

## Aufdampfen und Molekularstrahlepitaxie

1

Eine der klassischen Methoden frische, saubere Oberflächen im UHV zu präparieren ist das Aufdampfen und Kondensieren dünner Filme.

### a) Polykristalline Filme

Polykristalline Metallfilme aus Pt, Pd, Ni, Au, Cu, Al, .. können leicht auf diese Weise hergestellt werden. Auf Halbleitermaterialien dienen diese als Ohm'sche Kontakte bzw. als sperrende Schottky- oder Gatekontakte ( FET, HEMT, ...)

Polykristalline dielektrische Schichten oder Spiegel dienen z.B. zur Vergütung von Gläsern,...

- a) Thermisches Verdampfen aus Schmelztiegel
- b) Elektronenstrahlverdampfen
- c) Sputtern (Zerstäuben)

### a) Einkristalline Schichten

Übertragen kristalline Struktur auf abgeschiedene Schichten (Epitaxie)

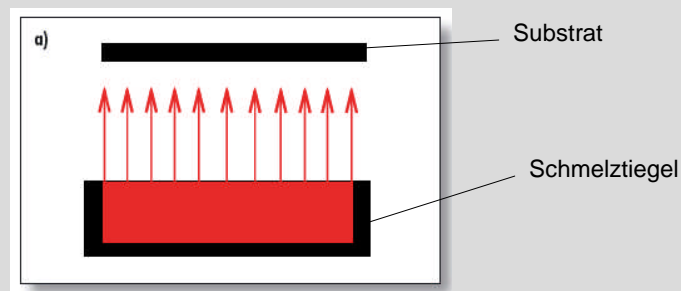
- a) LPE (Flüssigphasenepitaxie)
- b) MOCVD (= MOVPE) (Metallorganic chemical vapor deposition)
- c) MBE (Molekularstrahlepitaxie)

apl.Prof. Dr. D.J. As

## Thermisches Verdampfen

2

(möglich für Materialien mit niedriger Schmelztemperatur)



Das Beschichtungsmaterial wird von einem die Schmelze haltenden Träger (Tiegel, Wendel) verdampft. Der Träger wird großflächig durch Strahlung, direkten Stromdurchgang, Induktion oder Elektronenstrahl aufgeheizt.

Die mittlere kinetische Energie  $E \approx 0.5 \text{ eV}$  der Beschichtungsteilchen entspricht der Oberflächentemperatur  $T$  ( $E \approx T / 11400 \text{ K}$ )

apl.Prof. Dr. D.J. As

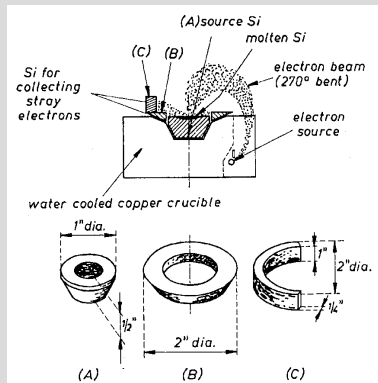
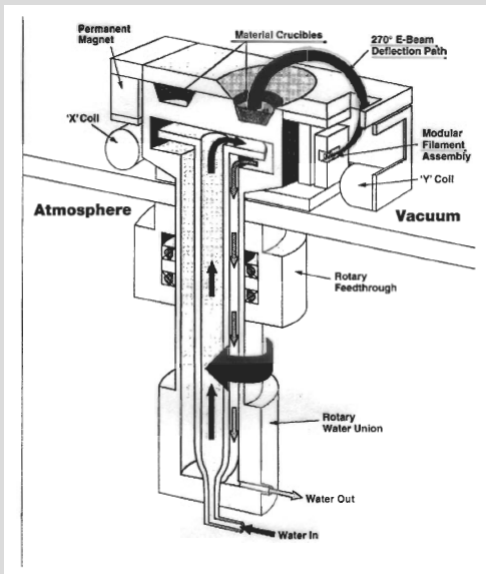
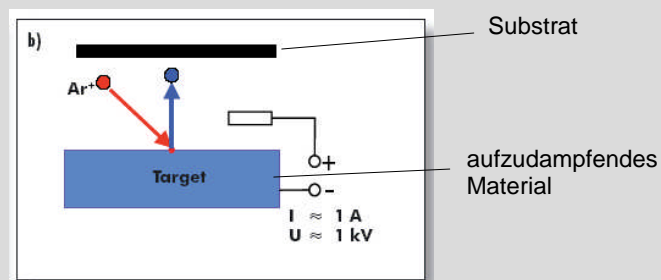


Fig. 2.22. Silicon electron bent-beam heated MBE source [2.74, 75]

Eignet sich auch für Materialien mit hohen Schmelzpunkten ( $T_s > 1000^\circ\text{C}$ )

(Sputtern = Ionenzerstreuung)



Die Atome des Beschichtungsmaterials werden durch energiereiche (positive) Ionen, die auf die Targetoberfläche auftreffen, herausgeschlagen. Dazu erhält das Target eine negative Vorspannung, es wird als Kathode geschaltet. Im Unterschied zum Bedampfen mit kollektiver energetischer Anregung erfolgt hier die Energieübertragung durch individuelle Stoßprozesse.

Die mittlere kinetische Energie ist mit  $\epsilon \approx 5 \text{ eV}$  deutlich höher als beim Bedampfen und ermöglicht entsprechend dichtere Schichtstrukturen.

## Verdampfungstabelle 1

5

Table 2.2. Evaporation source table. For a number of materials the melting points (M.P.) are given as well as different possible means (including material) for evaporation [2.2] (W: Tungsten, Ta: Tantalum, Mo: Molybdenum, Ao: Alumina, Bo: Beryllium oxide, Q: Quartz, P: Porcelain, C: Carbon, Fe: Iron, Bn: Boron nitride)

Evaporation material	MP [°C]	Basket	Filament	Boat	Crucible	Remarks and techniques
Aluminium (Al)	660	W	W	W	Bn, C	Wets and alloys readily with tungsten, stranded wire superior to single strand. Aluminium 99.9% + pure is necessary for good optical films. Sputters very slowly.
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2050	W		W		Recommend RF sputtering or reactive sputtering
Antimony (Sb)	630		Mo, Ta	Mo, Ta	Ao, C	Evaporates readily from all sources. Use external heater with crucibles. Toxic.
Arsenic (As)	613		(Sub-limes)		Ao, C	Sublimes, use external heaters with crucible. Toxic.
Barium (Ba)	717	W	W	W, Ta, Mo		Readily evaporates from refractory metals without alloying. Chips must be scraped clean of oxides. Sputters moderately.
Beryllium (Be)	1284	W	W	Ta, W, Mo	Bo, C	Wets refractory metals. Heat Bo crucible with electron bombardment. Sputters moderately. Very toxic.
Bismuth (Bi)	271	W	W	Ta, W, Mo	Ao, C	Heat crucibles with external heater. Vapors are toxic
Boron (B)	2000			C		Carbon resistance heated boat or strips.

Cadmium (Cd)	321	W	W (Sub-limes)	W, Ta, Mo	Ao, P, Q	Heat crucible with external basket heaters. Evaporate Cd rapidly to insure condensation on substrate. Sputters moderately. May contaminate vacuum system.
Calcium (Ca)	810	W			Ao	Use external heaters with crucible.
Carbon (C)	3630					Carbon rods pointed and pressed together to make high resistance contact. Use RF Sputtering technique.
Chromium (Cr)	1900	W	W (Sub-limes)	W		Electrodeposit Cr on filaments. Use chips in tapered baskets and dimpled boats. Sputters well.
Cobalt (Co)	1478			W	Ao, Bo	Cobalt alloys readily with refractory metals, therefore evaporant should not exceed 30% of weight of source. Use embedded heater with crucible (H type). Sputters well.
Copper (Cu)	1083	W	W	W, Ta, Mo	Ao	Cu evaporates well from all refractory sources. Sputters well, Ao Coated Boat.
Gallium (Ga)	30				Ao, Q, Bo	Reacts with metals and will attack crucibles above 1000° C. Heat crucible with external heater. Ao Coated Boat
Germanium (Ge)	959	W	W	W, Ta, Mo	Ao, C	Ge Wets W, Ta and Mo. Demanded gradable resistance source recommended. Sputters fair.
Germanium Oxide (GeO <sub>2</sub> )	1115	W	W	W, Ta, Mo		Evaporates similar to SiO <sub>2</sub> . Use covered boat or box sources.
Gold (Au)	1063	W	W	W, Mo	Ao	Gold wets W and Mo. Filament should be wrapped tightly with fine wire. Sputters well. Ao Coated Boat.
Indium (In)	157	W		W, Mo		Use Mo for boats.

apl.Prof. Dr. D.J. As

## Verdampfungstabelle 1

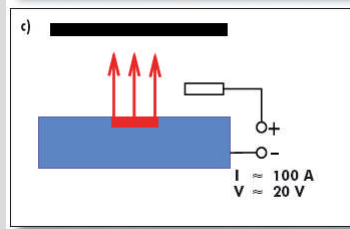
6

Evaporation material	MP [°C]	Basket	Filament	Boat	Crucible	Remarks and techniques
Ind. oxide (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					Pt	Use platinum sources, Reactively sputter.
Iron (Fe)	1535	W	W	W	Ao, Bo, C	Fe must not exceed 30% of the refractory metal source. Use embedded W heater with crucibles. Sputters well.
Lead (Pb)	328	W	W	W, Mo	Ao, Fe	Lead does not wet refractory metals well. Use external heaters with crucibles. Sputters well. Toxic.
Lithium (Li)	179				Fe, Q	Use external heater for crucible Attacks Q.
Magnesium (Mg)	651	W	W (sub-limes)	W, Mo, Ta	C	Mg sublimes from refractory sources. Produces high reflective coating. Sputters very slow.
Manganese (Mn)	1244	W	W	W, Mo, Ta	Ao	Wets refractory metals well. Use either internal or external crucible heaters.
Nickel (Ni)	1455		W	W	Ao, Bo	Electroplated coating on heavy tungsten filament not to exceed 9% of the filament mass. Use dimple type boat. Sputters very well.
Nichrome (Ni/Cr)	1360			W	Ao	Reacts with refractory source. Use 20% or less. Fractionates. Sputters well, deposits as the alloy.
Palladium (Pd)	1555		W	W	Ao, Bo	Evaporates rapidly. Alloys with refractory metals. Sputters well.

Platinum (Pt)	1774	W	W			Alloys with refractory sources and must be evaporated rapidly. Sputters well.
Selenium (Se)	217			Mo, Ta, 304 stain-less steel	Ao, Mo, Ta, Q	Wets all sources and may contaminate vacuum system. Toxic.
Silicon (Si)	1420				Bo, C	Use only small amounts with crucible source. Use external heater. Difficult to evaporate free of SiO <sub>2</sub> . Use RF Sputtering technique
Silicon Dioxide (SiO <sub>2</sub> )	1800					Use RF or reactive Sputtering technique.
Silver (Ag)	961			Ta, Mo	Ta, Mo	Wing Ag wire tightly on filament. Sputters well. Ao Coated Boat.
Tantalum (Ta)	2996					Sputters well. Evaporation source material. Getters O <sub>2</sub> .
Tellurium (Te)	452	W		W	Ao, Q	Wets without alloying refractory metals. Heat crucible externally. May contaminate vacuum system. Toxic.
Thallium (Tl)	304	Ta		Ta	Ao, Q	Wets without alloying Ta. Use external heater with crucible. Toxic
Thorium	1827	W		W		Wets tungsten readily.
Tin (Sn)	232	Mo, Ta	Mo	Mo, Ta	Ao, C	Wets Mo readily. Sputters well.

apl.Prof. Dr. D.J. As

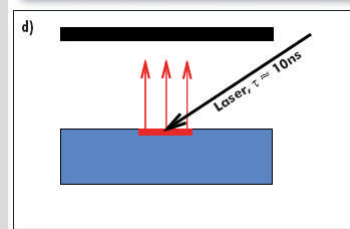
Vakuumbodenabscheidung



Das Beschichtungsmaterial wird im eng begrenzten kathodischen Brennfleck eines Vakuumlichtbogens von der Oberfläche eines festen, leitfähigen Targets verdampft. Träger der Gasentladung ist der Dampf, der vom Lichtbogen selbst erzeugt wird. Im Vergleich zum Sputtern sind die Stromstärken deutlich höher und die Spannungen deutlich niedriger. Im Lichtbogen wird der Dampf vollständig oder zumindest überwiegend ionisiert. Die Ionen besitzen kinetische Energien von einigen zehn Elektronenvolt. Sie können durch Anlegen einer negativen Substratvorspannung (Bias) noch weiter erhöht werden.

apl.Prof. Dr. D.J. As

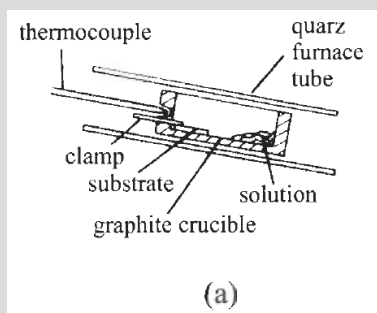
Laserpulsdeposition (LPD)



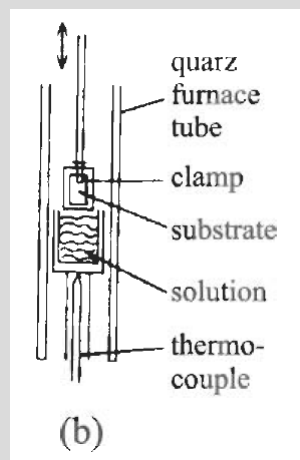
Durch intensive, fokussierte, kurze Laserpulse wird das feste Targetmaterial lokal verdampft. Bei geringeren Leistungsdichten ( $< 10^6 \text{ W/cm}^2$ ) entspricht der Teilchenstrom einem üblichen Bedampfungsprozess. Bei hohen Leistungsdichten ( $> 10^8 \text{ W/cm}^2$ ), die insbesondere mit kurzen Laserpulsen ( $< 1 \mu\text{s}$ , vorzugsweise  $\approx 10\text{ns}$ ) erreicht werden, erfolgt eine zusätzliche Anregung im elektromagnetischen Feld der Laserstrahlung. Sie führt zu vollständig ionisierten Beschichtungsplasmen (ähnlich denen bei der Vakuumbogenabscheidung).

LPE (Kipp- und Tauchverfahren)

Kippverfahren

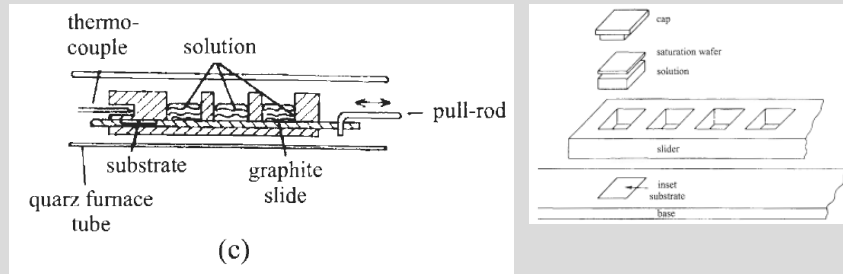


Eintauchverfahren



apl.Prof. Dr. D.J. As

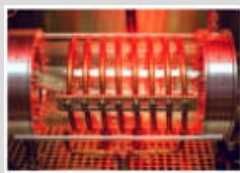
Multikomponenten Gleitverfahren



- Ermöglicht die Herstellung von Multilagenstrukturen wie:
- a) GaAs/AlGaAs Heterostukturen
  - b) p und n dotierte Schichten (p-n Dioden, LEDs und LD)

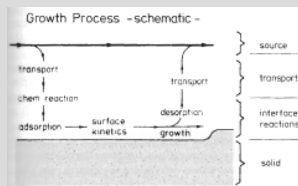
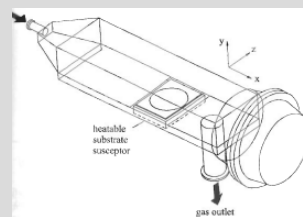
Mit LPE sind bisher die reinsten GaAs Schichten hergestellt worden

Aixtron 200 (Forschungsanlage)

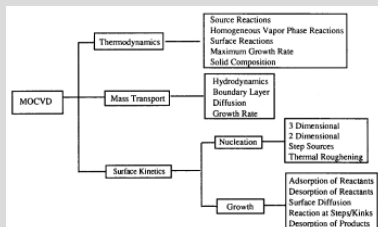


MOCVD ... Metall organic chemical vapor deposition

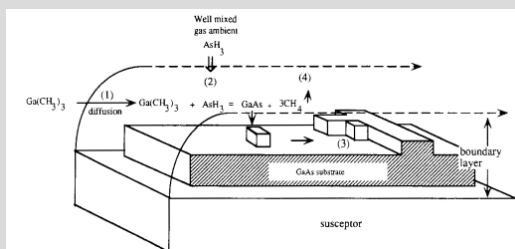
Gase sind meist Metallorganika



Fundamentale Prozesse die bei der MOCVD beteiligt sind



Einfaches schematisches des GaAs Wachstumsprozesses mit unterschiedlichen Schritten



apl.Prof. Dr. D.J. As

**Table 2.1** Gas-phase and surface reaction mechanism for growth of GaAs from TMGa and arsine.  $S_A$  refers to an arsenic site.  $S_G$  refers to a gallium site (after Jensen *et al* 1991). (An asterisk refers to surface adsorption.)

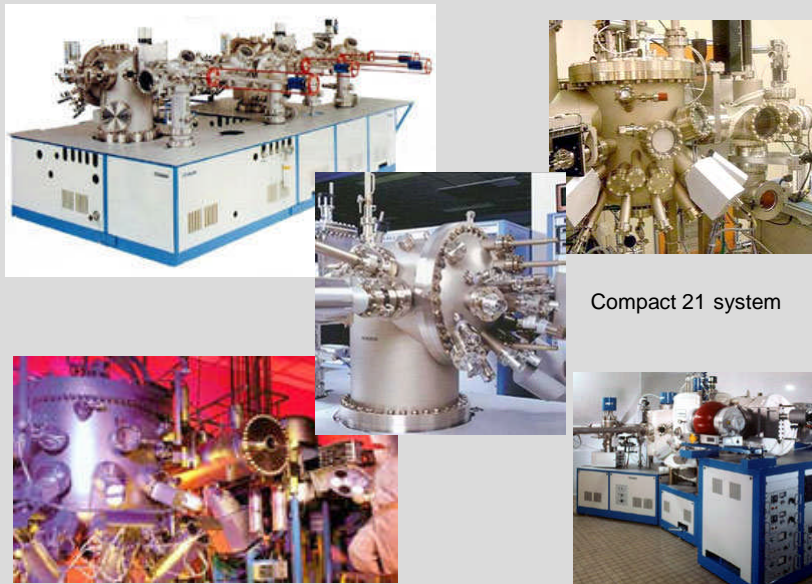
Gas-phase reactions		Surface reactions	
(G1)	$Ga(CH_3)_3 \rightarrow Ga(CH_3)_2 + CH_3 \cdot$	(S1)	$H \cdot + S_G \rightarrow H_G^*$
(G2)	$Ga(CH_3)_2 \rightarrow GaCH_3 + CH_3 \cdot$	(S2)	$H \cdot + S_A \rightarrow H_A^*$
(G3)	$CH_3 \cdot + AsH_3 \rightarrow AsH_2 + CH_4$	(S3)	$CH_3 \cdot + S_G \leftrightarrow (CH_3)_G^*$
(G4)	$CH_3 \cdot + H_2 \rightarrow CH_4 + H \cdot$	(S4)	$CH_3 \cdot + S_A \leftrightarrow (CH_3)_A^*$
(G5)	$H \cdot + H \cdot + M \rightarrow H_2 + M$	(S5)	$GaCH_3 + S_G \leftrightarrow GaCH_3^*$
(G6)	$CH_3 \cdot + H \cdot + M \rightarrow CH_4 + M$	(S6)	$Ga(CH_3)_2 + S_G \rightarrow GaCH_3^* + CH_3 \cdot$
(G7)	$CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_6$	(S7)	$Ga(CH_3)_3 + S_G \rightarrow GaCH_3^* + 2CH_3 \cdot$
(G8)	$GaCH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow GaCH_2 + CH_4$	(S8)	$GaCH_2 + S_G + S_A \rightarrow GaC + H_2$
(G9)	$GaCH_2 + H \cdot \rightarrow GaCH_3$	(S9)	$Ga(CH_3)CH_2 + S_G + S_A \rightarrow GaC + CH_3 \cdot + H_2$
(G10)	$Ga(CH_3)_3 + CH_3 \cdot \rightarrow Ga(CH_3)_2CH_2 + CH_4$	(S10)	$Ga(CH_3)_2CH_2 + S_G + S_A \rightarrow GaC + 2CH_3 \cdot + H_2$
(G11)	$Ga(CH_3)_2CH_2 + H \cdot \rightarrow Ga(CH_3)_3$	(S11)	$AsH + S_A \leftrightarrow AsH^*$
(G12)	$Ga(CH_3)_2CH_2 \rightarrow Ga(CH_3)CH_2 + CH_3$	(S12)	$AsH_2 + S_A \leftrightarrow AsH^* + H \cdot$
(G13)	$Ga(CH_3)CH_2 \rightarrow GaCH_3 + CH_3$	(S13)	$AsH_3 + S_A \leftrightarrow AsH^* + H_2$
(G14)	$Ga(CH_3)_3 + H \cdot \rightarrow Ga(CH_3)_2 + CH_4$	(S14)	$CH_3 \cdot + H_G^* \rightarrow CH_4 + S_G$
(G15)	$Ga(CH_3)_2 + H \cdot \rightarrow Ga(CH_3) + CH_4$	(S15)	$CH_3 \cdot + H_A^* \rightarrow CH_4 + S_A$
(G16)	$Ga(CH_3)_2 + CH_3 \cdot \rightarrow Ga(CH_3)CH_2 + CH_4$	(S16)	$H \cdot + (CH_3)_G^* \rightarrow CH_4 + S_G$
(G17)	$Ga(CH_3)CH_2 + H \cdot \rightarrow Ga(CH_3)_3$	(S17)	$H \cdot + (CH_3)_A^* \rightarrow CH_4 + S_A$
		(S18)	$H_G^* + (CH_3)_A^* \rightarrow CH_4 + S_A + S_G$
		(S19)	$H_A^* + (CH_3)_G^* \rightarrow CH_4 + S_A + S_G$
		(S20)	$H_A^* + H_G^* \rightarrow H_2 + S_A + S_G$
		(S21)	$(CH_3)_A^* + (CH_3)_G^* \rightarrow C_2H_6 + S_A + S_G$
		(S22)	$GaCH_3^* + AsH^* \rightarrow GaAs + CH_4 + S_A + S_G$
		(S23)	$AsH^* + AsH^* \rightarrow As_2 + H_2 + 2S_A$
		(S24)	$CH_3 \cdot + AsH^* \rightarrow As^* + CH_4$
		(S25)	$As^* + As^* \rightarrow As_2 + 2S_A$
		(S26)	$GaCH_3^* + As^* \rightarrow GaAs + CH_3 \cdot + S_G + S_A$

apl.Prof. Dr. D.J. As

## (Metallorganika)

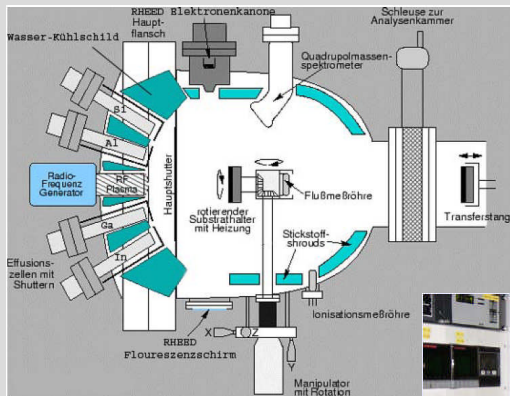
Name of compound	Acronym	Purpose
Trimethylgallium	TMGa	III element
Triethylgallium	TEGa	III element
Trimethylaluminium	TMAI	III element
Triethylaluminium	TEAl	III element
Trimethylindium	TMIIn	III element
Triethylindium	TEIn	III element
Ethylindium	EDMIIn	III element
Trimethylantimony	TMSb	V element
Triethylantimony	TESb	V element
Trimethylarsine	TMAAs	V element
Triethylarsine	TEAs	V element
Diethylarsinehydride	DEAs	V element
<i>tert</i> -Butylarsine	TBAAs	V element
<i>tert</i> -Butylphosphine	TBP	V element
Arsine	AsH <sub>3</sub>	V element
Phosphine	PH <sub>3</sub>	V element
Hydrogen selenide	H <sub>2</sub> Se	n dopant
Hydrogen sulphide	H <sub>2</sub> S	n dopant
Silane	SiH <sub>4</sub>	n dopant
Disilane	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	n dopant
Tetramethyltin	TMSn	n dopant
Tetraethyltin	TESn	n dopant
Dimethylzinc	DMZn	p dopant
Diethylzinc	DEZn	p dopant
Diethylberyllium	DEBe	p dopant
Dimethylcadmium	DMCd	p dopant
Bis-cyclopentadienyl magnesium	BCP <sub>2</sub> Mg	p dopant

apl.Prof. Dr. D.J. As



Compact 21 system

apl.Prof. Dr. D.J. As



Epitaxie mit Molekül- bzw. Atomstrahlen aus verschiedenen Quellen

auf demselben Material als Substrat:

**Homoepitaxie**

z.B. GaAs auf GaAs Substraten

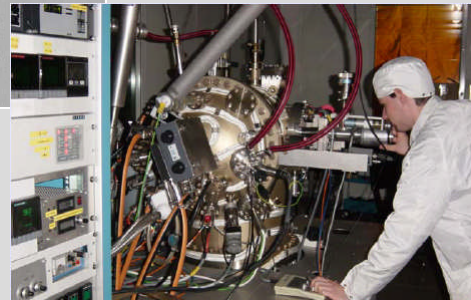
auf unterschiedlichem Substrat:

**Heteroepitaxie**

z.B. ZnSe auf GaAs Substraten

siehe auch:

Spezialvorlesung von Dr. Schikora  
(Dünne Schichten)



Oberflächen dieser mit MBE hergestellten Schichten wachsen unter UHV Bedingungen, sodass sie ideal für Oberflächenuntersuchungen sind

- d.h. sie sind:
- a) rein
  - b) monokristallin
  - c) stochiometrisch (Zusammensetzung kann durch Herstellung kontrolliert werden)

→ Halbleitermaterialien:

- a) Si, Si/Ge, SiC
- b) III-V Halbleiter (GaAs, AlAs, InAs, ...GaP, InP, ..., InSb, GaSb, ..., GaN, AlN, InN, ... und deren Mischungen)
- c) II-VI Halbleiter (ZnSE, ZnS, CdTe, ....)
- d) Bleisalze (PbS, PbSe, PbTe, ...)

MBE erlaubt Herstellung von atomar scharfen

- a) Heteroübergängen (HJ, QW, Superlattices, ...)
- b) Dotierprofile (p-n Übergängen, nipi, δ-Dotierung, ...)

In-situ Analyse:

- a) RHEED
- b) RAS und Ellipsometrie
- c) X-ray
- ...



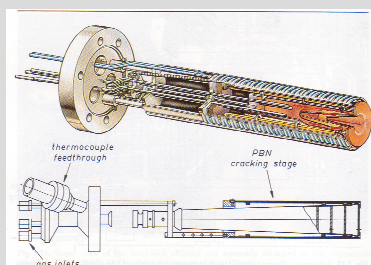


Fig.3.26. Cutaway illustration of the hydride gas source used in the V8011 MRF deposition chamber. Four inlet lines and the pyrolytic boron nitride cracker assembly are shown [Courtesy of VG Semicon (8) and ISA Riber (9)]

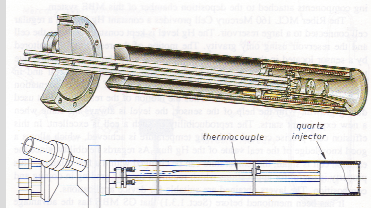


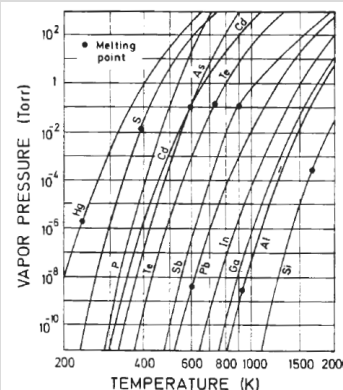
Fig.3.27. Cutaway illustration of the metalorganic gas source showing three of four independent gas lines, the boron nitride mixing zone and the integral heater [Courtesy of VG Semicon (8) and ISA Riber (9)]

Fluß F:

$$F = \frac{P(T) \cdot a}{\pi L^2 \sqrt{2\pi m k_B T}} \left[ \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \right]$$

- a .... Öffnung der Knudsenzelle
- L .... Distanz zum Substrat
- T .... Zelltemperatur
- m ... Masse des zu verdampfenden Materials
- P(T)... Druck [Torr]

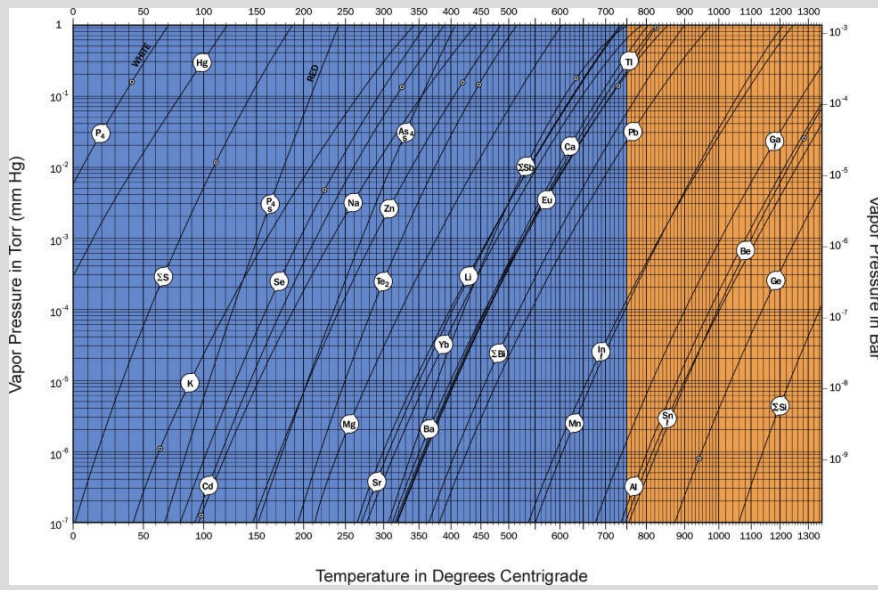
Element	Atomic Symbol	Melting Point (°C)	Element	Atomic Symbol	Melting Point (°C)
Boron	B	2075	Calcium	Ca	842
Rhodium	Rh	1964	Ytterbium	Yb	824
Chromium	Cr	1907	Europium	Eu	822
Platinum	Pt	1769	Arsenic	As	817
Titanium	Ti	1668	Cerium	Ce	799
Palladium	Pd	1555	Strontium	Sr	777
Scandium	Sc	1541	Barium	Ba	727
Iron	Fe	1538	Aluminum	Al	660
Erbium	Er	1529	Magnesium	Mg	650
Yttrium	Y	1526	Antimony	Sb	631
Cobalt	Co	1495	Tellurium	Te	450
Nickel	Ni	1455	Zinc	Zn	420
Silicon	Si	1414	Lead	Pb	327
Dysprosium	Dy	1411	Cadmium	Cd	321
Gadolinium	Gd	1314	Thallium	Tl	304
Beryllium	Be	1287	Bismuth	Bi	271
Manganese	Mn	1246	Tin	Sn	232
Copper	Cu	1085	Selenium	Se	221
Samarium	Sm	1072	Lithium	Li	181
Gold	Au	1064	Indium	In	157
Neodymium	Nd	1016	Sulfur	S	115
Silver	Ag	962	Sodium	Na	98
Germanium	Ge	938	Potassium	K	64
Lanthanum	La	920	Gallium	Ga	30



Material	Melting temp. T <sub>m</sub> [°C]	Source temp. T <sub>S</sub> [°C] for P(T <sub>S</sub> ) = 10 <sup>-2</sup> Torr
Al	660	1220
Cu	1084	1260
Ge	940	1400
Si	1410	1350
Ga	30	1130
As	613	300

### Gleichgewichtsdampfdruck

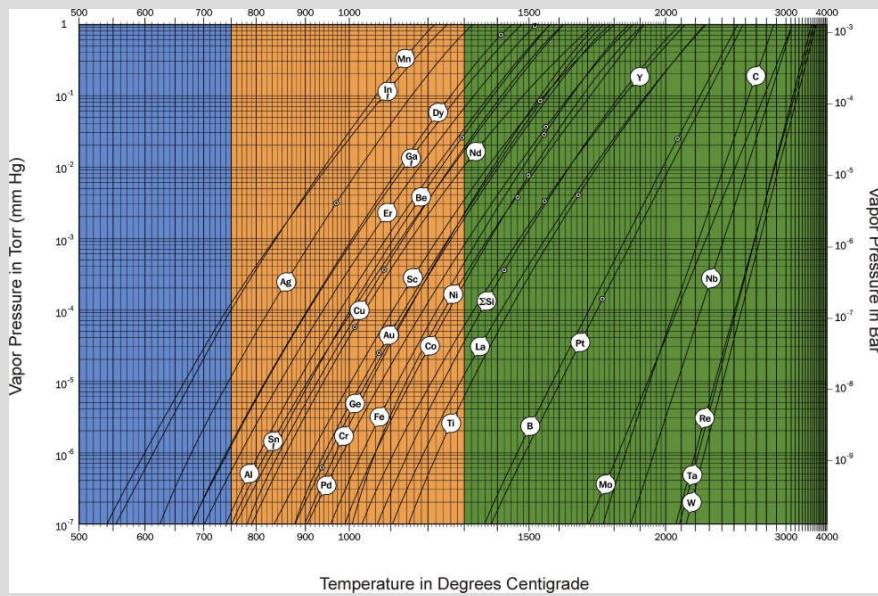
19



apl.Prof. Dr. D.J. As

### Gleichgewichtsdampfdruck

20



apl.Prof. Dr. D.J. As

**Table 5.2. Characterized features and possible techniques**

Object	feature being characterized	Method
Structural	Surface morphology	SEM, RHEED, TEM
	Crystalline quality	XRD, TEM, RBS
	Dislocation density	TEM, PL, EPD
	Interface roughness	TEM, PL, RBS
	Layer thickness (quantum well)	IRS, Ellipsometry, PL
	Strain or stress	XRD, PL, RBS
	Layer composition	EMA, Ellipsometry, XRD, AES, SIMS
	Abrupt interfaces	<i>I-V</i> , <i>C-V</i> , TEM, PL
Electrical	Carrier density and mobility	Hall effect, <i>C-V</i>
	Deep defect distribution	DLTS
	Band discontinuity at the interface	EBIC, UPS, <i>I-V</i> , XPS, PL
	Degree of compensation	Hall effect, PL
	Two-dimensional electron gas	Hall effect, PL
Optical	Radiative transitions	PL
	Complex refractive index	Ellipsometry
	Band gap and composition	PL, Absorption