

**Quasi-van der Waals-Epitaxie
von II-VI Halbleitern auf
Schichtgitterchalkogeniden und
GaSe-terminierten Si(111)-Oberflächen**

dem Fachbereich 11
Material- und Geowissenschaften
der
Technischen Universität Darmstadt
vorgelegt und genehmigt als

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) im Juli 2002

von
Elmar Wisotzki
aus Frankfurt

Tag der Einreichung: 10.07.2002
Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2003

Dekan: Prof. Dr. H. Fuess
Referent: Prof. Dr. W. Jaegermann
Koreferent: Prof. Dr. H. Hahn

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	7
2.1	Verwendete Materialien	7
2.1.1	Schichtgitter-Substrate	7
2.1.2	II-VI Halbleiter ZnSe, CdTe	14
2.1.3	Si-Substrate	16
2.2	Schichtsynthese aus der Gasphase	18
2.2.1	Nukleation und Schichtwachstum	19
2.2.2	Heteroepitaxie	27
2.2.3	Molekularstrahlepitaxie	28
2.3	(Quasi) van der Waals-Epitaxie	29
2.3.1	2D-2D	31
2.3.2	3D-2D	33
2.3.3	2D-3D	35
2.3.4	3D-2D-3D	37
2.4	Messmethoden	38
2.4.1	Photoelektronenspektroskopie XPS/UPS	38
2.4.2	Photoelektronenbeugung XPD	47
2.4.3	Low Energy Electron Diffraction LEED	51
2.4.4	Mikroskopie: AFM, REM	52
3	Experimentelle Durchführung	57
3.1	Substratpräparation	57
3.1.1	Schichtgittersubstrate	57
3.1.2	Si(111)-Substrate	59
3.2	Probensynthese und experimentelle Messungen	60
4	Messergebnisse	63
4.1	II-VI/III-VI Quasi-van der Waals-Epitaxie	63
4.1.1	ZnSe/GaSe	64
4.1.2	CdTe/GaSe	90
4.1.3	ZnSe/InSe	100

4.1.4	Zusammenfassung der II-VI/III-VI Quasi-van der Waals-Epitaxie	115
4.2	II-VI HL auf modifizierten van der Waals-Oberflächen	118
4.2.1	ZnSe auf Se-getemperten GaSe-Oberflächen	118
4.2.2	ZnSe auf gesputterten GaSe-Oberflächen	136
4.3	II-VI/III-VI/Si(111)-Epitaxie	143
4.3.1	GaSe-terminiertes Si(111)	143
4.3.2	ZnSe/GaSe/Si(111)	144
4.4	ZnSe/HOPG	161
5	Abschließende Diskussion und Ausblick	169
6	Zusammenfassung	175
	Abbildungsverzeichnis	I
	Tabellenverzeichnis	III
	Literaturverzeichnis	V
	Liste der verw. Abkürzungen und Symbole	XXI
	Danksagung	XXV
	Lebenslauf	XXVIII

Kapitel 1

Einleitung

Die Entwicklung der Menschheit zur heutigen hochmodernen, technisierten Gesellschaft ist von je her fest verbunden mit der epochalen Dominanz verschiedener Materialien (z.B. Eisen- oder Bronzezeitalter) bzw. mit der menschlichen Fähigkeit, Nutzen aus den jeweiligen Materialeigenschaften zu ziehen. Dabei hat der seit einigen Jahrzehnten bestehende, alltägliche Gebrauch elektronischer Geräte auf Halbleiterbasis sowohl in der Konsumelektronik (PC, Handy, CD-Spieler etc.) als auch in hochtechnisierten Anwendungen (Photovoltaik, Messtechnik, Medizin etc.) zur mitunter verwendeten Bezeichnung der gegenwärtigen Epoche als *Siliziumzeitalter* geführt [1]. Aus den Frühtagen der Forschung an Halbleitersystemen auf Si-Basis hat sich dabei bemerkenswerterweise seit den fünfziger Jahren innerhalb weniger Jahrzehnte explosionsartig ein hochkomplexer Industriezweig zur Erzeugung von Produkten unter Verwendung halbleitender Komponenten entwickelt.

Während sich die frühzeitliche Evolution der Werkstoffe durch empirische oder sogar zum Teil zufällige Entdeckungen manifestierte, ist das Kennzeichen der modernen Materialwissenschaft die gezielte, problemorientierte Forschung zur Entwicklung von Materialien, sowohl im Bereich der Konstruktions- als auch der Funktionswerkstoffe.

Fest verbunden mit dem gegenwärtigen Bestreben der Leistungssteigerung und der Kostenreduktion elektronischer Komponenten (Solarzellen, ICs etc.) sowie der zum Teil noch visionären Integration unterschiedlichster Anwendungen (z.B. Sensorik/Kommunikation, Biochemie/Halbleiterphysik) ist der Einsatz mitunter kompliziert aufgebauter Materialien bzw. die Verbindung intrinsischer Materialeigenschaften unterschiedlichster Stoffe. Im Bereich der kristallin aufgebauten Stoffe eröffnet sich daraus der Forschungs- bzw. Anwendungsbereich der so genannten *Halbleiter-Heteroepitaxie*. Darüber hinaus dringt mit der Steigerung der Integrationsdichte elektronischer Schaltkreise bzw. der Miniaturisierung funktioneller Elemente die Physik der synthetisierten Strukturen in Bereiche vor, in denen zunehmend Quanteneffekte die elektronischen Eigenschaften dominieren und so die räumliche Ausdehnung funktioneller Elemente nicht beliebig reduziert werden kann [2]. Andererseits eröffnen sich damit aber auch grundlegend neue Möglichkeiten für die Erzeugung gezielt auf diesen Effekten aufbauender Bauelemente [3].

Als Zukunftsvision eines Halbleiter-Funktionselements ist in Abbildung 1.1 schematisch der Aufbau eines integrierten Schaltkreises auf Siliziumbasis dargestellt. Dabei sollen für die verschiedenen Applikationen wie Datenübertragung, Sensorik oder Bilderzeugung die jeweils auf die Anwendung optimierten Materialien (z.B. InGaAsP, HgCdTe, InSb) auf Si als industriell etabliertem, kostengünstigem Trägersubstrat integriert werden [4].

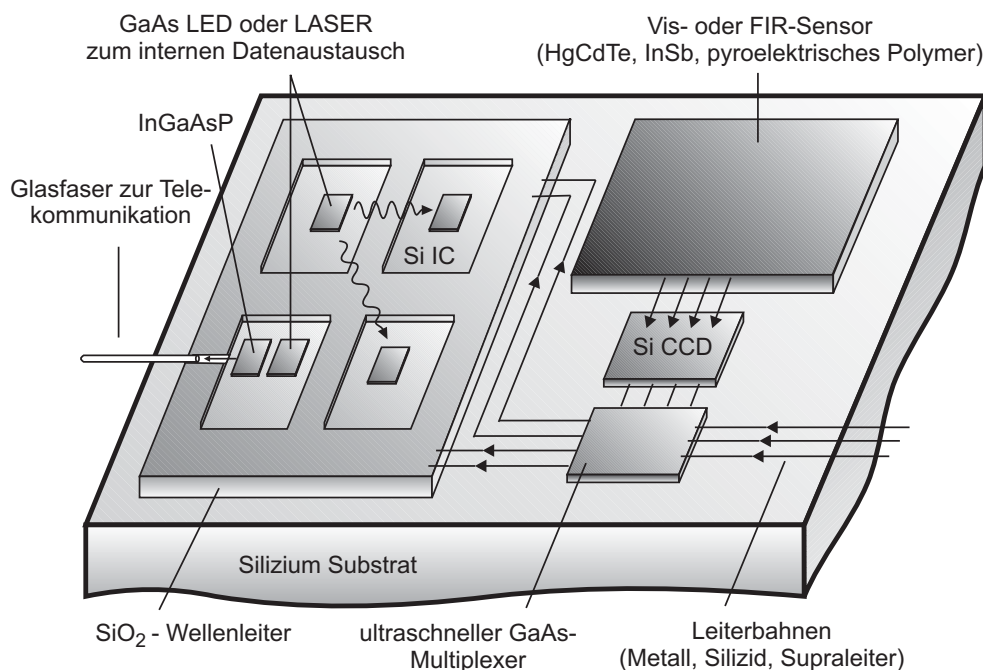


Abbildung 1.1: Zukunftsvision eines Halbleiter-Heterostruktur-Bauelements auf Si-Basis. Während das Substrat und die logischen Operationsbausteine auf Si aufbauen, wird für die jeweilige Anwendung (Sensorik, optische Datenübertragung) das optimale Material auf dem Si-Substrat integriert. [4].

Anhand dieses Beispiels wird bereits die Herausforderung für die moderne Materialwissenschaft deutlich, die nachfolgend beschriebenen Probleme heteroepitaktischer Materialsysteme zu erforschen bzw. zu lösen.

Das Bestreben, auf die jeweilige Anwendung optimierte Stoffsysteme wie beispielsweise GaAs, ZnSe oder CdTe auf etablierten Trägersubstraten wie Si zu integrieren, wird durch die an der Grenzfläche bzw. in der aufwachsenden Schicht entstehenden Defekte (Versetzungen, Punktdefekte etc.) erschwert [5–8]. Die dadurch generierten Störstellen führen oft neben einer generellen Leistungsminderung zur sowohl elektronischen als auch möglicherweise strukturellen Degradation funktioneller Bauelemente [9]. Die Triebkraft zur Bildung dieser Fehlerquellen ist bei der Heteroepitaxie insbesondere durch die Gitterfehlanspassung zwischen Substrat und aufwachsender Schicht bedingt. Dabei kann bereits, je nach Epita-

iesystem, eine Fehlanpassung der Gitterkonstanten von leicht über $\epsilon \approx 1\%$ zur Entstehung einer hohen Konzentration an nichtabgesättigten Bindungen (sog. „dangling bonds“, siehe Kapitel 2.2.2) bzw. zur dadurch bedingten Induktion von Versetzungen in der aufwachsenden Schicht führen [10]. Weiterhin kritisch für die Erzeugung defektarmer, heteroepitaktischer Schichten ist die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat. Dies wird vor allem in den Fällen problematisch, wo zur Erzeugung epitaktischer Strukturen hohe Depositions- und Substrattemperaturen benötigt werden. Hierbei kann nach vollzogener Abscheidung während des Abkühlvorgangs der Epitaxiesysteme der Unterschied in der thermischen Ausdehnung zum Aufbau von Spannungen in der Schicht bzw. dem Substrat führen, welche durch Versetzungsbildung und/oder Ablösung der Schicht vom Substrat abgebaut werden [11]. Darüber hinaus kann die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten besonders bei zyklisch thermisch belasteten Funktionselementen zur Degradation bzw. zum Versagen führen. Daneben sind weiterhin die Unterschiede in der Valenz und Ionizität zwischen Schicht und Substrat sowie die Reaktivitäten der Epitaxiepartner untereinander (Grenzflächenreaktion bzw. -durchmischung) kritisch für die Güte der gebildeten, epitaktischen Schichten [12–14].

Neben der Entwicklung geeigneter Synthesemethoden zur Reduktion elektronischer und struktureller Störstellen (z.B. „metal organic molecular beam epitaxy“ MOMBE, „atomic layer epitaxy“ ALE) wird besonders das gezielte Einbringen von Zwischenschichten (sog. Pufferschichten, „buffer layer“) erforscht. Diese Zwischenschichten sollen anhand ihrer intrinsischen Eigenschaften bzw. durch gezielt verspanntes Aufwachsen („strained layer epitaxy“) die Mediation zwischen Substrat und aufwachsender Schicht verbessern und so die Defektdichte im Deponat reduzieren. Dies wird teilweise unter hohem technischen Aufwand realisiert bis hin zur Erzeugung gradiertem Übergänge zwischen Substrat und Schicht durch Einbringen mehrerer Zwischenschichten unterschiedlicher Zusammensetzung [15].

Ein konzeptuell neuer Ansatz der Gitterrelaxation zwischen Substrat und gitterfehlangepasster Schicht ist das erstmals von Koma angedachte Prinzip der so genannten *van der Waals-Epitaxie* (vdWE). Die Überlegung hierbei beruht auf dem Einsatz schichtgitterartig aufgebauter Zwischenschichten, deren Oberflächen nur über van der Waals-artige Kräfte an das Substrat bzw. die Schicht gebunden sind. Durch die strukturelle „Entkoppelung“ zwischen Schicht und Substrat sollten somit die mit der Gitterfehlanpassung und der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten einhergehenden Probleme beseitigt werden [16]. Die ursprünglichen Arbeiten von Koma *et al.* bezogen sich dabei auf reine van der Waals-Systeme mit der Epitaxie von schichtgitterartig aufgebauten Filmen auf Schichtgittersubstraten. Hierbei konnten epitaktische Filme hoher Güte trotz einer Gitterfehlanpassung von bis zu $\epsilon \approx 50\%$ synthetisiert werden [17].

Die als *Quasi-van der Waals-Epitaxie* (QvdWE) bezeichnete Ausweitung der untersuchten Systeme auf die Epitaxie dreidimensional kristallisierender Verbindungen (3D) auf Schichtgittersubstraten (2D) bzw. die Epitaxie von 3D-Materialien auf 3D-Substraten unter Einsatz von 2D-Pufferschichten ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Auf die Besonderheiten der (Q)vdW-Epitaxie bezüglich der bisher untersuchten Stoffsysteme sowie

der erzielten Ergebnisse soll im folgenden Kapitel (Kapitel 2.3) ausführlich eingegangen werden.

Zielsetzung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist das Wachstumsverhalten und die elektronischen und morphologischen Eigenschaften der II-VI-Halbleiterverbindungen ZnSe und CdTe auf den III-VI Schichtgitterchalkogenid-Substraten GaSe und InSe sowie auf GaSe-terminierten Si-Oberflächen.

Die Zielsetzung der Arbeit richtet sich dabei auf die systematische Erforschung der durch Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) synthetisierten Schichten unter Verwendung unterschiedlicher oberflächen- sowie grenzflächenanalytischer Messmethoden ((S)XPS, UPS, XPD, LEED, UHV-AFM, REM).¹

Zu den ausgewählten QvdW-Systemen existieren bisher keine veröffentlichten Ergebnisse, so dass sich eine der Zielvorgaben dieser Arbeit in der systematischen Untersuchung des grundlegenden Wachstumsverhaltens der II-VI-Verbindungen auf den van der Waals-Oberflächen hinsichtlich der Epitaxierelation zwischen Schicht und Substrat sowie der ausgebildeten Schichtmorphologien begründet. Ein wichtiger Aspekt dabei ist die Frage, ob der Übergang zwischen der vdW-Oberfläche der Schichtgittersubstrate und der aufwachsenden II-VI-Verbindung reaktionslos, d.h. ohne Bildung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche erfolgt.

Darüber hinaus soll durch die Auswahl unterschiedlicher Schicht/Substrat-Kombinationen der Einfluss der in Tabelle 1.1 angegebenen Gitterfehlpassungen der jeweiligen QvdW-Systeme auf die elektronischen und morphologischen Eigenschaften der synthetisierten Schichten untersucht werden.

	a [Å]	(111)Ebene [Å]	GFA GaSe [%]	GFA InSe [%]
CdTe (ZB)	6.482	4.583	22.552	13.172
Si (D)	5.431	3.840	2.676	-5.182
ZnSe (ZB)	5.668	4.008	7.155	-1.047

Tabelle 1.1: Gitterfehlpassungen (GFA) der in dieser Arbeit untersuchten (Q)vdW-Systeme. ZB: Zinkblende-Struktur, D: Diamant-Struktur.

Zusätzlich zu der zu erarbeitenden Optimierung der Abscheideparameter bezüglich der eingestellten Substrattemperatur bzw. II-VI-Abscheiderate soll versucht werden, durch gezielte chemische sowie physikalische Modifikation der van der Waals-Substratoberflächen die Nukleation sowie das weitere Wachstum der deponierten II-VI-Verbindungen zu beeinflussen.

¹zur Begriffserklärung siehe Anhang bzw. Kapitel 2.4

Die anhand der II-VI/III-VI-QvdW-Systeme erzielten Ergebnisse sollen abschließend auf das technologisch anwendungsrelevante Epitaxiesystem ZnSe/Si(111) erweitert werden. Dabei soll versucht werden, durch Erzeugen einer van der Waals-artigen Oberfläche der Si-Substrate über eine GaSe-Halblagertermierung die ausführlich in Kapitel 2.3 beschriebenen Vorteile der QvdW-Epitaxie für dieses stark gitterfehlangepasste Epitaxiesystem zu nutzen.

Der Aufbau der vorliegenden Arbeit gliedert sich in die Diskussion der theoretischen Grundlagen der dieser Arbeit zu Grunde liegenden materialwissenschaftlichen Aspekte sowie der Präsentation der verwendeten experimentellen Messmethoden (Kapitel 2). In Kapitel 3 werden die Verfahren der experimentellen Durchführung der Probenpräparation bzw. der Probenmessung beschrieben sowie in Kapitel 4 die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen vorgestellt und diskutiert.

Dabei erfolgt die Diskussion der einzelnen untersuchten QvdW-Systeme getrennt voneinander mit jeweils separater Betrachtung der elektronischen bzw. morphologischen Eigenschaften. Die Präsentation der Ergebnisse ist so angeordnet, dass nach den „reinen“ QvdW-Systemen in Abschnitt 4.1 die Ergebnisse für die so genannten „modifizierten“ QvdW-Systeme (Epitaxie auf modifizierten vdW-Oberflächen) beschrieben werden (Kapitel 4.2). Daran anschließend erfolgt die Betrachtung des erweiterten Quasi-van der Waals-Systems ZnSe/GaSe/Si(111).

Die zusammenfassende Diskussion der mit dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sowie ein Ausblick bezüglich der Perspektive des untersuchten Forschungsthemas wird abschließend in Kapitel 5 präsentiert.

