

Versetzungen in strukturierten Bleichalkogenidschichten auf Silizium

Doctoral Thesis

Author(s):

Müller, Peter

Publication date:

1997

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001766780>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH Nr. 12011

**VERSETZUNGEN IN
STRUKTURIERTEN BLEICHALKOGENIDSCHICHTEN
AUF SILIZIUM**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von
PETER MÜLLER
Dipl. Phys. ETH
geboren am 20. Februar 1965
von Oberägeri (ZG)

angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. G. Kostorz, Referent
Prof. Dr. A. Dommann, Korreferent
PD Dr. H. Zogg, Korreferent

1997

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden strukturierte auf 3-Zoll Siliziumsubstraten gewachsene epitaktische Bleiselenidschichten untersucht. Diese Schichten dienen zur Herstellung von Infrarotdetektoren, welche in Kameras oder Spektrometern eingesetzt werden.

Bis anhin wurde PbSe mittels einer $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ -Zwischenschicht auf Si(111) gewachsen. Aufgrund der Verkleinerung und Komplexität der Herstellung von 2-d Detektorarrays werden moderne Photolithographie- und Nasschemischeprozesse benötigt. Daher musste auf die BaF_2 -Schicht verzichtet werden, da sie den erwähnten Prozessschritten nicht standhält. Kristallographisch hochqualitative PbSe-Schichten werden jetzt mittels einer 20 Å dicken CaF_2 -Zwischenschicht gewachsen.

Beim Studium der Rolle dieser Zwischenschicht konnte erstmals epitaktische PbSe-Schichten in kristallographisch hoher Qualität direkt auf Si(111) ohne Fluoridzwischenschicht gewachsen werden. Bei dicken Schichten ($> 2 \mu\text{m}$) ist die Kristallqualität zu den mittels einer CaF_2 -Zwischenschicht gewachsenen Schichten (Rockingkurvenbreiten $< 100^\circ$, Dicke $3 \mu\text{m}$) gleichwertig. Die zu Beginn des Wachstums mit Reflexionsbeugung hochenergetischer Elektronen (RHEED) beobachtete Verzwillingung wird mit zunehmender Schichtdicke mit RHEED oder Röntgenbeugung (XRD) nicht mehr messbar. Mit Atomarer Proben- oder Transmissionselektronenmikroskopie (APM, TEM) wurde herausgefunden, dass die induzierten mechanischen Spannungen aufgrund der Gitter- oder thermischen Fehlpassung durch Versetzungsleitungen auf $\langle 011 \rangle \{100\}$ abgebaut werden.

In unserer Gruppe wurde herausgefunden dass die elektronische Güte der Detektoren von der Versetzungsdichte im Ladungstrennungsbereich der Schottkydiode abhängt. Jede Versetzung unter einem Detektorpixel erzeugt einen zusätzlichen Leckwiderstand von $1.2 \pm 0.2 \text{ G}\Omega$, welcher die Detektivität vermindert. Es ist nun wichtig die Versetzungsdichte im Bereich der Sensorpixel zu vermindern und beim Betrieb der Detektoren zu kontrollieren. Dies wurde in dieser Arbeit durch Wärmebehandlungen der PbSe-Schichten und durch Strukturieren von einzelnen Sensorpixel erreicht.

Nach Wärmebehandlungen von einer Minute auf 300 °C von 1 cm x 1 cm grossen Proben konnte eine Abnahme der Versetzungsdichte nahe der Oberfläche beobachtet werden. Zudem konnte auch eine Änderung ihrer Schichtdickenabhängigkeit gemessen werden. Diese Abhängigkeit ist direkt nach dem Wachstum proportional zu $1/h$ und wird durch die Wärmebehandlung zu $1/h^2$. Das $1/h$ -Verhalten direkt nach dem Wachstum ist ähnlich wie bei III-V- und IV-IV-Verbindungen und kann mit Reaktionen zwischen Versetzungen erklärt werden: Fadenenden von Versetzungen treffen sich während des Wachstums aufgrund der Schichtdickenzunahme oder durch gegenseitige Anziehung von gleitfähigen Fadenenden und können miteinander reagieren oder annihilieren. Dies führt zur beobachteten $1/h$ -Abhängigkeit. Bei Wärmebehandlungen bewegen sich die gleitfähigen Fadenenden um die thermisch induzierte mechanische Verspannung abzubauen, und es können neue Reaktionen stattfinden. Dadurch kann eine weitere gesamthafte Abnahme der Versetzungsdichte, nicht aber eine Änderung der Schichtdickenabhängigkeit zu $1/h^2$, beobachtet werden. Diese Änderung kann wie folgt erklärt werden: Um die induzierte thermische Fehlpassung abzubauen, können auch die Knotenpunkte Versetzungen, welche schon miteinander reagiert haben, wegen der Bewegung der gleitfähigen Fadenteile gegen die Grenzfläche wandern. Die Bewegung dieser Knoten ist in Regionen tiefer Versetzungsdichten grösser als in Regionen hoher Versetzungsdichte. Dies führt zu einer Abnahme der Versetzungsdichte im Bereich der Oberfläche unter gleichzeitiger Zunahme im Bereich der Grenzfläche, und es ändert sich die Schichtdickenabhängigkeit von $1/h$ zu $1/h^2$.

In die PbSe-Schichten wurden auch verschieden grosse Inseln strukturiert. Untersuchungen des Einflusses der Inselgrösse auf die Versetzungsdichte zeigen, dass bei Wärmebehandlungen entlang den Kanten ein Band mit hoher Versetzungsdichte und in der Mittelregion eine extrem tiefe Versetzungsdichte beobachtet werden kann. Gleitfähige Fadenenden werden bei strukturierten Inseln an den Kanten blockiert oder sie können sogar aus den Inseln laufen. Beim Betrieb der Detektoren bei LN₂-Temperatur werden wiederum neue Versetzungen zum Abbau der induzierten Verspannung erzeugt, welche eine Zunahme der Versetzungsdichte in der Insel verursacht. Eine zusätzliche Wärmebehandlungen nach dem Betrieb reduziert wiederum die Versetzungsdichte um sie tief zu halten. Aus diesen Untersuchungen kann eine "optimale" Inselgrösse für Versetzungsdichten im tiefen 10⁶ cm⁻²-Bereich abgeleitet werden. Die Kantenlänge beträgt 40 - 56 µm. Der Bereich mit einer tiefen Versetzungsdichte, welche eine hohe Güte der Schottkydiode garantiert, beträgt dann 25 µm x 25 µm bis 40 µm x 40 µm.

ABSTRACT

In this submitted work, properties of structured epitaxial lead selenide layers grown on 3-inch silicon substrates were investigated. These layers are used for the fabrication of infrared detectors, which are employed in cameras and spectrometers.

Conventionally PbSe was grown on Si(111) using an intermediate CaF_2 /BaF₂-layer. Because of the miniaturization and fabrication complexity of the 2-d detector arrays modern photolithography and wet-etching processes are used. Therefore the BaF₂-layer had to be omitted, because it did not resist to the mentioned process steps. High-quality PbSe-layers can be grown now using only a 20 Å thick intermediate CaF_2 -layer.

While studying the role of this intermediate layer, crystallographic high-quality epitaxial PbSe-layers were grown directly on Si(111) without any intermediate fluoride layer for the first time. For thick layers ($> 2 \mu\text{m}$) the crystal quality is similar to that of layers which were grown with an intermediate CaF_2 -layer (e.g. Rocking-curve-widths $< 100^\circ$, thickness $3 \mu\text{m}$). The twinning observed by reflection high energy electron diffraction (RHEED) in the initial stage of the growth could not be measured for thick layers by RHEED or x-ray diffraction (XRD). Using atomic probe and transmission electron microscopy (APM, TEM) it was determined that the induced mechanical strain by lattice or thermal mismatch is reduced by glide of dislocation on $\langle 011 \rangle \{100\}$.

In our group it was found that the electronic performance of the detectors depends on the dislocation density at the depletion region of the Schottky-diode. Each dislocation under a detector pixel generates an additional leak resistance of $1.2 \pm 0.2 \text{ G}\Omega$, which diminishes the detectivity. It is important to reduce the dislocation density in the area of the sensor pixel and to control it during operation of the detector. This was achieved in this work with heat treatments of the PbSe-layers and with structuring of single sensor pixel.

On heat treatments of one minute at 300°C of the $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ large samples a decrease of the dislocation density close to the surface was observed. Additionally a change in the layer-thickness-dependence was measured. This dependence is proportional to $1/h$ directly after the growth, and it changes to

$1/h^2$ after heat treatment. The $1/h$ -behaviour direct after growth is similar to that observed for III-V- and IV-IV-compounds and can be explained with reactions of dislocations: Threading dislocations meet during growth and react or annihilate because of the elongation associated with increasing layer thickness or because of the mutual attraction of the glissile threading parts. This leads to the observed $1/h$ -dependence. On heat treatments, threading dislocations move to reduce the thermal induced mechanical strain and new reactions can occur. Therefore a further decrease of the dislocation density but not to a change in the layer-thickness-dependence to $1/h^2$ can be observed. This change can be explained as follows: To reduce the thermal induced mechanical strain the knots of dislocations, which already have interacted, move to the interface because of the motion of the glissile threading parts. The motion of these knots is larger in regions with a lower dislocation density than with a higher dislocation density. This leads to a decrease of the dislocation density close to the surface with simultaneous increase at the interface, and the layer-thickness-dependence changes from $1/h$ to $1/h^2$.

Islands with different sizes were also structured in the PbSe-layers. Investigations about the influence of the island size on dislocation density show that on heat treatments a band parallel to the borders with high dislocation density and in the central region a extremely low dislocation density can be observed. Glissile threading dislocations in structured islands are blocked at the borders or can also move out of the island. During operation of the detector at LN₂-temperature, new dislocations are formed to reduce the induced strain, thereby causing an increase of the dislocation density in the island. Additional heat treatment after the operation reduces the dislocation density again to keep it low. From these investigations an "optimal" island size for dislocation densities in the low 10^6 cm⁻²-range can be determined. The border length dimension is 40 - 56 μ m. The area with a low dislocation density, which guaranties a high performance of the Schottky-diodes, is 25 μ m x 25 μ m to 40 μ m x 40 μ m.