

F4280 Technology of thin film deposition and surface treatment

6. Epitaxy

Lenka Zajíčková

Faculty of Science, Masaryk University, Brno &
Central European Institute of Technology - CEITEC

lenkaz@physics.muni.cz

spring semester 2021



CEITEC

Central European Institute of Technology
BRNO | CZECH REPUBLIC



Outline - Epitaxy

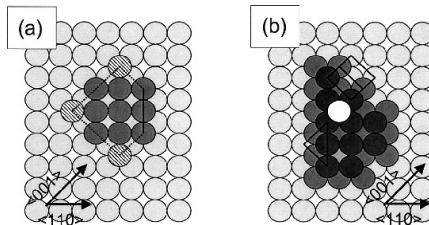
- Epitaxy
 - 6.1 Introduction to Epitaxy
 - 6.2 Vapor Phase Epitaxy
 - 6.3 Atomic Layer Epitaxy
 - 6.4 Liquid Phase Epitaxy
 - 6.5 Molecular Beam Epitaxy
 - 6.6 Monitoring of Deposition Process

6.1 Introduction to Epitaxy

The word epitaxy is derived from the Greek “epi” - upon and “taxis” - to arrange. Thus, epitaxial deposition requires the ability to add and arrange atoms upon a single crystal surface. **Epitaxy is a regularly oriented growth of one crystalline substance upon another.**

Two different kinds of epitaxy are recognized:

- ▶ Homo-epitaxy is growth in which the epitaxial layer is of the same material as the substrate (e. g. Si on Si, GaAs on GaAs).
- ▶ Hetero-epitaxy is growth in which the layer is a different material than the substrate (e. g. Si on sapphire, AlAs on GaAs).



Applications

Specific applications require controlling the crystalline perfection and the dopant concentration in the added layer. It is important for applications that places stringent demands on the deposited layer:

- ▶ high purity
- ▶ low defect density
- ▶ abrupt interfaces
- ▶ controlled doping profiles
- ▶ high reproducibility and uniformity

Why homoepitaxy (e. g. Si on Si, GaAs on GaAs)?

Epitaxial films are purer than the substrate and can be doped independently.

6.2 Vapor Phase Epitaxy (VPE) or CVD Epitaxy

Epitaxial layers can be prepared by a wide range of techniques including evaporation, sputtering and molecular beams. **Epitaxial deposition by CVD (or capor phase epitaxy - VPE)** uses a gaseous transport and chemical reactions - all previously discussed steps of the CVD deposition

- ▶ arrival: bulk transport of reactants, diffusion of reactants towards the surface, adsorption
- ▶ surface reactions: surface reaction (reaction can also take place in the gas volume immediately above the surface), surface diffusion, crystal lattice incorporation
- ▶ removal of by-products: reaction by-product desorption, gaseous transport of by-products, bulk transport of by-products out of process volume

see <https://www.slideshare.net/mehmedkoc/ee518-epitaxial-deps07-5695497>
for epitaxy in general and vapor phase epitaxy (VPE)

Successful epitaxy depends upon having:

- ▶ Well-prepared crystalline substrate without defects and surface layers (e.g. oxide)
- ▶ High surface mobility for the arriving atoms.
- ▶ Numerous, equivalent growth sites.

Silicon Epitaxy

Important application of VPE is a production of crystalline silicon (c-Si). With the **silicon epitaxy** radical changes in material properties can be created over small distances within the same crystal. This capability permits the growth of lightly-doped single c-Si on the top of heavily-doped c-Si, n-type Si over p-type Si and vice versa, Si layer with controlled dopant profiles etc.

see Handbook of Thin Film Deposition, ed. S. Krishna, chapter 2.

Chemistry	Growth Rate (microns/minute)	Temperature Range (°C)	Allowed Oxidizer (ppm)
SiCl ₄	0.4–1.5	1150–1250	5–10
SiHCl ₃	0.4–3.0	1100–1200	5–10
SiH ₂ Cl ₂	0.3–2.0	1050–1150	<5
SiH ₄	0.1–0.3	950–1050	<2

Silicon Epitaxy

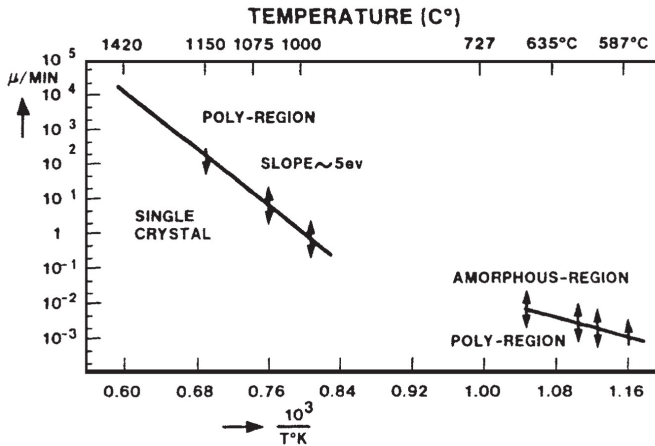
Doping

- ▶ B for p-type
- ▶ P, As for n-type

Periodic Table of the Elements

1 1IA 11A																										18 VIIIA 8A									
1 H Hydrogen 1.00794	2 IIA 2A																		13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	2 He Helium 4.00260											
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.01218																	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.0064	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.998403	10 Ne Neon 20.1797												
11 Na Sodium 22.989769	12 Mg Magnesium 24.305	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8			9	10	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al Aluminum 26.981539	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973762	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948																
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.95591	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.847	27 Co Cobalt 58.9332	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.64	33 As Arsenic 74.921595	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80																		
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.9062	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29																		
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series		72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.96657	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3843	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98037	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [209]	86 Rn Radon [222]																	
87 Fr Francium 223.0187	88 Ra Radium 226.0254	89-103 Actinide Series		104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [265]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Uu Ununpentium [288]	116 Uuh Ununhexium [288]	117 Uus Ununseptium [289]	118 Uuo Ununoctium [289]																	
																		57 La Lanthanum 138.9055	58 Ce Cerium 140.115	59 Pr Praseodymium 140.90768	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.9127	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.9653	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.26	69 Tm Thulium 168.93421	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967			
																		89 Ac Actinium 227.0287	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium 237.04817	94 Pu Plutonium 244.0642	95 Am Americium 243.0614	96 Cm Curium 247.07725	97 Bk Berkelium 247.07725	98 Cf Californium 251.07725	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [260]			
																		Akalik Metal	Alkaline Earth	Transition Metal	Basic Metal	Semimetals	Nonmetals	Halogens	Noble Gas	Lanthanides	Actinides								

Silicon Epitaxy



6.3 Atomic Layer Epitaxy

analogy to ALD, see Smith's book p. 269

6.4 Liquid Phase Epitaxy

LPE - high T solution growth technique

see https://www.slideshare.net/HrishikeshGhewade/epitaxial-crystal-growth-method?next_slideshow=1

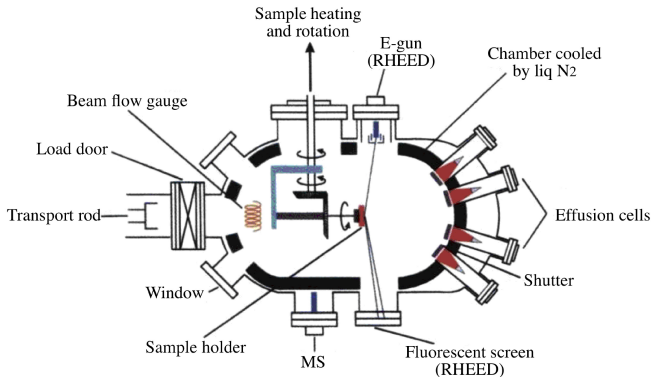
- **epitaxy in general, liquid phase epitaxy (LPE) and MBE**

6.5 Molecular Beam Epitaxy

Epitaxe z molekulárních svazků (MBE z anglického molecular beam epitaxy) je sofistikovaná, přesně kontrolovaná metoda pro růst monokrystalické epitaxní vrstvy:

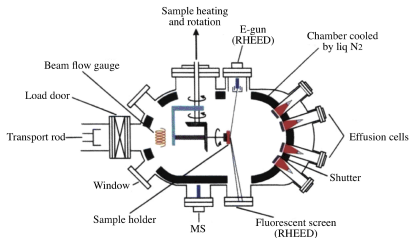
- ▶ ve velmi vysokém vakuu (10^{-9} Pa),
- ▶ na monokrystalickém substrátu pomalým napařováním jednotlivých atomů či molekul,
- ▶ substrát a rostoucí vrstva udržovány na přesně dané teplotě.

Aparatura pro MBE:



6.5 Molecular Beam Epitaxy

- ▶ **Vakuový systém** je velice podobný uspořádání, které je používáno pro analýzu povrchů a kompatibilní s technikou vysokého vakua. Typický systém pro MBE je složen ze čtyř oddělených komor: vstupní komora pro vkládání a vyjímání substrátů, depoziční komora, komora pro analýzu a pomocná komora pro přípravné procesy.
- ▶ **Zdroje materiálu** jsou základem každého MBE systému. Musí být schopné poskytovat dostatečnou čistotu a rovnoměrnost napařovaného materiálu.
- ▶ **Clona** Jedním ze základních prvků, nutných pro správnou funkci MBE, je clona umístěná na zdroji. Spolu s pomalou rychlostí růstu vrstvy umožňuje kontrolu nad procesem růstu. Požadavkem je schopnost zavřít se během 0,1 s.
- ▶ **Manipulace se vzorky.** Vzorky pro MBE jsou uchyceny v molybdenovém držáku pomocí indiového tmelu. Za teploty obvyklé pro MBE je indium tekuté a zajišťuje dobrou přilnavost a převod tepla. Teplota substrátu bývá kontrolována buď termočlánkem, nebo pyrometrem. Obvyklé bývá velké substráty (> 5 cm) nechat během deposice rotovat.



Typy zdrojů pro MBE

- ▶ **Knudsenovy cely** jsou standardním zdrojem pro napařování. Vypadají jako hluboké tyglíky uvnitř pece. Pec je vybavena chlazením stěn a termočlánkem. Jsou většinou vyrobeny z odolného kovu jako je Ta, Mo nebo keramiky.
- ▶ **Solid Source Cracking Cells.** Některé materiály jako arsen a fosfor se odpařují ve více molekulárních formách. Obvykle platí, že větší molekuly mají vyšší tenzi par a nižší koeficient ulpění při dané teplotě substrátu než menší molekuly \Rightarrow výtěžnost lze zvýšit rozbitím větších molekul již ve zdroji. Konstrukce zdroje materiálu v tomto případě odpovídá obvyklé Knudsenově cele s tím rozdílem, že je přidán další ohřev na výstupu z cely, který slouží k rozkladu molekul.
- ▶ **Kontinuální zdroj** je typ zdroje pro tekuté materiály (např. rtuť).
- ▶ **Zdroj s elektronovým ohřevem** je používán pro těžko tavitelné materiály (W, Co, Ni, Si, Ge).
- ▶ **Implantační zdroj** Plyn ze zdroje je ionizován, v některých případech jsou ionty separovány podle hmotnosti. Následně jsou ionty urychleny směrem k substrátu.

For more details see scanned copy of Handbook of Thin Film Deposition.

<https://www.youtube.com/watch?v=NsGRKSV8yH8&nohtml5=False> Simulation of growth

6.6 Monitoring of Deposition Process

- ▶ control of epitaxy - reflectance high-energy electron diffraction RHEED

Electrons of energy 5 - 40 keV are directed towards the sample. They reflect from the surface at a very small angle (less than 3°) and are directed onto a screen. These electrons interact with only the top few atomic layers and thus provide information about the surface.

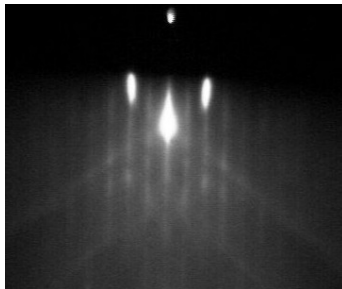
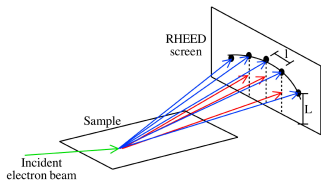


Figure shows a typical pattern on the screen for electrons reflected from a smooth surface, in which constructive interference between some of the electrons reflected from the lattice structure results in lines. If the surface is rough, spots will appear on the screen.

For more details see scanned copy of Smith's book.