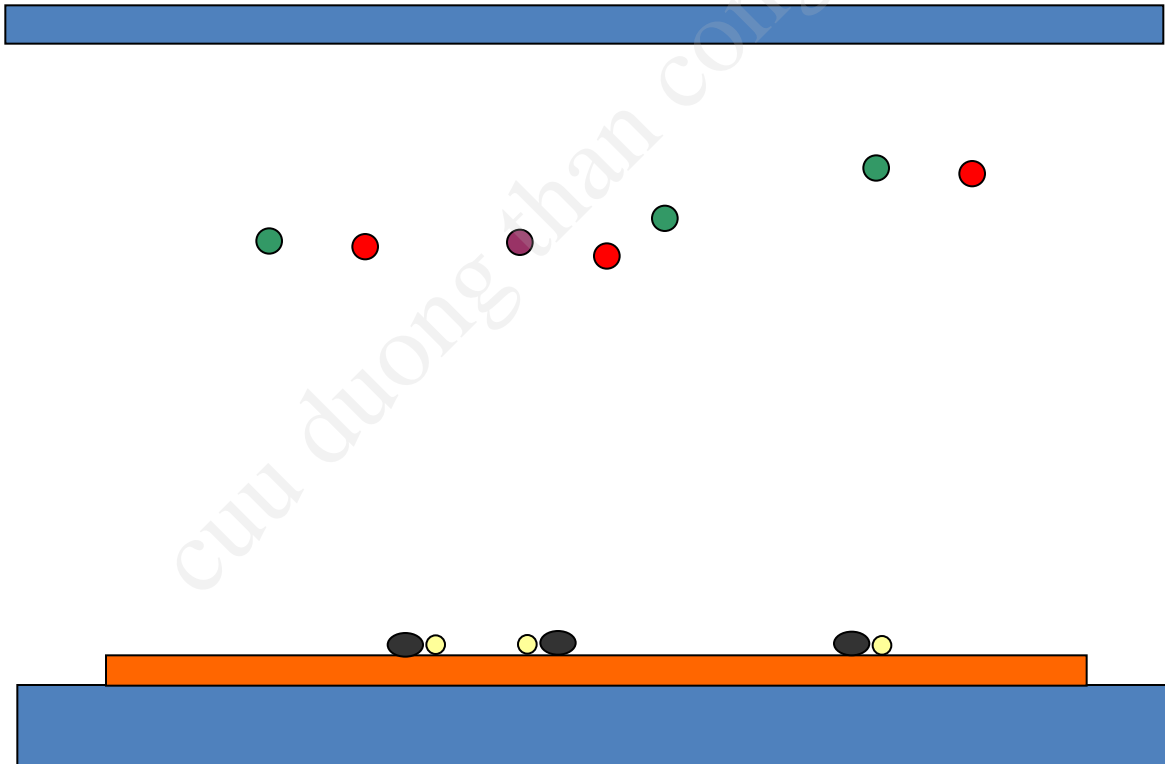


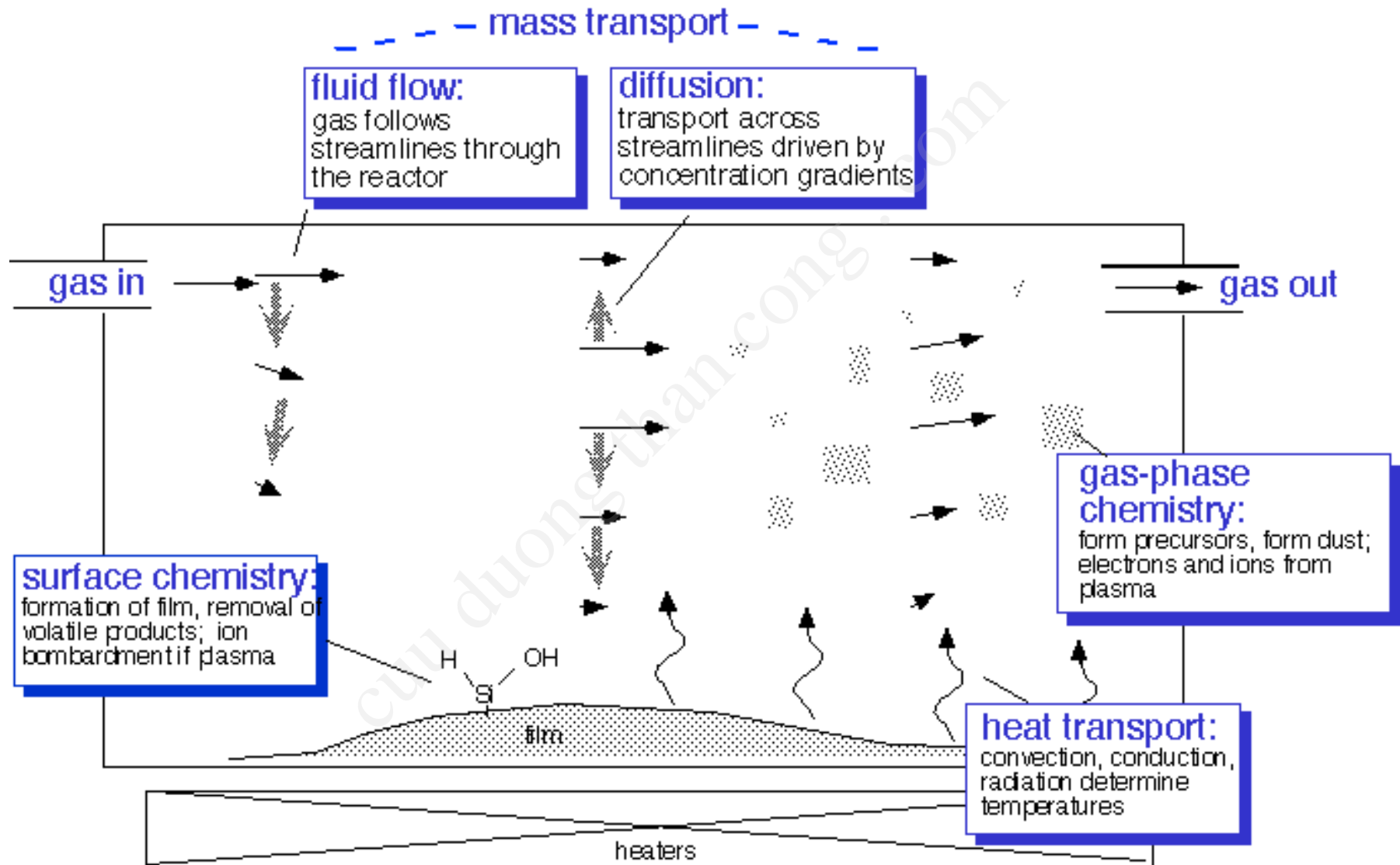
1. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD)

2. Phương pháp Epitaxy

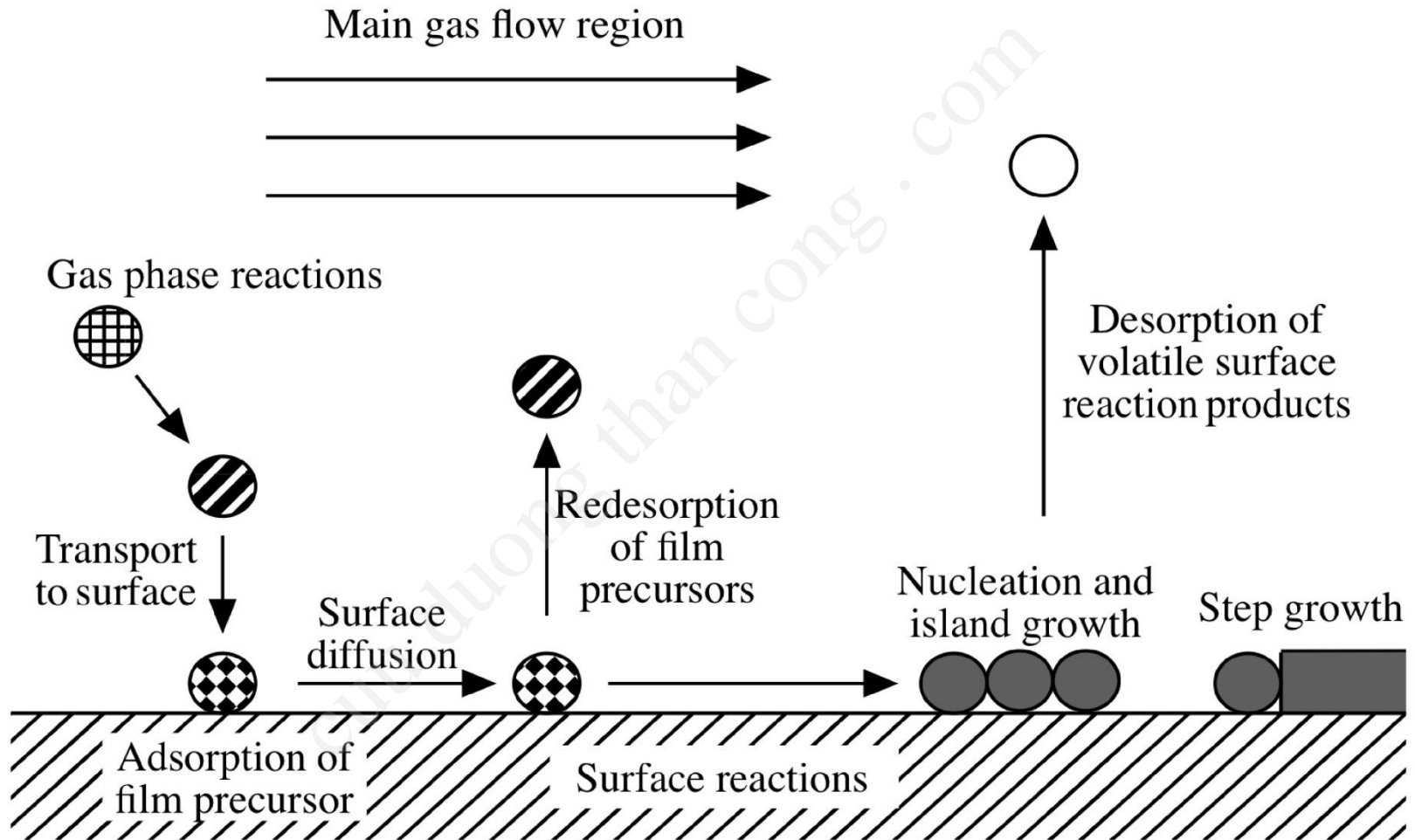
## 1. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD)

**Step 4:** These products of the initial chemical reaction are transported to the substrate surface where they are adsorbed.

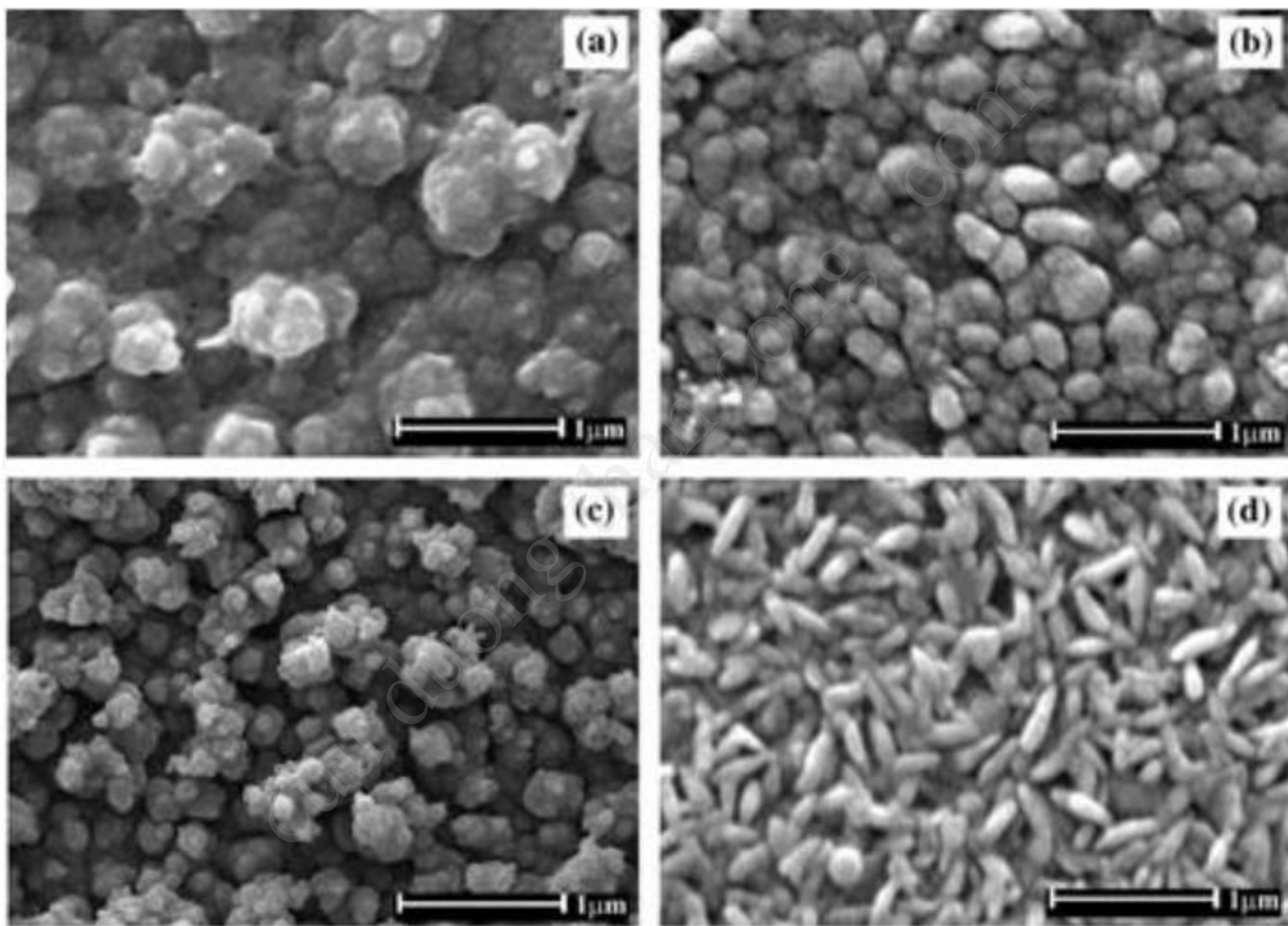




## 1. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD)

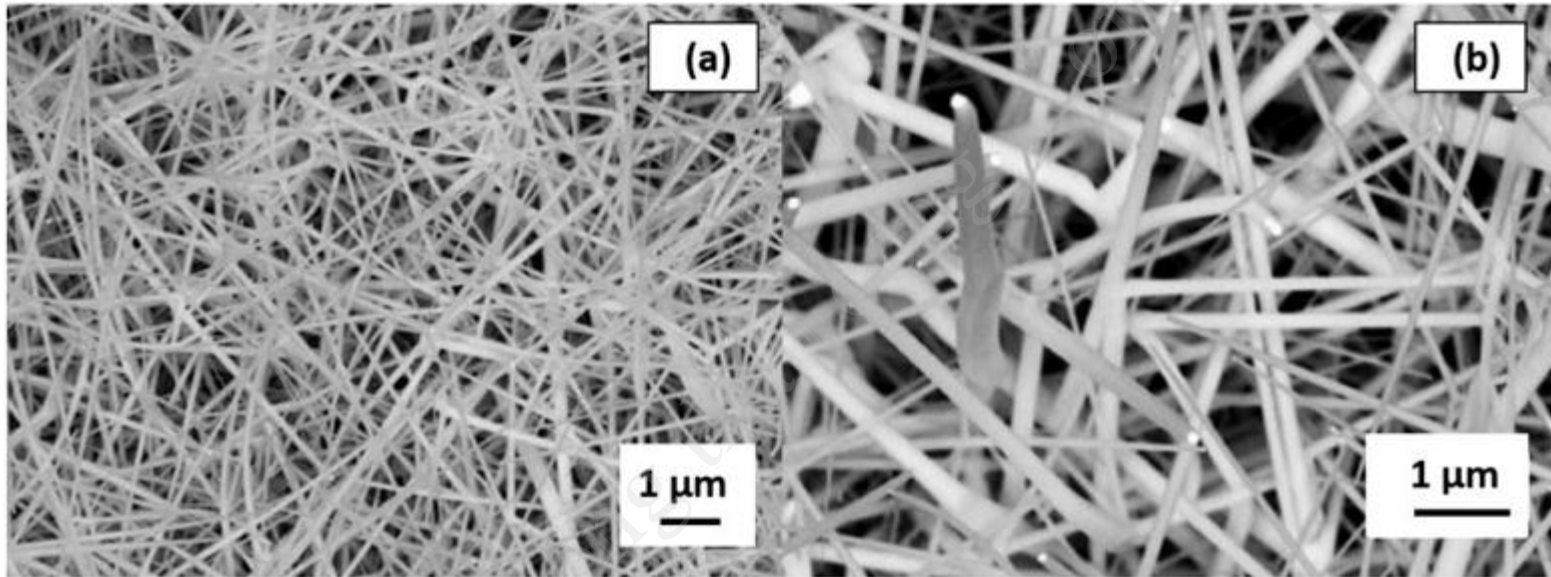


## 1. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD)



SEM photographs of  $\text{Cr}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$  films deposited at 650 °C from the different precursor without additive (a) 0.05 M, (b) 0.005 M, and with additive (c) 0.05 M, (d) 0.005 M.

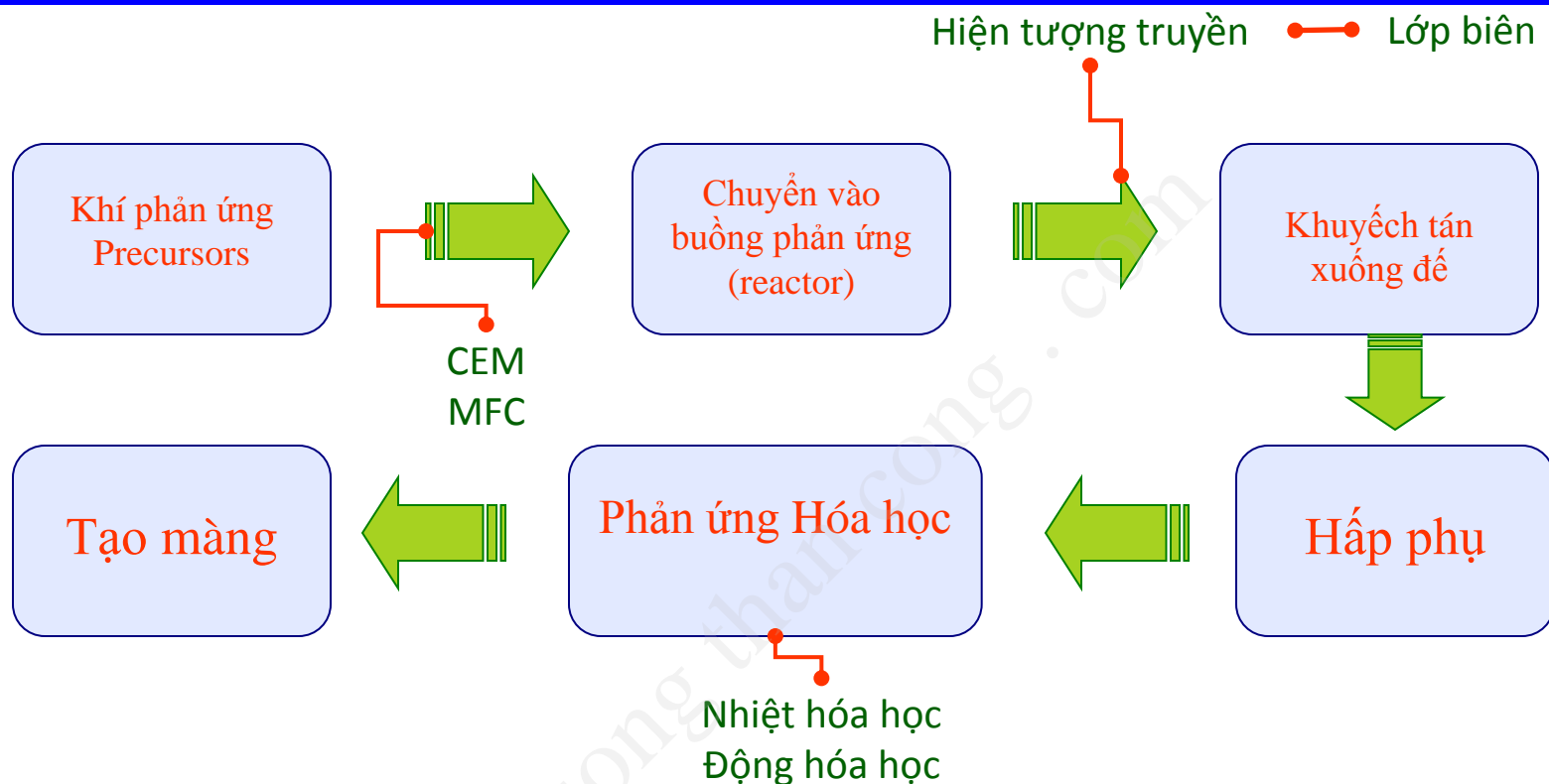
## 1. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD)



SEM images of Zn-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NWs at (a) low and (b) high magnification

### 1. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD)

- Atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD): CVD áp suất khí quyển (áp suất cao)
- Low pressure chemical vapor depositon (LPCVD): CVD áp suất thấp.
- Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD): CVD tăng cường Plasma.
- Photochemical vapor deposition (PCVD): CVD quang hóa học
- Metal \_organic chemical vapor deposition (MOCVD): CVD sử dụng hợp chất hữu cơ kim loại
- Chemical beam epitaxy (CBE): chùm tia hóa học.
- Cold – wall chemical vapor deposition: CVD với thành buồng phản ứng lạnh.
- Hot – wall chemical vapor deposition: CVD với thành buồng phản ứng lạnh.



- Các hiện tượng truyền (transport phenomena): dòng chảy, lớp biên, khuếch tán, truyền nhiệt.
- Nhiệt động học (Thermodynamics)
- Động hóa học (Kinetics)
- Hấp phụ (Adsorption)
- Hình thành màng (Film formation)

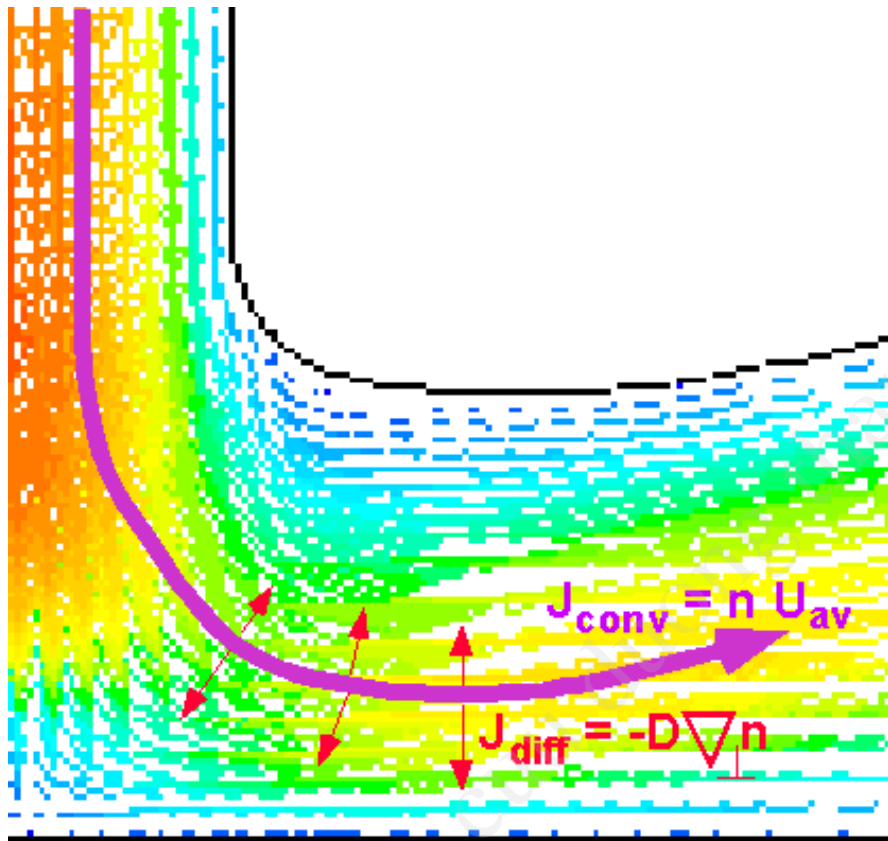


### 1. Phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD)

#### Các hiện tượng truyền (transport phenomena)

- Dòng chảy của khí (Gas flow).
- Khuếch tán (Diffusion).
- Lớp biên (Boundary layer).
- Các profile vận tốc, nồng độ và nhiệt độ.
- Các thông số cơ bản (Dimensionless numbers).

## Các hiện tượng truyền – Dòng chảy



Hình ảnh dòng chất lưu và chảy qua một khúc quanh.

- $J_{conv}$  - thông lượng dòng đối lưu (dòng chảy của chất lỏng).
- $J_{diff}$  - thông lượng dòng khuếch tán.
- $D$  - hệ số khuếch tán.
- $n$  - nồng độ.

Dòng đối lưu không thể đưa vật chất xuống đế nền.

Sự lắng đọng (chuyển vật chất từ dòng chảy xuống đế nền) có được bởi dòng khuếch tán.

## Các hiện tượng truyền – Khuếch tán

- Định luật Fick 1:

$$J = -D \frac{dn}{dx}$$

Khuếch tán tĩnh

- Định luật Fick 2:  
*C - nồng độ.*

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Khuếch tán động

- Hệ số khuếch tán D:  
*a: bán kính tiết diện tán xạ.*

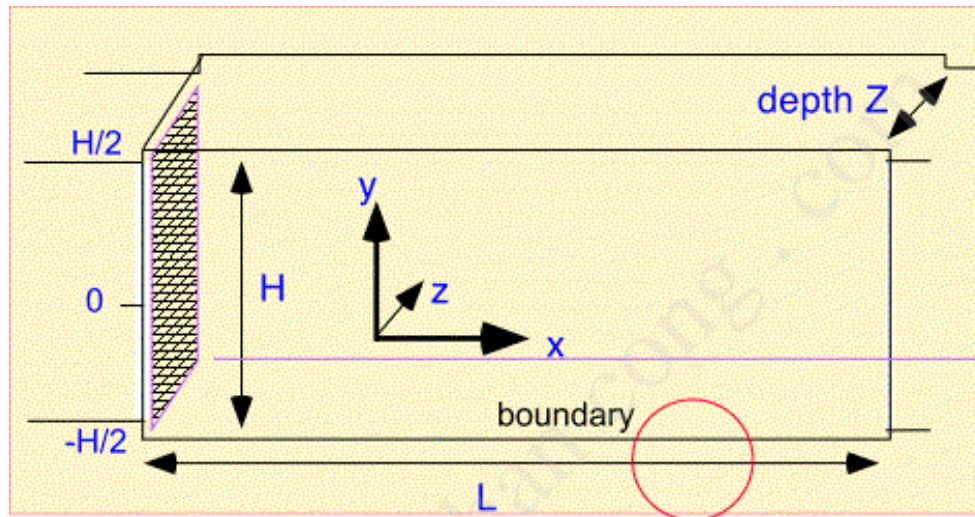
$$D = \sqrt{\frac{k_B}{\pi^3 m} \frac{T^{3/2}}{Pa^2}}$$

Phụ thuộc mạnh vào áp suất khi ở áp suất thấp.

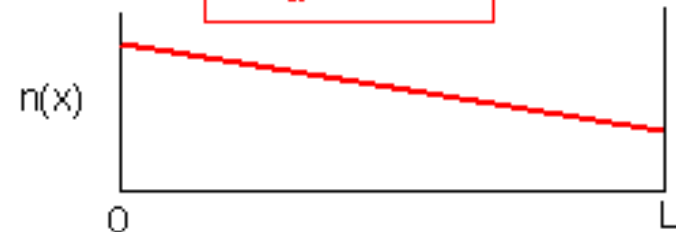
- Hiện tượng khuếch tán là hiện tượng gây ra lắng đọng trong CVD.
- Khuếch tán xảy ra khi có Gradient nồng độ trong dòng chất lỏng → Lớp biên có vai trò quan trọng.
- Độ dài khuếch tán thu được khi giải phương trình khuếch tán với điều kiện biên cho trước: độ dài mà qua đó nồng độ giảm đi  $e$  lần.

$$L_d = \sqrt{Dt}$$

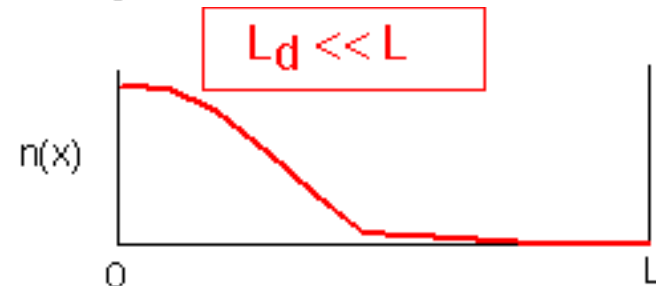
## Các hiện tượng truyền – Khuếch tán



- Nếu  $L_d \gg L$ : nồng độ giảm không đáng kể trong buồng.

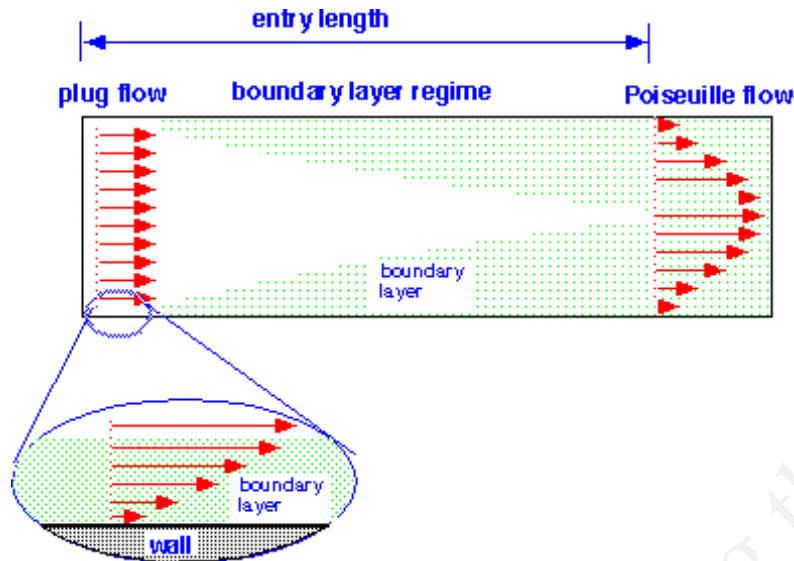


- Nếu  $L_d \ll L$ : nồng độ giảm rất nhanh theo hàm  $\exp(-x/L_d)$  trong buồng



→ “DOWN STREAM DEPLETION”

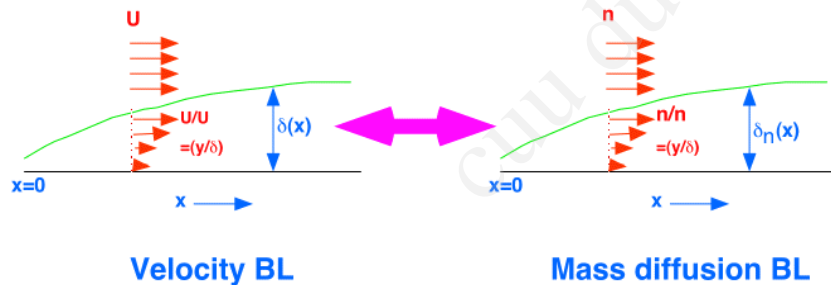
## Các hiện tượng truyền – Lớp biên



- Lớp biên vận tốc sinh ra do độ nhớt của dòng khí và ma sát giữa dòng khí với thành buồng.
- Lớp biên nồng độ sinh ra do sự hấp phụ chất phản ứng vào đế → gây ra gradient nồng độ

→ **khuếch tán.**

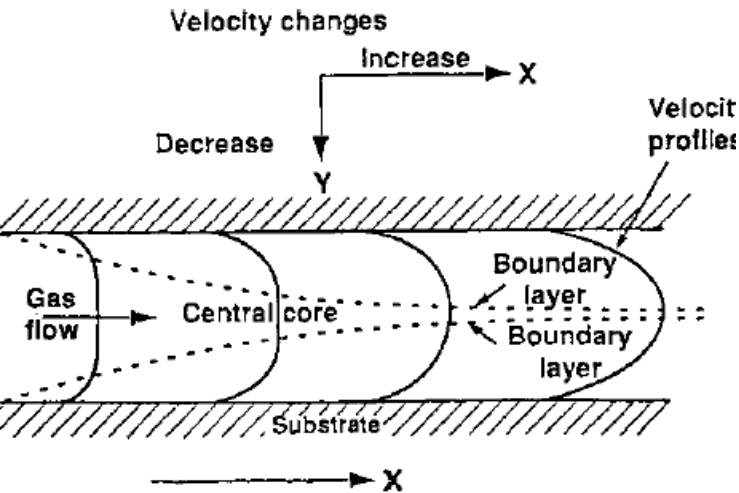
*Lớp biên mỏng hay dày sẽ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng.*



- Lớp biên nồng độ có dạng tương tự như lớp biên vận tốc.

## Các hiện tượng truyền – Lớp biên

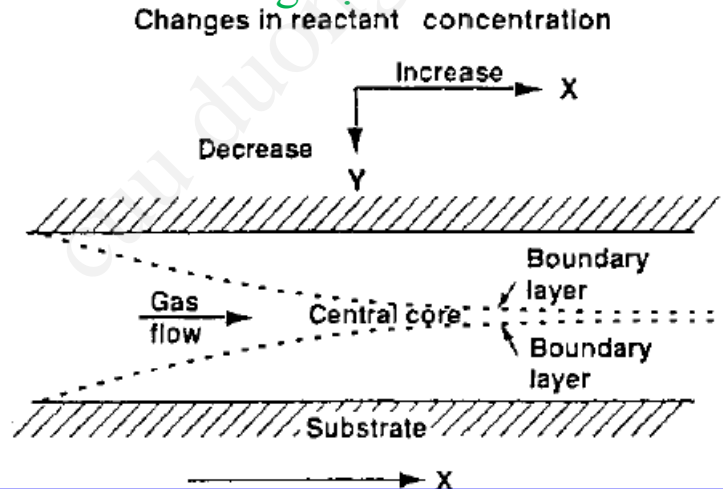
### Profile vận tốc



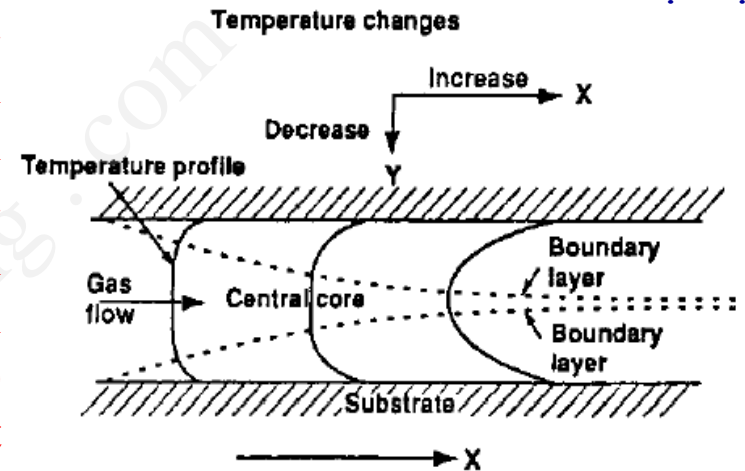
Dòng khí khi di chuyển vào buồng, sẽ từ từ yếu dần, ngay tại chính giữa buồng thì lắng đọng. Lượng sản phẩm phụ của khí phản ứng sẽ tăng lên trong lớp biên.

Profile vận tốc khí phản ứng khi vào buồng thì tăng dần, đạt cực đại ngay tại chính giữa buồng (nơi đặt đế) và thấp nhất tại bề mặt của thành ống.

### Profile nồng độ



### Profile nhiệt độ



Khi nhiệt độ đế thấp thì phản ứng đế nền sẽ xảy ra chậm, do đó sẽ xảy ra phản ứng ngay tại bề mặt. Nhiệt độ đế càng cao thì phản ứng lắng đọng xảy ra càng nhanh.

### Hóa học trong CVD

- Nhiệt hóa học (Thermodynamics)
- Động hóa học (Kinetics)
- Các phản ứng hóa học trong CVD
- Chất gốc (Precursors)

## Hóa học CVD - Nhiệt hóa học (Thermodynamics)

- Khảo sát chiều xảy ra của một quá trình hóa học về phương diện năng lượng.
- Chỉ quan tâm đến trạng thái đầu và trạng thái cuối của quá trình, không quan tâm đến các trạng thái trung gian.

### Các khái niệm:

1. Năng lượng tự do Gibb:  $G = H - TS$ .
2. Hằng số cân bằng K.
3. Chiều xảy ra của phản ứng hóa học.

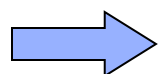


## Nhiệt hóa học – Hằng số cân bằng K

- Phản ứng:
  - Năng lượng tự do Gibb:
- H: hàm nhiệt (enthalpy)  
S: entropy



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

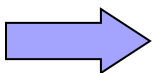


Hằng số cân bằng

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$$



$\Delta G$  càng lớn, K càng nhỏ



Rào thế của phản ứng

ảnh hưởng của  
nhiệt độ

Vd:



$$\Delta G = -57 \text{ kJ/mole}$$



$$\Delta G = -1307 \text{ kJ/mole}$$

Phản ứng rất dễ xảy ra  $\rightarrow$  nổ



$$\Delta G = 92 \text{ kJ/mole}$$



$$\Delta G = 287 \text{ kJ/mole}$$

Phản ứng không khả thi nhiệt học.

## Nhiệt hóa học - Chiều xảy ra của quá trình

- $K \gg 1$ : phản ứng xảy ra hoàn toàn
- $K \ll 1$ : phản ứng không thể xảy ra về mặt nhiệt học
- Chỉ phụ thuộc vào T, không phụ thuộc vào áp suất hay nồng độ khí
- **Nhưng:** Áp suất và nồng độ khí tải sẽ ảnh hưởng đến nồng độ sản phẩm ở điểm cân bằng.

**Vd:** Silicon Epitaxy:



- ◆ Nồng độ  $\text{SiCl}_4$  cao, phản ứng (1) xảy ra tạo màng Si: **DEPOSITION**.
- ◆ Khi nồng độ  $\text{SiCl}_4$  quá cao, phản ứng (2) ưu tiên xảy ra, biến Si từ pha rắn sang  $\text{SiCl}_2$  ở pha khí: **ETCHING**.

## Hóa học CVD - Động hóa học (Kinetics)

- Khảo sát cơ chế xảy ra của phản ứng hóa học.
- Quan tâm đến các trạng thái trung gian.

### Các khái niệm:

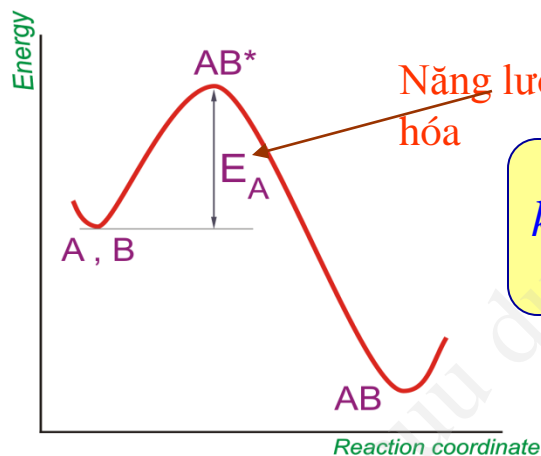
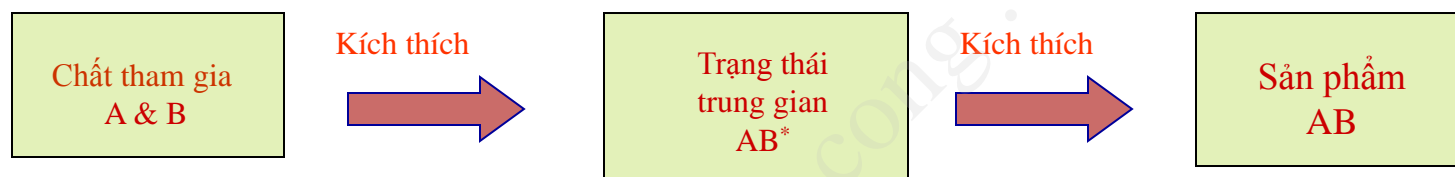
1. Trạng thái trung gian (Transition state).
2. Năng lượng hoạt hóa (Activation energy).
3. Hằng số vận tốc (Rate constant).
4. Phản ứng phân hủy phân tử (Unimolecular decomposition).
5. Xúc tác (Catalyst).

## Động hóa học - Hằng số vận tốc k

- Phản ứng hoá học một giai đoạn  $mA + nB \rightarrow pC + qD$

Vận tốc phản ứng  $R = k[A]^m[B]^n$

- Thực ra, các phản ứng là phức tạp (nhiều giai đoạn)



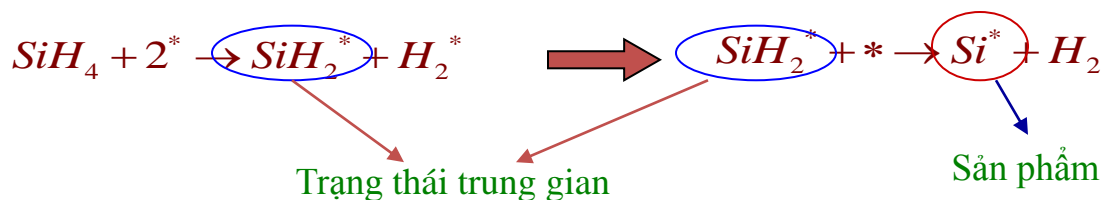
Năng lượng hoạt hóa

$$k = A \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right]$$

Hằng số vận tốc  
(Rate constant)

k càng lớn thì phản ứng xảy ra càng nhanh

Ex: Tạo màng Polysilicon từ nguồn Silane



# Động hóa học - Phản ứng phân hủy phân tử

## Định luật Lindemann – Hinshelwood:

Phản ứng phân giải phân tử:



i. Va chạm gây kích thích:



$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_a [A]^2$$

ii. Va chạm khử kích thích:



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_a' [A^*][A]$$

iii. Phân hủy:



$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_b [A^*]$$



$$\frac{d[B]}{dt} = R_A = \frac{k_b k_a [A]^2}{k_b + k_a' [A]}$$

$$R_A \propto k_a [A]^2 \quad \text{Low P}$$

$$R_A \propto \frac{k_a k_b}{k_a'} [A] \quad \text{High P}$$

# Hóa học CVD - Phản ứng trong CVD

## ⊕ Nhiệt phân huỷ (Thermal decomposition – pyrolysis)

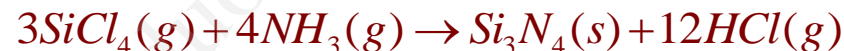
- Hydrocarbon decom.  $CH_4(gas) \rightarrow C(solid) + 2H_2$
- Halide decom.  $TiI_4(g) \rightarrow Ti(s) + 2I_2(g)$
- Carbonyl decom.  $Ni(CO)_4(gas) \rightarrow Ni(solid) + 4CO(gas)$
- Hydride decom.  $SiH_4(gas) \rightarrow Si(solid) + 2H_2$

## ⊕ Khử bằng Hydro (Hydro reduction) $SiCl_4(g) + 3H_2(g) \rightarrow Si(s) + 4HCl(g)$

## ⊕ Oxy hóa (Oxidation) $SiH_4(g) + O_2 \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2$

## ⊕ Coreduction $AsH_3(g) + Ga(CH_3)_3(g) \rightarrow GaAs(s) + 3CH_4$

## ⊕ Carbide hóa và Nitrit hóa (Carbidization & Nitridation)



## ► Kết tủa pha khí (gas phase recipitation)

- Độ quá bão hòa của chất phản ứng (reactants) cao.
- Nhiệt độ đủ lớn.
- Cấu trúc màng không đồng đều.
- Bề mặt không phẳng.
- Độ bám dính kém.

⇒ Kết tủa từ pha khí

⇒ SOOT

⇒

⇒

Tạo bột cực mịn

# Hóa học CVD - Precursors (chất gốc)

## Yêu cầu

- Ổn định ở nhiệt độ phòng.
- Có thể phản ứng hoàn toàn trong vùng phản ứng mà không xảy ra phản ứng phụ.
- Có thể điều chế với độ tinh khiết cao.
- Dễ bay hơi ở nhiệt độ thấp.

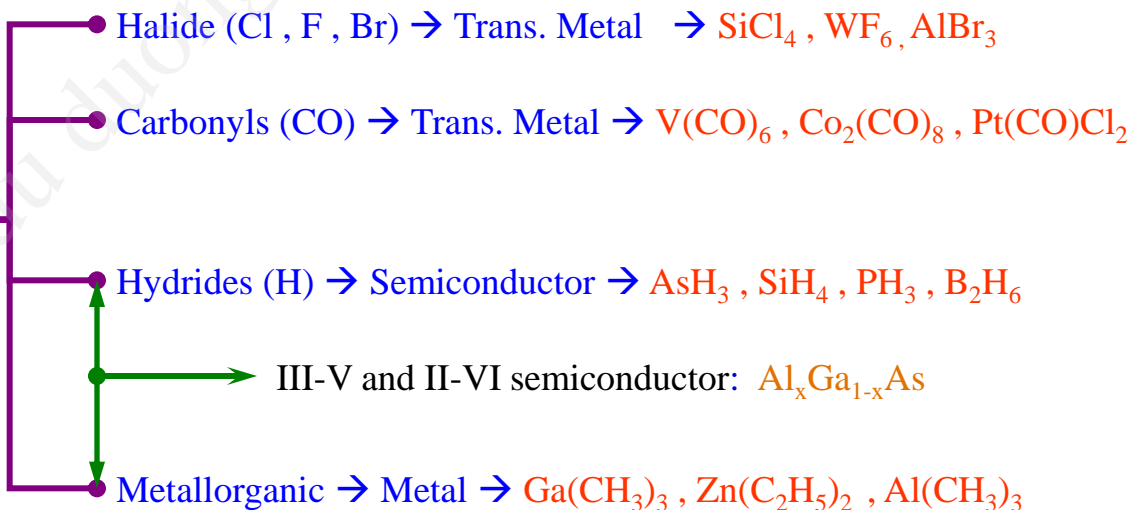
Có lớp e ngoài cùng bão hòa → Không tạo liên kết cộng hóa trị.

Không có lưỡng cực điện → Không tạo liên kết hydro.

Phân tử nhỏ → diện tích bề mặt nhỏ → Giảm lực Van der Waals.

## Các precursor chính

### PRECURSOR



# EPITAXY

cuu duong than cong . com

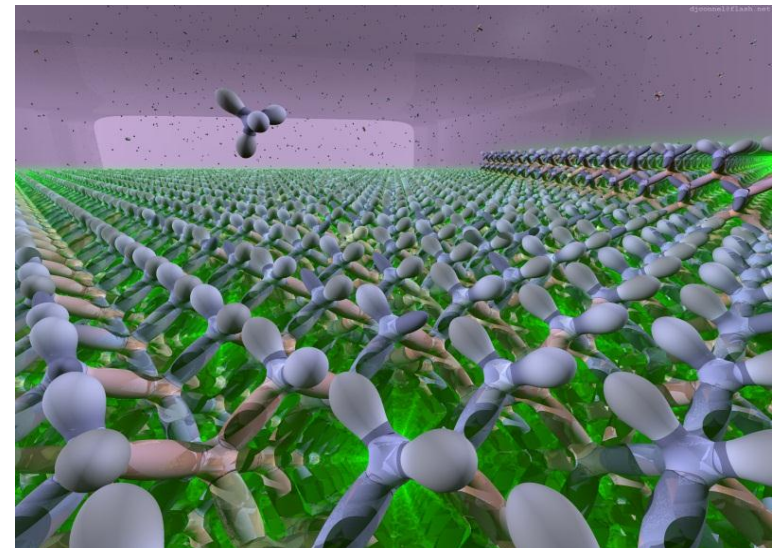
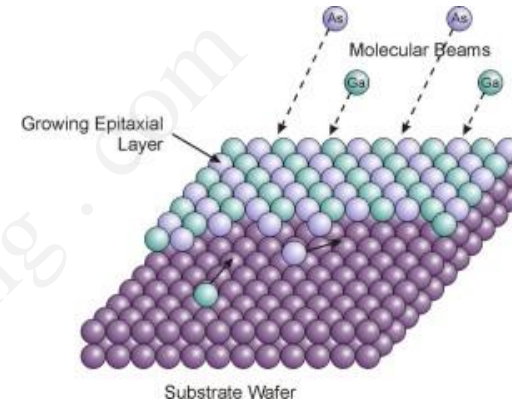


# Outline

- Introduction
  - What is Epitaxy?
  - Epitaxy Techniques
- Working Principle of MBE
  - Working Conditions
  - Setup & Operation
  - Results and Control Mechanisms
- Benefits and Drawbacks of MBE
- Applications
- Conclusion

## What is Epitaxy?

- Epitaxy: Deposition and growth of monocrystalline structures/layers.
- Epitaxial growth results in monocrystalline layers differing from deposition which gives rise to polycrystalline and bulk structures.
- Epitaxy types:
  - Homoepitaxy: Substrate & material are of same kind. (Si-Si)
  - Heteroepitaxy: Substrate & material are of different kinds. (Ga-As)



## Epitaxy Techniques

- *Vapor-Phase Epitaxy (VPE)*
  - Modified method of chemical vapor deposition (CVD).
  - Undesired polycrystalline layers
  - Growth rate:  $\sim 2 \mu\text{m}/\text{min}$ .
- *Liquid-Phase Epitaxy (LPE)*
  - Crystal layers are from the melt existent on the substrate.
  - Hard to make thin films
  - Growth rate:  $0.1\text{-}1 \mu\text{m}/\text{min}$ .
- *Molecular Beam Epitaxy (MBE)*
  - Relies on the sublimation of ultrapure elements, then condensation of them on wafer
  - In a vacuum chamber (pressure:  $\sim 10^{-11}$  Torr).
  - “Beam”: molecules do not collide to either chamber walls or existent gas atoms.
  - Growth rate:  $1 \mu\text{m}/\text{hr}$ .

Molecular beam epitaxy (MBE) is performed with different types of semiconducting materials like:

- i) Group IV elemental semiconductors like Si, Ge, and C
- ii) III-V-semiconductors: arsenides (GaAs, AlAs, InAs), antimonides like GaSb and phosphides like InP
- iii) II-VI- semiconductors: ZnSe, CdS, and HgTe

	IIIA	IVA	VA	VIA
	BORON <b>B</b>	CARBON <b>C</b>	NITROGEN <b>N</b>	OXYGEN <b>O</b>
	ALUMINUM <b>Al</b>	SILICON <b>Si</b>	PHOSPHORUS <b>P</b>	SULFUR <b>S</b>
<b>IIB</b>	ZINC <b>Zn</b>	GALLIUM <b>Ga</b>	GERMANIUM <b>Ge</b>	ARSENIC <b>As</b>
	CADMIUM <b>Cd</b>	INDIUM <b>In</b>	TIN <b>Sn</b>	ANTIMONY <b>Sb</b>
	MERCURY <b>Hg</b>	THALLIUM <b>Tl</b>	LEAD <b>Pb</b>	BISMUTH <b>Bi</b>
				POLENIUM <b>Po</b>

## Features of MBE

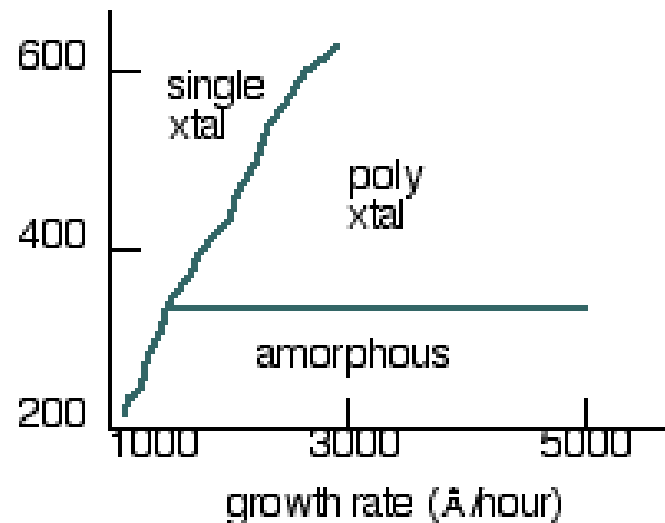
1. very low deposition rates typically 1 $\mu$ m/hr or 1 $\text{\AA}$ /sec
2. typically in ultra-high vacuum
3. Uses high purity elemental charge materials.
4. very well controlled growth
5. films with good crystalline structure
6. often use multiple sources to grow alloy films
7. deposition rate is so low that substrate temperature does not need to be as high .

## For good epitaxy:

deposition rate -

$$\dot{R} \leq (\text{constant}) e^{-E_d / kT_c}$$

Substrate  
Temperature  
( $^{\circ}\text{C}$ )



## Effusion cells



Cylindrical crucible offers good charge material capacity, but uniformity decreases as charge material is depleted. It offers excellent long-term flux stability, but permits large shutter flux transients.



Conical crucible offers reduced charge material capacity, excellent uniformity, and poor long-term flux stability, and permits large shutter flux transients.



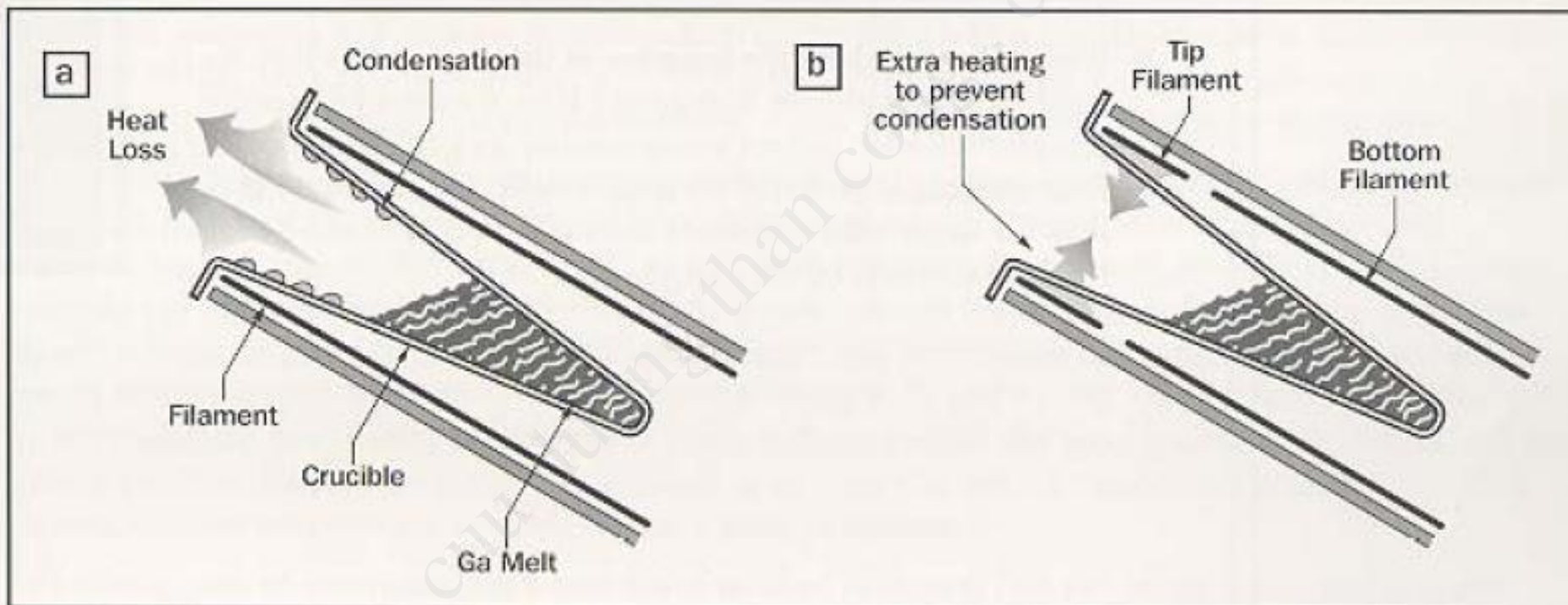
SUMO crucible offers excellent charge material capacity, excellent uniformity, excellent long-term flux stability, and minimal shutter-related flux transients.



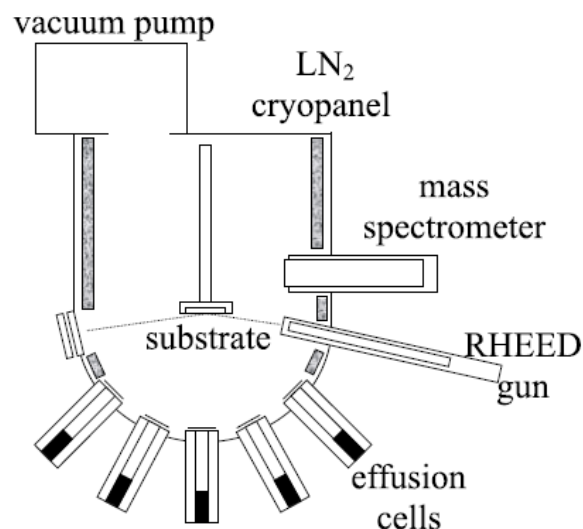


## Effusion cells

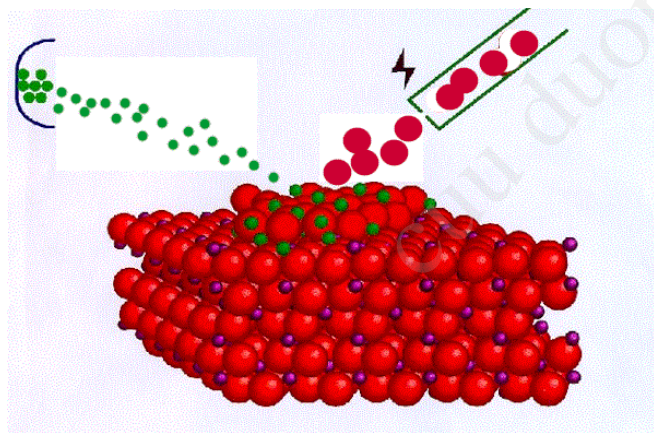
- made of Ta, Mo, and pyrolytic boron nitride (PBN)
- do not decompose or outgas impurities even when heated to 1400°C.



## MBE: Working Principle



- Epitaxial growth: Due to the interaction of molecular or atomic beams on a surface of a heated crystalline substrate.
  - The solid source materials sublime
  - They provide an angular distribution of atoms or molecules in a beam.
  - The substrate is heated to the necessary temperature.
  - The gaseous elements then condense on the wafer where they may react with each other.

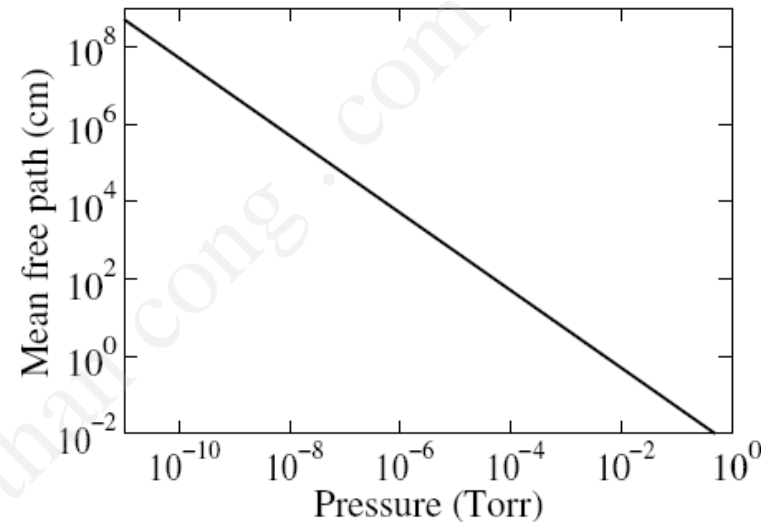


- Atoms on a clean surface are free to move until finding correct position in the crystal lattice to bond.
- Growth occurs at the step edges formed: More binding forces at an edge.



## MBE: Working Conditions

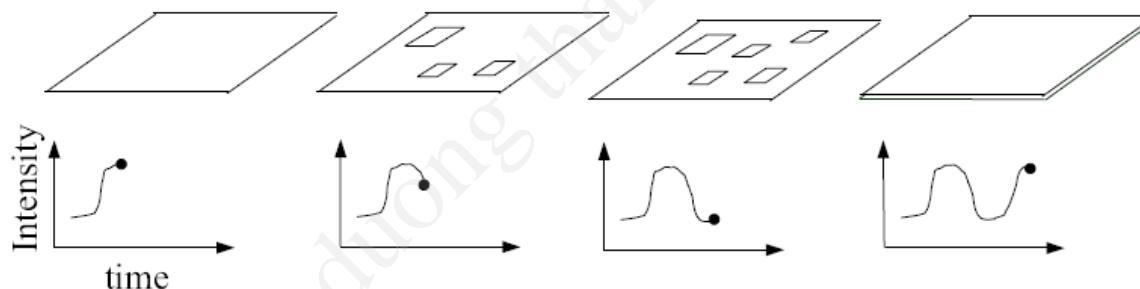
- The mean free path ( $l$ ) of the particles  $>$  geometrical size of the chamber ( $10^{-5}$  Torr is sufficient)



- Ultra-high vacuum (UHV=  $10^{-11}$  Torr) to obtain sufficiently clear epilayer.
- Gas evolution from materials has to be as low as possible. Pyrolytic boron nitride (PBN) is chosen for crucibles (Chemically stable up to  $1400^\circ\text{C}$ )
- Molybdenum and tantalum are widely used for shutters.
- Ultrapure materials are used as source.

## MBE: Results and Control Mechanisms

- Control of composition and doping of the growing structure at monolayer via computer controlled shutters
  - Growth rates are typically on the order of a few Å/s and the beams can be shuttered in a fraction of a second allowing nearly atomically abrupt transition from one material to another.)
- Independent heating of material sources
- RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) for monitoring the growth of the crystal layers.



RHEED oscillations \*

- Mass spectrometer for monitoring the residual gases and checking source beams for leaking
- A cryogenic screening around the substrate as a pump for residual gases.

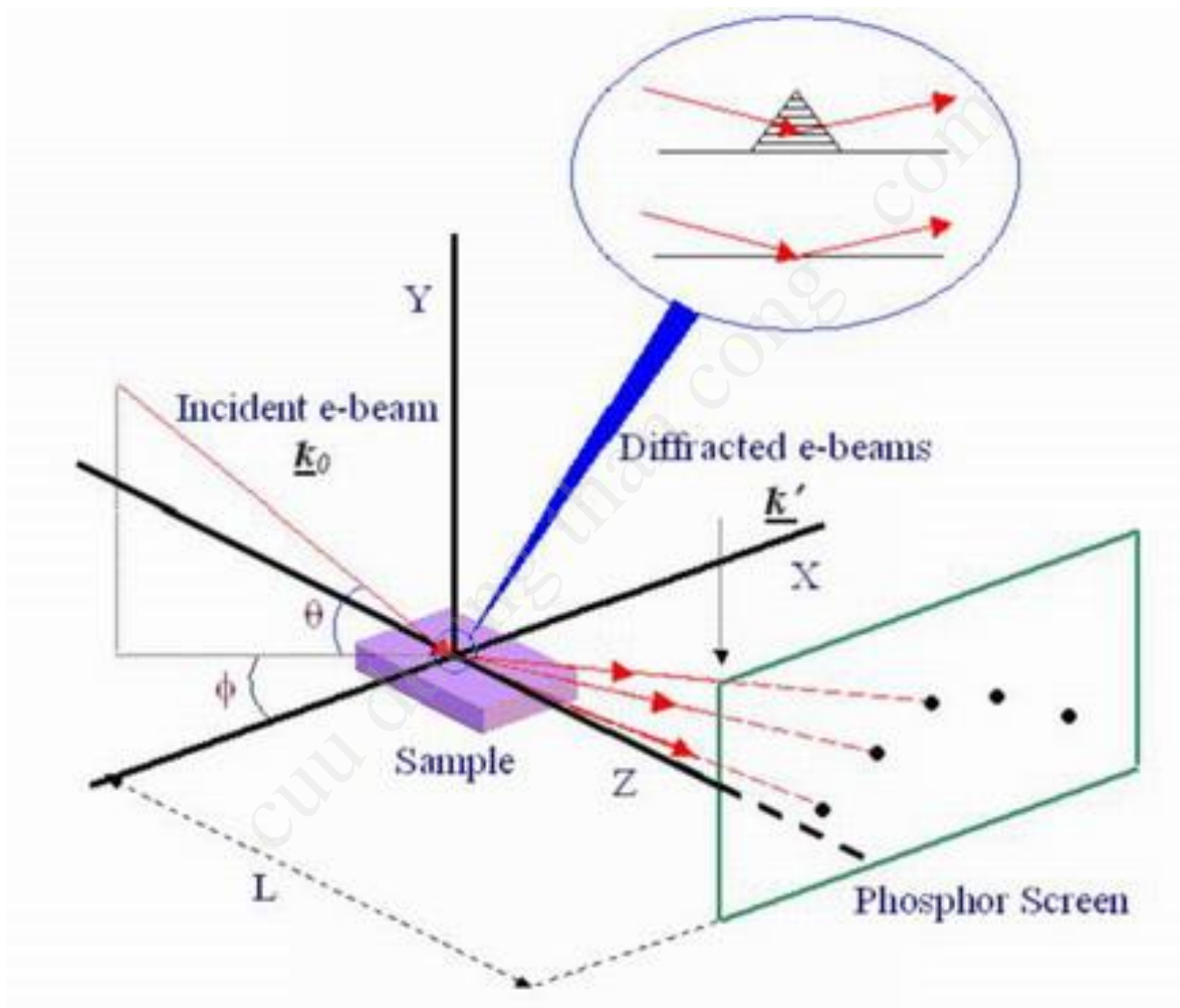
## Reflection high-energy electron diffraction (RHEED)

sensitive to surface changes, either due to structural changes or due to adsorption.

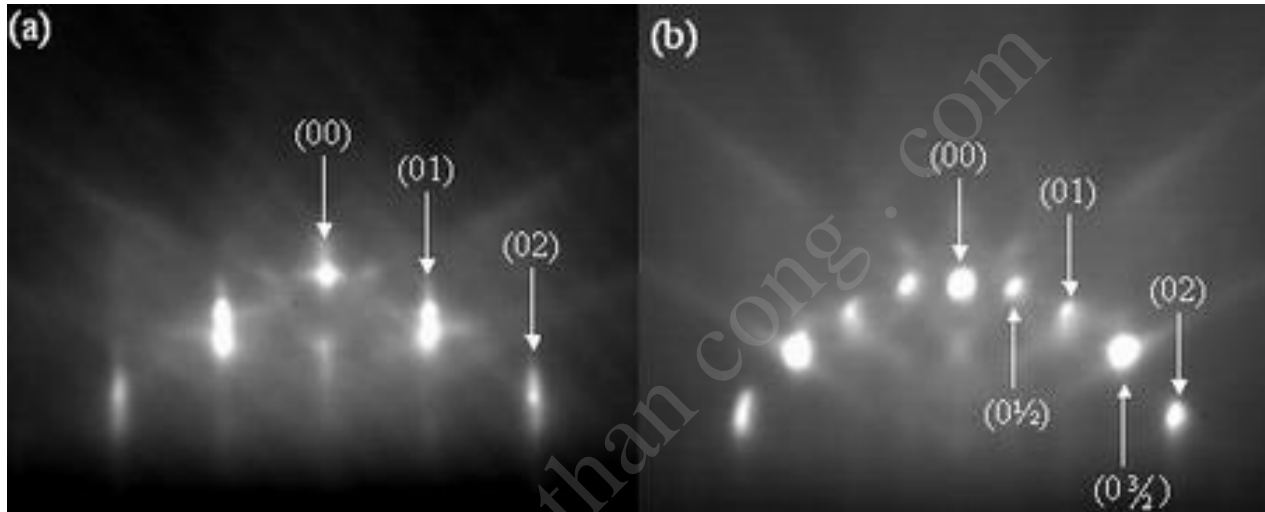
1. to calibrate growth rates,
2. observe removal of oxides from the surface,
3. calibrate the substrate temperature,
4. monitor the arrangement of the surface atoms,
5. determine the proper arsenic overpressure,
6. give feedback on surface morphology,
7. provide information about growth kinetics

A high energy beam (3-100 keV) is directed at the sample surface at a grazing angle.

- distance between the streaks - surface lattice unit cell size.
- atomically flat surface - sharp RHEED patterns.
- rougher surface - diffused RHEED pattern.
- layer-by-layer growth mode - RHEED oscillations.

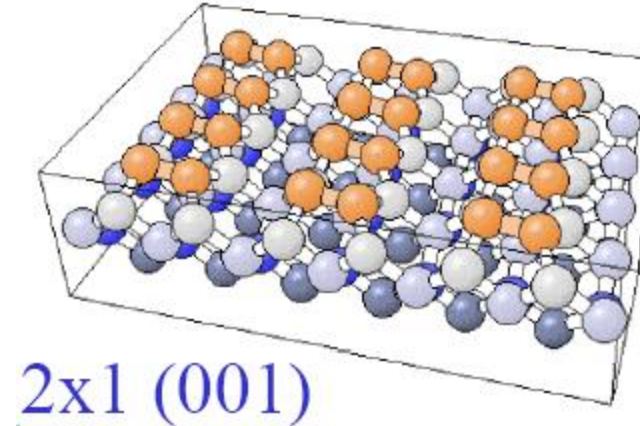
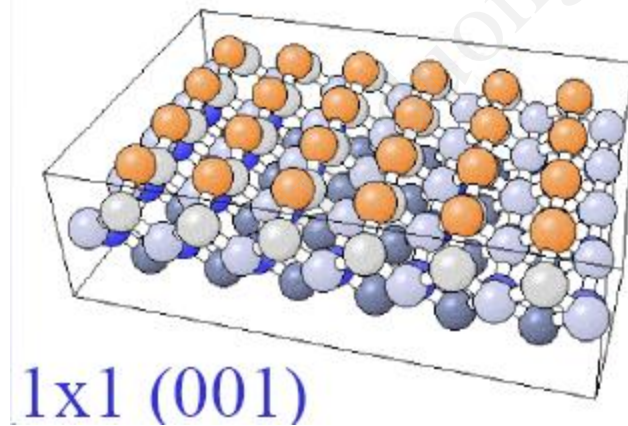


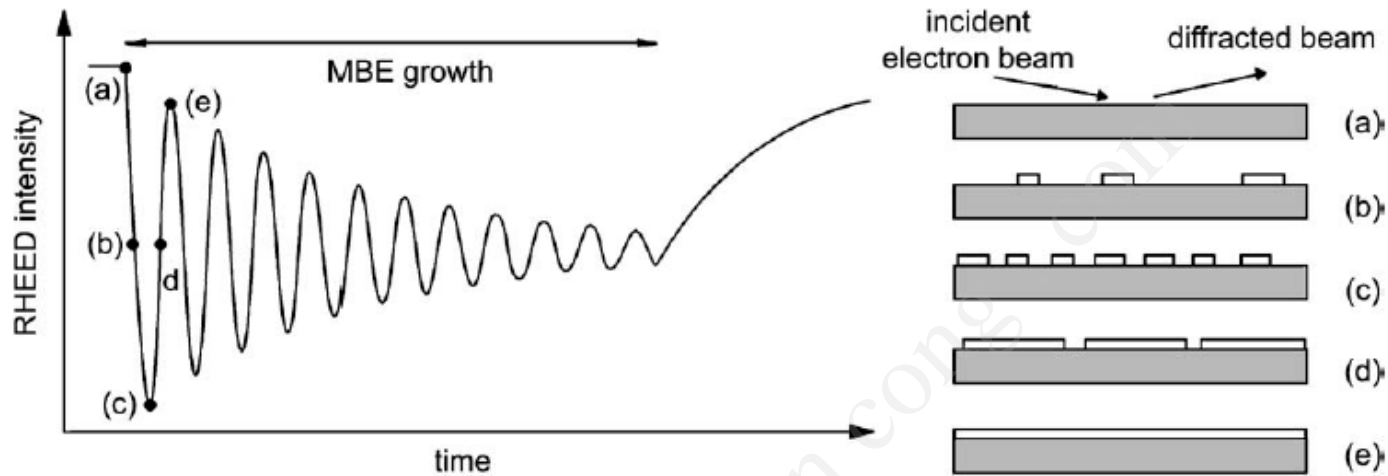
RHEED is sensitive for surface structures and reconstructions.



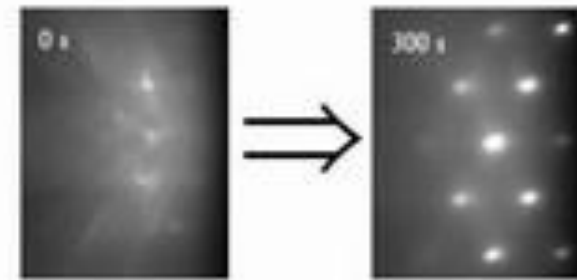
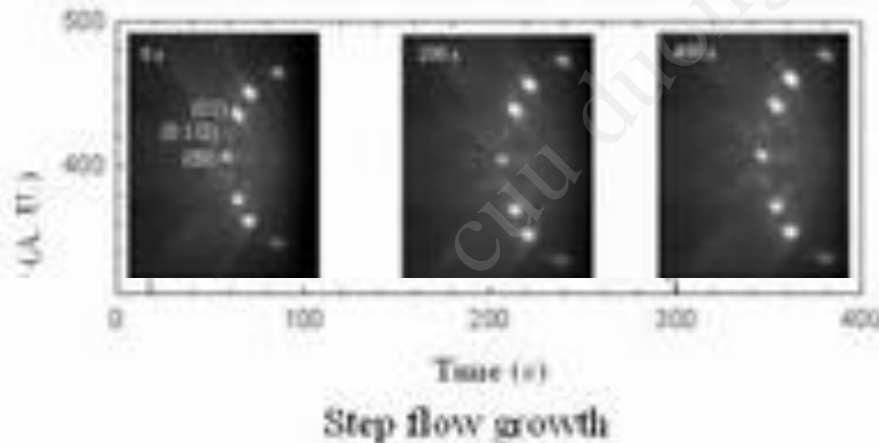
a) GaAs(100) - 1x1

b) GaAs(100) - 2x1





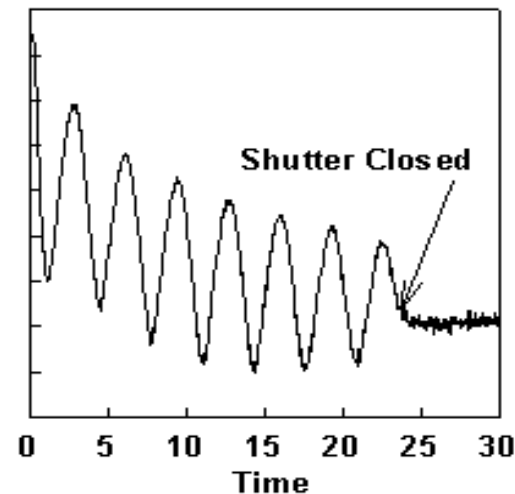
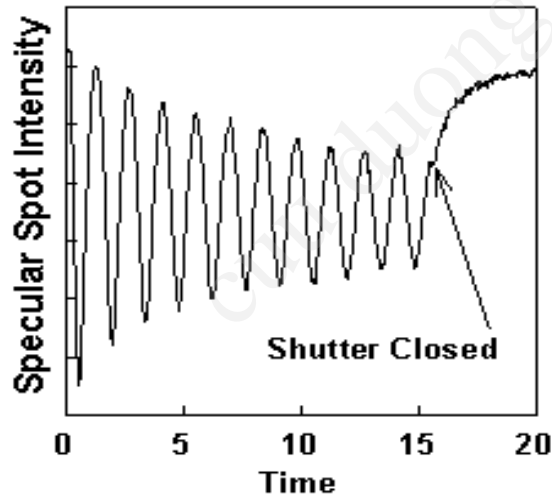
Different stages of layer-by-layer growth by nucleation of 2D islands and the corresponding intensity of the diffracted RHEED beam.



Growth of 3D clusters

## RHEED intensity oscillations

- direct measure of growth rates in MBE.
- oscillation frequency corresponds to the monolayer growth rate.
- incident angle dependence of the oscillations suggest that interference between electrons scattering from the underlying layer and the partially grown layer contribute to these oscillations.
- magnitude of the RHEED oscillations damps because as the growth progresses, islands nucleate before the previous layer is finished.



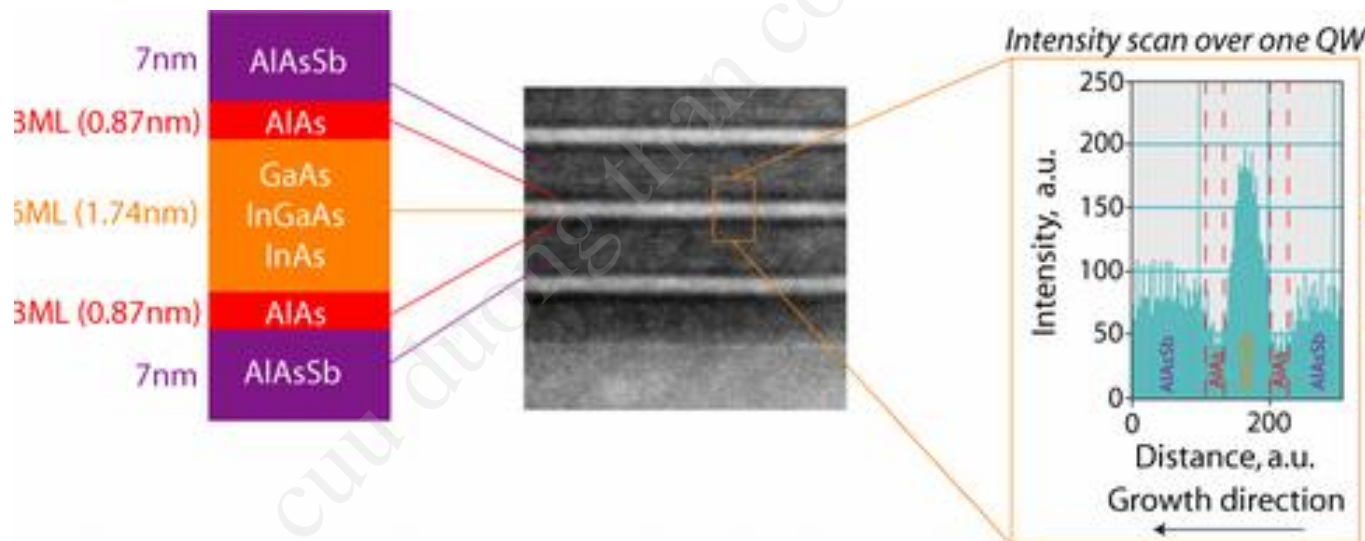
## Benefits and Drawbacks of MBE

Advantages	Disadvantages
■ Clean surfaces, free of an oxide layer	■ Expensive ( $10^6$ \$ per MBE chamber)
■ <i>In-situ</i> deposition of metal seeds, semiconductor materials, and dopants	■ ATG instability
■ Low growth rate ( $1\mu\text{m/h}$ )	■ Very complicated system
■ Precisely controllable thermal evaporation	■ Epitaxial growth under ultra-high vacuum conditions
■ Seperate evaporation of each component	
■ Substrate temperature is not high	
■ Ultrasharp profiles	



## Applications

- Novel structures as quantum devices
- Silicon/Insulator/Metal Sandwiches
- Superlattices
- Microelectronic Devices



TEM image of MBE Growth of Ultra-Thin InGaAs/AlAsSb Quantum Wells\*

## Conclusions

- Typically in ultra-high vacuum
- Deposition rates are very low (1monolayer/second)
- Very well controlled (Shuttering: 0.1s)
- Grow films with good crystal structure
- Often use multiple sources to grow alloy films
- Deposition rate is so low that substrate temperature doesn't need to be as high
- Expensive
- Sophisticated system