bei 55 eV mit 2×2 Rekonstruktionsreflexen, c) CdTe (111)-Cd 80 eV mit dreizähliger Symmetrieachse.

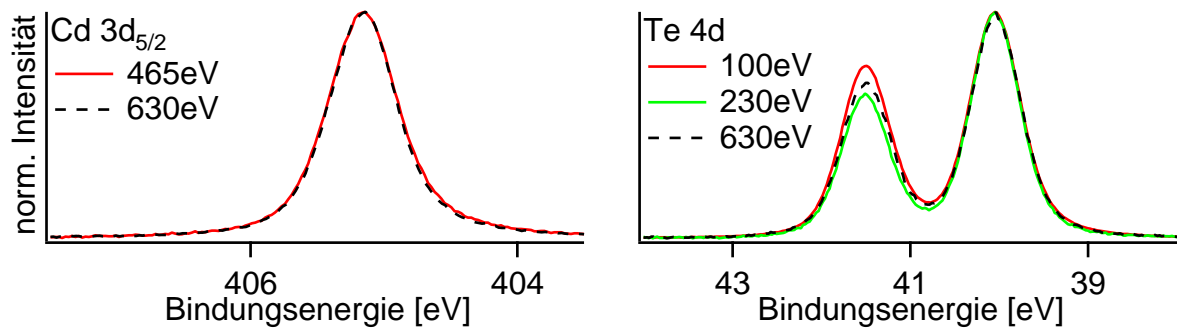


Abbildung 4.17.: XPS Detailmessung der Cd $3d_{5/2}$ - und Te 4d-Kernniveaus einer CdTe (111)-Oberfläche bei volumen- und oberflächenempfindlicher Anregung.

Bei den hochauflösenden XPS-Messungen wurden die Cd 3d- und die Te 4d-Linien mit mehreren Anregungsenergien untersucht. Bei einer Strahlenergie von 465 eV ist die Messung des Cd 3d-Niveaus oberflächenempfindlich. Für Te 4d ist dies bei 100 eV der Fall. Höhere Anregungsenergien sind zunehmend volumenempfindlich. In [Abbildung 4.17](#) sind die normierten Linien mit unterschiedlicher Tiefenempfindlichkeit gegenübergestellt. Die Cd $3d_{5/2}$ -Linie zeigt für beide Messungen keine Variation der Linienform und somit keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die Linienform des Te 4d-Dubletts ist ebenfalls unabhängig von der Anregungsenergie wie es sich am Profil der aufgespaltenen $4d_{5/2}$ -Komponente zeigt.

Ein Unterschied ergibt sich bei der Te 4d-Linie im Intensitätsverhältnis der Dublettaufspaltung. Gemessen mit 230 eV ergibt sich die geringste, mit 100 eV die höchste Intensität der Te $4d_{3/2}$ -Linie. Die Ursache für solch eine Abhängigkeit ist nicht in der Oberflächenempfindlichkeit zu suchen. Die Dublettaufspaltung ist ein final-state Effekt und das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten ergibt sich allein aus der Multiplizität der Zustände. Für die d-Niveaus beträgt dieser Wert im Idealfall 2:3. Eine Abweichung kann bei Einkristallexperimenten jedoch durch Beugungs- [[116](#)] oder Bandstruktureffekte [[117](#)] auftreten.

Wie der Vergleich der volumen- und oberflächenempfindlichen Messungen bereits vermuten lässt, ergibt die mathematische Anpassung der Te 4d- und der Cd $3d_{5/2}$ -Linie mit einem Voigt-Profil ein sehr gutes Ergebnis mit geringem Fehler. In [Abbildung 4.18](#) und [4.19](#) sind die Anpassungen für jeweils zwei Anregungsenergien dargestellt. Die dazugehörigen Parameter sind in [Tabelle 4.3](#) zusammengefasst. Die Werte der Gauß- und Lorentzverbreiterung variieren nur minimal mit der Anregungsenergie und geben damit keinen Hinweis auf überlappende Komponenten.

Dennoch wurde für beide Linien eine weitere Anpassung mit zwei Komponenten durchgeführt, da hier wie bei CdS ein SCLS vermutet wurde. Als Parameter wurden die etwas geringeren Halbwertsbreiten eingesetzt, die bei der CdTe (110) Oberfläche (in [Abschnitt 4.2.2](#)) ermittelt wurden. Bei der (111) Oberfläche ergibt dies jeweils eine Oberflächenkomponente, die bei Tellur um -0,19 eV zu niedrigeren und bei Cadmium um 0,09 eV zu höheren

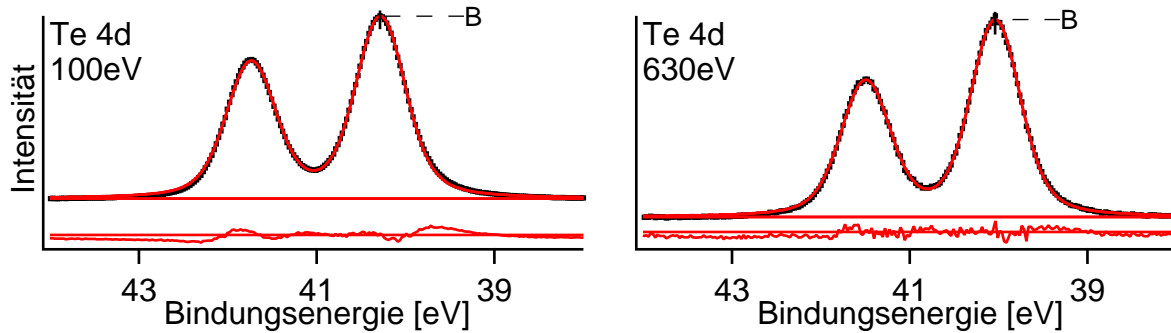


Abbildung 4.18.: Mathematische Anpassung des Te 4d-Dubletts einer CdTe (111)-Oberfläche bei 100 eV und 630 eV Anregungsenergie.

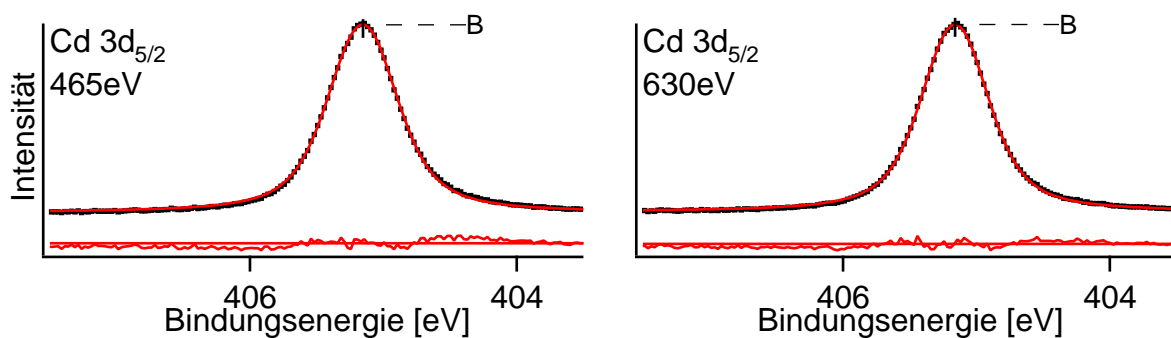


Abbildung 4.19.: Mathematische Anpassung der Cd $3d_{5/2}$ -Emission einer CdTe (111)-Oberfläche bei 465 eV und 630 eV Anregungsenergie.

Energien gegenüber der Hauptkomponente verschoben ist. Wegen des geringen Unterschieds zwischen oberflächenempfindlicher und volumenempfindlicher Messung ist das Vorhandensein eines SCLS bei Tellur und Cadmium auf der CdTe (111) Oberfläche jedoch keineswegs eindeutig und es kann lediglich festgestellt werden, dass eine Oberflächenverschiebung mit einem Betrag von $<0,2$ eV in beiden Fällen bestehen könnte. Die entsprechende Anpassung mit zwei Profilen und die ermittelten Parameter werden im Anhang (Abbildung A.1 und Tabelle A.1) gezeigt.

Ein Grund für den sehr geringen SCLS auf dieser Oberfläche könnte auf ein ein Zusammenspiel zwischen verändertem Oberflächenpotential und Ladungstransfers zwischen Anionen und Kationen zurückgehen, welches zu einem Ausgleich dieser Einflüsse führt. Dies wird im

Linie	Te 4d		Cd $3d_{5/2}$	
	100eV	630eV	465eV	630eV
Dublett-Aufspaltung [eV]	1.456	1.459	-	-
Aufspaltungsverhältnis	0.749	0.688	-	-
Gauß-Breite [eV]	0.527	0.530	0.419	0.404
Lorentzanteil	0.472	0.450	0.810	0.807

Tabelle 4.3.: Anpassungsparameter der Te 4d- und Cd $3d_{5/2}$ -Linien auf CdTe (111).

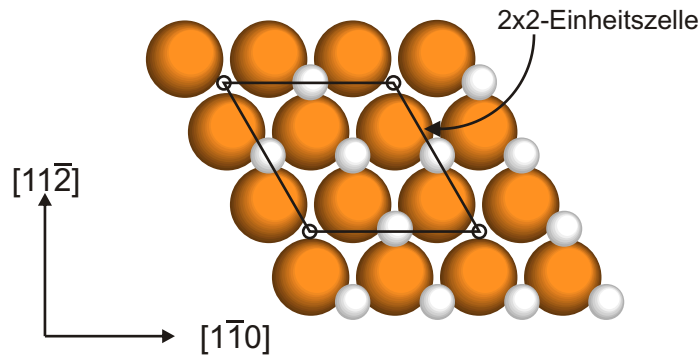


Abbildung 4.20.: Modell der CdTe (111)-Cd Oberfläche mit 2×2 Rekonstruktion.

folgenden Unterkapitel 4.3 weiter diskutiert. Da dies die ersten hochauflösenden XPS Untersuchungen an einer polaren CdTe Oberfläche sind, werden die Daten dort ebenfalls mit anderen Systemen verglichen.

Entwicklung des Oberflächenmodells

In Abbildung 4.20 ist ein Modell der CdTe (111) Oberfläche mit Rekonstruktion dargestellt. Die 2×2 Rekonstruktion und damit die Ladungsneutralität könnte analog zu CdS (0001) durch Fehlen von $1/4$ der Cd-Oberflächenatome realisiert sein. In diesem Fall kann diese Vermutung jedoch nicht durch XPS Daten unterstützt werden. Eine Rekonstruktion durch die Bildung von Oberflächenvakanzan auf (111) Oberflächen von Halbleitern mit Zinkblende-Struktur wurde bereits mit STM Aufnahmen von Haberern et al. [118] an GaAs nachgewiesen. Da diese Struktur auch bei weiteren Verbindungshalbleitern nachgewiesen wurde (siehe Abschnitt 4.3), kann davon ausgegangen werden, dass CdTe hier keine Ausnahme bildet und mit dem gleichen Mechanismus rekonstruiert.

Struktur des Valenzbandes

In Abbildung 4.21 sind Valenzbandspektren von (111) Oberflächen zweier Proben bei verschiedenen Anregungsenergien gezeigt. Die Spektren zeigen für beide Proben jeweils den gleichen Verlauf, weshalb zunächst für die Präparation eine gute Reproduzierbarkeit festgestellt werden kann. Durch Variation der Anregungsenergie wird eine Abhängigkeit des Verlaufs an der Kante deutlich. Bei oberflächenempfindlicher Messung treten vor der Kante mehr besetzte Zustände auf als bei volumenempfindlicher Messung. Eine eindeutige Positionsbestimmung ist aus den vorliegenden Messungen jedoch nicht möglich. Es könnte sich hierbei jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit um die von Janowitz et al. [112] nachgewiese-

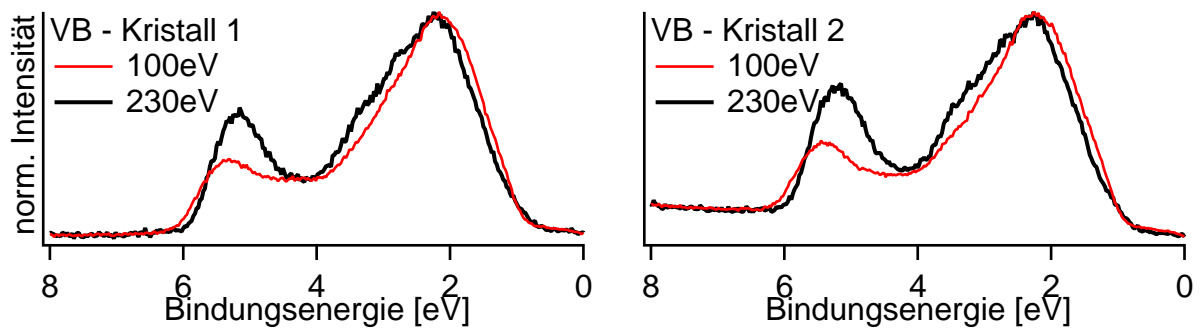


Abbildung 4.21.: XPS Detailmessungen des CdTe (111)-Cd Valenzbandes zweier Proben mit verschiedenen Anregungsenergien.

nen Oberflächenzustände handeln, die sich sehr nahe am Valenzbandmaximum befinden.

4.2.2 CdTe (110)

Die Präparation der CdTe (110) Oberfläche mit Sputtern und Heizen ergibt im LEED ein scharfes Reflexmuster mit rechteckiger Symmetrie ohne Rekonstruktions- und Facettenreflexe (Abbildung 4.22). Das Muster leitet sich von der Volumeneinheit zelle der (110) Ebene ab. Diese setzt sich aus jeweils einem Cd- und einem Te-Atom zusammen.

Die Kristalle, die für diese Untersuchungen zur Verfügung standen, waren nicht frei von strukturellen Defekten und enthielten Zwillingsgrenzen wie dies an der zweiten LEED Aufnahme zu sehen ist. Dieses Bild wurde an einer Zwillingsgrenze aufgenommen und enthält Reflexe von beiden Seiten wie an den beiden angedeuteten Einheitszellen zu erkennen ist. Zwillinge entstehen in kubisch-flächenzentrierten Gittern durch eine Umkehrung der Stapelreihenfolge der dichtest gepackten Ebenen in den [111] Richtungen. Die LEED Untersuchungen ergaben, dass ausschließlich (110) orientierte Bereiche auf den verwendeten Proben existieren. Demzufolge verlaufen die Zwillingsgrenzen in diesen Proben senkrecht zur Oberfläche. Der Verdrehungswinkel zwischen den beiden Gittern beträgt etwa 68° . Die Aussagekraft der ermittelten Ergebnisse wird durch diese Defekte nicht beeinträchtigt, da die defektfreien Bereiche Breiten größer 1 mm besitzen und damit der Anteil der Zwillingsgrenzen an der Gesamtoberfläche gering ist.

Der Vergleich von oberflächen- und volumenempfindlichen XPS-Messungen der Cd 3d- und Te 4d-Niveaus ist in Abbildung 4.23 dargestellt. In beiden Fällen liegen Verbreiterungen für die oberflächenempfindliche Messung vor was auf verschobene Oberflächenkomponenten hindeutet. Desweiteren zeigt sich auch auf dieser Oberfläche eine Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien des Te 4d-Dubletts, die sich jedoch anders verhält als auf der (111)-Oberfläche. Bei der Messung mit 100 eV und 630 eV ergibt sich für die Te $4d_{3/2}$ -Linie eine höhere Intensität als mit 230 eV.

Eine gute mathematische Anpassung des Te 4d-Dubletts bei Anregung mit 100 eV ist mit zwei Komponenten möglich. Das zweite, intensitätsschwächere Voigt-Profil OF2 ist gegenüber der Hauptkomponente um $-0,25$ eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die

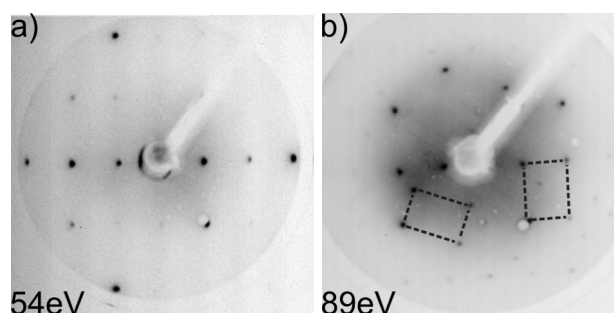


Abbildung 4.22.: LEED-Aufnahmen von CdTe (110) Oberflächen. a) Aufnahme mit 54 eV, b) Aufnahme an Zwillingsgrenze mit 89 eV.

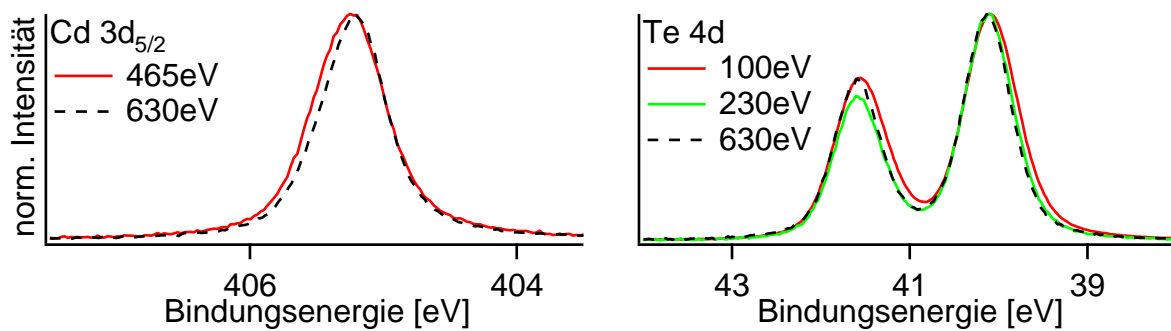


Abbildung 4.23.: XPS Detailmessung der Cd $3d_{5/2}$ - und Te 4d-Kernniveaus einer CdTe (110)-Oberfläche bei volumen- und oberflächenempfindlicher Anregung.

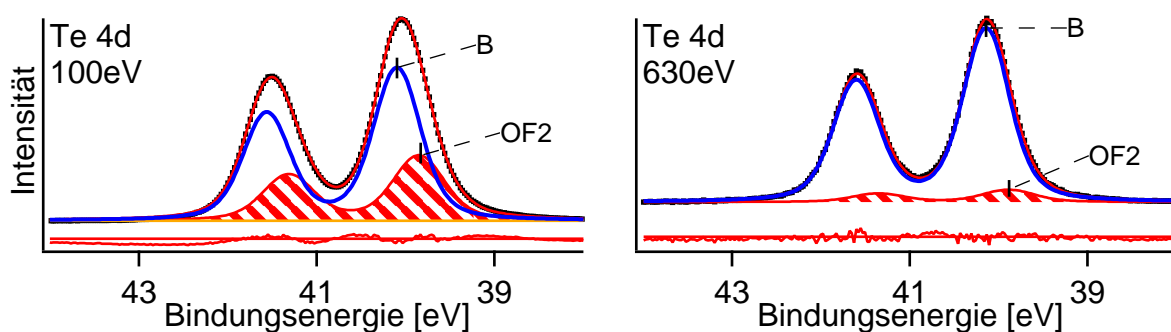


Abbildung 4.24.: Mathematische Anpassung des Te 4d-Dubletts einer CdTe (110)-Oberfläche bei 100 eV und 630 eV Anregungsenergie.

Anpassung für die Anregung mit 630 eV ergibt sehr ähnliche Parameter (siehe Tabelle 4.4), mit Ausnahme der deutlich verringerten Intensität der zusätzlichen Komponente. Dies festigt die Gültigkeit der gefundenen Parameter für die Te 4d-Linienform und ermöglicht die Zuordnung der zusätzlichen Komponente zur Oberfläche.

Die Cd $3d_{5/2}$ -Linie lässt sich ebenfalls sehr gut mit zwei Komponenten anpassen. Die Anpassungen für eine Anregung mit 465 eV und 630 eV sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Die zweite, intensitätsschwächere Komponente OF1 ist gegenüber der Hauptkomponente um 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Bei Messung mit 630 eV Anregungsenergie erfolgt eine deutliche Intensitätsreduktion wodurch auch hier die Zuordnung zur Oberfläche möglich ist. Die Parameter der Anpassung weichen zwischen den Messungen bei verschiedenen Anregungsenergien etwas von einander ab. Da die Parameter der Anpassung bei 465 eV Anregungsenergie denen auf CdTe (111) sehr gut entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass das Profil der Cd $3d_{5/2}$ -Linie in CdTe mit einer Gauß-Breite von 0,4 eV und einem Gauß-Lorentz-Verhältnis von 0,8 zu beschreiben ist.

An CdTe (110) wurden bereits oberflächenempfindliche XPS Messungen von Prince et al. [119] durchgeführt und ein SCLS festgestellt. Sie ermittelten eine Oberflächenkomponente von Tellur bei -0,26 eV und von Cadmium bei 0,24 eV mit Bezug auf die Hauptkomponente. Der Wert für Tellur entspricht sehr gut dem Wert der vorliegenden Arbeit. Bei Cadmium

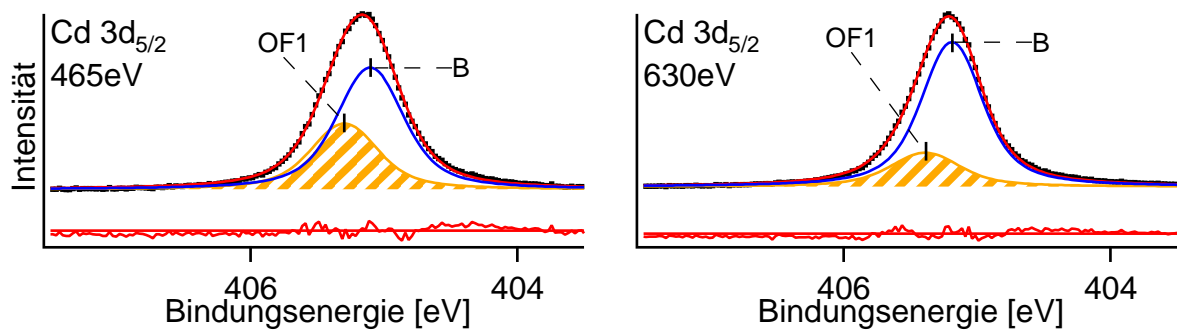


Abbildung 4.25.: Mathematische Anpassung der Cd $3d_{5/2}$ -Emission einer CdTe (110)-Oberfläche bei 465 eV und 630 eV Anregungsenergie.

Linie	Te 4d		Cd $3d_{5/2}$	
	100eV	630eV	465eV	630eV
Anregungsenergie [eV]	100eV	630eV	465eV	630eV
Dublett-Aufspaltung [eV]	1.466	1.463	-	-
Aufspaltungsverhältnis	0.702	0.696	-	-
Gauß-Breite [eV]	0.493	0.479	0.401	0.353
Lorentzanteil	0.48*	0.499	0.788	0.877
Komponente	OF2		OF1	
Verschiebung [eV]	-0.246	-0.25*	0.195	0.2*
Intensitätsverhältnis	0.426	0.071	0.531	0.234
Gauß-Breite [eV]	0.538	0.54*	0.401	0.4*

Tabelle 4.4.: Anpassungsparameter der Te 4d- und Cd $3d_{5/2}$ -Linien auf der CdTe (110) Oberfläche. *) nicht variierte Parameter.

liegt eine Abweichung vor, die sich außerhalb des Rahmens der Messungengenauigkeit befindet. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit haben Prince et al. zur Bestimmung des SCLS der Cd-Oberflächenatome eine Anpassung der Cd 4d-Linie vorgenommen, da nur eine Synchrotronquelle mit geringerem Anregungsspektrum zur Verfügung stand. Die Cd 4d-Linie zeigt eine Energiedispersion von ca. 0,35 eV und überlappt zudem mit der Te 5s-Linie [110]. Deshalb ist eine Anpassung schwieriger und die Ungenauigkeit größer.

Wiklund et al. [109] berechnen den SCLS von CdTe (110), in dem sie ihre Ergebnisse aus Messungen an CdS auf CdTe übertragen. Daraus ermitteln sie Verschiebungen von $\pm 0,24$ eV (jeweils), was ebenfalls gut im Bereich der hier gefundenen Werte liegt. Allerdings wird mit dieser Rechnung ein identischer Verschiebungsbetrag für Anionen und Kationen erwartet. Dieser Unterschied wird in Abschnitt 4.3 weiter diskutiert.

Entwicklung des Oberflächenmodells

In Abbildung 4.26 ist ein Modell der CdTe (110) Oberfläche dargestellt. Die in dieser Arbeit mit LEED und XPS gefundenen Informationen ergeben eine Oberflächenzelle, die der des Vo-

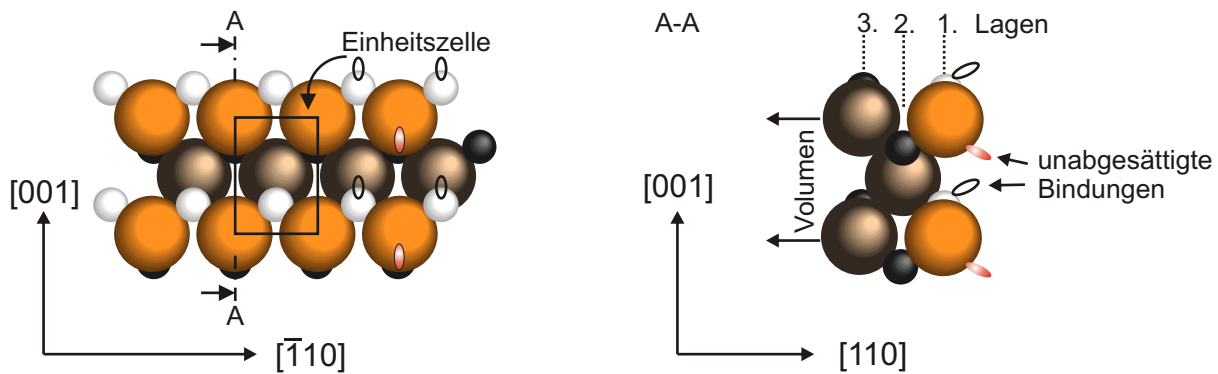


Abbildung 4.26.: Modell der CdTe (110) Oberfläche. Links) Draufsicht und rechts) Seitenansicht entlang A-A. Kleine Kugeln symbolisieren Cd-Atome, große Kugeln Te-Atome.

lumens entspricht. Da mit XPS für Te und Cd jeweils eine zusätzliche Komponente gefunden wird, ergibt dies entsprechend für die Oberflächenatome nur eine Konfigurationsmöglichkeit. Alle Oberflächenatome liegen jeweils im gleichen, gegenüber dem Volumen veränderten, Potential.

Eine Rekonstruktion kann einerseits durch die LEED Messung ausgeschlossen werden, andererseits würde dies im XPS mehr als eine Oberflächenkomponente produzieren. Dementsprechend besitzen die Oberflächenatome jeweils zwei Bindungen die parallel zur Oberfläche liegen, eine Bindung, die ins Volumen zeigt und eine unabgesättigte Bindung ("dangling bond"), die für den SCLS verantwortlich ist. In der zweiten Lage herrscht bereits Volumenkonfiguration, weshalb auch hier keine zusätzlichen Komponenten zu erwarten sind.

Struktur des Valenzbandes

In Abbildung 4.27 sind die Valenzbänder der CdTe (110) Oberfläche von zwei Proben dargestellt. Wie der Vergleich mit zwei Anregungsenergien zeigt, ist die Zustandsdichte am Valenzbandmaximum unabhängig von der Tiefenempfindlichkeit. Es existieren also keine Oberflächenzustände an der Valenzbandkante. Diese Charakteristik der CdTe (110) Oberfläche wurde bereits in Arbeiten von Vogel et al. [120] mit theoretischen Methoden und von Magnusson et al. [121] experimentell veröffentlicht.

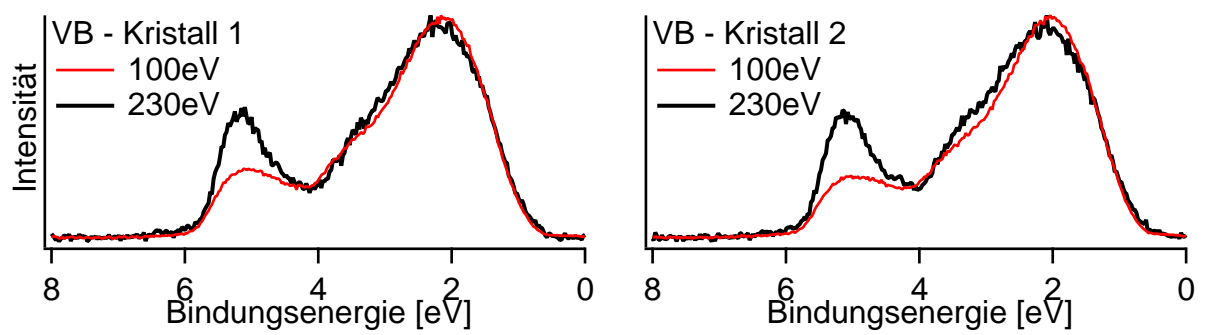


Abbildung 4.27.: XPS Detailmessungen des CdTe (110) Valenzbandes zweier Proben mit verschiedenen Anregungsenergien.

Halbleiter	Klasse	Struktur	Oberfl.	Rekonstr.	Präparation	Quelle
GaAs	III-V	Zinkblende	(110)	1 × 1	MBE	[106]
GaP	III-V	Zinkblende	(110)	1 × 1	Spalten	[122]
InSb	III-V	Zinkblende	(110)	1 × 1	Spalten	[123]
InAs	III-V	Zinkblende	(110)	1 × 1	Spalten	[124]
InP	III-V	Zinkblende	(110)	1 × 1	IBA + 385°C	[125]
CdSe	II-VI	Wurtzit	(10 $\bar{1}$ 0)	1 × 1	Spalten	[126]
ZnTe	II-VI	Zinkblende	(110)	1 × 1	IBA + 530°C	[127]
CdTe	II-VI	Zinkblende	(110)	1 × 1 1 × 1	Spalten IBA + 400°C	[128] diese Arbeit
CdS	II-VI	Wurtzit	(10 $\bar{1}$ 0)	1 × 1 1 × 1	IBA + 300°C IBA + 460°C	[108] diese Arbeit

Tabelle 4.5.: Rekonstruktionen von unpolaren Oberflächen bei III-V und II-VI Halbleitern.

4.3 Gegenüberstellung der Daten und Vergleich mit anderen Systemen

Die in dieser Arbeit ermittelten strukturellen und elektronischen Eigenschaften von niedrig indizierten Oberflächen der II-VI Halbleiter CdS und CdTe fügen sich sehr gut in die bereits veröffentlichten Charakteristika der selben oder ähnlicher Systeme ein. Besonders interessant ist die Gegenüberstellung mit den III-V Verbindungshalbleitern. Diese kristallisieren in den gleichen Strukturen (Zinkblende, Wurtzit) mit vierfach Koordination und deshalb liegt der größte Unterschied in der Ionizität der Bindung, die bei den II-VI Halbleitern etwa doppelt so hoch ist [34]. Es ist somit möglich, deren Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften zu studieren.

Der am intensivsten untersuchte Verbindungshalbleiter ist GaAs. Wegen der vielfältigen Möglichkeiten zur Herstellung von epitaktischen Schichten sind seine Oberflächeneigenschaften sehr gut untersucht [106]. In den Tabellen 4.5 und 4.6 sind die bisher dokumentierten Rekonstruktionen von GaAs und weiterer III-V und II-VI Verbindungshalbleiter aufgeführt. Die Tabellen umfassen ausschließlich die für diese Arbeit interessanten niedrig indizierten polaren und unpolaren Oberflächen und wurden mit den hier gewonnenen Ergebnissen ergänzt.

Halbleiter	Klasse	Struktur	Oberfläche	Rekonstruktion	Facettierung	Präparation	Quelle
GaAs	III-V	Zinkblende	(111)-Ga	2 × 2		IBA + 550°C	[118, 129]
			($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-As	2 × 2	ja	MBE+As 300°C	[130, 131]
				3 × 3		IBA + 600°C	[132]
				3 × 3		IBA + 480°C	[132]
				$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23, 4^\circ$		MBE + 500°C	[133]
			$(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23, 4^\circ$		MBE 500°C	[130, 131]	
GaP	III-V	Zinkblende	(111)-Ga	2 × 2		IBA + 550°C	[134]
InSb	III-V	Zinkblende	(111)-In	2 × 2		IBA + heizen	[135, 136]
InAs	III-V	Zinkblende	(111)-In	2 × 2		IBA + heizen	[137]
CdSe	II-VI	Wurtzit	(0001)-Cd	2 × 2		IBA + 500°C	[138]
ZnTe	II-VI	Zinkblende	(111)-Zn	2 × 2		IBA + 300°C	[139]
ZnSe	II-VI	Zinkblende	(111)-Te	1 × 1	ja	IBA + 300°C	[113]
			(111)-Zn	2 × 2		aus Schmelze	[113]
			(111)-Se	1 × 1	ja	aus Schmelze	[113]
CdTe	II-VI	Zinkblende	(111)-Cd	1 × 1		IBA + 300°C	[115, 140]
				2 × 2		nicht beschrieben	[141]
				2 × 2		IBA + 400°C	diese Arbeit
CdS	II-VI	Wurtzit	(111)-Te	1 × 1	ja	nicht beschrieben	[141]
			(0001)-Cd	1 × 1		IBA + 300°C	[107]
				2 × 2		IBA + 460°C	diese Arbeit
			(0001)-S	1 × 1	ja	IBA + 300°C	[107]
			(0001)-Zn	1 × 1	ja	Spalten, IBA + 600°C	[142]
ZnO	II-VI	Wurtzit		2 × 2		IBA + 500°C	[138]
				2 × 2 + $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$		IBA + 850°C	[143]
			(0001)-O	1 × 1	ja	Spalten, IBA + 850°C	[142]

Tabelle 4.6.: Rekonstruktionen von polaren Oberflächen bei III-V und II-VI Halbleitern.

4.3.1 Geometrische Oberflächenstruktur - polare Oberflächen

Es ist bereits bekannt, dass die polaren Oberflächen der Verbindungshalbleiter rekonstruieren. Dies ist auch in der Übersicht in Tabelle 4.6 offensichtlich. Insbesondere die Anion-terminierte Seite besitzt eine hohe Oberflächenenergie, die bei erhöhten Temperaturen zur Bildung von Facetten oder wie z.B. bei GaAs zu einer Vielzahl von Rekonstruktionen führt. Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei den CdS und CdTe Oberflächen mit Anion-Terminierung beobachtet. Bei der Kation-terminierten Seite existieren für alle hier aufgeführten Materialien 2×2 Rekonstruktionen. Für CdS wurde diese Rekonstruktion zum ersten Mal in dieser Arbeit nachgewiesen. Diese Systematik lässt einen gleichen Rekonstruktionsmechanismus vermuten, dessen Triebkraft das Ladungsungleichgewicht dieser Oberfläche ist. Mit STM wurden auf der GaAs (111)- 2×2 Oberfläche Ga-Fehlstellen nachgewiesen [118, 144] und damit der Beweis für das "vacancy-buckling" Modell, welches schon früh vermutet wurde [132], erbracht. Mit verschiedenen Methoden wurde dieses Modell ebenfalls für weitere Systeme nachgewiesen [134–136]. Die (111) CdTe und die (0001) CdS Oberflächen sollten in dieser Hinsicht keine Ausnahmen darstellen und ebenso durch das Fehlen von $1/4$ der Cd-Oberflächenionen rekonstruieren, bisher ist jedoch ausschließlich das "buckling" mittels Beugungsexperimente mit Photoelektronen von Granozzi et al. [145] bei CdTe nachgewiesen. Ein weiterer Hinweis dafür kann bei hochauflösenden XPS Messungen aus der Anzahl von verschobenen Oberflächenkomponenten und deren Intensitätsverhältnis gewonnen werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stellen die ersten dieser Art an diesen Oberflächen dar. Hochauflösende XPS Daten sind auch für die (111)- 2×2 Oberfläche des GaAs verfügbar [106, 144, 146]. Es wird generell eine Ga-Oberflächenkomponente bei einer höheren Bindungsenergie relativ zur Volumen-Linie ermittelt. Dies wird im "Vacancy-buckling" Modell erwartet, welches für das Kation lediglich eine Koordinationsmöglichkeit vorsieht. Ebenso wird jeweils eine As-Oberflächenkomponente ermittelt. Jedoch führen diese Arbeiten zu unterschiedlichen Ergebnissen bezüglich der energetischen Lage der As-Komponente (siehe auch Tabelle 4.7). Thornton et al. finden eine Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien. Dies wird in der Vorstellung eines Ladungstransfers der Ga-Ionen zu den As-Ionen an der Oberfläche erwartet. Dementsprechend wird diese Verschiebung den einfach unabgesättigten As-Ionen zugeordnet, welche die Ga-Fehlstelle umgeben. Im Gegensatz dazu finden Jacobi et al. eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, was die Autoren als unerwartet bezeichnen, die verschobene Linie aber dennoch den As-Ionen an der Fehlstelle zuordnen. Sie gehen von einem veränderten Bindungszustand aus und zweifeln die bisher [147] angenommene Ähnlichkeit der Bindungsgeometrien der rekonstruierten (111) mit der relaxierten (110) Oberfläche an, bei denen generell eine kleinere Bindungsenergie für die Oberflächenanionen vorliegt.

Die in dieser Arbeit ermittelten Oberflächenkomponenten auf der CdTe (111) und der CdS

(0001) Oberfläche decken sich mit keiner der beiden Veröffentlichungen. Auf der CdTe Oberfläche existiert kein eindeutiger Hinweis auf verschobene Oberflächenkomponenten. Für Tellur als auch für Cadmium könnten sehr geringe Verschiebungen von $<0,2$ eV zu geringeren bzw. höheren Bindungsenergien vorliegen. Dies liegt am Rand der Auflösung des XPS Systems und ist ein Grund, weshalb keine klare Bestimmung möglich ist. Andererseits wäre es allerdings auch möglich, dass tatsächlich keine verschobenen Linien vorhanden sind, wenn ein veränderter Ladungstransfer zwischen Anionen und Kationen an der Oberfläche auftritt, welcher zufällig das veränderte Oberflächen-Madelung-Potential ausgleicht. Eine ähnliche Vermutung stellen Olsson et al. für die (111)- 2×2 Oberfläche von InSb und InAs an [135], bei denen ausschließlich das Kation einen SCLS zeigt, jedoch nicht die Anionen. Die Daten für CdTe (111) können ein Vorliegen der "vacancy-buckling" Oberflächenstruktur also nicht bestätigen. Jedoch widerlegen sie dieses auch nicht, wenn man die eben aufgestellten Überlegungen berücksichtigt.

Die CdS (0001) Oberfläche bildet einen weiteren Extremfall. Hier werden mindestens zwei zusätzliche Komponenten benötigt, um die gemessenen S 2p-Linie mit geringem Fehler anpassen zu können. Die Zuordnung der Komponenten ist jedoch unter Beibehaltung des o.g. "vacancy-buckling" Modells möglich. Im Gegensatz zu Jacobi et al. wird die Komponente mit höherer Bindungsenergie nicht den drei Anionen um die Kationen-Fehlstelle sondern dem vierten, voll abgesättigten Anion der 2×2 Einheitszelle zugeordnet. Die Koordination dieses Anionplatzes entspricht wegen der Relaxation der Oberflächenkationen nicht der des Volumens. Zusätzlich könnte die Bindung an drei Oberflächenkationen, die aufgrund des Ladungstransfers partiell positiv geladen sind, zu einer Bindungsenergieerhöhung auf diesem Platz führen. Die Zuordnung der niederenergetischen Komponente entspricht der von Thornton et al. [144]. Im Hinblick auf die Verbreiterung der Kationenlinie stimmt die Beobachtung bei CdS mit denen bei GaAs und anderen Verbindungshalbleitern überein. Es wird lediglich eine Oberflächenkomponente detektiert. Eine quantitative Betrachtung des SCLS folgt im Abschnitt 4.3.3.

Weiterhin wurde in Abschnitt 4.1.1 die Möglichkeit der Rekonstruktion durch S-Adatome diskutiert. Rempel et al. [63] untersuchen Eigenschaften von CdSe (0001) Oberflächen und berechnen Energien für Oberflächenrelaxationen. In ihren Modellen werden Cd-Fehlstellen erzeugt oder Se-Adatomen angelagert und anschließend die Oberflächen relaxiert. Dabei wird im Falle der Fehlstellen mehr Energie frei, was als Maß für die Stabilität dieser Rekonstruktion gewertet werden kann, und deshalb gegen das Adatom-Modell spricht. Ein Grund hierfür könnten die geänderten Bindungsverhältnisse am Adatom darstellen. Setzt man z.B. die Bindungen des CdS-Volumens an der Oberfläche fort, wäre ein S-Atom auf einer Top-Position zu erwarten. In der Muldenlage müsste es deshalb zu einer ungünstigen Rotation der Cd-S Bindung kommen.

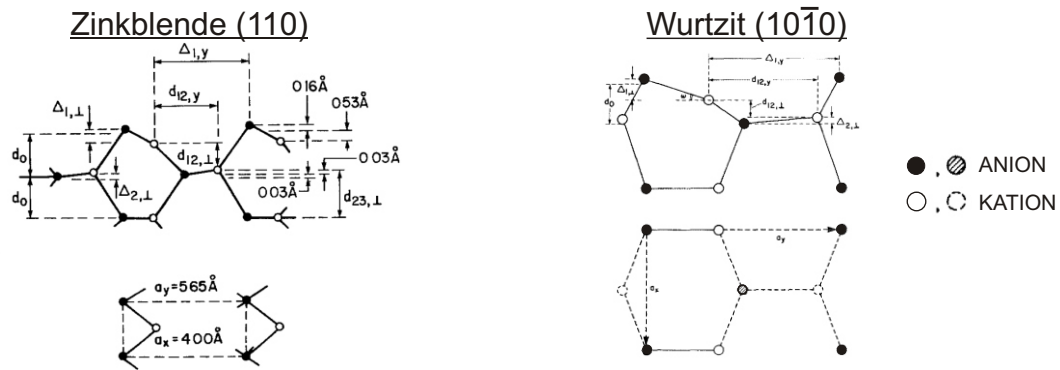


Abbildung 4.28.: Oberflächengeometrie von Zinkblende- [149] und Wurtzitkristallen [150] nach Relaxation. Oben ist jeweils die Seitenansicht und unten die Draufsicht dargestellt.

Unpolare Oberflächen

Die (110) beziehungsweise ($10\bar{1}0$) Oberflächen der Zinkblende- und Wurtzitalbleiter sind die so genannten Spaltflächen der Verbindungshalbleiter, entlang derer sich aufgrund ihrer geringen Energie beim Spalten Risse fortpflanzen. Die niedrige Energie wird durch das Ladungsgleichgewicht durch gleiche Anzahl von Anionen und Kationen und die geringe Anzahl von zu brechenden Bindungen verursacht. Diese Stabilität ist die Ursache weshalb auf dieser Oberfläche keine Rekonstruktionen zu beobachten sind. Dies wird auch in der bereits gezeigten Tabelle 4.5 deutlich. Die in dieser Arbeit durchgeführten LEED Messungen an CdTe (110) und CdS ($10\bar{1}0$) Oberflächen zeigen hier kein anderes Verhalten. Dies bestätigt die bereits in der Literatur verfügbaren Daten [108, 128, 148].

Auch wenn aus den Reflexmustern keine Rekonstruktion erkennbar ist, kommt es bei diesen Oberflächen zu einer Relaxation, die die Energie der gebrochenen Bindungen durch einen Ladungstransfer der Kationen zu den Anionen an der Oberfläche verringert. Dies verursacht eine Verschiebung der Oberflächenionen von etwa 12% der Gitterkonstante [150], bei der die Kationen in Richtung Volumen und die Anionen nach außen relaxieren (Abbildung 4.28). Dieser Effekt wurde schon früh an der GaAs (110) Oberfläche mit dynamischen LEED Messungen beobachtet [151] und in den folgenden Jahren mit weiteren Methoden [152–155] und an anderen Verbindungen [123, 125, 155, 156] bestätigt. Hierbei zeigte sich, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen der Relaxation und der Gitterkonstante des jeweiligen Materials gibt (Abbildung 4.29) und deshalb hauptsächlich strukturelle Eigenschaften die Relaxation bestimmen. Für die CdS ($10\bar{1}0$) Oberfläche liegen für die Relaxation bereits Modellrechnungen [65] und für CdTe (110) Oberfläche LEED Messungen [128] vor, die das gleiche Verhalten bestätigen.

Die veränderten Bindungsverhältnisse schlagen sich auch in hochauflösenden XPS Messungen nieder. Diese wurden zum ersten Mal an der GaAs und GaSb (110) Oberfläche gemessen [157] und sind nun für eine Vielzahl von Spaltflächen dokumentiert [158–162]. Für die Anio-

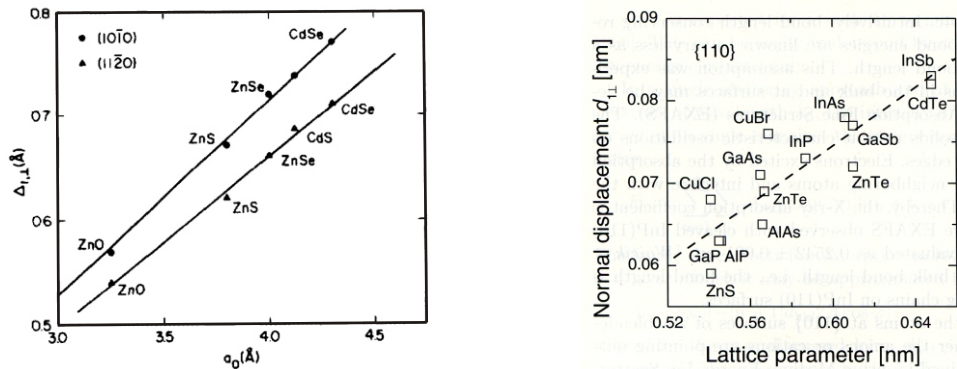


Abbildung 4.29.: Relaxation von Wurtzit- (links) und Zinkblendespaltflächen (rechts) in Abhängigkeit der Gitterkonstante [8, 150].

nen und Kationen werden jeweils eine verschobene Oberflächenkomponente ermittelt. Dabei liegt für alle Verbindungshalbleiter eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien für die Kationen und zu niedrigeren Bindungsenergien für die Anionen vor. Dass jeweils nur eine verschobene Komponente auftritt, bestätigt das relaxierte Strukturmodell, welches für die Oberflächenanionen und Kationen jeweils nur einen Platz vorsieht. Für CdS und CdTe ist die gleiche Charakteristik bereits für im Vakuum gespaltene Kristalle dokumentiert [109, 119] und wird in dieser Arbeit für die mit IBA behandelten Oberflächen ebenfalls festgestellt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die hier präparierten Oberflächen dem Modell der Spaltflächen entsprechen. Eine quantitative Einordnung der Oberflächenverschiebungen folgt in Abschnitt 4.3.3.

4.3.2 Elektronische Struktur

Der Ladungstransfer zwischen den Oberflächenionen und deren Umlagerung haben einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Struktur der Oberfläche. Bei den Verbindungshalbleitern verursacht der Ladungstransfer eine Füllung der unabgesättigten Bindung des Anions und eine Leerung der Kationbindung. Dies ist weiterhin verknüpft mit einer energetischen Absenkung der Anion- und einer Anhebung der Kationzustände in der Bandlücke. Im Falle von GaAs führt dies zu einer völligen Entfernung der Zustände aus der Bandlücke. Dies tritt für die relaxierte (110) Oberfläche [163, 164] sowie für die 2×2 rekonstruierte (111) Oberfläche auf [165, 166]. Fröhlich et al. konnten außerdem zeigen, dass die Verschiebung der Bandlückenzustände eine Funktion der Relaxation ist [167]. Der Zustand A_5 befindet sich ohne Relaxation oberhalb des Valenzbandmaximums (Abbildung 4.30) und schiebt mit zunehmendem Kippwinkel zu niedrigeren Energien. Dieser Sachverhalt verdeutlicht den großen Einfluss der Gitterstruktur (Ionenradien, Bindungslängen) auf die elektronische Struktur. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen am Valenzband zeigen jeweils für die polaren

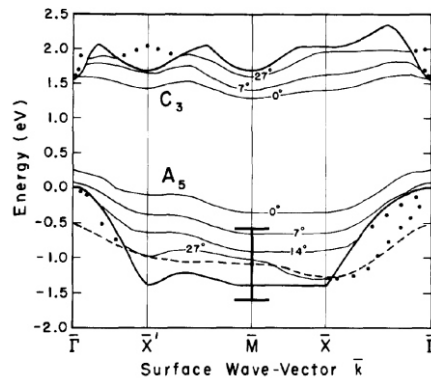


Abbildung 4.30.: Berechnete Dispersion von Oberflächenzuständen auf GaAs (110) in Abhängigkeit des Kippwinkels der Bindungsrelaxation [8, 167].

Oberflächen von CdTe und CdS eine Oberflächenzustandsdichte im Bereich des Valenzbandmaximums. Mit detaillierten Dispersionsmessungen an CdS (0001) konnte hier ein Oberflächenzustand klar identifiziert werden.

Auf den unpolaren Oberflächen von CdTe und CdS werden keine Oberflächenzustände am Valenzbandmaximum detektiert. Diese Messungen sprechen also dafür, dass die Relaxation dieser Oberflächen effizient die Energie dieser Zustände minimiert und somit aus der Bandlücke schiebt. Eine klare Aussage über die energetische Position ist nicht möglich, jedoch auch nicht im Fokus dieser Arbeit.

In der Literatur wurden für CdS und CdTe zum Teil bereits Untersuchungen zur Lage und Dispersion von Oberflächenzuständen veröffentlicht, jedoch zeichnet sich hier keine eindeutige Situation ab, da die Ergebnisse im Betrag der Absenkung der Oberflächenzustände variieren. Bei CdTe (110) wird die Absenkung unterhalb [113, 121, 168] bzw. knapp oberhalb [169] des Valenzbandmaximums diskutiert. Schmeits et al. [168] stellen fest, dass die Relaxation bei CdTe (110) zu einer deutlich geringeren Absenkung der Oberflächenzustände in der Bandlücke im Vergleich zu GaAs (110) führt. Generell kann festgestellt werden, dass sich die besetzten Oberflächenzustände sehr nah am Valenzbandmaximum befinden. Dies ist ebenso für CdTe (111) [112] und CdS (10 $\bar{1}$ 0) [65] der Fall. Für CdS (0001) existieren bisher keine Daten zur Oberflächenbandstruktur.

In den Bandstrukturdiagrammen von CdS (10 $\bar{1}$ 0), CdTe (110) und CdTe (111)-2 \times 2 (Abbildung 4.31) sind die Oberflächenzustände als S_1 bzw. a bezeichnet. Verantwortlich für diese Zustände sind die unabgesättigten Anionen an der Oberfläche. Diese sind auf den unpolaren Spaltflächen direkt vorhanden und bilden sich auf den polaren (111) bzw. (0001) Oberflächen bei der Rekonstruktion durch die Kationfehlstellen. Die leeren Orbitale der Oberflächenkationen verursachen einen Oberflächenzustand oberhalb des Leitungsbandminimums (als C3 in Abbildung 4.30 bezeichnet). In allen Fällen kommt es hier durch den Ladungstransfer zu einer Umhybridisierung, die zu einer planaren Koordination am Kation (sp^2) und zu einer pyramidalen Koordination am Anion (p^3) führt [151, 164]. Diese strukturelle Umordnung wird

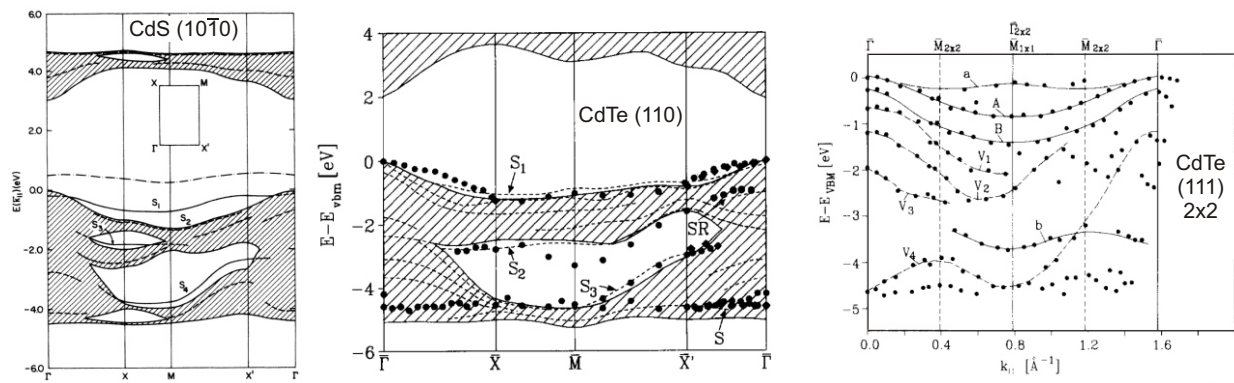


Abbildung 4.31.: Bandstruktur mit Oberflächenzuständen von CdS ($10\bar{1}0$) [65], CdTe (110) [169] und CdTe (111) [112].

limitiert durch die Ionenradien und die vorhandenen Bindungen an die folgende Atomlage. Aus dieser Vorstellung wird klar, dass die atomare Struktur die Stabilität dieser Konfiguration und damit die energetische Absenkung der damit verknüpften elektronischen Zustände bestimmt. Für die II-VI Halbleiter scheint eine geringere Stabilität vorzuliegen. Dies könnte bei einer Grenzflächenbildung zu einem anderen Material, bei der nicht alle unabgesättigten Oberflächenbindungen passiviert werden, zur Destabilisierung der Relaxation führen, wodurch die Zustände dann wieder in die Bandlücke schieben (Kapitel 5).

4.3.3 Surface-core-level-shifts

Die Verschiebung von kernnahen elektronischen Niveaus ist ein empfindlicher Indikator für ein verändertes Potential an dem betreffenden Atom. Deshalb werden für Atome an der Oberfläche eines Festkörpers veränderte Elektronenbindungsenergien im Vergleich zu den Atomen im Volumen gemessen. Aus der relativen Verschiebung ist ein Schluss auf übertragene Ladung oder eine Änderung des elektrischen Potentials der Umgebung möglich [28, 170]. Da das elektrische Potential eines Atoms im Volumen eines ionischen Festkörpers von der Anordnung der gegensätzlich und gleich geladenen Nachbarn, also von dessen Struktur, abhängt, kann davon ausgegangen werden, dass ebenso die Geometrie der Oberflächenlage, also Relaxation und Rekonstruktion, einen Einfluss auf die Bindungsenergie von Oberflächenatomen hat. In Tabelle 4.7 sind die verschobenen Oberflächenkomponenten von einigen III-V Halbleitern und von CdS und CdTe zusammengefasst. Zu den II-VI Halbleitern stellen dies die einzig verfügbaren Referenzen zu diesem Zeitpunkt dar.

Die in der Literatur dokumentierten Verschiebungen liegen alle im Bereich zwischen +0,1 eV bis +0,4 eV für die Kationen und -0,2 eV bis -0,4 eV für die Anionen. Für die Anionen der (111) Oberflächen wird keine verschobene Komponente festgestellt, wenn die Oberfläche durch Ionenbeschuss und Heizen präpariert wurde. Für GaAs (111) gibt es für die Anion-

Material	Orientierung	Kation	Anion	Quelle	Ionizität [34]
CdS	(0001)-Cd 2×2	0.39	-0.32 / 0.22	diese Arbeit	0,599
	(1010)	0.47 0.39	-0.4 -0.43	diese Arbeit [109]	
CdTe	(111)-Cd 2×2	<0,2	>-0,2	diese Arbeit	0,581
	(110)	0.2 0.24	-0.25 -0.26	diese Arbeit [119]	
InAs	(111)-In 2×2	0.28	-	[135]	0,302
	(110)	0.27	-0.3	[159]	
GaAs	(111)-Ga 2×2	0.27	0.21	[106]	0,300
		0.31	-0.31	[144]	
		>0	-	[146]	
	(110)	0.28 0.28	-0.4 -0.37	[106] [157]	
InSb	(111)-In 2×2	0.24	-	[135]	0,289
	(110)	0.22	-0.29	[158]	
GaSb	(111)-Ga 2×2	0.14	-	[171]	0,287
	(110)	0.3	-0.36	[158]	

Tabelle 4.7.: SCLS in [eV] bei III-V und II-VI Halbleitern und deren Ionizität.

verschiebung verschiedene Ergebnisse, die von einer positiven [106], über keine [146] bis hin zu einer negativen Verschiebung [144] reichen. Diese Experimente wurden alle an im Vakuum mit MBE präparierten Schichten durchgeführt. Die Proben wurden zum Teil mit einer amorphen Schutzschicht aus Arsen bedeckt, die vor den Messungen durch Erhitzen entfernt wurde. Hierfür nutzten Murphy et al. [146] die höchsten Temperaturen und fanden bei den XPS Messungen keine verschobene As-Komponenten. Dies könnte darauf hinweisen, dass bei MBE Oberflächen ein As-Überschuss vorhanden sein kann, weshalb die ermittelte Verschiebung in diesem Fall nicht auf einen SCLS zurückzuführen ist.

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte für CdS und CdTe Oberflächen liegen im gleichen Bereich wie die Verschiebungen der III-V Halbleiter. Die bereits vorhandenen Literaturwerte für CdS (1010) und CdTe (110) decken sich ebenfalls gut mit den hier gemessenen. Ebenso die Messungen von Leiro et al. [172], die die (110)-Oberfläche des Mischsystems $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ untersuchten. Ausnahmen bilden, wie schon oben angesprochen, die polaren Oberflächen. Die beiden verschobenen S-Oberflächenkomponenten liegen jedoch weiterhin im Bereich der vorhandenen Daten und decken sich sehr gut mit den Untersuchungen an GaAs (111)- 2×2 , die jeweils einen positive oder eine negative Verschiebung zeigen. Deshalb wird hier davon ausgegangen, dass das "vacancy-buckling" Modell mit diesen beiden Verschiebungen vereinbar ist.

Wie anfangs angedeutet ist es möglich, aus den SCLS den Ladungstransfer zwischen Kationen und Anionen zu bestimmen. Dies ist möglich, wenn das Madelung Potential der Oberfläche

Material	A	α_{OF}	d_m [nm]	d_{kat} [nm]	ΔE_{kat}^{vol} [eV]	ΔE_{SCLS} [eV]	Δq_{OF}
GaAs	3.32	0.5759	0.271	0.245	1.66	0.31	0.138
InAs	3.32	0.5759	0.333	0.261	1.08	0.28	0.122
InSb	3.32	0.5759	0.333	0.281	0.98	0.24	0.107
GaSb	3.32	0.5759	0.271	0.265	1.11	0.14	0.086
CdTe	2.77	0.5759	0.298	0.281	1.08	0	0.104

Tabelle 4.8.: Berechnung von Ladungstransfers Δq_{OF} an (111) Oberflächen und die dafür verwendeten Werte.

bekannt ist. Dessen Bestimmung ist jedoch nicht trivial und es gibt mehrere Ansätze. Mönch et al. [28] stellen Berechnungen für einige III-V Halbleiter an und verwenden ein abgeschätztes Oberflächenpotential von Levine et al. [31]. Sie ermitteln damit Ladungstransfers für die Oberfläche, die denen des Volumens sehr gut entsprechen. Weiterhin entsprechen diese Werte sehr gut den theoretisch bestimmten Transfers aus Berechnungen zur Bindungsionizität von Falter et al. [34]. Der gleiche Ansatz mit einem unveränderten Ladungstransfer an der Oberfläche ergibt für die II-VI Halbleiter jedoch kein befriedigendes Ergebnis zur Bestimmung von SCLS [109] und erst mit den berechneten Potentialwerten von Mark et al. [32] stimmen berechnete und gemessene SCLS überein. An dieser Stelle wird das Problem mit den Oberflächen-Madelung Potentialen offensichtlich, da für die gleiche Struktur (Zinkblende) unterschiedliche Werte verwendet werden. Es ist also davon auszugehen, dass der Ansatz von Mönch et al. wegen des abgeschätzten Oberflächenpotentials zu einem falschen Ergebnis geführt hat und deshalb der Ladungstransfer an der Oberfläche wahrscheinlich nicht dem Volumentransfer entspricht.

Sohn et al. [170] nutzen in ihren Berechnungen Oberflächenpotentiale, die aus Grenzflächenpotentials abgeleitet sind. Hiermit ermitteln sie Ladungstransfers für (110) Oberflächen von III-V Halbleitern und CdTe, die etwa um 5-20% größer sind als im Volumen. Zum ersten Mal wird in dieser Arbeit auch ein Madelung Potential für Zinkblende (111) Oberflächen genannt. Es beträgt mit $\alpha_{OF} = 0,5759$ lediglich 35% des Volumenpotentials. Im Vergleich zur (110) Oberfläche, bei der das von Sohn et al. berechnete Oberflächenpotential mit $\alpha_{OF} = 1,4852$ etwa 91% des Volumenpotentials beträgt, ist dies für die (111) Oberfläche ein deutlich geringerer Wert. Jedoch werden in dieser Quelle keine Berechnungen von Ladungstransfers für (111) Oberflächen angestellt. In Tabelle 4.8 sind für einige Halbleiter die Ladungstransfers unter Verwendung der Parametern aus [170] berechnet. Für CdTe ergibt sich nun für einen SCLS von 0 eV ein Ladungstransfer Δq_{OF} von 0,104 (0,123 wenn ein SCLS von 0,2 eV angenommen wird). Dieser liegt im Bereich von InSb. Diese Ähnlichkeit könnte mit dem geringen Unterschied der Gitterkonstanten zusammenhängen, jedoch wird aufgrund der deutlich größeren Ionizität von CdTe ein größerer Ladungstransfer ähnlich wie bei den (110) Oberflächen erwartet. An dieser Stelle bleibt der Einfluss der Ionizität zu diskutieren,

da sich für CdTe schon am Volumenladungstransfer [8] zeigt, dass dieser deutlich geringer ist als die theoretischen Werte von Falter et al. [34]. Dies steht im Gegensatz zu den III-V Halbleitern. Es bleibt die Frage, ob CdTe generell also auch an den Oberflächen einen sehr geringen Ladungstransfer zeigt.

Für Wurtzitstrukturen und weitere II-VI Halbleiter existieren bisher keine Berechnungen. Der Grund dafür ist wahrscheinlich das fehlende Oberflächen-Madelung Potential, welches hierfür nicht berechnet wurde. Im Vergleich zu CdTe ergeben sich für CdS unabhängig von der Oberflächenorientierung deutlich größere SCLS. Aufgrund der geringen Strukturunterschiede zwischen Zinkblende und Wurtzit kann also auch von einem deutlich höheren Ladungstransfer bei CdS ausgegangen werden. Die Ionizität von CdS ist nach Tabelle 4.7 nur geringfügig größer als die von CdTe. Dies könnte darauf hinweisen, dass bei den II-VI Halbleitern eine stärkere Abhängigkeit zwischen Ionizität und Ladungstransfer vorliegt als bei den III-V Halbleitern und deshalb kein direkter Vergleich möglich ist.

Ein weiterer Punkt, der hier genannt werden muss, ist, dass alle Oberflächen-Madelung Potentiale weder Rekonstruktion noch Relaxation berücksichtigen. Des Weiteren beziehen sich alle bisherigen Rechnungen ausschließlich auf die Verschiebungen und Ladungstransfers von Kationen. Diesen Sachverhalt beschreiben auch Mark et al. [32], die in ihrer Arbeit die Madelung Potentiale für verschiedene Strukturen berechnen. Sie weisen darauf hin, dass die Relaxation an (110) Oberflächen unterschiedliche Potentiale an Anionen und Kationen zur Folge habe. Die Relaxation der Anionen nach außen bzw. Kationen nach innen verursacht eine Verringerung bzw. Erhöhung des Potentials. In dieser Folge sind vom Betrag her unterschiedliche SCLS für die jeweilige Spezies zu erwarten. Ein höheres Oberflächenpotential, was gleich bedeutend ist mit einem geringeren Unterschied zum Volumenpotential, ergibt für sonst unveränderte Parameter eine geringere Verschiebung. Hiermit könnte der geringere Verschiebungsbetrag des Cadmiums im Vergleich zum Tellur, der in Abschnitt 4.2.2 an der CdTe (110) Oberfläche beobachtet wurde, erklärt werden. Genaue Rechnungen zum Oberflächen-Madelung Potential sind jedoch nötig, die die relaxierte Oberflächenstruktur berücksichtigen, damit daraus aussagekräftige und vergleichbare Bestimmungen der Ladungstransfers möglich sind.





5 Das Wachstum von II-VI-Halbleitern

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Wachstumscharakteristik, die während der Abscheidung von CdTe auf CdS-Oberflächen und umgekehrt untersucht wurde. Es werden die chemischen Eigenschaften während der Nukleation und die Struktur der gewachsenen Schicht für verschiedene Temperaturen mit Synchrotron-XPS und LEED untersucht und gegenübergestellt. In Abschnitt 5.3 werden die Ergebnisse diskutiert und mit anderen Systemen verglichen.

Es wird ausführlich auf die mathematische Anpassung der Emissionslinien eingegangen, da diese bisher gerade für die Nukleation, d.h. bei Schichtdicken im Bereich einer Monolage, nicht dokumentiert ist. Die Parametersätze wurden sorgfältig nach den Kriterien ermittelt, die in Kapitel 3.4 beschrieben wurden. Die Zerlegung in Einzellinien ist weiterhin für die Untersuchung von Linienverschiebungen durch Elektronenaustausch an den Grenzflächen in Kapitel 6 von Bedeutung. Zur Wahrung der Übersicht werden in diesem Kapitel ausschließlich Linienanpassungen mit oberflächenempfindlicher Anregung gezeigt. Zusätzliche Anpassungen und die dazugehörigen Parameter finden sich im Anhang.

5.1 Das Wachstum von CdTe auf CdS-Oberflächen

CdTe-Schichten wurden bei Substrattemperaturen zwischen 220 °C und 350 °C auf (0001) und (10 $\bar{1}$ 0) orientierten CdS-Kristalloberflächen aufgewachsen. Die Temperatur der CdTe-Verdampferquelle betrug 485 °C (entsprechend einer nominellen Wachstumsrate von etwa

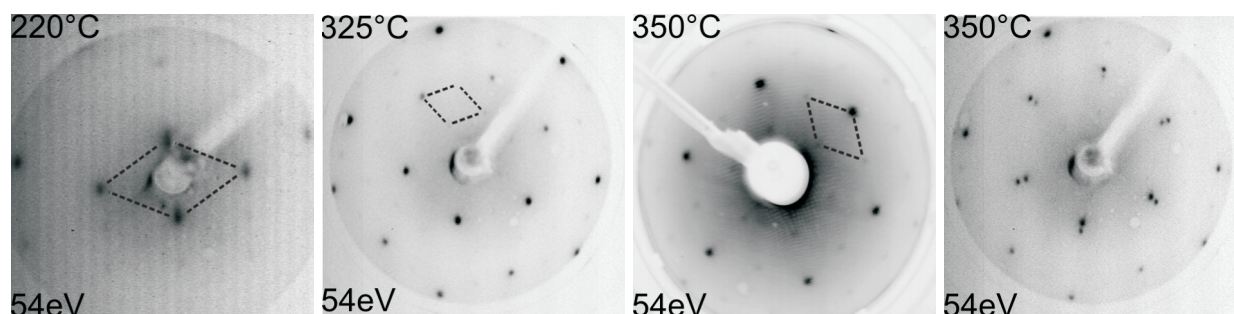


Abbildung 5.1.: LEED Aufnahmen von CdTe-Schichten auf CdS (0001), die bei Substrattemperaturen von 220 °C bis 350 °C aufgewachsen wurden. Im rechten Bild liegt eine geringe Oberflächenbedeckung vor. Variationen in den Abständen der Reflexe werden durch unterschiedliche Analysesysteme verursacht. Die Anregungsenergie ist jeweils im unteren Teil der Aufnahmen angegeben.

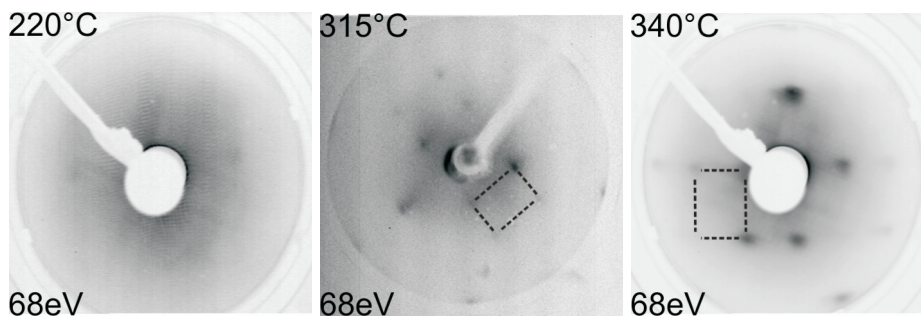


Abbildung 5.2.: LEED Aufnahmen von CdTe-Schichten auf CdS ($10\bar{1}0$), die bei Substrattemperaturen von 220 °C bis 340 °C abgeschieden wurden.

74 Å/min). Die Struktur der aufgewachsenen Schichten wurde mit LEED untersucht. In Abbildung 5.1 sind Aufnahmen mit einer Elektronenenergie von 54 eV nach der Abscheidung von CdTe-Schichten auf CdS (0001) Oberflächen gezeigt. Bei allen Messungen erscheinen hexagonale Muster auf dem Schirm, die jedoch abhängig von der Substrattemperatur im Kontrast der Reflexe variieren.

Bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 220 °C zeigen die Schichten ein schwaches Reflexmuster mit hexagonaler Symmetrie und einem erhöhten diffusen Untergrund. Im Gegensatz dazu sind bei 325 °C scharfe Reflexe und eine geringe Hintergrundintensität zu beobachten was auf eine höhere Ordnung als bei niedrigen Temperaturen schließen lässt. Neben den Hauptreflexen mit hexagonaler Symmetrie existieren weiterhin 2×2 Rekonstruktionsreflexe. Bei weiterer Erhöhung der Substrattemperatur auf 350 °C werden ebenfalls scharfe Reflexe und eine 2×2 Überstruktur beobachtet, jedoch ist dazu eine verlängerte Depositionszeit nötig, da das Wachstum der CdTe-Schicht merklich langsamer ist als bei 325 °C.

Die Vermessung der Reflexmuster ergibt ein Verhältnis der Gitterkonstanten in der hexagonal dicht gepackten Ebene zwischen Schicht und Substrat von $1,11 \pm 0,03$. Dieser Wert entspricht dem aus Literaturwerten für CdTe (111) und CdS (0001) berechneten Verhältnis [73]. Daraus kann geschlossen werden, dass die CdTe-Schicht in $[111]$ Richtung gewachsen ist, wenn von der stabilen kubischen Struktur ausgegangen wird. Ein eindeutiger Hinweis wäre eine dreizählige Symmetrie in der Intensität der Reflexe im LEED, die jedoch nicht beobachtet wurde. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, dass das CdTe auch in der metastabilen hexagonalen Modifikation vorliegt. Weiterhin orientiert sich das Gitter der Schicht auch lateral am Gitter des Substrates, so dass die $[1\bar{1}0]$ Achse der Schicht parallel zu $[\bar{1}210]$ des Substrates und $[11\bar{2}]$ CdTe \parallel $[10\bar{1}0]$ CdS liegen. Dies ergibt der Vergleich mit Aufnahmen des Substrates und bei geringer Bedeckung. Bei letzterem treten, wie in der letzten Abbildung zu sehen, Doppelreflexe auf, die durch eine Überlagerung von Substrat- und Schichtreflexen zustande kommen. Das Auftreten der 2×2 Rekonstruktion deutet auf eine Kation-terminierte Oberfläche hin. Dieses Verhalten der Verbindungshalbleiter wurde bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert.

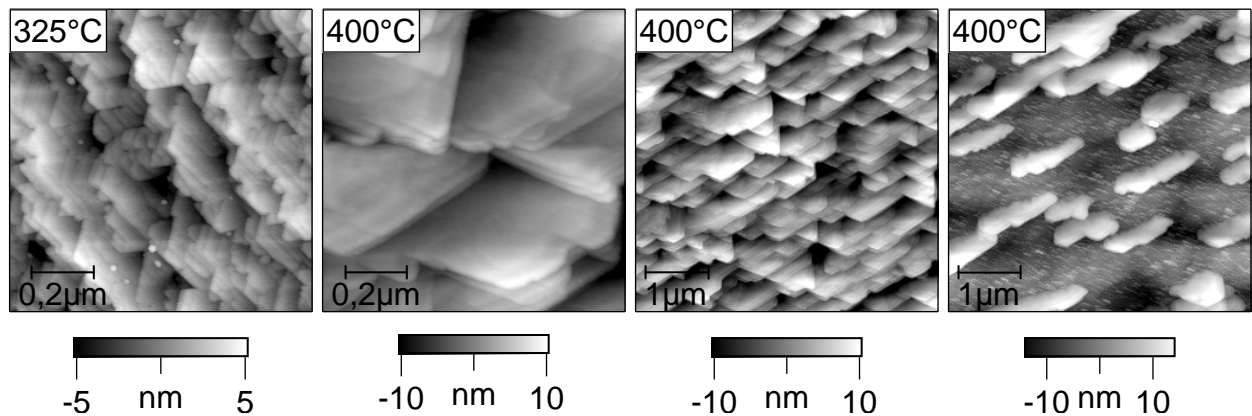


Abbildung 5.3.: AFM Aufnahme von geschlossenen CdTe-Schichten auf CdS (0001) bei 325 °C und bei 400 °C. Im rechten Bild werden bei geringem Bedeckungsgrad CdTe-Inseln beobachtet.

LEED Aufnahmen nach der Abscheidung von CdTe-Schichten auf CdS ($10\bar{1}0$) Oberflächen sind in Abbildung 5.2 bei der Messung mit einer Elektronenenergie von 68 eV gezeigt. Bei Temperaturen über 300 °C wird ein rechteckiges Reflexmuster beobachtet. Bei keiner Substrattemperatur wird jedoch eine hohe Kristallinität der Schicht beobachtet, da der diffuse Untergrund stets sehr hoch ist.

Die reziproken Gitterparameter unterscheiden sich von denen des Substrates. Aus den LEED Aufnahmen wird ein Verhältnis der beiden Gitterparameter der CdTe-Schicht zu $0,69 \pm 0,03$ ermittelt. Dieses entspricht sehr gut der Einheitszelle der CdTe (110) Oberfläche (0,707), deren Achsverhältnis gegenüber der CdS ($10\bar{1}0$) Einheitszelle um etwa 10% größer ist. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Schicht in der Zinkblendestruktur und Wachstum in $[110]$ Richtung vorliegt. Weiterhin orientiert sich auch auf diesem Substrat die Schicht lateral am Substratgitter. Die $[0001]$ Achse des Substrates ist parallel zu $[001]$ der Schicht und $[\bar{1}210]$ parallel zu $[\bar{1}10]$. Bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 220 °C zeigen die CdTe-Schichten ein diffuses Reflexbild. Bei Variation der Elektronenenergie sind zwar schwache und sehr breite Reflexe zu beobachten, die auf eine kristalline Struktur hindeuten, jedoch können diese keiner Orientierung zugeordnet werden.

5.1.1 AFM-Untersuchungen

Die Morphologie der Schichten wurde in verschiedenen Stadien mit AFM untersucht. In Abbildung 5.3 werden Aufnahmen für dichte Schichten und teilweise beschichtete Proben auf CdS (0001) Oberflächen für Substrattemperaturen von 325 °C und 400 °C gezeigt. In allen Aufnahmen sind Stufenkanten erkennbar, die sich entlang bestimmter Richtungen ausgebildet haben. In den linken beiden Bildern werden Aufnahmen bei hoher Vergrößerung gezeigt. Hier fallen direkt die größeren Terrassenbreiten bei hoher Substrattemperatur ins Auge. Die-

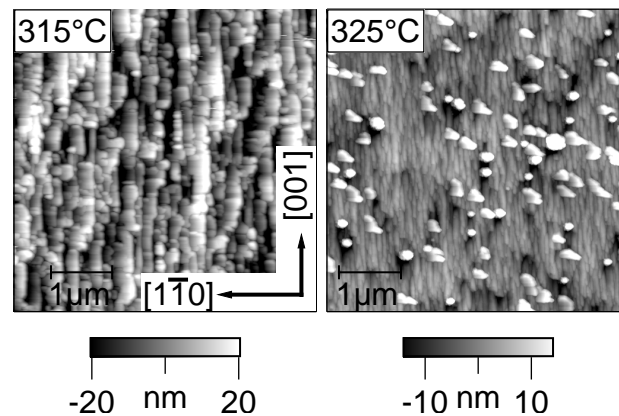


Abbildung 5.4.: AFM Aufnahmen einer dichten CdTe-Schicht auf CdS ($10\bar{1}0$), die bei 315°C abgeschieden wurde und einer teilweise beschichteten Oberfläche bei 325°C .

ses Verhalten wird wegen geringerer Keimbildungsrate und Kornvergrößerung erwartet. Im rechten Bild wird eine teilweise beschichtete CdS-Oberfläche bei 400°C gezeigt. Die hellen Bereiche sind CdTe-Inseln, die sich auf dem flachen Substrat (dunkel) gebildet haben. Die Inseln sind homogen über die Oberfläche verteilt und sind in der gleichen Richtung ausgehnt, wie die Terrassen der geschlossenen Schicht. Eine Gegenüberstellung mit den LEED Aufnahmen ergibt, dass die Stufenkanten entlang von $[110]$ Richtungen verlaufen.

Auf den CdS ($10\bar{1}0$) Substraten zeigt sich ein ähnliches Bild. In Abbildung 5.4 werden Aufnahmen einer komplett und einer teilweise beschichteten Probe gezeigt. Die geschlossene Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 315°C gewachsen wurde, ist gestuft und setzt sich aus rechteckigen Platten zusammen. Ein Vergleich mit den LEED Aufnahmen ergibt, dass große Stufenkanten entlang der $[001]$ Richtung verlaufen. Unterteilungen der Stufen verlaufen in $[\bar{1}10]$ Richtung. Die Größe dieser Platten ist unregelmäßig und es scheint auch Nukleation von neuen Keimen auf diesen Platten vorzuliegen, die zur Bildung von kleinen Platten geführt hat.

Die Ausrichtung der großen Stufen könnte im Zusammenhang mit der Fehlanpassung der beiden Gitter stehen, da in $[\bar{1}10]$ Richtung eine größere Fehlanpassung von 10,8% zum Substrat vorliegt. In $[001]$ Richtung beträgt die Fehlanpassung nur 3,4%. Andererseits folgen diese Stufen auch der Stufung des Substrates. Der Grund kann also auch in der Übernahme der Fehlorientierung der Kristalloberflächen liegen. Das deutliche Hervortreten wird durch Überwachsen mehrerer Substratstufen und Zunahme der Stufenbreite der Schicht verursacht. Dies ist ebenfalls bei der teilweise beschichteten Oberfläche bei 325°C im rechten Bild zu beobachten. Hier sind CdTe-Inseln zu erkennen, die eine Ausdehnung von etwa 200 nm besitzen. Die Stufenbreite des Substrates liegt bei etwa 100 nm. Es treten zwei unterschiedliche Inseltypen auf, die sich in ihrer Form unterscheiden. Am häufigsten tritt eine dreieckige Struktur auf, die sich an den Stufen des Substrates orientiert. Der zweite Inseltyp hat einen eher runden

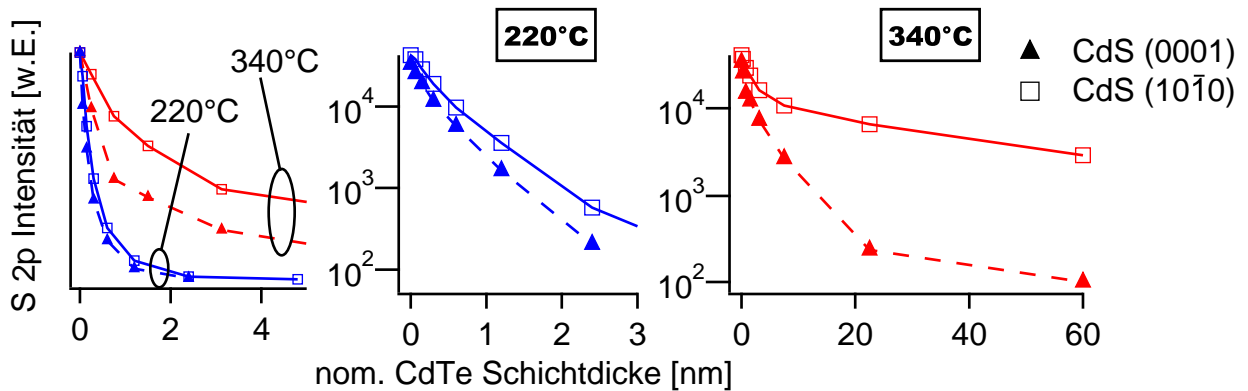


Abbildung 5.5.: Verlauf der S 2p-Linienintensität in Abhängigkeit der nominellen CdTe-Schichtdicke in linearer und logarithmischer Auftragung bei Messung mit 230 eV Anregungsenergie. Bei niedriger Substrattemperatur von 220 °C (blau) wird eine deutlich schnellere Signalreduktion festgestellt als bei hoher Temperatur (rot).

Querschnitt und scheint sich bevorzugt an tiefen Stufenkanten des Substrates zu bilden.

5.1.2 Verlauf der S 2p-Linienintensität

Bei Substrattemperaturen von 220 °C und 340 °C wurde auf beiden Substratorientierungen schrittweise CdTe-Schichten abgeschieden. Mit zunehmender Schichtdicke kommt es im XPS zur Abschwächung der Emissionslinien des Substrates woraus ein Rückschluss auf die Wachstumsrate möglich ist. Die Entwicklung der Intensität des S 2p-Niveaus bei oberflächenempfindlicher Anregung mit 230 eV ist in Abbildung 5.5 für alle vier Experimente dargestellt. Hierzu wurde die integrierte Fläche unter dem gemessenen Linienprofil gegen die nominelle CdTe-Schichtdicke aufgetragen. Die nominelle Schichtdicke berücksichtigt das veränderte Angebot an verdampftem CdTe durch unterschiedliche Quelltemperaturen und den Abstand zwischen Verdampfertiegel und Substrat.

In dieser Betrachtung wird eine unterschiedlich schnelle Bedeckung des Substrats mit CdTe beobachtet. Es zeigen sich deutliche Einflüsse von Substratorientierung und Temperatur. In allen Experimenten verschwindet die S-Linie nach dem letzten Depositionsschritt. Eine Ausnahme stellt das rechteckige Substrat bei hoher Temperatur dar. Hier ist auch nach der Abscheidung von nominell 400 nm noch eine geringe Intensität vorhanden. Diese S-Linie wird nur bei oberflächenempfindlicher Messung detektiert, weshalb es sich hier um Schwefel handeln könnte, der zur Oberfläche der CdTe-Schicht diffundiert ist. Auf dem hexagonalen Substrat verschwindet die S-Linie nach nominell 60 nm bei 340 °C und nach 2,4 nm bei 220 °C. Auf dem rechteckigen Substrat bei niedriger Temperatur ist dies nach 4,8 nm der Fall. Dies zeigt, dass die Bedeckung des Substrates für beide Substrate mit steigender Temperatur langsamer abläuft und dass das hexagonale Substrat schneller bedeckt wird als das rechte-

ckige.

In der logarithmischen Darstellung der Intensitätsachse werden unterschiedliche Wachstumsmodi deutlich. Bei einer Substrattemperatur von 220 °C nimmt auf beiden Substratorientierungen die Intensität nahezu linear ab. Dies deutet auf ein homogenes Lagenwachstum hin. Auf dem hexagonalen Substrat verläuft die Bedeckung geringfügig schneller als auf dem rechteckigen Substrat. Mit der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen von 5 Å kann die Wachstumsrate bei dieser Temperatur für beide Substrate zu $1,9 \pm 0,3$ nm/min bestimmt werden. Die nominelle Depositionsrate betrug während dieser Experimente etwa 1,8 nm/min, deshalb kann für beide Substratorientierungen bei dieser Temperatur von einem Haftkoeffizienten von 1 ausgegangen werden.

Bei erhöhter Substrattemperatur von 340 °C wird in der logarithmischen Auftragung für beide Substrate keine lineare Abhängigkeit der Intensitätsreduktion beobachtet. Dies ist ein Hinweis für inhomogenes Wachstum von CdTe-Inseln. Die Rate der Schichtdickenzunahme kann in diesem Fall nicht genau bestimmt werden. Wird dennoch eine Gerade über die ersten Datenpunkte gelegt, entspräche dies einer Rate von 0,8 nm/min auf dem hexagonalen und 0,3 nm/min auf dem rechteckigen Substrat. Verglichen mit der nominellen Aufwachsrate dieser Experimente von 7,4 nm/min entspräche dies einem Haftkoeffizienten von 0,1 bzw. 0,04. Ein deutlich schnelleres Wachstum auf CdS (0001) wird hier nochmals deutlich.

5.1.3 XPS an Te 4d

Es wurden hochauflösende XPS Untersuchungen an CdTe-Schichten durchgeführt, die bei Substrattemperaturen von 220 °C und 340 °C auf (0001) und (10 $\bar{1}$ 0) orientierten CdS-Substraten schrittweise abgeschieden wurden. Hierbei wurden Emissionslinien von Cadmium, Tellur, Schwefel sowie das Valenzband mit verschiedenen Anregungsenergien vermessen. Die Experimente wurden beendet, wenn in den Spektren bei oberflächenempfindlicher Anregungsenergie von 230 eV keine Schwefel-Emission mehr detektiert wurde oder sich deren Intensität nicht weiter reduzierte.

In Abbildung 5.6 ist die Entwicklung der Te 4d-Linie gemessen mit 100 eV Anregungsenergie dargestellt. Die Te-Linie zeigt nach jedem Depositionsschritt eine Intensitätszunahme bis sie in den letzten Schritten eine Sättigung erreicht. In den ersten Schritten tritt zudem eine Linienverschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien auf. Zur Untersuchung der Emissionslinienform wurde die Intensität der Linien normiert und eine Verschiebung auf der x-Achse entfernt. Es ist augenfällig, dass die Te-Linie in den ersten Schritten auf allen Substraten breiter auftritt und mit zunehmender CdTe-Schichtdicke eine Schärfung durchläuft. Auf dem hexagonalen Substrat ist diese Verbreiterung deutlich ausgeprägter als auf dem Substrat mit rechteckiger Oberflächenelemente. Die breiteste Te-Linie wird auf dem CdS (0001) Substrat bei

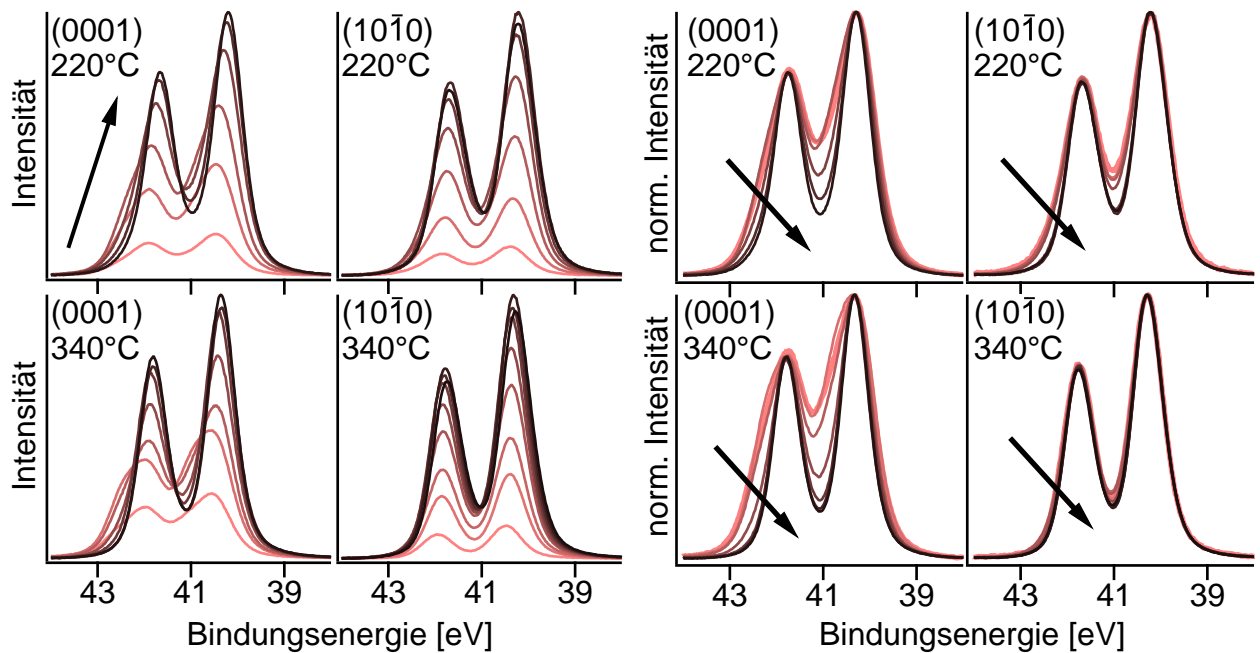


Abbildung 5.6.: XPS Detailmessungen des Te 4d-Dubletts bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie. Links) Wie gemessen mit Untergrundabzug, rechts) normiert auf höchste Intensität. In den Graphen ist die Orientierung und Temperatur der CdS-Substrate angegeben und die zunehmende CdTe-Schichtdicke durch Pfeile angedeutet.

340 °C beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt die Te-Linie auf dem rechteckigen Substrat bei hoher Temperatur fast keine Verbreiterung. Unabhängig von der Orientierung und der Substrattemperatur schärfen sich die Linien mit zunehmender CdTe-Schichtdicke.

Die geringste Linienbreite nach Abscheidung einer dicken CdTe-Schicht wird auf dem CdS (0001) Substrat bei hoher Depositionstemperatur erreicht. In Abbildung 5.7 sind die Te 4d-Linien der verschiedenen Substrattemperaturen nach dem letzten CdTe-Depositionsschritt jeweils für die beiden Substrate gegenübergestellt. Zusätzlich sind die Linien einkristalliner CdTe (111) und (110) Oberflächen enthalten. Diese sind aus den LEED Untersuchungen als Wachstumsrichtungen der Schichten hervorgegangen und sollen hier als Referenz dienen. Diese Gegenüberstellung ergibt, dass die Te-Linie der CdTe-Schicht auf CdS (0001) bei 340 °C sehr nahe an die Linienform des Einkristalls herankommt. Bei volumenempfindlicher Messung ist kein Unterschied erkennbar und bei oberflächenempfindlicher Messung tritt nur eine sehr geringe Verbreiterung auf der Seite niedrigerer Bindungsenergie auf.

Die Linie der Abscheidung bei 220 °C zeigt ebenfalls eine geringe Verbreiterung bei niedriger Bindungsenergie und zusätzlich eine deutliche Schulter bei höheren Energien. Diese tritt auch bei volumenempfindlicher Messung auf. Eine Aussage, ob diese Verbreiterung allein von einem Oberflächeneffekt herrührt, der bei dieser Substrattemperatur während des Wachstums auftritt, kann hier nicht getroffen werden. Bei einem reinen Oberflächeneffekt wäre eine solch ausgeprägte Schulter bei volumenempfindlicher Messung normalerweise nicht zu erwarten.

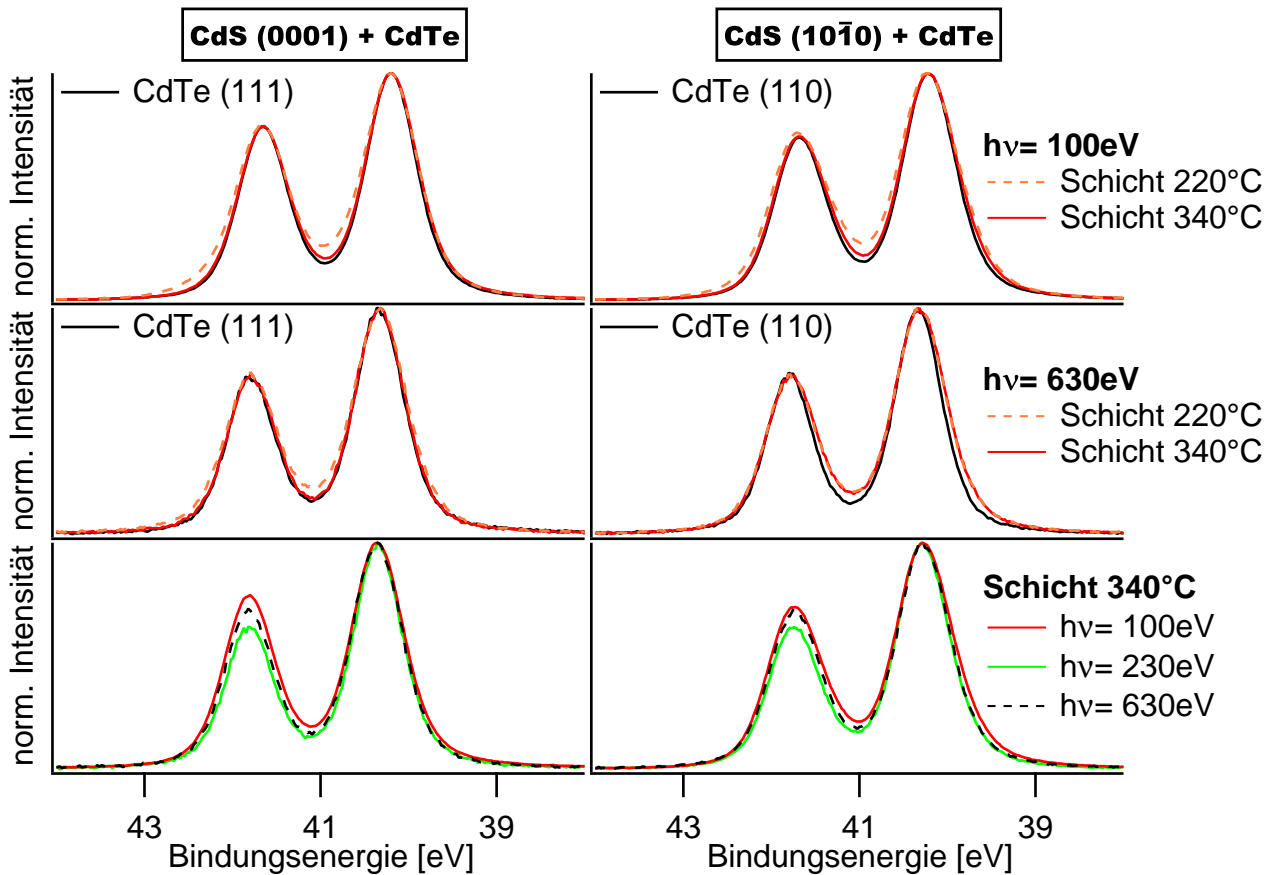


Abbildung 5.7.: XPS Detailmessungen des Te 4d-Dubletts nach Abscheidung einer dicken CdTe-Schicht auf CdS (0001) und (10 $\bar{1}$ 0). Die Linien der bei 220 °C und 340 °C abgeschiedenen Schichten werden denen der entsprechenden CdTe-Kristallobereflächen (schwarz) bei oberflächen- (oben) und volumenempfindlicher Messung (Mitte) gegenübergestellt. Der Einfluss der Anregungsenergie auf die Linien-Form wird für beide Substrate jeweils für die Abscheidung bei 340 °C Substrattemperatur gezeigt (unten). Die Spektren wurden auf maximale Intensität normiert und Verschiebungen auf der Energieachse entfernt.

Die Ursache könnte demnach auch im Volumen des CdTe-Films liegen. Hier könnten ebenfalls anders gebundene Te-Atome vorliegen, die zu einer Verbreiterung bei volumenempfindlicher Messung führen könnten. Eine weitere Erklärung könnte eine sehr dünne Schicht sein. In diesem Fall wäre der Anteil des Signals von der Oberfläche im Vergleich zum Volumen noch sehr hoch, was im Falle eines reinen Oberflächeneffektes die Schulter auch bei volumenempfindlicher Messung verursachen könnte. Tatsächlich wird in diesem Experiment nach dem letzten Depositionsschritt bei volumenempfindlicher Messung weiterhin die S 2p-Linie des Substrates detektiert. Die Schulter der Te 4d-Linie könnte in diesem Fall mehrere Ursachen besitzen. Einerseits durch die Detektion von Te-Atomen an der Grenzfläche und andererseits durch Spannungen in der Schicht, die bei dieser Dicke noch nicht abgebaut sind.

Aus Kapitel 4.2.1 ist bereits bekannt, dass die Te-Linie der CdTe (111) Oberfläche im Rahmen der Messauflösung aus einer Komponente besteht und keine verschobenen Anteile enthält.

Nach diesem Vergleich kann deshalb vermutet werden, dass auf der dicken CdTe-Schicht, die bei hoher Temperatur gewachsen wurde, die gleiche Situation herrscht. Bei geringer Substrattemperatur hingegen müssen mindestens ein bis zwei verschobene Komponenten enthalten sein.

Auf dem CdS (10 $\bar{1}$ 0) Substrat zeigt die Te-Linie der dicken Schicht bei oberflächenempfindlicher Messung ebenfalls eine von der Substrattemperatur abhängige Verbreiterung. Gegenüber der Linie der CdTe (110) Kristalloberfläche wird bei hoher Substrattemperatur eine Verbreiterung bei niedrigen Bindungsenergien beobachtet. Bei geringer Substrattemperatur ist die Linie an beiden Flanken weiterhin verbreitert.

Bei volumenempfindlicher Messung zeigt sich auf diesem Substrat kein Einfluss der Aufwachsttemperatur. Die Linien sind identisch weshalb sie in der Abbildung nicht voneinander zu unterscheiden sind. Gegenüber der Kristalloberfläche besteht jedoch für beide Temperaturen eine deutliche Verbreiterung bei geringen Bindungsenergien. Hier könnte eine zusätzliche Komponente vorhanden sein.

Diese Gegenüberstellungen zeigen bereits, dass sowohl die Substratorientierung als auch die Temperatur während der Abscheidung einen Einfluss auf das Wachstum der CdTe-Schicht haben und zu unterschiedlichen Situationen für die Te-Atome an den Oberflächen der Schichten führen. Nur im Fall des hexagonalen Substrats zeigt die Te-Linie eine hohe Übereinstimmung mit der (111)-Kristalloberfläche, was auf eine hohe Schichtqualität hindeutet.

Die Gegenüberstellung der Linien bei verschiedenen Anregungsenergien im unteren Teil von Abbildung 5.7 kann klären, ob diese Linienverbreiterungen, und damit die verschobenen Te-Spezies, eine Tiefenabhängigkeit aufweisen. Dies ist am Beispiel der bei hohen Temperaturen gewachsenen Schichten gezeigt. Es wird eine Linienschärfung für höhere Anregungsenergie sowohl für die hoch- als auch die niederenergetische Flanke der Te-Linie ermittelt. Die zusätzlichen Te-Komponenten treten also bevorzugt an der Oberfläche auf.

Desweiteren zeigt das Te 4d-Dublett eine Abhängigkeit der relativen Intensität der Spin-Bahnaufgespaltenen Linien von der Anregungsenergie. Der theoretische Wert liegt bei 2/3. Diese Abhängigkeit tritt bei allen präparierten Schichten auf und zeigt das gleiche Verhalten wie auf den entsprechenden einkristallinen CdTe-Oberflächen. Es handelt sich deshalb sehr wahrscheinlich um den selben Effekt wie er bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben wurde. Bei den CdTe-Schichten auf dem CdS (0001) Substrat besitzt die Te 4d_{5/2}-Linie bei der Messung mit 100 eV Anregungsenergie die höchste relative Intensität mit 0,75 gefolgt von der Messung bei 630 eV mit 0,69. Die geringste Intensität liegt bei diesen Experimenten bei 230 eV mit 0,62 vor. Dies entspricht dem Verhalten der CdTe (111) Oberfläche. Auf CdS (10 $\bar{1}$ 0) liegt die höchste Intensität bei 100 eV mit 0,7 und 630 eV mit 0,69 vor, die geringste bei 230 eV mit 0,61. Dies ist das gleiche Ergebnis wie bei der CdTe (110) Oberfläche. Dieses Verhalten zeigt die hohe atomare Ordnung und damit die hohe Qualität der gewachsenen Schichten.

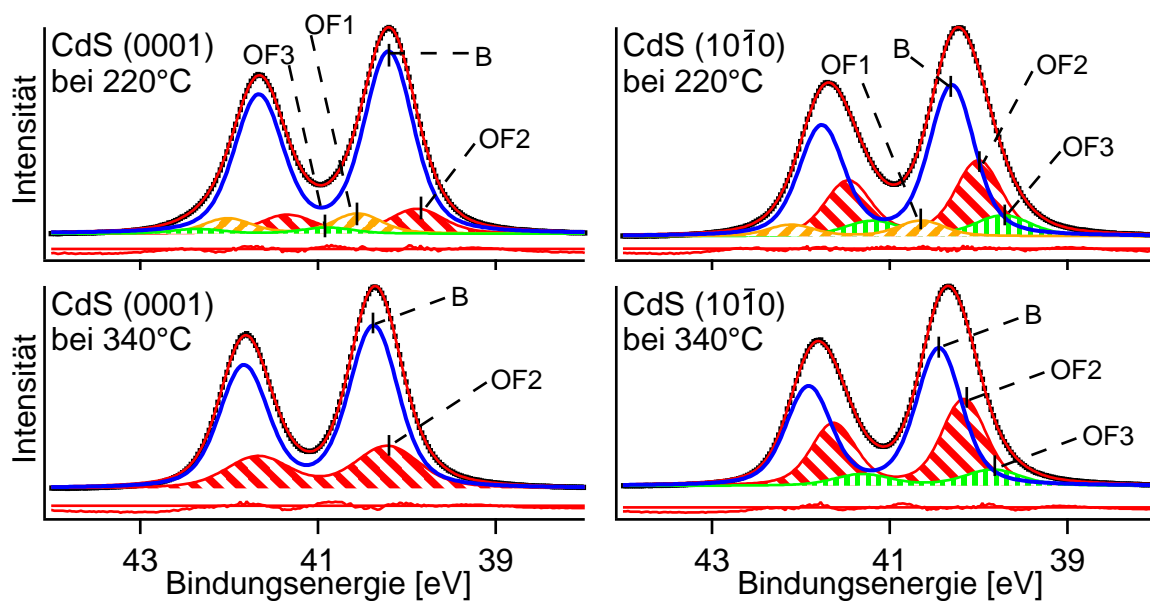


Abbildung 5.8.: Mathematische Anpassung des Te 4d-Dubletts nach Abscheidung einer dicken CdTe-Schicht auf CdS (0001) und (10 $\bar{1}$ 0) bei 220 °C und 340 °C bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie (Daten in Tabelle A.3).

Mathematische Anpassung bei dicker CdTe-Schicht

Mit Hilfe mathematischer Anpassung der Te-Linie der dicken CdTe-Schichten ist es möglich die vermuteten überlagerten Komponenten zu ermitteln. Die Te-Linie des Experiments bei 340 °C auf dem hexagonalen Substrat lässt sich bereits gut mit einem Profil anpassen. Bei volumenempfindlicher Messung gibt es hier eine gute Übereinstimmung zur Linie der (111) Einkristalloberfläche. Bei oberflächenempfindlicher Messung existiert eine Schulter, die mit einer zusätzlichen Komponente OF2 ausgeglichen werden kann (Abbildung 5.8). Die Verschiebung gegenüber der Hauptkomponente beträgt -0,16 eV. Dies liegt im Bereich, der für einen SCLS auf CdTe (111) vermutet wurde, aber im vorangegangenen Kapitel nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Bei Anregung mit höherer Energie wird eine verringerte Intensität der Nebenkompente ermittelt wie es für einen SCLS erwartet wird.

Bei dem Experiment bei 220 °C ist die CdTe-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt noch sehr dünn. Die Verbreiterung wird deshalb durch überlappende Linien verursacht, wie sie auch direkt an der Grenzfläche bei geringer Bedeckung auftreten. Die Anpassung wurde deshalb mit dem Parametersatz durchgeführt, der für die Anpassung der ersten Depositionsschritte ermittelt wurde (nächster Abschnitt). Die Schulter auf Seiten hoher Bindungsenergie wird demnach vor allem durch eine Komponente OF1 verursacht, die um 0,35 eV gegenüber der Hauptlinie verschoben ist. Weitere Komponente OF2 und OF3 sind um -0,32 eV bzw. 0,69 eV verschoben.

Auf dem rechteckigen Substrat wurde die Te 4d-Linie der CdTe-Schicht bei niedriger Substrat-

temperatur mit vier und bei hoher Substrattemperatur mit drei Profilen angepasst. Gegenüber der intensivsten Hauptlinie werden auf Seiten niedriger Bindungsenergie jeweils zwei Komponenten OF2 und OF3 ermittelt, deren relative Lage und Intensitätsverhältnisse bei beiden Experimenten übereinstimmen. Komponente OF2 ist um -0.29 eV verschoben. Hierbei könnte es sich um einen SCLS handeln. Der Wert liegt im gleichen Bereich wie für den SCLS auf CdTe (110) im vorangegangenen Kapitel ermittelt wurde. Komponente OF3 liegt bei $-0,59$ eV. Diese könnte durch Te-Atome auf der CdTe-Oberfläche verursacht sein, die an weniger als drei Cd Atome gebunden sind. Bei niedriger Substrattemperatur wird eine weitere Komponente OF1 auf Seiten hoher Bindungsenergien bei $0,34$ eV ermittelt, die bei hoher Temperatur nicht auftritt. Für alle Nebenkomponten wird bei der Messung mit 630 eV eine geringere Intensität ermittelt (Abbildung A.2 und Tabelle A.2). Es handelt sich also um Te-Atome an der CdTe-Oberfläche die Bindungszustände abweichend vom CdTe-Volumen aufweisen.

Mathematische Anpassung bei dünner CdTe-Schicht

Bei geringer Bedeckung des Substrates mit CdTe tritt die Te-Linie mit einer deutlichen Verbreiterung und Asymmetrie auf. Dies wurde am Anfang dieses Kapitels bereits an normierten Spektren festgestellt. Es wird davon ausgegangen, dass diese Verbreiterung durch definiert verschobene Emissionslinien verursacht werden, die durch speziell koordinierte Te-Atome hervorgerufen werden. Eine Verbreiterung aufgrund von Unordnung wird hier ausgeschlossen, da mit LEED Experimenten eine geordnete Te-Überstruktur gezeigt werden konnte. Hierauf wird in Abschnitt 5.1.6 genauer eingegangen.

Im Falle des hexagonalen Substrats nimmt die Linienbreite in den ersten Schritten zunächst zu. Bei 220°C Substrattemperatur wird nach der Deposition von nominell $0,2$ nm CdTe und bei 340°C von nominell $0,8$ nm die breiteste Te-Linie beobachtet. Anschließend setzt eine Schärfung ein, die sich bis zum letzten Depositionsschritt vollzieht.

Durch mathematische Anpassung der Te 4d-Linien werden bei beiden Experimenten vier überlagerte Emissionen ermittelt, die in Abbildung 5.9 für die jeweils breiteste Linie gezeigt sind. Demnach wird die Verbreiterung durch zwei Komponenten verursacht, die gegenüber der intensivsten Linie auf Seiten höherer Bindungsenergie bei $0,35$ eV (GF1) und $0,69$ eV (GF3) liegen und deren relative Intensität nahezu parallel ansteigt. Im Experiment bei niedriger Substrattemperatur besitzt die Komponente mit der größeren Verschiebung eine geringere relative Intensität. Nach Überschreiten des Intensitätsmaximums sinken die Intensitäten beider Komponenten auf nahezu null ab. Eine Ausnahme ist, wie bereits weiter oben genannt, die Komponente mit geringer Verschiebung bei dem Experiment mit geringer Substrattemperatur. Diese zeigt auch nach dem letzten CdTe-Depositionsschritt eine nicht verschwindende Intensität. Dies könnte allerdings mit der geringen Schichtdicke in Verbindung stehen. Eine

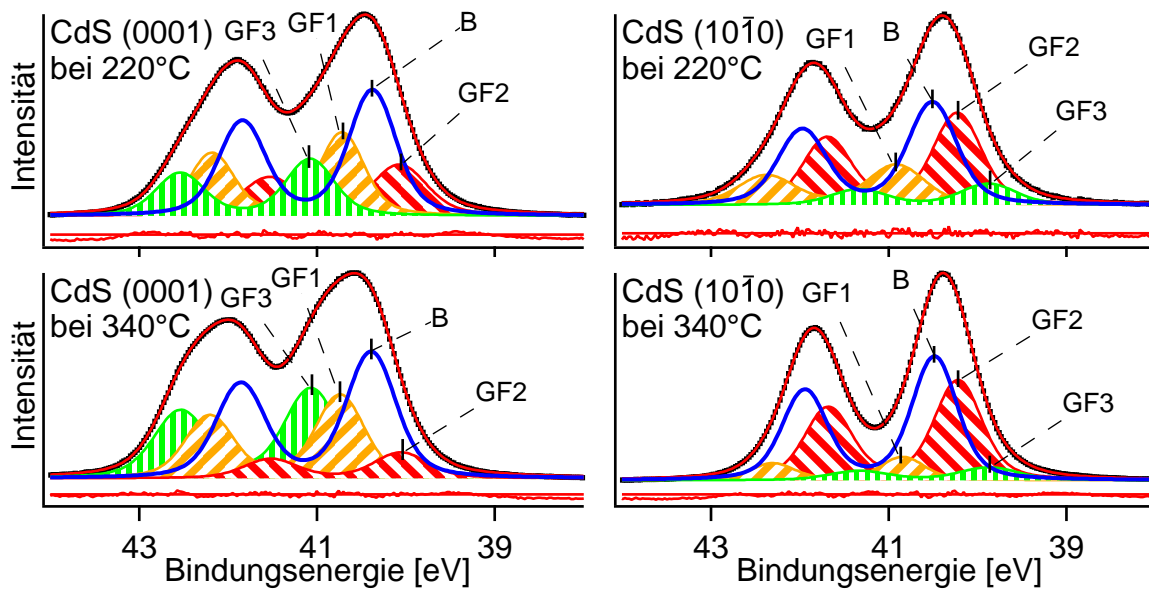


Abbildung 5.9.: Mathematische Anpassung des Te 4d-Dubletts nach Abscheidung einer dünnen CdTe-Schicht auf CdS (0001) und (10 $\bar{1}0$) bei 220 °C und 340 °C bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie (Daten in Tabelle A.4).

Verschiebung zu hohen Bindungsenergien könnte durch einen elektronegativen Bindungspartner verursacht sein. Hierfür käme eine Reaktion mit dem Schwefel des Substrates oder anderen Te-Atomen in Frage.

Auf Seiten niedriger Bindungsenergie wird eine weitere Komponente GF2 bei -0.32 eV ermittelt. Die relative Intensität dieser Komponente ist in beiden Experimenten bei der geringsten Bedeckung nach dem ersten Depositionsschritt am höchsten und nimmt mit jedem weiteren Schritt ab. Die Ursache könnten Te-Atome an der Oberfläche sein, die mindestens eine unangesättigte Bindung besitzen. Dies entspräche einem SCLS. Die hohe Intensität zu Beginn der Abscheidung geht darauf zurück, dass in diesem Stadium noch kein CdTe-Volumen existiert und die Schicht nur aus Oberfläche besteht.

Auf dem rechteckigen Substrat tritt bei 220 °C direkt beim ersten Schritt nach der Deposition von nominell 0,1 nm die breiteste Te-Linie auf. Bei 340 °C erfolgt zunächst eine Verbreiterung bis zu einer nominellen Schichtdicke von 1.5 nm. Anschließend nimmt die Linienbreite wieder ab.

Die mathematische Anpassung wurde mit vier Komponenten durchgeführt (Abbildung 5.9). Im Gegensatz zur Abscheidung auf dem hexagonalen Substrat findet sich gegenüber der intensivsten Linie nur eine Komponente GF1 auf Seiten hoher Bindungsenergie bei 0,38 eV. Deren relative Intensität ist bei geringer Substrattemperatur größer als bei hoher Temperatur und ist in den ersten Depositionsschritten bis zu einer nominellen Schichtdicke von ca. 0,3 nm nahezu konstant. Bei hoher Substrattemperatur erreicht diese Linie erst nach der Abscheidung von nominell 1,5 nm ihre maximale relative Intensität. Wie auf dem hexagonalen Substrat, könnte diese Linie auf Grund der Verschiebung zu größeren Energien auf Te-S oder

Te-Te Bindungen zurückgehen.

Auf Seiten geringer Bindungsenergie existieren bei diesem Substrat zwei Komponenten bei $-0,27$ eV (GF2) und $-0,62$ eV (GF3). Die Komponente mit geringer Verschiebung besitzt die höchste relative Intensität aller Nebenlinien. Bei geringer Substrattemperatur folgt in den ersten Schritten eine geringe Abschwächung, bis zu einem starken Abfall auf 0,5 in den letzten Depositionsschritten. Bei hoher Substrattemperatur ist diese Linie nach dem ersten Depositionsschritt, d.h. bei geringster Bedeckung, die stärkste aller auftretenden Linien. Nach Abscheidung von nominell 1,5 nm sinkt diese auf 0,8 ab und erfährt in den folgenden Schritten eine weitere geringe Abschwächung bis auf einen Wert von etwa 0,6. Diese Komponente könnte durch Te-Atome verursacht sein, die eine unabgesättigte Bindung besitzen, wie es nach Abscheidung der geschlossenen Schicht für die Komponente des SCLS zutrifft. Dies bedeutet, dass die ersten Te-Atome, die auf der CdS-Oberfläche auftreffen, einen ähnlichen Bindungszustand einnehmen, wie auf der CdTe-Oberfläche.

Die Komponente GF3 mit großer Verschiebung besitzt in beiden Experimenten nach der ersten Abscheidung eine relative Intensität von etwa 0,2 und fällt danach schnell auf etwa 0,1 ab. Diese Komponente könnte durch Te-Atome mit zwei unabgesättigten Bindungen verursacht sein. Diese könnten im Bereich der Grenzfläche auf Grund von Spannungen auftreten oder an Kanten bzw. Ecken von Stufen auf der Oberfläche.

Für den Bindungszustand der Te-Atome mit der hier ermittelten Bindungsenergieverschiebung GF1 und GF3 ist bisher kein Modell vorhanden. Die Abschwächung all dieser Linien mit zunehmender Schichtdicke legt einen Zusammenhang mit der Grenzfläche zum CdS und deren Fehlanpassung nahe.

5.1.4 XPS an Cd 3d

Die Cd-Linien der CdTe-Schicht überlagern sich mit denen des CdS-Substrats. Aus diesem Grund ist eine eindeutige Zuordnung bei geringer Bedeckung nicht möglich und es können keine Rückschlüsse über die Nukleation des CdTe aus diesen Daten gewonnen werden. Erst wenn eine geschlossene Schicht vorliegt, kann eine Linienverbreiterung eindeutig der CdTe-Oberfläche zugeordnet werden. Zunächst kann festgehalten werden, dass die Cd 3d-Linien der CdTe-Schichten eine geringere Halbwertsbreite als die der CdS-Substrate aufweisen. Diese Eigenschaft wurde auch schon beim Vergleich von Cd 3d-Linien von CdS und CdTe-Kristallen beobachtet. Dies ist auf eine unterschiedliche natürliche Linienbreite in den beiden Materialien zurückzuführen. In [Abbildung 5.10](#) werden die Cd $3d_{5/2}$ -Linien nach Abscheidung von geschlossenen CdTe-Schichten gezeigt. Es werden Linien, die mit unterschiedlicher Tiefenempfindlichkeit gemessen wurden, den Linien von entsprechenden CdTe-Kristalloberflächen gegenübergestellt.

Die Linien der CdTe-Schichten auf dem CdS (0001) Substrat besitzen wie auch bereits die

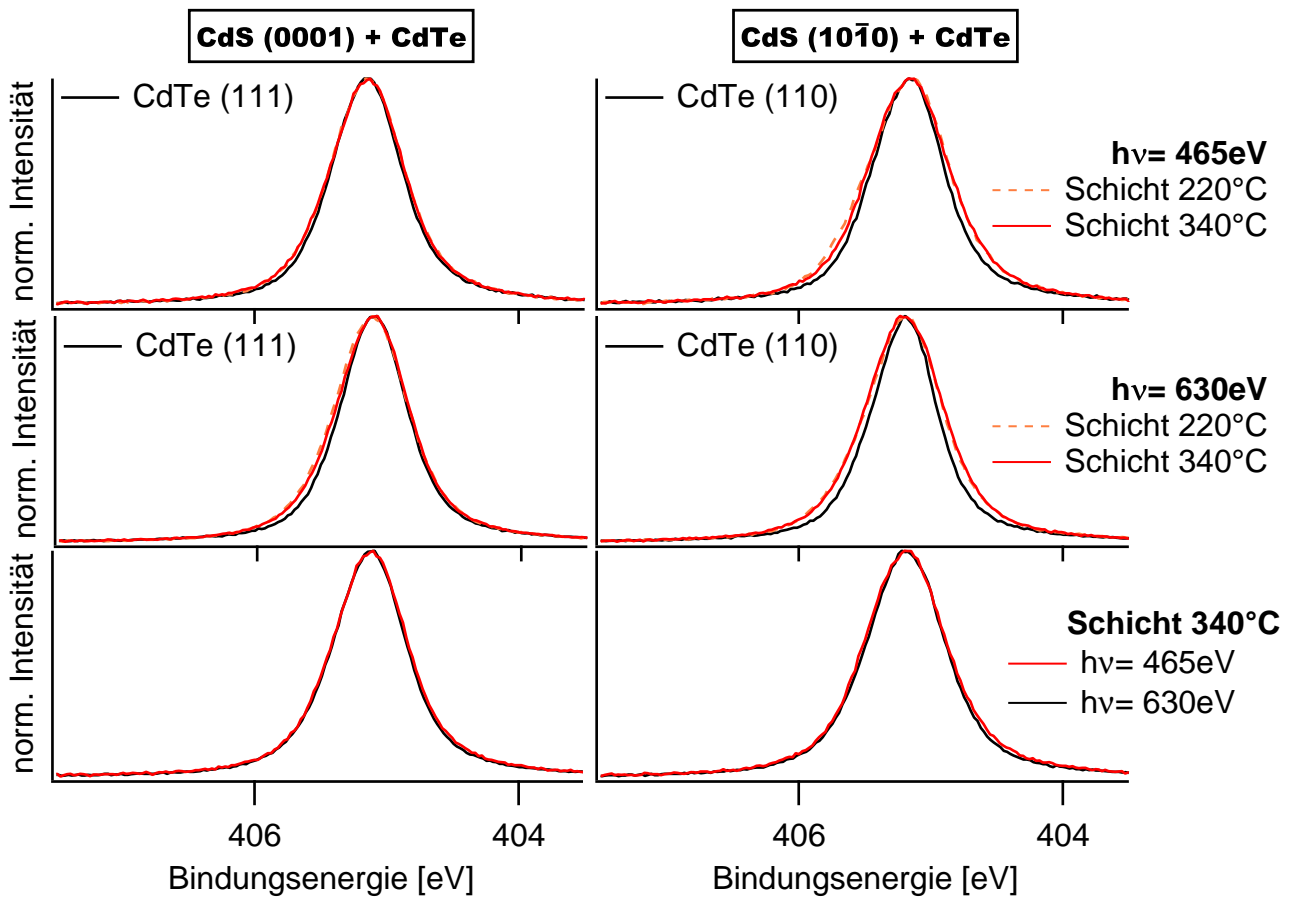


Abbildung 5.10.: XPS Detailmessung der Cd $3d_{5/2}$ -Linie nach Abscheidung einer dicken CdTe-Schicht auf CdS (0001) und $(10\bar{1}0)$. Die Linien der bei 220 °C und 340 °C abgeschiedenen Schichten werden denen der entsprechenden CdTe-Kristallobertflächen (schwarz) bei oberflächen- (oben) und volumenempfindlicher Messung (Mitte) gegenübergestellt. Der Einfluss der Anregungsenergie auf die Linien-Form wird für beide Substrate jeweils für die Abscheidung bei 340 °C Substrattemperatur gezeigt (unten). Die Spektren wurden auf maximale Intensität normiert und Verschiebungen auf der Energieachse entfernt.

Te 4d-Linien unabhängig von der Substrattemperatur während des Wachstums eine große Ähnlichkeit mit der Linie der (111)-orientierten CdTe-Kristallobertfläche. Die Halbwertsbreite liegt bei den Schichten nur geringfügig über der des Kristalls. Die Linienprofile weisen keine eindeutige Asymmetrie auf, weshalb die geringfügig größere Breite wahrscheinlich auf eine erhöhte Unordnung an der Schichtoberfläche im Vergleich zum Kristall zurückgeht. Das gleiche Ergebnis liefert die volumenempfindliche Messung. Die Gegenüberstellung der Messungen mit unterschiedlicher Tiefenempfindlichkeit weisen keinen Unterschied auf. Deshalb ist die Verbreiterung nicht in einem Oberflächeneffekt begründet.

Auf dem CdS $(10\bar{1}0)$ Substrat ist die Cd $3d_{5/2}$ -Linie der CdTe-Schicht sowohl bei oberflächen- als auch bei volumenempfindlicher Messung deutlich breiter als die der (110) Kristallobertfläche. Die Substrattemperatur hat nur einen geringen Einfluss auf die Linienform. Bei geringer Substrattemperatur und oberflächenempfindlicher Messung ist die Verbreiterung etwas aus-

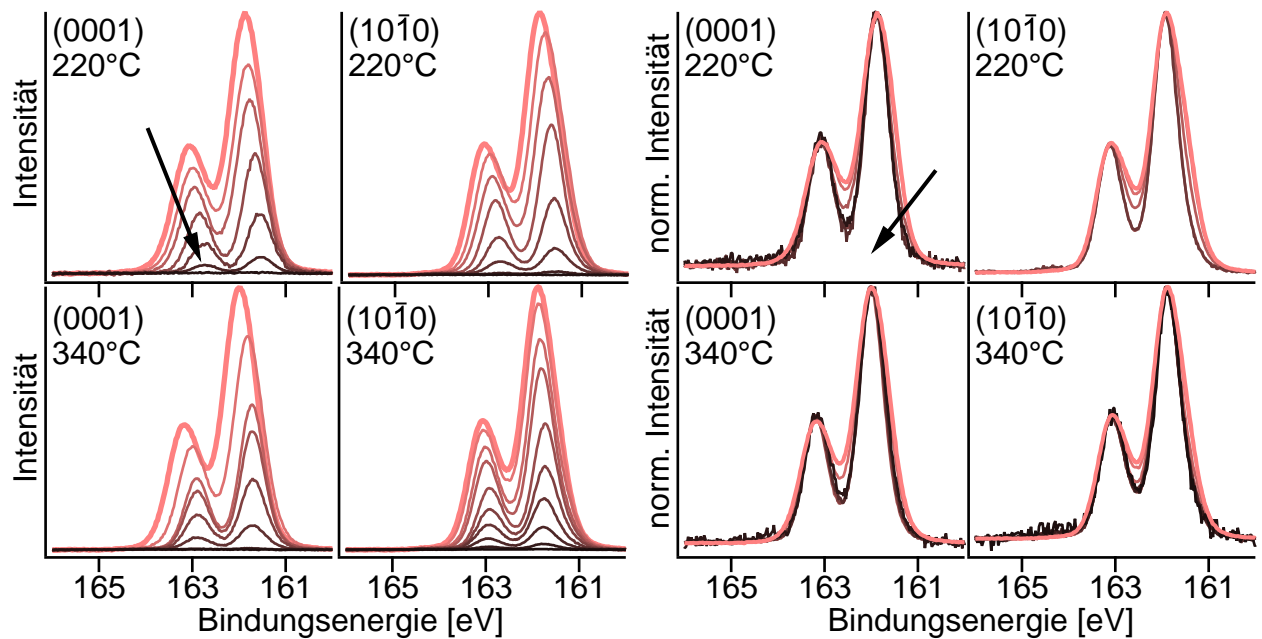


Abbildung 5.11.: XPS Detailmessung des S 2p-Dubletts bei oberflächenempfindlicher Messung mit 230 eV Anregungsenergie. Links) Wie gemessen mit Untergrundabzug, rechts) normiert auf höchste Intensität. In den Graphen ist die Orientierung und Temperatur der CdS-Substrate angegeben und die zunehmende CdTe-Schichtdicke durch Pfeile angedeutet.

geprägter als bei hoher Temperatur. Eine klare Asymmetrie ist nicht feststellbar. Der Vergleich von Messungen mit unterschiedlichen Anregungsenergien ergibt nur einen sehr geringen Unterschied. Bei oberflächenempfindlicher Messung besteht eine leichte Schulter auf Seiten niedriger Bindungsenergie. Hier könnte ein geringer Oberflächeneffekt bestehen, jedoch erklärt dies nicht den Unterschied zur Kristalloberfläche. Diese symmetrische, tiefenunabhängige Verbreiterung könnte auch auf eine erhöhte Unordnung in der Schicht zurückgehen. Aus diesem Vergleich kann festgestellt werden, dass die Cd $3d_{5/2}$ -Linie der CdTe-Schicht auf dem hexagonalen Substrat eine große Übereinstimmung mit der (111)-Kristalloberfläche und damit eine hohe Qualität zeigt. Auf dem rechteckigen Substrat wird ein deutlicher Unterschied gegenüber der (110)-Kristalloberfläche beobachtet. Es zeichnet sich also das gleiche Bild wie bei den Te 4d-Linien.

5.1.5 XPS an S 2p

Durch die CdTe-Abscheidung erfährt die S 2p-Linie der CdS-Substrate eine Änderung ihrer Intensität als auch ihrer Form. Wie in Abbildung 5.11 erkennbar ist, durchläuft die Emissionslinie eine Abschwächung verbunden mit einer Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien. Bei Betrachtung von Spektren, die auf maximale Intensität normiert wurden, wird weiterhin eine Schärfung der Linien sichtbar. Bei dieser Darstellung wurde zum besseren Vergleich die

Verschiebung auf der Energieachse entfernt. Diese Veränderungen werden im Folgenden genauer untersucht.

Die Verringerung der Halbwertsbreite der S 2p-Linie vollzieht sich bereits in den ersten Schritten der CdTe-Abscheidung. Abhängig von Substratorientierung und Temperatur werden hierfür jedoch unterschiedliche Mengen CdTe benötigt und unterschiedliche Entwicklungen der Linienform beobachtet. Auf dem hexagonalen Substrat sind bei 220 °C nominell etwa 0,3 nm CdTe für die maximale Schärfung der S-Linie nötig. Da bei dieser Substrattemperatur ein Haftkoeffizient von 1 für das CdTe ermittelt wurde, entspricht die nominelle Dicke der CdTe-Schicht der realen Dicke. Da der Abstand von dicht gepackten Ebenen im CdTe-Kristall 3,74 Å beträgt, fällt hier also die maximale Schärfung der S 2p-Linie mit der Bedeckung durch eine geschlossene Lage CdTe zusammen.

Bei 340 °C führt die Abscheidung von nominell 0,8 nm zur gleichen Linien-Form wie bei 220 °C. Dies bedeutet einerseits, dass die Grenzflächenchemie für die S-Atome auf CdS (0001) für den hier betrachteten Temperaturbereich gleich ist und andererseits für die erhöhte Temperatur ein in etwa halbiertes Haftkoeffizient oder ein veränderter Wachstumsmodus vorliegt. Auf dem rechteckigen Substrat wird bei 220 °C ebenfalls nach der Abscheidung von nominell 0,3 nm CdTe die maximale Schärfung erreicht. Der Abstand zwischen (110) Ebenen im CdTe-Kristall beträgt 2,3 Å. In diesem Fall fällt also auch das Ende der Linien-Schärfung mit der Bedeckung durch eine Monolage CdTe zusammen. Gegenüber den Linien der hexagonalen Substratoberflächen ist hier auf Seiten niedriger Bindungsenergie noch eine leichte Schulter erkennbar. Das deutlichere Hervortreten wird wahrscheinlich durch den größeren SCLS dieser Oberfläche verursacht. Diese Schulter ist noch ausgeprägter wenn CdTe auf diesem Substrat bei 340 °C abgeschieden wird und die S-Linie nach 3 nm CdTe die geringste Breite erreicht. Ab diesem Punkt ändert sich die Linienform in den folgenden Schritten nicht weiter. Wenn für eine Substrattemperatur von 220 °C von einem Haftkoeffizienten von 1 ausgegangen wird, dann wird dieser durch die Temperaturerhöhung auf 340 °C um den Faktor 10 verringert, wenn von einem unveränderten Wachstumsmodus ausgegangen wird.

Mathematische Anpassung bei dünner CdTe-Schicht

Durch mathematische Anpassung nach Abscheidung einer dünnen CdTe-Schicht wird in allen Fällen eine Asymmetrie der S 2p-Linie auf Seiten niedriger Bindungsenergie festgestellt (Abbildung 5.12). Diese kann mit einer zusätzlichen Komponente ausgeglichen werden, wie sie für die CdS Kristalloberflächen gefunden wurde (Kapitel 4.1). In allen Fällen wird damit eine Anpassung mit geringem Fehler erreicht. Deshalb wird davon ausgegangen, dass es sich tatsächlich um die verschobene Komponente OF2 des SCLS handelt wie sie auf der reinen Kristalloberfläche gefunden wurde. Bei beiden Experimenten auf dem hexagonalen

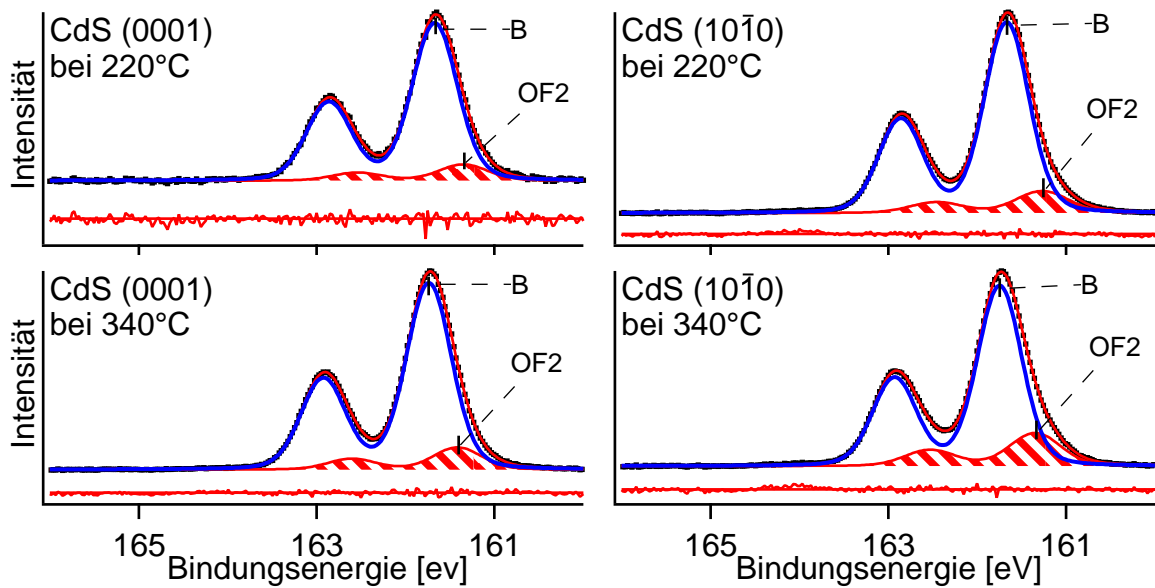


Abbildung 5.12.: Mathematische Anpassung des S 2p-Dubletts nach Abscheidung einer dünnen CdTe-Schicht auf CdS (0001) und (10 $\bar{1}$ 0) bei 220 °C und 340 °C bei oberflächenempfindlicher Messung mit 230 eV Anregungsenergie (Daten in Tabelle A.5).

Substrat und bei 220 °C auf dem rechteckigen Substrat liegt der Anteil der Komponente des SCLS im Bereich von 11%. Bei 340 °C auf CdS (10 $\bar{1}$ 0) beträgt dieser Anteil 18%. Die Reduzierung dieser Komponente durch die Abscheidung von CdTe lässt schließen, dass es zu einer Absättigung (Passivierung) von S-Atomen durch das CdTe an der Oberfläche kommt. Es wird angenommen, dass die S-Atome anschließend eine Konfiguration ähnlich der des CdS-Volumens einnehmen. Da keine zusätzlichen Komponenten für die Anpassung als für die reinen Oberflächen nötig sind, kann an dieser Stelle eine Reaktion mit dem CdTe ausgeschlossen werden. Für die Verbreiterung der Te-Linie bei geringer Bedeckung kommen also keine Te-S Bindungen in Frage.

Allerdings zeigt diese Untersuchung auch, dass nicht alle S-Atome abgesättigt werden und vermutlich nicht abgesättigte S-Atome an der Grenzfläche zurückbleiben. Eine quantitative Aussage über den Grad der Absättigung oder eine Dichte an unabgesättigten S-Bindungen an der Grenzfläche ist aus einem Intensitätsvergleich zu den reinen CdS-Oberflächen möglich (Gleichungen 3.1 und 3.2). Da die CdTe-Schicht die Komponenten der Substratlinien gleichermaßen dämpft und deshalb deren Intensitätenverhältnis nicht beeinflusst, hängt das Intensitätsverhältnis ausschließlich von der Dichte der verantwortlichen Spezies ab. Damit können folgende Aussagen getroffen werden: Auf CdS (0001) wird im untersuchten Temperaturbereich eine konstante Menge an S-Oberflächenatomen abgesättigt. In der ersten Lage der reinen CdS-Oberfläche sind die S-Atome durch die Rekonstruktion theoretisch zu einem Anteil A^{OF} von 75% unabgesättigt. Dieser wird durch die Bedeckung mit CdTe auf einem Anteil A^{GF} von etwa 18% verkleinert. Dies wird mit großer Wahrscheinlichkeit durch die auftreffenden Cd-Atome bewirkt. Zur Adsorption bietet sich der Muldenplatz (hollow) an

der Cd-Fehlstelle an (siehe Abschnitt 4.1.1). Pro Cd-Atom werden hier jeweils drei S-Bindungen abgesättigt und auf dem Cd-Atom verbleibt lediglich eine freie Bindung. Es kann davon ausgegangen werden, dass hierbei bereits genug Energie frei wird und das Cd-Atom stabil gebunden ist, ohne dass ein weiteres Teilchen direkt beteiligt sein muss. Aus diesem Grund ist die Absättigung der S-Bindungen im betrachteten Bereich nahezu temperaturunabhängig. Da jeweils drei S-Atome Bindungen mit einem Cd-Atom eingehen, entspricht dies dem Fehlen von etwa 6% der Cd-Atome an der Grenzfläche.

Auf CdS (10 $\bar{1}$ 0) nimmt die Absättigung der S-Bindungen mit der Substrattemperatur ab. In der ersten Lage der reinen CdS-Oberfläche besitzt theoretisch jedes S-Atom eine gebrochene Bindung (A^{OF} von 100%). Bei 220 °C wird dieser Anteil durch die Abscheidung auf etwa 25% verringert. Bei 340 °C sind es 36%. Es ist davon auszugehen, dass auch auf dieser Oberfläche die Absättigung durch auftreffende Cd-Atome stattfindet. Die Ursache liegt deshalb in einer reduzierten Menge an Cd-Atomen die auf CdS (10 $\bar{1}$ 0) adsorbieren. Gegenüber CdS (0001) könnte deshalb an diesen Plätzen weniger Energie frei werden. Dies ist ersichtlich, wenn die Bindungsverhältnisse der Substratorientierung beibehalten und ein auftreffendes Cd-Atom jeweils nur eine Bindung zu einem S-Atom der Oberfläche eingeht. Im ersten Moment der Adsorption besitzt das Cd-Atom also selbst drei freie Bindungen und wird auf dem Substrat nur dann verbleiben, wenn innerhalb seiner Verweildauer, ein Teil dieser Bindungen durch auftreffende Te-Atome abgesättigt werden und somit ein stabiler Keim gebildet wird. Die Verweildauer nimmt mit steigender Substrattemperatur ab. Die geringe Adsorptionsenergie kann weiterhin mit der größeren Stabilität dieser Oberfläche (geringere Oberflächenenergie) in Zusammenhang gebracht werden.

5.1.6 Wachstum bei hohen Temperaturen

Die Abhängigkeit des Wachstums von CdTe bei Substrattemperaturen über 300 °C wurde mit zusätzlichen Experimenten untersucht. Dazu wurde auf beiden CdS-Substratorientierungen bei verschiedenen Substrattemperaturen eine konstante Menge CdTe angeboten und anschließend XP Spektren der Te 3d-Linie gemessen (Abbildung 5.13). Die Depositionsrate hierbei betrug 75 Å/min und die Abscheidendauer 10 min. Auf CdS (0001) wird bei Temperaturen über 325 °C und auf CdS (10 $\bar{1}$ 0) bei über 315 °C eine deutlich verringerte Intensität der Te 3d-Linie beobachtet. Der Einbruch des Wachstums ist auf beiden Substraten durch eine Verringerung des Haftkoeffizienten von CdTe zu erklären. Die Temperaturschwelle bei der dies stattfindet, ist abhängig von der Substratorientierung, da diese einen Einfluss auf die Stabilität der Bindung zwischen CdTe und dem Substrat und auf die Stabilität der Struktur hat, die das auftreffende CdTe auf dem fehlangepassten Substrat bilden kann. Wie in der vergrößerten Darstellung im rechten Bild zu erkennen ist, nimmt weiterhin auf CdS (10 $\bar{1}$ 0) die

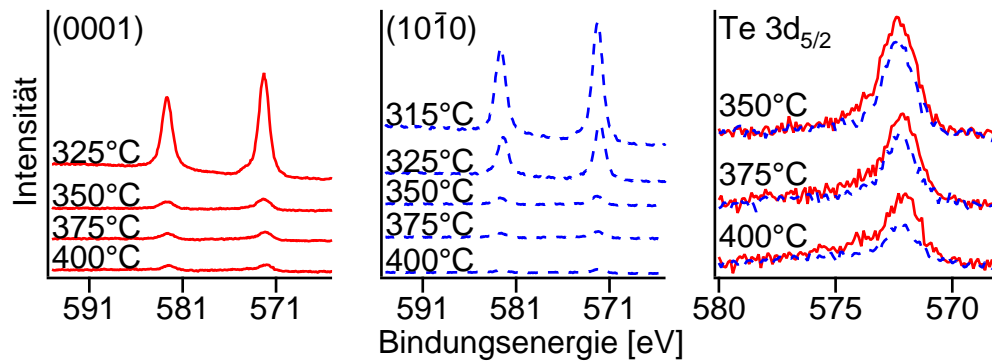


Abbildung 5.13.: XPS Messungen des Te 3d-Dubletts nach Abscheidung einer konstanten Menge CdTe auf CdS (0001) und (10 $\bar{1}$ 0) bei Substrattemperaturen zwischen 315 °C und 400 °C. Der direkte Vergleich der Intensitäten (rechts) zeigt eine größere Haftung von Tellur auf CdS (0001). Durchgezogene Linien entsprechen dem (0001) Substrat, gestrichelte entsprechen (10 $\bar{1}$ 0).

Intensität der Te 3d-Linie mit der Temperatur schneller ab als auf CdS (0001). Die Haftung von Tellur bzw. CdTe auf der CdS (10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche ist also geringer als auf CdS (0001).

Dieser Sachverhalt wirft die Frage auf, weshalb eine bessere Haftung des CdTe auf CdS (0001) besteht. Eine stabile Bindung von Cadmium ist nach den bereits geführten Überlegungen offensichtlich. Für die Te-Atome sollte das Gegenteil der Fall sein. Denn folgten diese den Bindungsverhältnissen des Substrates, besäßen sie nach der Adsorption zunächst drei unabgesättigte Bindungen und wären erst durch das Zusammentreffen mit weiteren Teilchen stabil gebunden. Dies läßt vermuten, dass es auf CdS (0001) bei erhöhten Temperaturen zur Adsorption von Tellur auf besonderen Plätzen kommt, die zu einer besonders stabilen Bindung führen. Zur Aufklärung dieses Phänomens wurde bei verringerter nomineller Wachstumsrate von 18 Å/min und einer Substrattemperatur von 350 °C CdTe adsorbiert. Eine sehr lange Depositionszeit von zwei Stunden diente der Herstellung eines Gleichgewichtszustandes. Auch in diesem Fall wird nur eine geringe Menge Tellur auf der Oberfläche detektiert. Die LEED Aufnahmen dieses Experimentes weisen eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion auf (Abbildung 5.14). Der Abstand der Hauptreflexe entspricht der des CdS-Substrates vor der Abscheidung. Das CdTe bildet also eine Überstruktur auf dem CdS.

Hochauflösende S-XPS Messungen während dieses Stadiums ergeben eine verbreiterte Te 4d-Linie. Die Intensität dieser Te-Linie entspricht einer CdTe-Bedeckung mit 3,9 Å. Dies liegt also im Bereich einer Monolage. Bei den Cd- und S-Linien wird in diesem Stadium keine besonderen Veränderungen festgestellt. Die Schärfung der S-Linie durch das Aufbringen von CdTe, wird wie bereits beschrieben durch eine Reaktion mit dem Cadmium verursacht. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die Form der Te-Linie nicht durch eine Reaktion mit diesen Atomen verursacht wird. Es muss sich also um eine Te-Te Wechselwirkung handeln, die in Form von Tellur Dimeren oder Trimeren vorliegen könnte. Weiterhin kann auf

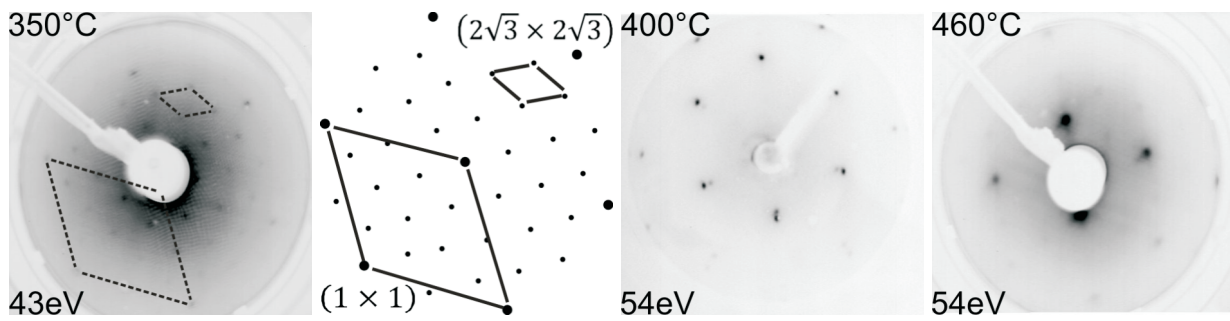


Abbildung 5.14.: LEED Aufnahmen nach Abscheidung von CdTe auf CdS (0001) bei Temperaturen über 350 °C. Bei geringem Angebot an CdTe ist eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion zu beobachten (links). Daneben ist das Reflexmuster zum besseren Verständnis auch schematisch dargestellt.

Grund der Überstruktur ausgeschlossen werden, dass die Linienverbreiterung durch Bindung von Tellur an Defekten des Substrates wie z.B. Stufenkanten hervorgerufen wird.

Die Te 4d-Linie der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion entspricht der Form, wie sie schon in Abschnitt 5.1.3 bei der Abscheidung von CdTe mit höherem CdTe-Angebot beobachtet wurde. Deshalb lassen diese Experimente den Schluss zu, dass es auf CdS (0001) Oberflächen in der ersten Stufe des Wachstums zu einer geordneten Adsorption von Tellur kommt, welches mit weiteren Te-Atomen eine stabile Verbindung eingeht. Weitere Anlagerung von CdTe ist energetisch weniger günstig und findet nur bei ausreichend hohem CdTe-Angebot bzw. niedrigen Substrattemperaturen statt. Hierbei könnte das bereits adsorbierte Tellur als Nukleationskeim dienen und somit das schnellere Wachstum gegenüber CdS (10 $\bar{1}$ 0) bei hohen Temperaturen erklären. Weiterhin ist eine positive Auswirkung auf die Fehlanpassung der Gitter denkbar. Die größere Stabilität dieser Keime gegenüber dem darauf wachsenden Film lässt vermuten, dass diese Te-Te Spezies an der Grenzfläche zurückbleiben und während des Wachstums nicht abgebaut werden.

Ein Wachstum bei Substrattemperaturen größer 350 °C kann durch Erhöhung des CdTe-Angebots erreicht werden. Dies ist durch Erhöhung der Quelltemperatur oder Verringerung des Quelle-Substrat-Abstandes möglich. Im rechten Teil von Abbildung 5.14 sind LEED Messungen für eine teilweise beschichtete Probe bei 400 °C und eine geschlossen beschichtete Probe bei 460 °C aufgeführt. Die nominelle Aufwachsrate wurde hierfür auf 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ bzw. 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ erhöht. Beide Messungen zeigen, dass auch bei diesen Temperaturen die Schichten in [111] Richtung wachsen. Durch die teilweise Beschichtung ist wiederum der Unterschied der Gitterkonstanten zwischen CdTe und CdS erkennbar, und dass sich die Schicht lateral am Substrat orientiert. Bei 460 °C sind weiterhin schwache Reflexe einer (2×2) Rekonstruktion zu erkennen.

5.2 Das Wachstum von CdS auf CdTe-Oberflächen

CdS wurde bei Substrattemperaturen von 250 °C und 380 °C auf CdTe-Oberflächen mit den Orientierungen (111) und (110) abgeschieden. Die Temperatur der CdS-Quelle lag bei 550 °C oder 600 °C was einer nominellen Wachstumsrate von 50 Å/min oder 250 Å/min entsprach. Die Kristallinität und Wachstumsorientierung der gewachsenen CdS-Schichten wurde mit LEED untersucht. Die aufgenommenen Reflexbilder bei Wachstum auf CdTe (111) werden in Abbildung 5.15 gezeigt. Bei allen Substrattemperaturen sind in den Reflexbildern hexagonale Muster erkennbar. Hieraus kann geschlossen werden, dass die CdS-Schicht in [0001] Richtung gewachsen ist, falls das CdS in Wurtzitstruktur vorliegt. Aufgrund von mechanischen Problemen an einem LEED System, konnte nicht in allen Messungen der Abstand zwischen Probe und Schirm konstant gehalten werden. Aus diesem Grund kommt es in den Bildern zu Variationen in den Abständen und der Größe der Reflexe, die nicht auf Effekte der Probe zurückzuführen sind. Ein Einfluss auf das Reflexmuster wird dadurch nicht verursacht, weshalb die Aussage der Wachstumsrichtung ohne weitere Einschränkung getroffen werden kann. Bei den Messungen, die an der Probe von Bild b) durchgeführt wurden, lag dieses Problem nicht vor und aus den Abständen der Reflexe kann ein Achsenverhältnis zwischen Substrat und Schicht von $1,10 \pm 0,03$ ermittelt werden. Dieser Wert entspricht sehr gut dem aus den Literaturwerten bestimmten Verhältnis der Gitterkonstanten für die hexagonal dicht gepackten Ebenen von CdS und CdTe von 1,108 [73]. Weiterhin zeigt ein Vergleich mit den LEED Messungen des Substrates, dass sich das Gitter der Schicht auch lateral am Substratgitter orientiert. Die Beziehungen zwischen Schicht und Substrat sind $[1\bar{2}10]$ CdS \parallel $[1\bar{1}0]$ CdTe und $[10\bar{1}0]$ CdS \parallel $[11\bar{2}]$ CdTe. Im LEED treten bei diesen Schichten keine Facettenreflexe auf, jedoch konnte nach der Abscheidung bei einer Substrattemperatur 250 °C eine 2×2 Rekonstruktion beobachtet werden. Dies ist typisch für die Kation-terminierte Seite der dicht gepackten Oberflächen der Verbindungshalbleiter (siehe Abschnitt 4.3.1). Bei höherer Temperatur zeigten die LEED Aufnahmen keine Rekonstruktion.

Die LEED Aufnahmen nach der Schichtabscheidung auf CdTe (110) werden in Abbildung

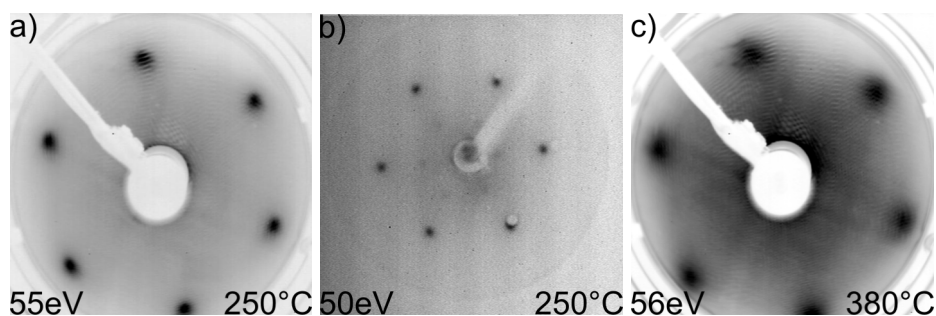


Abbildung 5.15.: LEED Aufnahmen von CdS-Schichten auf CdTe (111) bei Substrattemperaturen von a) 250 °C, b) 250 °C (bei größerer Schichtdicke) und c) 380 °C.

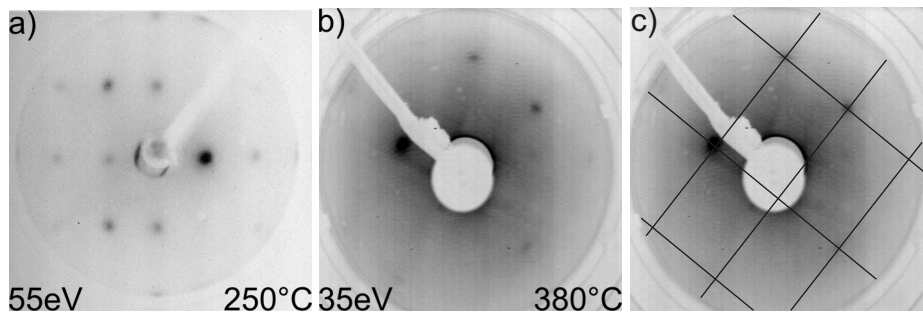


Abbildung 5.16.: LEED Aufnahmen von CdS-Schichten auf CdTe (110) bei Substrattemperaturen von a) 250 °C, b) und c) 380 °C.

5.16 zeigt. Bei den beiden untersuchten Substrattemperaturen zeigen sich rechteckige Reflexmuster. Bei hoher Substrattemperatur sind die Reflexe sehr schwach. Dies lag an dem bereits oben erwähnten Defekt am Analysesystem. Zur Verdeutlichung wurde in Bild c) ein Liniengitter eingefügt. Aus dieser Beobachtung kann bereits geschlossen werden, dass das CdS auf dieser Substratorientierung in Richtung einer Ebene mit rechteckiger Symmetrie wächst. Eine Ausmessung des Reflexmusters der bei 250 °C gewachsenen Schicht ergibt ein Längenverhältnis der beiden reziproken Achsen von $0,72 \pm 0,03$. Dies liegt nahe bei dem Wert von $0,71 \pm 0,03$, der für das CdTe-Substrat bestimmt wurde. Die reziproken Achsen der Schicht sind etwa um den Faktor $1,1 \pm 0,03$ länger als die des Substrates. Werden die Literaturwerte der CdTe Gitterkonstanten als Grundlage verwendet, lassen sich die Konstanten der CdS Oberflächenelemente zu $5,85 \pm 0,15 \text{ \AA}$ und $4,22 \pm 0,15 \text{ \AA}$ berechnen. Für ein Wachstum des CdS-Films in der hexagonalen Wurtzit Phase wird das Wachstum in der $[10\bar{1}0]$ erwartet, da diese Ebene ebenfalls eine rechteckige Einheitszelle besitzt. Die Konstanten der $(10\bar{1}0)$ Oberflächenelemente betragen $6,714 \text{ \AA}$ und $4,136 \text{ \AA}$ mit einem Achsverhältnis von $0,616$ [73]. Die ermittelten Werte weichen hiervon deutlich ab. Da das Achsverhältnis der CdS-Schicht eher dem einer (110) -Oberflächenelemente einer kubischen Struktur entspricht, könnte hier auch kubisches CdS vorliegen. Aus Literaturdaten für kubisches CdS berechnen sich die Konstanten der (110) -Oberflächenelemente zu $5,818 \text{ \AA}$ und $4,114 \text{ \AA}$. Diese stimmen gut mit den aus den LEED Messungen bestimmten Werten überein. Aus diesem Grund wird vermutet, dass das CdS auf der CdTe (110)-Oberfläche mit kubischer Struktur in $[110]$ wächst. Dieses Verhalten wurde bereits in der Literatur dokumentiert [173, 174] und konnte mit XRD Messungen bestätigt werden, die in Abschnitt 5.2.6 beschrieben werden. Eine Rekonstruktion wurde bei dieser Schichtoberfläche nicht beobachtet. Ein Vergleich mit dem Reflexbild des Substrates ergibt, dass sich die Gitter auch lateral orientieren. Die Beziehungen sind $[\bar{1}10] \text{ CdS} \parallel [\bar{1}10] \text{ CdTe}$ und $[001] \text{ CdS} \parallel [001] \text{ CdTe}$.

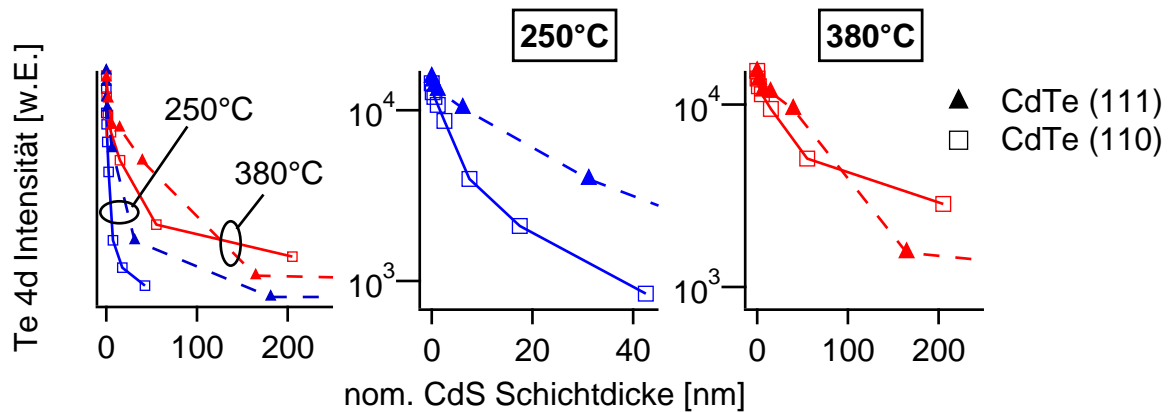


Abbildung 5.17.: Verlauf der Te 4d-Linienintensität in Abhängigkeit der nominellen CdS-Schichtdicke in linearer und logarithmischer Auftragung bei Messung mit 100 eV Anregungsenergie. Bei niedriger Substrattemperatur von 250 °C (blau) wird eine deutlich schnellere Signalreduktion festgestellt als bei hoher Temperatur (rot).

5.2.1 Verlauf der Te 4d-Linienintensität

Bei schrittweiser Abscheidung von CdS auf CdTe-Kristalloberflächen wurden XPS Messungen an kernnahen Niveaus durchgeführt. Durch den wachsenden Film kommt es zu einer Abschwächung der Substratmissionslinien. In [Abbildung 5.17](#) ist die Intensität der Te 4d-Linie bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie gegen die nominell abgeschiedene CdS Dicke aufgetragen. Es sind Unterschiede in Abhängigkeit der Substrattemperatur und der Substratorientierung zu erkennen, die auf unterschiedliche Wachstumsmodi und Raten schließen lassen. Am schnellsten geht die Intensität auf dem CdTe (110)-Substrat bei niedrigen Substrattemperaturen zurück. Bei gleicher Temperatur ist auf dem hexagonalen Substrat hierzu eine etwa vierfach größere Menge CdS nötig. In der logarithmischen Darstellung sind für das CdTe (110)-Substrat zwei lineare Bereiche erkennbar. Im ersten liegt die Wachstumsrate bei etwa $0,41 \pm 0,06$ nm/min, im zweiten verringert sich diese auf $0,11 \pm 0,02$ nm/min. Auf CdTe (111) ist in dieser Darstellung nur ein Bereich erkennbar. Die Wachstumsrate liegt bei etwa $0,1 \pm 0,02$ nm/min. Bei genauerer Betrachtung der ersten Depositionsschritte ist auch auf diesem Substrat eine steilere Intensitätsabnahme vorhanden, die einer Rate von etwa $0,36 \pm 0,04$ nm/min entspricht. Im Vergleich zum rechteckigen Substrat ist dieser Bereich deutlich kürzer. Die ermittelten Wachstumsraten sind verglichen zu dem nominellen CdS-Angebot von $5 \pm 0,5$ nm/min sehr gering. Wird reines Lagenwachstum angenommen, läge der Haftungskoeffizient des CdS auch für den Bereich des schnellen Wachstums bei etwa 0,08. Da die Messwerte am Ende der Experimente jedoch nicht eindeutig auf einer Geraden liegen, liegt ein Wachstum im Stranski-Krastanow Modus nahe.

Die Erhöhung der Substrattemperatur hat bei beiden Substraten eine Verlangsamung des Wachstums zur Folge. Die Abschwächung der Te 4d-Linie verläuft in den ersten Depositions-

onschritten auf CdTe (110) etwas schneller als auf CdTe (111), wenn diese gegenüber der nominellen CdS-Schichtdicke betrachtet wird. Zu Beginn des Experiments auf CdTe (110) liegt die Wachstumsrate bei $0,27 \pm 0,04$ nm/min, wobei die Messwerte bei logarithmischer Auftragung nicht auf einer Geraden liegen und die Rate in den folgenden Schritten auf $0,04 \pm 0,01$ nm/min abfällt. Aus diesem Grund muss in diesem Fall von Inselwachstum ausgegangen werden.

Bei dem Experiment auf CdTe (111) wurde eine höhere CdS-Quellen Temperatur verwendet, welche einem um etwa 5fach höheren Angebot an CdS gegenüber dem Experiment auf CdTe (110) entspricht. Die ermittelten Wachstumsraten liegen deshalb höher als auf CdTe (110), obwohl die Darstellung in Abbildung 5.17 das Gegenteil vermuten lässt. In diesem Fall existieren zwei Bereiche unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten. In den ersten Schritten des Experiments bis zur Abscheidung von nominell 6 nm liegt die Rate bei etwa $0,48 \pm 0,07$ nm/min und fällt im zweiten Bereich auf $0,17 \pm 0,03$ nm/min ab. Die Messwerte folgen in beiden Bereichen einem linearen Verlauf, weshalb Lagenwachstum mit zwei unterschiedlichen Raten vorliegen könnte. Der Haftkoeffizient liegt auf CdTe (110) anfangs bei 0,05 und fällt dann stark ab. Auf CdTe (111) liegt er in beiden Bereichen bei 0,02 bzw. 0,007. Im Vergleich zur niedrigen Substrattemperatur entspricht dies einer Verringerung um bis zu einer Größenordnung.

Diese Untersuchungen ergeben, dass das Wachstum von CdS auf CdTe (110) bei niedrigen Temperaturen wegen eines größeren Haftkoeffizienten schneller ist. Durch Erhöhung der Substrattemperatur auf 380 °C sinkt der Haftkoeffizient für beide Substratorientierungen ab. Im Gegensatz zu CdTe-Schichten wächst das CdS bei niedrigen Temperaturen also nicht in Richtung der dicht gepackten Ebenen am schnellsten. Gründe hierfür könnten in der Nukleation und einer günstigeren Grenzflächenbildung liegen, da in diesem Fall das Material der Schicht eine kleinere Gitterkonstante gegenüber dem Substrat besitzt. Ein weiterer Grund könnte in der Übernahme der kubischen Struktur des Substrates liegen. Bei höheren Temperaturen scheint ein Mechanismus zu existieren, der das Wachstum der CdS-Schichten in [0001]-Richtung wieder begünstigt. Hierauf wird am Ende dieses Abschnitts nach der Untersuchung weiterer Ergebnisse aus XPS Messungen weiter eingegangen. Weiterhin deutet das Auftreten von Bereichen unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten darauf hin, dass die Adsorption von Cadmium und Schwefel und die Bildung von CdS direkt auf dem CdTe-Substrat günstiger ist, als auf dem CdS selbst. Dies könnte mit Spannungen in der Schicht zu tun haben, die das weitere Wachstum im gleichen Modus energetisch ungünstig machen.

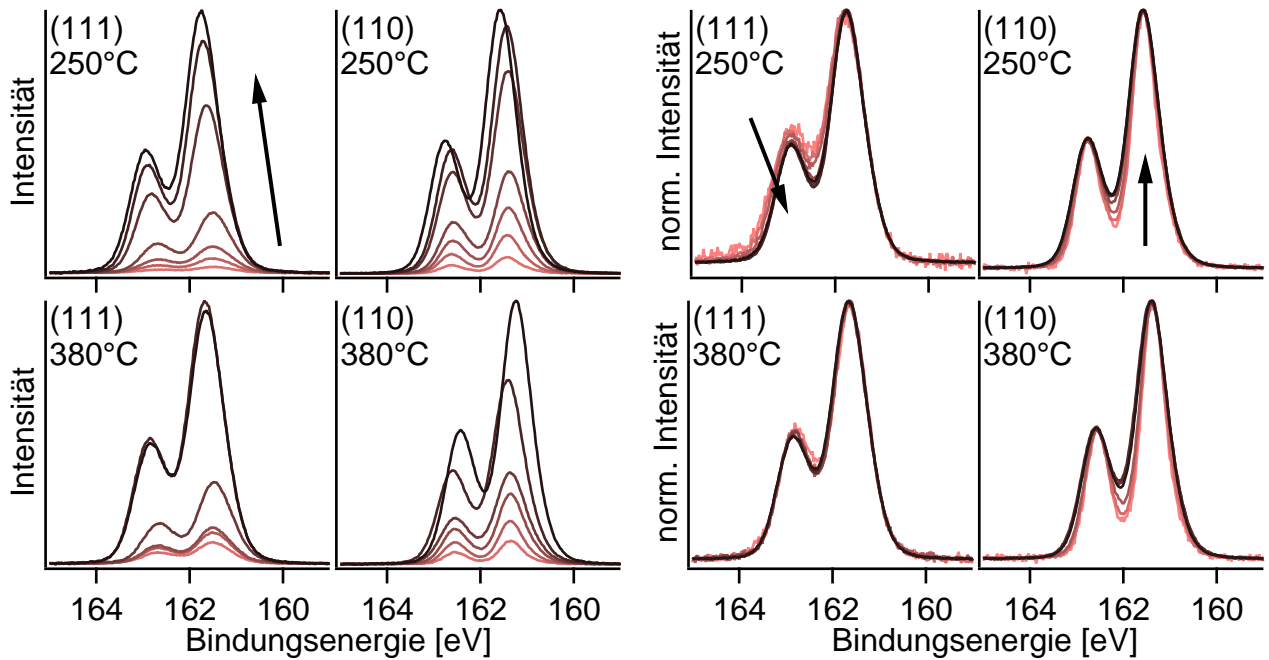


Abbildung 5.18.: XPS Detailmessungen des S 2p-Dubletts bei oberflächenempfindlicher Messung mit 230 eV Anregungsenergie. Links) Wie gemessen mit Untergrundabzug, rechts) normiert auf höchste Intensität. In den Graphen ist die Orientierung und Temperatur der CdTe-Substrate angegeben und die zunehmende CdS-Schichtdicke durch Pfeile angedeutet.

5.2.2 XPS an S 2p

Die schrittweise Deposition von CdS auf den CdTe-Oberflächen führt zu einer kontinuierlichen Intensitätszunahme der S 2p-Linie. Hierdurch ist es möglich, Änderungen der Schwefel-Bindungszustände zwischen der Grenzfläche und der Oberfläche der geschlossenen Schicht genau zu beobachten. In [Abbildung 5.18](#) ist die Entwicklung der S 2p-Linie bei oberflächenempfindlicher Messung mit einer Anregungsenergie von 230 eV dargestellt. Die Experimente wurden fortgesetzt bis im letzten Schritt keine oder nur noch eine geringfügige Zunahme der Linienintensität zu verzeichnen war. Die Linien wurden weiterhin auf ihre maximale Intensität normiert wodurch Formänderungen besser zu verfolgen sind. Auffällig sind hierbei die deutlichen Unterschiede zwischen den Substraten. Auf CdTe (110) beginnt das Wachstum der CdS-Schicht mit einer sehr scharfen S 2p-Linie, welche sich im Verlauf des Experiments leicht verbreitert. Auf CdTe (111) ist die Linie zunächst verbreitert und schärft sich mit zunehmender Schichtdicke. Die Verbreiterung auf dem hexagonalen Substrat ist bei höherer Substrattemperatur weniger ausgeprägt. Auf dem rechteckigen Substrat wird in diesem Vergleich kein Einfluss der Substrattemperatur augenfällig.

Die S 2p-Linien der geschlossenen CdS-Schicht nach dem letzten Depositionsschritt sind in [Abbildung 5.19](#) den Linien von CdS-Einkristalloberflächen und bei verschiedenen Anregungsenergien gegenübergestellt. Auf dem hexagonalen Substrat zeigt die Linie bei niedriger

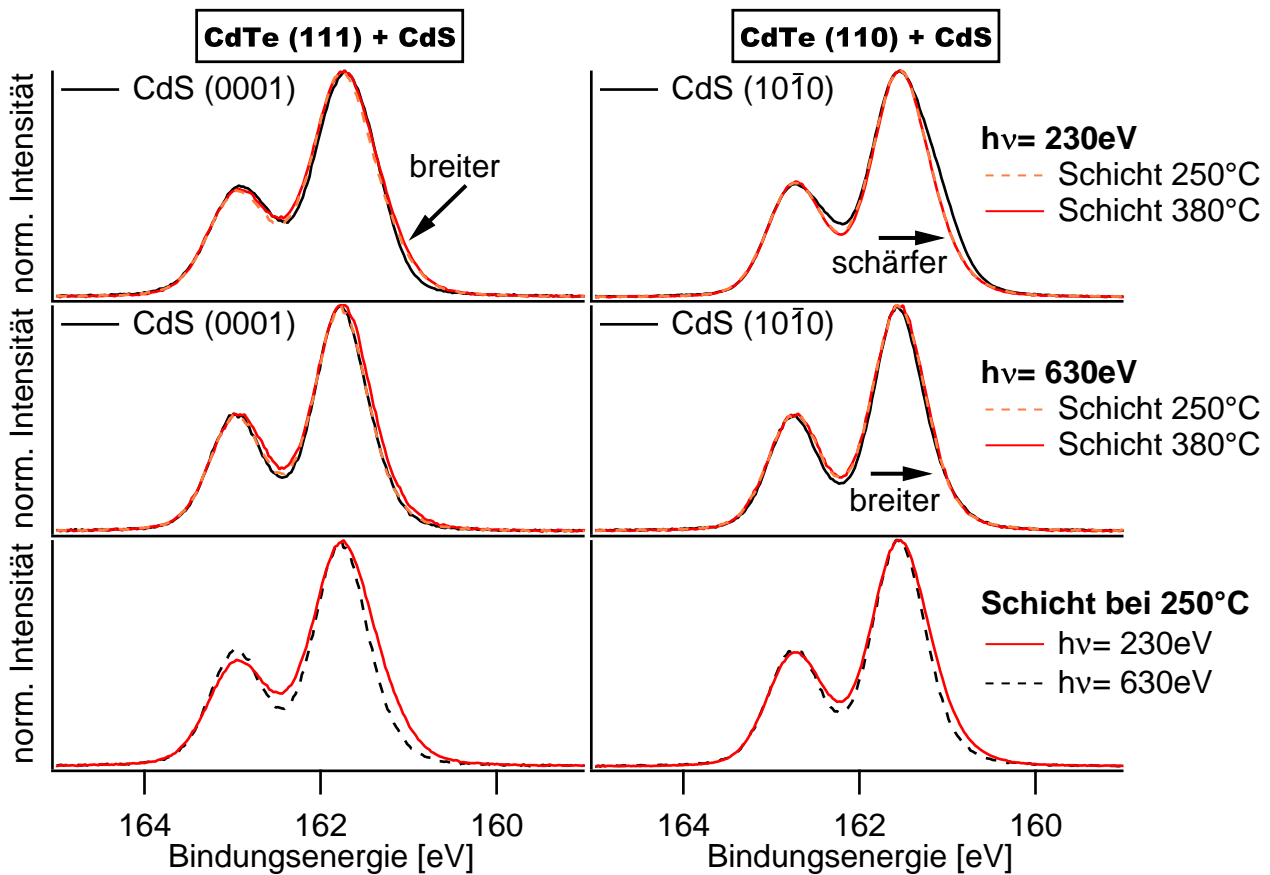


Abbildung 5.19.: XPS Detailmessungen des S 2p-Dubletts nach Abscheidung einer dicken CdS-Schicht auf CdTe (111) und (110). Die Linien der bei 250 °C und 380 °C abgeschiedenen Schichten werden denen der entsprechenden CdS-Kristallobereflächen (schwarz) bei oberflächen- (oben) und volumenempfindlicher Messung (Mitte) gegenübergestellt. Der Einfluss der Anregungsenergie auf die Linien-Form wird für beide Substrate jeweils für die Abscheidung bei 250 °C Substrattemperatur gezeigt (unten). Die Spektren wurden auf maximale Intensität normiert und Verschiebungen auf der Energieachse entfernt. Unterschiede zu den Einkristalllinien sind mit Pfeilen markiert.

Temperatur eine etwas geringere Breite als bei höherer Substrattemperatur. Dies tritt noch deutlicher bei volumenempfindlicher Messung mit 630 eV auf. In diesem Fall liegt fast kein Unterschied zu der Linie einer CdS (0001)-Einkristalloberefläche vor. Bei oberflächenempfindlicher Messung zeigen die Linien gegenüber dem Einkristall unabhängig von der Substrattemperatur eine Schulter bei geringen Bindungsenergien. Hierbei könnte es sich gegenüber der CdS-Kristalloberefläche um eine zusätzliche Schwefelkomponente handeln.

Auf dem rechteckigen Substrat zeigen die Linien bei beiden Substrattemperaturen die gleiche Form. Gegenüber der (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche eines CdS-Einkristalls ist die Linie bei oberflächenempfindlicher Messung schärfer und bei volumenempfindlicher Messung etwas breiter. Dieser Unterschied könnte durch die veränderte Kristallstruktur des CdS-Films verursacht sein. Zwischen der kubischen Zinkblende- und der hexagonalen Wurtzitstruktur bestehen zwar gewisse Ähnlichkeiten, die Bindungsorientierungen der (110)- und der (10 $\bar{1}$ 0)-Ebenen sind

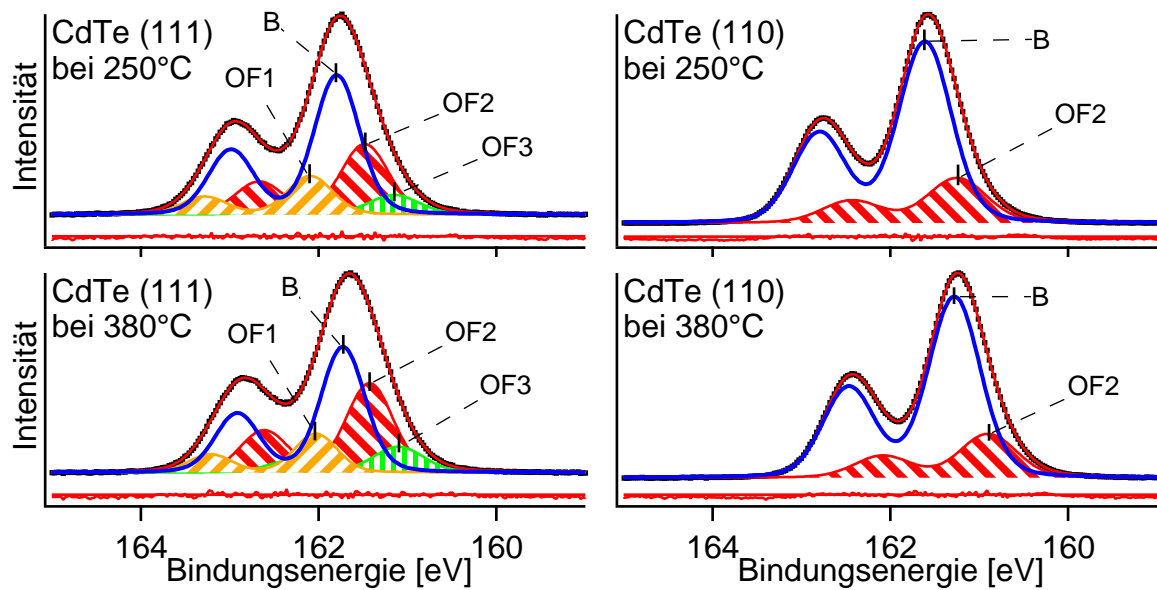


Abbildung 5.20.: Mathematische Anpassung des S 2p-Dubletts nach Abscheidung einer dicken CdS-Schicht auf CdTe (111) und (110) bei 250 °C und 380 °C bei oberflächenempfindlicher Messung mit 230 eV Anregungsenergie (Daten in Tabelle A.7).

jedoch unterschiedlich, woraus ein geringerer SCLS resultiert (siehe folgender Abschnitt), der zu einer geringeren Verbreiterung bei oberflächenempfindlicher Messung führt. Die größere Linienbreite der Schicht gegenüber dem CdS-Einkristall bei volumenempfindlicher Messung könnte hingegen durch eine geringere Ordnung verursacht sein.

Für beide Substratorientierungen zeigt die S 2p-Linie im unteren Teil der Abbildung eine verbreiterte Form bei oberflächenempfindlicher Messung. Somit kann bereits durch diesen Vergleich auf das Vorhandensein von verschobenen Oberflächenkomponenten auf Seiten niedriger Bindungsenergien geschlossen werden. Jedoch deutet dieser Vergleich darauf hin, dass Unterschiede zu den Einkristalloberflächen vorhanden sind. Es wird vermutet, dass zusätzliche anders gebundene S-Atome auf den Schichtoberflächen vorliegen.

Mathematische Anpassung bei dicker CdS-Schicht

Die mathematische Anpassung der S 2p-Linie auf dem hexagonalen Substrat wurde analog zur CdS (0001)-Kristalloberfläche zunächst mit drei Dublett-Profilen durchgeführt, da die LEED Messungen zeigen, dass Wachstum in [0001]-Richtung vorliegt. Hiermit wird bereits eine gute Anpassung mit geringem Fehler erzielt. Es wird allerdings eine sehr große Halbwertsbreite für die Komponente bei geringen Bindungsenergien ermittelt. Da sich in beiden Experimenten auf dieser Seite eine Schulter gegenüber der Linie des Einkristalls zeigt, wird vermutet, dass diese durch eine weitere verschobene Komponente verursacht wird. Aus diesem Grund wurde eine Anpassung mit vier Komponenten durchgeführt (Ab-

bildung 5.20). Gegenüber der intensitätsstärksten Linie findet sich eine Komponente OF1 bei höheren Bindungsenergien, deren Intensität keinen Einfluss der Substrattemperaturen zeigt. Die relative Verschiebung von 0,3 eV ist im Vergleich zur CdS (0001)-Kristalloberfläche größer (0,22 eV). Zwei Komponenten liegen bei geringeren Bindungsenergien, deren Intensität bei höherer Substrattemperatur etwas größer ist. Die Verschiebungen betragen -0,31 eV (OF2) und -0,63 eV (OF3). Erstere entspricht sehr gut der OF2 Komponente des SCLS der Kristalloberfläche (-0,32 eV), jedoch ist die relative Intensität deutlich geringer. Die Unterschiede zur CdS (0001)-Kristalloberfläche und die Ursache der vierten Komponente könnte auf erhöhte Unordnung oder diffundiertes Tellur zurückgehen. Dies wird in Abschnitt 5.2.5 erneut aufgegriffen. Bei der Messung mit höherer Anregungsenergie von 630 eV ergibt die mathematische Anpassung für alle diese drei Komponenten eine verringerte Intensität relativ zur Hauptkomponente (Abbildung A.3 und Tabelle A.6). Dies zeigt, dass diese chemisch verschobenen Schwefelspezies an der Oberfläche auftreten.

Auf dem rechteckigen Substrat wird das Wachstum des CdS-Films mit kubischer Struktur in [110]-Richtung vermutet. Wegen der Ähnlichkeit zur (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche der Wurtzitstruktur wird eine zusätzliche verschobene Komponente des Schwefels im XPS erwartet. Aus diesem Grund wurde die S 2p-Linie mit zwei Dublettprofilen angepasst (Abbildung 5.20). Für beide Experimente wird damit ein gutes Ergebnis erzielt. Die Verschiebung der Oberflächenkomponente OF2 stimmt in beiden Experimenten überein und liegt bei -0,37 eV. Dies ist ein etwas geringerer Wert im Vergleich zur reinen CdS (10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche und ist durch den strukturellen Unterschied zu erklären. Das Madelungpotential der Zinkblende (110)-Oberfläche ist etwas größer als bei Wurtzit (10 $\bar{1}$ 0) und führt deshalb zu kleineren SCLS. Die relative Intensität der verschobenen Komponente ist wiederum deutlich geringer im Vergleich zur Einkristalloberfläche. Dies könnte auf eine erhöhte Unordnung oder auf eine Te-Terminierung zurückzuführen sein (siehe Abschnitt 5.2.5). Für beide Komponenten werden große Halbwertsbreiten ermittelt. Das Vorhandensein einer weiteren Komponente auf Seiten geringerer Bindungsenergie kann deshalb nicht ausgeschlossen werden.

Mathematische Anpassung bei dünner CdS-Schicht

Mit zunehmender CdS-Schichtdicke durchläuft die S 2p-Linie auf allen Substraten eine Änderung ihrer Form. Auf dem hexagonalen Substrat beginnt das Wachstum mit einer sehr breiten S 2p-Linie. Die höchste Linienbreite liegt in beiden Experimenten bereits nach dem ersten Depositionsschritt vor und verringert sich mit jedem weiteren Schritt, bis nach der Abscheidung von nominell 6 nm eine Sättigung in der Schärfung eintritt. Bei Annahme eines Haftkoeffizienten von 0,08 wie er in Abschnitt 5.2.1 für das CdTe (111)-Substrat bei niedriger Temperatur ermittelt wurde, entspricht dies einer Bedeckung mit 4,8 Å, also etwas mehr als

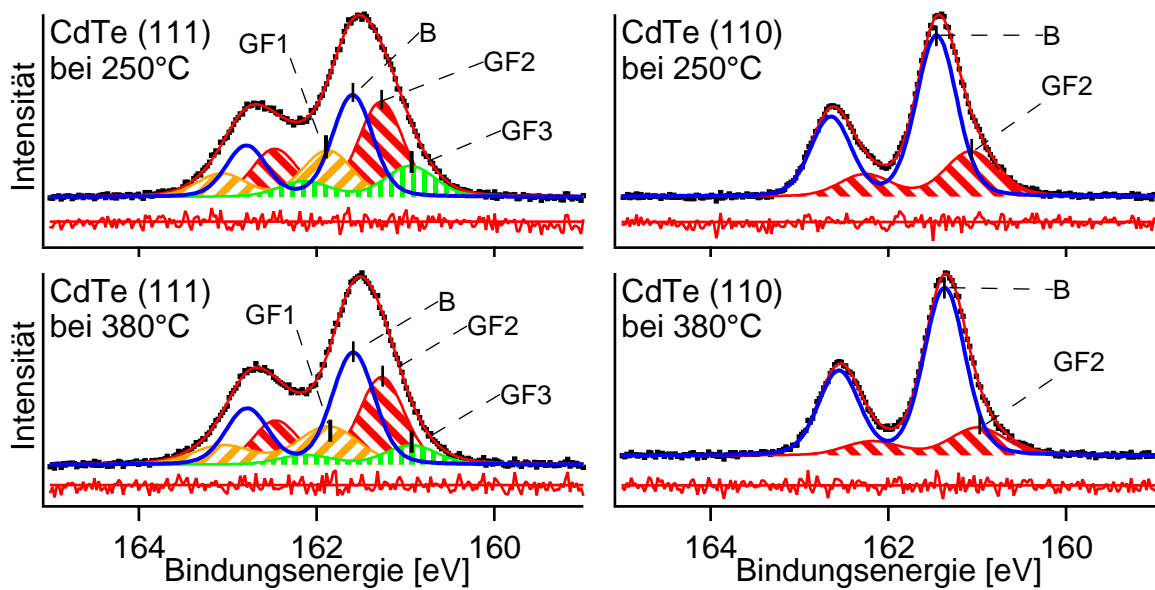


Abbildung 5.21.: Mathematische Anpassung des S 2p-Dubletts nach Abscheidung einer dünnen CdS-Schicht auf CdTe (111) und (110) bei 250 °C und 380 °C bei oberflächenempfindlicher Messung mit 230 eV Anregungsenergie (Daten in Tabelle A.8).

einer Monolage (3,356 Å).

Für die Anpassung dieser Linien sind insgesamt vier Komponenten nötig (Abbildung 5.21). Bei den relativen Verschiebungen der Komponenten gibt es große Übereinstimmung mit der Anpassung der dicken CdS-Schicht. Neben der intensivsten Hauptkomponente findet sich eine Komponente GF1 bei 0,28 eV höherer Bindungsenergie und zwei Komponenten bei niedrigeren Bindungsenergien verschoben um -0,32 eV (GF2) und -0,65 eV (GF3). Dies deutet darauf hin, dass die S-Atome während des gesamten Wachstums, d.h. von der ersten Nukleation auf dem CdTe-Substrat bis zur geschlossenen CdS-Schicht, in den gleichen Bindungszuständen vorliegen. Es ändern sich lediglich die relativen Anteile dieser Spezies. Dies ist einerseits durch das abnehmende CdS-Oberfläche zu CdS-Volumen Verhältnis begründet. Zusätzlich kann sich die Zahl dieser speziell gebundenen S-Atome während des Wachstums verringern. Bei den beiden Komponenten mit niedriger Bindungsenergie könnte es sich um S-Oberflächenatome mit gebrochenen Bindungen handeln. Die Komponente GF1 bei hohen Bindungsenergien deutet auf einen elektronegativen Bindungspartner hin. Hierfür kommt eine Reaktion mit dem Substrat unter Bildung von S-Te oder S-S Bindungen in Frage.

Auf dem rechteckigen Substrat beginnt das Wachstum mit einer sehr scharfen S 2p-Linie. Mit jedem weiteren Depositionsschritt nimmt die Linienbreite zu, bis nach der Abscheidung von nominell 7,5 nm bei 250 °C und 15 nm bei 380 °C Substrattemperatur keine weitere Verbreiterung mehr stattfindet. Bei der niedrigen Substrattemperatur liegt dieser Punkt mit dem Übergang zu dem Bereich des langsameren Wachstums zusammen. Die tatsächlich deponierte Menge CdS beträgt $6,4 \pm 0,9$ Å und liegt im Bereich von drei Monolagen CdS. Auf Seiten geringer Bindungsenergie existiert in beiden Experimenten eine Schulter, die mit einer zu-

sätzlichen Komponente ausgeglichen werden kann (Abbildung 5.21). Die Halbwertsbreite der intensivsten Komponente ist die geringste, die in der vorliegenden Arbeit für die S 2p-Linie bestimmt wurde und besitzt einen Gauß-Anteil von weniger als 0,5 eV. Die Verschiebung der Nebenkompente GF2 liegt in beiden Experimenten im Bereich von -0.38 eV und entspricht damit der Verschiebung, die für den SCLS der geschlossenen CdS-Schicht ermittelt wurde. Es könnte sich hierbei also um Schwefel handeln, der in der zweiten oder höheren Monolage gebunden ist. Weitere Komponenten werden bei dieser Untersuchung nicht ermittelt. Es scheint also keine Reaktion des CdS mit dem Substrat vorzuliegen.

Während des Wachstums konnte bei diesen Experimenten keine eindeutige Änderung der relativen Intensitäten nachgewiesen werden. Vielmehr scheint ausschließlich die Halbwertsbreiten der Linien zuzunehmen. Eine Anpassung mit konstanten Halbwertsbreiten war in diesem Fall nicht möglich. Eine Zunahme der Halbwertsbreite wäre durch eine Zunahme der Unordnung an der Oberfläche der Schicht zu erklären.

5.2.3 XPS an Cd 3d

Cadmium ist sowohl in den Substraten als auch den Schichten enthalten. Aus diesem Grund können dessen Emissionslinien erst für eine detaillierte Untersuchung der CdS-Oberflächen genutzt werden, wenn ein Einfluss des Substrates sehr gering bzw. ausgeschlossen werden kann. In Abbildung 5.22 sind die Cd 3d_{5/2}-Linien nach dem letzten CdS-Depositionsschritt jeweils bei Messungen mit oberflächenempfindlicher Anregungsenergie von 465 eV und volumenempfindlichen 630 eV für die verschiedenen Substrattemperaturen gegenübergestellt. Zum besseren Vergleich wurde eine Normierung auf maximale Intensität und eine Verschiebung auf der Energieachse durchgeführt. Als Referenzen wurden die Linien von entsprechenden bzw. ähnlichen CdS-Kristalloberflächen eingefügt. Im unteren Teil der Abbildung werden die Linien verschiedener Anregungsenergien für die Abscheidung bei hoher Temperatur gegenübergestellt.

Auf dem hexagonal orientierten Substrat zeigt die Cd 3d_{5/2}-Linie für beide Anregungsenergien eine Verbreiterung gegenüber der Einkristalllinie. Diese weist eine Asymmetrie auf Seiten hoher Bindungsenergien auf, die bei oberflächenempfindlicher Messung für die hohe Substrattemperatur nur geringfügig ausgeprägter ist, weshalb die beiden Linien in dieser Darstellung nicht voneinander zu unterscheiden sind. Der Vergleich der Anregungsenergien im unteren Teil der Abbildung ergibt eine schärfere Linie für die Volumenmessung, weshalb die Verbreiterung einem Oberflächeneffekt zugeschrieben werden kann. Der Unterschied zum Einkristall könnte in der vergrößerten Unordnung der Schichtoberfläche begründet sein, die zusätzlich zu einem intensitätsstärkeren SCLS führt. Die Substrattemperatur zeigt keinen Einfluss auf die Linienform.

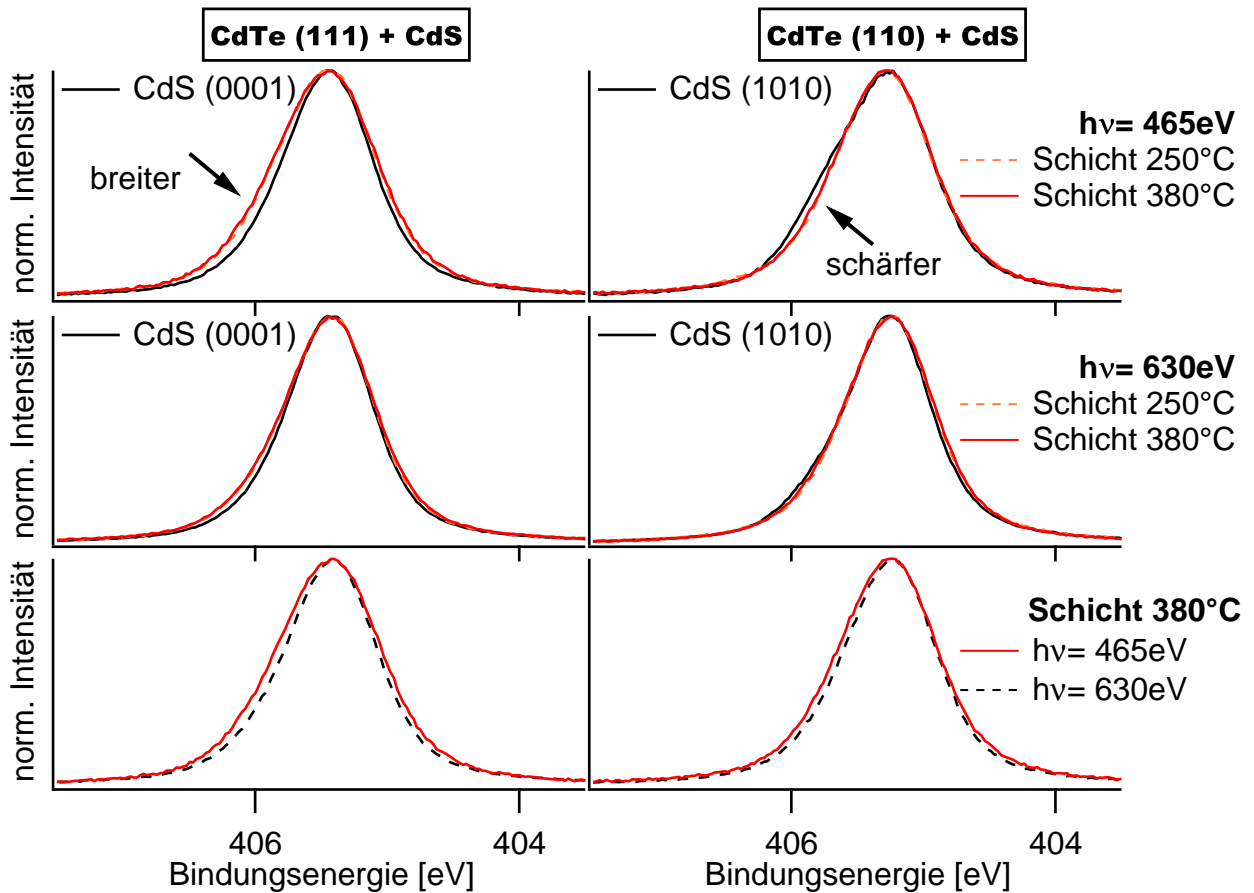


Abbildung 5.22.: XPS Detailmessung der Cd $3d_{5/2}$ -Linie nach Abscheidung einer dicken CdS-Schicht auf CdTe (111) und (110). Die Linien der bei 250 °C und 380 °C abgeschiedenen Schichten werden denen der entsprechenden CdS-Kristalloberflächen (schwarz) bei oberflächen- (oben) und volumenempfindlicher Messung (Mitte) gegenübergestellt. Der Einfluss der Anregungsenergie auf die Linien-Form wird für beide Substrate jeweils für die Abscheidung bei 380 °C Substrattemperatur gezeigt (unten). Die Spektren wurden auf maximale Intensität normiert und Verschiebungen auf der Energieachse entfernt. Unterschiede zu den Einkristalllinien sind mit Pfeilen markiert.

Auf dem rechteckigen Substrat haben die CdS-Schichten bei oberflächenempfindlicher Messung eine schärfere Cd $3d_{5/2}$ -Linie als bei der CdS (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche zur Folge. Ähnliches wurde auch für die S 2p-Linie in Abschnitt 5.2.2 beobachtet und sollte deshalb analog dazu auf die veränderte Struktur der CdS-Schicht zurückgehen, die einen geringeren SCLS verursacht. Dieser Unterschied wird bei volumenempfindlicher Messung nicht mehr augenfällig. Die Substrattemperatur zeigt keinen Einfluss auf die Form der Cd-Linie, weshalb die Linien in dieser Darstellung nicht voneinander zu unterscheiden sind. Der Vergleich verschiedener Anregungsenergien im unteren Bild unterstreicht auch in diesem Fall, dass es sich um einen Oberflächeneffekt handelt.

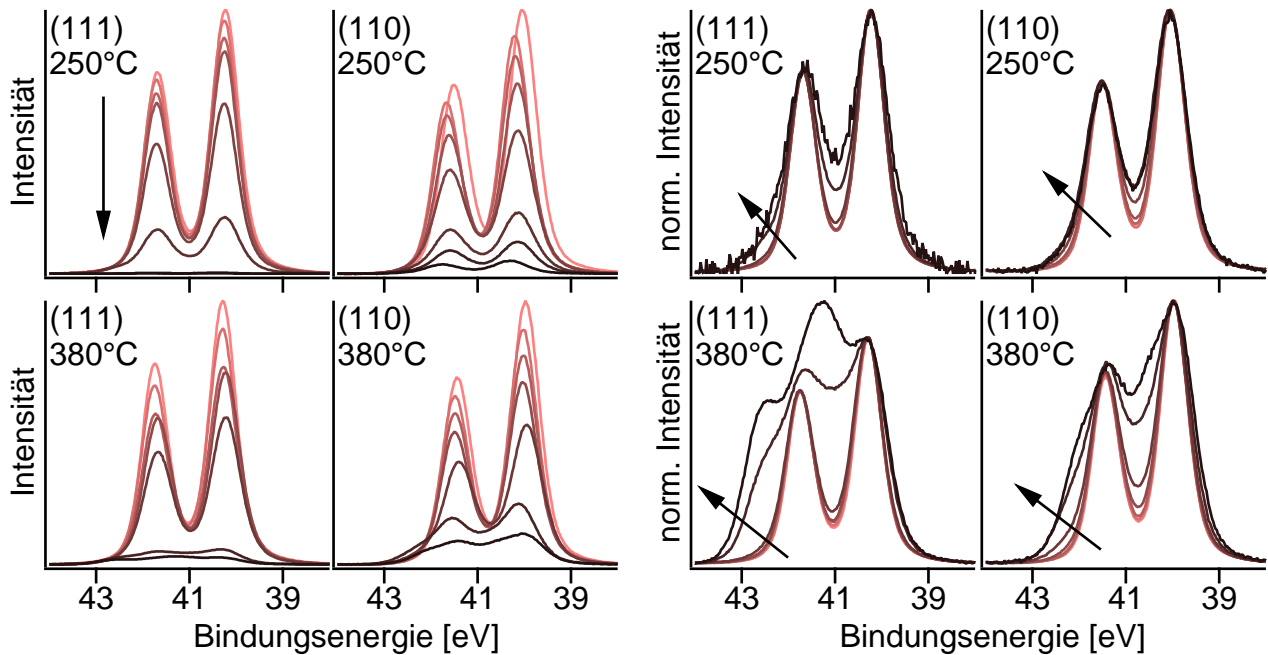


Abbildung 5.23.: XPS Detailmessungen des Te 4d-Dubletts bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie. Links) Wie gemessen mit Untergrundabzug, rechts) normiert auf höchste Intensität. In den Graphen ist die Orientierung und Temperatur der CdTe-Substrate angegeben und die zunehmende CdS-Schichtdicke durch Pfeile angedeutet.

5.2.4 XPS an Te 4d

Die Te 4d-Linie des CdTe-Substrates erfährt durch die Abscheidung von CdS in allen Experimenten eine Abschwächung. Die abgeschiedene Menge CdS genügt jedoch in keinem Experiment zum vollständigen Verschwinden der Linie. In [Abbildung 5.23](#) sind alle mit oberflächenempfindlicher Anregung von 100 eV gemessenen XPS-Linien gezeigt. Im rechten Teil der Abbildung sind die Spektren mit normierter Intensitätsachse dargestellt. Verschiebungen der Linien auf der Energieachse wurden zum besseren Vergleich entfernt. Unabhängig von Substratorientierung und Temperatur zeigt die Te 4d-Linie in den ersten Schritten keine Änderung der Form. Erst in den letzten Schritten, d.h. bei hoher Bedeckung, tritt abhängig von der Substrattemperatur eine Verbreiterung in Form einer Schulter auf Seiten hoher Bindungsenergien auf. Diese ist für die hohe Temperatur deutlich ausgeprägter. Auf CdTe (111) ist hier ein deutlich überlagertes Profil zu erkennen.

Die unveränderte Linienform steht im Gegensatz zu den Beobachtungen, die an der S 2p-Linie von CdS-Substraten bei der Abscheidung von CdTe gemacht wurden. In diesem Fall trat unabhängig von der Orientierung der CdS-Substrate eine Schärfung der Substratmission auf, die durch eine Absättigung von gebrochenen Bindungen an der Oberfläche und der damit verbundenen Intensitätsreduktion des SCLS erklärt werden konnte. Falls ein solcher Effekt auch auf den CdTe-Substraten aufträte, hätte dieser zumindest bei dem (110) orientierten

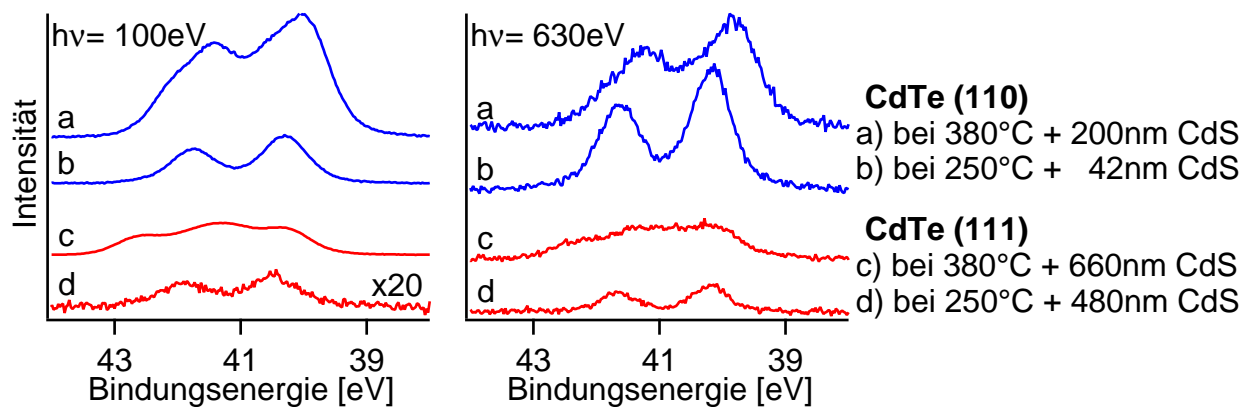


Abbildung 5.24.: XPS Detailmessungen des Te 4d-Dubletts nach dem letzten CdS-Depositionsschritt bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie und volumenempfindlicher Messung mit 630 eV. Das Experiment d) ist links 20x vergrößert dargestellt.

Substrat zu beobachten sein müssen, da hier gegenüber der (111)-Orientierung ein deutlicher SCLS mit größerer Verschiebung vorliegt. Demnach scheint es auf den CdTe-Substraten nicht oder nur zu einer geringfügigen Absättigung von gebrochenen Te-Bindungen durch die auftreffenden Cd-Atome an der Oberfläche bzw. der Grenzfläche zur CdS-Schicht zu kommen, was auf eine geringe Haftung der Cd-Atome hindeutet.

5.2.5 XPS an Te 4d auf der gewachsenen CdS-Schicht

In keinem der Experimente wurde die Te 4d-Linie durch die Abscheidung von CdS vollständig unterdrückt. Die geringste Intensität wird auf dem hexagonalen Substrat bei 250 °C nach der Abscheidung von nominell 480 nm CdS beobachtet. Die Te 4d-Linien nach dem letzten Depositionsschritt sind in [Abbildung 5.24](#) unter der Angabe der nominell deponierten CdS-Menge gezeigt. Für oberflächenempfindliche als auch für volumenempfindliche Messung sind Emissionslinien erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass sich unabhängig von Substratorientierung und Temperatur eine geringe Menge Tellur im Bereich der Oberfläche befindet. Die deutlich geringere Intensität der Te 4d-Linie der Schichten auf dem hexagonalen Substrat ist durch die größere Menge an deponiertem CdS zu erklären.

Die Anpassung der breiten Te 4d-Linie nach Abscheidung einer dicken CdS-Schicht ergeben die Überlagerung von bis zu vier verschobenen Komponenten ([Abbildung 5.25](#)). Die Intensität der verschobenen Komponenten ist bei hohen Substrattemperaturen deutlich erhöht, was auf eine starke Reaktion mit dem CdS zurückgehen könnte. Bei niedrigen Substrattemperaturen scheint dies weniger ausgeprägt. Neben der intensivsten Komponente finden sich in allen Fällen eine Komponente GF2 auf Seiten niedriger Bindungsenergie. Auf Seiten ho-

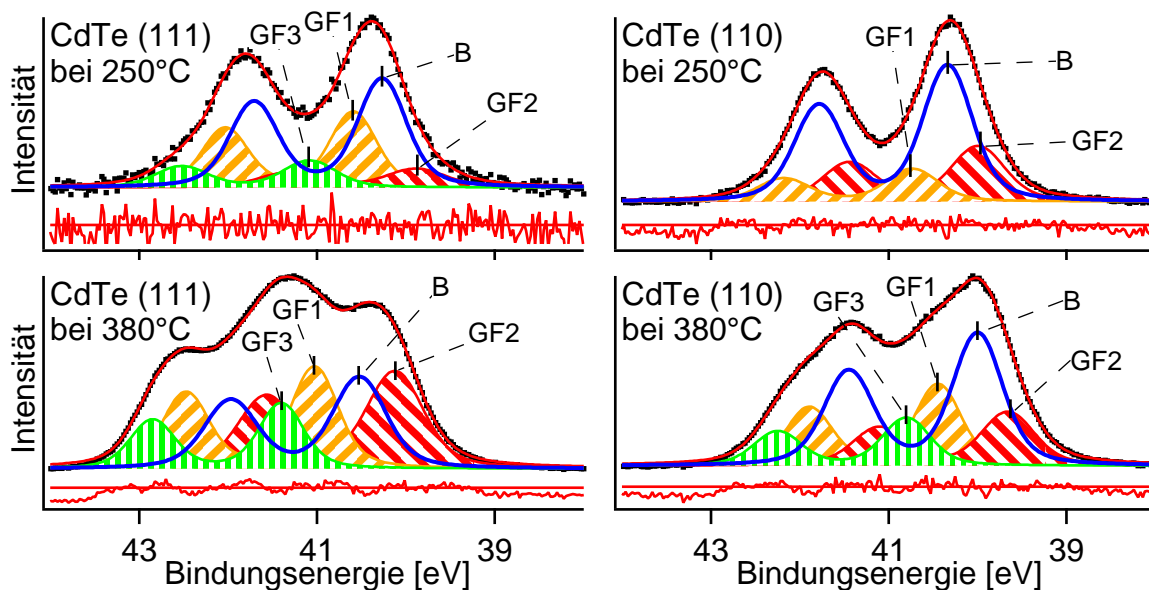


Abbildung 5.25.: Mathematische Anpassung des Te 4d-Dubletts nach Abscheidung einer dicken CdS-Schicht auf CdTe (111) und (110) bei 250 °C und 380 °C bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie (Daten in Tabelle A.9).

her Bindungsenergien werden zwei verschobene Komponenten GF1 und GF3 bestimmt, mit Ausnahme auf dem rechteckigen Substrat bei niedriger Temperatur. Hier wird nur eine Komponente GF1 ermittelt. Die Anpassung ist nicht mit einem konsistenten Satz von Parametern für die Experimente mit den gleichen Substraten möglich. Allerdings muss hier beachtet werden, dass es sich um Messungen an Schichtoberflächen handelt, deren atomare Ordnung weniger definiert ist, als die von einkristallinen Oberflächen.

Das Auftreten der Te-Linie nach der Abscheidung von nominell mehreren Nanometern CdS wird für homogenes Flächenwachstum nicht erwartet und könnte verschiedene Ursachen haben, die in Abbildung 5.26 schematisch dargestellt sind. Die erste Möglichkeit besteht in einer inhomogenen Beschichtung des Substrats durch Inselwachstum. In diesem Fall existieren nicht oder gering beschichtete Bereiche auf dem Substrat, von denen ein Te-Signal im XPS stammen könnte. Zweitens könnte die Schicht trotz der großen Menge an verdampften CdS durch einen geringen Haftkoeffizienten noch sehr dünn sein. In diesem Fall würde das Te-Signal ebenfalls aus dem CdTe-Volumen stammen. Dies wäre auch bei einer Kombination mit dem ersten Modell, d.h. bei einem Wachstum im Stranski-Krastanov Modus, zu beobachten. Eine dritte Möglichkeit besteht in der Diffusion und dem Einbau des Tellurs in das Volumen der CdS-Schicht. In diesem Fall stammte das Te-Signal nicht vom CdTe-Substrat. Die vierte Möglichkeit besteht in der bevorzugten Anlagerung bzw. einem Aufschwimmen von Tellur auf der Oberfläche der CdS-Schicht. In diesem Fall stammte das Te-Signal ebenfalls nicht aus dem CdTe-Volumen.

Ein Hinweis über die Herkunft des Signals könnte aus den Linienintensitäten mit verschiedenen Anregungsenergien gewonnen werden. Hierzu sind die relativen Intensitäten zu be-

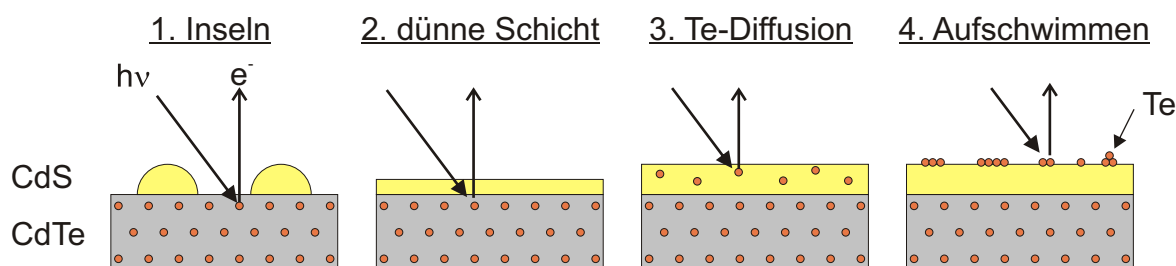


Abbildung 5.26.: Modell für die Morphologie des CdS-Films und den Ursprung des Te-Signals im XPS.

Linie	Te 4d		Te 4d		S 2p
	Eigenschaft		Linienform		
Eigenschaft	starke Intensitätsreduktion		Linienform		SCLS Intensität
Effekt	bei Volumen-Messung (630eV)	bei OF-Messung (100eV)	verbreitert	unverändert	gering
1. Inseln				x	
2. dünne Schicht		x		x	
3. Diffusion ins CdS-Volumen			x		
4. Aufschwimmen von Te	x		x		x

Tabelle 5.1.: Modelle zur Erklärung des Auftretens von Tellur nach der Abscheidung einer großen Menge CdS und die zu erwartenden Effekte auf XPS-Signale.

trachten, d.h. im Bezug auf die Anfangsintensität ohne die deponierte CdS-Schicht. Bei einer Anreicherung von Tellur auf der Schichtoberfläche sollte die Intensität bei volumenempfindlicher Messung stärker reduziert sein als bei oberflächenempfindlicher Messung. Durch die größere Austrittstiefe der Elektronen ist in diesem Fall der Anteil des segregierten Tellurs am analysierten Volumen kleiner. Ein solcher Hinweis wird ausschließlich für das Experiment auf CdTe (110) bei hoher Substrattemperatur gefunden. Untermauert wird diese Überlegung durch die sehr breite Te-Linie. Diese deutet auf veränderte Bindungsverhältnisse hin, wie sie auf der CdS-Oberfläche vorliegen.

Im gegenteiligen Fall, d.h. einer Abreicherung der Oberfläche durch eine dünne Beschichtung, sollte eine stärkere Reduktion der Intensität bei oberflächenempfindlicher Messung beobachtet werden. Dieser Fall könnte bei niedrigen Temperaturen auf beiden Substratorientierungen vorliegen. Für diese Aussage spricht weiterhin die geringere Breite der Te 4d-Linie bei niedriger Substrattemperatur, die nicht auf eine Reaktion des Tellurs mit dem CdS hindeutet. Es scheint sich also hauptsächlich um Tellur aus dem CdTe Volumen zu handeln. Auf dem hexagonalen Substrat bei hoher Temperatur ist die Intensitätsreduktion bei volumen-

und oberflächenempfindlicher Messung annähernd gleich, was auf eine tiefenunabhängige Tellurkonzentration zurückgehen könnte. Dies wäre im Fall einer reinen Inselbildung des CdS oder einer homogenen Diffusion von Tellur in die CdS-Schicht zu erwarten. Der Hinweis auf eine Reaktion mit dem CdS durch die verbreiterte Te-Linie macht letztere Überlegung wahrscheinlicher. Auf eine Anreicherung an der Oberfläche deutet in diesem Zusammenhang die Intensität der S 2p-Oberflächenkomponente OF2 hin. Bei allen Experimenten wurden bei oberflächenempfindlicher Messung deutlich geringere Werte ermittelt als bei einkristallinen CdS-Oberflächen. Dies könnte auf eine Terminierung durch Tellur zurückgehen. Die diskutierten Einflüsse der vier Modelle auf das XPS-Signal sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Wenn nun also angenommen wird, dass sich das Tellur auf der Oberfläche der CdS-Schicht befindet, kann die Dicke dieser Te-Schicht abgeschätzt werden. Da keine Referenzmessungen für reines Tellur vorliegen, muss die Intensität auf die des CdTe-Kristalls bezogen werden. Hiermit wird eine Dicke von $0,3 \text{ \AA}$ auf der (0001)-Schicht und von 1 \AA auf der (110)-Schicht für jeweils die hohe Substrattemperatur bestimmt. Falls dieses Tellur in elementarer Form auf der CdS-Schicht aufschwimmt, ist von noch geringeren Dicken auszugehen.

5.2.6 XRD an CdS-Schichten

Die Struktur der gewachsenen CdS-Schichten wurde wegen der Hinweise aus den LEED Messungen in Abschnitt 5.2 zusätzlich mit Röntgeneinkristalldiffraktometrie untersucht. In Abbildung 5.27 sind Q-Scans für CdS-Schichten auf CdTe (111) und (110) dargestellt. Die Diffraktogramme wurden entlang von Ebenen des Substrates aufgenommen.

Bei der Messung auf CdTe (110) in $[110]$ -Richtung, d.h. senkrecht zur Oberfläche, tritt neben den (220) und (440) Reflexen des Substrates ein intensitätsschwächerer Reflex auf, der der Schicht zugeordnet werden kann. Die Lage entspricht dem (220) Reflex von kubischem CdS. Da auch bei CdS in Wurtzit Struktur Reflexe in diesem Bereich auftreten könnten, wurde eine weitere Messung entlang der $[100]$ Richtung durchgeführt. Bei dieser Messung können neben den (200) und (400) Reflexen des Substrates der (200) der Schicht zugeordnet werden. Im Falle einer hexagonalen Struktur, dürfte dieser Reflex nicht auftreten. Durch diese Messung kann eindeutig festgestellt werden, dass die CdS-Schicht eine kubische Struktur besitzt und in (110)-Richtung gewachsen ist.

Auf dem CdTe (111) Substrat wurde zunächst ein Diffraktogramm entlang $[111]$ aufgenommen. Es treten die (111) und (333) Reflexe des Substrates auf und zusätzlich ein Reflex der Schicht, der der (0002) Ebene des hexagonalen CdS zugeordnet werden kann. Aus dem Abstand der Gitterebenen kann in diesem Fall eindeutig auf CdS mit hexagonaler Struktur geschlossen werden.

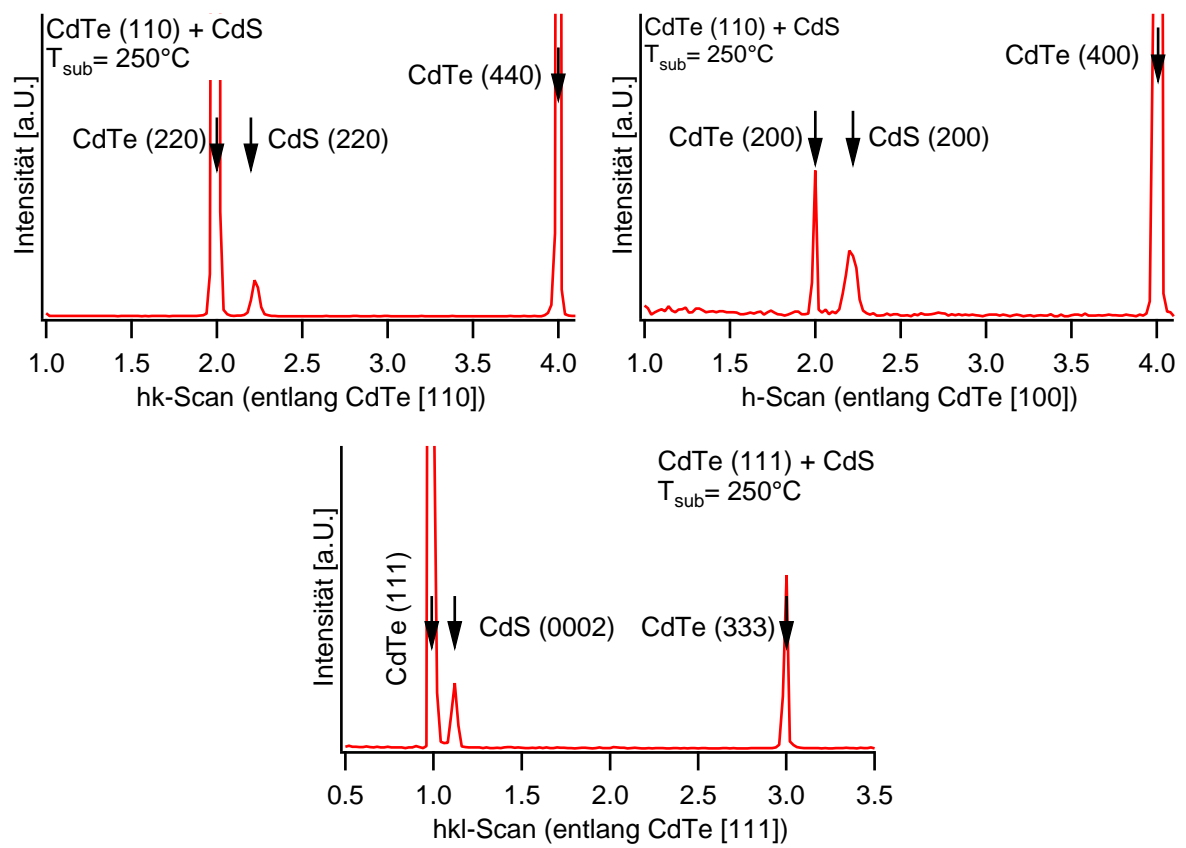


Abbildung 5.27.: Röntgendiffraktogramme von CdS-Schichten auf CdTe (111) und (110).

5.3 Zusammenfassung und Diskussion

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde das Wachstum von zwei Materialien der II-VI Halbleiter von der Nukleation bis zur geschlossenen Schicht mit verschiedenen Methoden untersucht. Dabei getroffene Aussagen über die Struktur und Morphologie der Schicht sowie die Reaktionen während der Nukleation und des Wachstums sollen nun durch Gegenüberstellung mit anderen Systemen untermauert werden. Offene Fragestellungen, die insbesondere das Verhalten des Tellurs betreffen, werden hier weiter vertieft.

5.3.1 Struktur und Wachstum der Schichten: CdTe auf CdS-Substraten

Die Abscheidung von CdTe ist bereits für eine Vielzahl von Substraten dokumentiert. Hierbei sind die einkristallinen Substrate, die eine definierte Oberfläche darstellen, die polykristallinen Substrate, die eine Vielzahl Oberflächen unterschiedlicher Orientierung anbieten, und die amorphen Substrate, die eine Oberfläche ohne Kristallordnung besitzen, zu unterscheiden. Unabhängig vom Substrat besitzen die CdTe-Schichten immer eine kubische Struktur und auftretende hexagonale Phasenanteile werden als Stapelfehler in der kubischen Phase betrachtet [175], die auf Grund geringer Bildungsenthalpie leicht entstehen können [176]. Unterschiede treten in der Textur bzw. Orientierung der Schichten auf, wobei in vielen Fällen kein substratabhängiges Verhalten vorliegt. Zu dieser Gruppe gehören polykristallines CdS [6, 177, 178], die amorphen Substrate (Glas, SiO₂) [175, 179, 180] und kristalline Substrate mit hexagonaler Oberflächenstruktur (Al₂O₃, MoTe₂ und WSe₂) [181, 182], aber auch kristalline Oberflächen mit nicht hexagonaler Einheitszelle wie Si (100) [183, 184], MgO, SrTiO₃ und andere Oxide mit (110) und (100) Orientierung [180]. Schichten, die auf diesen Substraten gewachsen wurden, besitzen eine [111] Orientierung bzw. Textur. Aus diesen Experimenten kann also abgeleitet werden, dass CdTe allgemein eine [111] Orientierung bevorzugt. Eine Ausnahme ist für die Abscheidung mittels gepulstem Laser (PLD) auf Glas dokumentiert, bei der eine (220) Textur gefunden wurde [185].

Substratabhängige Wachstumseigenschaften bzw. epitaktisches Wachstum, so wie es in dieser Arbeit auf den CdS-Substraten beobachtet wurde, wurde für Silizium (211) und die beiden GaAs Oberflächen (211) und (100) berichtet, für die eine große Zahl von Veröffentlichungen vorliegen. In allen Fällen müssen hierfür bestimmte Bedingungen geschaffen werden, da die Schichtorientierung mit der Vorbehandlung des Substrates variiert. Auf Si (211) wächst CdTe bevorzugt in [133] Richtung. Durch eine dünne ZnTe Pufferschicht können jedoch auch epitaktische (211) CdTe-Schichten erzeugt werden [186, 187]. Auf GaAs (211) werden ebenfalls (133) oder (211) CdTe-Schichten beobachtet. Im Gegensatz zu Silizium genügt in diesem Fall eine Vorbehandlung des Substrates bei geringfügig höheren Temperaturen, um Epitaxie

zu erreichen [188–190]. Eine Zwischenschicht ist nicht nötig, was auf die etwas kleinere Gitterfehlpassung von 14,6% (Si 19%) zurückgeführt wird. Dual-Epitaxie, d.h. Schichtwachstum mit zwei verschiedenen Gitterorientierungen auf demselben Substrat, wurde zuvor auch schon auf GaAs (100) entdeckt. Die Orientierung der CdTe-Schicht kann in [111] oder [100] Richtung vorliegen [191, 192], wobei wiederum eine Vorbehandlung bei höheren Temperaturen zur epitaktischen Orientierung führt [193].

Experimente auf einkristallinen CdS-Oberflächen wurden für die (0001) [176, 194] und (01 $\bar{1}$ 6) Flächen [195] veröffentlicht. Die Orientierung der CdTe-Schicht ist in beiden Fällen abhängig vom Substrat und entweder [111] oder [37 $\bar{5}$]. Untersuchungen auf (10 $\bar{1}$ 0) wurden zwar durchgeführt, jedoch keine Aussage über die Schichtorientierung getroffen [196]. In der vorliegenden Arbeit wurden für die beiden Orientierungen der CdS-Substrate unterschiedliche Wachstumsrichtungen des CdTe-Films ermittelt. Es kann also eine starke Wechselwirkung zwischen den beiden Materialien bestätigt werden. Die Ausrichtung der Schichten entlang [111] auf der (0001) Oberfläche wurde erwartet, da dies einerseits die Vorzugsorientierung des CdTe ist und andererseits der Übergang zwischen der Wurtzitstruktur des Substrates in die kubische Struktur des CdTe durch eine einfache Änderung der Stapelfolge möglich ist. Die Gitterfehlpassung an der Grenzfläche wird hier durch Versetzungen in der Schicht ausgeglichen [176].

Untersuchungen auf CdS (10 $\bar{1}$ 0) sind die ersten dieser Art. Sie zeigen, dass CdTe nicht in seiner Vorzugsorientierung wächst, sondern in der [110] Richtung. Dieses Verhalten ist zunächst nicht ersichtlich, da im Gegensatz zum hexagonalen Substrat in diesem Fall die Unterschiede in den Kristallstrukturen deutlicher zum Tragen kommen sollten. Die Abmessungen und Achsverhältnisse der CdS (10 $\bar{1}$ 0) und CdTe (110) Einheitszellen sind zwar ähnlich, auf Grund der verschiedenen Gitterstrukturen besteht jedoch ein großer Unterschied in den Bindungsverhältnissen (vgl. Abbildung 4.13 und 4.26). Dass trotzdem Bildung und Wachstum von [110] orientierten Keimen stattfindet, zeigt, dass ein Mechanismus existieren muss, der eine Kompatibilität der Gitter herstellt. Aus den LEED-Messung kann hierüber jedoch keine Aussage getroffen werden.

Im betrachteten Temperaturbereich konnte weiterhin nur diese eine Schichtorientierung festgestellt werden. Das Auftreten einer Dual-Epitaxie kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, da bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 220 °C mit LEED keine Kristallinität beobachtet werden konnte. In diesem Bereich besteht also die Möglichkeit, dass es zur Nukleation vieler CdTe-Keime unterschiedlicher Orientierung gekommen ist. Das Ausbleiben einer zweiten Wachstumsorientierung des CdTe auf dem CdS, im Gegensatz zu den GaAs Substraten, könnte in diesem Fall mit der kleineren Gitterfehlpassung und der größeren chemischen Ähnlichkeit der beiden Materialien in Zusammenhang stehen.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Struktur- und Orientierungsabhängigkeit von CdS-Schichten auf CdTe-Substraten deckt sich mit den Erwartungen aus der Literatur. Die Daten aus LEED und XRD Messungen zeigen klar, dass CdS auf CdTe (111) in der hexagonalen Modifikation mit $[0001]$ Orientierung und auf CdTe (110) in kubischer Modifikation mit $[110]$ Orientierung wächst. Gleiche Ergebnisse sind in der Literatur für CdTe (111) [197–200] und (110) [173] Substrate berichtet.

Das CdTe-Substrat stellt gegenüber anderen Materialien keinen Sonderfall dar. Auch für andere Substrate wurde Wachstum in der stabilen hexagonalen Phase oder der metastabilen kubischen Phase berichtet. Dabei hängt die Struktur, in der sich das CdS bildet, vom Substrat, dessen Orientierung und der Temperatur ab [201–203]. Auf den (111) Oberflächen von GaP und GaAs ist die Terminierung ausschlaggebend. Bei anionischer Terminierung wächst CdS in kubischer und bei kationischer Terminierung in hexagonaler Struktur [204–206]. Auf GaAs (100) hängt die Modifikation hingegen von der Temperatur ab. Bei niedrigen Substrattemperaturen bildet sich kubisches CdS [43, 206–208] und bei Temperaturen über 350 °C hexagonales CdS [208]. Im Gegensatz dazu ist die Struktur des CdS auf InSb Substraten bei Temperaturen um 350 °C unabhängig von deren Oberflächenorientierung. Auf den (100), (110) und (111) Oberflächen bildet sich CdS in der kubischen Modifikation [209]. Bei sehr hohen Temperaturen über 700 °C wird auf allen bisher untersuchten Substraten die stabile hexagonale Phase beobachtet [210, 211]. Da die Experimente in dieser Arbeit alle bei Temperaturen bis maximal 380 °C durchgeführt wurden, ist die Bildung der metastabilen kubischen Struktur auf dem (110) Substrat und die Bildung der stabilen hexagonalen Struktur auf dem (111) Substrat mit Kation-Terminierung in dieser Gegenüberstellung schlüssig.

Die Orientierung der CdS-Schichten auf kristallinen Substraten ist somit durchweg abhängig von der Substratorientierung und es scheint keine Vorzugsorientierung zu geben. Bei Wachstum in der kubischen Modifikation auf einem kubischen Substrat ist die Schicht epitaktisch orientiert und die kristallographischen Achsen entsprechen denen des Substrates. Im Fall der hexagonalen Modifikation auf einem kubischen Substrat liegt die $[0001]$ Achse der Schicht parallel zu $[111]$ des Substrates und $[11\bar{2}0]$ parallel zu $[1\bar{1}0]$ [210, 212]. Für ein (110) Substrat entspräche dies dem Wachstum in $[10\bar{1}0]$ Richtung.

Im Hinblick auf Unterschiede in der Bildung der beiden Modifikationen ist das Verhalten auf amorphen oder polykristallinen Substraten interessant. Da in diesem Fall das Substrat keine definierte Struktur vorgibt, müsste die kinetisch bevorzugte Struktur mit einem größeren Volumenanteil an der Schicht daraus hervorgehen. Hier wird ein großer Einfluss der Depositionsmethode deutlich, da gezeigt wurde, dass jeweils beide Modifikationen oder Mischungen herstellbar sind. Als Beispiel seien hier polykristallines Indiumzinnoxid (ITO) [213–216], wie es z.B. in CdTe-Solarzellen Anwendung findet, und Glas [217–221] genannt.

Bei der Orientierung bzw. der Textur der Schichten auf amorphen oder polykristallinen Substraten zeigt sich hingegen eine Bevorzugung des Wachstums in Richtung der dicht gepackten Ebenen. Die Veröffentlichungen decken einen Temperaturbereich von etwa 100 °C bis 570 °C ab. Mit wenigen Ausnahmen [214, 215, 222] sind kubische Schichten stark (111)-texturiert [213, 219, 220] und hexagonale Schichten stark (0001)-texturiert [216–218]. In der vorliegenden Arbeit zeigen die Untersuchungen zumindest bei der niedrigen Substrattemperatur von 250 °C ein schnelleres Wachstum in [110] Richtung, was für diesen Temperaturbereich keine Bevorzugung der [111] oder [0001] Richtung auf den polykristallinen Substraten nahelegen würde. Sehr wahrscheinlich spielen hier wiederum Details des Substrates und der Abscheidemethode eine große Rolle.

5.3.2 Wachstumsraten der CdTe- und CdS-Schichten

Die Wachstumsraten des CdTe auf den CdS-Substraten liegen bei der niedrigen Substrattemperatur von 220 °C im Bereich des Angebots aus der Verdampferquelle. Der Haftkoeffizient liegt somit bei 1 und ein gehemmtes Wachstum kann nicht festgestellt werden. Der etwas höhere Dampfdruck des Cadmiums gegenüber dem des Tellurs [5, 58] scheint kein Problem für das Wachstum darzustellen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Te₂-Moleküle auf den CdS-Oberflächen dissoziieren und schnell mit Cd-Atomen zu CdTe reagieren, bevor diese wieder reevaporieren können. Erst bei Temperaturen über 350 °C ist das CdTe nicht mehr stabil auf den CdS-Oberflächen und es findet bei den gegebenen Aufdampfungen kein Wachstum mehr statt. Auf der rechteckigen CdS (10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche ist das CdTe weniger stabil als auf der hexagonalen (0001) Oberfläche. Dies konnte auf das Fehlen einer geordneten Te-Rekonstruktion zurückgeführt werden.

Für die CdS-Schichten wurden bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten sehr geringe Wachstumsraten festgestellt, die bei erhöhter Temperatur noch weiter einbrechen. Auch die höchste ermittelte Rate auf dem (110) Substrat liegt mehr als eine Größenordnung unter der angebotenen Menge aus der CdS-Verdampferquelle. Der von Niles et al. [173] ermittelte Haftkoeffizient von 0,14 liegt zwar im gleichen Bereich wie die in dieser Arbeit bestimmten, jedoch erscheint dieses Verhalten nicht schlüssig. Im Vergleich mit CdTe ist aus thermodynamischer Sicht eine ähnliche oder sogar höhere Wachstumsrate zu erwarten, da CdS eine höhere Bildungsenthalpie [67] und damit verbunden einen geringeren Dampfdruck [5] besitzt.

Eine mögliche Ursache für langsames Wachstum könnte in einer Reaktion mit dem Substrat liegen, die zur Bildung flüchtiger Spezies führt. Zwar wurden für die anderen in den letzten Absätzen genannten Substratmaterialien für die Abscheidung von CdS keine derartige Komplikationen berichtet, jedoch ist dieser Sachverhalt nicht die Regel, wie Untersuchungen

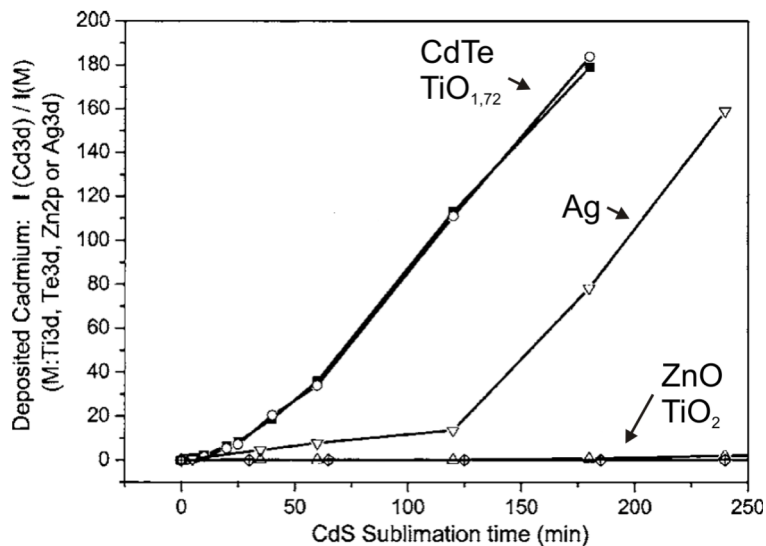


Abbildung 5.28.: Abgeschiedene CdS-Menge abgeschätzt aus der normierten Cd $3d_{5/2}$ -Intensität für CdTe, $TiO_{1,72}$, TiO_2 , ZnO und Ag Substrate [225].

an Silizium zeigen [223]. Hier kommt es zu einer Reaktion des Schwefels mit dem Silizium unter Bildung von flüchtigem SiS. Im Fall des CdTe-Substrates ist jedoch eine solche Reaktion von Schwefel mit Tellur zu TeS_2 energetisch wenig günstig [224], weshalb eine Limitierung des CdS-Wachstums nicht durch Bildung einer flüchtigen Spezies verursacht sein kann.

Eine weitere Ursache für das langsame Wachstum von CdS auf CdTe könnte an einer geringen Verweildauer der S-Atome auf der Substratoberfläche durch einen hohen Schwefel-Dampfdruck liegen. Dieser liegt deutlich über dem von Cadmium und Tellur [58, 67]. Allerdings ist der Dampfdruck unabhängig vom Substrat und kann nicht als Begründung für das langsame Wachstum auf dem CdTe-Substrat herangezogen werden. Deshalb muss zu dem geringen Dampfdruck noch ein weiterer Effekt hinzukommen, der in einer gehemmten Reaktion zwischen den Cd-Atomen und den S_2 -Molekülen auf den CdTe-Substraten vorliegen könnte. Hierauf wird im folgenden Abschnitt weiter eingegangen.

Espinós et al. [225] fanden bei ihren Untersuchungen heraus, dass die Wachstumsrate des CdS auf anderen Substraten wie TiO_2 , ZnO und Ag im Vergleich zur CdTe-Oberfläche geringer ist (Abbildung 5.28). Sie zeigten, dass auf diesen Substraten kein Redoxmechanismus vorhanden ist, der die Ionisierung der auftretenden Cd-Atome und S_2 -Moleküle unterstützt. Für das CdTe-Substrat sei die Cd-Oxidation die bestimmende Größe, deren Reaktionsmechanismus auf den halbleitenden Eigenschaften des CdTe basiere. Eine weitere interessante Entdeckung der Autoren ist, dass die Reduktion eines oxidischen Substrates das Wachstum des CdS positiv beeinflussen kann, da auf diese Weise die Oberfläche reaktiver wird und einen Redoxmechanismus zur Verfügung stellt, der die Reduktion der S-Atome beschleunigt. Ein ähnlicher Mechanismus könnte beim Wachstum von CdS auf CdTe ebenfalls vorliegen und ist im Zusammenhang mit dem aufschwimmenden Tellur zu diskutieren (Abschnitt 5.3.4).

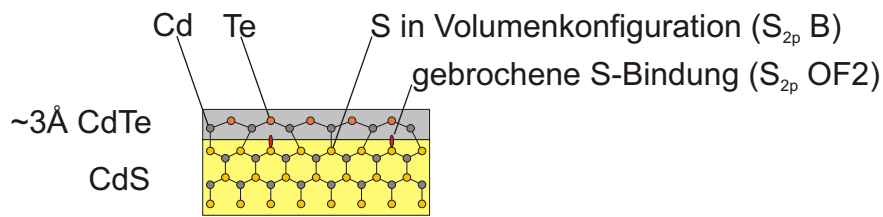


Abbildung 5.29.: Schematischer Schnitt durch die Grenzfläche zwischen CdTe und CdS. Durch die Fehlanpassung der Gitter von CdTe und CdS besitzen einige S-Atome unabgesättigte Bindungen, die im XPS zur Komponente OF2 führen.

5.3.3 Nukleation: CdTe auf CdS-Substraten

Die Nukleation von CdS und CdTe wurde in dieser Arbeit bei langsamer, schrittweiser Abscheidung der Materialien mit XPS untersucht. Die dabei beobachtete Veränderung der Linienform der Te 4d- und S 2p-Niveaus, die Aufschluss über chemische Bindungen an Oberflächen gibt, wurde in der Literatur bisher noch nicht dokumentiert.

Die Schärfung der S 2p-Linie des CdS-Substrates nach der Abscheidung von CdTe konnte mit der Absättigung von gebrochenen S-Bindungen der CdS-Oberfläche (Passivierung) durch die Reaktion mit den Cd-Atomen aus der Gasphase erklärt werden. Bei Abscheidung von CdTe treten im CdS keine zusätzlichen S-Linien auf, weshalb die Oberfläche als nicht reaktiv bezeichnet werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass auf der (0001) Oberfläche ein temperaturunabhängiger Anteil von ca. 18% der S-Atome an der Grenzfläche unabgesättigt zurück bleibt. Die Ursache dafür steht sehr wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Gitterfehlanpassung zwischen CdS und CdTe. Wegen der um etwa 10% größeren Gitterkonstanten von CdTe können nicht alle Bindungen im CdS abgesättigt werden. Von Yan et al. [176] konnte mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auch bereits gezeigt werden, dass die Fehlanpassung zur Bildung von Versetzungen an der Grenzfläche führt. Es ist nun zu vermuten, dass sich an deren Kern S-Atome befinden, die keinen Bindungspartner im CdTe besitzen. Ein schematisches Modell ist in Abbildung 5.29 dargestellt. Die beiden unterschiedlich gebundenen S-Atome sind entsprechend ihrer Komponenten im XPS bezeichnet.

Auf der (10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche wurde für die niedrige Substrattemperatur ein Anteil von etwa 25% unabgesättigter S-Atome an der Grenzfläche ermittelt, der mit der Temperatur noch weiter ansteigt. Dieser große Wert könnte in diesem Fall einerseits wiederum durch die Gitterfehlanpassung und zusätzlich durch die Unterschiede der Kristallstrukturen zwischen CdS und CdTe verursacht sein. Im Gegensatz zur Oberfläche mit hexagonaler Symmetrie gibt es hier deutliche Unterschiede in der Ausrichtung der Bindungen. Mikroskopische Aufnahmen dieser Grenzfläche sind bisher nicht verfügbar, deshalb kann nur vermutet werden, dass die

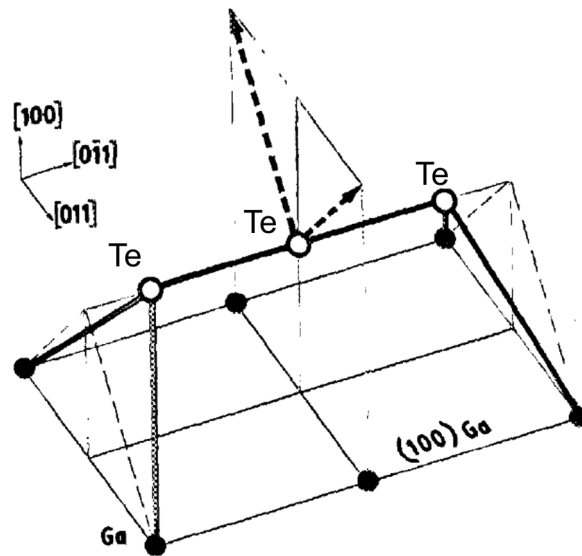


Abbildung 5.30.: Stabile Einheitszelle einer GaAs (100) Oberfläche nach Adsorption einer Te-Monolage [230].

Spannungen an dieser Grenzfläche ebenfalls durch Versetzungen abgebaut werden.

Beim Wachstum der CdTe-Schicht wurde auf allen CdS-Substraten und Temperaturen eine verbreiterte Te 4d-Linie in den ersten Depositionsschritten festgestellt. Die Verbreiterung ist besonders auf dem CdS (0001) Substrat ausgeprägt und wurde gleichzeitig mit einer $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion beobachtet. Da die anderen beteiligten Elemente keine zusätzlichen Linien zeigten, konnte daraus abgeleitet werden, dass die Te-Atome untereinander spezielle Verbindungen bilden und sich geordnet auf der CdS-Oberfläche anlagern.

Dieses Verhalten von Tellur auf der CdS-Oberfläche wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion wurde zwar von Duzak et al. [226] auf der Te-terminierten CdTe $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ beobachtet, das entwickelte Strukturmodell kann jedoch nicht übernommen werden, da es keine Te-Te-Verbindungen enthält und somit die breite Te-Linie nicht erklären kann.

Eine Parallele zur Situation auf der CdS-Oberfläche kann möglicherweise zu den GaAs- und Si-Substraten gezogen werden. Wie bereits angemerkt ist das Wachstum von CdTe auf GaAs (100) abhängig von der Vorbehandlung des Substrates. Von Faurie et al. [227] wurde zunächst angenommen, dass dies von einer oxidischen Zwischenschicht abhänge. Später wurde jedoch nachgewiesen, dass das Wachstum von einer Rekonstruktion des Tellurs auf dem GaAs bestimmt wird [193, 228]. Tellur bildet auf dem GaAs die ersten beiden Monolagen und erst anschließend haftet auch Cadmium [229]. Ein Modell dieser Rekonstruktion, welches in Abbildung 5.30 dargestellt ist, enthält Te-Te Bindungen [230], somit könnten diese auch auf der CdS-Oberfläche vorhanden sein.

Die Grenzfläche zwischen Si (100) und einer CdTe-Schicht wird ebenfalls von einer Monolage Tellur gebildet [231, 232]. Sporken et al. [233] haben XPS Untersuchungen an Si (100)

Oberflächen durchgeführt, die in zwei Schritten einer CdTe-Quelle ausgesetzt wurden. Im ersten Schritt betrug die Substrattemperatur 350 °C, was zur Adsorption von Tellur führt. Im zweiten Schritt wurde eine CdTe-Schicht gewachsen, indem die Temperatur auf 300 °C abgesenkt wurde. Bei diesen Experimenten werden im XPS drei Te-Komponenten beobachtet, die Te gebunden an Si, Te in CdTe und Te auf der CdTe-Oberfläche zugeordnet werden. Bei der Überlagerung dieser drei Komponenten besteht eine Ähnlichkeit zu den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Linien. Weiterhin scheint die Temperatur, bei der kein Wachstum von CdTe aber Adsorption von Tellur stattfindet, für die Si (100) Oberfläche im gleichen Bereich zu liegen wie für CdS (0001).

Die gezogenen Vergleiche mit anderen Substraten bestärken also die Überlegung, dass es nach der Adsorption von Tellur auf der CdS-Oberfläche zur Bildung von Te-Te Bindungen kommen kann. Möglicherweise resultiert dies in der Entstehung von Te-Dimeren oder sogar Trimeren, wie sie z.B. für Arsen auf der GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-As Oberfläche vorkommen [234]. Ein Strukturmodell für die Te-induzierte $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ Rekonstruktion wurde in der vorliegenden Arbeit nicht entwickelt, da dies basierend auf den XPS und LEED Daten nur rein spekulativ wäre. Eine Aufklärung sollte Messungen mit Rastertunnelmikroskopie (STM) einschließen.

Weiterhin bleibt offen, ob diese Te-Verbindungen im Verlauf des CdTe-Schichtwachstums wieder abgebaut werden oder an der Grenzfläche zum CdS-Substrat zurückbleiben. Dies ist im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften dieser Grenzfläche interessant, da diese bei einem Verbleib als Störstellen an der Grenzfläche wirken könnten.

CdS auf CdTe-Substraten

Bei der Abscheidung von CdS- auf CdTe-Oberflächen konnte im untersuchten Temperaturbereich zwischen 250 °C und 380 °C keine Veränderung der Te 4d-Linie des Substrates in den ersten Schritten beobachtet werden. Von Niles et al. [173] wurde ebenfalls für einen niedrigeren Temperaturbereich eine unveränderte Te-Linie berichtet und dies auf eine abrupte und unreaktive Grenzfläche zurückgeführt. Gleiches scheint also für den erhöhten Temperaturbereich auch zu gelten. TEM Untersuchungen dieser Grenzfläche existieren bisher noch nicht, weshalb die tatsächliche Struktur dieser Grenzfläche noch unbekannt ist. Boieriu et al. beobachten in ihren Experimenten dagegen eine Verbreiterung der Te-Linie durch die Abscheidung von CdS, für die sie die Reaktion zu TeS_2 in Betracht ziehen [235]. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit wurden hier allerdings Te-terminierte CdTe ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) Substrate verwendet.

Bei der Form der S 2p-Linie zu Beginn der Abscheidung von CdS- auf CdTe-Kristalloberflächen wurde eine Abhängigkeit von der Substratorientierung beobachtet (Abbildung 5.18), woraus

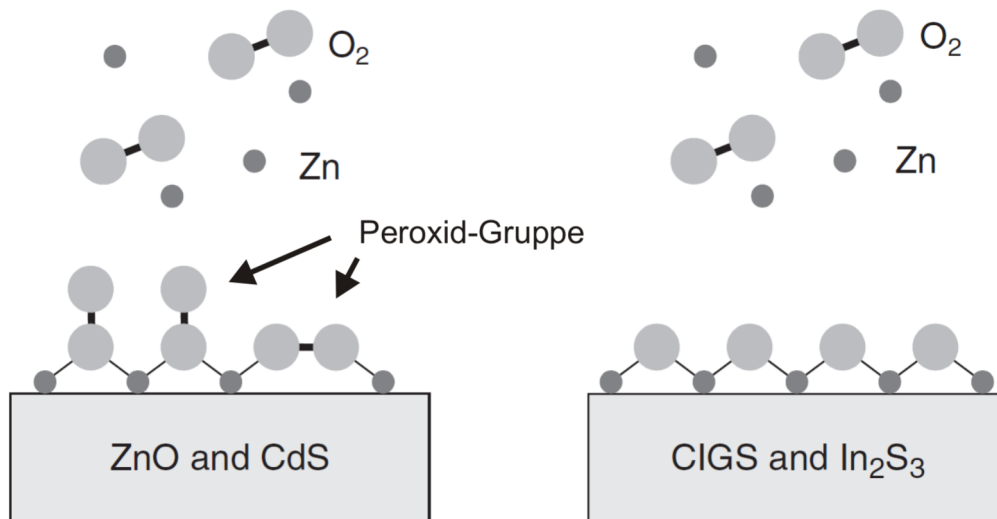


Abbildung 5.31.: Wachstum von ZnO auf CdS- und ZnO-Substraten oder CIGS- und In₂S₃-Substraten. Bei ersteren kommt es durch eine verminderte Dissoziation der O₂-Moleküle zur Bildung von Peroxidgruppen [237].

geschlossen werden kann, dass die Oberflächen zu unterschiedlichen Bindungen des Schwefels führen. Auf dem hexagonalen Substrat ist die Linie bei geringer Bedeckung deutlich verbreitert, wohingegen die Linie auf dem rechteckigen Substrat sehr scharf auftritt. Eine ähnliche Beobachtung wurde von Säuberlich et al. [236] bei der Abscheidung von CdS auf gesputterten, polykristallinen ZnO-Schichten gemacht. Da ZnO-Schichten stark (0001) texturiert sind [237], d.h. bevorzugt Oberflächen mit hexagonaler Struktur bilden, könnten dort die S-Atome in ähnlichen Konfigurationen wie auf CdTe (111) gebunden sein. Die Verbreiterung wird aber nicht mit einer Reaktion mit dem Substrat in Verbindung gebracht, die eine Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche hat [238].

Die Anpassung der S 2p-Linie auf der hexagonalen CdTe-Oberfläche ergab 4 Komponenten (Abbildung 5.21). Die intensivste Komponente wurde Schwefel in CdS zugeordnet. Die Komponenten GF2 bzw. GF3 wurden wegen ihrer Verschiebung zu niedrigen Bindungsenergien S-Atomen mit gebrochenen Bindungen an der CdS-Oberfläche (SCLS) zugeordnet. Wegen des in etwa doppelten SCLS bei GF3, könnte es sich um S-Atome mit zwei unabgesättigten Bindungen handeln, der durch einen größeren Ladungstransfer der Nachbaratome erklärbar ist. Ein gegensätzlicher Effekt wäre in diesem Fall für die Cd-Atome zu erwarten. Auf Grund der Überlappung mit der Linie des CdTe-Substrates, kann dies jedoch nicht beobachtet werden.

Die Komponente GF1 auf Seiten hoher Bindungsenergie, die nur auf dem hexagonalen Substrat auftritt, deutet auf einen elektronegativen Bindungspartner hin. Es konnten S-Te Bindungen ausgeschlossen werden, da die Te 4d-Linie hierfür keinen Hinweis liefert. Aus diesem Grund sind S-S Bindungen am wahrscheinlichsten. Da der Schwefel in der Gasphase zum größten Teil aus S₂-Molekülen besteht [70], liegt der Schluss nahe, dass es sich hier um adsorbierte Moleküle handelt, die nicht dissoziiert sind.

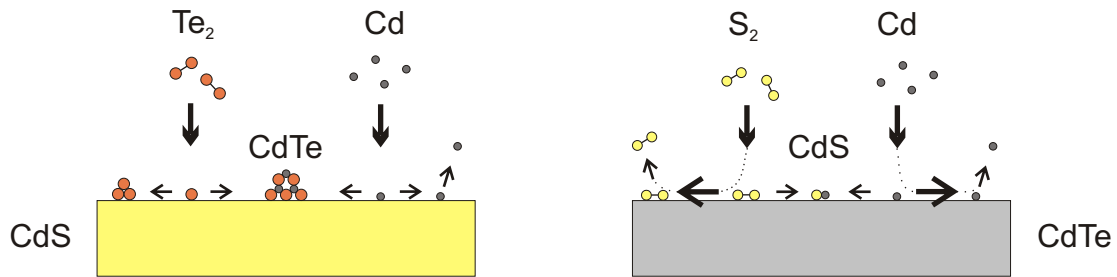


Abbildung 5.32.: Modelle für die Nukleation von CdS und CdTe und der Adsorption deren Elemente aus der Gasphase.

Die geringe Dissoziation des Schwefels ist aus der vergleichsweise hohen Dissoziationsenergie ersichtlich. Diese liegt für S_2 -Moleküle in der Gasphase bei 4,4 eV [239]. Für Te_2 -Moleküle liegt diese dagegen bei nur 2,6 eV [240]. Weiterhin hat das Substrat und dessen Oberflächengeometrie einen entscheidenden Einfluss auf die Dissoziation der Moleküle. Hier kann eine Parallele zum Wachstum von ZnO gezogen werden, das von Klein et al. [237] auf verschiedenen Substraten untersucht wurde. Vergleichbar zum CdS wurde das ZnO aus einer Gasphase abgeschieden, welche sich hauptsächlich aus Zn-Atomen und O_2 -Molekülen zusammensetzte. Sauerstoff besitzt ebenfalls eine hohe Dissoziationsenergie von 5,1 eV [241]. Dabei wurde im XPS auf ZnO- und CdS-Oberflächen eine hochenergetische Schulter der O 1s-Linie beobachtet, die auf Peroxidspezies zurückgeführt wurde (Abbildung 5.31). Da dies bei Kupferindiumgalliumdisulfid- (CIGS) und In_2S_3 -Substraten nicht der Fall war, wurde geschlossen, dass nur letztere die Dissoziation von O_2 begünstigen.

Der Einfluss der Oberflächengeometrie auf die Dissoziation von O_2 -Molekülen wird aus Untersuchungen an GaAs (110) Substraten ersichtlich [242]. Diese zeigen sich stabil gegenüber Sauerstoff, es kommt zu keiner Oxidation der Oberfläche. Wird jedoch Indium zusammen mit Sauerstoff angeboten, kommt es zu homogenem Wachstum von In_2O_3 . Dies wird auf eine Veränderung der Oberflächenrelaxation durch das Indium zurückgeführt. Dadurch stelle die Oberfläche zwei elektropositive Bindungspartner bereit, die die Dissoziation der O_2 -Moleküle ermöglichen.

Werden die Erkenntnisse der Untersuchungen zum ZnO-Wachstum auf das CdS angewandt, kann das schnellere Wachstum auf dem rechteckigen Substrat mit einer höheren Dissoziation des Schwefels erklärt werden, die durch eine Veränderung der Relaxation durch die gleichzeitig auftreffenden Cd-Atome verursacht wird. Es ist deshalb schlüssig, dass in diesem Fall keine hochenergetische Komponente GF1 der S 2p-Linie in den ersten Abscheidungsschritten auftritt.

Die geringe Wachstumsgeschwindigkeit des CdS auf der CdTe (111) Oberfläche (Abschnitt 5.3.2) kann im Gegenzug durch das Fehlen dieser Dissoziationsplätze erklärt werden. Auf Grund des hohen Dampfdrucks von Cadmium bleibt dieser ebenfalls nur stabil an das Sub-

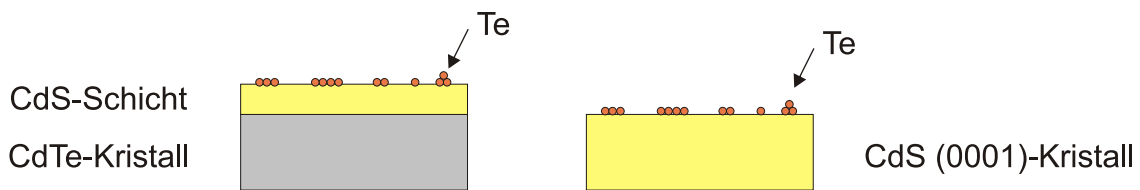


Abbildung 5.33.: Anlagerung von Tellur auf CdS-Schichten (links) und auf einer CdS-Kristalloberfläche (rechts).

strat gebunden, wenn die Cd-Atome während ihrer Verweildauer auf der Oberfläche auf atomaren Schwefel treffen. Ist dies nicht der Fall kommt es zur Reevaporation. Ein Schema dieses Prozesses ist in [Abbildung 5.32](#) im Vergleich zur Nukleation von CdTe dargestellt. Im Fall von CdTe bilden sich stabile Te-Verbindungen auf dem Substrat, die eine weitere Anlagerung und Reaktion mit Cadmium zu CdTe ermöglichen. Bei CdS führt die geringe Dissoziation von Schwefel zu einer verminderten Reaktion zwischen Schwefel und Cadmium, weshalb die Reevaporationsraten beider Elemente überwiegen. Durch eine Erhöhung der Substrattemperatur wird eine stärkere Reevaporation der S_2 -Moleküle erwartet. Dieser Effekt wird im XPS an der Verringerung der Intensität der GF1-Komponente beobachtet ([Abbildung 5.21](#)).

5.3.4 Tellur auf CdS-Oberflächen

Nach der Abscheidung von CdS auf CdTe (111) und (110) Oberflächen bei Temperaturen von 380°C wurde mit XPS Messungen Tellur auf der Oberfläche der CdS-Schicht nachgewiesen. Die Untersuchung der Te 4d-Linienintensität bei Anregungsenergien verschiedener Tiefenempfindlichkeit, die Form der Te-Linie sowie eine verringerte Intensität der S 2p-Oberflächenkomponente deuten darauf hin, dass diese Linie nicht auf Grund eines inhomogenen Wachstums auftritt, sondern dass sich Tellur bei diesen Temperaturen bevorzugt an der Oberfläche der CdS-Schicht anlagert ([Abbildung 5.33](#) links). Dieses Verhalten wurde in der Literatur bisher noch nicht dokumentiert. Schlüsse können deshalb nur aus dem Vergleich eigener Daten gezogen werden.

Eine ähnlich breite Te 4d-Linie wurde auf der CdS (0001) Oberfläche beobachtet, wenn diese mit einer geringen Menge CdTe behandelt wurde ([Abbildung 5.9](#)). In beiden Fällen wird die Verbreiterung hauptsächlich durch chemisch verschobene Linien auf Seiten hoher Bindungsenergien getragen, was auf ähnliche Bindungszustände des Tellurs auf der CdS-Schicht und dem CdS-Kristall hindeutet. Das Tellur könnte zu einer Reduzierung der CdS-Oberflächenspannung führen, weshalb der Einbau oder das Aufschwimmen von Tellur auf den CdS-Schichten energetisch günstig wäre. Verschiedene Modelle für Tellur auf der CdS

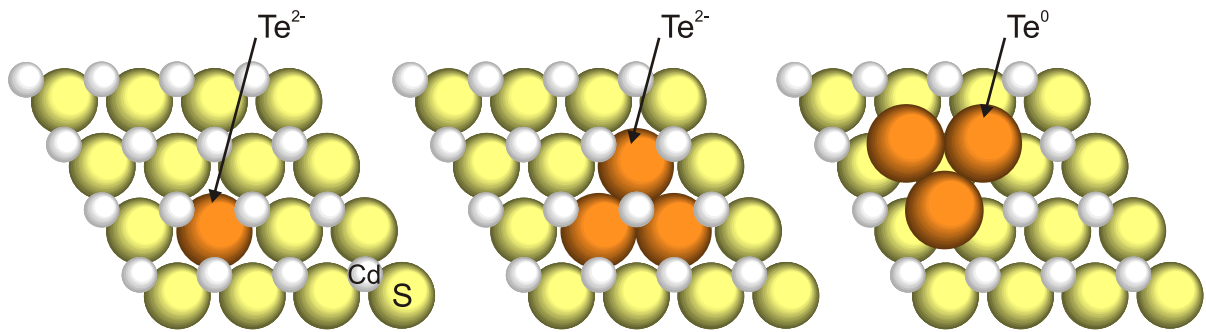
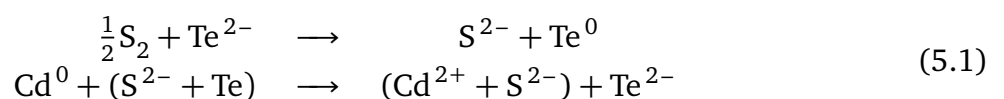


Abbildung 5.34.: Modelle für den Einbau oder die Anlagerung von Tellur an CdS-Schichten, die auf CdTe (111) gewachsen wurden.

(0001) Oberfläche oder substituiert in der Oberfläche sind in Abbildung 5.34 dargestellt.

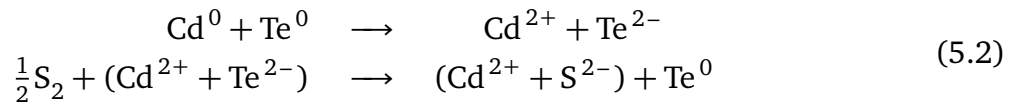
Wie in Abschnitt 5.3.1 angemerkt, könnte dieses Tellur Einfluss auf die Reaktion der Cd-Atome und S₂-Moleküle zu CdS nehmen und als eine Art "Surfactant" [243] die Reaktionskinetik positiv beeinflussen. Wie Espinós et al. [225] herausstellen, ist ein Redoxmechanismus nötig, der die Ionisation der S- und Cd-Atome voneinander abkoppelt, so dass dieser nicht mehr vom Zusammentreffen der beiden Spezies abhängt (2-Teilchen-Prozess). Wenn die Substratoberfläche einen solchen Mechanismus zur Verfügung stellt und eine der beiden Spezies reduzieren bzw. oxidieren kann, dann besteht für die andere Spezies eine "homogene Saat" an Nukleationspunkten.

Es ist nun zu klären, ob das Tellur eventuell die Reduktion der S-Atome oder die Oxidation der Cd-Atome unterstützt. Die XPS-Untersuchungen haben gezeigt, dass die S 2p-Linie der auf CdTe (111) gewachsenen CdS-Schichten gegenüber den Kristalloberflächen verbreitert ist. Falls dies im Zusammenhang mit dem Tellur steht, könnte eine Reaktion in Form von Gleichung 5.1 bestehen (vgl. Reaktion mit TiO_{1,73} in [225]). Im ersten Schritt kommt es wegen der höheren Elektronegativität des Schwefels zu einer Oxidation des Tellurs, welches damit aus der oberen Lage der CdTe-Oberfläche herausgelöst wird. Im zweiten Schritt wird Cadmium oxidiert wodurch sich CdS bildet und Tellur wieder reduziert wird. Mit dieser Formel wäre die niederenergetische OF3-Komponente des Schwefels durch adsorbiertes S²⁻, welches noch nicht zu CdS weiterreagiert ist, und die hochenergetische OF3-Komponente des Tellurs durch reduziertes Te⁰ zu erklären.

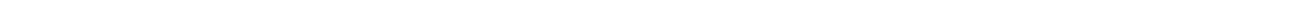


Eine Reaktion, bei der im ersten Schritt Cadmium oxidiert wird, ist ebenfalls denkbar, wenn angenommen wird, dass Tellur schon aus Gründen der CdS-Oberflächenspannung aufschwimmt und dort wie im rechten Teil von Abbildung 5.34 dargestellt eine stabile Te-Te

Verbindung bildet. In diesem Fall bestünde für die Cd-Atome eine ähnliche Situation wie während des CdTe-Wachstums. Im ersten Schritt reagieren die Cd-Atome mit dem homogen verteilten Tellur. Im zweiten Schritt wird dann der Schwefel reduziert und in Form von CdS fest gebunden (Gleichung 5.2). Bei diesem Ansatz sind alle Te-Komponenten im XPS durch die sehr ähnliche Situation zur CdS-Kristalloberfläche beschreibbar. Die OF3-Komponente des Schwefels könnte in diesem Fall mit zweifach unabgesättigten CdS-Oberflächenatomen erklärt werden.



Der in den letzten Absätzen geführten Diskussion liegt die Ähnlichkeit der Te-Linie einer dünnen CdTe-Schicht auf dem CdS-Kristall und von aufgeschwommenem Tellur auf der CdS-Schicht, jeweils mit hexagonaler Oberflächenorientierung, zu Grunde. Die breite Te-Linie auf der CdS-Schicht mit rechteckiger Oberflächenelemente zeigt in Bezug auf Form und relative Lage der überlappenden Te-Komponenten große Ähnlichkeit zu diesen Fällen, jedoch wurde kein Pendant auf der CdS (10 $\bar{1}$ 0) Kristalloberfläche beobachtet. Eine Ursache dafür könnte in der veränderten kubischen Struktur der CdS-Schicht oder einer erhöhten Unordnung liegen, die für eine Schicht im Vergleich zu einem Einkristall zu erwarten ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Ausbildung von (111) orientierten Facettenoberflächen, die zwar im LEED nicht hervortraten, aber auf Grund des erhöhten Untergrunds nicht auszuschließen sind. Im Falle einer Stabilisierung von hexagonalen (0001) oder (111) CdS-Oberflächen durch eine Te-Terminierung wäre deren Ausbildung schlüssig.





6 Elektronische Eigenschaften der Grenzflächen von II-VI-Halbleitern

In diesem Kapitel wird die elektronische Wechselwirkung an Grenzflächen zwischen II-VI-Halbleitern untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterstruktur kommt es am Kontakt zu strukturellen Defekten (Kapitel 5), die die Bildung des Heteroübergangs beeinflussen können. Um die Auswirkung der Fehlanpassung herauszuarbeiten, wurden Experimente mit verschiedenen Substratbedingungen und Temperaturen durchgeführt. In Kapitel 6.1 wird die Kontaktbildung für die Abscheidung von CdTe auf CdS-Substraten untersucht. In diesem Fall könnten durch die größere Gitterkonstante des CdTe Kompressionsspannungen im Film auftreten. Der umgekehrte Fall für die Abscheidung von CdS auf CdTe-Substraten wird in Kapitel 6.2 behandelt. In diesem Fall könnten Zugspannungen in der Schicht die Kontaktbildung beeinflussen. Anschließend werden in Kapitel 6.3 die Ergebnisse mit Kontaktbildungen anderer Materialsysteme und mit Literaturdaten verglichen.

6.1 Die CdTe/CdS-Grenzfläche

Auf CdS (0001) und (10 $\bar{1}$ 0) orientierten Substraten wurde bei Temperaturen von 220 °C und 340 °C CdTe-Schichten schrittweise aufgedampft. Nach jedem Schritt wurden XP-Spektren der Rumpfniveaus von Cadmium-, Schwefel- und Tellur sowie das Valenzband gemessen. Exemplarisch ist hierfür die Aufdampfreihe für das Experiment auf CdS (0001) bei einer Substrattemperatur von 340 °C in Abbildung 6.1 dargestellt. Neben den in Kapitel 5.1 bereits genannten Effekten, führt die Abscheidung von CdTe zu einer Verschiebung der Emissionslinien zu niedrigen Bindungsenergien. In der Abbildung ist dies bei der Cd 3d_{5/2} und der S 2p Emission deutlich zu erkennen. Im Valenzband führt die Abscheidung ebenfalls zu einer Verschiebung und zusätzlich zu einer Überlagerung der Bänder des Substrates und der Schicht, wie es nach einer Aufdampfzeit von 1 min zu erkennen ist.

Auf Grund dieser Überlagerung ist die Bestimmung der Bandanpassung zwischen CdS und CdTe nicht allein aus Messung der Valenzbänder möglich. Jedoch ist dies über einen Umweg möglich, für den die Kenntnis der exakten Bindungsenergie eines Rumpfniveaus jeweils von Schicht und Substrat nötig ist, die im Folgenden bestimmt werden. Die Cd-Linien scheiden hierfür aus, da der Unterschied der Bindungsenergie zwischen Cd in CdS und Cd in CdTe nur gering ist und die jeweiligen Anteile nicht auseinandergelassen werden können. Die Lini-

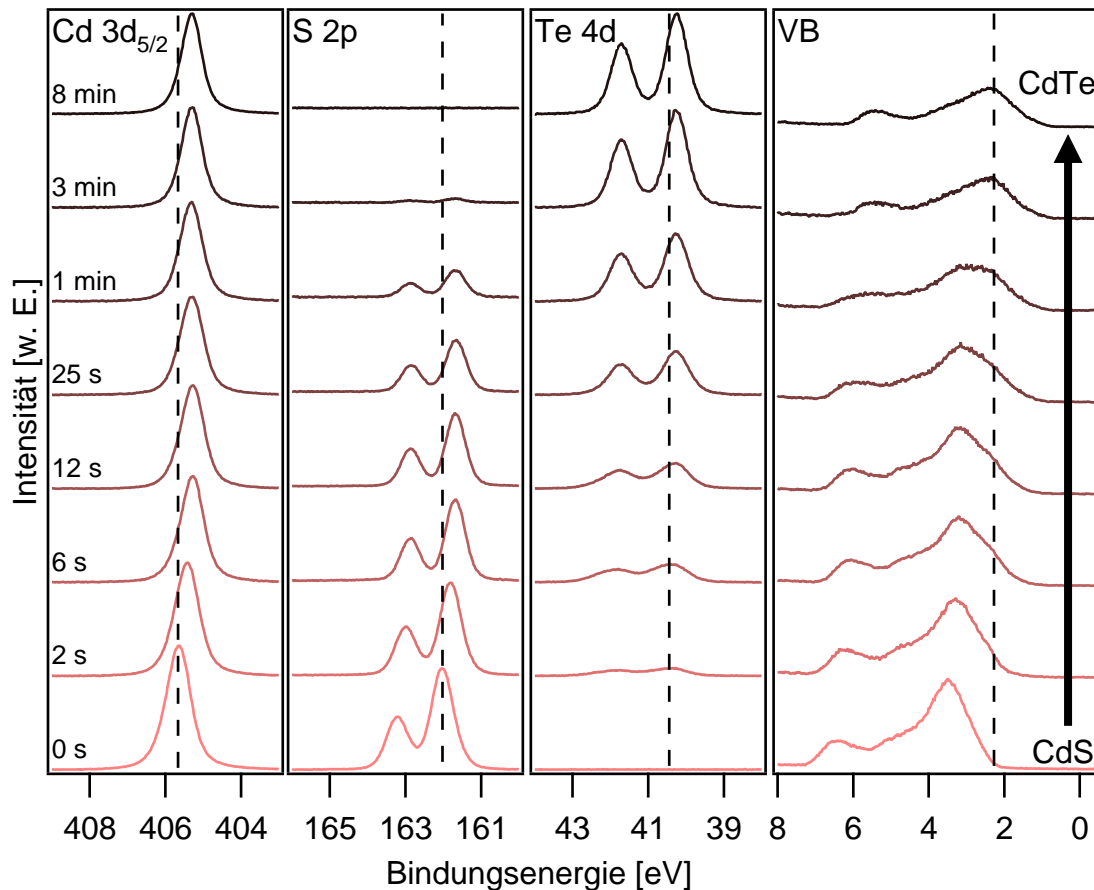


Abbildung 6.1.: Hochauflösende XP-Spektren der Cd $3d_{5/2}$, S 2p und Te 4d Linien sowie des Valenzbandes einer schrittweise abgeschiedenen CdTe-Schicht auf CdS (0001) bei 340°C und 630 eV Anregungsenergie. Die Abscheidezeiten sind im ersten Graphen angegeben.

en von Schwefel und Tellur zeigen bei oberflächenempfindlicher Messung eine Veränderung ihrer Form auf Grund von Reaktionen an der Grenzfläche wodurch die Ermittlung der Bindungsenergie der jeweiligen Volumenlinie (Komponente B in den vorangehenden Kapiteln) erschwert wird. Aus diesem Grund wurden Messungen bei einer volumenempfindlichen Anregung von 630 eV verwendet, bei denen die Verbreiterung und damit der Fehler durch eine falsche Anpassung der Oberflächenkomponenten geringer ist. Ein Nachteil besteht jedoch in einem verringerten Wirkungsquerschnitt bei hohen Anregungsenergien wodurch gerade die Te-Linie bei geringer Bedeckung sehr intensitätsschwach ist und die Anpassung erschwert wird. Zur mathematischen Anpassung der Linien wurden die Parameter verwendet, die in Kapitel 5.1 bestimmt wurden. Die Volumenkomponente wurde jeweils der Linie höchster Intensität zugeordnet.

Die Position des Valenzbandmaximums wurde durch eine lineare Anpassung der Flanke auf Seiten geringer Bindungsenergien ermittelt. Bei den CdTe-Schichten und bei den (0001) orientierten CdS-Kristallen werden zwei annähernd lineare Bereiche 1 und 2 beobachtet, die bei der Anpassung zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen führen (Abbildung 6.2). Das

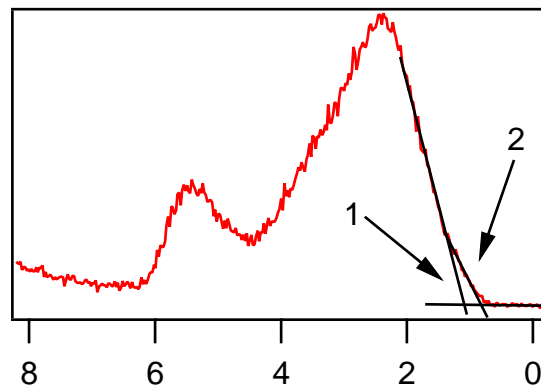


Abbildung 6.2.: Anpassung eines Valenzbandmaximums von CdS oder CdTe, bei der zwei annähernd lineare Bereiche ermittelt werden.

Valenzbandmaximum wurde in diesen Fällen an der Kante 2 bestimmt was im Folgenden deutlich wird.

In [Abbildung 6.3](#) wird der Verlauf der Bindungsenergien des S $2p_{3/2}$ und des Te $4d_{5/2}$ Niveaus gegenüber der nominell abgeschiedenen CdTe-Schichtdicke dargestellt. In allen Messkurven wird eine Verringerung der Bindungsenergie mit zunehmender Schichtdicke beobachtet. Die Verläufe des Schwefels und des Tellurs eines Experiments sind annähernd parallel. Dies deutet darauf hin, dass es durch die Bildung der Grenzfläche zu einer Bandverbiegung im CdS kommt. Aufgrund der geringen Schichtdicke besteht keine Verbiegung im CdTe. Geringe Abweichungen von dem parallelen Verlauf gerade auf dem hexagonalen Substrat sind vermutlich durch die Anpassung der stark verbreiterten Te-Linie bei geringer Bedeckung bedingt.

Im (0001) orientierten CdS-Substrat wird bei geringer Temperatur eine Bandverbiegung eV_b von $0,4 \pm 0,05$ eV und bei hoher Temperatur von $0,35 \pm 0,05$ eV zu niedrigen Energien beobachtet. Im $(10\bar{1}0)$ orientierten Substrat liegt diese bei $0,35 \pm 0,05$ eV und $0,17 \pm 0,05$ eV. Auffällig ist, dass die Proben bei hoher Substrattemperatur tendenziell kleinere Verbiegungen zeigen.

Die Bindungsenergie des S $2p_{3/2}$ Niveaus beträgt auf dem (0001) Substrat zu Beginn $162,02 \pm 0,05$ eV. Mit einer Fermi-niveau-Position von $E_F - E_{VB} = 2,22 \pm 0,05$ eV ergibt dies einen Abstand zwischen Valenzbandmaximum und S $2p_{3/2}$ Niveau von $E_B^{VB} = 159,8 \pm 0,1$ eV. Dieser Wert ist charakteristisch für diese Substratorientierung und wird nicht durch die CdTe-Abscheidung beeinflusst. Deshalb kann nun die Lage des Fermi-Niveaus im CdS während der Abscheidung aus der Lage der S-Linie bestimmt werden.

Auf dem $(10\bar{1}0)$ Substrat beträgt die Bindungsenergie des S $2p_{3/2}$ Niveaus zu Beginn $161,89 \pm 0,05$ eV. Mit einer Fermi-niveau-Position von $E_F - E_{VB} = 2,06 \pm 0,05$ eV ergibt dies eine Bindungsenergie relativ zum Valenzbandmaximum von $E_B^{VB} = 159,83 \pm 0,1$ eV.

Die Positionen des Fermi-niveaus und der Te $4d_{5/2}$ Linie für die CdTe-Schicht werden nach dem letzten CdTe-Depositionsschritt bestimmt. Dieser ist zum Teil nicht mehr in den Diagrammen von [Abbildung 6.3](#) dargestellt. Auf dem hexagonalen Substrat liegt die Te-Bindungsenergie

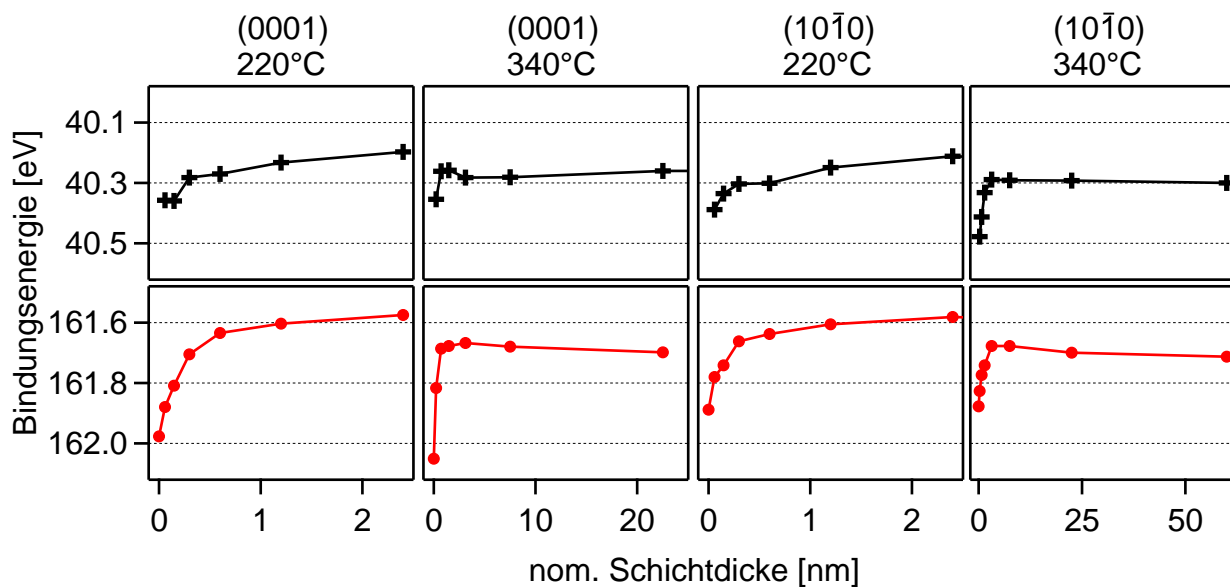


Abbildung 6.3.: Bindungsenergie des S $2p_{3/2}$ und Te $4d_{5/2}$ Niveaus in Abhängigkeit der nominal abgeschiedenen CdTe-Schichtdicke. Die Orientierung der CdS-Substrate und deren Temperatur sind jeweils über den Spalten angegeben.

der bei niedriger (hoher) Temperatur gewachsenen Schicht bei $40,2 \pm 0,05$ eV ($40,26 \pm 0,05$ eV). Mit einer Fermi-niveau-Position von $E_F - E_{VB} = 0,77 \pm 0,05$ eV ($0,83 \pm 0,05$ eV) ergibt dies eine Bindungsenergie relativ zum Valenzbandmaximum von $E_B^{VB} = 39,43 \pm 0,1$ eV ($39,43 \pm 0,1$ eV).

Auf dem $(10\bar{1}0)$ Substrat beträgt die Bindungsenergie des Te $4d_{5/2}$ Niveaus der bei niedriger (hoher) Temperatur gewachsenen Schicht $40,24 \pm 0,05$ eV ($40,26 \pm 0,05$ eV). Mit einer Fermi-niveau-Position von $E_F - E_{VB} = 0,77 \pm 0,05$ eV ($0,82 \pm 0,05$ eV) ergibt dies einen Abstand zwischen Valenzbandmaximum und S $2p_{3/2}$ Niveau von $E_B^{VB} = 39,47 \pm 0,1$ eV ($39,44 \pm 0,1$ eV).

Für beide Materialien ergeben sich somit konsistente Werte von E_B^{VB} für beide Oberflächenorientierungen. Dies rechtfertigt die Verwendung der Steigung 2 in Abbildung 6.2 zur Bestimmung des Valenzbandmaximums, da E_B^{VB} nur von Volumeneigenschaften und nicht von der Oberflächenorientierung abhängen darf.

In Abbildung 6.4 sind die Valenzbänder der CdS-Substrate und der CdTe-Schichten dargestellt. Die Energieachse wurde auf die Bindungsenergie der jeweiligen Volumenkomponente der S $2p_{3/2}$ bzw. Te $4d_{5/2}$ Linie normiert. Durch diese Form der Darstellung wären Bindungsenergie-differenzen zwischen den Valenzbandmaxima und den Kernniveaus direkt ersichtlich, die hier jedoch nicht auftreten. Bei den CdS-Kristalloberflächen ist deutlich die orientierungsabhängige Struktur der Kanten erkennbar. Durch die höhere Steigung bei der (0001) -orientierten Oberfläche im Bereich des Maximums, liegen die Maxima beider Orientierungen bei der gleichen Energie, womit auch die Bindungsenergie-differenzen orientierungsunabhängig sind.

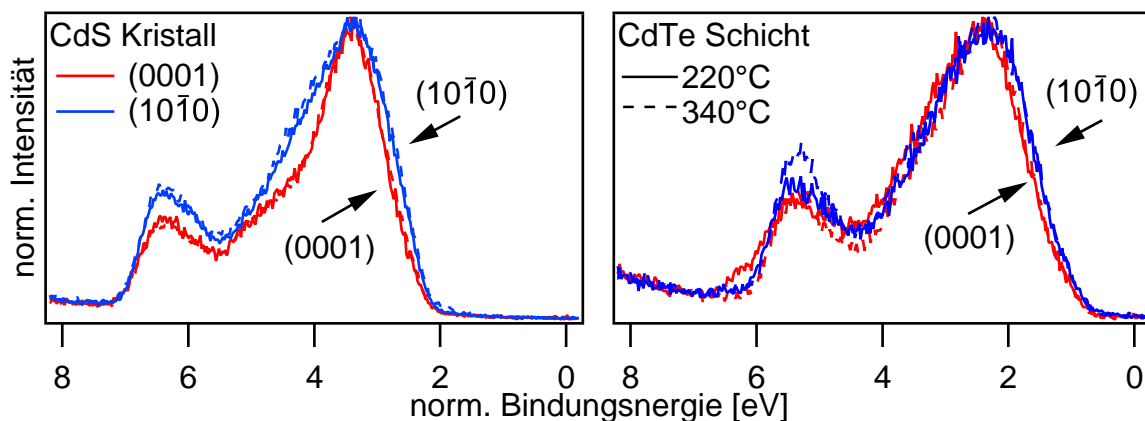


Abbildung 6.4.: XPS Detailmessungen von Valenzbändern der CdS-Substrate und CdTe-Schichten gemessen mit einer Anregungsenergie von 630 eV. Die Achsen sind auf maximale Intensität bzw. die Lage der S $2p_{3/2}$ (bei CdS) oder der Te $4d_{5/2}$ Linie (bei CdTe) normiert. Die Substratorientierungen und Temperaturen während der CdTe-Abscheidung sind in den Graphen angegeben.

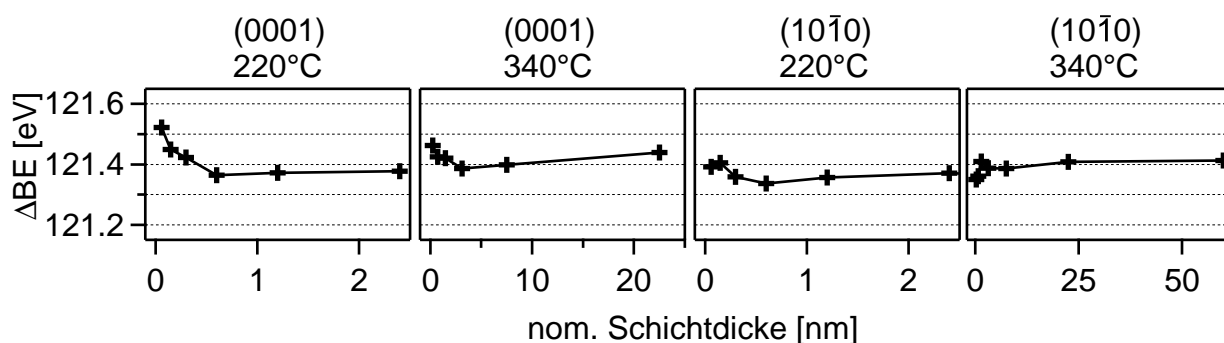


Abbildung 6.5.: Bindungsenergie­differenz der S $2p_{3/2}$ und Te $4d_{5/2}$ Niveaus in Abhängigkeit der nominell abgeschiedenen CdTe-Schichtdicke.

Bei den CdTe-Schichten zeichnet sich ein vergleichbares Bild. Beide Schichtorientierungen besitzen unterschiedliche Steigungen im Bereich der Kante. Durch eine etwas höhere Steigung bei der hexagonal orientierten Schicht liegen die Maxima bei gleicher Energie was auch die orientierungs- und temperaturunabhängige Bindungsenergie­differenz verbildlicht.

In Abbildung 6.5 ist die Bindungsenergie­differenz ΔBE zwischen den Te $4d_{5/2}$ und den S $2p_{3/2}$ Niveaus gegenüber der nominellen Schichtdicke aufgetragen. Der Verlauf ist in allen Experimenten annähernd konstant. Die Abweichung zu größeren Werten auf dem hexagonalen Substrat gehen auf die verbreiterte Te-Linie und die geringe Intensität bei geringer Bedeckung zurück. Die verlässlichsten Werte werden im Bereich mittlerer Bedeckung gefunden, da hier beide Linien mit ausreichend hoher Intensität und geringer Linienbreite vorliegen. Ein Einfluss der Substratorientierung oder Temperatur kommt nicht zum Ausdruck und es kann für alle Experimente ein Mittelwert von $\Delta BE = 121,39 \pm 0,05$ eV angegeben werden.

Aus den ermittelten Werten kann nun eine klare Aussage über die Bandanpassung an der

Substrat		ΔE_{VB}	ΔE_{LB}
Orientierung	Temperatur	[eV]	[eV]
(0001)	220 °C	1.04	-0.11
(0001)	340 °C	1.01	-0.08
(10 $\bar{1}0$)	220 °C	1.05	-0.12
(10 $\bar{1}0$)	340 °C	0.99	-0.06

Tabelle 6.1.: Ermittelte Valenz- und Leitungsbandsprünge für die in dieser Arbeit ermittelten Grenzflächen zwischen CdS-Substraten und CdTe-Schichten. Die Ungenauigkeit liegt im Bereich von $\pm 0,05$ eV.

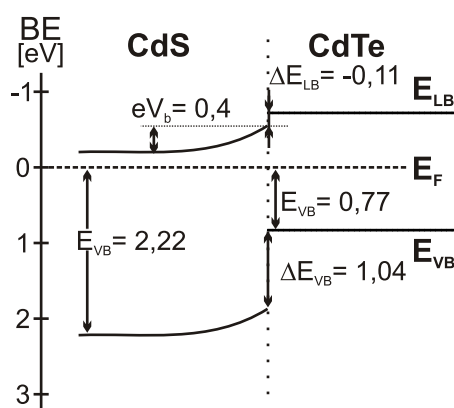


Abbildung 6.6.: Energiediagramm der CdTe/CdS Grenzfläche am Beispiel der bei 220 °C abgeschiedenen CdTe-Schicht auf dem CdS (0001) Substrat.

Grenzfläche zwischen dem CdS-Substrat und der CdS-Schicht getroffen werden. Die Werte für den Valenzbandsprung ΔE_{VB} liegen für alle Experimente orientierungs- und temperaturunabhängig bei $1,02 \pm 0,05$ eV (Tabelle 6.1). Weiterhin wurde mit den Bandlücken von CdTe (1,49 eV) und CdS (2,42 eV) der dazugehörige Leitungsbandsprung ΔE_{LB} zu $-0,09 \pm 0,05$ eV ermittelt. Die Lage der Bänder zueinander entspricht der Anpassung des Typs II mit $\Delta E_{VB} > 0$, $\Delta E_{LB} < 0$. Das daraus resultierende Energiediagramm ist exemplarisch an der Abscheidung bei 220 °C auf dem CdS (0001) Substrat in Abbildung 6.6 gezeigt. Für die Schichten, die bei höherer Substrattemperatur abgeschieden wurden, wäre im Unterschied eine etwas geringere Bandverbiegung im Substrat anzugeben.

6.2 Die CdS/CdTe-Grenzfläche

Auf CdTe (111) und (110) Substraten wurden CdS-Schichten bei 250 °C und 380 °C abgeschieden und XPS-Messungen bei einer Anregungsenergie von 630 eV entsprechend der Beschreibung des vorangegangenen Abschnitts 6.1 ausgewertet. Eine solche Messreihe ist in Abbildung 6.7 am Beispiel der Abscheidung bei 380 °C auf CdTe (111) gezeigt. Hierbei ist

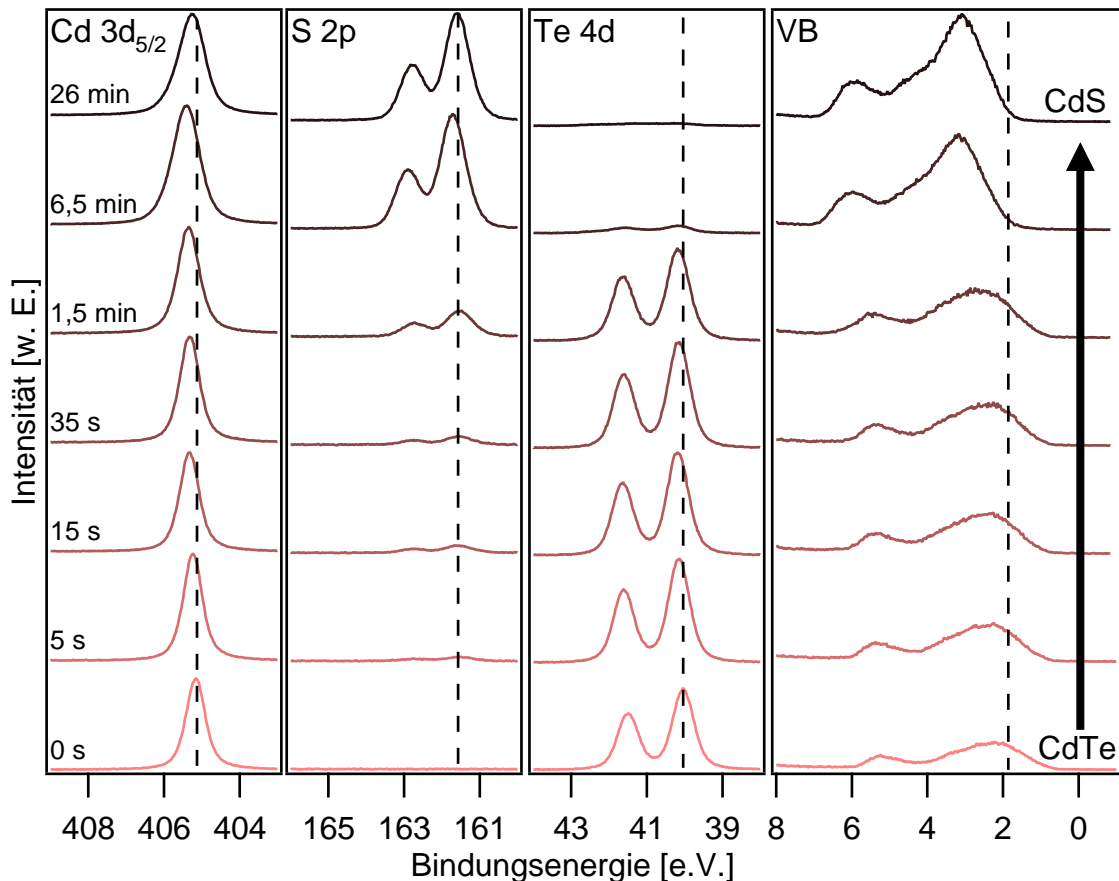


Abbildung 6.7.: Hochauflösende XP-Spektren der Cd 3d_{5/2}, S 2p und Te 4d Linien sowie des Valenzbandes einer schrittweise abgeschiedenen CdS-Schicht auf CdTe (111) bei 380 °C und 630 eV Anregungsenergie. Die Abscheidezeiten sind im ersten Graphen angegeben.

eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien für die Kernniveaus als auch des Valenzbands zu erkennen. Im mittleren Bereich nach einer Abscheidezeit von etwa 1,5 min wird eine Überlagerung der Valenzbänder von Substrat und Schicht beobachtet. Wie bei den Experimenten im vorangegangenen Abschnitt zeigen die Valenzbandkanten der CdTe-Oberflächen und der hexagonalen CdS-Oberflächen zweite lineare Bereiche (vgl. Abbildung 6.2). In diesen Fällen wurde der Bereich 2 für die Ermittlung der Bandanpassung herangezogen, was im Folgenden zur Ermittlung konsistenter Werte führt und somit diese Wahl rechtfertigt. Auf der CdS-Schichtoberfläche mit rechteckiger Oberflächenelemente existiert lediglich ein linearer Bereich an der Kante.

In Abbildung 6.8 ist die Bindungsenergie der S 2p_{3/2}- und Te 4d_{5/2}-Niveaus in Abhängigkeit der nominellen CdS-Schichtdicke aller untersuchten Proben dargestellt. Auf dem hexagonalen Substrat wird bei beiden Experimenten nach dem ersten Depositionsschritt eine Verschiebung der Te 4d_{5/2}-Linie um $0,14 \pm 0,05$ eV zu höheren Energien beobachtet. In den folgenden Schritten ist die Bindungsenergie nahezu konstant. Die Verschiebung deutet darauf hin, dass die Abscheidung von CdS zu einer Bandverbiegung eV_b im CdTe-Substrat führt,

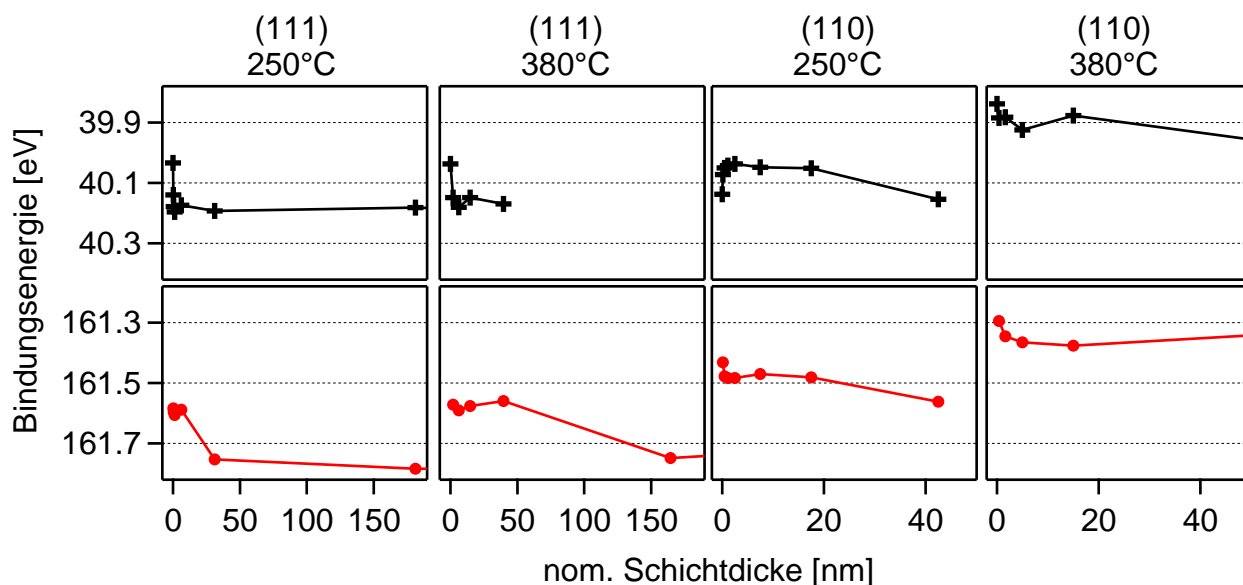


Abbildung 6.8.: Bindungsenergie des S $2p_{3/2}$ - und Te $4d_{5/2}$ -Niveaus in Abhängigkeit der nominell abgeschiedenen CdS-Schichtdicke. Die Orientierung der CdTe-Substrate und deren Temperatur sind jeweils über den Spalten angegeben.

die bereits durch eine geringe Menge CdS vollständig ausgebildet wird. Die S $2p_{3/2}$ -Linie zeigt in den ersten Schritten keine Veränderung und erst in den letzten Schritten wird ein Sprung von $0,17 \pm 0,05$ eV zu höheren Energien detektiert, der auf eine Bandverbiegung in der CdS-Schicht zurückgehen könnte. Bei hoher Substrattemperatur, schiebt die Linie im letzten Schritt wieder zu niedrigeren Energien (nicht im Diagramm dargestellt). Dies könnte auf das Tellur zurück gehen, welches auf der Schichtoberfläche aufschwimmt (Abschnitt 5.2.5).

Auf dem rechteckigen Substrat liegen die Datenpunkte gegenüber den Messungen auf dem hexagonalen Substrat bei geringeren Bindungsenergien. Sehr deutlich ist dies bei hoher Substrattemperatur. Die Ursache wird in einer linearen Energieverschiebung im Analysesystem vermutet und nicht auf die Probenpräparation zurückgeführt, da trotz dieser Verschiebung im Folgenden Werte ermittelt werden, die sich konsistent in die Ergebnisse der anderen Experimente einreihen. Die Te-Linie schiebt bei geringer Temperatur nach dem ersten Depositi-onsschritt um $0,09 \pm 0,05$ eV zu geringerer Energie und ist dann nahezu konstant. Bei hoher Temperatur ist keine Verschiebung augenfällig und die Werte streuen um $39,88 \pm 0,05$ eV. Die S-Linie zeigt bei beiden Temperaturen einen sehr geringen Anstieg der Bindungsenergie im Bereich von $0,07 \pm 0,05$ eV.

Um die Lage der Valenzbandmaxima von CdTe-Substrat und CdS-Schicht auch während der Deposition exakt bestimmen zu können, muss der Abstand zwischen Valenzbandmaximum und der jeweiligen Kernniveaus vor und nach Abscheidung einer dicken Schicht ermittelt werden. Die Bindungsenergie des Te $4d_{5/2}$ Niveaus beträgt auf dem (111) orientierten Substrat vor der Abscheidung $40,04 \pm 0,05$ eV. Mit einer Fermi-niveau-Position von $E_F - E_{VB} = 0,59 \pm 0,05$ eV entspricht dies einer relativen Bindungsenergie von $E_B^{VB} = 39,45 \pm 0,1$ eV. Auf

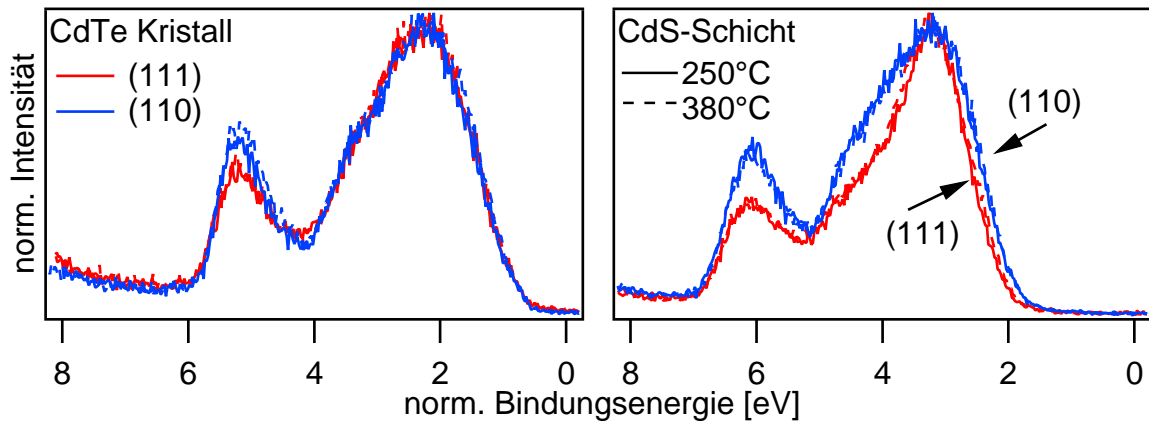


Abbildung 6.9.: XPS Detailmessungen von Valenzbändern der CdTe-Substrate und CdS-Schichten gemessen mit einer Anregungsenergie von 630 eV. Die Achsen sind auf maximale Intensität bzw. die Lage der Te $4d_{5/2}$ Linie (bei CdTe) bzw. S $2p_{3/2}$ (bei CdS) normiert. Die Substratorientierungen und Temperaturen während der CdS-Abscheidung sind in den Graphen angegeben.

dem rechteckigen Substrat werden bei beiden Proben trotz gleicher Präparationsbedingungen unterschiedliche absolute Werte ermittelt. Die Bindungsenergie des Te-Niveaus wird zu $40,14 \pm 0,05$ eV und zu $39,88 \pm 0,05$ eV ermittelt bei Fermienergie-Positionen von $E_F - E_{VB} = 0,67 \pm 0,05$ eV und $0,36 \pm 0,05$ eV. Der Abstand zwischen Valenzbandmaximum und dem Te $4d_{5/2}$ Niveau ist jedoch bei beiden Proben gleich und liegt mit $E_B^{VB} = 39,48 \pm 0,1$ eV im gleichen Bereich wie für die (111) orientierte Oberfläche.

Nach dem letzten Depositionsschritt bei niedriger (hoher) Substrattemperatur auf dem CdTe (111) Substrat liegt die Bindungsenergie des S $2p_{3/2}$ -Niveaus bei $161,78 \pm 0,05$ eV ($161,62 \pm 0,05$ eV). Das Fermienergie wird zu $E_F - E_{VB} = 1,93 \pm 0,05$ eV ($1,79 \pm 0,05$ eV) bestimmt. Daraus resultiert eine relative Bindungsenergie von $E_B^{VB} = 159,85 \pm 0,1$ eV ($159,84 \pm 0,1$ eV). Bei dem Wachstum der Schicht auf dem rechteckigen Substrat bei niedriger (hoher) Temperatur liegt das S $2p_{3/2}$ -Niveau bei $161,56 \pm 0,05$ eV ($161,19 \pm 0,05$ eV). Mit einer Fermienergie-Position von $E_F - E_{VB} = 1,69 \pm 0,05$ eV ($1,3 \pm 0,05$ eV) entspricht dies einem Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Kernniveau von $E_B^{VB} = 159,87 \pm 0,1$ eV ($159,89 \pm 0,1$ eV).

Die hier ermittelten relativen Bindungsenergien lassen sich an Valenzbandspektren verbildlichen, die auf die Lage der entsprechenden Kernniveaus normiert wurden (Abbildung 6.9). Wie die Berechnungen bereits gezeigt haben, werden hierbei keine Unterschiede in den Valenzbandkanten der CdTe-Substrate beobachtet. Desweiteren ist die Form und die Breite des Valenzbandes nahezu orientierungsunabhängig. Bei den CdS-Schichten zeigt das Valenzband eine stark orientierungsabhängige Struktur, wie es bereits auch bei den CdS-Kristalloberflächen beobachtet wurde (Abbildung 6.4). Durch unterschiedliche Steigungen im Bereich der Kante liegt das Maximum jedoch bei gleicher Energie. Somit zeigen auch die

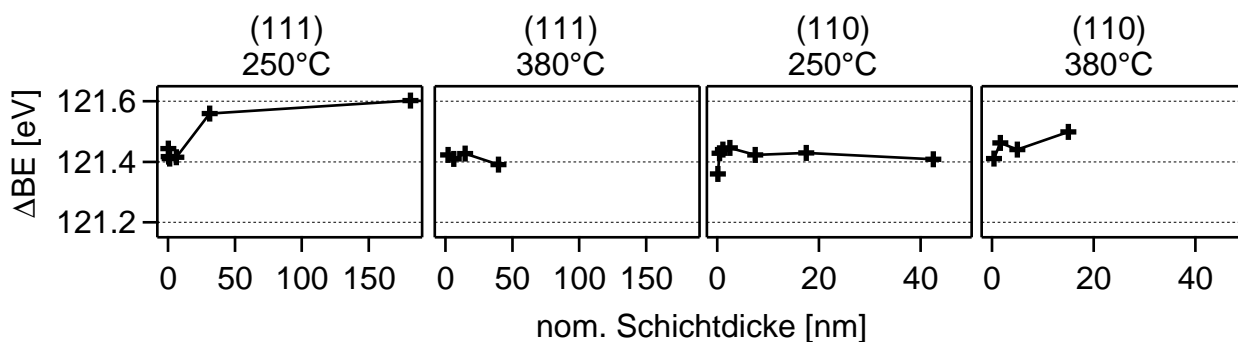


Abbildung 6.10.: Bindungsenergiedifferenz der S $2p_{3/2}$ und Te $4d_{5/2}$ Niveaus in Abhängigkeit der nominell abgeschiedenen CdS-Schichtdicke.

Substrat		ΔE_{VB} [eV]	ΔE_{LB} [eV]
Orientierung	Temperatur		
(111)	250 °C	1,04	-0,11
(111)	380 °C	1,03	-0,1
(110)	250 °C	1,03	-0,1
(110)	380 °C	1,02	-0,09

Tabelle 6.2.: Ermittelte Valenz- und Leitungsbandsprünge für die in dieser Arbeit ermittelten Grenzflächen zwischen CdTe-Substraten und CdS-Schichten. Die Ungenauigkeit liegt im Bereich von $\pm 0,05$ eV.

relativen Bindungsenergien keinen Einfluss der Oberflächenorientierung und Substrattemperatur während der Abscheidung.

Die Bindungsenergiedifferenz ΔBE zwischen den Te $4d_{5/2}$ und den S $2p_{3/2}$ Niveaus ist in Abbildung 6.10 gegenüber der nominellen Schichtdicke aufgetragen. Auf dem hexagonalen Substrat wird bei niedriger Temperatur in den letzten Depositionsschritten ein Sprung um $+0,17 \pm 0,05$ eV beobachtet, der durch eine Verschiebung des S-Niveaus bei konstanten Te-Niveau verursacht wird und auf eine Bandverbiegung in der CdS-Schicht zurückgehen könnte. Bei der hohen Substrattemperatur wird eine ähnliche Verschiebung der S-Linie in den letzten Schritten beobachtet. Die Datenpunkte wurden hier jedoch ausgespart, da die breite Te-Linie in diesem Bereich nicht mehr dem Substrat zugeordnet werden kann.

Die verlässlichsten Datenpunkte, die für die Bestimmung der Bandanpassung herangezogen werden können, liegen im ersten und mittleren Teil der Depositionsschritte, da mit zunehmender Breite der Te-Linie die Unsicherheit steigt. In diesem Bereich kann der Verlauf der Bindungsenergiedifferenz in allen Experimenten als konstant angenommen werden. Ein Einfluss von Orientierung und Temperatur des Substrates kann nicht festgestellt werden, weshalb hier ein Mittelwert von $\Delta BE = 121,43 \pm 0,05$ eV angegeben werden kann.

Aus den ermittelten Werten kann nun eine Aussage über die Bandanpassung zwischen den CdTe-Kristalloberflächen und den CdS-Schichten getroffen werden. Da die relativen Bindungsenergien E_B^{VB} der S $2p$ - und Te $4d_{5/2}$ -Linien als auch deren Bindungsenergiedifferenzen

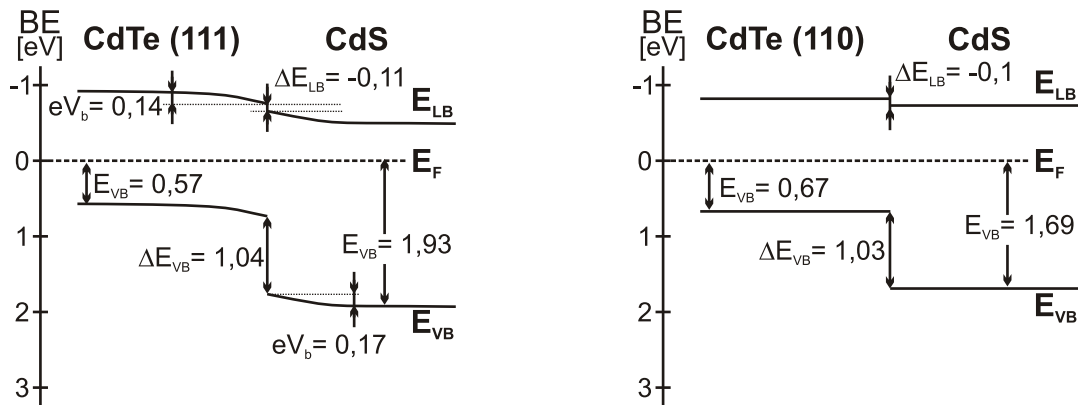


Abbildung 6.11.: Energiediagramm der CdS/CdTe Grenzfläche am Beispiel der bei 250 °C abgeschiedenen CdS-Schicht auf dem CdTe (111) und (110) Substrat.

ΔBE keinen Einfluss der Substratorientierung und Temperatur zeigten, liegt auch der ermittelte Valenzbandsprung ΔE_{VB} aller Experimente im gleichen Bereich und es kann ein Mittelwert von $1,03 \pm 0,05$ eV angegeben werden. Der Leitungsbandsprung ist mit dem Valenzbandsprung in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die Anpassung entspricht dem Typ II mit $\Delta E_{VB} > 0$, $\Delta E_{LB} < 0$, so wie es auch für die umgekehrte Schichtreihenfolge in Abschnitt 6.1 ermittelt wurde. Es zeigt sich also, dass auch die Reihenfolge keinen Einfluss auf die Bandanpassung hat.

Das daraus resultierende Energiediagramm ist exemplarisch für die Abscheidungen bei niedriger Temperatur für beide Substratorientierungen in Abbildung 6.11 gezeigt. Als Unterschied zeigen diese Bandverbiegungen in Substrat und Schicht, die nur bei Abscheidung auf dem hexagonalen Substrat beobachtet wurden. Hierauf wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

6.3 Zusammenfassung und Diskussion

In den letzten beiden Abschnitten wurde die Bandanpassung an CdTe/CdS und CdS/CdTe Grenzflächen für verschiedene Substratorientierungen und Substrattemperaturen mit hochauflösenden XPS Messungen untersucht und ein konstanter Valenzbandsprung ΔE_{VB} von $1,02 \pm 0,05$ eV ermittelt. Dieses Ergebnis soll nun durch einen Vergleich mit Literaturdaten bewertet werden.

Für die Bandanpassung zwischen CdTe und CdS-Substraten sind bisher ausschließlich Untersuchungen auf polykristallinen Schichten bekannt, die in mehreren Arbeiten von Fritsche et al. [244–246] durchgeführt wurden (Tabelle 6.3). Der Valenzbandsprung von $\Delta E_{VB} = 1,01 \pm 0,05$ eV, der für Substrattemperaturen zwischen Raumtemperatur und 280 °C ermittelt wurde, entspricht sehr gut den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werten für beide

Grenzfläche	Temperatur [°C]	Abscheidemethode	ΔE_{VB} [eV]	Quelle
CdTe/poly-CdS	25	PVD(CdTe)	0,93	[244]
CdTe/poly-CdS	25-280	PVD(CdTe)	1,01	[245, 246]
CdS/CdTe(111)	150-350	PVD(Cd+S)	0,58	[235]
CdS/CdTe(111)	100-300	PVD(CdS)	1	[244]
CdS/CdTe($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	150-350	PVD(Cd+S)	0,78	[235]
CdS/CdTe(110)	250	PVD(CdS)	0,65	[173]
CdS/CdTe(110)	100-300	PVD(CdS)	1	[244]
CdS/CdTe(100)	100-300	PVD(CdS)	0,85	[244]
CdS/poly-CdTe	25-280	PVD(CdS)	0,79	[246]
Multischichtstapel (001)	-	Rechnung	0,99	[247]

Tabelle 6.3.: Übersicht über veröffentlichte Valenzbandsprünge ΔE_{VB} an CdTe/CdS und CdS/CdTe Grenzflächen. Angegeben ist die Substratorientierung (bei Einkristallen), die Substrattemperatur während der Präparation sowie die Abscheidemethode mit deren Ausgangsmaterial.

CdS-Substrate mit definierter Orientierung.

Für die umgekehrte Schichtreihenfolge CdS auf CdTe-Substraten sind neben Untersuchungen auf polykristallinen Substraten auch Ergebnisse von einkristallinen Substraten verschiedener Orientierung veröffentlicht. Für das polykristalline Substrat ermitteln Fritsche et al. [246] einen Valenzbandsprung von 0,79 eV. Die Werte für das (111)- bzw. das (110)-Substrat liegen in einem großen Bereich zwischen 0,58 eV und 1,0 eV bzw. 0,65 eV und 1,0 eV woraus sich kein eindeutiges Bild ergibt, da die Grenzfläche von Typ I und Typ II sein kann. Im Vergleich dazu liegt der in dieser Arbeit ermittelte Wert ΔE_{VB} von $1,02 \pm 0,05$ eV am oberen Rand.

Variationen der Bandanpassung können durch chemische Reaktionen oder einen Struktur-dipol an der Grenzfläche verursacht werden. Letzterer könnte bei der Betrachtung der polaren Grenzflächen CdTe/CdS(0001) und CdS/CdTe(111) eine Rolle spielen. Zusammen mit der abwechselnden Stapelung der Anion- und Kationlagen oszilliert das elektrische Feld in diesen Kristallrichtungen. Nach Harrison et al. [9] kann sich aus dieser Tatsache ein Dipol ergeben (Abschnitt 2.1.3). Dieser ist vom Aufeinandertreffen dieser Potentiale an der Grenzfläche bzw. von der Anordnung der verschiedenen Kationen und Anionen an der Grenzfläche abhängig. Besonders groß kann dieser Einfluss bei heterovalenten Grenzflächen sein, d.h. zwischen Halbleitern verschiedener Gruppen [248], da hier auf Grund unterschiedlicher Differenzen in der Elektronegativität die Ladung der Anion- und Kationlagen besonders groß ist. Für die Ge/GaAs und die GaAs/ZnSe Grenzflächen wurde ein Einfluss des Struktur-dipols auf die Bandanpassung von 0,28 eV bzw. 0,38 eV ermittelt [8, 54, 249]. Zwischen CdS und CdTe ist hierdurch nur ein geringer Einfluss zu erwarten, da es sich um ein homovalentes System aus der Gruppe der II-VI Halbleiter handelt. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit bestätigt diese Erwartung.

Ein weiterer Einfluss auf die Bandanpassung kann aus einer Verspannung der Gitter hervorgehen. Bei einer Gitterfehlpassung der beiden Materialien, kann das Schichtmaterial unterhalb einer kritischen Dicke die Gitterkonstante des Substrates annehmen. Hierbei treten biaxiale Spannungen auf, die die Symmetrie des Gitters verringern und die Entartung der Valenzzustände aufheben [43, 45, 250, 251]. Variationen der Valenzbandanpassung durch Verspannung liegen z.B. für das System InAs/GaAs bei 0,48 eV je nachdem, ob als Substrat InAs oder GaAs gewählt wird [42]. In der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls beide Materialien, also das mit der kleineren Gitterkonstante (CdS) als auch das mit der größeren (CdTe), als Substrat untersucht. Im ersten Fall könnten sich Kompressionsspannungen in der CdTe-Schicht und im zweiten Fall Zugspannungen in der CdS-Schicht aufbauen, die dann einen Unterschied in der Bandanpassung verursachen könnten. Dieser Einfluss wird nicht festgestellt, was als Hinweis für ein spannungsfreies Wachstum gesehen werden kann. Dies wurde auch erwartet, da die große Fehlanpassung zwischen CdS und CdTe von etwa 10% zur Bildung von Versetzungen an der Grenzfläche führt [176] und somit Spannungen direkt abgebaut werden (Kapitel 5.3).

Zusätzlich könnte die Kristallstruktur der Schicht Änderungen in der Bandanpassung verursachen. Dieser Einfluss kann an den CdS-Schichten diskutiert werden, die abhängig vom Substrat entweder in Zinkblende- oder Wurtzitstruktur aufwachsen. Aber auch hierbei wird in dieser Arbeit keine Variation der Bandanpassung beobachtet. Niles et al. hingegen bestimmen für die Grenzfläche zwischen einer CdS-Schicht mit Zinkblendestruktur und dem CdTe (110)-Substrat einen deutlich geringeren Valenzbandsprung von 0,65 eV [173]. Dieser Unterschied könnte auf die von Niles et al. verwendete Analyse zurückzuführen sein, bei der für die Bestimmung der Bandanpassung keine Kernniveaus verwendet wurden. Wie in der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls keine Bandverbiegung am CdS/CdTe(110) Kontakt detektiert. Gegenätzlich ist dort allerdings die höhere n-Dotierung des CdTe-Substrats, wonach auch am Kontakt das Fermi-Niveau bei $E_F - E_{VB} = 1,0$ eV liegen müsste. In der vorliegenden Arbeit zeigt sich für CdTe jedoch bei allen Experimenten eine Position des Fermi-Niveaus in der Mitte der Bandlücke im Bereich von 0,75 eV am Kontakt zum CdS. Davon ausgehend hätte auch bei den Experimenten von Niles et al. eine Bandverbiegung beobachtet werden müssen, wobei der dann ermittelte Valenzbandsprung, im gleichen Bereich wie in dieser Arbeit liegen würde.

Eine theoretische Bestimmung der Bandanpassung zwischen CdS und CdTe wurde von Wei et al. [247] durchgeführt. Als Randbedingung wurde hierbei eine spannungsfreie Grenzfläche angenommen und zusätzlich die Wechselwirkung zwischen flach liegenden d-Orbitalen und den Valenzbandmaxima (p-d Kopplung [252]) berücksichtigt. Der ermittelte Valenzbandsprung von 0,99 eV entspricht dabei sehr gut den in dieser Arbeit ermittelten Werten.

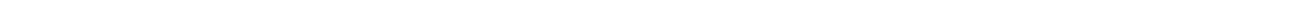
Bestimmungen aus Modellen zur Vorhersage des Valenzbandsprung geben demgegenüber eine schlechtere Abschätzung. Nach dem Anderson-Modell gleichen sich die Vakuumniveaus

der beiden Halbleiter am Kontakt an und die Anpassung ergibt sich aus der Differenz der Elektronenaffinitäten. Mit den Werten von Fritsche et al. [246] für CdS von 4,47 eV und CdTe von 4,51 eV und unter Berücksichtigung der Bandlücken von CdTe (1,49 eV) und CdS (2,42 eV) ergibt dies einen Valenzbandsprung von 0,89 eV. Abweichungen zu diesem Modell können sich aus der Tatsache ergeben, dass es keine Grenzflächendipole berücksichtigt und die Elektronenaffinität eine orientierungsabhängige Oberflächengröße und keine Materialkonstante ist.

Das Modell von Tersoff et al. [41] nutzt als Referenzniveau die "branch-point"-Energien E_{BP} , die sich aus den komplexen Bandstrukturen der jeweiligen Materialien ergeben [8, 41, 253]. Aus den Differenzen dieser Energiewerte für CdS und CdTe von 1,93 eV bzw. 1,12 eV ergibt sich ein ΔE_{VB} von 0,81 eV. Dieses Modell berücksichtigt zwar einen Dipolbeitrag durch einen Ladungsaustausch an der Grenzfläche, gilt aber auch nur für unpolare und scharfe Grenzflächen.

Die beste Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Bandanpassung ergibt sich demnach aus den Rechnungen von Wei et al. [247], was den verwendeten Ansatz für das System CdS-CdTe bzw. für Grenzflächen zwischen II-VI Halbleitern generell bestätigt. Es kann also von einer spannungsfreien Grenzfläche zwischen CdS und CdTe ausgegangen werden und einer Anpassung, die unabhängig von der Orientierung des Substrates bzw. der Schicht ist.

Im Hinblick auf polykristalline Schichten, wie sie in der CdTe-Solarzelle verwendet werden, kann demnach auch von einer Bandanpassung ausgegangen werden, die nicht von deren Struktur bzw. Textur beeinflusst wird. Deshalb sollten auch polykristalline Grenzflächen unabhängig von den Präparationsbedingungen generell Valenzband- bzw. Leitungsbandsprünge von etwa 1 eV bzw. -0,1 eV besitzen. Bestätigt wird dies bereits durch die Übereinstimmung zu den Messungen von Fritsche et al. [246]. Für die Solarzelle stellt dies eine ideale Anpassung dar, welche dem Transport von lichtinduzierten Photoelektronen vom CdTe zum CdS keine Barriere entgegenstellt.





7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Oberflächen und Grenzflächen von II-VI Halbleitern am Beispiel von CdS und CdTe untersucht. Dafür wurden sowohl CdS- als auch CdTe-Einkristalle mit definierter Oberflächenorientierung als Substrate präpariert, um darauf das jeweils andere Material als dünne Schicht abzuscheiden. Die Analyse dieser Proben erfolgte im Hinblick auf chemische, elektronische und strukturelle Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften mit hochauflösender XPS, LEED, AFM und XRD. Ein großer Teil der Daten wurde dafür am Synchrotron BESSY II in Berlin ermittelt.

Die Klasse der II-VI-Halbleiter enthält viele Verbindungen, die auf Grund ihrer elektronischen und optischen Eigenschaften für Wissenschaft und Technologie von großem Interesse sind. Für elektrische Bauteile spielen zwar die Volumeneigenschaften der verwendeten Materialien eine wichtige Rolle, die Funktionsweise wird aber auch in großem Maße durch die Eigenschaften der auftretenden Grenzflächen bestimmt. Für deren Vorhersage existieren zwar eine Reihe von theoretischen Modellen, die allerdings gerade bei komplizierten Grenzflächen abweichen können und somit eine experimentelle Bestimmung nötig ist. Untersuchungen an Grenzflächen wurden bisher für die Element- und die III-V-Halbleiter intensiv durchgeführt, für die II-VI-Halbleiter existiert jedoch nur eine weniger breite Datenlage. Es werden zwar Parallelen zu den III-V-Verbindungshalbleitern erwartet, die höhere Ionizität könnte aber auch zu Abweichungen führen.

Die Materialien CdS und CdTe haben sich bereits erfolgreich in der Photovoltaik durchgesetzt, dennoch besteht weiterhin großes Potential der Wirkungsgradsteigerung solcher Dünnschichtsolarmodule, welches durch ein besseres wissenschaftliches Verständnis ausgeschöpft werden könnte. Die unterschiedlichen Kristallstrukturen und der große Unterschied der Gitterkonstanten machen die Grenzfläche besonders interessant für eine materialwissenschaftliche Untersuchung, da hier Grenzflächendefekte unweigerlich vorhanden sind und deren Konsequenzen bzw. Einflussmöglichkeiten aus der Präparation erforscht werden können. Um den Einfluss der Substratorientierung klar herausarbeiten zu können, wurden deshalb in dieser Arbeit Schichten auf Einkristallobereflächen gewachsen und keine polykristallinen Substrate verwendet, wie sie in der Dünnschichtphotovoltaik üblich sind.

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Erkenntnisse dieser Experimente zusammengefasst. Eine tiefgründigere Diskussion dieser Ergebnisse und Gegenüberstellung mit Literaturdaten wird jeweils in den Zusammenfassungen der Kapitel [4,5](#) und [6](#) geführt.

Für die Durchführung der Wachstumsexperimente wurden CdS-Kristalle mit den Orientierungen (0001) und $(10\bar{1}0)$ und CdTe-Kristalle mit den Orientierungen (111) und (110) ausgewählt, deren Oberflächen deutlich unterschiedliche atomare Strukturen besitzen. Diese wurden zunächst durch Ionenbeschuss im Vakuum gereinigt und anschließend getempert, um Defekte auszuheilen. Mit LEED konnte eine hohe atomare Ordnung der so präparierten Oberflächen festgestellt und zusätzlich durch das Vorhandensein einer 2×2 Rekonstruktion zwischen der Anion- und Kation-terminierten Seite der polaren (0001) und (111) Oberflächen unterschieden werden.

Durch die detaillierte Analyse von Cd $3d_{5/2}$ -, S 2p- und Te 4d-Emissionslinien mittels hochauflösender XPS wurden an der Oberfläche zusätzliche Emissionslinien ermittelt, die gegenüber den Volumenlinien verschoben sind. Es konnte gezeigt werden, dass diese Linien auf einen "Surface core level shift" (SCLS) zurückgehen, wobei die Anzahl der Komponenten sowie die relative Verschiebung verschieden koordinierten Atomen in einem Oberflächenstrukturmodell zugeordnet werden konnten. Bei allen Substraten wird ein Verhalten beobachtet, das den III-V Halbleitern entspricht. Das ist eine 2×2 rekonstruierte Oberfläche bei den polaren, Kation-terminierten CdS (0001) und CdTe (111) Substraten durch Kation-Fehlstellen ("vacancy buckling" Modell) und eine unrekonstruierte Oberfläche bei den unpolaren CdS $(10\bar{1}0)$ und CdTe (110) Substraten.

Die relative Verschiebung der Oberflächenlinien gegenüber den Volumenlinien im XPS (SCLS) liegen für die CdS- und CdTe-Oberflächen im Bereich von +0,2 eV bis +0,47 eV für die Kationen und -0,2 eV bis -0,4 eV für die Anionen, wobei tendenziell für CdS und im Speziellen für CdS $(10\bar{1}0)$ größere Verschiebungen ermittelt werden. Für die CdTe (111)-Oberfläche kann keine bzw. nur eine sehr kleine Verschiebung festgestellt werden. Verschiebungen bei III-V Halbleitern liegen mit ihren Maximalwerten für Kationen von +0,31 eV und für Anionen von -0,4 eV im gleichen Bereich (Tabelle 4.7). Die höhere Ionizität der II-VI Halbleiter scheint demnach keinen großen Einfluss auf den SCLS zu haben.

Die elektronische Struktur der Oberflächen wurde an Valenzbandspektren untersucht. Dabei wurden innerhalb der Bandlücke keine besetzten Zustände beobachtet. Lediglich bei den polaren (0001) und (111)-Oberflächen konnte eine Variation der Zustandsdichte im Bereich der Valenzbandmaxima festgestellt werden, was ein Hinweis für Oberflächenzustände in diesem Bereich darstellt. Durch energiedispersive Messungen auf der CdS (0001)-Oberfläche konnte ein Oberflächenzustand nachgewiesen werden, jedoch war eine klare Bestimmung seiner Lage relativ zum Valenzbandmaximum nicht möglich.

Es wurden CdTe-Schichten auf CdS-Substraten und CdS-Schichten auf CdTe-Substraten gewachsen. Das Schichtmaterial wurde dazu aus einem beheizten Tiegel im Vakuum sublimiert. Für die verschiedenen Substratorientierungen wurden jeweils Experimente bei zwei Substrattemperaturen durchgeführt. Für die CdS-Substrate lagen diese bei 220 °C und 340 °C und für CdTe bei 250 °C und 380 °C. Die Schichten wurden schrittweise mit geringen Wachstumsraten aufgebaut, um auch Effekte im Submonolagenbereich noch beobachten zu können.

Bei den Experimenten zeigte sich eine starke Wechselwirkung zwischen den Substraten und den Schichten, die sich in einer epitaktischen Orientierung der Schichten ausdrückt. In allen Fällen wächst die Schicht in einer der Substratoberflächenzelle entsprechenden Kristallrichtung. Zudem orientieren sich die Gitter der Schichten auch lateral am Substrat. Bei den Gitterkonstanten konnte allerdings keine Anpassung festgestellt werden. Die Schichten wachsen spannungsfrei in ihrer thermodynamisch stabilen Struktur, weshalb die Gitterfehlpassung durch Versetzungen ausgeglichen werden muss. Eine Ausnahme stellt die CdS-Schicht auf dem CdTe (110)-Substrat dar, die zwar spannungsfrei aber in Zinkblendestruktur wächst.

Bei den Wachstumsraten der Schichten wurde eine starke Abhängigkeit sowohl von der Substrattemperatur als auch von dessen Orientierung beobachtet. Bei den niedrigen Temperaturen sind die Raten generell höher als bei den hohen Temperaturen. Bei 220 °C auf den CdS-Substraten liegt der Haftkoeffizient des CdTe für die (0001)- und die (10 $\bar{1}$ 0)-Orientierung im Bereich von 1, d.h. alles CdTe bleibt auf dem Substrat und wird nicht rückverdampft. Bei Erhöhung auf 340 °C bricht die Wachstumsrate auf (10 $\bar{1}$ 0) deutlich stärker ein als auf (0001) und in beiden Fällen wechselt der Modus von Lagen- zu Inselwachstum. Das Wachstum von CdS auf CdTe-Substraten ist generell langsamer und im Gegensatz zu den CdTe-Schichten bevorzugt auf dem Substrat mit rechteckiger Einheitszelle. Bei 250 °C ist der Haftkoeffizient mit einem maximalen Wert von 0,08 auf dem (110)-Substrat am höchsten. Bei 380 °C liegt der Haftkoeffizient bei sehr dünnen Schichten bei 0,05 und fällt dann stark ab.

Detaillierte Analysen an Emissionslinienprofilen bei dichten CdTe-Schichten ergeben eine hohe Übereinstimmung mit CdTe-Kristalloberflächen bei Wachstum in [111] Richtung, was auf eine hohe Ordnung der Schichtoberfläche hindeutet. Beim Wachstum in [110] Richtung hingegen werden jeweils breitere Te 4d- und Cd 3d_{5/2}-Linien beobachtet. Bei dünnen CdTe-Schichten liegen in allen Fällen verbreiterte Te 4d-Linien im Vergleich zu dicken Schichten vor. Besonders auffällig ist dies auf den CdS (0001)-Substraten, bei denen die Verbreiterung durch verschobene Linien bei hohen Bindungsenergien verursacht wird. Es konnte gezeigt werden, dass dies im Zusammenhang mit einer stabilen (2 $\sqrt{3}$ × 2 $\sqrt{3}$)R30° Rekonstruktion auf dem CdS steht, die durch das Tellur gebildet wird. Es wird vermutet, dass dieses stabil gebundene Tellur als Keim für das Schichtwachstum fungiert und deshalb das Wachstum auf CdS (0001) begünstigt.

Auf dem (10 $\bar{1}0$)-Substrat beginnt das CdTe-Wachstum mit einer deutlich schärferen Te 4d-Linie. Die geringfügige Verbreiterung im Vergleich zur dicken Schicht wird im Gegensatz zum (0001)-Substrat durch zusätzliche Linien bei niedrigen Bindungsenergien verursacht, die auf unvollständig abgesättigte Te-Atome hindeuten.

Die S 2p-Linie der CdS-Substrate erfährt durch die Abscheidung von CdTe in allen Fällen eine Schärfung, die auf eine Passivierung von unabgesättigten Oberflächenbindungen zurückgeführt werden konnte. Der Grad der Passivierung ist abhängig von der Substratorientierung. Es konnte gezeigt werden, dass auf dem (0001)-Substrat ein temperaturunabhängiger Anteil von etwa 18% der S-Atome unabgesättigt bleibt. Auf dem (10 $\bar{1}0$)-Substrat ist dieser Anteil abhängig von der Temperatur und beträgt bei 340 °C etwa 36%.

Die XPS-Analyse von dichten CdS-Schichten ergibt Unterschiede gegenüber CdS-Kristallobereflächen für beide Wachstumsrichtungen. Auf dem CdTe (111)-Substrat wird eine zusätzliche Schwefel-Linie bei niedrigen Bindungsenergien ermittelt, die auf erhöhte Unordnung zurückgeführt wird oder im Zusammenhang mit aufschwimmendem Tellur stehen könnte, welches bei all diesen Experimenten auf den CdS-Schichten gefunden wird. Auf dem (110)-Substrat zeigen die S-Linien ein schärferes Profil, was auf das Wachstum in Zinkblendestruktur und damit verbundenem geringerem SCLS zurückgeführt wird.

Bei dünnen CdS-Schichten ist die S 2p-Linie auf den CdTe (111)-Substraten breiter und auf (110) schärfer im Vergleich zur dicken Schicht. In beiden Fällen können aber gegenüber der dicken Schicht keine zusätzlichen Komponenten ermittelt werden, weshalb sich im Verlauf des Wachstums nur die Intensitätsverhältnisse ändern. An der Grenzfläche liegt der Schwefel also in den gleichen Bindungsverhältnissen wie an der Schichtoberfläche vor.

Die Te 4d-Linie der CdTe-Substrate zeigt keine Änderung ihres Profils durch die Abscheidung von CdS. Dies deutet darauf hin, dass unabgesättigte Oberflächenbindungen des Tellurs nicht durch die auftreffenden Cd-Atome passiviert werden. Demnach kann von einer schlechten Haftung des Cadmiums ausgegangen werden, die im Zusammenhang mit den geringen Wachstumsraten des CdS stehen könnte. Erst nach der Abscheidung einer großen Menge CdS kommt es zu einer Verbreiterung des Profils der Te 4d-Linie, wobei die Linie in keinem Experiment vollständig unterdrückt werden konnte. Die Verbreiterung wird in allen Fällen hauptsächlich durch zusätzliche Komponenten bei hohen Bindungsenergien getragen und hat große Ähnlichkeit mit der Situation bei Abscheidung von CdTe auf CdS (0001). Es wird davon ausgegangen, dass es sich um aufschwimmendes Tellur handelt, welches eine stabile Verbindung auf den CdS-Schichtoberflächen bildet.

Elektronische Eigenschaften von II-VI Halbleitergrenzflächen

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften des Kontakts zwischen CdS und CdTe wurde die Bandanpassung bzw. der Valenzbandsprung an den Grenzflächen bestimmt. Im Unterschied zur vorhandenen Literatur wurden die dafür nötigen Daten in dieser Arbeit aus hochauflösenden XPS Messungen von tiefliegenden Kernniveaus bei schrittweisem Aufbau der Schichten gewonnen.

In allen Experimenten wurde ein Valenzbandsprung ΔE_{VB} von $1,02 \pm 0,05$ eV ermittelt, welcher sehr gut mit dem von Fritsche et al. [246] für polykristalline Grenzflächen gemessenen Wert und dem von Wei et al. [247] berechneten Wert übereinstimmt. Gegenüber den Modellen von Anderson (Elektronenaffinitätsregel) oder Tersoff (Ladungsneutralitätsniveau) werden etwa 0,1 - 0,2 eV größere Werte bestimmt. Der Ansatz von Wei et al. liefert also eine genauere Voraussage für die Bandanpassung zwischen II-VI Halbleitern.

Durch die Verwendung von Substraten mit unterschiedlichen Oberflächenebenen konnte gezeigt werden, dass die Struktur und die Polarität der Grenzfläche zumindest im Rahmen der Messungengenauigkeit keine Rolle für die Bandanpassung spielt. Desweiteren ist die Anpassung unabhängig von der Substrattemperatur während des Wachstums und es bilden sich keine zusätzlichen Phasen durch chemische Reaktionen.

Erkenntnisse im Hinblick auf die CdTe-Solarzelle

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass die Bandanpassung an Grenzflächen zwischen CdS und CdTe unabhängig von deren Orientierung ist und mit einem Leitungsbandsprung ΔE_{LB} von -0,09 eV dem Transport von Photoelektronen aus dem CdTe keine Barriere in den Weg stellt. Nach Luschnitz et al. [7] ist der Wirkungsgrad der CdTe-Solarzelle von der Textur der polykristallinen CdTe-Schicht abhängig, wobei sich eine (111)-Orientierung als ungünstig erweist. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, nehmen (111)-orientierte Körner ihren Ursprung auf (0001)-orientierten CdS-Kristallitoberflächen. Deshalb kann festgehalten werden, dass der schlechtere Wirkungsgrad nicht durch eine ungünstigere Bandanpassung hervorgerufen wird. Die Ursache muss also im Volumen dieser Körner liegen. Andererseits bedeutet es, dass man bei der Wahl einer bestimmten Textur nicht durch ungünstigere Bandanpassungen limitiert ist. Es kann allerdings keine Aussage über das Vorhandensein von elektrisch aktiven Störstellen getroffen werden, außer dass einerseits beim Wachstum auf (10 $\bar{1}$ 0) Oberflächen mehr unpassivierte S-Bindungen an der Grenzfläche vorhanden sind aber andererseits die hexagonal orientierten Grenzflächen Te-Te Bindungen enthalten. Beides könnte sich jeweils negativ auf das Rekombinationsverhalten auswirken.

Im untersuchten Temperaturbereich bis 340 °C bei CdTe-Schichten und bis 380 °C bei CdS-Schichten wurde eine starke Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht festgestellt, die zu epitaktischem Wachstum der Schichten führt. Dieses Verhalten wurde von Lusitz et al. [7] nach Untersuchungen an polykristallinen Schichten bereits vermutet und kann nun bestätigt werden. Aus diesem Wissen heraus ist es also möglich, gezielte Texturen für die CdTe-Schicht durch gezielte Beeinflussung der CdS-Schicht und die CdS-Schicht wiederum durch gezielte Auswahl der TCO-Schicht einzustellen. Darüber hinaus kann eine starke (111)-Textur von polykristallinen CdTe-Schichten durch eine besondere Nukleation auf CdS (0001)-Oberflächen und daraus resultierender hoher Wachstumsrate solcher Kristallite erklärt werden.

Für eine Interdiffusion der CdTe/CdS-Grenzfläche wurden für den untersuchten Temperaturbereich keine Hinweise gefunden. Demnach ist für die untersuchten Substratorientierungen von abrupten Grenzflächen auszugehen. Die Durchmischung der Grenzfläche muss also höheren Substrattemperaturen oder der CdCl₂ Aktivierung vorbehalten sein oder muss durch die gleichzeitige Abscheidung von CdS und CdTe erzwungen werden.

Das CdS zeigte in diesen Experimenten schlechte Wachstumseigenschaften, welche sich vor allem in geringen Wachstumsraten niederschlugen. Dies würde ein Problem für CdTe-Zellen in Substratkonfiguration darstellen, d.h. bei Zellen, bei denen das CdS in der Herstellung auf das CdTe folgt. In diesem Fall ist also die thermische Abscheidung von CdS ungünstig. Eine Alternative könnte dann die chemische Badabscheidung darstellen wie sie für CIS- oder CIGS-Solarzellen verwendet wird [254, 255]. Dieses Verhalten von CdS könnte aber auch beim Wachstum auf TCO-Substraten auftreten und sich als nachteilhaft herausstellen, wenn für die CdTe-Solarzelle sehr dünne und dennoch dichte CdS-Schichten entwickelt werden sollen. Ein Ansatzpunkt wäre z.B. eine Erhöhung der S₂-Dissoziationsrate durch eine Erhöhung der Reaktivität des TCO-Substrates.

Ausblick

Untersuchungen von II-VI Halbleitern in der Form von einkristallinen Substraten oder epitaktischen Schichten haben zwar nur eine geringe Bedeutung für die praktische Anwendung, jedoch konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass auf diese Weise Details zu deren Wachstum oder Grenzflächen beobachtet werden können, was auf industriell hergestellten Schichten nicht möglich wäre. Hieraus ergeben sich neue Fragestellungen, deren Beantwortung das Verständnis von CdS und CdTe weiter verbessern und damit das Potenzial der CdTe-Solarzelle weiter ausschöpfen helfen könnte.

Zum Einen ist die Struktur der in dieser Arbeit beobachteten Rekonstruktion auf der (0001) CdS-Oberfläche durch adsorbiertes Tellur noch unklar. Dies könnte ein interessantes Thema

für zukünftige Forschung sein, um den Nukleationsmechanismus des CdTe genauer aufzuklären und weiterhin aufzuzeigen, ob die Te-Te Bindungen an der CdTe/CdS-Grenzfläche für die elektrischen Eigenschaften, z.B. als Rekombinationszentren, eine Rolle spielen. Zusätzlich sollten diese Untersuchungen auf anderen CdS-Substratorientierungen durchgeführt werden, da nicht auszuschließen ist, dass sich dort auch elektrisch aktive Rekonstruktionen bilden könnten, die in dieser Arbeit nicht beobachtet wurden. Für solche Untersuchungen bietet sich vor allem die Rastertunnelmikroskopie (STM) an, mit der einerseits die atomare Struktur der Te-Verbindung und andererseits auch elektrische Messungen vorgenommen werden können, wie es auch schon für andere Oberflächen durchgeführt wurde [256–258]. Zum Anderen wurde in dieser Arbeit kein Hinweis für eine Interdiffusion an den Grenzflächen beim Wachstum bei Temperaturen bis 380 °C gefunden. Dennoch könnten weitere Untersuchungen auf einkristallinen Substraten dazu verwendet werden, um Licht auf den Aktivierungsprozess der CdTe-Solarzelle und dessen Einfluss auf die CdTe/CdS-Grenzfläche zu werfen. Diese Untersuchungen sollten dann die CdCl₂ Behandlung einschließen, wodurch eine orientierungsabhängige Durchmischung und deren Aktivierungsenergien bestimmt werden könnten. Auf diese Weise könnte die Interdiffusion von anderen Effekten abgekoppelt gemessen und Alternativen zum CdCl₂ erforscht werden.

Bei den Experimenten mit CdS-Schichten wurden in dieser Arbeit nur sehr geringe Wachstumsraten festgestellt, die deutlich unter denen von CdTe liegen. Dennoch scheint die Bildung von CdS auf den CdTe-Substraten günstiger zu sein als auf anderen Substraten. Der Zusammenhang mit dem aufschwimmenden Tellur sollte weiter untersucht werden, da die Wirkung von Tellur als "Surfactant" auch auf anderen Substraten wie z.B. TCOs von Interesse für die CdTe-Solarzelle sein könnte, um das Wachstum von CdS zu beeinflussen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass Tellur die Eigenschaften von CdS negativ beeinflussen kann, da es Zustände in der Bandlücke verursacht [259] und zu einer geringeren Transmission [260] führt.



Literaturverzeichnis

- [1] P. Capper, *Properties of narrow gap cadmium-based compounds*, Electronic Materials Information Service: EMIS datareviews series (Inspec, London, 1994).
- [2] P. Welter, Photon - Das Solarstrom-Magazin 4 (2009).
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, Progress in Photovoltaics 17, 85 (2009).
- [4] P. Welter, Photon - Das Solarstrom-Magazin 3 (2009).
- [5] B. McCandless and J. Sites, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, edited by A. Luque and S. Hegedus (John Wiley & Sons, Chichester, 2003), pp. 617–662.
- [6] J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, and W. Jaegermann, Thin Solid Films 515, 5814 (2007).
- [7] J. Luschitz, Ph.D. thesis, Suedwestdeutscher Verlag fuer Hochschulschriften (2009).
- [8] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer Verlag, Heidelberg, 1995), 2nd ed.
- [9] W. A. Harrison, E. A. Kraut, J. R. Waldrop, and R. W. Grant, Physical Review B 18, 4402 (1978).
- [10] V. Gopal, E. P. Kvam, T. P. Chin, and J. M. Woodall, Applied Physics Letters 72, 2319 (1998).
- [11] W. G. Oldham and A. G. Milnes, Solid-State Electronics 7, 153 (1964).
- [12] T. Schulmeyer, J. Fritsche, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann, M. Campo, and J. Beier, Thin Solid Films 431, 84 (2003).
- [13] J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thissen, A. Klein, and W. Jaegermann, Thin Solid Films 431, 267 (2003).
- [14] K. Nakamura, T. Fujihara, T. Toyama, and H. Okamoto, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers 41, 4474 (2002).
- [15] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer, Berlin, 2009).
- [16] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, Berlin, 2005).

-
- [17] S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, and M. L. Cohen, *Physical Review B* **15**, 2154 (1977).
- [18] M. Schlüter, *Physical Review B* **17**, 5044 (1978).
- [19] M. Sabisch, P. Kruger, and J. Pollmann, *Physical Review B* **51**, 13367 (1995).
- [20] M. Lannoo and P. Friedel, *Atomic and electronic structure of surfaces*, vol. 16 of *Springer series in surface sciences* (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [21] H. Lüth, *Solid surfaces, interfaces and thin films* (Springer, Berlin, 2001), 4th ed.
- [22] G. P. Srivastava, *Reports on Progress in Physics* **60**, 561 (1997).
- [23] C. Noguera, *Journal of Physics-Condensed Matter* **12**, R367 (2000).
- [24] P. W. Tasker, *Journal of Physics C-Solid State Physics* **12**, 4977 (1979).
- [25] W. A. Harrison, *Journal of Vacuum Science & Technology* **16**, 1492 (1979).
- [26] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [27] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, *Physical Review Letters* **41**, 1425 (1978).
- [28] W. Mönch, *Solid State Communications* **58**, 215 (1986).
- [29] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, München, 1999).
- [30] C. Falter, W. Ludwig, and M. Selmke, *Solid State Communications* **54**, 321 (1985).
- [31] J. D. Levine and P. Mark, *Physical Review* **144**, 751 (1966).
- [32] P. Mark, S. C. Chang, W. F. Creighton, and B. W. Lee, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **5**, 189 (1975).
- [33] J. E. Huheey, *Inorganic chemistry principles of structure and reactivity* (Harper and Row, New York, 1983), 3rd ed.
- [34] C. Falter, W. Ludwig, M. Selmke, and W. Zierau, *Physics Letters A* **105**, 139 (1984).
- [35] N. J. Shevchik, J. Tejada, and M. Cardona, *Physical Review B* **9**, 2627 (1974).
- [36] R. L. Anderson, *Solid-State Electronics* **5**, 341 (1962).
- [37] F. Capasso and G. Margaritondo, eds., *Heterojunction Band Discontinuities* (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [38] W. Ranke, *Physical Review B* **27**, 7807 (1983).
- [39] W. Ranke and Y. R. Xing, *Physical Review B* **31**, 2246 (1985).

-
- [40] W. A. Harrison, *Journal of Vacuum Science & Technology* **14**, 1016 (1977).
- [41] J. Tersoff, *Physical Review B* **30**, 4874 (1984).
- [42] C. Ohler, A. Forster, J. Moers, C. Daniels, and H. Luth, *Journal of Physics D-Applied Physics* **30**, 1436 (1997).
- [43] D. W. Niles and H. Hochst, *Physical Review B* **44**, 10965 (1991).
- [44] G. C. Osbourn, *Journal of Applied Physics* **53**, 1586 (1982).
- [45] C. G. Van de Walle, K. Shahzad, and D. J. Olego, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **6**, 1350 (1988).
- [46] W. Jaegermann, A. Klein, and T. Mayer, *Advanced Materials* **21**, 4196 (2009).
- [47] S. A. Ringel, A. W. Smith, M. H. Macdougall, and A. Rohatgi, *Journal of Applied Physics* **70**, 881 (1991).
- [48] W. K. Metzger, D. Albin, M. J. Romero, P. Dippo, and M. Young, *Journal of Applied Physics* **99**, (2006).
- [49] C. J. Bridge, P. Dawson, P. D. Buckle, and M. E. Ozsan, *Journal of Applied Physics* **88**, 6451 (2000).
- [50] B. E. McCandless, L. V. Moulton, and R. W. Birkmire, *Progress in Photovoltaics* **5**, 249 (1997).
- [51] B. E. McCandless, I. Youm, and R. W. Birkmire, *Progress in Photovoltaics* **7**, 21 (1999).
- [52] M. A. Cousins and K. Durose, *Thin Solid Films* **361**, 253 (2000).
- [53] A. Romeo, S. Buecheler, M. Giarola, G. Mariotto, A. N. Tiwari, N. Romeo, A. Bosio, and S. Mazzamuto, *Thin Solid Films* **517**, 2132 (2009).
- [54] R. Nicolini, L. Vanzetti, G. Mula, G. Bratina, L. Sorba, A. Franciosi, M. Peressi, S. Baroni, R. Resta, A. Baldereschi, et al., *Physical Review Letters* **72**, 294 (1994).
- [55] S. Rubini, E. Milocco, L. Sorba, E. Pelucchi, A. Franciosi, A. Garulli, A. Parisini, Y. Zhuang, and G. Bauer, *Physical Review B* **63**, 15 (2001).
- [56] J. Luschitz, B. Siepen, J. Schaffner, K. Lakus-Wollny, G. Haindl, A. Klein, and W. Jaegermann, *Thin Solid Films* **517**, 2125 (2009).
- [57] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films* (Academic Press, San Diego, 2002).
- [58] L. I. Maissel and R. Glang, *Handbook of thin film technology* (McGraw-Hill, New York, 1983).

-
- [59] R. S. Mane and C. D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics* **65**, 1 (2000).
- [60] D. Bonnet, *International Journal of Solar Energy* **12**, 1 (1992).
- [61] M. Herman and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy* (Springer, Berlin, 1996), 2nd ed.
- [62] E. P. Oreilly, *Semiconductor Science and Technology* **4**, 121 (1989).
- [63] J. Y. Rempel, B. L. Trout, M. G. Bawendi, and K. F. Jensen, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 19320 (2005).
- [64] A. Kobayashi, O. F. Sankey, and J. D. Dow, *Physical Review B* **25**, 6367 (1982).
- [65] Y. R. Wang and C. B. Duke, *Physical Review B* **37**, 6417 (1988).
- [66] A. Wall, Y. Gao, A. Raisanen, A. Franciosi, and J. R. Chelikowsky, *Physical Review B* **43**, 4988 (1991).
- [67] R. C. Weast, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1985), 65th ed.
- [68] R. C. Sharma and Y. A. Chang, *Journal of Phase Equilibria* **17**, 425 (1996).
- [69] G. A. Somorjai and D. W. Jepsen, *Journal of Chemical Physics* **41**, 1389 (1964).
- [70] J. Berkowitz and J. R. Marquart, *Journal of Chemical Physics* **39**, 275 (1963).
- [71] G. H. Hershman and F. A. Kröger, *Journal of Solid State Chemistry* **2**, 483 (1970).
- [72] V. Kumar and F. A. Kroger, *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 387 (1971).
- [73] O. Madelung, ed., *Semiconductors Basic Data (2nd ed.)* (Springer Verlag, Berlin, 1996).
- [74] P. F. Fewster and P. A. C. Whiffin, *Journal of Applied Physics* **54**, 4668 (1983).
- [75] R. C. Sharma and Y. A. Chang, *Journal of Phase Equilibria* **10**, 334 (1989).
- [76] J. H. Greenberg, *Journal of Crystal Growth* **161**, 1 (1996).
- [77] R. Glang, J. G. Kren, and W. J. Patrick, *Journal of the Electrochemical Society* **110**, 407 (1963).
- [78] R. Bube, *Photovoltaic Materials*, vol. 1 of *Series on Properties of Semiconductor Materials* (Imperial College Press, London, 1998).
- [79] K. Durose, D. Boyle, A. Abken, C. J. Ottley, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman, R. Wendt, J. Beier, and D. Bonnet, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **229**, 1055 (2002).

-
- [80] K. Durose, M. A. Cousins, D. S. Boyle, J. Beier, and D. Bonnet, *Thin Solid Films* **403**, 396 (2002).
- [81] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors* (Springer Science+Business Media, LLC, Boston, 2008).
- [82] S. H. Wei and S. B. Zhang, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **229**, 305 (2002).
- [83] Y. Marfaing, *Journal of Crystal Growth* **161**, 205 (1996).
- [84] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy*, Springer series in Solid-State Sciences (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [85] M. Cardona and L. Ley, *Photoemission in Solids I & II*, Topics in Applied Physics (Springer Verlag, Berlin, 1978).
- [86] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1983).
- [87] H. Hertz, *Annalen der Physik* **267**, 421 (1887).
- [88] A. Einstein, *Annalen der Physik* **322**, 132 (1905).
- [89] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979).
- [90] A. D. Katnani and G. Margaritondo, *Physical Review B* **28**, 1944 (1983).
- [91] J. R. Waldrop, R. W. Grant, S. P. Kowalczyk, and E. A. Kraut, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **3**, 835 (1985).
- [92] P. Duke, *Synchrotron Radiation - Production and Properties* (Oxford University Press, Oxford, 2009).
- [93] M. Van Hove, W. Weinberg, and C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer Series in Surface Science (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [94] D. O'Connor, B. Sexton, and R. Smart, *Surface Analysis Methods in Material Science* (Springer, Berlin, 1992).
- [95] B. Jäckel, Ph.D. thesis, Shaker Verlag (2005).
- [96] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [97] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- [98] R. Wiesendanger and H. Güntherodt, eds., *Scanning Tunneling Microscopy Vol. III* (Springer-Verlag, Berlin, 1996), 2nd ed.

-
- [99] S. Magonov and M. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM* (Verlag-Chemie, Weinheim, 1996).
- [100] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung* (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2010).
- [101] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie* (Springer, Berlin, 2009).
- [102] T. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger, and W. Jaegermann, *Applied Surface Science* **252**, 31 (2005).
- [103] D. A. Shirley, *Physical Review B* **5**, 4709 (1972).
- [104] J. Vegh, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **151**, 159 (2006).
- [105] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West, and D. N. Buchanan, *Review of Scientific Instruments* **45**, 1369 (1974).
- [106] K. Jacobi, J. Platen, and C. Setzer, *Physica Status Solidi B-Basic Research* **218**, 329 (2000).
- [107] S. C. Chang and P. Mark, *Journal of Vacuum Science & Technology* **12**, 629 (1975).
- [108] S. C. Chang and P. Mark, *Journal of Vacuum Science & Technology* **12**, 624 (1975).
- [109] S. Wiklund, K. O. Magnusson, and S. A. Flodstrom, *Surface Science* **238**, 187 (1990).
- [110] H. Höchst, D. W. Niles, and I. Hernandezcalderon, *Physical Review B* **40**, 8370 (1989).
- [111] C. B. Duke, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **10**, 2032 (1992).
- [112] C. Janowitz, R. Manzke, M. Skibowski, and B. A. Orlovski, *Surface Science* **247**, 100 (1991).
- [113] A. Ebina and T. Takahashi, *Journal of Crystal Growth* **59**, 51 (1982).
- [114] B. J. Kowalski, B. A. Orlovski, and J. Ghijsen, *Applied Surface Science* **166**, 237 (2000).
- [115] U. Solzbach and H. J. Richter, *Surface Science* **97**, 191 (1980).
- [116] G. M. Bancroft, W. Gudat, and D. E. Eastman, *Physical Review B* **17**, 4499 (1978).
- [117] G. Margaritondo, J. E. Rowe, and S. B. Christman, *Physical Review B* **19**, 2850 (1979).
- [118] K. W. Haberern and M. D. Pashley, *Physical Review B* **41**, 3226 (1990).
- [119] K. C. Prince, G. Paolucci, V. Chab, M. Surman, and A. M. Bradshaw, *Surface Science* **206**, L871 (1988).

-
- [120] D. Vogel, P. Kruger, and J. Pollmann, *Surface Science* **404**, 774 (1998).
- [121] K. O. Magnusson and S. A. Flodstrom, *Physical Review B* **38**, 5384 (1988).
- [122] T. Chasse, G. Neuhold, J. J. Paggel, and K. Horn, *Applied Surface Science* **115**, 326 (1997).
- [123] V. E. Decarvalho, M. Prutton, and S. P. Tear, *Surface Science* **184**, 198 (1987).
- [124] A. U. Macrae and G. W. Gobeli, *Journal of Applied Physics* **35**, 1629 (1964).
- [125] J. C. Tsang, A. Kahn, and P. Mark, *Surface Science* **97**, 119 (1980).
- [126] T. N. Horsky, G. R. Brandes, K. F. Canter, C. B. Duke, A. Paton, D. L. Lessor, A. Kahn, S. F. Horng, K. Stevens, K. Stiles, et al., *Physical Review B* **46**, 7011 (1992).
- [127] R. J. Meyer, C. B. Duke, A. Paton, E. So, J. L. Yeh, A. Kahn, and P. Mark, *Physical Review B* **22**, 2875 (1980).
- [128] C. B. Duke, A. Paton, W. K. Ford, A. Kahn, and G. Scott, *Physical Review B* **24**, 3310 (1981).
- [129] S. Y. Tong, W. N. Mei, and G. Xu, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2**, 393 (1984).
- [130] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, and L. E. Swartz, *Physical Review Letters* **65**, 452 (1990).
- [131] A. Y. Cho, *Journal of Applied Physics* **41**, 2780 (1970).
- [132] A. U. Macrae, *Surface Science* **4**, 247 (1966).
- [133] K. Jacobi, C. V. Muschwitz, and W. Ranke, *Surface Science* **82**, 270 (1979).
- [134] G. Xu, W. Y. Hu, M. W. Puga, S. Y. Tong, J. L. Yeh, S. R. Wang, and B. W. Lee, *Physical Review B* **32**, 8473 (1985).
- [135] L. O. Olsson, L. Ilver, J. Kanski, P. O. Nilsson, C. B. M. Andersson, U. O. Karlsson, and M. C. Hakansson, *Physical Review B* **53**, 4734 (1996).
- [136] J. Bohr, R. Feidenhansl, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson, and I. K. Robinson, *Physical Review Letters* **54**, 1275 (1985).
- [137] J. T. Grant and T. W. Haas, *Surface Science* **26**, 669 (1971).
- [138] M. F. Chung and H. E. Farnsworth, *Surface Science* **22**, 93 (1970).
- [139] A. Ebina, K. Asano, and T. Takahashi, *Physical Review B* **18**, 4332 (1978).

-
- [140] Y. C. Lu, R. S. Feigelson, and R. K. Route, *Journal of Applied Physics* **67**, 2583 (1990).
- [141] T. Takahashi and A. Ebina, *Applied Surface Science* **11-2**, 268 (1982).
- [142] H. van Hove and R. Leysen, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **9**, 361 (1972).
- [143] S. C. Chang and P. Mark, *Surface Science* **46**, 293 (1974).
- [144] J. M. C. Thornton, P. Weightman, D. A. Woolf, and C. J. Dunscombe, *Physical Review B* **51**, 14459 (1995).
- [145] G. Granozzi, G. A. Rizzi, A. M. Capobianco, R. Bertoniello, M. Casarin, and E. Tondello, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **16**, 155 (1993).
- [146] B. Murphy, P. Moriarty, L. Roberts, T. Cafolla, G. Hughes, L. Koenders, and P. Bailey, *Surface Science* **317**, 73 (1994).
- [147] S. Y. Tong, G. Xu, and W. N. Mei, *Physical Review Letters* **52**, 1693 (1984).
- [148] B. Siemens, C. Domke, P. Ebert, and K. Urban, *Physical Review B* **56**, 12321 (1997).
- [149] C. B. Duke, *Chemical Reviews* **96**, 1237 (1996).
- [150] C. B. Duke and Y. R. Wang, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **6**, 692 (1988).
- [151] A. R. Lubinsky, C. B. Duke, B. W. Lee, and P. Mark, *Physical Review Letters* **36**, 1058 (1976).
- [152] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, and A. P. Fein, *Physical Review Letters* **58**, 1192 (1987).
- [153] V. Dose, H. J. Gossmann, and D. Straub, *Physical Review Letters* **47**, 608 (1981).
- [154] H. J. Gossmann and W. M. Gibson, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2**, 343 (1984).
- [155] A. Kahn, *Surface Science Reports* **3**, 193 (1983).
- [156] A. R. Lubinsky, C. B. Duke, S. C. Chang, B. W. Lee, and P. Mark, *Journal of Vacuum Science & Technology* **13**, 189 (1976).
- [157] D. E. Eastman, T. C. Chiang, P. Heimann, and F. J. Himpsel, *Physical Review Letters* **45**, 656 (1980).
- [158] M. Taniguchi, S. Suga, M. Seki, S. Shin, K. L. I. Kobayashi, and H. Kanzaki, *Journal of Physics C-Solid State Physics* **16**, L45 (1983).

-
- [159] J. N. Andersen and U. O. Karlsson, *Physical Review B* **41**, 3844 (1990).
- [160] H. U. Baier, L. Koenders, and W. Monch, *Surface Science* **184**, 345 (1987).
- [161] V. Hinkel, L. Sorba, and K. Horn, *Surface Science* **194**, 597 (1988).
- [162] C. Priester, G. Allan, and M. Lannoo, *Physical Review Letters* **58**, 1989 (1987).
- [163] A. Kahn, *Surface Science* **300**, 469 (1994).
- [164] J. Pollmann, P. Kruger, M. Rohlfing, M. Sabisch, and D. Vogel, *Applied Surface Science* **104**, 1 (1996).
- [165] J. Henk and W. Schattke, *Solid State Communications* **70**, 683 (1989).
- [166] E. Tekman, O. Gulseren, A. Ormeci, and S. Ciraci, *Solid State Communications* **56**, 501 (1985).
- [167] D. V. Froelich, M. E. Lapeyre, J. D. Dow, and R. E. Allen, *Superlattices and Microstructures* **1**, 87 (1985).
- [168] M. Schmeits, *Surface Science* **231**, 389 (1990).
- [169] C. Janowitz, L. Kipp, R. Manzke, and B. A. Orlovski, *Surface Science* **231**, 25 (1990).
- [170] S. H. Sohn and K. S. Sohn, *Surface Science* **461**, 208 (2000).
- [171] T. van Gemmeren and R. L. Johnson, *Surface Science* **385**, 240 (1997).
- [172] J. A. Leiro, M. H. Heinonen, S. Mattila, and A. Szczerbakow, *Physical Review B* **73**, (2006).
- [173] D. W. Niles and H. Hochst, *Physical Review B* **41**, 12710 (1990).
- [174] D. J. Kim, Y. M. Yu, J. W. Lee, and Y. D. Choi, *Applied Surface Science* **254**, 7522 (2008).
- [175] S. Chandramohan, R. Sathyamoorthy, S. Lalitha, and S. Senthilarasu, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90**, 686 (2006).
- [176] Y. Yan, R. G. Dhere, K. M. Jones, and M. M. Al-Jassim, *Journal of Applied Physics* **89**, 5944 (2001).
- [177] S. N. Alamri, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **200**, 352 (2003).
- [178] J. H. Lee, Y. K. Park, and K. J. Yang, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **40**, 6741 (2001).

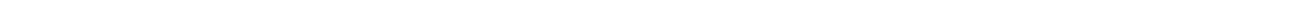
-
- [179] I. Mora-Sero, R. Tena-Zaera, J. Gonzalez, and V. Munoz-Sanjose, *Journal of Crystal Growth* **262**, 19 (2004).
- [180] S. Neretina, Q. Zhang, R. A. Hughes, J. F. Britten, N. V. Sochinskii, J. S. Preston, and P. Mascher, *Journal of Electronic Materials* **35**, 1224 (2006).
- [181] J. Zuniga-Perez, R. Tena-Zaera, and V. Munoz-Sanjose, *Journal of Crystal Growth* **270**, 309 (2004).
- [182] T. Loher, Y. Tomm, C. Pettenkofer, A. Klein, and W. Jaegermann, *Semiconductor Science and Technology* **15**, 514 (2000).
- [183] Y. Xin, N. D. Browning, S. Rujirawat, S. Sivananthan, Y. P. Chen, P. D. Nellist, and S. J. Pennycook, *Journal of Applied Physics* **84**, 4292 (1998).
- [184] R. Sporcken, Y. P. Chen, S. Sivananthan, M. D. Lange, and J. P. Faurie, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **10**, 1405 (1992).
- [185] J. Ramiro, A. Perea, J. F. Trigo, Y. Laaziz, and E. G. Camarero, *Thin Solid Films* **361**, 65 (2000).
- [186] S. Rujirawat, L. A. Almeida, Y. P. Chen, and S. Sivananthan, *Applied Physics Letters* **71**, 1810 (1997).
- [187] D. J. Smith, S. C. Y. Tsen, D. Chandrasekhar, P. A. Crozier, S. Rujirawat, G. Brill, Y. P. Chen, R. Sporcken, and S. Sivananthan, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **77**, 93 (2000).
- [188] M. D. Lange, R. Sporcken, K. K. Mahavadi, J. P. Faurie, Y. Nakamura, and N. Otsuka, *Applied Physics Letters* **58**, 1988 (1991).
- [189] J. P. Faurie, R. Sporcken, Y. P. Chen, M. D. Lange, and S. Sivananthan, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **16**, 51 (1993).
- [190] Y. Nakamura, N. Otsuka, M. D. Lange, R. Sporcken, and J. P. Faurie, *Applied Physics Letters* **60**, 1372 (1992).
- [191] H. A. Mar, K. T. Chee, and N. Salansky, *Applied Physics Letters* **44**, 237 (1984).
- [192] R. N. Bicknell, R. W. Yanka, N. C. Giles, J. F. Schetzina, T. J. Magee, C. Leung, and H. Kawayoshi, *Applied Physics Letters* **44**, 313 (1984).
- [193] J. E. Angelo, W. W. Gerberich, C. Bratina, L. Sorba, and A. Franciosi, *Journal of Crystal Growth* **130**, 459 (1993).

-
- [194] K. Yamaguchi, N. Nakayama, H. Matsumoto, and S. Ikegami, *Japanese Journal of Applied Physics* **16**, 1203 (1977).
- [195] M. Y. Simmons, P. D. Brown, and K. Durose, *Journal of Crystal Growth* **107**, 664 (1991).
- [196] N. Nakayama, T. Arita, T. Aramoto, T. Nishio, H. Higuchi, K. Omura, K. Hiramatsu, N. Ueno, M. Murozono, and H. Takakura, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **35**, 271 (1994).
- [197] K. Yamaguchi, H. Matsumoto, N. Nakayama, and S. Ikegami, *Japanese Journal of Applied Physics* **15**, 1575 (1976).
- [198] P. Boieriu, R. Sporcken, Y. Xin, N. D. Browning, and S. Sivananthan, *Journal of Electronic Materials* **29**, 718 (2000).
- [199] N. Lovergine, R. Cingolani, A. M. Mancini, and M. Ferrara, *Journal of Crystal Growth* **118**, 304 (1992).
- [200] C. Ercelebi, A. W. Brinkman, T. S. Furlong, and J. Woods, *Journal of Crystal Growth* **101**, 162 (1990).
- [201] A. Yoshikawa and Y. Sakai, *Journal of Applied Physics* **45**, 3521 (1974).
- [202] D. B. Holt, *Thin Solid Films* **24**, 1 (1974).
- [203] D. B. Holt and D. M. Wilcox, *Thin Solid Films* **10**, 141 (1972).
- [204] M. Weinstein, G. A. Wolff, and B. N. Das, *Applied Physics Letters* **6**, 73 (1965).
- [205] A. G. Cullis, P. W. Smith, P. J. Parbrook, B. Cockayne, P. J. Wright, and G. M. Williams, *Applied Physics Letters* **55**, 2081 (1989).
- [206] M. P. Halsall, J. J. Davies, J. E. Nicholls, B. Cockayne, P. J. Wright, and G. J. Russell, *Journal of Crystal Growth* **91**, 135 (1988).
- [207] T. Tadokoro, S. Ohta, T. Ishiguro, Y. Ichinose, S. Kobayashi, and N. Yamamoto, *Journal of Crystal Growth* **130**, 29 (1993).
- [208] K. Yasuda, H. B. Samion, M. Miyata, N. Araki, Y. Masuda, and Y. Tomita, *Journal of Crystal Growth* **222**, 477 (2001).
- [209] H. Holloway and E. Wilkes, *Journal of Applied Physics* **39**, 5807 (1968).
- [210] O. Igarashi, *Journal of Applied Physics* **42**, 4035 (1971).
- [211] O. Igarashi, *Japanese Journal of Applied Physics* **8**, 642 (1969).

-
- [212] A. Bosacchi, S. Franchi, P. Allegri, V. Avanzini, and C. Frigeri, *Materials Chemistry and Physics* **9**, 179 (1983).
- [213] R. Castro-Rodriguez, A. I. Oliva, V. Sosa, F. Caballero-Briones, and J. L. Pena, *Applied Surface Science* **161**, 340 (2000).
- [214] R. A. Berrigan, S. J. C. Irvine, A. Stafford, D. J. Cole-Hamilton, and D. Ellis, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **9**, 267 (1998).
- [215] M. Ilieva, D. Dimova-Malinovska, B. Rangelov, and I. Markov, *Journal of Physics-Condensed Matter* **11**, 10025 (1999).
- [216] Y. H. Lee, W. J. Lee, Y. S. Kwon, G. Y. Yeom, and J. K. Yoon, *Thin Solid Films* **341**, 172 (1999).
- [217] G. Meyer and J. Saura, *Journal of Materials Science* **28**, 5335 (1993).
- [218] K. Ravichandran and P. Philominathan, *Applied Surface Science* **255**, 5736 (2009).
- [219] O. Zelayaangel, J. J. Alvaradogil, R. Lozadamorales, H. Vargas, and A. F. Dasilva, *Applied Physics Letters* **64**, 291 (1994).
- [220] M. A. Martinez, C. Guillen, and J. Herrero, *Applied Surface Science* **136**, 8 (1998).
- [221] I. Kaur, D. K. Pandya, and K. L. Chopra, *Journal of the Electrochemical Society* **127**, 943 (1980).
- [222] G. Sasikala, R. Dhanasekaran, and C. Subramanian, *Thin Solid Films* **302**, 71 (1997).
- [223] B. H. Barter, I. M. Boswarva, D. B. Holt, J. H. E. Jeffes, and J. B. Steyn, *Journal of Crystal Growth* **47**, 623 (1979).
- [224] C. Wei, K. K. Mishra, and K. Rajeshwar, *Chemistry of Materials* **4**, 77 (1992).
- [225] J. P. Espinos, A. I. Martin-Concepcion, C. Mansilla, F. Yubero, and A. R. Gonzalez-Elipe, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **24**, 919 (2006).
- [226] R. Duszak, S. Tatarenko, J. Cibert, K. Saminadayar, and C. Deshayes, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **9**, 3025 (1991).
- [227] J. P. Faurie, C. Hsu, S. Sivananthan, and X. Chu, *Surface Science* **168**, 473 (1986).
- [228] Y. Gobil, J. Cibert, K. Saminadayar, and S. Tatarenko, *Surface Science* **211**, 969 (1989).
- [229] H. A. Mar, N. Salansky, and K. T. Chee, *Applied Physics Letters* **44**, 898 (1984).
- [230] G. Cohensolal, F. Bailly, and M. Barbe, *Applied Physics Letters* **49**, 1519 (1986).

-
- [231] M. R. Bennett, A. A. Cafolla, J. W. Cairns, C. J. Dunscombe, and R. H. Williams, *Surface Science* **360**, 187 (1996).
- [232] S. R. Burgess, B. C. C. Cowie, S. P. Wilks, P. R. Dunstan, C. J. Dunscombe, and R. H. Williams, *Applied Surface Science* **104**, 152 (1996).
- [233] R. Sporcken, F. Malengreau, J. Ghijsen, R. Caudano, S. Sivananthan, J. P. Faurie, T. van Gemmeren, and R. L. Johnson, *Applied Surface Science* **123**, 462 (1998).
- [234] K. Nakamura, T. Mano, M. Oshima, H. W. Yeom, and K. Ono, *Journal of Applied Physics* **101**, (2007).
- [235] P. Boieriu, R. Sporcken, and S. Sivananthan, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **20**, 1777 (2002).
- [236] F. Säuberlich, J. Fritsche, R. Hunger, and A. Klein, *Thin Solid Films* **431**, 378 (2003).
- [237] A. Klein and F. Säuberlich, eds., *Surfaces and Interfaces of Sputter-Deposited ZnO Films, Transparent Conductive Zinc Oxide* (Springer, Berlin, 2008).
- [238] F. Säuberlich, Ph.D. thesis, Mensch und Buch Verlag (2006).
- [239] R. Colin, P. Goldfinger, and M. Jeunehomme, *Nature* **187**, 408 (1960).
- [240] M. L. P. Rao, D. V. K. Rao, and P. T. Rao, *Spectroscopy Letters* **8**, 745 (1975).
- [241] P. G. Wilkinson, *Astrophysical Journal* **138**, 778 (1963).
- [242] A. Klein, O. Henrion, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, N. Ashkenasy, B. Mishori, and Y. Shapira, in *14th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (H.S. Stephens, Barcelona, 1997), p. 1705.
- [243] M. Hornvonhoegen, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **59**, 503 (1994).
- [244] J. Fritsche, A. Thissen, A. Klein, and W. Jaegermann, *Thin Solid Films* **387**, 158 (2001).
- [245] J. Fritsche, A. Klein, and W. Jaegermann, *Advanced Engineering Materials* **7**, 914 (2005).
- [246] J. Fritsche, Ph.D. thesis, Mensch und Buch Verlag (2003).
- [247] S. H. Wei and A. Zunger, *Applied Physics Letters* **72**, 2011 (1998).
- [248] H. Kroemer, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2**, 433 (1984).
- [249] R. G. Dandrea, S. Froyen, and A. Zunger, *Physical Review B* **42**, 3213 (1990).
- [250] H. Mathieu, J. Allegre, A. Chatt, and P. Lefebvre, *Physical Review B* **38**, 7740 (1988).

-
- [251] S. H. Ke, R. Z. Wang, and M. C. Huang, *Solid State Communications* **93**, 1009 (1995).
- [252] S. H. Wei and A. Zunger, *Physical Review B* **37**, 8958 (1988).
- [253] W. Mönch, *Journal of Applied Physics* **80**, 5076 (1996).
- [254] S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, and K. Matsubara, *Progress in Photovoltaics* **18**, 453 (2010).
- [255] M. A. Contreras, M. J. Romero, B. T. E. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, and K. Ramanathan, *Thin Solid Films* **403**, 204 (2002).
- [256] X. S. Wang, K. Self, D. Leonard, V. Bresslerhill, R. Maboudian, P. M. Petroff, and W. H. Weinberg, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **11**, 1477 (1993).
- [257] F. Calleja, J. J. Hinarejos, A. L. V. de Parga, S. M. Surtin, N. S. Sokolov, and R. Miranda, *Surface Science* **582**, 14 (2005).
- [258] T. Ohta, A. Klust, J. A. Adams, Q. M. Yu, M. A. Olmstead, and F. S. Ohuchi, *Physical Review B* **69**, (2004).
- [259] S. H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, *Journal of Applied Physics* **87**, 1304 (2000).
- [260] K. Durose, P. R. Edwards, and D. P. Halliday, *Journal of Crystal Growth* **197**, 733 (1999).





A Anhang

Zusätzliche Anpassungen von XPS-Emissionslinien

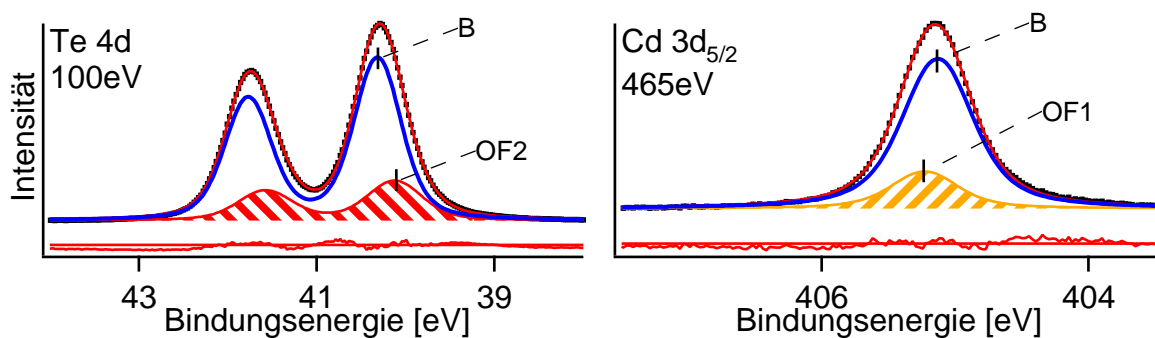


Abbildung A.1.: Mathematische Anpassungen der Te 4d- und Cd 3d_{5/2}-Linien von CdTe (111)-Oberflächen mit zwei Profilen bei oberflächenempfindlicher Messung. Zusatz zu Kapitel 4.2.1.

Substrat Linie	CdTe (111)	
	Te 4d	Cd 3d _{5/2}
Anregungsenergie [eV]	100	465
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	1.456	
Aufspaltungsverhältnis	0.752	
Lorentzanteil	0.48*	0.8*
Hauptkomponente	B	B
Intensität	9146.2	1185.4
Gauß-Breite [eV]	0.49	0.427
Oberflächenkomponente	OF2	OF1
Verschiebung [eV]	-0.192	0.099
Intensitätsverhältnis	0.244	0.247
Gauß-Breite [eV]	0.569	0.4*

Tabelle A.1.: Anpassungsparameter der Te 4d- und Cd 3d_{5/2}-Linien von CdTe (111)-Oberflächen mit zwei Profilen. Zusatz zu Kapitel 4.2.1. *) nicht variierte Parameter.

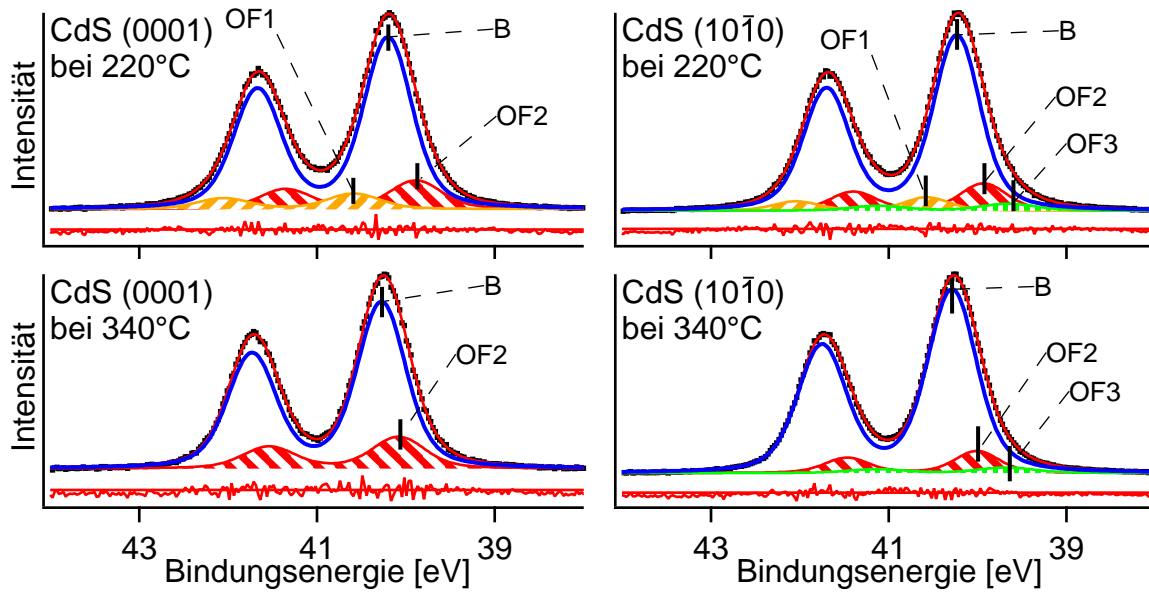


Abbildung A.2.: Mathematische Anpassung des Te 4d-Dubletts nach Abscheidung einer dicken CdTe-Schicht auf CdS (0001) und (10 $\bar{1}0$) bei 220 °C und 340 °C bei volumenempfindlicher Messung mit 630 eV Anregungsenergie. Zusatz zu Kapitel 5.1.3.

	CdS (0001)		CdS (10 $\bar{1}0$)	
	220 °C	340 °C	220 °C	340 °C
Substratorientierung	CdS (0001)		CdS (10 $\bar{1}0$)	
Substrattemperatur	220 °C	340 °C	220 °C	340 °C
nomielle Schichtdicke [nm]	2.4	60	5	60
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	1.466	1.458	1.467	1.463
Aufspaltungsverhältnis	0.696	0.687	0.693	0.694
Lorentzanteil	0.48*	0.48*	0.48*	0.48*
Hauptkomponente	B			
Intensität	3301	4129	3730	3350
Gauß-Breite [eV]	0.501	0.507	0.483	0.510
Oberflächenkomponente	OF1			
Verschiebung [eV]	0.384		0.34*	
Intensitätsverhältnis	0.090		0.077	
Gauß-Breite [eV]	0.546		0.47*	
Oberflächenkomponente	OF2			
Verschiebung [eV]	-0.315	-0.192	-0.3*	-0.28*
Intensitätsverhältnis	0.167	0.190	0.156	0.120
Gauß-Breite [eV]	0.534	0.550	0.48*	0.46*
Oberflächenkomponente	OF3			
Verschiebung [eV]			-0.58*	-0.61*
Intensitätsverhältnis			0.039	0.030
Gauß-Breite [eV]			0.58*	0.59*

Tabelle A.2.: Anpassungsparameter der Te 4d Linie nach Abscheidung einer dicken CdTe-Schicht auf CdS-Substraten bei volumenempfindlicher Messung mit 630 eV Anregungsenergie. Zusatz zu Kapitel 5.1.3. *) nicht variierte Parameter.

Substratorientierung Substrattemperatur nominelle Schichtdicke [nm]	CdS (0001)		CdS (10 $\bar{1}0$)	
	220 °C	340 °C	220 °C	340 °C
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	1.462	1.459	1.466	1.466
Aufspaltungsverhältnis	0.757	0.750	0.729	0.718
Lorentzanteil	0.48*	0.48*	0.48*	0.48*
Hauptkomponente	B			
Intensität	173341	174485	140727	127425
Gauß-Breite [eV]	0.51*	0.51*	0.471	0.472
Oberflächenkomponente	OF1			
Verschiebung [eV]	0.35*		0.344	
Intensitätsverhältnis	0.111		0.104	
Gauß-Breite [eV]	0.5*		0.477	
Oberflächenkomponente	OF2			
Verschiebung [eV]	-0.32*	-0.157	-0.298	-0.281
Intensitätsverhältnis	0.136	0.259	0.502	0.631
Gauß-Breite [eV]	0.55*	0.657	0.479	0.463
Oberflächenkomponente	OF3			
Verschiebung [eV]	0.69*		-0.576	-0.605
Intensitätsverhältnis	0.034		0.138	0.118
Gauß-Breite [eV]	0.53*		0.577	0.587

Tabelle A.3.: Anpassungsparameter der Te 4d Linie nach Abscheidung einer dicken CdTe-Schicht auf CdS-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie. Tabelle zu Abbildung 5.8. *) nicht variierte Parameter.

Substratorientierung	CdS (0001)		CdS (10 $\bar{1}0$)	
	220 °C	340 °C	220 °C	340 °C
Substrattemperatur				
nominelle Schichtdicke [nm]	0.2	0.8	0.1	1.5
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	1.463	1.466	1.463	1.460
Aufspaltungsverhältnis	0.752	0.750	0.733	0.727
Lorentzanteil	0.48	0.48	0.48	0.48
Hauptkomponente	B			
Intensität	51782	64522	12050	53118
Gauß-Breite [eV]	0.491	0.513	0.507	0.470
Oberflächenkomponente	GF1			
Verschiebung [eV]	0.342	0.350	0.405	0.359
Intensitätsverhältnis	0.663	0.662	0.391	0.188
Gauß-Breite [eV]	0.462	0.506	0.590	0.457
Oberflächenkomponente	GF2			
Verschiebung [eV]	-0.305	-0.335	-0.280	-0.265
Intensitätsverhältnis	0.405	0.204	0.894	0.808
Gauß-Breite [eV]	0.568	0.552	0.502	0.493
Oberflächenkomponente	GF3			
Verschiebung [eV]	0.700	0.676	-0.633	-0.613
Intensitätsverhältnis	0.452	0.711	0.206	0.103
Gauß-Breite [eV]	0.502	0.554	0.573	0.619

Tabelle A.4.: Anpassungsparameter der Te 4d Linie nach Abscheidung einer dünnen CdTe-Schicht auf CdS-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie. Tabelle zu Abbildung 5.9. *) nicht variierte Parameter.

Substratorientierung	CdS (0001)		CdS (10 $\bar{1}0$)	
	220 °C	340 °C	220 °C	340 °C
Substrattemperatur				
nominelle Schichtdicke [nm]	0.3	0.8	0.3	3
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	1.193	1.188	1.192	1.184
Aufspaltungsverhältnis	0.495	0.484	0.490	0.486
Lorentzanteil 0.2*	0.2*	0.2*	0.2*	
Hauptkomponente	B			
Intensität	4616.7	13007.2	16820.7	13254.7
Gauß-Breite [eV]	0.538	0.537	0.532	0.527
Oberflächenkomponente	OF2			
Verschiebung [eV]	-0.32*	-0.32*	-0.4*	-0.4*
Intensitätsverhältnis	0.102	0.119	0.115	0.183
Gauß-Breite [eV]	0.587	0.572	0.630	0.606

Tabelle A.5.: Anpassungsparameter der S 2p Linie nach Abscheidung einer dünnen CdTe-Schicht auf CdS-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung mit 230 eV Anregungsenergie. Tabelle zu Abbildung 5.12 *) nicht variierte Parameter.

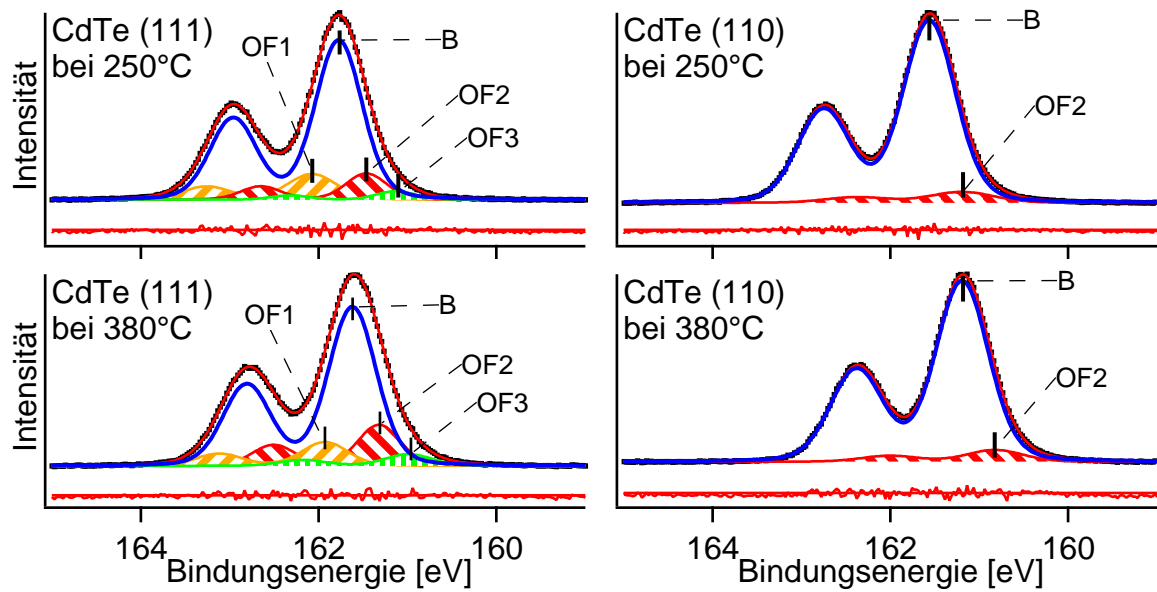


Abbildung A.3.: Mathematische Anpassung des S 2p-Dubletts nach Abscheidung einer dicken CdS-Schicht auf CdTe (111) und (110) bei 250 °C und 380 °C bei volumenempfindlicher Messung mit 630 eV Anregungsenergie. Zusatz zu Kapitel 5.2.2.

Substratorientierung	CdTe (111)		CdTe (110)	
	250 °C	380 °C	250 °C	380 °C
Substrattemperatur	250 °C	380 °C	250 °C	380 °C
nominelle Schichtdicke [nm]	480	660	43	205
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	1.188	1.189	1.189	1.188
Aufspaltungsverhältnis	0.508	0.508	0.508	0.507
Lorentzanteil	0.2*	0.2*	0.2*	0.2*
Hauptkomponente	B			
Intensität	288.7	285.1	521.4	330.2
Gauß-Breite [eV]	0.557	0.566	0.626	0.629
Oberflächenkomponente	OF1			
Verschiebung [eV]	0.3*	0.31*	-	-
Intensitätsverhältnis	0.161	0.150	-	-
Gauß-Breite [eV]	0.581	0.547	-	-
Oberflächenkomponente	OF2			
Verschiebung [eV]	-0.31*	-0.3*	-0.37*	-0.37*
Intensitätsverhältnis	0.164	0.259	0.060	0.065
Gauß-Breite [eV]	0.481	0.502	0.761	0.670
Oberflächenkomponente	OF3			
Verschiebung [eV]	-0.64*	-0.63*	-	-
Intensitätsverhältnis	0.053	0.073	-	-
Gauß-Breite [eV]	0.458	0.559	-	-

Tabelle A.6.: Anpassungsparameter der S 2p Linie nach Abscheidung einer dicken CdS-Schicht auf CdTe-Substraten bei volumenempfindlicher Messung mit 630 eV Anregungsenergie. Zusatz zu Kapitel 5.2.2. *) nicht variierte Parameter.

Substratorientierung	CdTe (111)		CdTe (110)	
	250 °C	380 °C	250 °C	380 °C
Substrattemperatur				
nominelle Schichtdicke [nm]	480	660	43	205
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	1.191	1.189	1.189	1.189
Aufspaltungsverhältnis	0.461	0.467	0.493	0.496
Lorentzanteil	0.2*	0.2*	0.2*	0.2*
Hauptkomponente	B			
Intensität	1205.2	786.8	2051.5	1767.5
Gauß-Breite [eV]	0.540	0.525	0.629	0.618
Oberflächenkomponente	OF1			
Verschiebung [eV]	0.301	0.305	-	-
Intensitätsverhältnis	0.277	0.310	-	-
Gauß-Breite [eV]	0.536	0.504	-	-
Oberflächenkomponente	OF2			
Verschiebung [eV]	-0.313	-0.299	-0.362	-0.380
Intensitätsverhältnis	0.505	0.710	0.248	0.242
Gauß-Breite [eV]	0.563	0.560	0.699	0.670
Oberflächenkomponente	OF3			
Verschiebung [eV]	-0.643	-0.626	-	-
Intensitätsverhältnis	0.140	0.204	-	-
Gauß-Breite [eV]	0.594	0.598	-	-

Tabelle A.7.: Anpassungsparameter der S 2p Linie nach Abscheidung einer dicken CdS-Schicht auf CdTe-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung mit 230 eV Anregungsenergie. Tabelle zu Abbildung 5.20. *) nicht variierte Parameter.

Substratorientierung	CdTe (111)		CdTe (110)	
	250 °C	380 °C	250 °C	380 °C
Substrattemperatur				
nominelle Schichtdicke [nm]	0.5	2	0.2	0.4
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	1.196	1.195	1.190	1.190
Aufspaltungsverhältnis	0.499	0.497	0.491	0.501
Lorentzanteil	0.2*	0.2*	0.2*	0.2*
Hauptkomponente	B		B	
Intensität	52.7	61.7	127.3	161.2
Gauß-Breite [eV]	0.480	0.508	0.482	0.490
Oberflächenkomponente	GF1		GF1	
Verschiebung [eV]	0.28*	0.28*	-	-
Intensitätsverhältnis	0.456	0.339	-	-
Gauß-Breite [eV]	0.584	0.720	-	-
Oberflächenkomponente	GF2		GF2	
Verschiebung [eV]	-0.32*	-0.32*	-0.385	-0.374
Intensitätsverhältnis	0.933	0.779	0.280	0.166
Gauß-Breite [eV]	0.531	0.537	0.609	0.648
Oberflächenkomponente	GF3		GF3	
Verschiebung [eV]	-0.65*	-0.65*	-	-
Intensitätsverhältnis	0.302	0.173	-	-
Gauß-Breite [eV]	0.592	0.617	-	-

Tabelle A.8.: Anpassungsparameter der S 2p Linie nach Abscheidung einer dünnen CdS-Schicht auf CdTe-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung mit 230 eV Anregungsenergie. Tabelle zu Abbildung 5.21. *) nicht variierte Parameter.

Substratorientierung	CdTe (111)		CdTe (110)	
	250 °C	380 °C	250 °C	380 °C
Substrattemperatur				
nominelle Schichtdicke [nm]	181	665	43	205
Spin-Bahn-Aufspaltung [eV]	1.440	1.447	1.446	1.449
Aufspaltungsverhältnis	0.785	0.747	0.705	0.714
Lorentzanteil	0.48*	0.48*	0.48*	0.48*
Hauptkomponente	B			
Intensität	28.6	160.7	376.3	912.6
Gauß-Breite [eV]	0.505	0.552	0.516	0.520
Grenzflächenkomponente	GF1			
Verschiebung [eV]	0.323	0.505	0.399	0.447
Intensitätsverhältnis	0.697	1.114	0.241	0.617
Gauß-Breite [eV]	0.486	0.489	0.540	0.483
Grenzflächenkomponente	GF2			
Verschiebung [eV]	-0.385	-0.399	-0.342	-0.341
Intensitätsverhältnis	0.172	1.058	0.406	0.406
Gauß-Breite [eV]	0.623	0.590	0.558	0.551
Grenzflächenkomponente	GF3			
Verschiebung [eV]	0.815	0.879		0.801
Intensitätsverhältnis	0.248	0.716		0.364
Gauß-Breite [eV]	0.551	0.465		0.497

Tabelle A.9.: Anpassungsparameter der Te 4d Linie nach Abscheidung einer dicken CdS-Schicht auf CdTe-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung mit 100 eV Anregungsenergie. Tabelle zu Abbildung 5.25. *) nicht variierte Parameter.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Schichtaufbau einer CdTe-Solarzelle.	8
2.1. Schematisches Energiediagramm eines Halbleiters.	11
2.2. Bildung von Valenz- und Leitungsband am Beispiel CdTe.	12
2.3. Schematische Darstellung der Terminierung einer polaren und unpolaren Oberfläche eines Verbindungshalbleiters.	14
2.4. Oberflächenpotentiale eines Halbleiters.	15
2.5. Schematische Darstellung der Bandanpassung an einer Heterogrenzfläche. . .	18
2.6. Schematische Darstellung einer polaren (001) Grenzfläche zwischen Ge und GaAs und des Verlaufs des elektrostatischen Potentials.	20
2.7. Energie eines Keims in Abhängigkeit seines Radius.	22
2.8. Wachstumsmodi von Schichten auf Oberflächen und schematische Darstellung einer Gitterfehlpassung.	23
2.9. Schematische Darstellung des Wachstums einer Schicht auf einem polykristal- linen Substrat.	24
2.10. Foto von CdS-Substratkristallen und Modell der CdS-Kristallstruktur.	25
2.11. Foto von CdTe-Substratkristallen und Modell der CdTe-Kristallstruktur.	27
2.12. Energieschema des Photoemissionsprozesses.	29
2.13. Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern.	31
2.14. Schematische Darstellung eines Energiediagramms zur Bestimmung der Ban- danpassung an einer CdTe/CdS-Heterogrenzfläche.	32
3.1. Schematische Darstellung des DAISY-FUN.	38
3.2. Fotos der verwendeten Vakuumkammer mit beheizter Probenaufnahme und Verdampfungsquelle.	39
3.3. XP-Übersichtsspektren vor und nach der Präparation durch Sputtern und Hei- zen am Beispiel eines CdS-Kristalls.	40
3.4. Mathematische Anpassung am Beispiel einer Te 4d-Linie.	42
4.1. LEED-Aufnahmen von CdS (0001) Oberflächen.	48
4.2. XPS an Cd 3d _{5/2} - und S 2p-Kernniveaus einer CdS (0001)-Oberfläche.	49
4.3. Mathematische Anpassung des S 2p-Dubletts einer CdS (0001)-Oberfläche. . .	50
4.4. Mathematische Anpassung der Cd 3d _{5/2} -Emission einer CdS (0001)-Oberfläche. .	50

4.5. Modell 1 der rekonstruierten CdS (0001)-Cd Oberfläche mit S-Adatomen.	51
4.6. Modell 2 der rekonstruierten CdS (0001)-Cd Oberfläche.	52
4.7. XPS Detailmessungen des CdS (0001)-Cd Valenzbandes.	53
4.8. Valenzband-Dispersionsmessung an einer CdS (0001)-2 × 2 Oberfläche.	54
4.9. LEED-Aufnahme einer CdS (10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche.	55
4.10. XPS an Cd 3d _{5/2} - und S 2p-Kernniveaus einer CdS (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche.	56
4.11. Mathematische Anpassung des S 2p-Dubletts einer CdS (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche.	56
4.12. Mathematische Anpassung der Cd 3d _{5/2} -Emission einer CdS (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche.	56
4.13. Modell der CdS (10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche.	57
4.14. XPS Detailmessungen des CdS (10 $\bar{1}$ 0) Valenzbandes.	58
4.15. Berechnete Zustandsdichte im Valenzband von CdS (10 $\bar{1}$ 0).	59
4.16. LEED-Aufnahmen von CdTe (111) Oberflächen.	60
4.17. XPS an Cd 3d _{5/2} - und Te 4d-Kernniveaus einer CdTe (111)-Oberfläche	61
4.18. Mathematische Anpassung des Te 4d-Dubletts einer CdTe (111)-Oberfläche.	62
4.19. Mathematische Anpassung der Cd 3d _{5/2} -Emission einer CdTe (111)-Oberfläche.	62
4.20. Modell der CdTe (111)-Cd Oberfläche mit 2 × 2 Rekonstruktion.	63
4.21. XPS Detailmessungen des CdTe (111)-Cd Valenzbandes.	64
4.22. LEED-Aufnahmen von CdTe (110) Oberflächen.	65
4.23. XPS an Cd 3d _{5/2} - und Te 4d-Kernniveaus einer CdTe (110)-Oberfläche.	66
4.24. Mathematische Anpassung des Te 4d-Dubletts einer CdTe (110)-Oberfläche.	66
4.25. Mathematische Anpassung der Cd 3d _{5/2} -Emission einer CdTe (110)-Oberfläche.	67
4.26. Modell der CdTe (110) Oberfläche.	68
4.27. XPS Detailmessungen des CdTe (110) Valenzbandes.	69
4.28. Oberflächengeometrie von Zinkblende- und Wurtzitkristallen nach Relaxation.	74
4.29. Relaxation von Wurtzit- und Zinkblendespaltflächen.	75
4.30. Berechnete Dispersion von Oberflächenzuständen auf GaAs (110).	76
4.31. Bandstruktur von CdS (10 $\bar{1}$ 0), CdTe (110) und CdTe (111).	77
5.1. LEED Aufnahmen von CdTe-Schichten auf CdS (0001).	83
5.2. LEED Aufnahmen von CdTe-Schichten auf CdS (10 $\bar{1}$ 0).	84
5.3. AFM an geschlossenen CdTe-Schichten auf CdS (0001).	85
5.4. AFM an dichten und teilweise geschlossenen CdTe-Schichten auf CdS (10 $\bar{1}$ 0).	86
5.5. Verlauf der S 2p-Intensität in Abhängigkeit der nominellen CdTe-Schichtdicke.	87
5.6. XPS an Te 4d-Dubletts bei zunehmender CdTe-Schichtdicke.	89
5.7. XPS an Te 4d-Dubletts von dicken CdTe-Schichten auf CdS-Flächen.	90
5.8. Anpassung des Te 4d-Dubletts von dicken CdTe-Schichten auf CdS-Flächen.	92
5.9. Anpassung des Te 4d-Dubletts von dünnen CdTe-Schichten auf CdS-Flächen.	94
5.10. XPS an Cd 3d _{5/2} -Linien von dicken CdTe-Schichten auf CdS-Flächen.	96

5.11. XPS an S 2p-Doublets bei zunehmender CdTe-Schichtdicke.	97
5.12. Anpassung des S 2p-Doublets von dünnen CdTe-Schichten auf CdS-Flächen. . .	99
5.13. XPS an Te 3d-Doublets nach Abscheidung einer konstanten Menge CdTe auf CdS-Flächen bei Variation der Substrattemperatur.	101
5.14. LEED nach Abscheidung von CdTe auf CdS (0001) bei hohen Temperaturen. .	102
5.15. LEED Aufnahmen von CdS-Schichten auf CdTe (111).	103
5.16. LEED Aufnahmen von CdS-Schichten auf CdTe (110).	104
5.17. Verlauf der Te 4d-Intensität in Abhängigkeit der nominellen CdS-Schichtdicke.	105
5.18. XPS an S 2p-Doublets bei zunehmender CdS-Schichtdicke.	107
5.19. XPS an S 2p-Doublets von dicken CdS-Schichten auf CdTe-Flächen.	108
5.20. Anpassung des S 2p-Doublets von dicken CdS-Schichten auf CdTe-Flächen. . . .	109
5.21. Anpassung des S 2p-Doublets von dünnen CdS-Schichten auf CdTe-Flächen. . .	111
5.22. XPS an Cd 3d _{5/2} -Linien von dicken CdS-Schichten auf CdTe-Flächen.	113
5.23. XPS an Te 4d-Doublets bei zunehmender CdS-Schichtdicke.	114
5.24. XPS an Te 4d-Doublets nach dem letzten CdS-Depositionsschritt.	115
5.25. Anpassung des Te 4d-Doublets von dicken CdS-Schichten auf CdTe-Flächen. . .	116
5.26. Modell für die Morphologie des CdS-Films.	117
5.27. Röntgendiffraktogramme von CdS-Schichten auf CdTe (111) und (110).	119
5.28. Abgeschiedene CdS-Menge für CdTe, TiO _{1,72} , TiO ₂ , ZnO und Ag Substrate. . .	124
5.29. Schematischer Schnitt durch die Grenzfläche zwischen CdTe und CdS.	125
5.30. Einheitszelle einer GaAs (100) Oberfläche nach Adsorption einer Te-Monolage.	126
5.31. Wachstum von ZnO auf CdS-, ZnO-, CIGS- oder In ₂ S ₃ -Substraten.	128
5.32. Modelle für die Nukleation von CdS und CdTe.	129
5.33. Anlagerung von Tellur auf CdS-Schichten und auf einer CdS-Kristalloberfläche.	130
5.34. Modelle für den Einbau oder die Anlagerung von Tellur an CdS-Schichten. . . .	131
6.1. XP-Spektren einer schrittweise abgeschiedenen CdTe-Schicht auf CdS (0001). .	136
6.2. Anpassung eines Valenzbandmaximums von CdS oder CdTe.	137
6.3. Bindungsenergieverlauf des S 2p _{3/2} und Te 4d _{5/2} Niveaus in Abhängigkeit der nominell abgeschiedenen CdTe-Schichtdicke.	138
6.4. XPS an Valenzbändern der CdS-Substrate und CdTe-Schichten.	139
6.5. Bindungsenergie差ferenz der S 2p _{3/2} und Te 4d _{5/2} Niveaus in Abhängigkeit der nominell abgeschiedenen CdTe-Schichtdicke.	139
6.6. Energiediagramm der CdTe/CdS Grenzfläche.	140
6.7. XP-Spektren einer schrittweise abgeschiedenen CdS-Schicht auf CdTe (111). .	141
6.8. Bindungsenergie des S 2p _{3/2} - und Te 4d _{5/2} -Niveaus in Abhängigkeit der nomi- nell abgeschiedenen CdS-Schichtdicke.	142
6.9. XPS an Valenzbändern der CdTe-Substrate und CdS-Schichten.	143

6.10. Bindungsenergie­differenz der S $2p_{3/2}$ und Te $4d_{5/2}$ Niveaus in Ab­hän­gig­keit der nominell ab­ge­schie­de­nen CdS-Schicht­dicke.	144
6.11. Ener­gie­dia­gramm der CdS/CdTe Grenz­flä­che.	145
A.1. An­pas­sun­gen der Te 4d- und Cd $3d_{5/2}$ -Linien von CdTe (111)-Ober­flä­chen. . .	I
A.2. An­pas­sun­g des Te 4d-Dub­letts von dicken CdTe-Schichten auf CdS-Flä­chen. . .	II
A.3. An­pas­sun­g des S 2p-Dub­letts von dicken CdS-Schichten auf CdTe-Flä­chen. . . .	V

Tabellenverzeichnis

2.1. Parameter zur Bestimmung von SCLS an unpolaren Oberflächen.	17
2.2. Physikalische Daten von CdS.	25
2.3. Abmessungen der Einheitszellen von CdS	26
2.4. Physikalische Daten von CdTe	26
2.5. Abmessungen der Einheitszellen von CdTe	28
3.1. Übersicht über die Experimente und die verwendeten Abscheidebedingungen.	41
4.1. Anpassungsparameter der S 2p- und Cd 3d _{5/2} -Linien auf CdS (0001).	50
4.2. Anpassungsparameter der S 2p- und Cd 3d _{5/2} -Linien auf CdS (10 $\bar{1}0$).	57
4.3. Anpassungsparameter der Te 4d- und Cd 3d _{5/2} -Linien auf CdTe (111).	62
4.4. Anpassungsparameter der Te 4d- und Cd 3d _{5/2} -Linien auf CdTe (110).	67
4.5. Rekonstruktionen von unpolaren Oberflächen bei III-V und II-VI Halbleitern.	70
4.6. Rekonstruktionen von polaren Oberflächen bei III-V und II-VI Halbleitern.	71
4.7. SCLS bei III-V und II-VI Halbleitern und deren Ionizität.	78
4.8. Berechnung von Ladungstransfers an (111) Oberflächen.	79
5.1. Modelle zur Erklärung des Auftretens von Tellur nach der Abscheidung einer großen Menge CdS.	117
6.1. Ermittelte Valenz- und Leitungsbandsprünge für CdTe/CdS Grenzflächen.	140
6.2. Ermittelte Valenz- und Leitungsbandsprünge für CdS/CdTe Grenzflächen.	144
6.3. Übersicht über veröffentlichte Valenzbandsprünge an CdTe/CdS und CdS/CdTe Grenzflächen.	146
A.1. Anpassungsparameter der Te 4d- und Cd 3d _{5/2} -Linien von CdTe (111)-Oberflächen mit zwei Profilen.	I
A.2. Anpassungsparameter der Te 4d Linie von dicken CdTe-Schichten auf CdS-Substraten bei volumenempfindlicher Messung.	II
A.3. Anpassungsparameter der Te 4d Linie von dicken CdTe-Schichten auf CdS-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung.	III
A.4. Anpassungsparameter der Te 4d Linie von dünnen CdTe-Schichten auf CdS-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung.	IV

A.5. Anpassungsparameter der S 2p Linie von dünnen CdTe-Schichten auf CdS-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung.	IV
A.6. Anpassungsparameter der S 2p Linie von dicken CdS-Schicht auf CdTe-Substraten bei volumenempfindlicher Messung.	V
A.7. Anpassungsparameter der S 2p Linie von dicken CdS-Schichten auf CdTe-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung.	VI
A.8. Anpassungsparameter der S 2p Linie von dünnen CdS-Schichten auf CdTe-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung.	VII
A.9. Anpassungsparameter der Te 4d Linie von dicken CdS-Schichten auf CdTe-Substraten bei oberflächenempfindlicher Messung.	VIII

Liste von verwendeten Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic force microscopy)
CBD	chemische Badabscheidung (Chemical bath deposition)
CdS	Cadmiumsulfid
CdTe	Cadmiumtellurid
CSS	Close-Spaced-Sublimation
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (Chemical vapor deposition)
DAISY-FUN	Darmstädter Integriertes System für fundamentale Untersuchungen
IBA	Ionenbeschuss und Tempern (Ion bombardment and annealing)
LB	Leitungsband
LBM	Leitungsbandminimum
LEED	Elektronenbeugung (Low energy electron diffraction)
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (Physical vapor deposition)
SCLS	Surface Core Level Shift
STM	Rastertunnelmikroskopie (Scanning tunneling microscopy)
S-XPS	Synchrotron-Photoelektronenspektroskopie
TCO	transparent, leitfähiges Oxid (Transparent conductive oxide)
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray diffraction)



Danksagungen

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt und zu deren Gelingen beigetragen haben. Besonders möchte ich mich bedanken bei:

- **Prof. Dr. Wolfram Jaegermann** für die Ermöglichung dieser Arbeit und das sehr interessante Thema.
- **Apl. Prof. Dr. Andreas Klein** für die ausgezeichnete Betreuung in fachlicher und praktischer Hinsicht und bei den Messreisen zu BESSY.
- **Dr. Johannes Luschitz, Dr. Hermann-Josef Schimper** und allen anderen aus der CdTe-Gruppe, mit denen ich fachliche Fragen und Ergebnisse diskutieren konnte.
- **Dr. Ganhua Fu, Dr. G. Venkata Rao, Dr. Konrad Schwanitz, Dr. Bettina Späth** und **Shunyi Li** für die Unterstützung bei den Messreisen zu BESSY und das gemeinsame Durchhalten vieler Nachtschichten. Desweiteren **Dr. Eric Mankel**, der viel zur Instandhaltung des SoLiAS beigetragen hat.
- **Dr. Patrick Hoffmann, Wolfgang Bremsteller, Dr. Carsten Lehmann** und **Prof. Dr. Christian Pettenkofer** für die gute Zusammenarbeit und die technische Unterstützung an den beiden verwendeten Beamlines bei BESSY.
- **Dr. Joachim Brötz** für die Durchführung von XRD-Messungen und die Hilfe bei der Interpretation der gewonnenen Daten.
- **Christina Spanheimer, Gabi Haindl** und **Erich Golusda** für die technische Unterstützung.
- Den HiWis **Johannes Türck, Alexander Tüschen** und **Mirko Weidner** für die Unterstützung bei den Experimenten und den AFM-Messungen.
- Allen weiteren Mitgliedern der **Arbeitsgruppe Oberflächenforschung** für das gute und freundschaftliche Arbeitsklima.
- **Meinen Eltern und meiner Schwester** für das Vertrauen und die Unterstützung für die gesamte Zeit der Promotion und des Studiums.
- Und ganz besonders meiner Freundin **Anne** für die Liebe und das Verständnis über die gesamte Zeit des Schreibens.



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Bastian Siepchen
Geburtstag, -ort 01.11.1979 in Rüsselsheim



Ausbildung

04. 2006 - 04. 2011 Promotion im Fachgebiet Oberflächenforschung, TU Darmstadt
"Modelluntersuchungen an Heterogrenzflächen von II-VI Halbleitern"
09. 2005 - 03. 2006 Diplomarbeit im Fachgebiet Oberflächenforschung, TU Darmstadt
"Modelluntersuchungen an der CdS/CdTe Heterogrenzfläche"
08. 2003 - 12. 2003 Auslandssemester an der TU Tampere, Finnland
10. 2000 - 03. 2006 Studium der Materialwissenschaft, TU Darmstadt
08. 1990 - 06. 1999 Max-Planck-Schule, Rüsselsheim

Zivildienst

08. 1999 - 06. 2000 Orthopädische Universitätsklinik, Frankfurt

Berufserfahrung

seit 01. 2010 Entwicklungsingenieur bei der Roth&Rau AG, Hohenstein-Ernstthal
04. 2006 - 12. 2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Oberflächenforschung an der TU Darmstadt
01. 2004 - 04. 2004 Praktikum bei der Adam Opel AG, Rüsselsheim
02. 2002 - 03. 2002 Praktikum im Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz



Publikationsliste

Veröffentlichungen

- **Resonant photoemission shake-up satellites from semiconductors with shallow 3d and 4d core levels**
A. Klein, B. Siepchen, B. Späth, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann
Phys. Stat. Sol. B **248** (2011) 309
- **CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance**
J. Luschitz, B. Siepchen, J. Schaffner, K. Lakus-Wollny, G. Haindl, A. Klein, W. Jaegermann
Thin Solid Films **517** (2009) 2125
- **Interface formation in CdTe solar cells: Nucleation of CdTe on CdS (0001) and (10 $\bar{1}$ 0)**
B. Siepchen, A. Klein, W. Jaegermann
Phys. Stat. Sol. (RRL) **2** (2008) 169

Tagungsbeiträge

- **European Material Research Society, Strassburg (2010)**
Morphological studies on CdTe solar cells
B. Siepchen, J. Schaffner, A. Barati, H.-J. Schimper, J. Luschitz, H. Schulz, D. Kraft, F. Bauer, A. Klein, W. Jaegermann
- **European Material Research Society, Strassburg (2008)**
Investigation of CdTe film growth on CdS (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) surfaces
B. Siepchen, A. Klein and W. Jaegermann
- **22th BESSY Users' Meeting, Berlin (2007)**
Investigation on CdTe film growth on single crystalline CdS surfaces
B. Siepchen, A. Klein and W. Jaegermann
- **22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Mailand (2007)**
Investigation on film growth of CdTe on single crystalline CdS surfaces
B. Siepchen, A. Klein and W. Jaegermann