

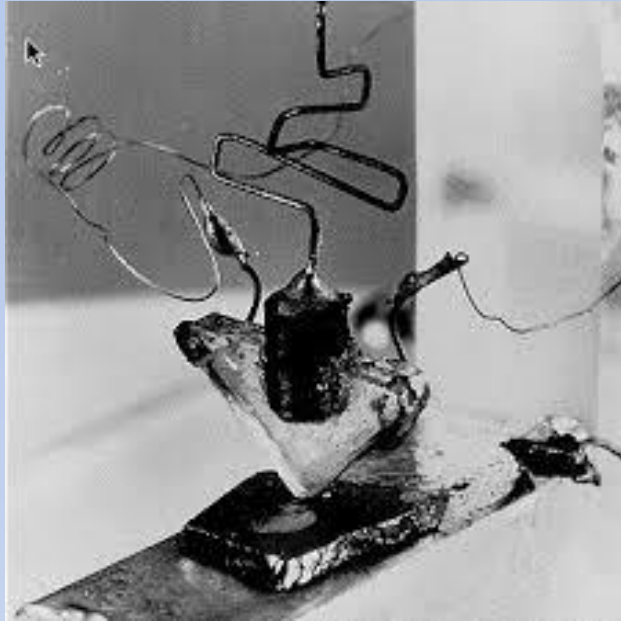
Croissance épitaxiale du type MOCVD et MBE, couplage épitaxie / propriétés

Dr. Noëlle Gogneau



Vincent Sallet
GEMAC, Versailles

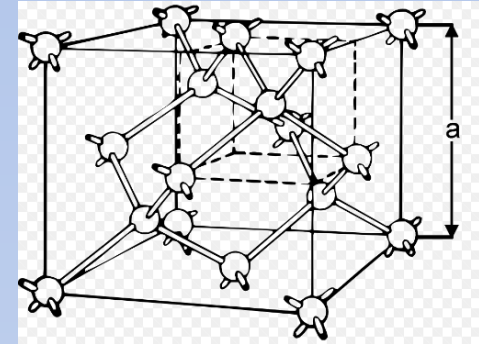
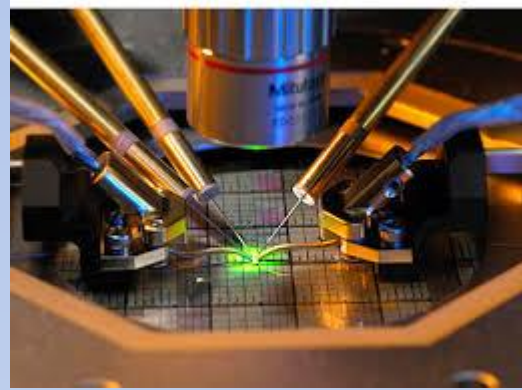
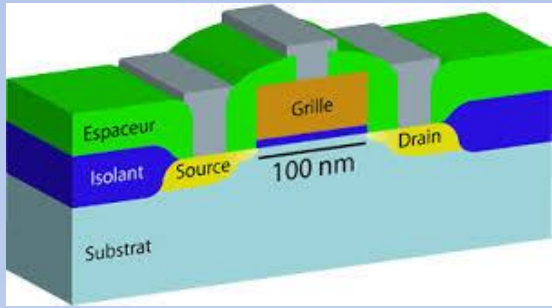




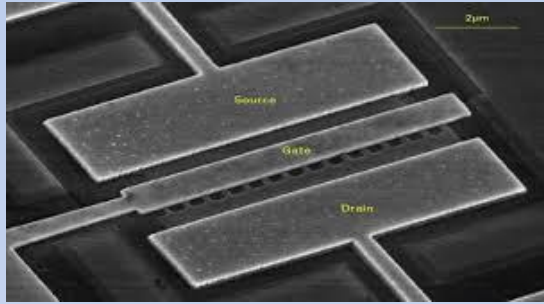
1^{er} transistor à semiconducteur
(cristal Germanium)

1947

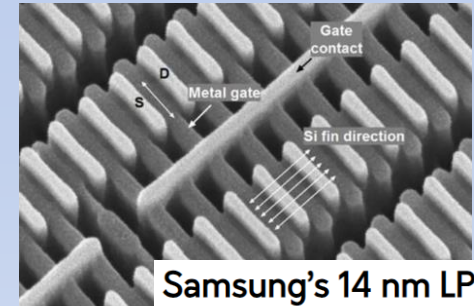
Américains John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain, chercheurs aux Laboratoires Bell.
Prix Nobel de physique en 1956.



Diamant
(C, Ge, Si, etc.)

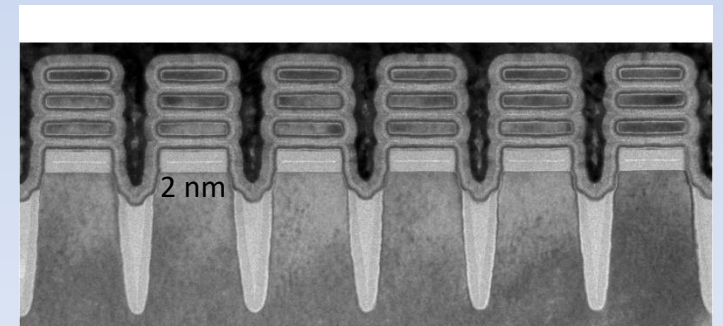
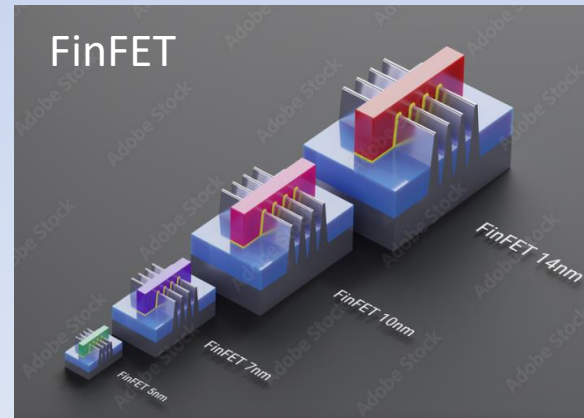
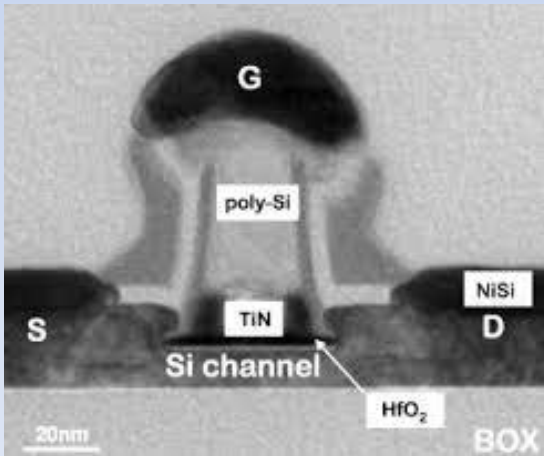


2000's
Micro- nano- électronique
silicium, SiGe, intégration III-V, oxydes



Samsung's 14 nm LPE
FinFET transistors
Technology News | January 19, 2016

Vers une miniaturisation extrême



World's First 2 Nanometer Chip Technology

Croissance épitaxiale des couches minces

Couplage épitaxie - propriétés

- Introduction : historique, recherche académique, industrie
 - Notions d'épitaxie (rappels?)
 - Croissance par EJM (Epitaxie par jets moléculaires) ou MBE
 - Croissance par MOVPE/MOCVD (dépôt en phase vapeur)
- (fil rouge : épitaxie \Leftrightarrow propriétés des matériaux déposés)

Un peu d'histoire

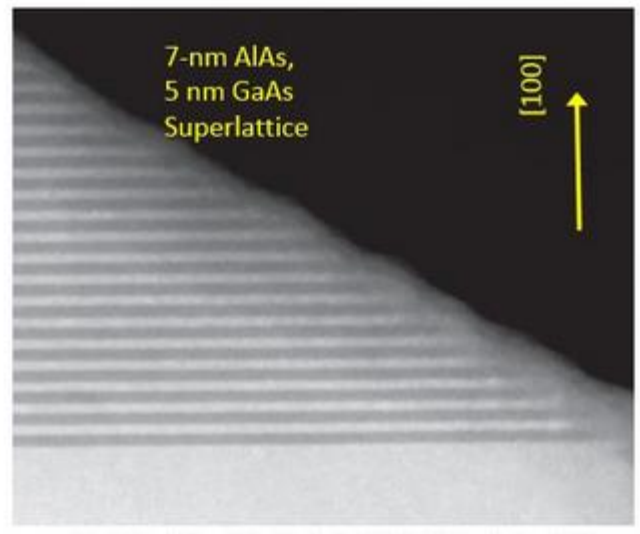
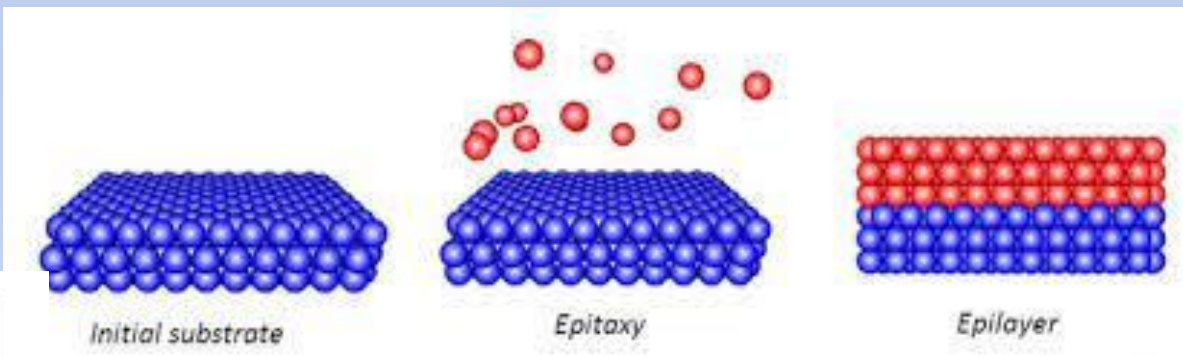
Etymologie : epi = par-dessus, taxie = ordre, arrangement

1928 : Royer, minéralogiste français : juxtaposition régulière de 2 espèces cristallines

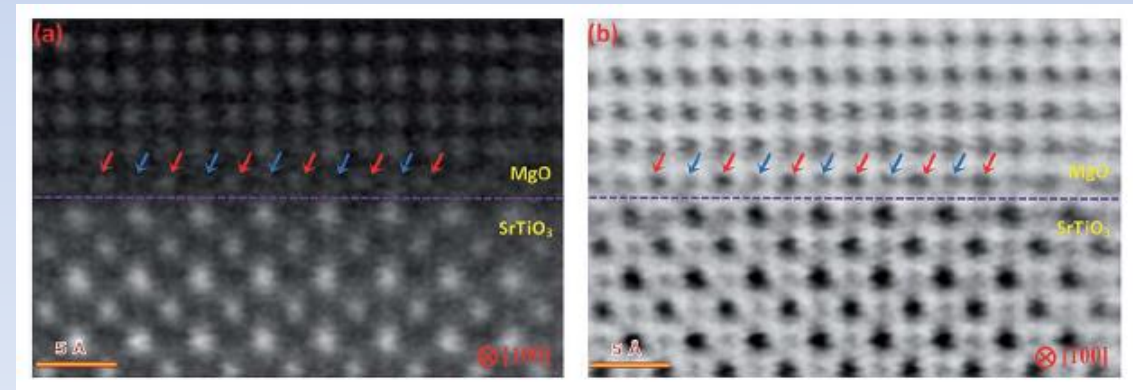


RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
SUR L'ÉPITAXIE
OU ORIENTATION MUTUELLE
DE
CRISTAUX D'ESPÈCES DIFFÉRENTES
PAR M. L. ROYER

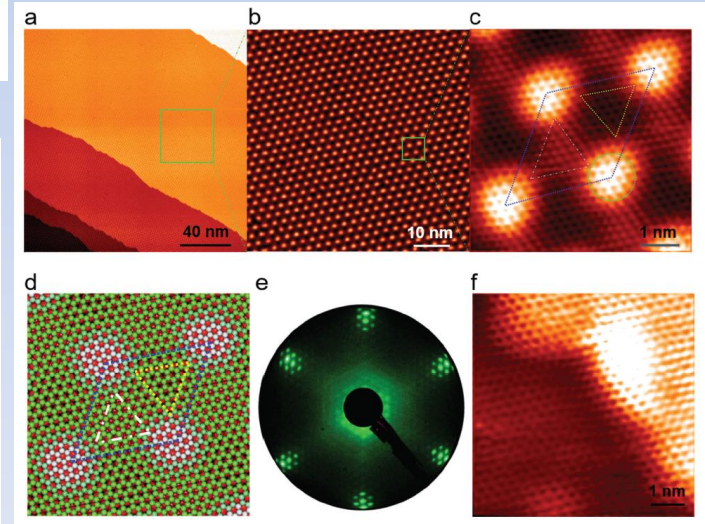
Comme les accolements réguliers sont réalisés par un cristal qui d'une part s'est déposé sur un autre cristal et qui d'autre part a subi de la part de ce cristal support une orientation, le terme d'*épitaxie* ($\epsilon\pi\iota$ = sur; $\tau\acute{\alpha}\xi\iota\varsigma$ = arrangement, disposition) paraît convenir. C'est lui que j'emploierai dans la suite pour désigner l'orientation mutuelle au sens restreint ci-dessus défini.



MBE of AlAs/GaAs superlattice [1]



(a) HAADF and (b) ABF STEM image of the MgO/STO heterointerface [2]



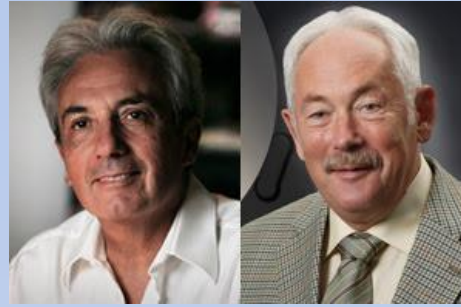
Epitaxially-grown wafer-size graphene on a Ru(0001) surface [3]

Hétérostructures AlGaAs/GaAs



2000, H. Kroemer, Z. I. Alferov
"for developing semiconductor heterostructures used in high-speed- and opto-electronics"

Magnétorésistance géante Fe / Cr / Fe



2007, A. Fert and P. Grünberg
"for the discovery of Giant Magnetoresistance."

GaN sur saphire



2014, I. Akasaki, H. Amano & S. Nakamura *"for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources"*

Couches épitaxiées de HgTe and BiSe



2009, W.S. Boyle & G. E. Smith
"for the invention of an imaging semiconductor circuit – the CCD sensor"



2016, F. Duncan, M. Haldane & J. M. Kosterlitz,
"for theoretical discoveries of topological phase transitions and topological phases of matter"



[EpiGAN – Soitec](https://www.soitec.com/fr/produits/auto-power-gan)

<https://www.soitec.com/fr/produits/auto-power-gan>

Les plaquettes Auto épitaxiales GaN de Soitec – une technologie habilitante pour les systèmes de gestion de l'énergie écoénergétiques de nouvelle génération

Les dispositifs de commutation de puissance à base de nitrure de gallium offrent une plus forte densité énergétique et réduisent les pertes de façon significative aux plus hautes fréquences de commutation par rapport à la technologie conventionnelle à base de silicium. Au niveau du système, ces bénéfices se traduisent par une réduction de la taille, une plus faible consommation d'énergie, de moindres besoins de refroidissement et globalement un coût plus bas.

La technologie de plaques épitaxiées à base de nitrure de gallium développée par Soitec permet de nombreuses innovations au niveau des dispositifs pour répondre aux besoins des futures générations d'applications de puissance destinées aux marchés grand public, de l'automobile et de l'industrie.



Nos plaques épitaxiées GaN pour les applications de puissance sont des structures multicouches complexes (Al, Ga)N développées selon le procédé d'épitaxie par dépôt chimique en phase vapeur de composés organométalliques (MOCVD) sur des substrats en silicium de 200 mm de diamètre (111).

Des couches tampon pour haute tension au design optimisé, disponibles pour des applications de 200V et 650V, offrent de faibles courants de fuite, une forte tension de claquage, une faible dispersion et une courbure de plaque constamment réduite.

Soitec propose des structures standard de transistors à mobilité d'électrons élevée (HEMT) en mode D avec une passivation de surface SiN ou des couches de protection GaN in situ, ainsi que des structures standard en mode E avec des couches de protection p-GaN.

Une variété de combinaisons de couches de protection et de barrières peut être proposée pour obtenir des solutions différenciées, y compris une passivation de surface SiN in situ qui permet d'obtenir une excellente performance et une très forte robustesse du dispositif.

[About Us](#) > [Newsroom](#) > [All news](#) >

STMicroelectronics annonce la construction d'une unité intégrée de fabrication de substrats en carbure de silicium en Italie

[Corporate](#) [Manufacturing](#)

STMicroelectronics annonce la construction d'une unité intégrée de fabrication de substrats en carbure de silicium en Italie

Oct 5, 2022 Genève (Suisse)

- Première usine du genre pour la fabrication de substrats épitaxiés* en carbure de silicium (SiC) en Europe.
- Une intégration verticale complète pour renforcer l'approvisionnement en substrats pour les solutions et composants en SiC permettant aux clients de l'automobile et de l'industriel d'évoluer vers l'électrification et une efficacité énergétique accrue.



STMicroelectronics

ALTERNANCE - Epitaxie Sélective par dépôt chimique en phase vapeur M/F

✉ Alternance 📍 Crolles (Isère) 📍 Développement informatique

[Postuler maintenant](#) 

Job description

Vous intégrerez l'équipe « Epitaxy Process Development » au sein du groupe R&D Traitement Thermique 300 mm. Vous travaillerez sur les épitaxies dites sélectives silicium et silicium-germanium.



[Aledia](#)

[Technologie microLED](#)

[Applications LED](#)

[Pour les investisseurs](#)

[Rejoignez nous](#) ▾

[Actualités](#)

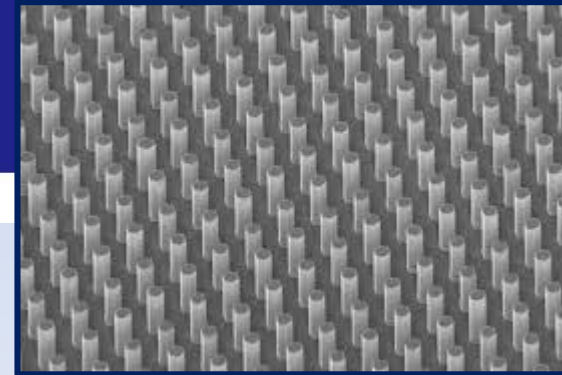
Select Language ▾

[Accueil](#) → [Actualité](#) → [ALEDIA sélectionne la plate-forme mocvd 300 mm de VEECO pour les applications MicroLED et d'affichage avancé](#)



ALEDIA sélectionne la plate-forme mocvd 300 mm de VEECO pour les applications MicroLED et d'affichage avancé

21 octobre 2020



μ LEDs à base de μ -piliers GaN sur Si (Aledia, France)

ams OSRAM and AIXTRON announce qualification of AIXTRON G5+ C and G10-AsP systems on 200mm wafers for Micro LED application

Partenariat OSRAM – AIXTRON (Allemagne)
(Ecrans μ LEDs)

Premstaetten, Austria, Munich, Germany, and Herzogenrath, Germany (February 7th, 2023) -- ams OSRAM (SIX: AMS), a global leader in optical solutions, and AIXTRON SE (FSE: AIXA), a leading provider of deposition equipment to the semiconductor industry, announced today that ams OSRAM has qualified AIXTRON AIX G5+ C and G10-AsP MOCVD systems on 200mm wafers for a Micro LED application.

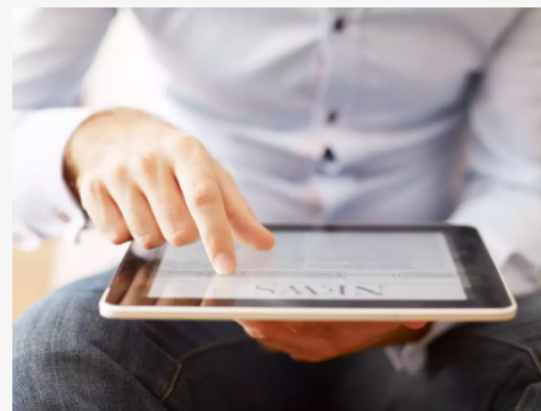
The MOCVD systems AIX G5+ C and the new G10-AsP from AIXTRON SE offer AIXTRON planetary technology which is paving the pathway for the next generation of high-resolution Micro LED displays. In spring 2022, ams OSRAM had announced plans to create additional manufacturing capacity in 200mm allowing production of LED and Micro LED at its existing location in Malaysia. The MOCVD systems are expected to help enable volume production of Micro LED for a new generation of display applications.

“AIXTRON and ams OSRAM have a long-standing cooperation, and we are familiar with the performance and quality standards of the equipment. For an ambitious project like the development and production of Micro LED for AsP and GaN devices, we needed exactly such a partner at our side”, says Robert Feurle, Executive Vice President and Head of Business Unit Opto Semiconductors at ams OSRAM.

Dr. Felix Grawert, CEO and President of AIXTRON SE, adds: “The G10-AsP and AIX G5+ C qualification at ams OSRAM is a very important milestone in our company’s history. ams OSRAM is a world-class LED manufacturer and perfectly positioned to enable the fundamental new technology that will come to market. We are on the verge of a technology shift away from conventional display technologies to a new type of Micro LED displays. Now, AIXTRON is entering one of the future’s growth markets that has an enormous potential, and we are doing this with a perfect partner at our side.”

07. February 2023

ams OSRAM (SIX: AMS), a global leader in optical solutions, and AIXTRON SE (FSE: AIXA), a leading provider of deposition equipment to the semiconductor industry, announced today that ams OSRAM has qualified AIXTRON AIX G5+ C and G10-AsP MOCVD systems on 200mm wafers for a Micro LED application.



RIBER

Applications &
markets

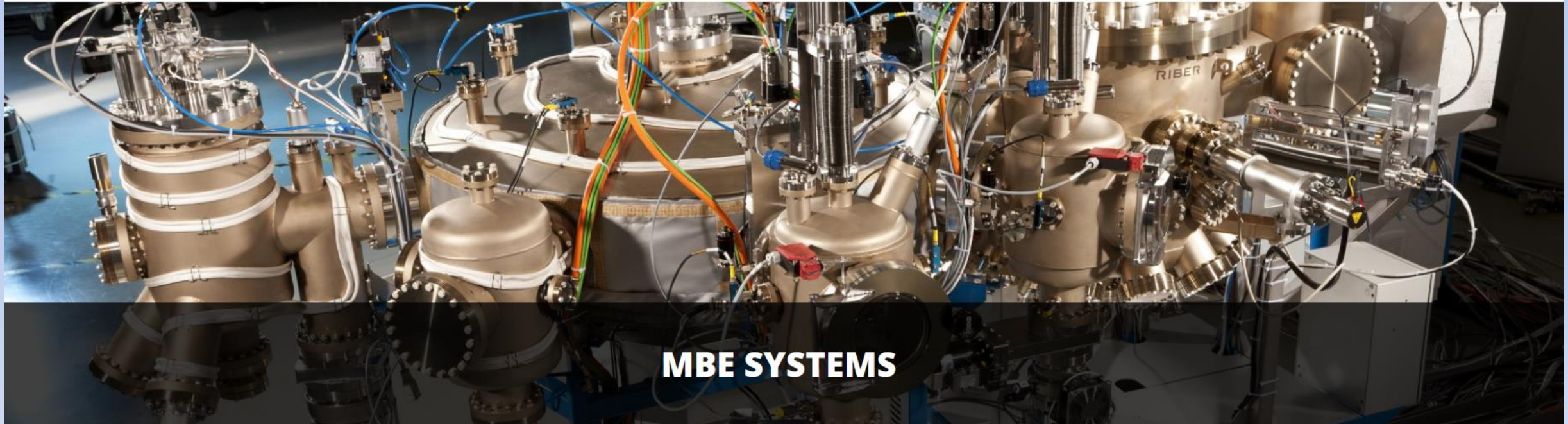
MBE Systems

MBE
Components

OEM
components &
systems

Crystal XE

In-Situ Growth
Monitoring

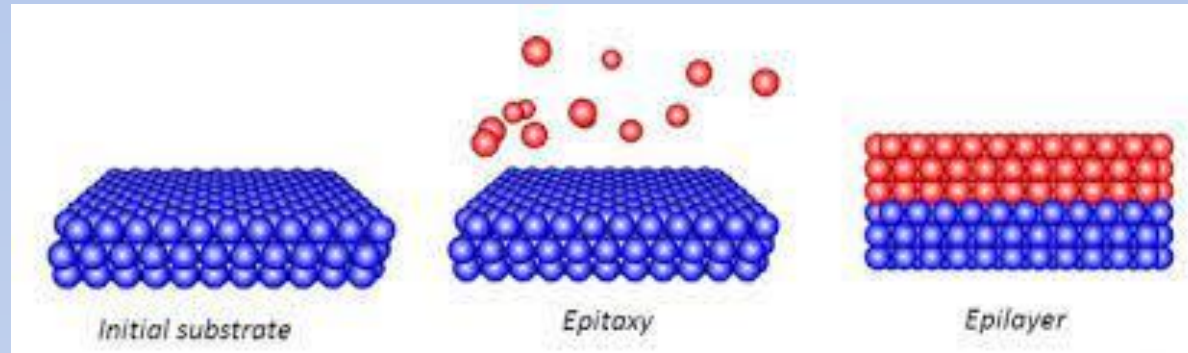


MBE SYSTEMS

You are here : [Home](#) > MBE Systems

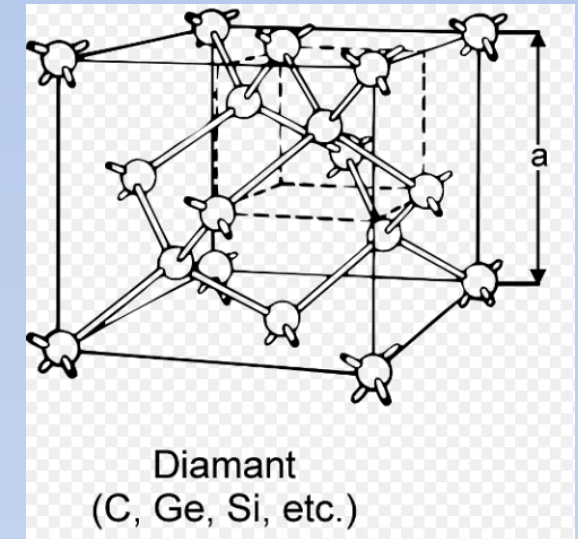
Riber is the world's leading manufacturer of MBE systems. It has over 40 years of experience in producing industry leading, highly reliable and cost-effective and MBE systems, and has by far the broadest portfolio of research and production machines. Every MBE reactor is built in a dedicated class 1000 clean room to exacting standards at Riber's headquarters, using methodical in-house routines to ensure the production of exceptionally clean, highly reliable reactors. Every MBE system is guaranteed to reach ultra-high vacuum levels that enable the production of epitaxial layers with state-of-the-art material quality.

Whether it is for solid sources MBE, Plasma-Assisted MBE (PAMBE), Metal-Organic MBE (MOMBE), Gas Source Mbe (GSMBE) or full gaseous Chemical Beam epitaxy (CBE), Riber has a solution for your process !



Désaccord de maille :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a(s) - a(c)}{a(c)}$$

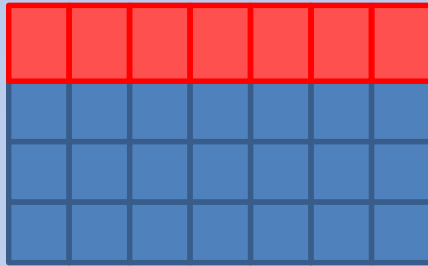


Homoépitaxie : 2 matériaux de même nature

Ex : Si(n) sur substrat Si isolant

hétéroépitaxie

Faible désaccord : ex : AlAs (5,66Å) sur GaAs (5,65Å) (télécom), désaccord 0,17%



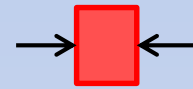
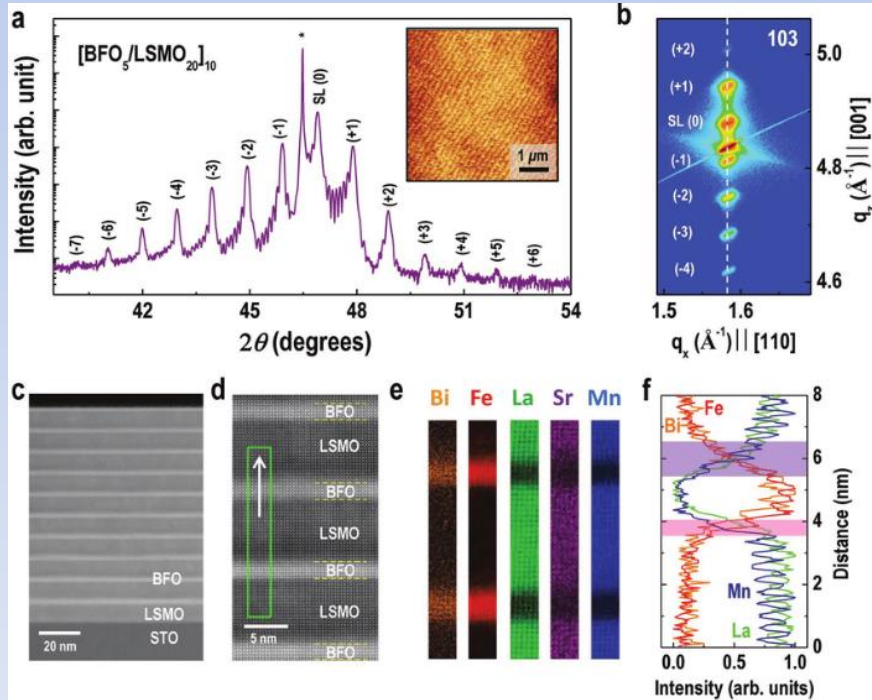
La couche prend le paramètre de maille du substrat
 Contrainte élastique (compression) :

$$\sigma = M \cdot \frac{\Delta a}{a} \quad M \text{ module biaxial N/m}^2$$

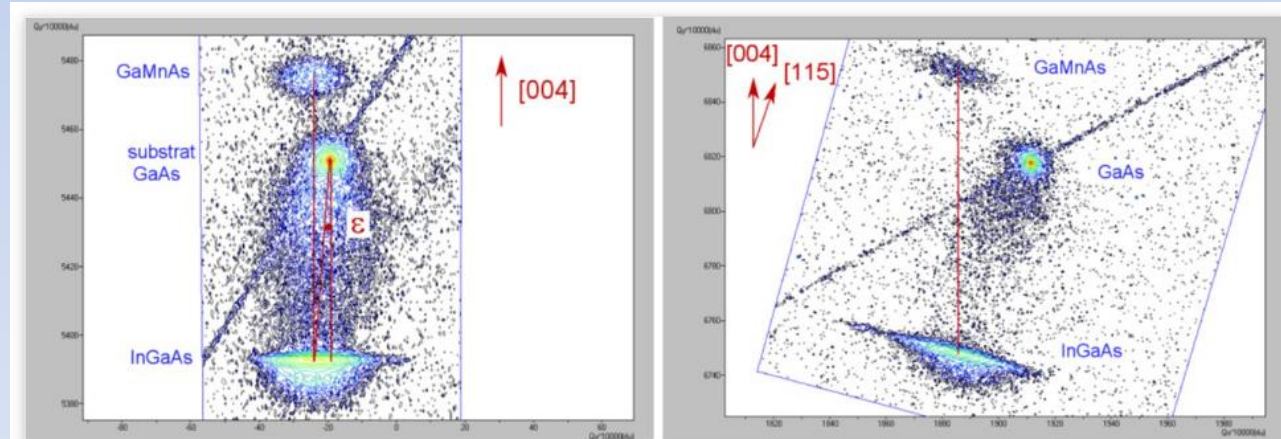
Contrainte \leftrightarrow propriétés

Structure: royaume de la DRX !
 Propriétés optiques (bandgap)
 Kuo J. Appl. Phys. 57 (1985)
 Propriétés du dispositif

E-J Guo, Adv. Mater. 2017, 1700790



Déformation perpendiculaire :
 $\epsilon_z = -\nu \epsilon_x$ avec ν coef Poisson



Cartographie de l'espace réciproque autour des diffractions 004 et 115 d'une structure GaMnAs/InGaAs/GaAs permettant de quantifier les contraintes et compositions des alliages. La couche de GaMnAs est contrainte sur la couche d'InGaAs relaxée plastiquement sur le substrat de GaAs. La déformation en tension de la couche de GaMnAs permet d'avoir une aimantation perpendiculaire à la surface.

<https://panam.c2n.universite-paris-saclay.fr/fr/facilities/diffraction-de-rayons-x/>

a shows an X-ray diffraction (XRD) θ - 2θ scan of a [BFO 5 /LSMO 20] 10 superlattice, where 5 and 20 represent the number of unit cells of BFO and LSMO layers and 10 is the number of bilayer repetitions. Narrow superlattice peaks, as evidenced by seven orders of Kiessig fringes, indicate epitaxial growth of a high quality superlattice.

Notion **d'épaisseur critique** : au bout d'une certaine épaisseur l'énergie élastique emmagasinée est trop importante :

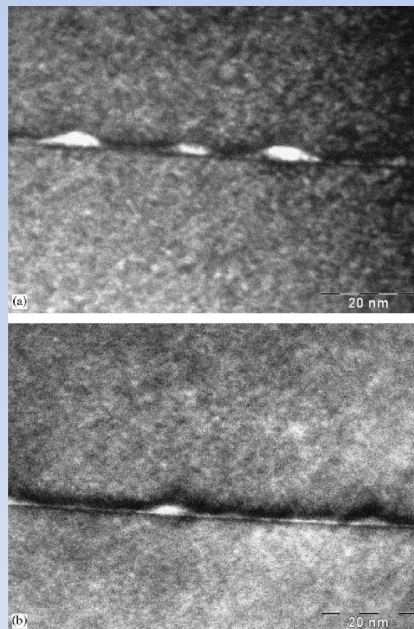
- développement de la surface (Boites quantiques)
- dislocations

Ex : InAs (6Å) sur GaAs (5,65Å), désaccord 6%

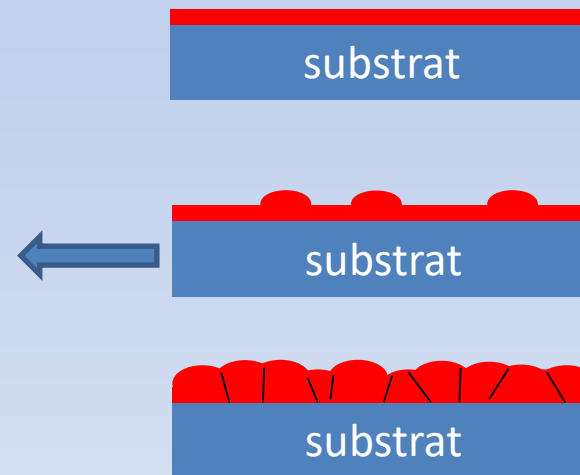
$$h_c = \frac{b}{8\pi f(1+\nu)} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right)$$

b est la norme du vecteur de Burgers de la dislocation
 ν est le coefficient de Poisson du matériau épitaxié
 $f = \frac{a_{GaAs} - a_{Si}}{a_{Si}}$, est le désaccord de paramètre de maille.

Thèse Cipro, Grenoble 2016



Sallet, JCG (2006)



1 monocouche InAs contrainte

1,7 ML => Boites quantiques (1,3µm télécom)

Couche disloquée, relaxation plastique

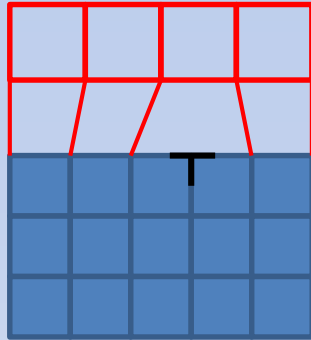
Epitaxie ↔ propriétés

Emetteur de lumière, jusqu'au photon unique

hétéroépitaxie

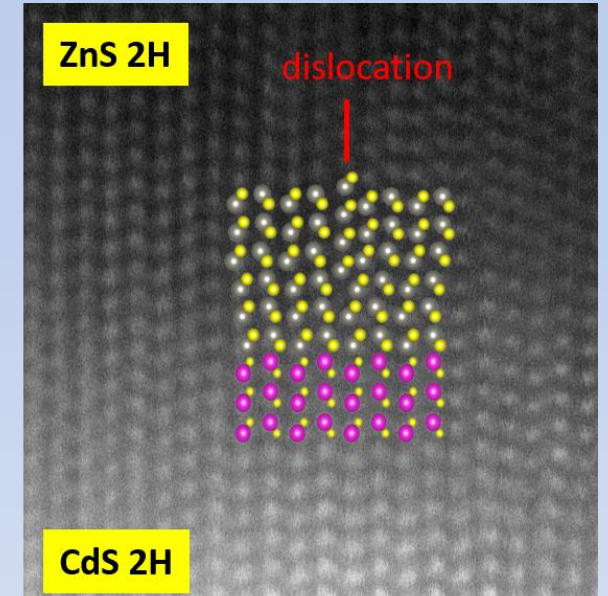
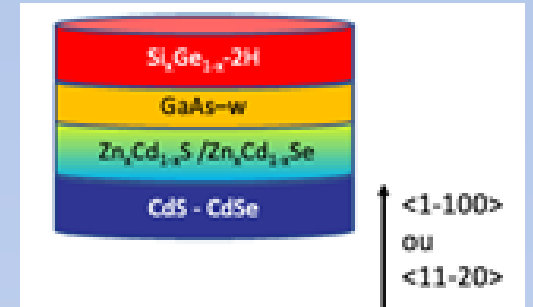
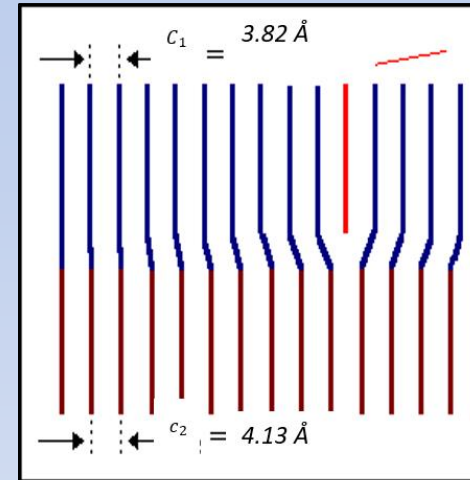
Désaccord de maille fort

Ex : CdTe (6,48Å) sur Si (5,43Å) ,
16% (détection gamma, cellules solaires)



Dislocation coin à l'interface

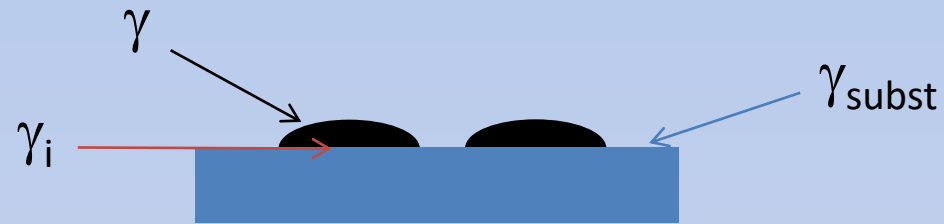
Hassan Melhem, C2N
Thèse en cours



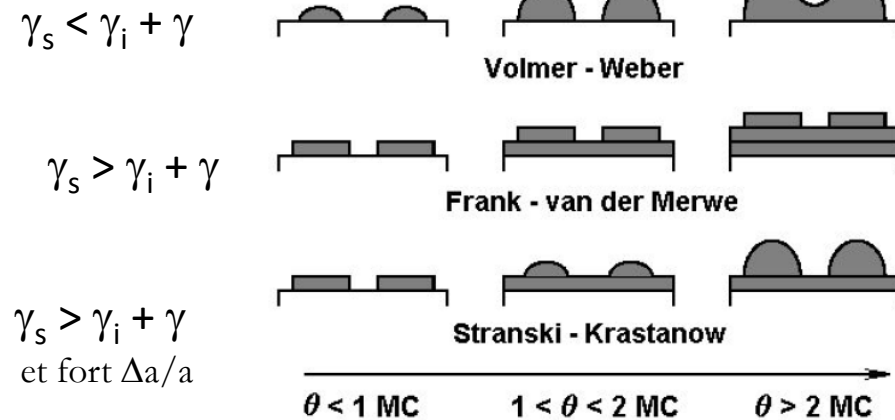
Les dislocations s'accompagnent souvent d'une croissance rugueuse ;
mosaïcité ; grains de croissance

Epitaxie ⇔ propriétés
Phase hexagonale de ZnS forcée
par le substrat CdS 2H

- Considérations d'énergies de surface et d'interface -



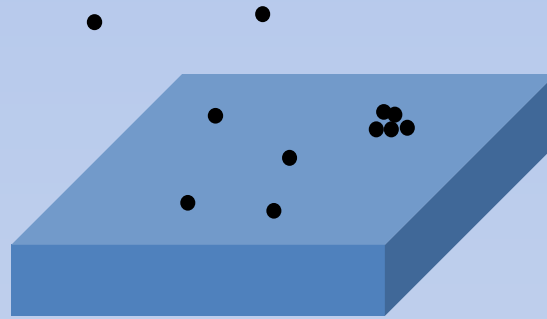
$\Delta\gamma$ bilan énergétique entre 3D et 2D
 $\Rightarrow \gamma_s - \gamma_i - \gamma$



Transformation
 énergie élastique

Fig. II.7. Modes de croissance en fonction de la quantité de matière : mode 3D ou Volmer-Weber ($\Delta\gamma < 0$), 2D ou Frank-van der Merwe ($\Delta\gamma > 0$) et enfin Stranki-Krastanow (où $\Delta\gamma > 0$ et $\Delta a/a \geq 1\%$ sont des conditions nécessaires... pas toujours suffisantes).

- Considérations d'interactions adatoms/surface -



- Si interaction forte entre adatoms (énergie de cohésion importante)
⇒ 3D (Volmer-Weber)
- Si interaction forte entre adatome et surface (énergie d'adhésion importante)
⇒ 2D (van der Merwe)

Calculs ab initio DFT

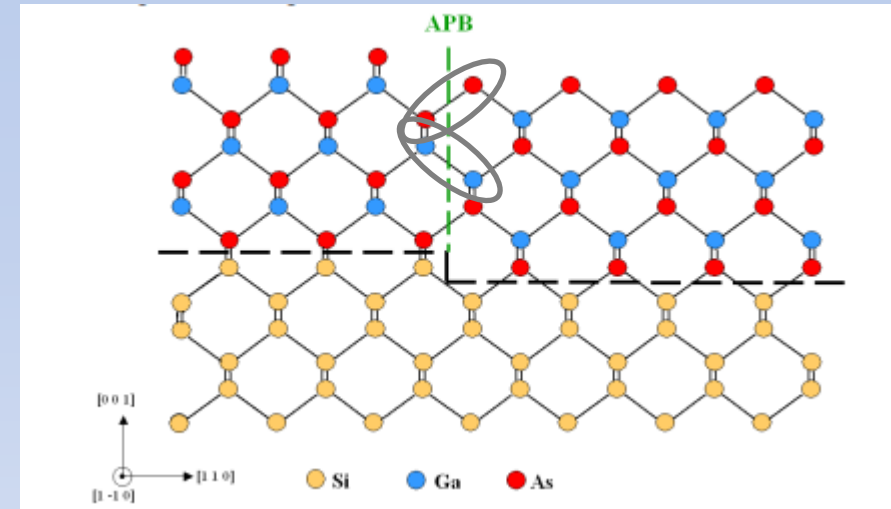
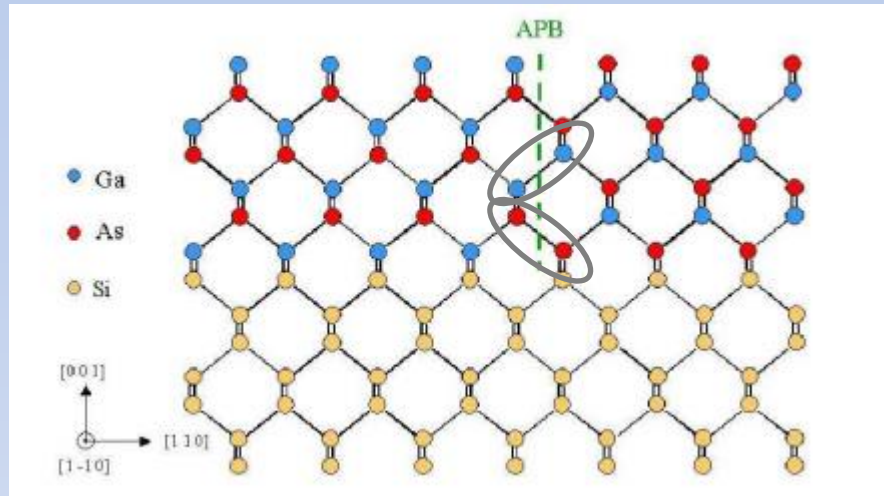
Dans tous les cas les conditions de croissances sont importantes :

- concentrations espèces en phase vapeur ou flux d'espèces incidents
- réactions phase vapeur (pression)
- température (mobilité)

Ainsi que **l'anisotropie des énergies de surface** du matériau en croissance (facettes)
surtout quand on se rapproche de **l'équilibre thermodynamique**

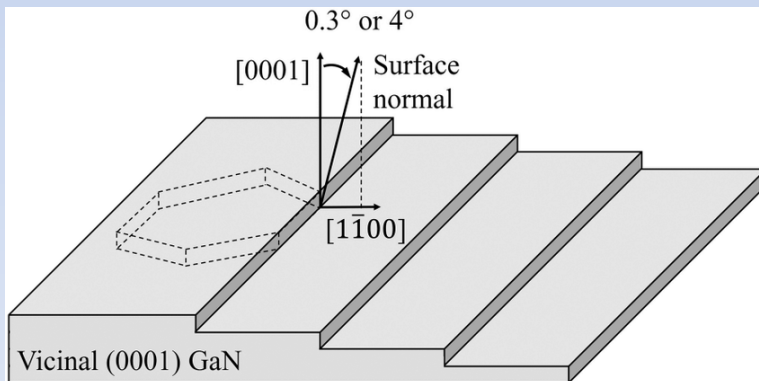
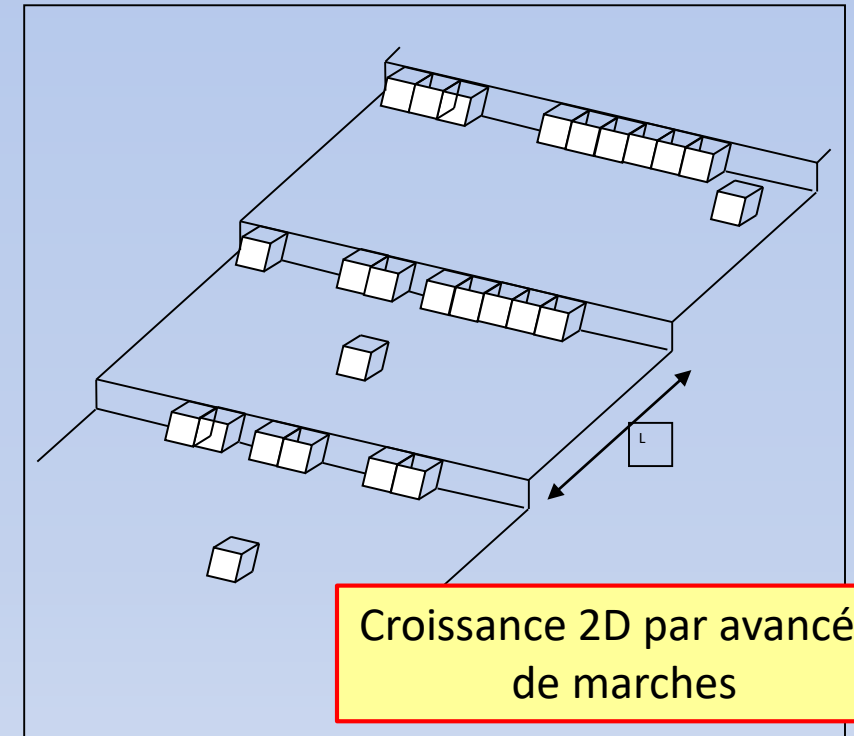
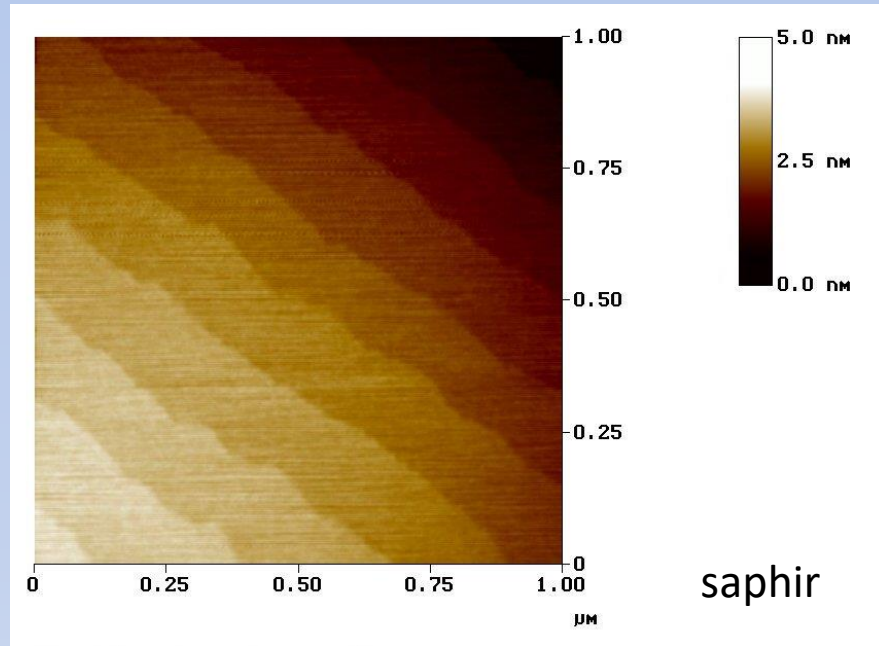
Autres points importants :

- Ecart de **coefficient de dilatation thermique**
- Parois d'antiphase



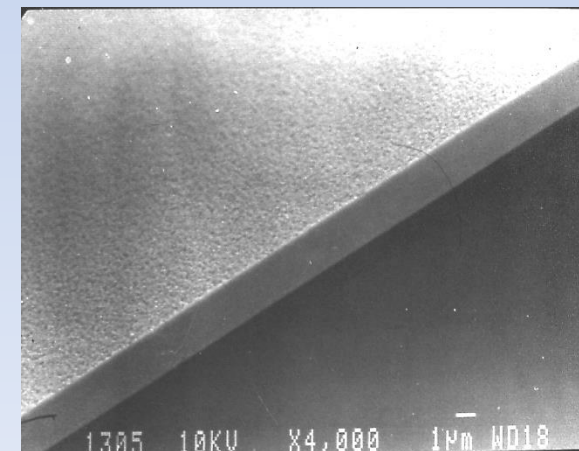
Parois d'antiphase (ex GaAs sur Si)

Image AFM montrant l'organisation d'un réseau de marches atomiques sur la surface du saphir après recuit 3 heures à 1000° sous oxygène.



A noter : utilisation de substrats désorientés
Miscut angle : $0,1^\circ$ - 4° towards [hkl]

Croissance 2D idéale de ZnO
(DEZN, tert-butanol, 420°C)





substrat

Dépôt physique

On "arrache" les atomes d'une cible pour aller les déposer sur un substrat

Evaporation

Pulvérisation cathodique

Ablation laser

Epitaxie phase liquide?

Epitaxie par jets moléculaires

Dépôt chimique

Fait intervenir une ou plusieurs réactions chimiques

En phase liquide :

Electrodéposition

Sol-gel

Synthèse hydrothermale

En phase vapeur

CVD

MOCVD



Epitaxie par jets moléculaires (EJM) / molecular beam epitaxy (MBE) :

Historique

- Idée originale de K.G. Günther en 1958 [39], procédé à 3 températures
- Développée par Alfred Cho et John Arthur (Bell Labs, 1968 - 1970's)

Caractéristiques

- Technique ultravide, panneaux refroidis à l'azote liquide
- Sources : jets moléculaires ou atomiques, cellules effusion avec caches
- Porte-échantillon chauffé (molyblock), rotation
- Hublots/ports pour les caractérisations in situ (RHEED)

Principe

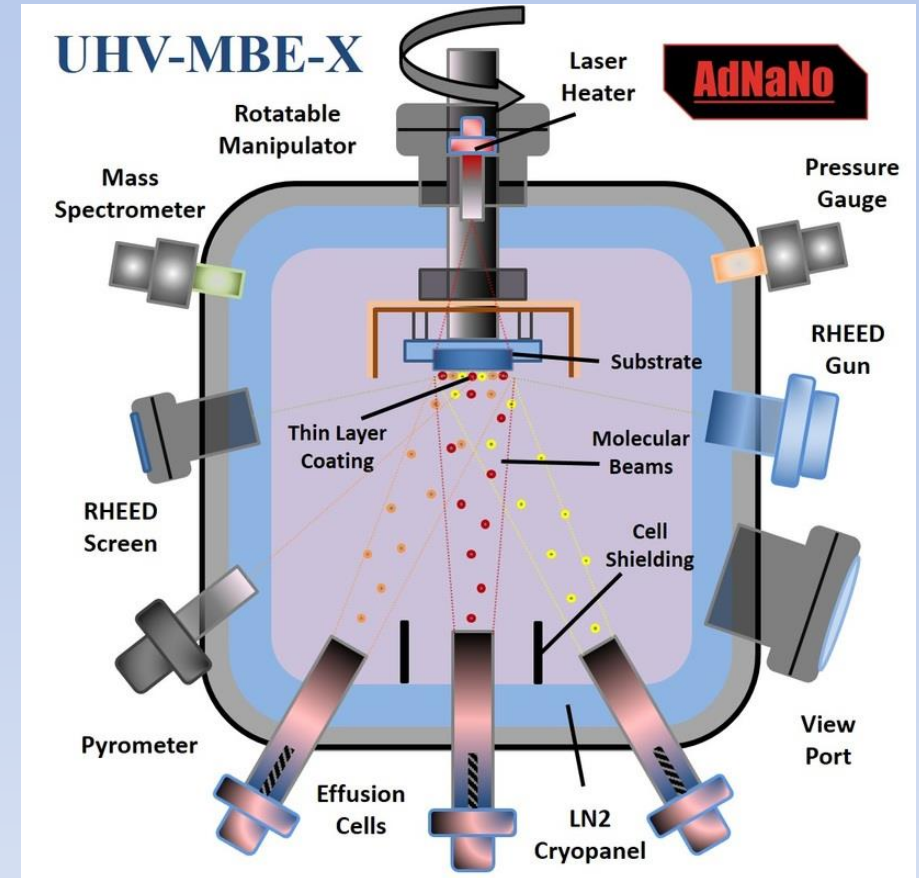
- Flux d'atomes incidents sur la surface (coef. de collage), diffusion et incorporation pour former le film épitaxié
- Pour GaAs : méthode des 3 températures

$$T_V < T_{\text{Substrat}} < T_{\text{III}}$$

As ne colle pas

Ga colle et contrôle V_g

(sauf si liaison avec Ga disponible)

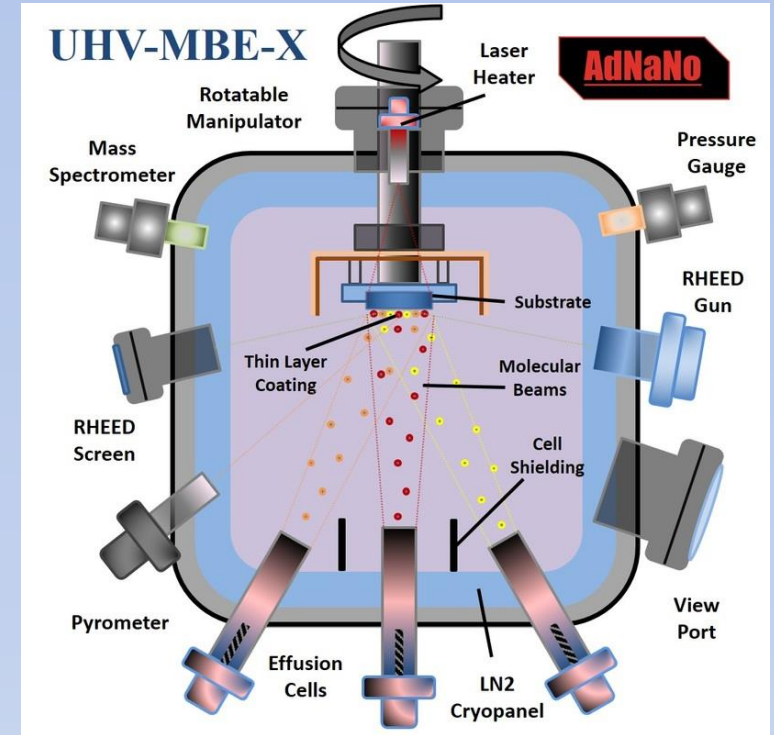


www.adnano-tek.com

EJM/MBE : la Ferrari de l'épitaxie (aussi MBE="Mostly Broken Equipment")

De nombreux développements pour un matériau parfaitement maîtrisé :

- Matériaux sources ultra-purs dans des cellules effusion (Knudsen), transport balistique (rectiligne) et donc pas diffusif, mesure des flux incidents (jauges)
- Sources plasma (oxydes, nitrures)
- SAS d'introduction, chambre de preparation (thermique)
- Connexion possible à des chambres d'analyse (XPS, STM...) => cluster
- Design du porte échantillon pour une bonne uniformité de température (thermocouple, pyrometer, système BandiT)

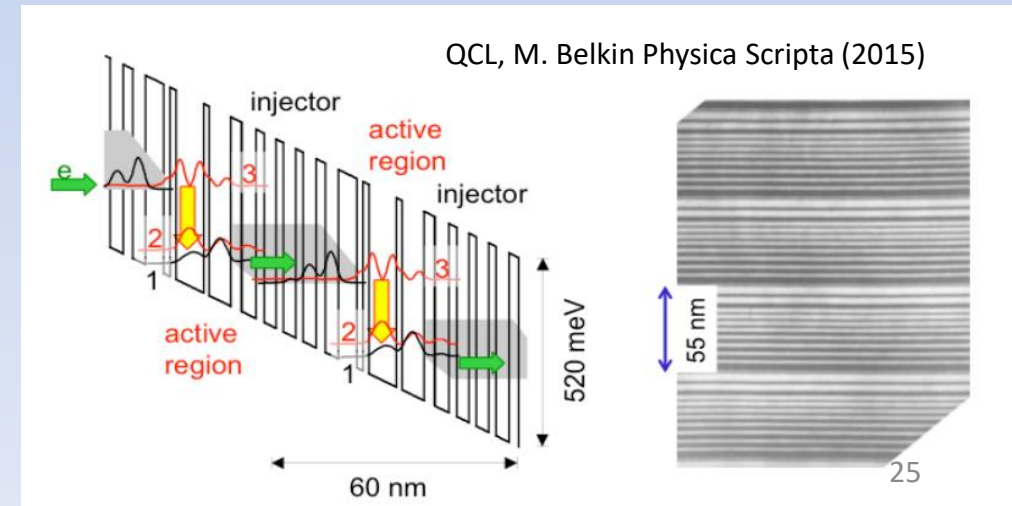


www.adnano-tek.com

Grande variété de matériaux élaborés : semiconducteurs, supras, oxydes fonctionnels, mat 2D, organiques..., contrôle aux épaisseurs "nano"



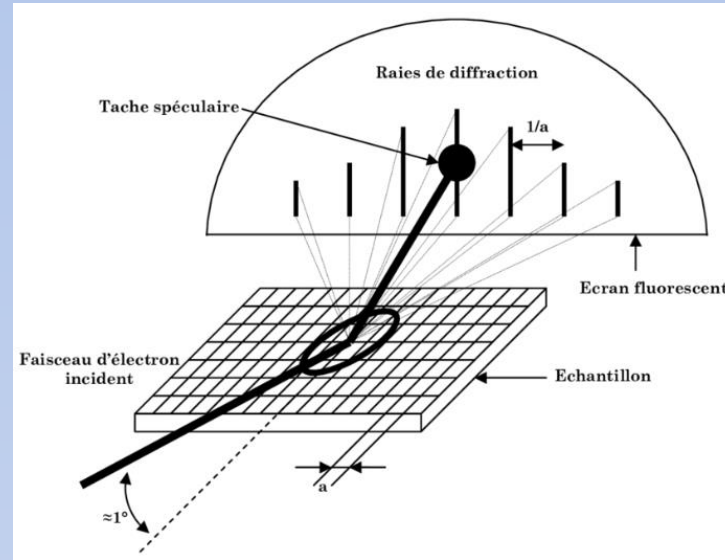
Structures de basse dimensionnalité : super-réseaux et puits quantiques III-V (1970s), cascade lasers, quantum dots, nanofils, spintronic...



RHEED

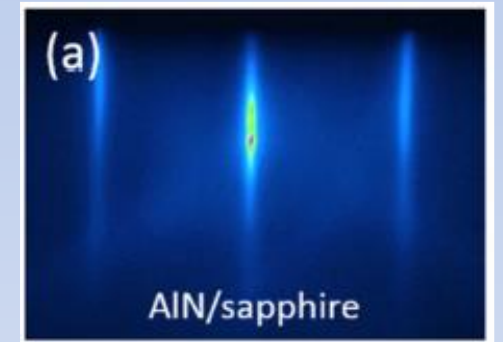
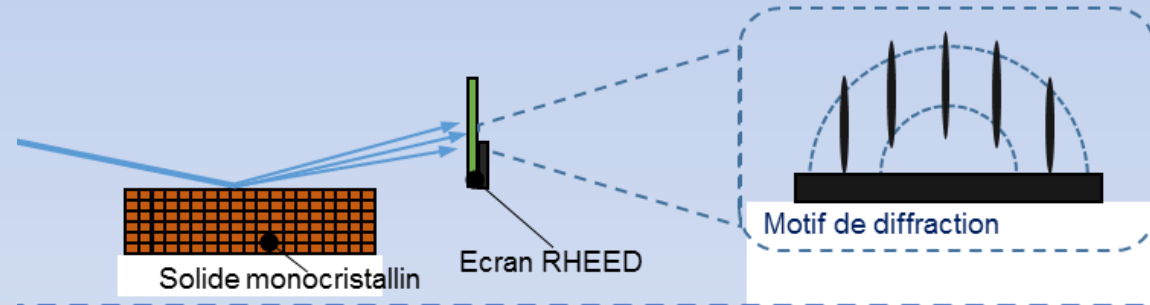
Reflection High-Energy Electron Diffraction, l'instrument clé de caractérisation in situ :

- Désoxydation du substrat
- Reconstruction de surface
- Rugosité
- Dynamiques de croissance

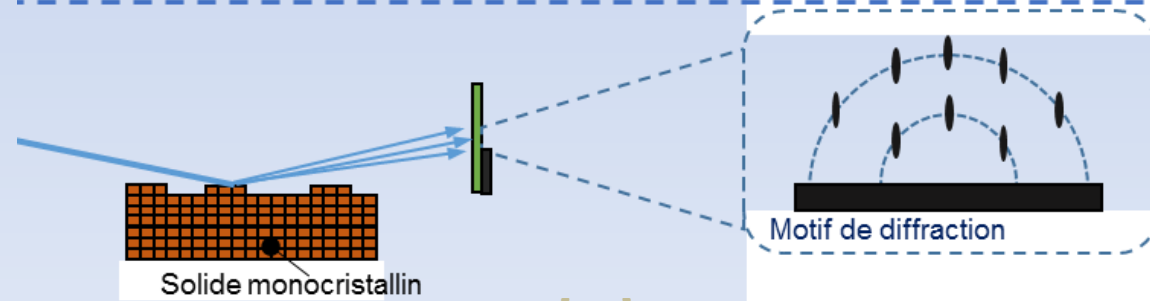


Diffraction d'un faisceau rasant d'électrons sur la surface de l'échantillon
L'image de diffraction résulte de l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald
=> diagrammes caractéristiques

If electrons interact with the first atomic layer of a perfectly flat and ordered surface, the three-dimensional reciprocal lattice points degenerate into parallel infinite rods



If the surface is not flat, electrons will be transmitted through surface asperities and scattered in different directions, resulting in a spotty RHEED pattern

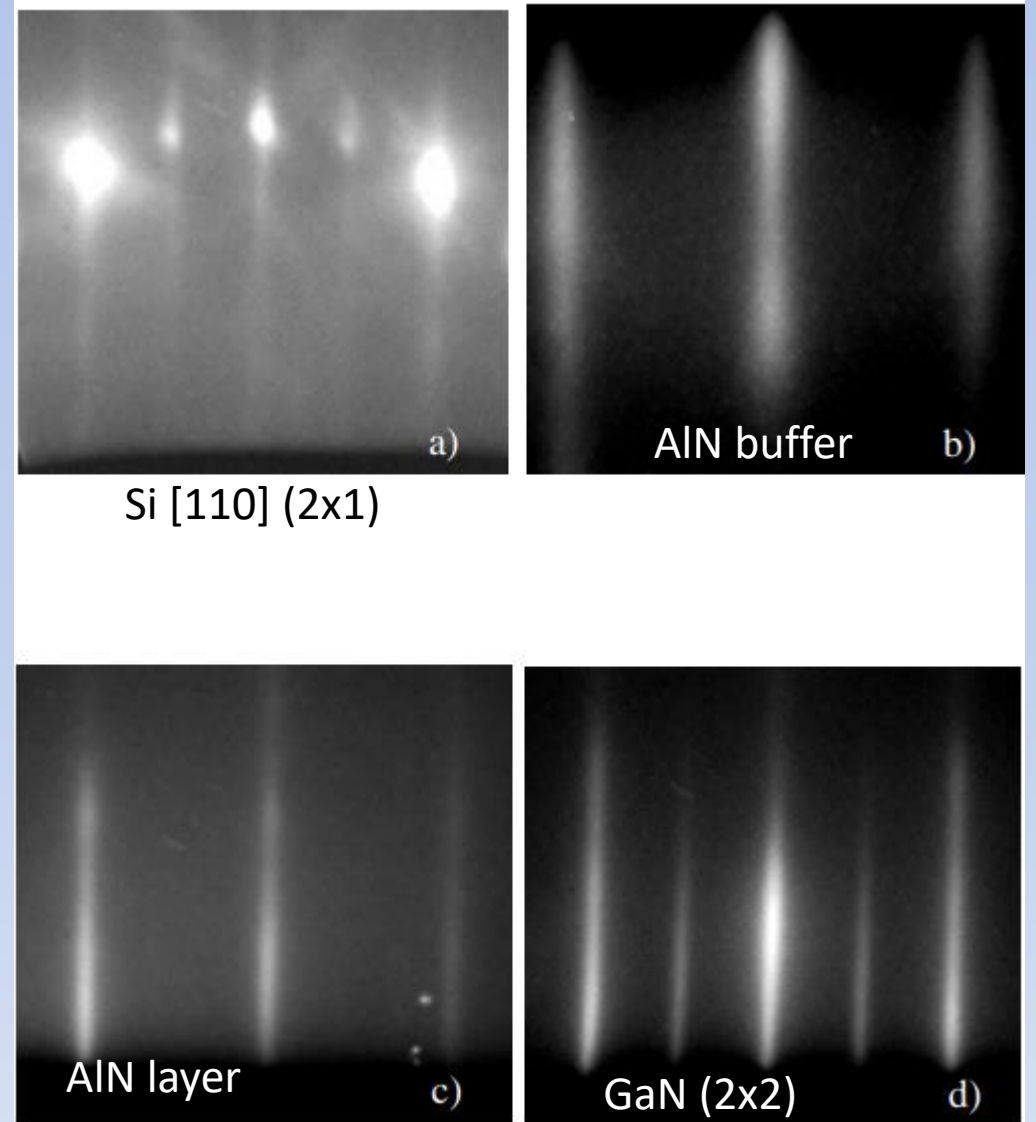


Growth of wurtzite-GaN on silicon (100) substrate by molecular beam epitaxy

S. Joblot^{*1,2}, F. Semond¹, F. Natali¹, P. Vennéguès¹, M. Laügt¹, Y. Cordier¹, and J. Massies¹

¹ CRHEA-CNRS, rue Bernard Gregory, Parc de Sophia-Antipolis, 06560 Valbonne, France

² STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, 38926 Crolles Cedex, France

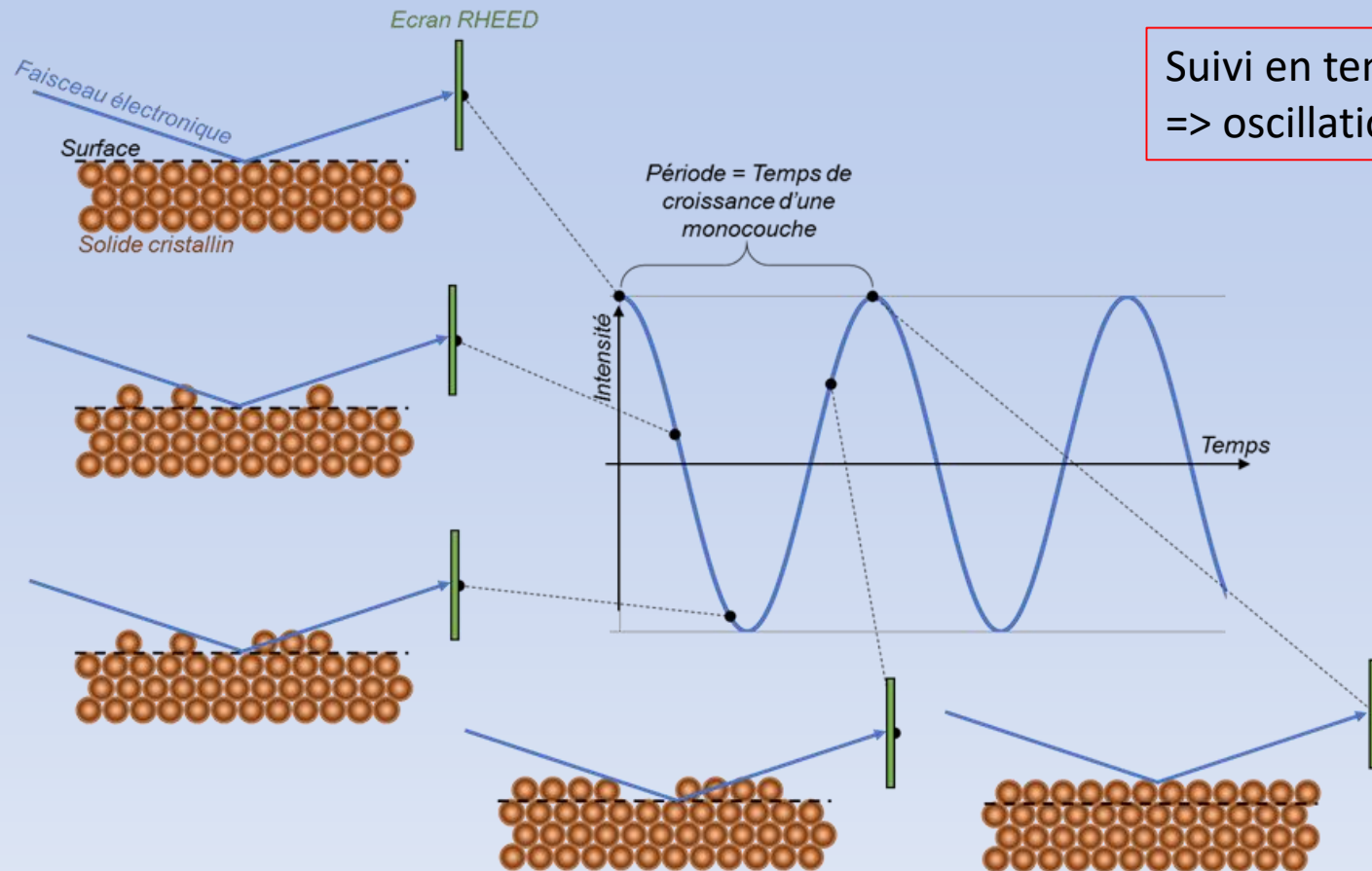


Suivi au RHEED d'une croissance :
Si(100)/AlN buffer(100nm)/GaN(100nm)/AlN(250nm)/GaN(350nm)

Fig. 1 Evolution of RHEED pattern along the Si[110] azimuth during the growth process : a) clean 4° misoriented Si(100) surface showing a (2x1) surface reconstruction; b) end of the AlN buffer; c) end of the thick AlN layer and d) end of the thick GaN layer (350 nm) at room temperature showing a (2x2) surface reconstruction (Ga-polarity).

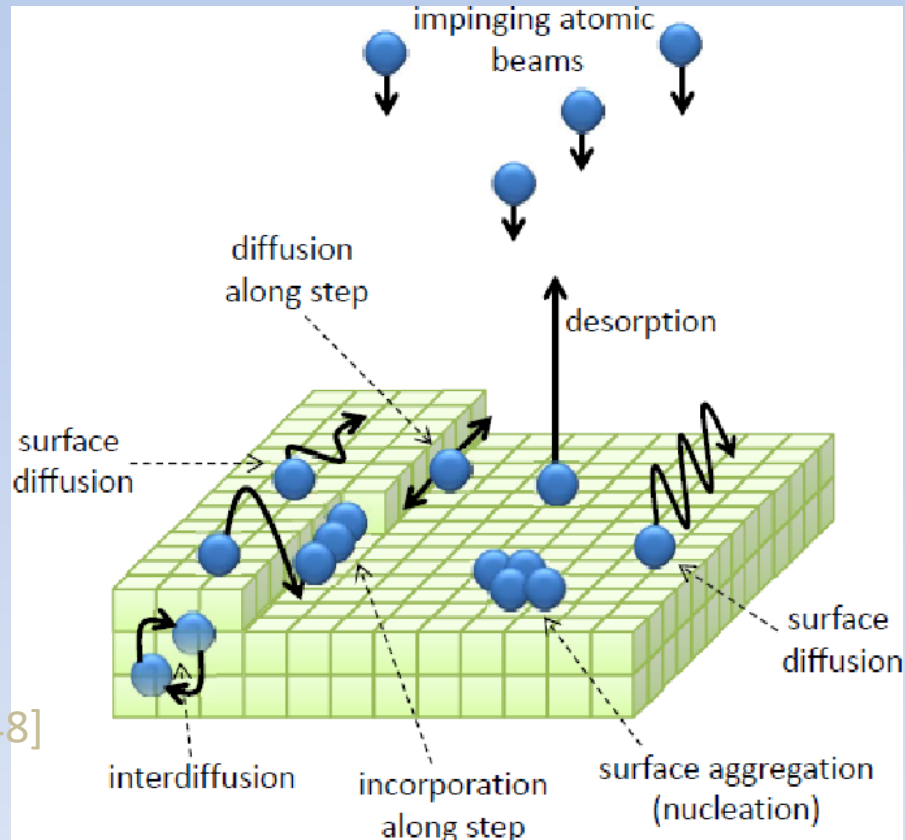


Mesure de la vitesse de croissance (en mode monocouche par monocouche)
Contrôle de l'épaisseur à la MC près



Suivi en temps réel de l'intensité de la tache spéculaire
=> oscillations correspondent aux MCs déposées

When beams condense on the clean and heated wafer, they are free to move until finding appropriate position in the crystal lattice to bond



[48]

- ☀ Atoms arriving at the substrate surface may undergo **absorption** to the surface, **surface migration**, **incorporation** into the crystal lattice, and **thermal desorption**.
- ☀ The growth is principally governed by Kinetics
- ☀ The competing pathways dominating the growth will depend strongly on the temperature of the substrate:
 - At a low temperature, atoms will stick where they land without arranging properly, leading to poor crystal quality.
 - At a high temperature, atoms will desorb (re-evaporate) from the surface too readily, leading to low growth rates and poor crystal quality.
 - In the appropriate intermediate temperature range, the atoms will have sufficient energy to move to the proper position on the surface and be incorporated into the growing crystal.

Epitaxie sélective de GaAs (ridges) pour la photonique

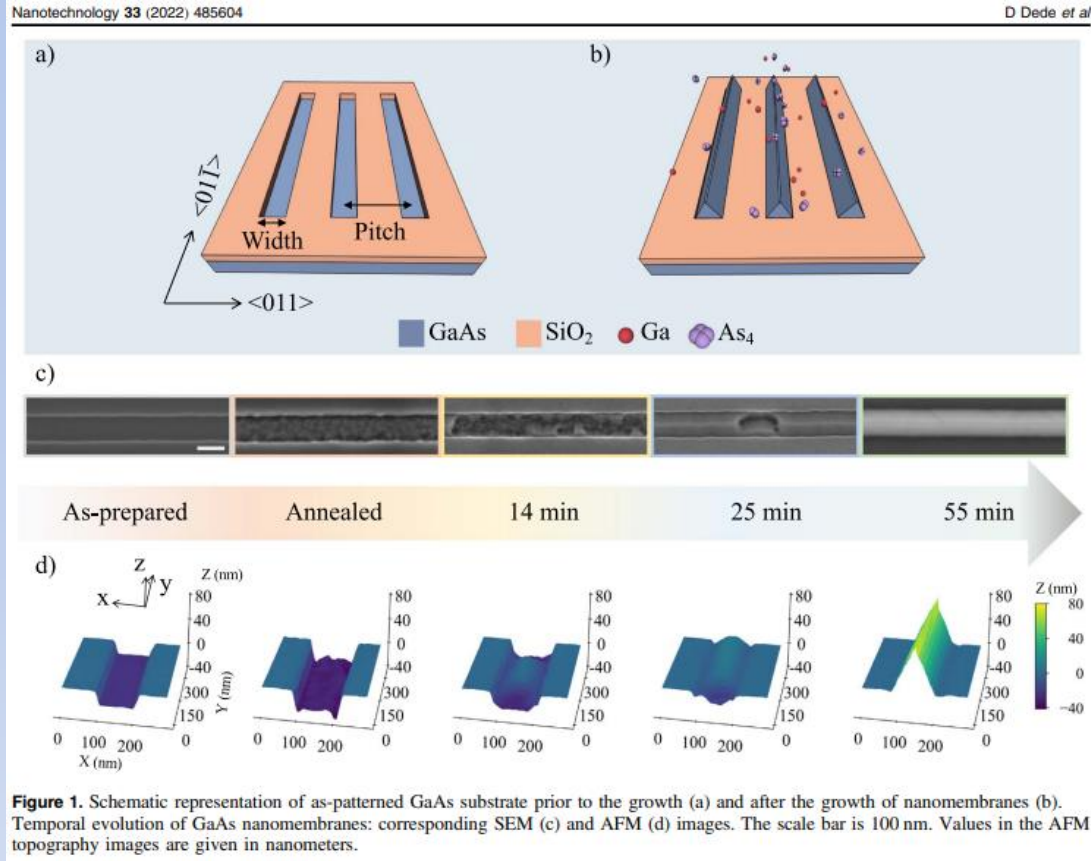


Figure 1. Schematic representation of as-patterned GaAs substrate prior to the growth (a) and after the growth of nanomembranes (b). Temporal evolution of GaAs nanomembranes: corresponding SEM (c) and AFM (d) images. The scale bar is 100 nm. Values in the AFM topography images are given in nanometers.

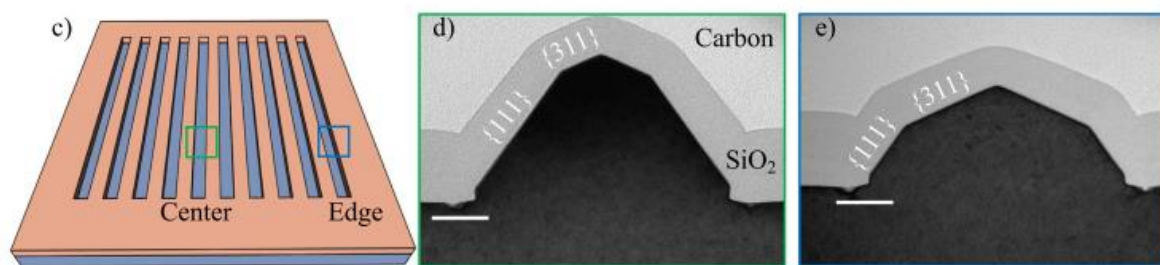


Figure 4. (a) AFM contour plots of the temporal evolution of 240 nm width slits having 1 μm pitch. (b) Cross section profiles that are drawn as white dashed lines in (a). (c) Schematic diagram of slits showing locations at the edge and center. High-resolution TEM images of 160 nm nominal width slits having 1 μm pitch, (d) center and (e) edge slits respectively. The scale bar corresponds to 50 nm.

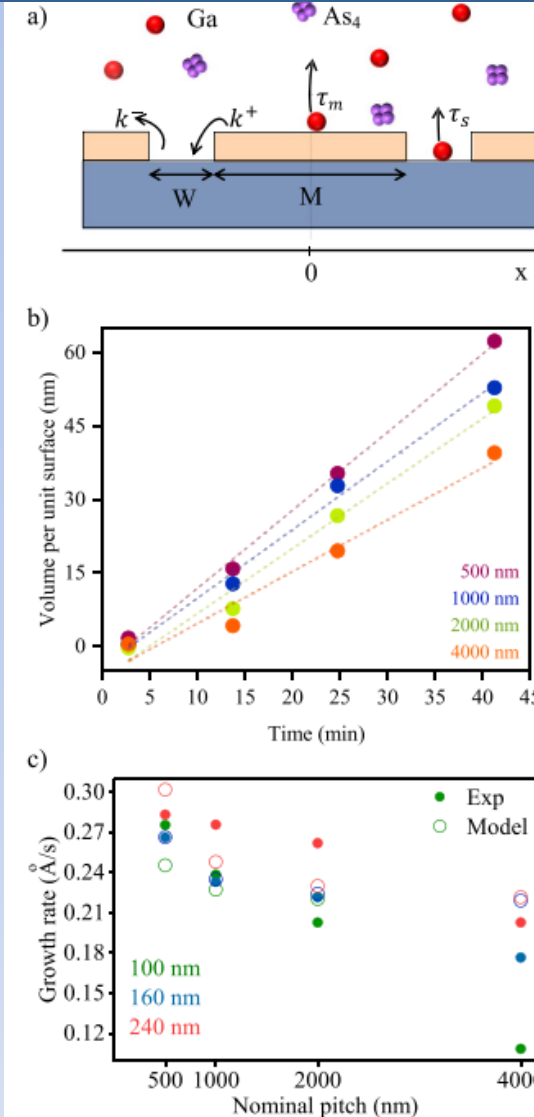


Figure 5. (a) Schematics of our system: τ_m and τ_s are the desorption times from the mask and from the slit, k^+ and k^- are rate constants for transfer from mask to slit and slit to mask respectively. (b) Change in volume per unit area over time for slits of 160 nm nominal width having different pitch values. (c) Experimental growth rates (solid dots) and the outcome of our model (empty dots) assuming the growth rate is proportional to maximum adatom density, for all combinations of pitch and slit width. Each point represents the slope of a linear fit of the variation of deposited thickness with time, as shown by dashed lines in (b).

Epitaxie ↔ propriétés

Comprendre les mécanismes de croissance c'est aussi en tirer profit et pouvoir les modéliser

Dede, Fontcuberta i Morral, Nanotechnology 33 (2022) 485604 (EPFL)

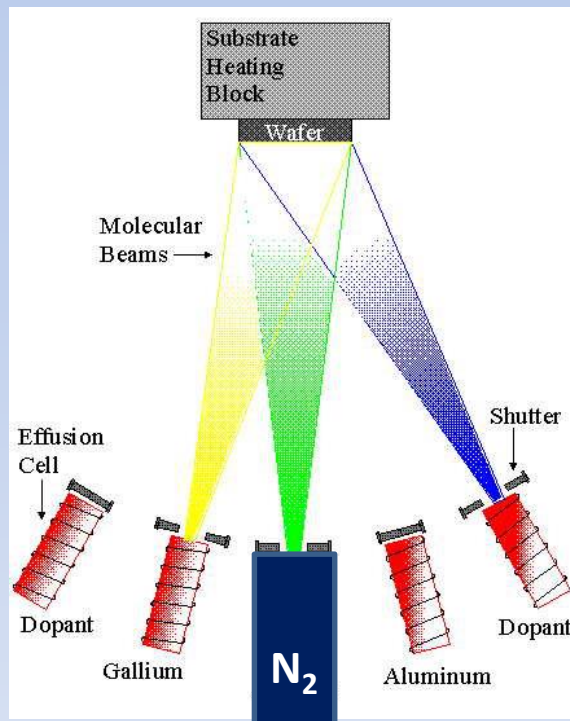
Épitaxie ↔ propriétés

Conditions excès (riches) en un élément

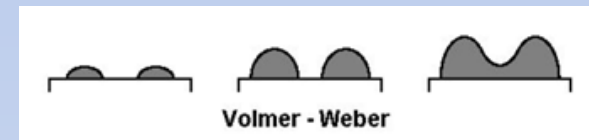
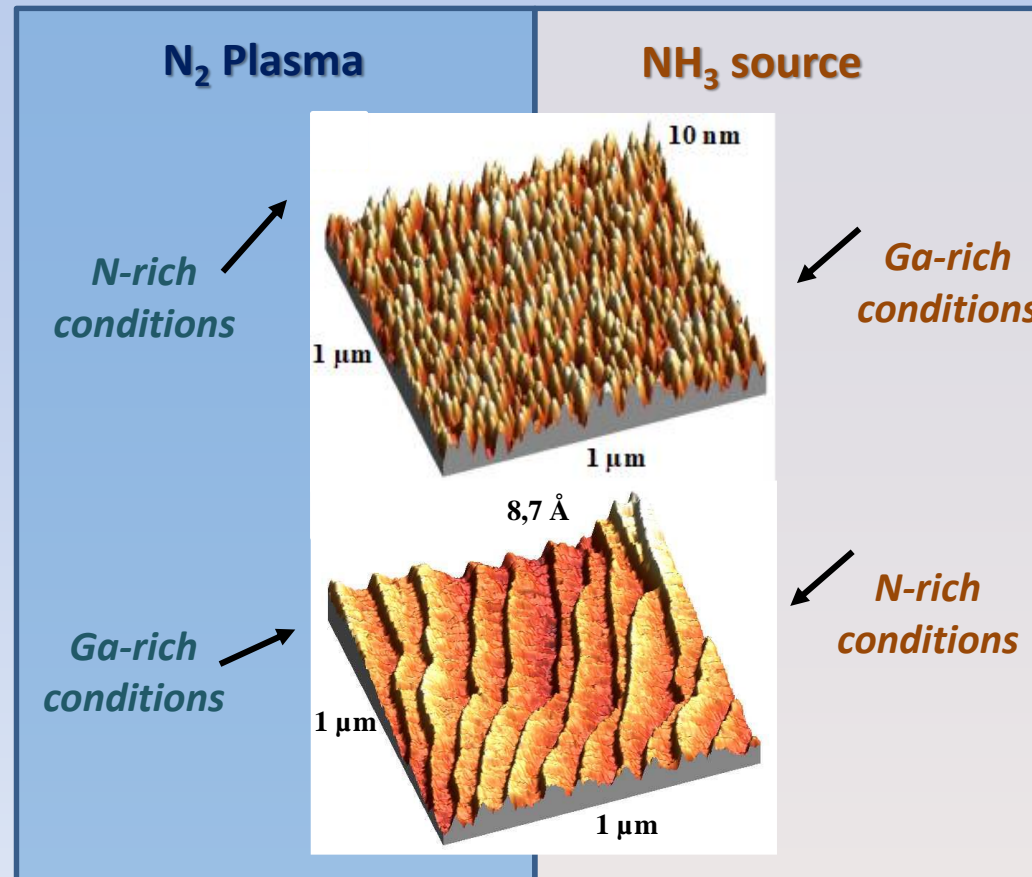
GaN grown on AlN layer

Opposite growth mode according to the used N_2 source

For GaN growth by MBE system,
III elements and dopant into effusion cells
 N_2 source is plasma or NH_3



N_2 Plasma or NH_3 source



Volmer - Weber

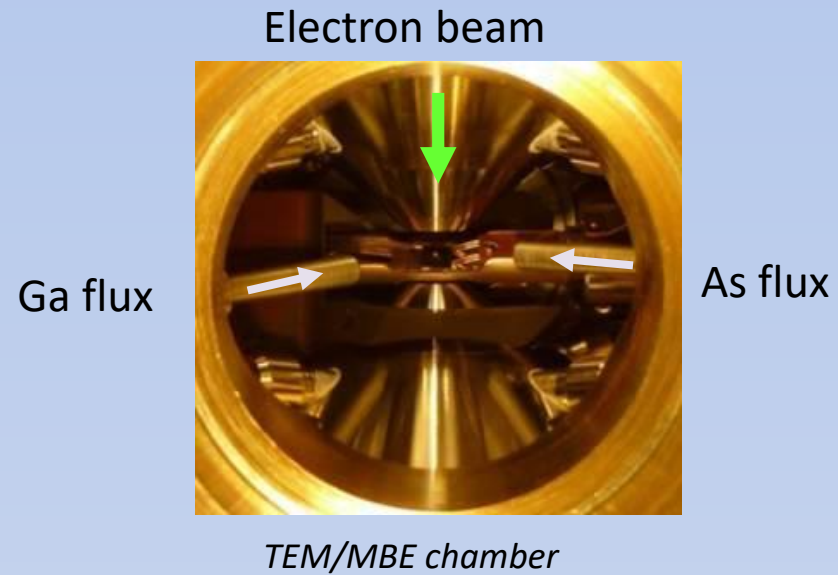


Frank - van der Merwe

Advantages	Limitations
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Excellente qualité cristalline (peu de défauts, impuretés) ❖ Faible vitesse de croissance possible ❖ Contrôle précis de l'épaisseur <i>Possibility of growing multilayered structures including super-lattices with ML thickness control and abrupt interfaces</i> ❖ Contrôle des morphologies (épitaxie selective), facettes, nanostructures, dopage ❖ In-situ characterization ❖ Grand choix de matériaux, alliages, structures de basse dim. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ultravide pour limiter les impuretés (d'autant + si faible V_g) ❖ Croissance lente, fortes épaisseurs difficiles ❖ Pannes fréquentes et ouvertures pour recharger en sources. ❖ Coût élevée (surtout si besoin grandes surfaces => technique peu industrielle (niches))

De l'EJM dans un MET

Nanomax facility :
<https://portail.polytechnique.edu/cimex/>



Environmental TEM TITAN G2

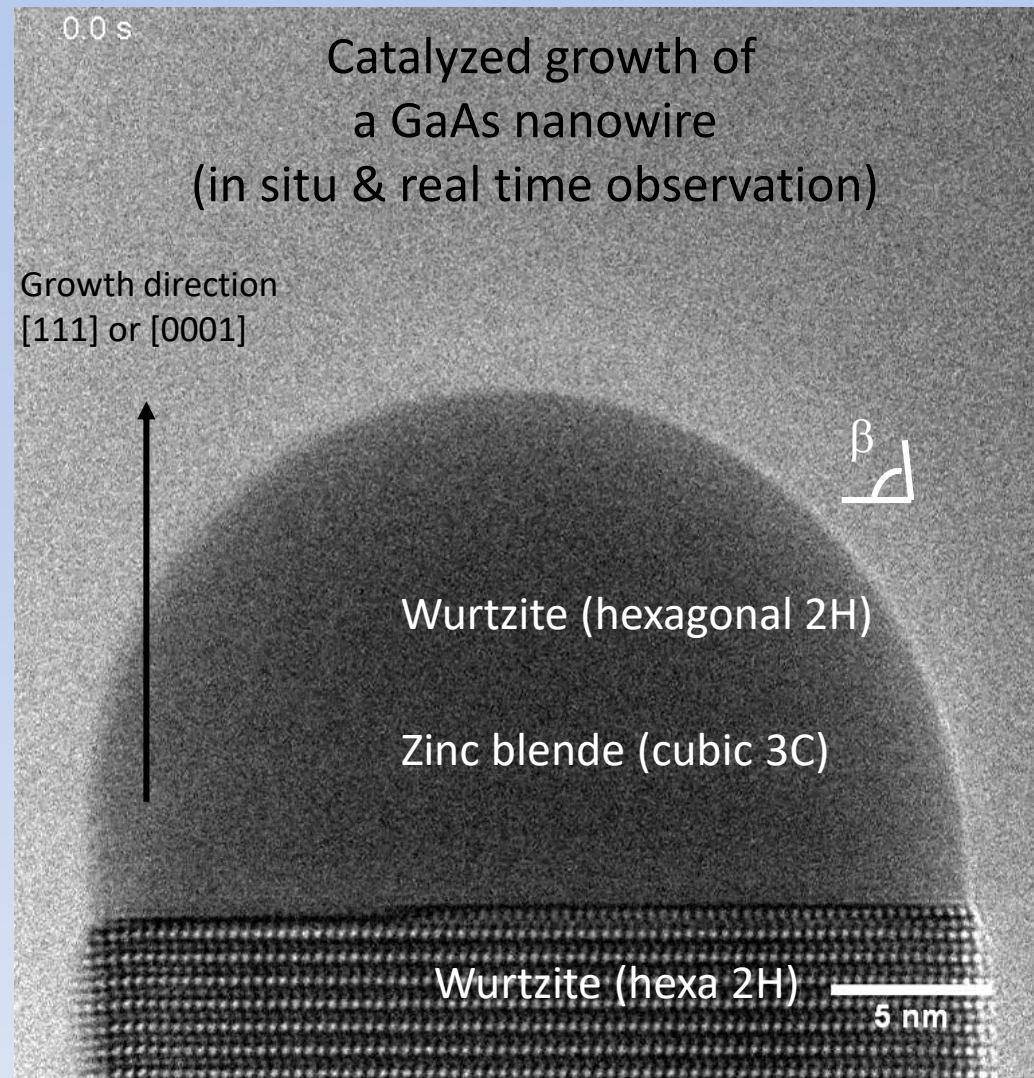
+

Molecular beam epitaxy : Ga effusion cell and As cracker

GaAs nanowires grown on Protochips – SiC membrane + 1 nm Au

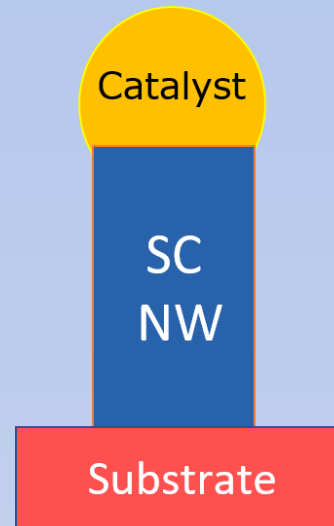
The NanoMAX "modified" microscope allows in situ and real-time observation of nanocrystals growth

Introduction : illustrated by in-situ TEM nanowire growth (NanoMAX*)



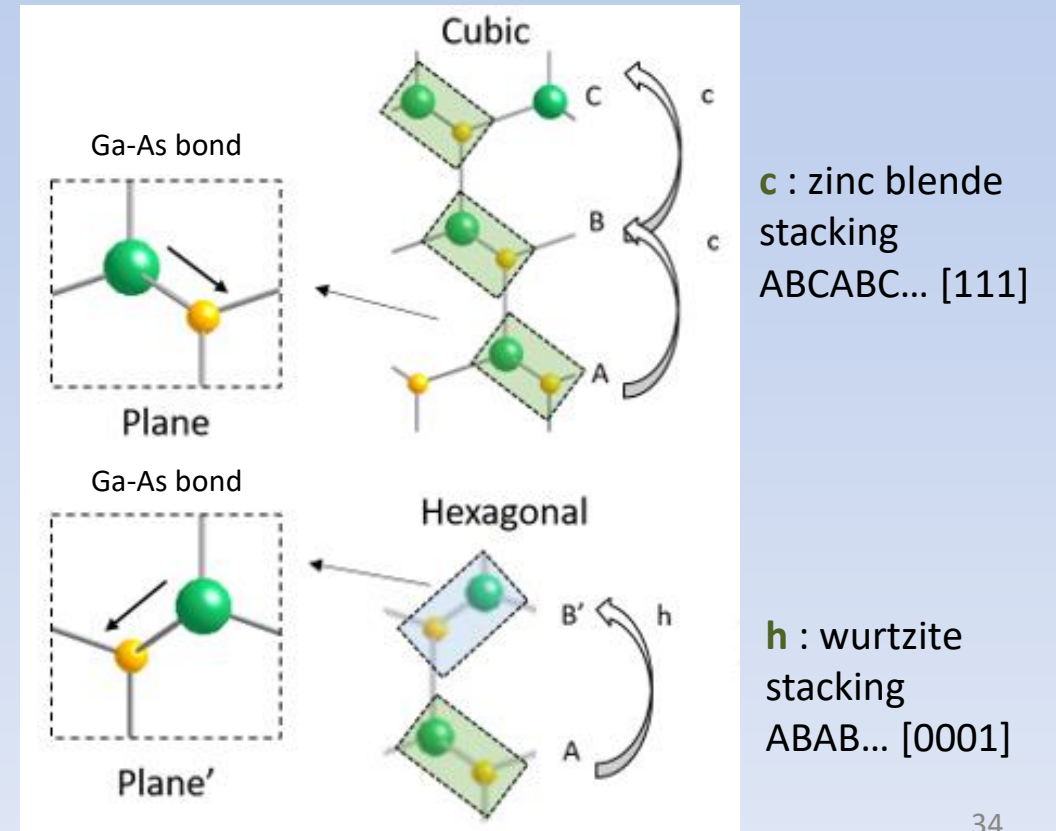
Harmand *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **121**, 166101 (2018)

* NanoMAX : <https://portail.polytechnique.edu/cimex/>



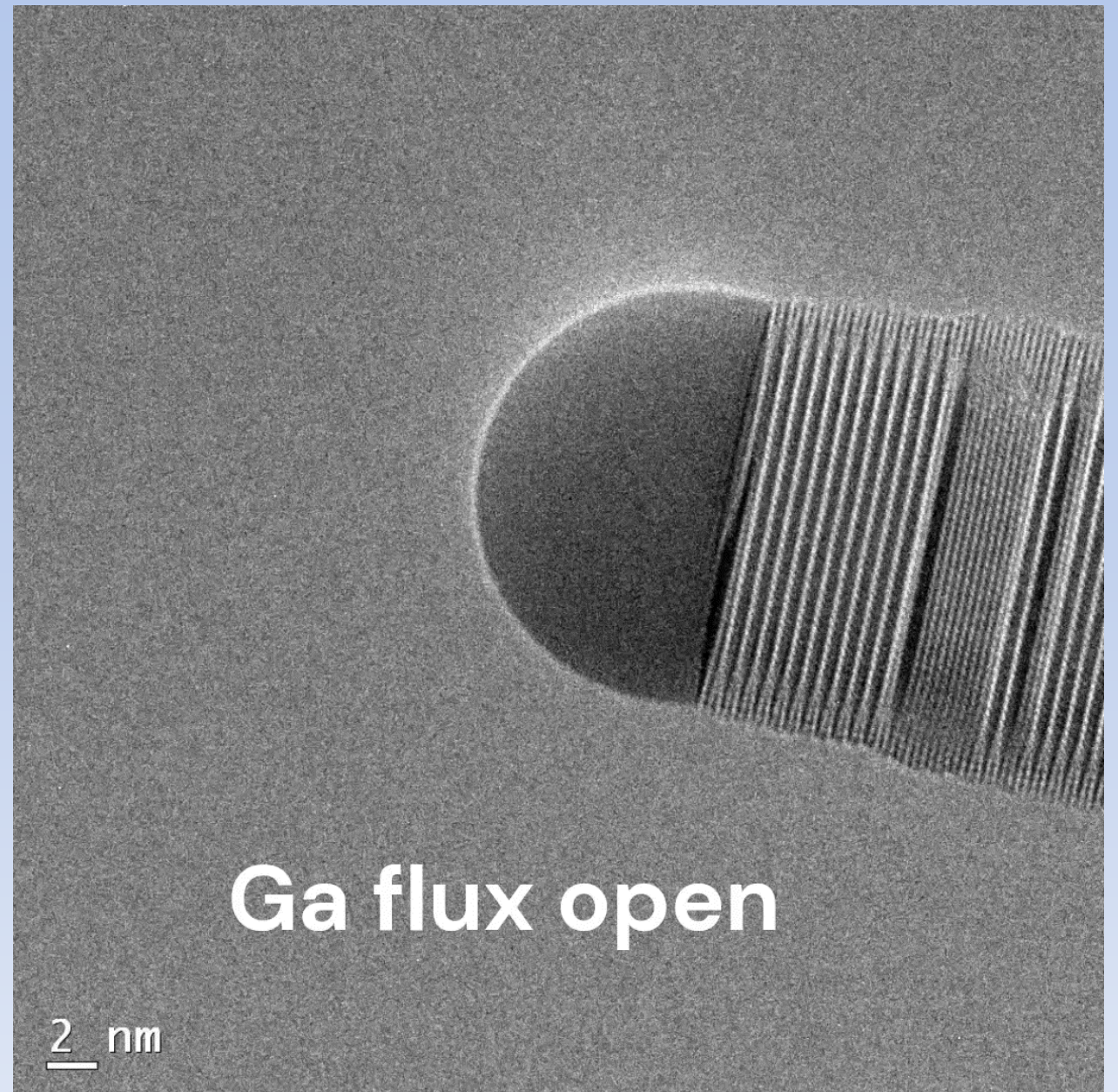
Layer by layer growth of a GaAs nanowire

- nucleation starts from corner
- Zinc blende phase ZB (**ccc**, bulk form)
- Wurtzite phase WZ (**hh**, not common)
- Possibly other crystal phases (**polytypes**) : 4H (periodic **chch**), 6H (**hcchcc**)



Growth conditions :

- Au-Ga catalyst droplet
- Tg constant 350°C close to the solidification of the catalyst
- Ga flux ON
- Playing with As flux (open or close)





<https://www.aixtron.com/en/products>

1969

Metalorganic chemical vapor deposition :

Historique

- H.M. Manasevit et W.I. Simpson fin 1960s [57]
- Développée surtout à partir des années 1980

Principe

- Dans un réacteur, suscepteur (graphite couvert SiC) chauffé par induction ou résistances
- Injection de molécules via un gaz porteur dans le réacteur, diffusion, décomposition, et réaction des espèces en surface pour former le film épitaxié

The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials

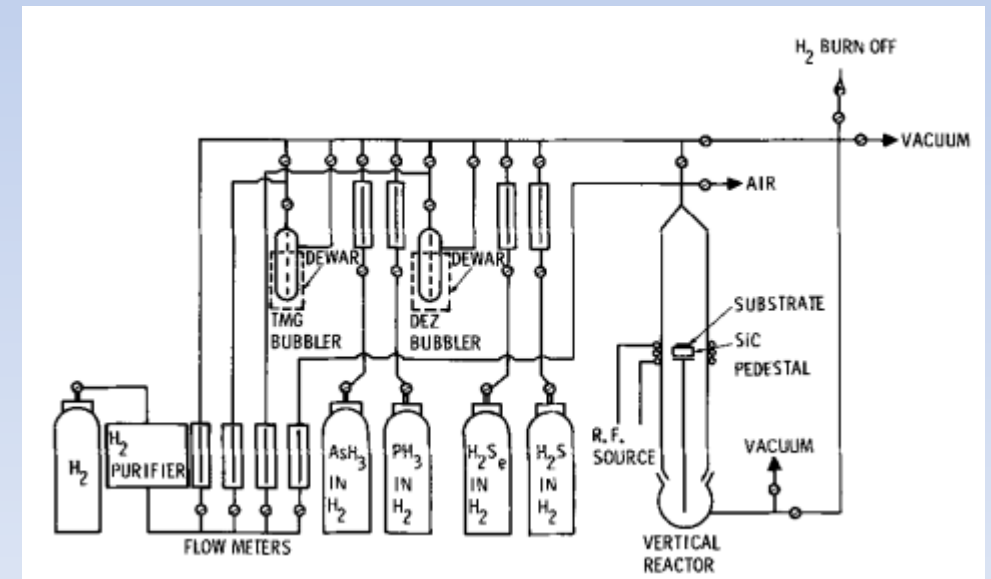
I. Epitaxial Gallium-V Compounds

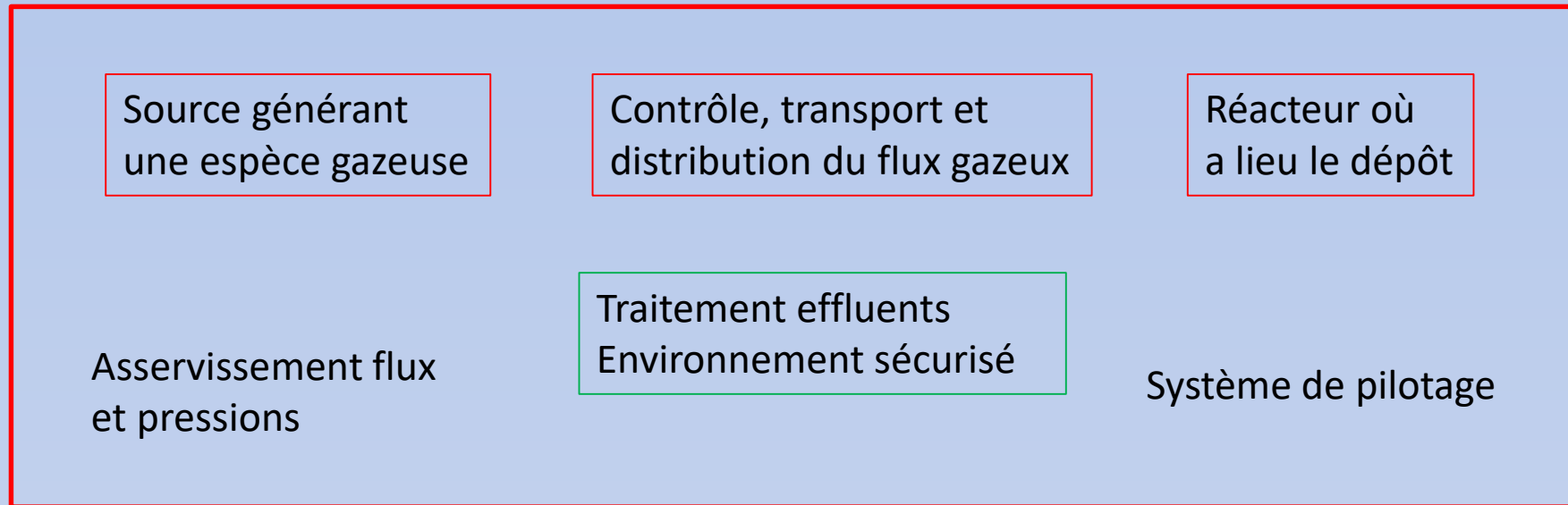
H. M. Manasevit and W. I. Simpson

Autonetics Division of North American Rockwell Corporation, Anaheim, California

ABSTRACT

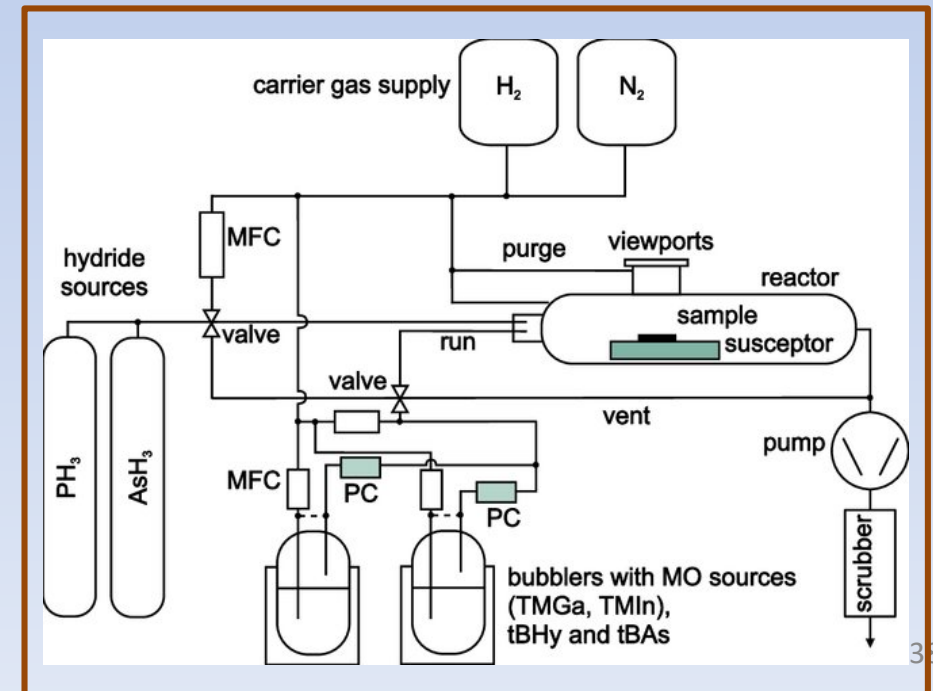
Single-crystal GaAs, GaP, GaAs_{1-x}P_x and GaAs_{1-x}Sb_x films have been grown on GaAs and a number of insulating substrates by the decomposition of alkyl-gallium compounds in the presence of arsine, phosphine, arsine-phosphine, and arsine-stibine mixtures. Both triethylgallium and trimethylgallium have been used successfully in the preparation of GaAs. This process makes compound semiconductor film growth compatible with methods used for the growth of elemental semiconductors and eliminates many of the difficulties inherent in multitemperature-zone processes.





Caractéristiques

- Technique à basse pression (qq torr) ou atmosphérique, pompage primaire. Basses pressions évitent pré-reactions parasites
- Sources : organométalliques (liquides), ou gazeuses (hydrures ☠)
- Panneau de distribution de gaz (les sources ne sont pas dans le réacteur)
- Multiples versions de réacteurs : horizontaux, verticaux, showerhead



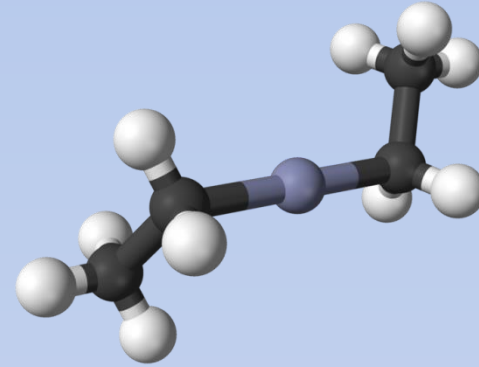
Les sources organométalliques : cas du zinc (ZnTe, ZnO, dopage GaAs...)



Zinc pur

T fusion = 419°C

C'est compliqué pour générer,
contrôler et transporter une
vapeur de Zn



Diethyl-zinc



$$\text{LogP(mmHg)} = 8.280 - 2109/T(K)$$

Liquide, $P_v=1000 \text{ Pa @ } 12^\circ\text{C}$

Conditionné dans conteneur inox
2000€ pour bulleur 100g

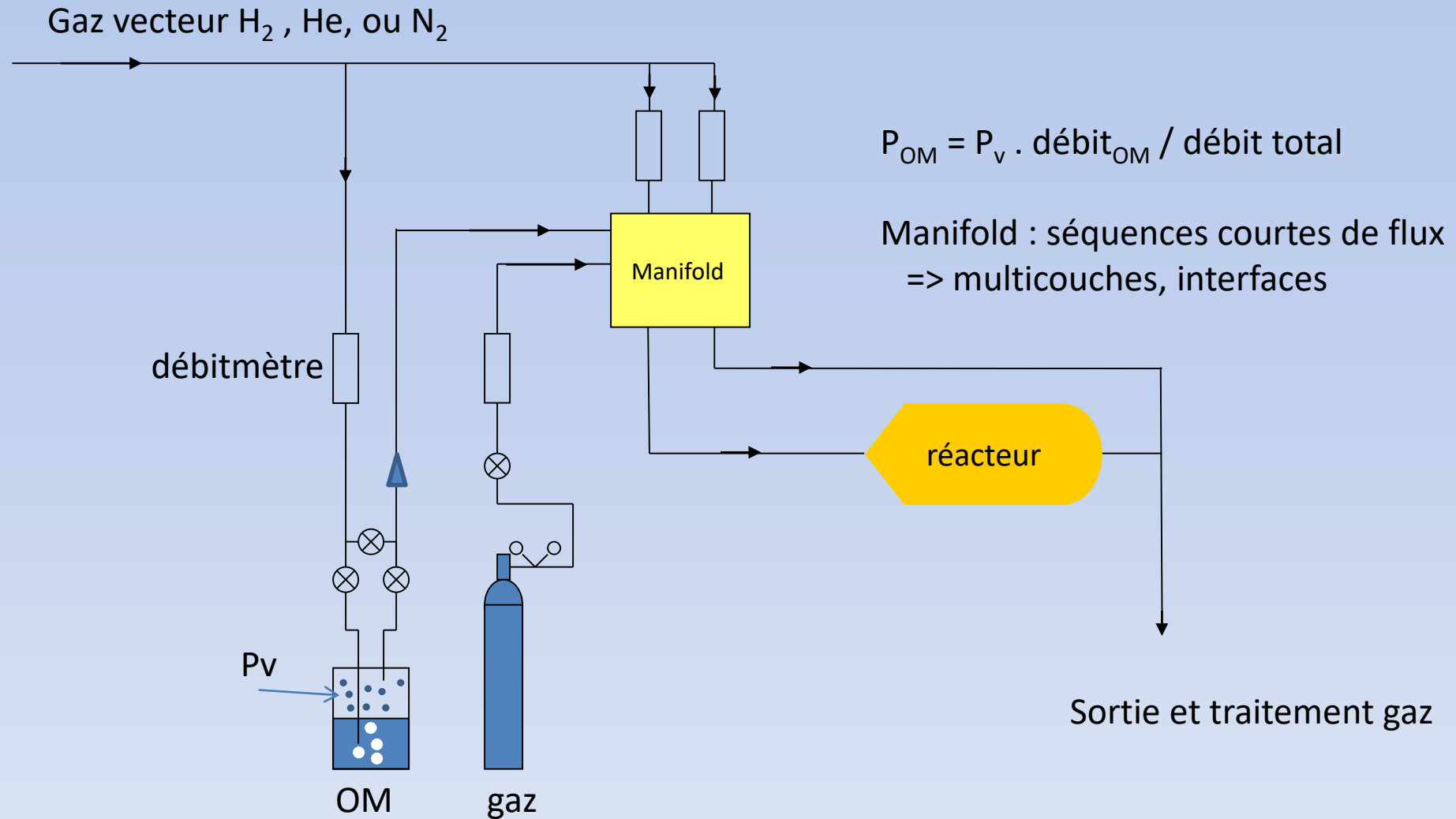
Nbx éléments :

TMGa, TMAI, TESb, DIPSe...

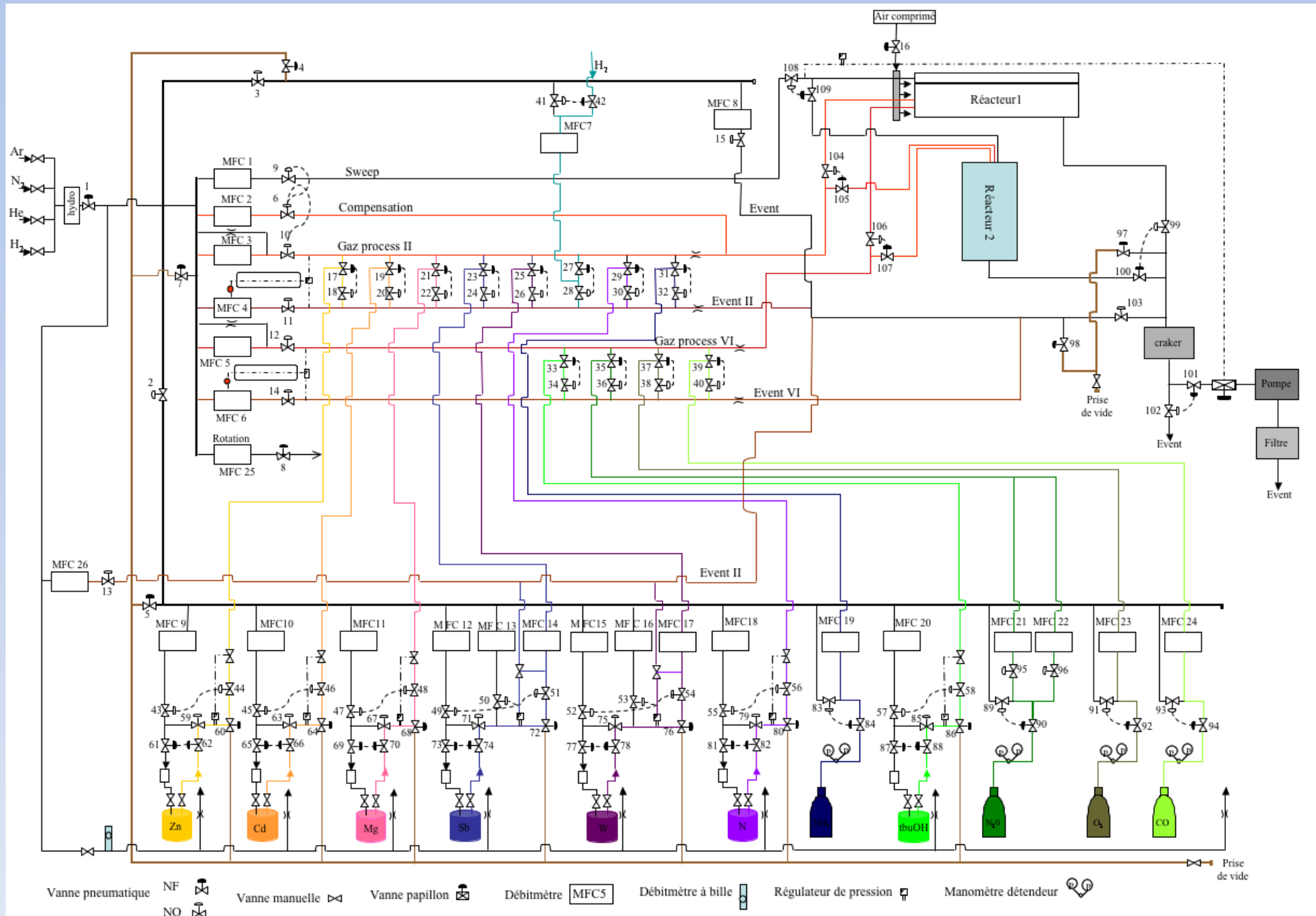
+ les hydrures M-H_x ☠



Contrôle et transport des flux gazeux



Une usine à gaz
... au sens propre !



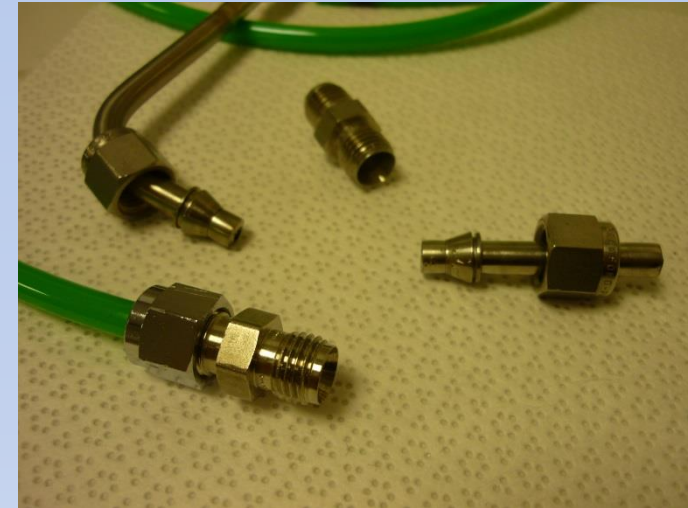
VCR

Raccord métal-métal
(Soudure orbitale)



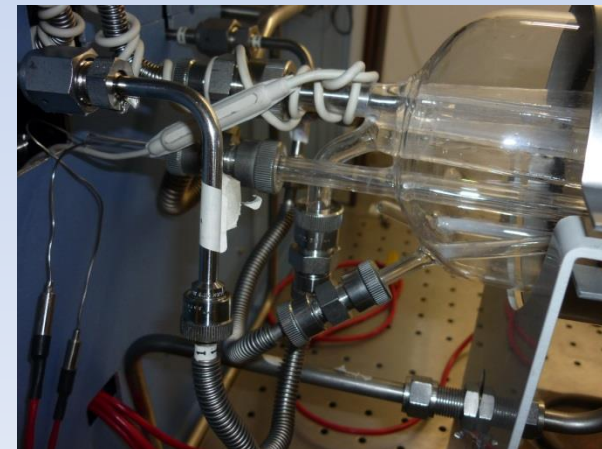
Notions de plomberie !

Raccord à bague (Swagelok)
Raccord métal-plastique



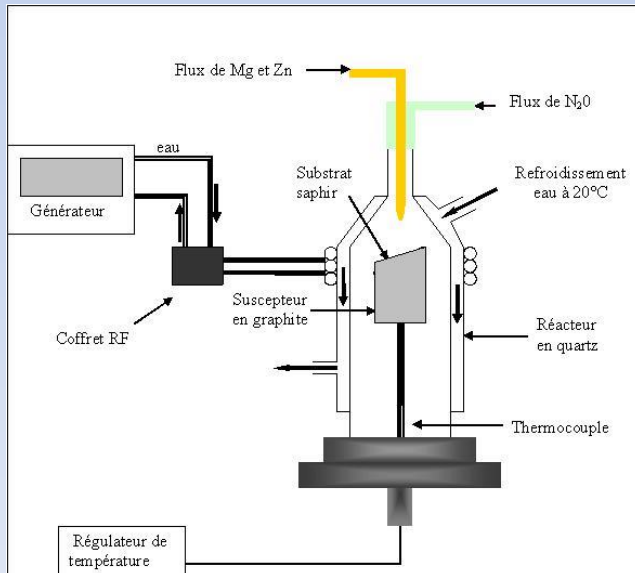
Ultratorr

Raccord métal-plastique-verre

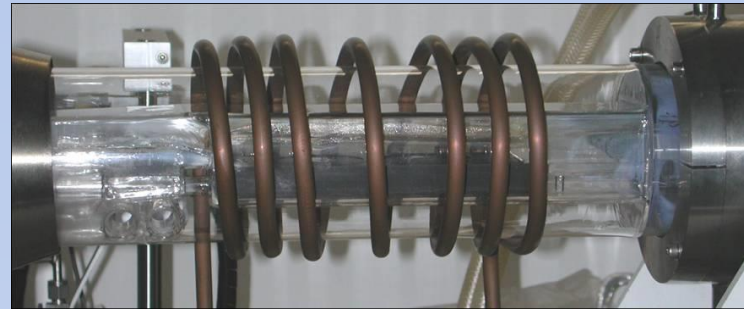




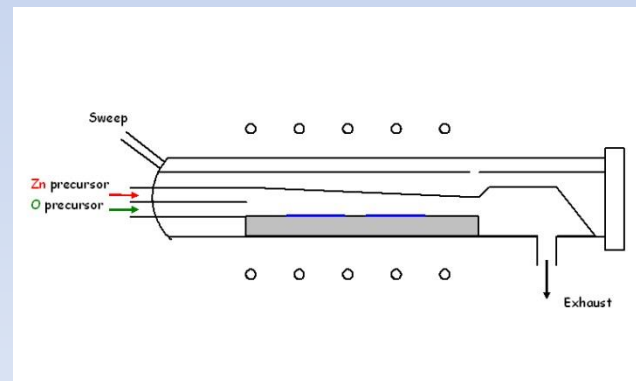
Fait maison
(recherche)



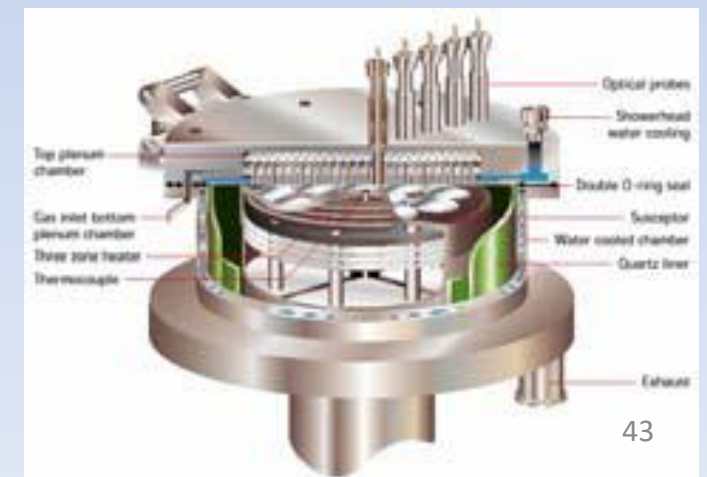
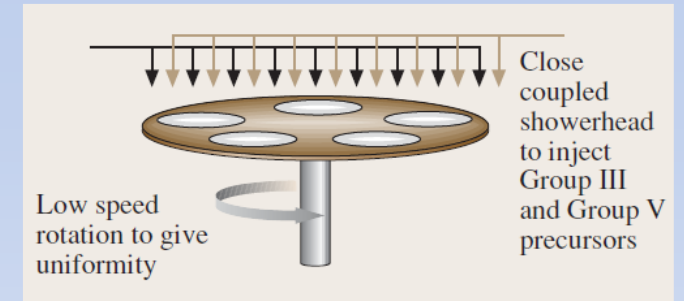
Evolution des réacteurs

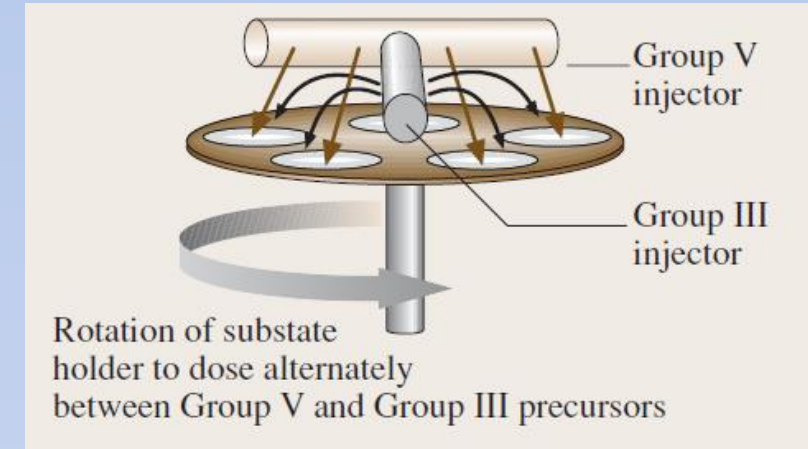
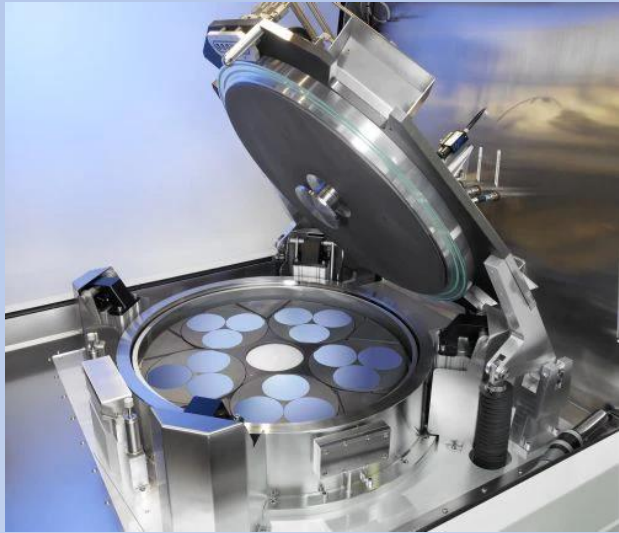


Quartz, horizontal (1990s)
(R&D)



Aixtron 2005-
(industrie)





Vertical reactor geometry – Vector flow reactor technology [37]

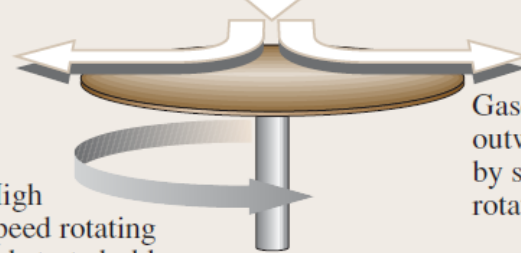
- technology based on **separately introduction of the Group III and Group V precursors** over a rotating susceptor.
- The susceptor rotation will direct the gases across the wafers and out through separate exhausts, thus keeping the gases separate in the reactor chamber.
- This has the advantage of alternately dosing the surface with Group III and V precursors to grow the film from atomic layers.
- This technique, **derivative from ALD** allows to prevent prereaction between the precursors and maintains excellent film uniformity over the growth surface.
- This could be particularly important for compounds of nitrides and oxides where reduced pressure is normally required to avoid significant prereaction.

Silica top plate directs flow horizontally across the wafers



Planetary rotation to give uniform growth

Slow downward flow of precursors



Gases pumped outward by substrate rotation

High speed rotating substrate holder

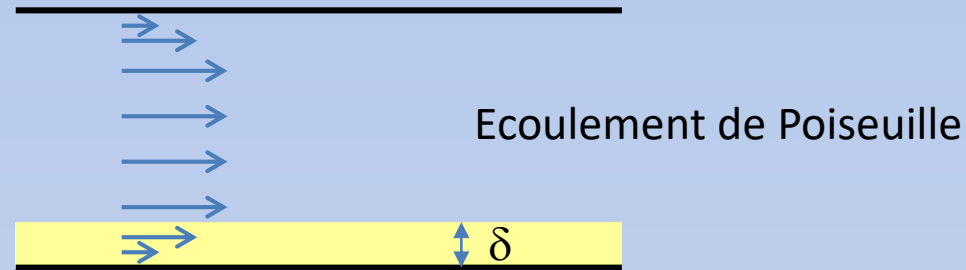
Vertical reactor geometry – Turbo-disk technology [63, 37]

- the **rotation speeds are up to 2000 rpm** in order to create a lateral flow of the precursor gases above the substrate.

Vertical reactor geometry - Planetary technology [62, 37]

- principle of **horizontal laminar flow**. The gases enter through a special gas inlet located in the center
- the wafers are rotating slowly

Simulations hydrodynamiques



Ecoulement laminaire (non turbulent) et transfert de chaleur par conduction (non convectif)

Nombre de Reynolds : $Re = \rho V L / \mu$	$(\ll 2300)$	ρ masse vol, V vitesse
		L long carac, μ viscosité
Nombre de Peclet : $Pe = L \rho V C_p / k$	(< 10)	C_p chaleur spéc, k cond therm

Notion de couche limite (δ) : épaisseur d'interface entre la paroi ($V=0$) et le fluide, sur laquelle les espèces OM vont devoir diffuser

Simulations AIXTRON

Motivation

- The AIX 2600G3 HT is the market leading MOCVD tool for mass production of LEDs.
- Cost of Ownership (CoO) of the production equipment directly influences market profitability for the manufacturer of devices.
- CoO is influenced by
 - > wafer yield
 - > precursor efficiency
 - > tool flexibility
 - > stability of reactor hardware
- > The AIX 2600G3 HT Yield @configuration addresses CoO by design.

The AIX 2600G3 HT with Yield @

Details of the Reactor Hardware

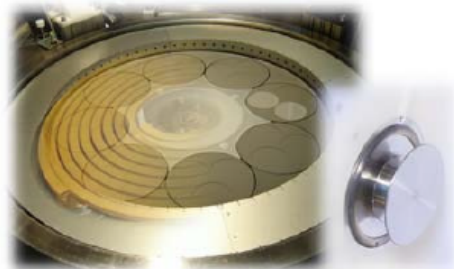


Fig. 1: The AIX 2600G3 HT in the Yield @ configuration with larger RF coil for better radial temperature uniformity, large quartz center and water cooled stainless steel Triple Gas Injector (TGI).

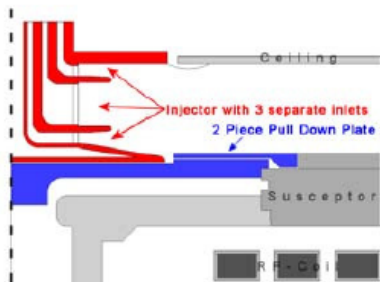


Fig. 2: Schematic cross section of the reactor center showing the water cooled, stainless steel Triple Gas Injector (TGI) and the 2-piece quartz pull down plate with exchangeable cover.

Design of the Yield @ Configuration

Numerical Modelling of the Gas Flow

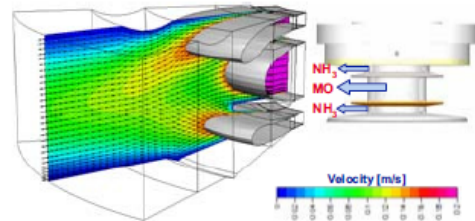


Fig. 3: CFD modelling of the flow dynamics of the Triple Gas Injector. In gray the iso-surface for the gas velocity of 0.15 m/s is shown. No return flows can be seen and the deposition free zone around the reactor center is enlarged compared to the conventional design (not shown here).

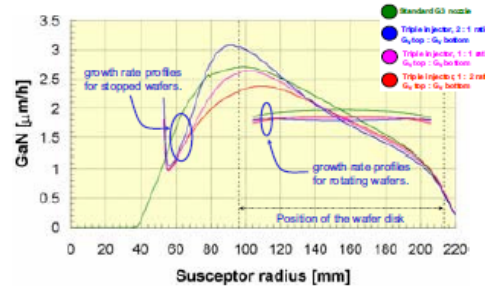


Fig. 4: Growth rate as a function of radial position on the susceptor for the conventional and the TGI for different ratios of upper/lower inlet flows. As can be seen, the growth profile on the rotated wafer can be tuned from concave to convex indicating the presence of an optimum flow ratio.

Numerical Modelling of the Temperature Distribution in the Reactor (Comparative to the Conventional Design)

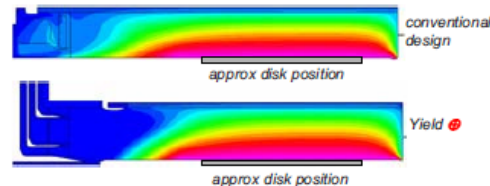


Fig. 5: Numerical modelling of the temperature distribution in the gas phase for a cross section of the reactor. Left: inlet area, right: collector ring. The Yield @ features a steeper temperature gradient from cold center to the growth zone, effectively reducing undesired reactions.

Experimental Results

Growth of MQW Structures in the Green Spectral Range (5 Consecutive Runs)

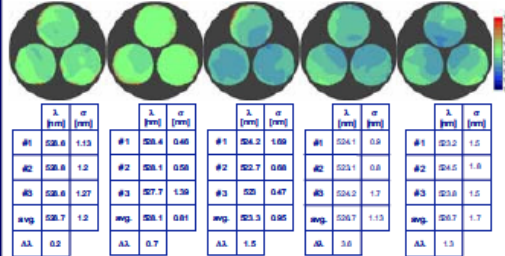


Fig. 6: Photoluminescence mappings for five consecutive runs (one exemplary disk each) without any change of hardware or recipe.

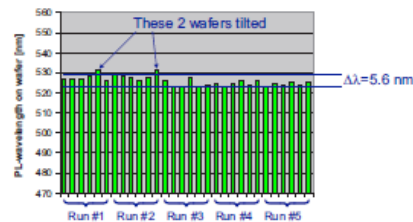


Fig. 7: Average wavelength of photoluminescence mappings for all wafers from 5 consecutive runs (2 disks/6 wafers loaded per run). The average wavelength over all wafers was $\lambda_{avg} = 525.4$ nm (excluding two tilted wafers). $\Delta\lambda_{max-min} = 5.6$ nm.

Growth of MQW Structures in the Blue Spectral Range in the 8x4 inch Yield @ Configuration

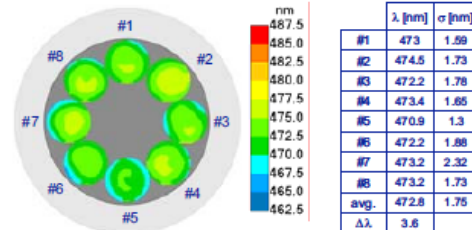


Fig. 8: Photoluminescence mapping results for a fully loaded run on 4 inch in the blue spectral range. Wafers had typical wavelength standard distributions below 2 nm. At an average wavelength of $\lambda_{avg} = 472.8$ nm a $\Delta\lambda_{max-min} = 3.6$ nm was measured.

Investigation of Process Flexibility

Uniformity Tuning of InGaN MQW Structures – Additional Degree of Freedom

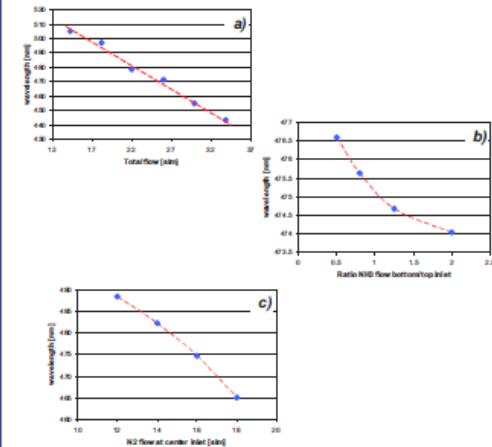


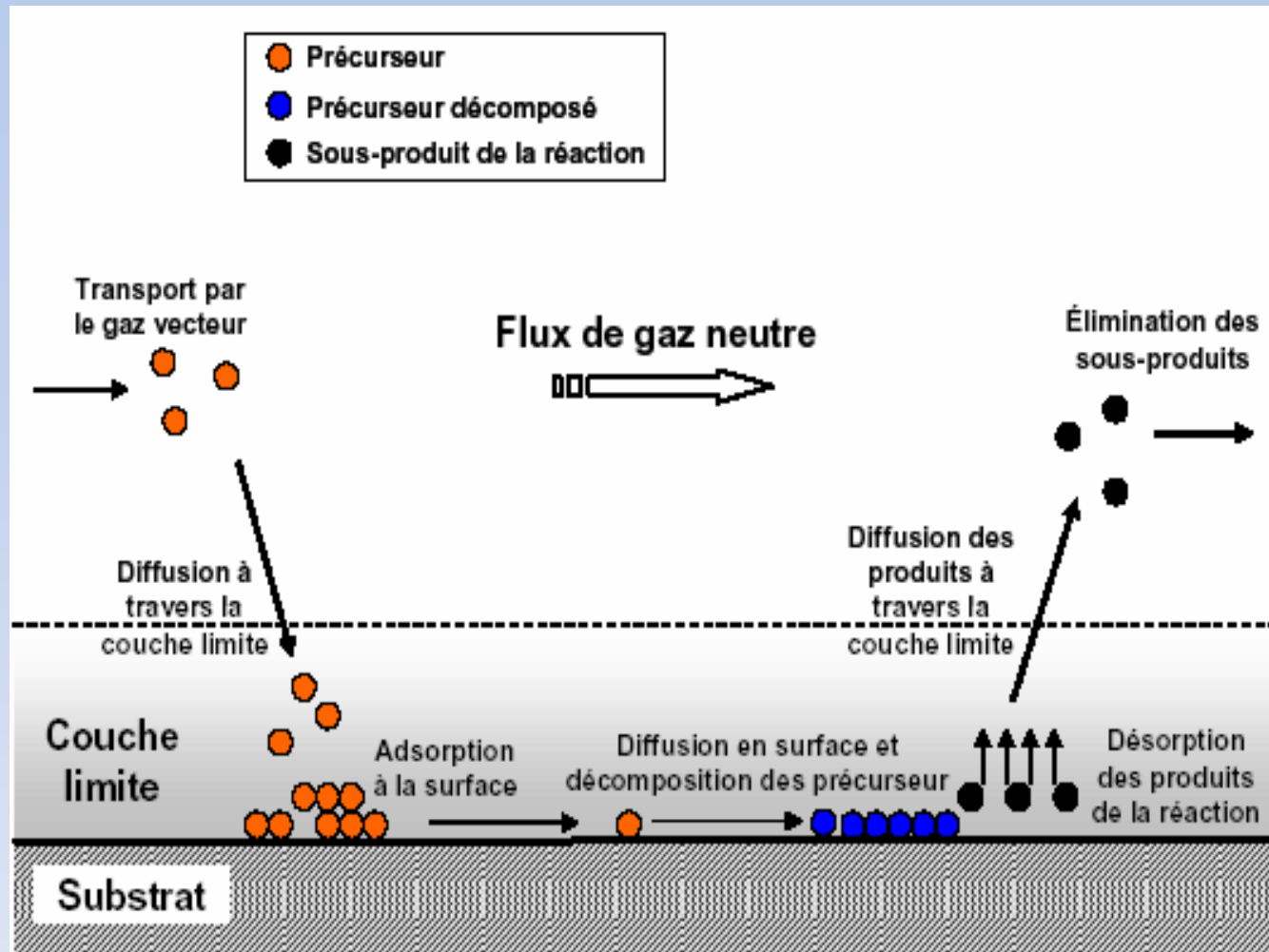
Fig. 9: In Planetary Reactors® the total flow Q_{tot} is used for precise thickness uniformity tuning. The Yield @ configuration with the Triple Gas Injector allows additional degrees of freedom for the concurrent adjustment of the emission wavelength while tuning the thickness with Q_{top} . a) Influence of Q_{top} on wavelength. b) Influence of the ratio of NH_3 flows at the lower and upper inlet on the wavelength. c) Influence of the N_2 pusher flow at the center MO inlet on the wavelength.

Avancées grâce aux modélisations et moyens de calculs

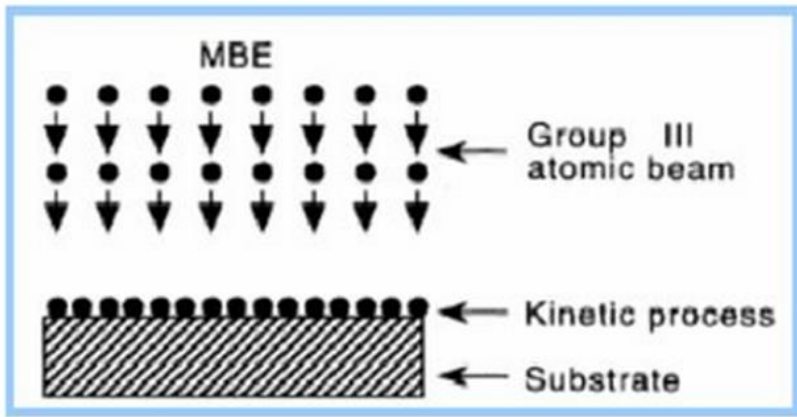
Conclusion

- The AIX 2600G3 HT in the Yield @ configuration was numerically modelled and experimentally verified.
- Improvements with respect to wafer yield (on wafer, wafer to wafer and run to run) for 2 inch and 4 inch could be demonstrated.
- The Triple Gas Injector (TGI) design offers additional degrees of freedom for process tuning.
- The water cooled stainless steel TGI provides a cold reactor center enhancing utilization of precursors and decreasing deposition at the reactor ceiling.

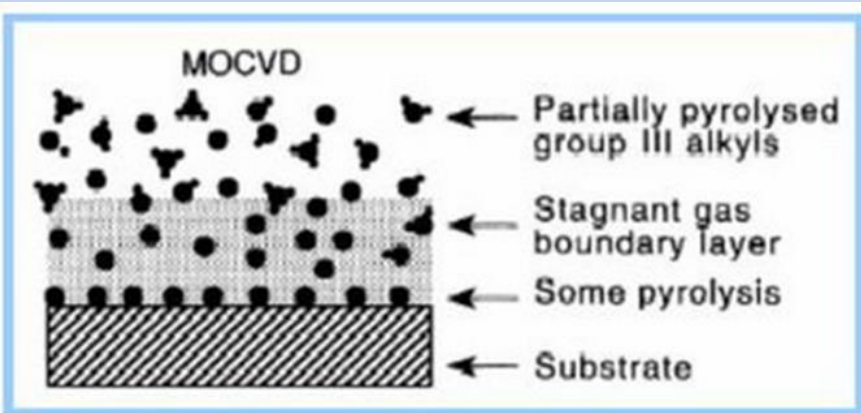
Mécanismes de réaction (cas idéal)



(éviter contamination C)



➤ MBE : reactions occur only at the substrate



- MOVPE : parasitic reaction can occur and species decomposition partly occurs before reactant species reach the substrate
- MOVPE = A more complex kinetic reaction process in comparison with MBE

MO-Vapor Phase Epitaxy (VPE)

Gas entering the reactor is heated and undergoes pyrolysis

The pyrolysis reaction leading to the atomic In consists of three consecutive homolytic fission steps [60-70].

In the gas phase



According to kinetic studies, reactions (1) and (2) occur almost simultaneously yielding $MMIn$ as intermediate reactant.

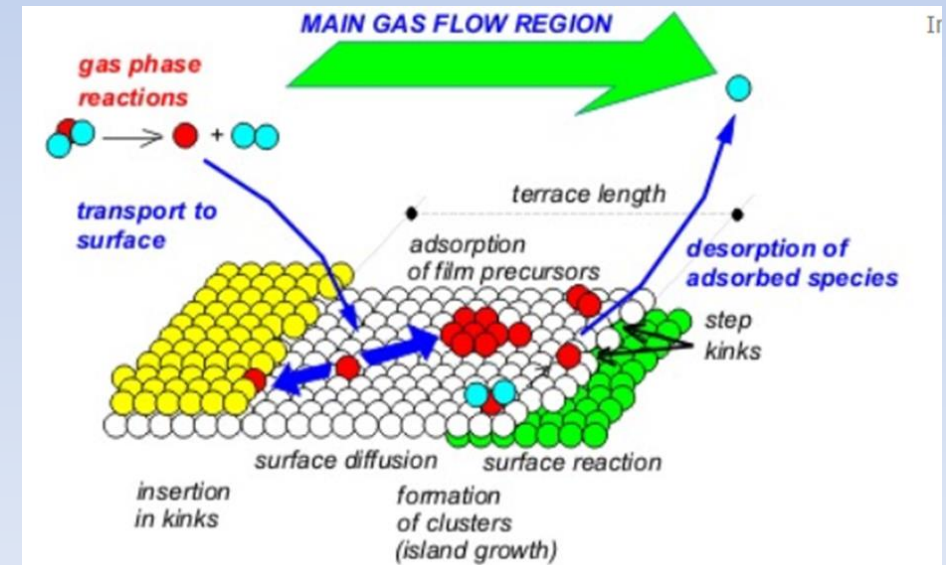
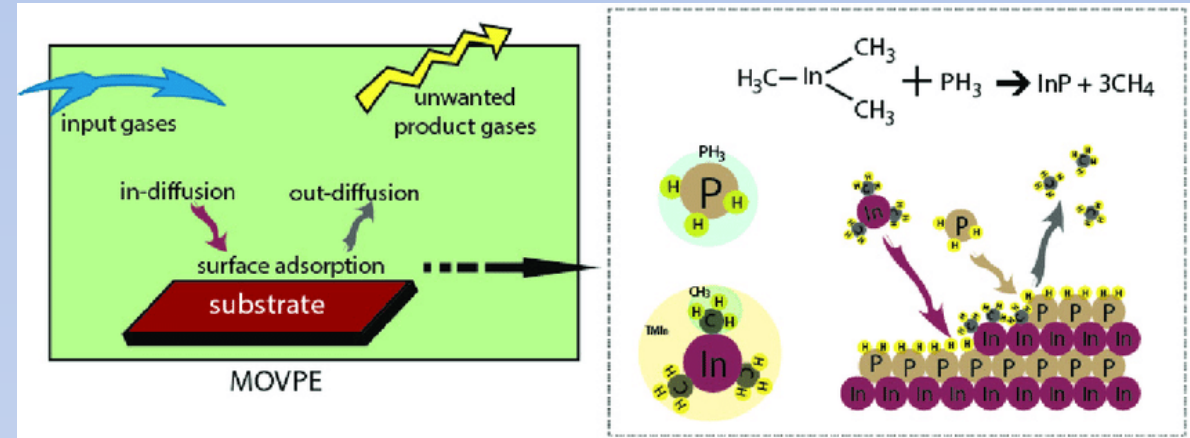
$MMIn$ diffuses through a boundary layer forms at the interface of the solid substrate and the gas-phase

At the surface



In atoms then migrate to the appropriate lattice site and deposit epitaxially by associating with a group V atom that was derived from the thermal decomposition of the hydrides.

The growth rate here is usually limited by the diffusion rate of the group III elements through the boundary layer and on the surface.



[68]

Mécanismes de réaction (cas réel)

Pré-réactions et formation de molécules adduct en phase gazeuse : dépôts parasites (tuyaux, parois...)
 Mécanismes déjà complexes avant l'arrivée des précurseurs sur le substrat!

Gas-Phase and Surface Reaction Mechanisms in MOCVD of GaAs with Trimethyl-Gallium and Arsine

Triantafillos J. Mountziaris*,1

Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota 55455

Klavs F. Jensen*

Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139

ABSTRACT

A kinetic model for metalorganic chemical vapor deposition of GaAs from trimethylgallium and arsine has been developed. From the large number of gas-phase and surface reactions that might in principle occur, we have identified a reduced set that preserves key features observed in experimental studies. The proposed mechanism involves 15 gas-phase species participating in 17 gas-phase reactions and 9 surface species participating in 26-28 surface reactions depending on the crystallographic orientation of the substrate. The orientations considered in this study are the (110), the (100)-misoriented As-stabilized, and the (111)-Ga surface. The kinetic model also includes a reaction scheme for carbon incorporation based on two-site adsorption of carbene containing gallium species. The detailed reaction mechanism provides insights into the relative importance of different reaction pathways. A sensitivity analysis indicates that the growth rate predictions strongly depend on surface reactions but not on the details of the gas-phase chemistry. However, the complete reaction mechanism is critical to the simulation of carbon incorporation. The model predicts quantitatively decomposition data for the metalorganic precursor in hot isothermal tubes. In addition, it reproduces observed trends in GaAs growth behavior and carbon incorporation measurements.

J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 8, August 1991 © The Electrochemical Society, Inc.

2427

Table 1. Gas-phase reaction mechanism and forward reaction rate parameters.

Reactions	$\{k = k_0 T^n \exp(-E_a/RT)\}$	k_0^{\ddagger}	E_a	β	Ref.
[G1] Ga(CH ₃) ₃	→ Ga(CH ₃) ₂ + CH ₃ ·	3.5 × 10 ¹⁵	59.5	0	(30)
[G2] Ga(CH ₃) ₂	→ GaCH ₃ + CH ₃ ·	8.7 × 10 ⁹	35.4	0	(30)
[G3] CH ₃ · + AsH ₃	→ AsH ₂ + CH ₄	3.9 × 10 ¹²	1.65	0	(17)
[G4] CH ₃ · + H ₂	→ CH ₄ + H·	2.9 × 10 ¹²	8.71	3.1	(38)
[G5] H· + H· + M	→ H ₂ + M	1.0 × 10 ¹⁴	0.0	0.0	(39)
[G6] CH ₃ · + H· + M	→ CH ₄ + M	2.4 × 10 ²²	0.0	0.0	(39)
[G7] CH ₃ · + CH ₃ ·	→ C ₂ H ₆	2.0 × 10 ¹³	0.0	-1	(38)
[G8] GaCH ₃ + CH ₃ ·	→ GaCH ₂ + CH ₄	2.0 × 10 ¹¹	10.0	0	(38)
[G9] GaCH ₂ + H·	→ GaCH ₃	1.0 × 10 ¹⁴	0.0	0	e
[G10] Ga(CH ₃) ₂ + CH ₃ ·	→ Ga(CH ₃) ₂ CH ₃ + CH ₄	2.0 × 10 ¹¹	10.0	0	e
[G11] Ga(CH ₃) ₂ CH ₂ + H·	→ Ga(CH ₃) ₂	1.0 × 10 ¹⁴	0.0	0	e
[G12] Ga(CH ₃) ₂ CH ₂	→ Ga(CH ₃) ₂ + CH ₂ ·	3.5 × 10 ¹⁵	0.0	0	e
[G13] Ga(CH ₃) ₂ CH ₂	→ GaCH ₂ + CH ₃ ·	8.7 × 10 ⁹	59.5	0	e
[G14] Ga(CH ₃) ₂ + H·	→ Ga(CH ₃) + CH ₄	5.0 × 10 ¹³	35.4	0	e
[G15] Ga(CH ₃) ₂ + H·	→ GaCH ₃ + CH ₄	5.0 × 10 ¹³	10.0	0	e
[G16] Ga(CH ₃) ₂ + CH ₃ ·	→ Ga(CH ₃)CH ₂ + CH ₄	2.0 × 10 ¹¹	10.0	0	e
[G17] Ga(CH ₃)CH ₂ + H·	→ Ga(CH ₃)	1.0 × 10 ¹⁴	0.0	0	e

* k₀ is in [(mol/cm³)¹⁻ⁿ(s)⁻¹], where n is the order of the reaction; E_a is in (kcal/mol).
 e: estimated by thermochemical methods (28) and by analogies to similar hydrocarbon reactions.

GaAs

17 réactions phase gazeuse

26-28 réactions de surface

ZnO avec N2O - DEZn

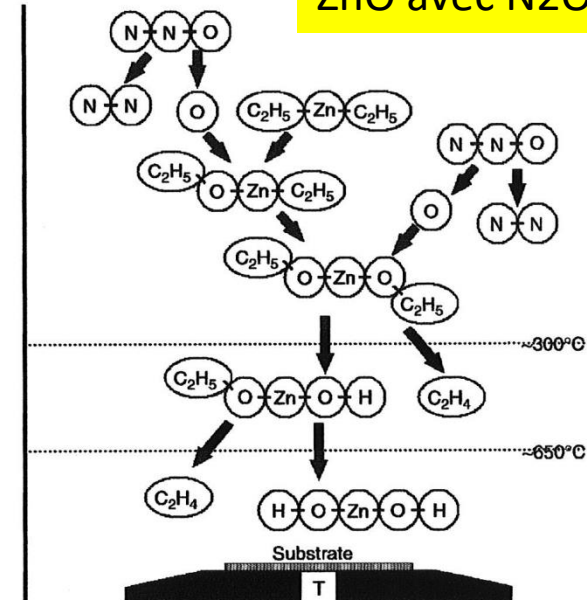


Fig. 11. The schematic image of chemical vapor reactions. The numerical value of temperature in this figure indicates the temperature of gas.

Maejima J Crystal Growth 293 (2006) 305

Méthodes d'analyse :

- Spectrométrie de masse
- chromatographie

phys. stat. sol. (b) **227**, No. 1, 1–43 (2001)

Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN

B. BEAUMONT, PH. VENNÉGUÈS, and P. GIBART¹⁾

CRHEA-CNRS, 1 rue Bernard Grégory, Sophia Antipolis, F-06560 Valbonne, France

phys. stat. sol. (b) **227**, No. 1 (2001)

Ouverture du masque (lignes)

9

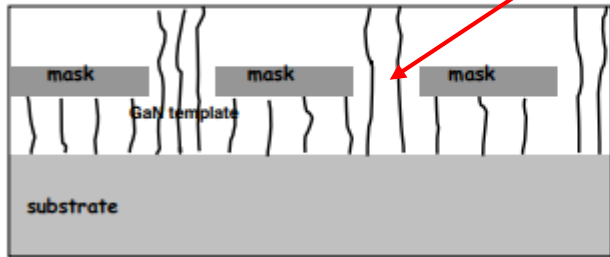


Fig. 5. Schematic representation of ELO; black lines represent dislocations

phys. stat. sol. (a) **188**, No. 2, 733–737 (2001)

Epitaxial Lateral Overgrowth of GaN on Silicon (111)

E. FELTIN¹⁾ (a), B. BEAUMONT (a), P. VENNÉGUÈS (a), T. RIEMANN (b),
J. CHRISTEN (b), J. P. FAURIE (a), and P. GIBART (a)

(a) Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications CRHEA, Centre National de la Recherche Scientifique CNRS, Rue B. Grégory, F-06560 Valbonne, France

(b) Otto-von-Guericke-Universität, Institut für Experimentelle Physik, PF 4120, D-38109 Magdeburg, Germany

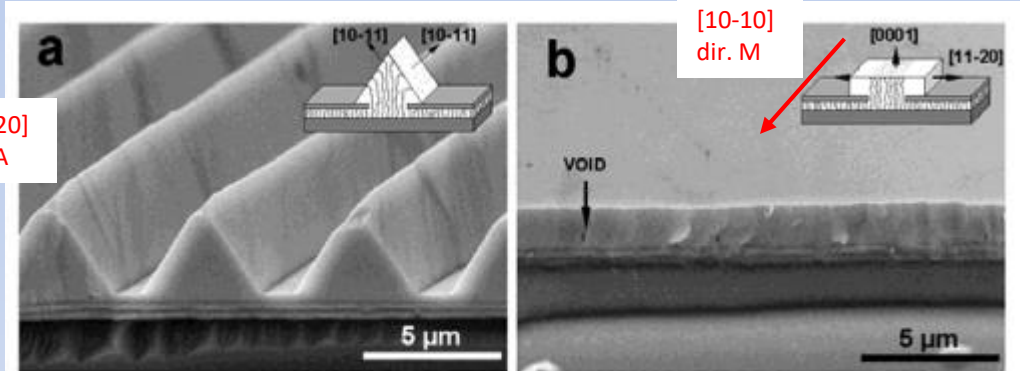


Fig. 1. SEM photograph of regrown layers on SiN masked templates with stripes openings along a) the $[11\bar{2}0]_{\text{GaN}}$ and b) the $[10\bar{1}0]_{\text{GaN}}$ direction after 2 h of growth in the same conditions. The insets show the morphologies of the regrown layers associated to both patternings

Epitaxie ⇔ propriétés

Filtrer les dislocations pour diminuer la densité

Comprendre les mécanismes de croissance
c'est aussi en tirer profit et contrôler l'épitaxie

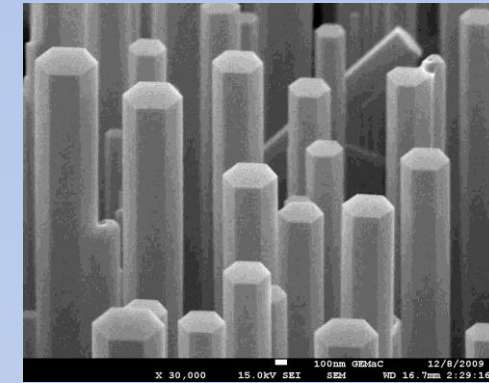
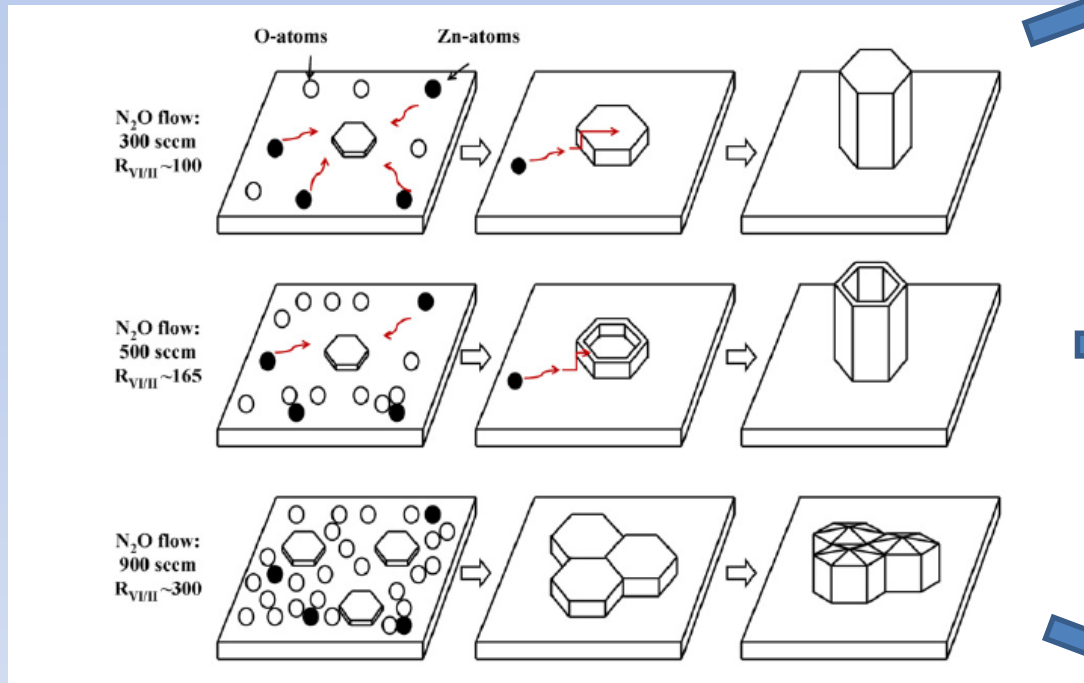
Croissance MOCVD de ZnO

- DEZn source de Zn
- N₂O source de O
- 800-900°C

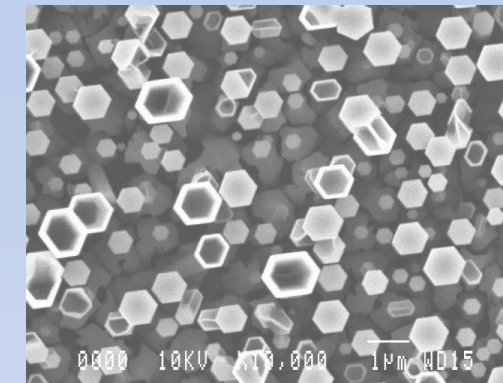
Croissance ZnO à haute température

Epitaxie ↔ propriétés

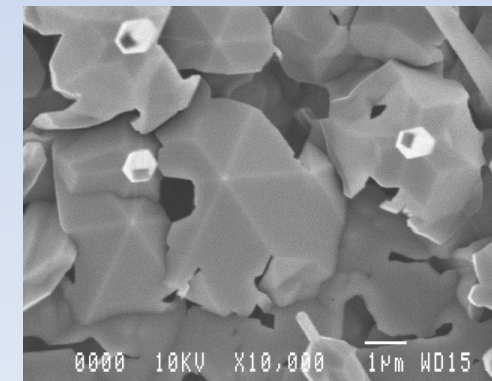
ZnO : transition morphologie couche 2D => fil 1D



N₂O 300 sccm



N₂O 600 sccm



N₂O 900 sccm

Mobilité des atomes dépend des conditions Zn-rich ou O-rich
Stabilisation des atomes de zinc par l'oxygène
=> mobilité réduite

Pas de RHEED possible en MOCVD 🙄

Reflectance Anisotropy Spectroscopy (RAS) ou Reflectance Difference Spectroscopy (RDS) développée fin des années 1980s (D.E. Aspnes, J. Vac. Sci. Technol. B, 3 (1985) 1498).

Lire aussi thèse O. Acher /Thomson CSF/JobinYvon

- La RAS mesure la différence relative des coefficients de réflexion d'une lumière polarisée et modulée, envoyée sous incidence normale sur la surface de l'échantillon :

$$\frac{r_{110} - r_{\bar{1}\bar{1}0}}{r}$$

- Analyses en fonction de la longueur d'onde (monochromateur)
=> signatures optiques
- Si le matériau est optiquement isotrope (ex SC III-V), la technique n'est alors sensible qu'à la surface et aux interfaces

Materials Science and Engineering, B5 (1990) 223-227

223

***In situ* Characterization by Reflectance Difference Spectroscopy of III-V Materials and Heterojunctions Grown by Low Pressure Metal Organic Chemical Vapour Deposition**

O. ACHER, F. OMNES and M. RAZEGHI

Laboratoire Central de Recherche, Thomson-CSF, F-91404 Orsay (France)

B. DRÉVILLON

LPICM, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau (France)

(Received May 30, 1989)

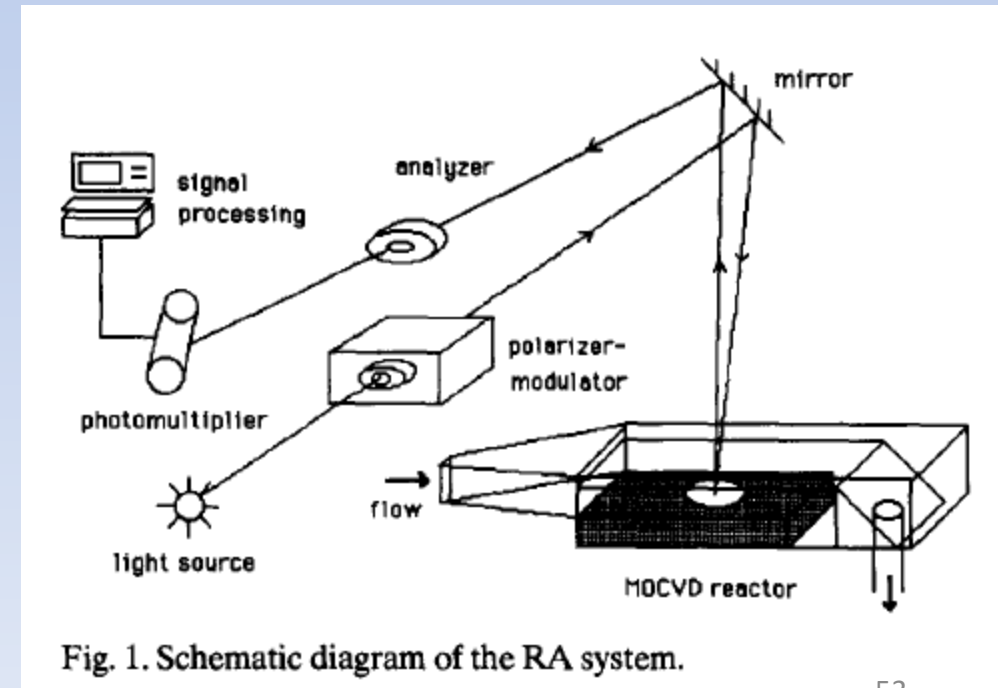


Fig. 1. Schematic diagram of the RA system.

At the Ioffe Physical Technical Institute (Ioffe PTI) in St. Petersburg, Russia, LayTec's EpiRAS[®] TT system is used for monitoring of multi-junction solar cell heterostructures based on III-V and Ge semiconductors (RAS=Reflectance Anisotropy Spectroscopy). One of the technological challenges is the growth of low defect III-V semiconductor structures on co-valent group IV Ge substrates. Here, EpiRAS[®] TT helps to control key growth parameters of the heterostructures throughout MOCVD process. The metrology system enables avoiding initial antiphase boundary formation at the III-V of Ge interface and provides wide-range spectral reflection measurements to determine ternary composition and growth rate, RAS signal to measure the doping level and, last but not least, the emissivity corrected pyrometry for an accurate temperature monitoring.

Solutions EPIRAS-TT (Laytec) commercialisées pour le suivi de production

<https://www.laytec.de/epiras>

Aussi : mesure in situ RAYON COURBURE

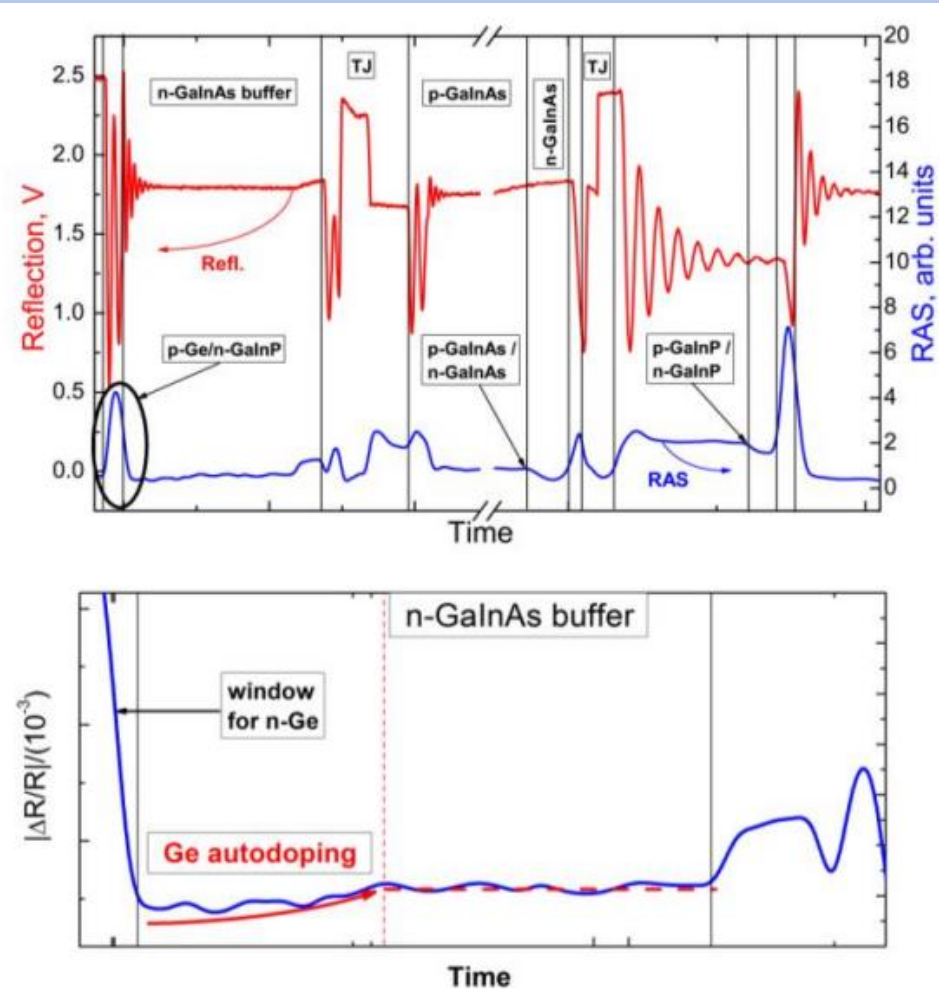


Fig. 1: complete growth of a triple-junction GaInP/GaInAs/Ge solar cell structure monitored by EpiRAS[®] TT at Ioffe PTI.

Fig. 1a: red - reflectance transient at 2.1eV, blue - RA measurement at 3.8eV. The reflectance signal is used for growth rate and ternary composition determination.

Fig. 1b: n-GaInAs buffer growth: blue - RA signal at 3.8eV helps estimate the doping concentration already during growth.

MOVPE permet le dépôt d'une grande variété de matériaux et dispositifs



- III-V semiconductors (GaAs and InP based materials),
- III-Nitrides, Antimonides,
- II–VI semiconductors, Sulfides and Selenides (ZnS, ZnSe...),
- Group II-Oxides (ZnO...)
- Matériaux 2D (MoS₂, hBN...)

MOCVD is used in manufacturing light-emitting diodes (LEDs), telecom devices, lasers, transistors, solar cells and other electronic and optoelectronic devices, and is the key enabling technology for future markets with high growth potential

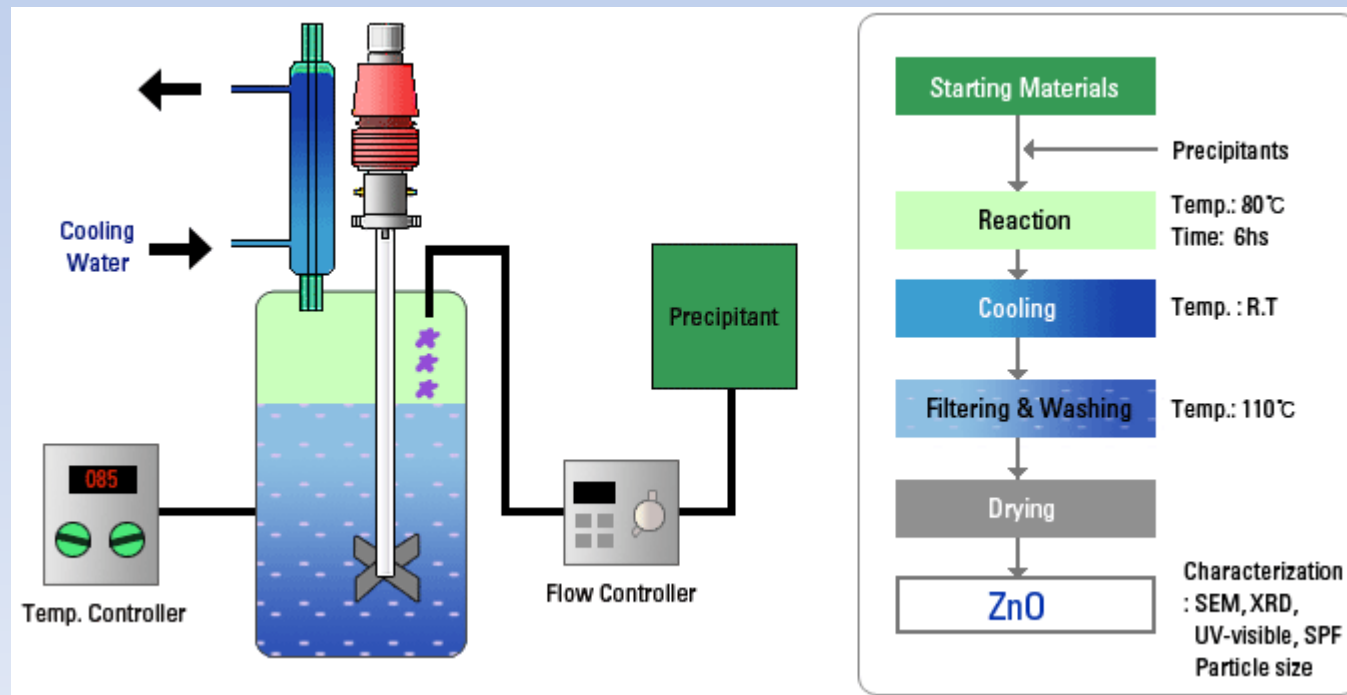


Advantages	Limitations
<ul style="list-style-type: none">❖ Excellente qualité cristalline,❖ Vitesse de dépôt plus élevée que MBE possible, qq μ/h.❖ Grande variétés matériaux et alliages❖ Bon contrôle des épaisseurs et compositions après calibration, multicouches, interface abruptes possibles❖ Dopage❖ Coût moins élevé (même si...)❖ Plus avantageux pour l'industrie : capacité de traiter de nombreuses plaques	<ul style="list-style-type: none">❖ Difficultés de trouver des sources OM avec une bonne V_p pour certains éléments❖ Processus moins abruptes que MBE❖ Gaz toxiques, OM inflammables, corrosifs❖ Températures de croissance élevées❖ Contamination carbone possible, aussi possibles concentrations hydrogène élevées dans les couches

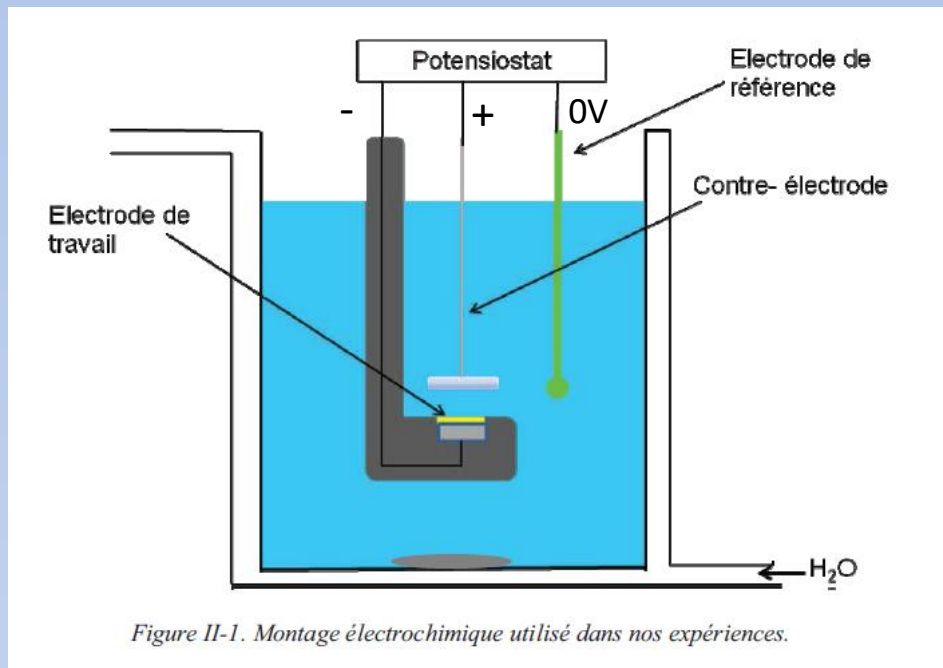
Synthèse hydrothermale de ZnO

Mélange de deux solutions préparées séparément :

- une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à 0,05 M,
- une solution de HMTA (hexaméthylènetétramine ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)) à 0,05 M
- 3h à 90°C



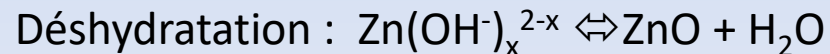
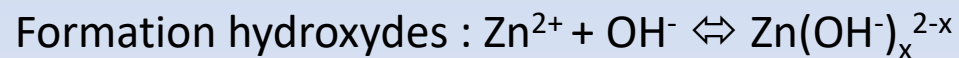
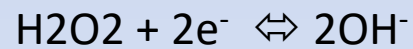
Electrodéposition de ZnO



Electrolyte aqueux composé de :

- 5 mM de ZnCl₂ qui est la source des ions Zn²⁺,
- 5 mM de H₂O₂ (peroxyde d'hydrogène),
- et 0,1 M de KCl pour augmenter la conductivité électrique de la solution.

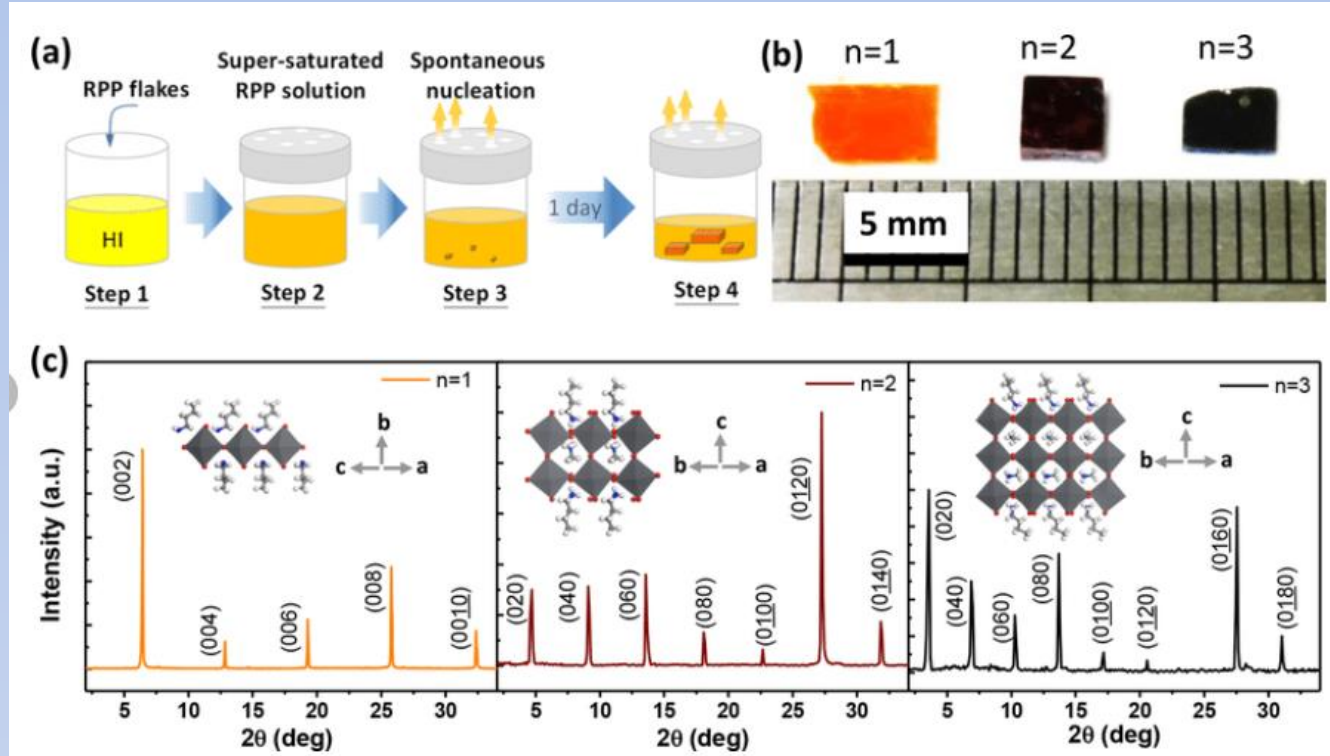
Electrodéposition :
électrochimie en
solution



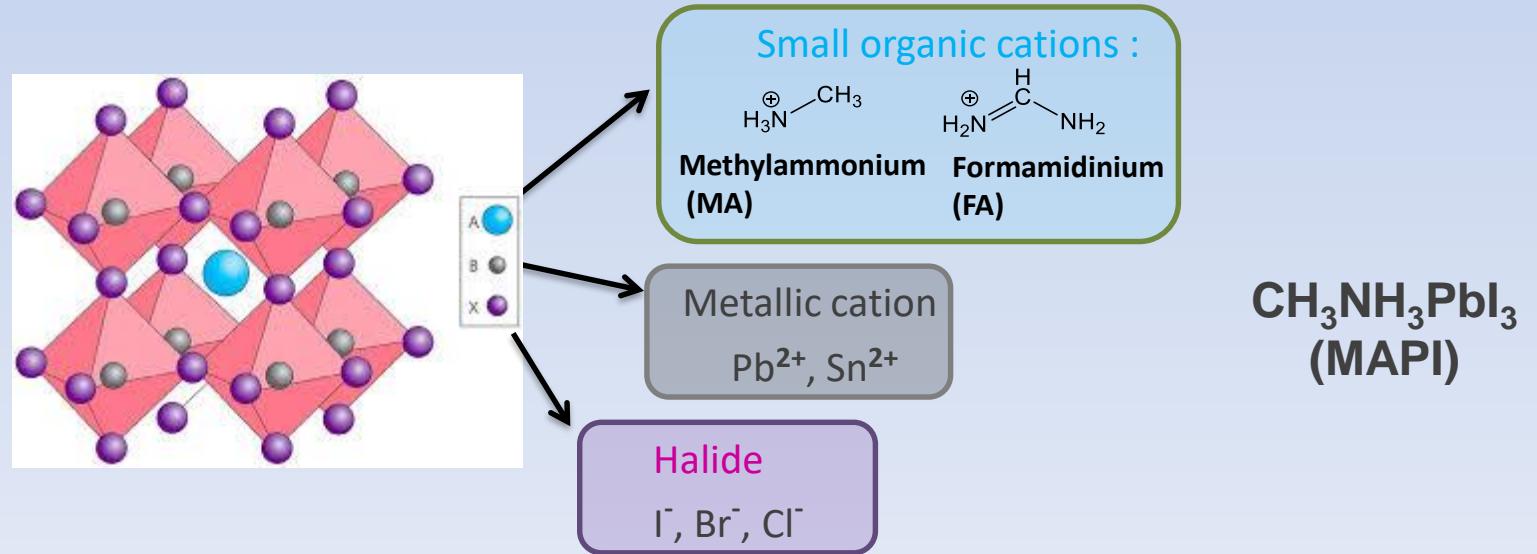
Croissance en solution

Perovskite hybrides pour le solaire :

- ⇒ bas-cout
- ⇒ Procédé basse consommation



(a) Growth process of homologous 2D RPP single crystals. (b) As-grown crystals of $n = 1, 2,$ and $3.$ (c) X-ray diffraction patterns of the grown crystals. The insets in panel c represent the corresponding crystal structures with



L'épitaxie c'est de la **recherche académique** depuis 1 siècle, toujours très active (GDR CNRS, JT, conférences...) mais aussi de la R&D, des **applications industrielles** et des dispositifs très concrets

Les techniques de dépôt sont multiples, et plus ou moins complexes et coûteuses

Le mécanismes de croissance font appel à physico-chimie et à la thermodynamique, importance des **modélisations**

Forte recherche scientifique sur :

- l'élaboration de nouveaux matériaux (alliages...)
- la fabrication de nouveaux dispositifs (électroniques, photoniques)
- les nanosciences : fils, boîtes quantiques, matériaux 2D, spintronique

OPERA • COST ACTION CA20116

European Network for Innovative and Advanced Epitaxy

OPERA will build a new and innovative European Network composed of expert communities in epitaxial growth focusing on different materials classes: conventional semiconductors, oxides and 2D materials.

↓ Know More

Chair: Noelle Gogneau

OPERA COST ACTION website: <https://cost-opera.eu/>

RESERVE

Silicon microelectronics



1956, W. Shockley, J. Bardeen & W.H. Brattain, "for their researches on semiconductors and their discovery of the transistor effect"

Quantum structures



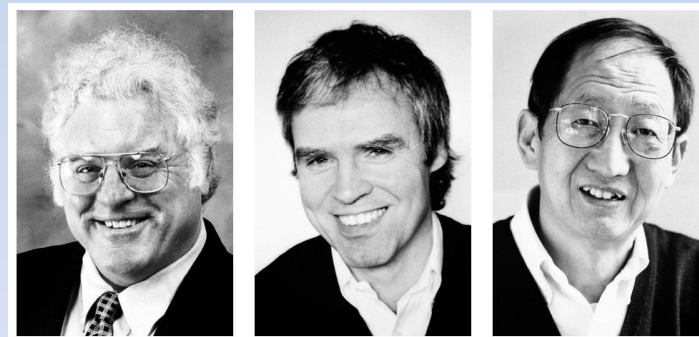
1973, L. Esaki "for their experimental discoveries regarding tunneling phenomena in semiconductors and superconductors, respectively"



Epitaxial metal-on-semiconductor structures



1985, K. V. Klitzing, "for the discovery of the quantized Hall effect"



1998, L. Störmer, D. Tsui, & R. B. Laughlin "for their discovery of a new form of quantum fluid with fractionally charged excitations."

Deux faisceaux lasers parallèles sont pointés vers l'échantillon, via le même port optique avec une distance initiale Δx_0 . Les faisceaux réfléchis à la surface sont détectés par un capteur image 2D et la distance entre les deux faisceaux (Δx_D) est calculée par le logiciel.

- Si l'échantillon ne se courbe pas, la distance entre les deux faisceaux reste inchangée après réflexion. On a ainsi $\Delta x_0 = \Delta x_D$.
- Si l'échantillon présente une courbure concave ($R_c > 0$), alors on a $\Delta x_D < \Delta x_0$.
- Si l'échantillon présente une courbure convexe ($R_c < 0$), alors on a $\Delta x_D > \Delta x_0$.

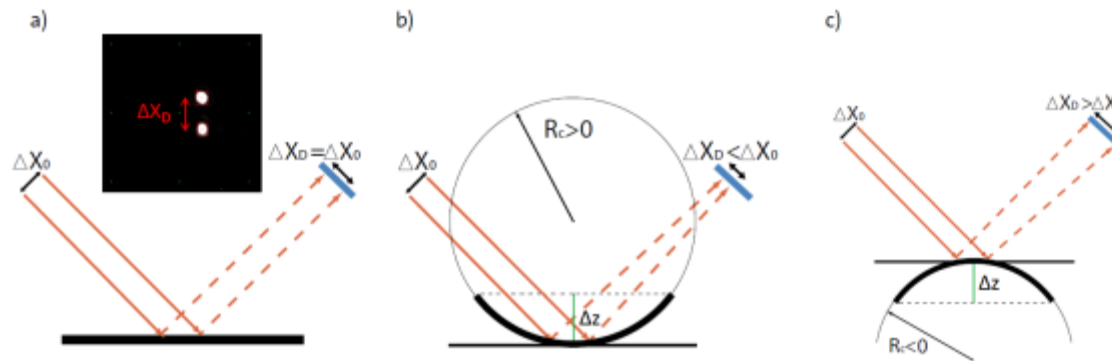


Figure 24: Principe des mesures de courbure de L'EpiCurve (Dans le système, le laser est perpendiculaire au susceptible. Il a été représenté incliné pour un souci de clarté [54])

Cas des plaques [modifier | modifier le code]

Source¹.

Dans le cas de la flexion des plaques (voir [Théorie des plaques](#)), on considère que la déformation ne se produit que selon les deux directions comprises dans le plan de la plaque (on définit le [trièdre](#) par : axes x et y dans le plan de la plaque et z est la direction de l'épaisseur).

En considérant la plaque fine, on suppose que : $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ et $\sigma_{zz} = 0$ (le reste de la matrice étant constitué de 0).

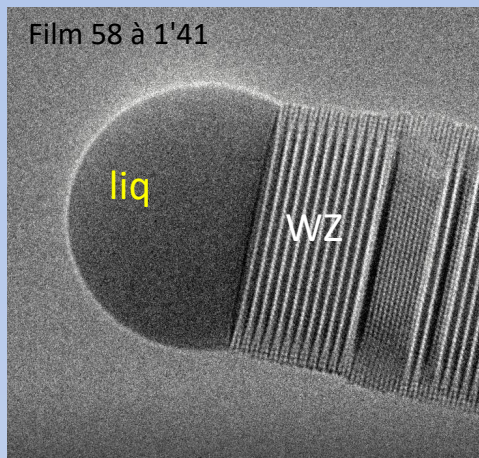
En reprenant la formule précédente : $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} [(1 + \nu) \sigma_{ij} - \nu \sigma_{kk} \delta_{ij}]$ et l'appliquant au calcul de ε_{xx} on obtient : $\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu (\sigma_{yy} + \sigma_{zz})]$ (remarque : ce calcul s'applique aussi bien à ε_{yy} et ε_{zz} en faisant une permutation des indices).

Avec les hypothèses relatives aux plaques fines : $\varepsilon_{xx} = \frac{1 - \nu}{E} \sigma_{xx}$, ou $\sigma_{xx} = \frac{E}{1 - \nu} \varepsilon_{xx}$.

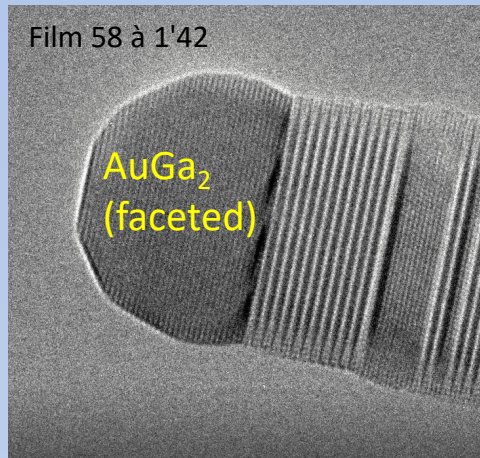
On retrouve alors la loi de Hooke, avec un [module de Young](#) modifié.

Ce module est classiquement noté $Y = \frac{E}{1 - \nu}$ et est appelé module biaxial (*biaxial modulus* en anglais).

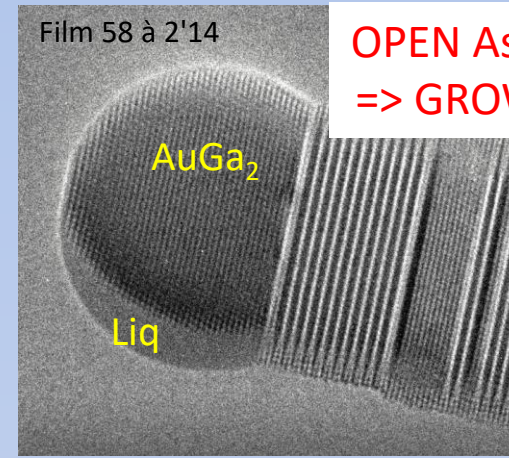
Ga open
As closed
NO GROWTH



Droplet volume increases

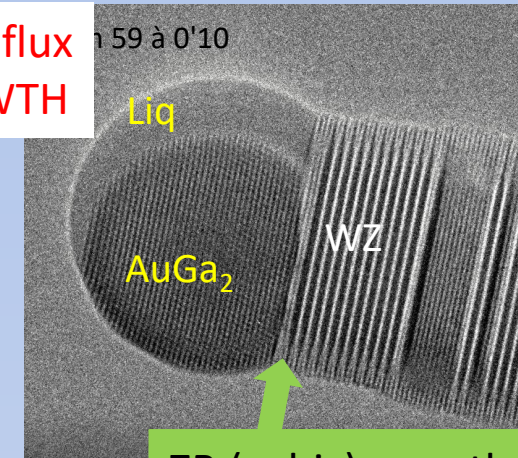


Droplet solidifies



Droplet : 2 phases sol + liq

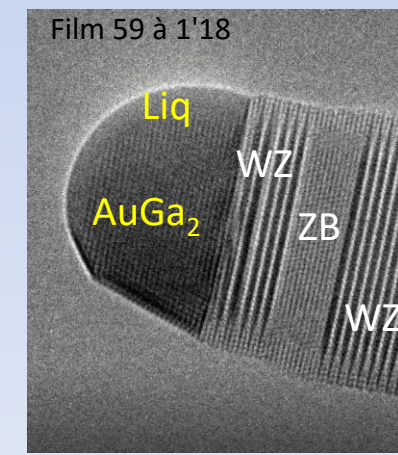
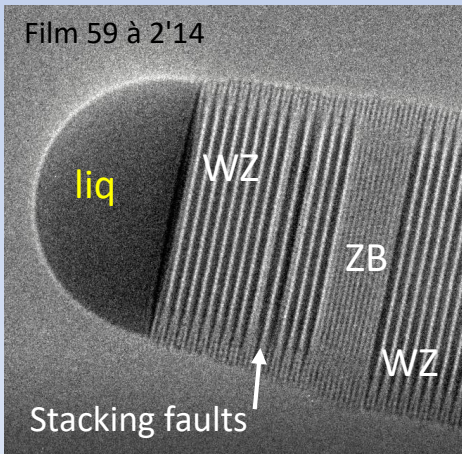
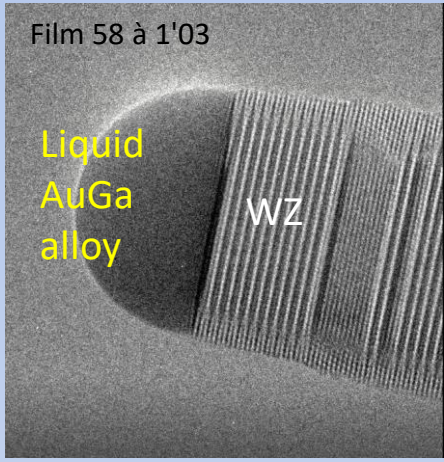
OPEN As flux
=> GROWTH



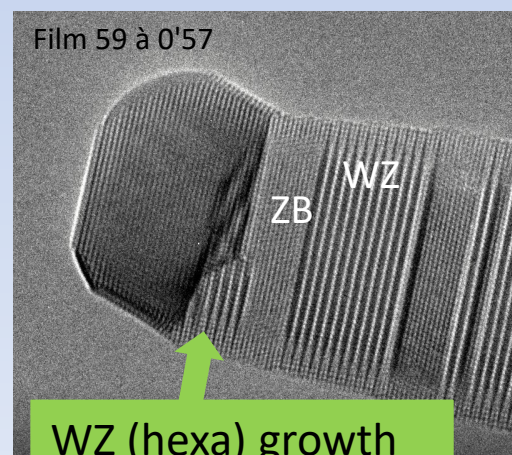
ZB (cubic) growth

Hexagonal – cubic – hexagonal cycle

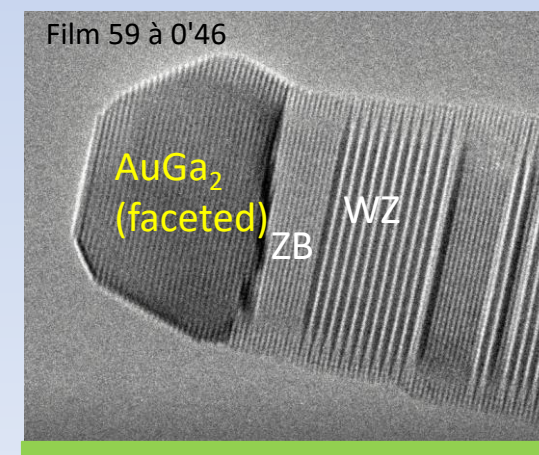
CLOSE As flux



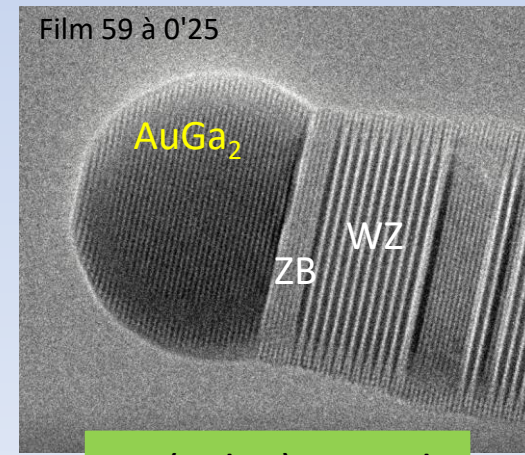
Droplet returns liquid



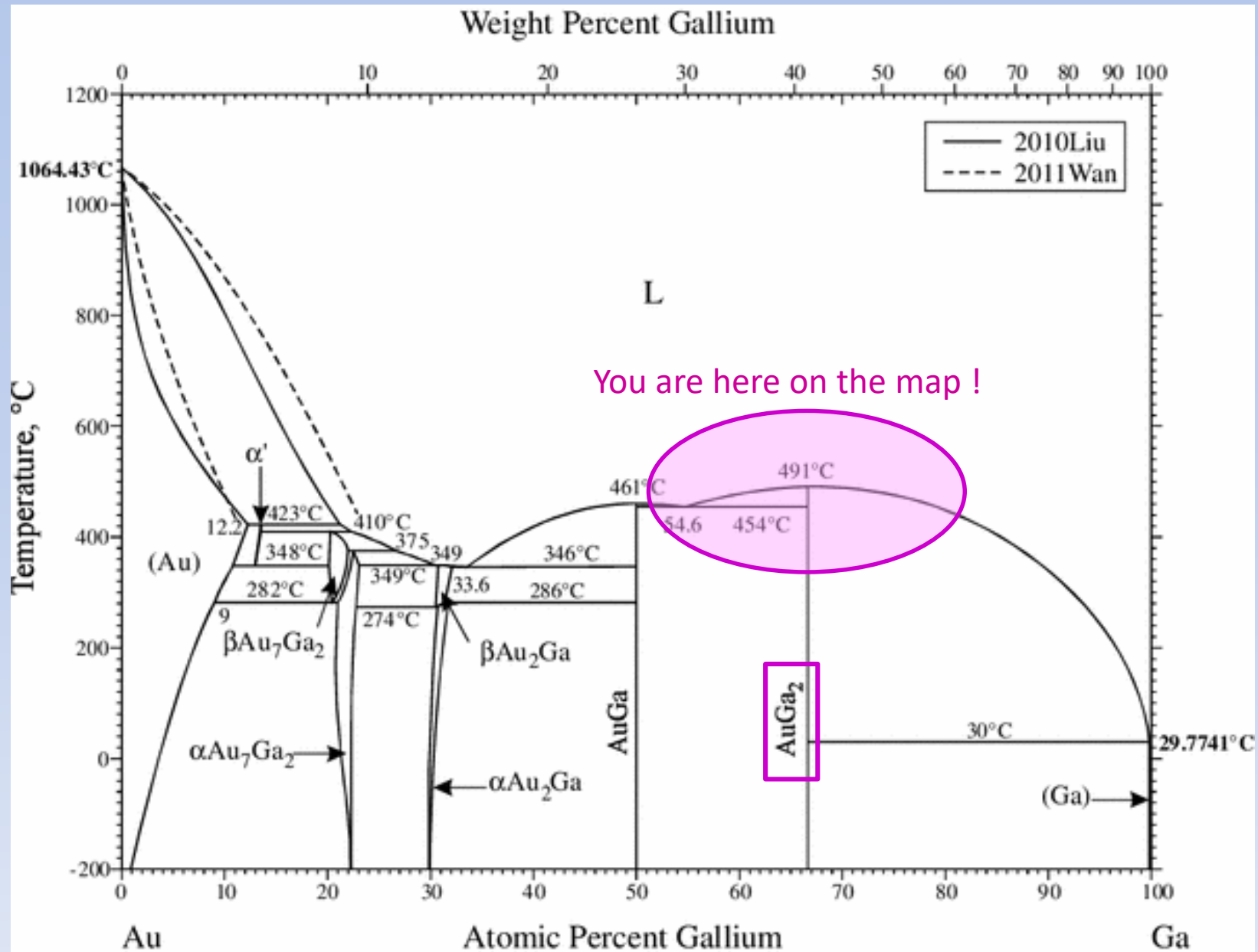
WZ (hexa) growth
Birth of ~ 12 planes

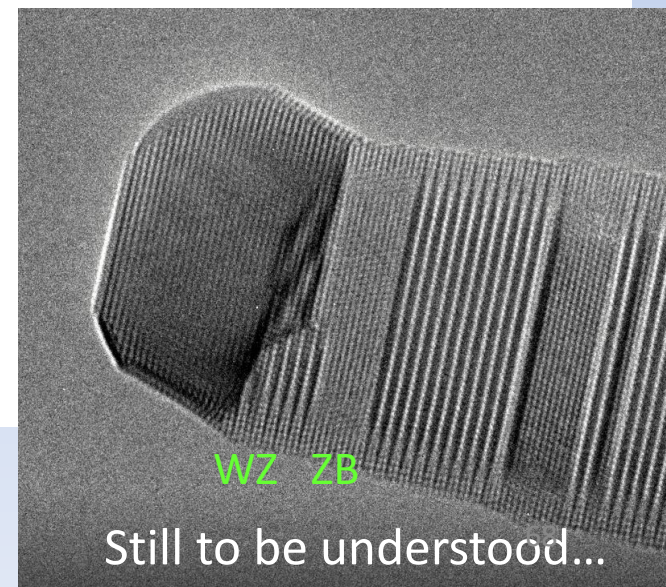
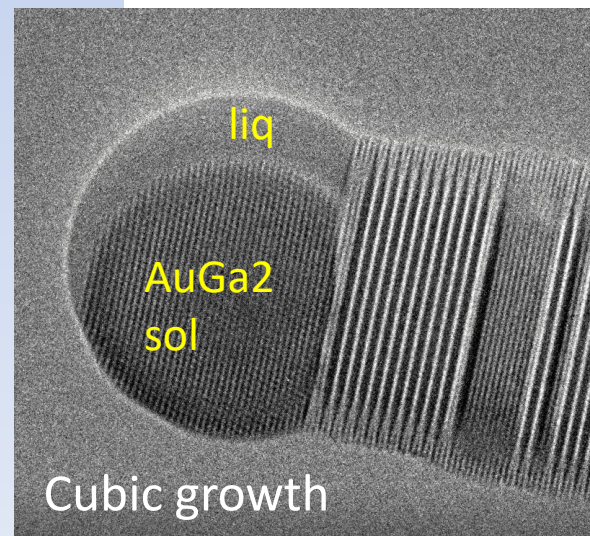
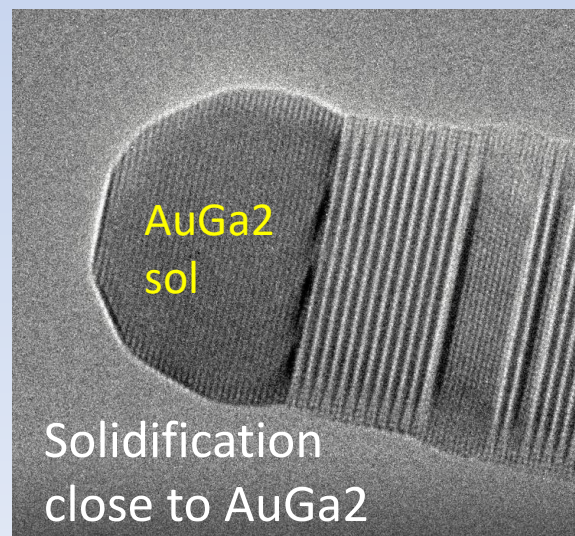
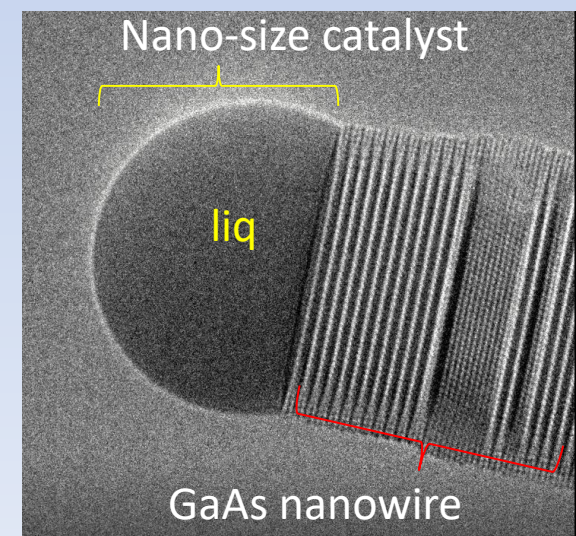
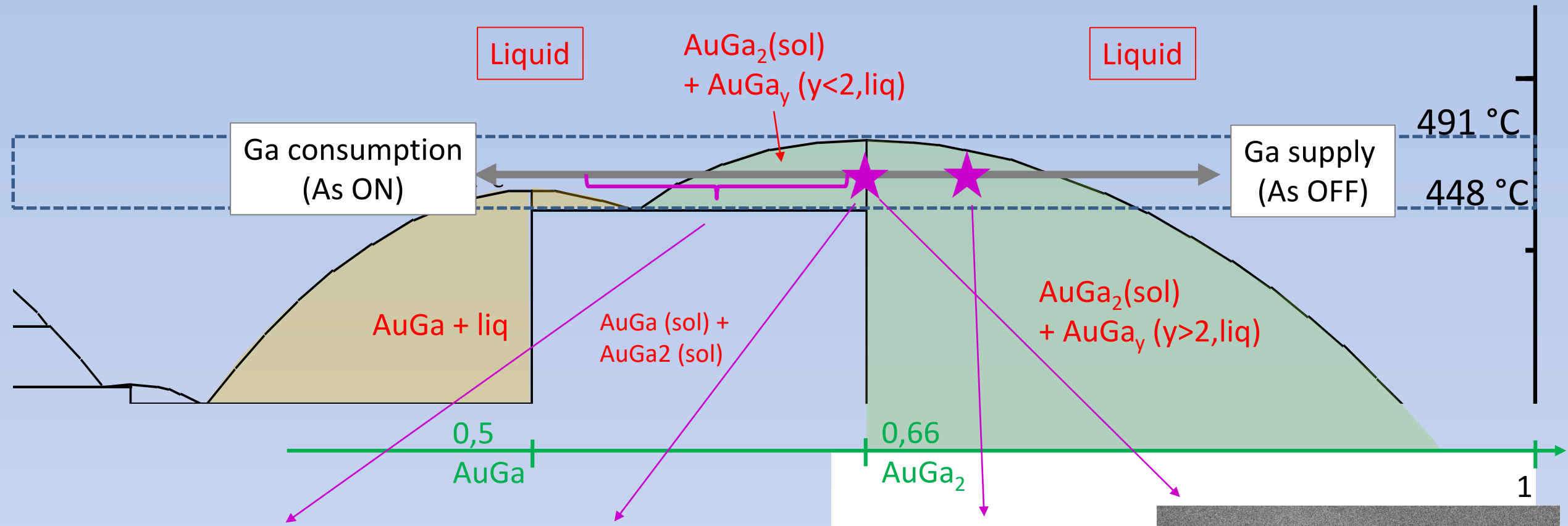


End of ZB growth - facets



ZB (cubic) growth





Notions de thermodynamique (à l'origine la science des machines thermiques)

Variables d'état : température T , pression P , volume V . Elles sont mesurables.

Fonctions d'état* : ce sont des fonctions (mathématiques) de ces variables d'état
Elles définissent l'état d'équilibre du système thermodynamique,

U énergie interne, définie à l'échelle microscopique = toute l'énergie cinétique des entités élémentaires du système + énergie potentielle des interactions entre ces entités. Incalculable (!?) mais variation ΔU calculable (c'est là que c'est subtil !)

* La variation d'une fonction d'état ne dépend que de l'état final et de l'état initial d'équilibre. Intérêt : elle est modélisable et calculable mathématiquement en imaginant une transformation réversible (caractérisée par une succession d'états d'équilibres) partant du même état initial pour aboutir au même état final que pour la transformation réelle (irréversible, et qui dépend du chemin suivi).

Premier principe

"lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie"

$\Delta U = W + Q$: échange d'énergie avec l'extérieur : une part ordonnée et une part désordonnée. (Imaginer fonctionnement machine à vapeur : travail mécanique et chaleur)

W est la part de l'énergie qui correspond au travail échangé avec le milieu extérieur. Le travail n'est pas une fonction d'état mais un mode de **transfert ordonné** d'énergie entre le milieu extérieur et le système

Q est la quantité d'énergie transférée sous la forme de chaleur par trois processus d'échange thermique : conduction thermique, convection, rayonnement. Cette énergie thermique n'est pas non plus une fonction d'état mais un mode de transfert d'énergie microscopique **désordonné**. C'est en quelque sorte un transfert d'agitation thermique, qui est par nature désordonnée, entre le système et le milieu extérieur.

Variables d'état : température T, pression P, volume V. Elles sont mesurables.

Fonctions d'état* : ce sont des fonctions (mathématiques) de ces variables d'état
Elles définissent l'état d'équilibre du système thermodynamique

U énergie interne, définie à l'échelle microscopique = toute l'énergie cinétique des entités élémentaires du système + énergie potentielle des interactions entre ces entités. Incalculable (!?) mais variation ΔU calculable (c'est là que c'est subtil !)

H enthalpie = l'énergie totale d'un système thermodynamique = l'énergie interne + le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume : $H = U + PV$. Incalculable mais variation ΔH calculable.

NB : **Enthalpie standard de formation** à T, d'un composé chimique, $\Delta H_{f(T)}^\circ$, est la différence d'enthalpie mise en jeu lors de la formation d'une mole de ce composé à partir des corps simples, purs, pris dans l'état standard et stables à la température considérée T.

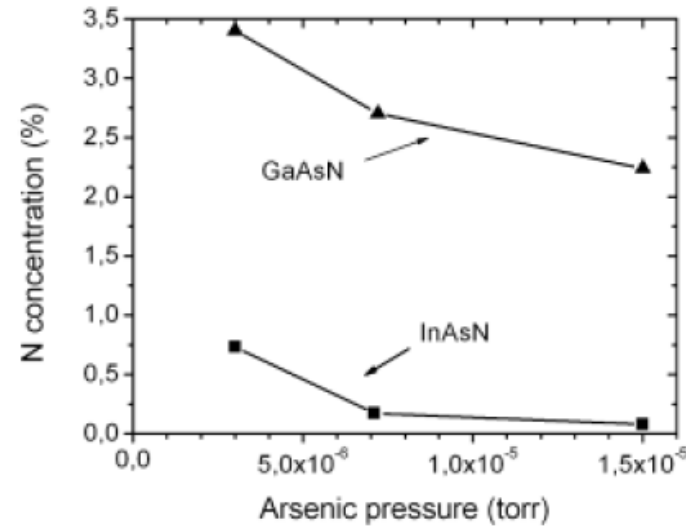
S entropie : mesure le degré de désordre d'un système au niveau microscopique ; plus le système est désordonné, plus faible sera sa part d'énergie transformable en travail.
S associé au rapport Q/T , (Q quantité chaleur échangée à température T)

Entropie : elle peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques, et plus grande est la part de l'énergie inutilisable pour l'obtention d'un travail ; c'est-à-dire libérée de façon incohérente

Exemple : comparaison de l'incorporation de N dans GaAsN et InAsN par MBE

Ga élément III
(colle)

As, N : compétition
des éléments V
(collent pas)



A flux et T équivalents,
N s'incorpore 5x moins
dans InAsN

Figure 2 Nitrogen concentration in InAsN and GaAsN grown at 420 °C as a function of the arsenic pressure.

Table 1 Formation enthalpies at 298 K.

material	GaAs	InAs	GaN	InN
ΔH_f^0 (kJ/mol)	-82 [8]	-60 [8]	-156 [9]	-28 [10]

Variables d'état : température T, pression P, volume V. Elles sont mesurables.

Fonctions d'état* : ce sont des fonctions (mathématiques) de ces variables d'état
Elles définissent l'état d'équilibre du système thermodynamique

U énergie interne, définie à l'échelle microscopique = toute l'énergie cinétique des entités élémentaires du système + énergie potentielle des interactions entre ces entités. Incalculable (!?) mais variation ΔU calculable (c'est là que c'est subtil !)

H enthalpie = l'énergie totale d'un système thermodynamique = l'énergie interne + le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume : $H = U + PV$. Incalculable mais variation ΔH calculable.

NB : **Enthalpie standard de formation** à T, d'un composé chimique, $\Delta H_{f(T)}^\circ$, est la différence d'enthalpie mise en jeu lors de la formation d'une mole de ce composé à partir des corps simples, purs, pris dans l'état standard et stables à la température considérée T.

S entropie : mesure le degré de désordre d'un système au niveau microscopique ; plus le système est désordonné, plus faible sera sa part d'énergie transformable en travail.
S associé au rapport Q/T , (Q quantité chaleur échangée à température T)

Entropie : elle peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques, et plus grande est la part de l'énergie inutilisable pour l'obtention d'un travail ; c'est-à-dire libérée de façon incohérente

Enthalpie libre (de Gibbs) : $G = H - TS$

Cette fonction est créée pour suivre l'évolution d'un système thermodynamique, et donc au 2^e principe de la thermodynamique

$$S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

On introduit la fonction $G=H-TS$ de manière à reformuler la 2^e principe (*), pour un système thermodynamique à T et P constants :

$$\Delta G < 0$$

La réaction ne peut se produire que dans le sens correspondant à la diminution de la fonction G ; l'équilibre étant atteint pour le minimum de G;

Introduction de la notion d'équilibre chimique :

Condition d'équilibre d'un système réactionnel : $\Delta G = 0$

(*) à T et P constant, $\Delta H = \Delta U = Q$; la variation d'entropie du milieu extérieur devient :

$$\Delta S_{\text{ext}} = -Q/T = -\Delta H_{\text{sys}}/T.$$

Le 2^e principe s'écrit : $S_{\text{créée}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}}/T > 0.$

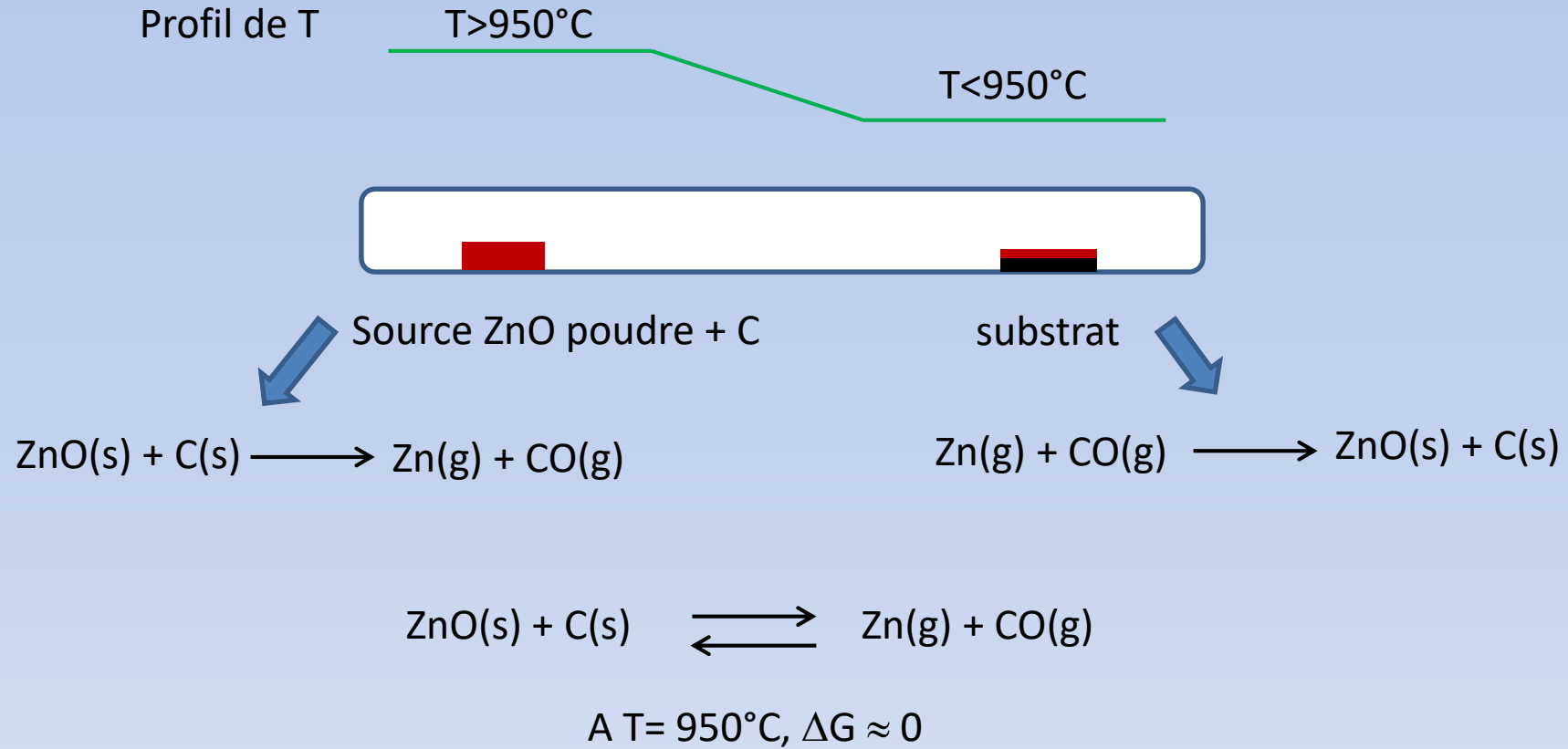
En multipliant par $-T$, on obtient :

$$-TS_{\text{créée}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} < 0.$$

En introduisant la nouvelle fonction d'état $G=H-TS$

A température et pression constante $\Delta G_{T,p(\text{sys})} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} = -TS_{\text{créée}} < 0$

Exemple : croissance de ZnO en ampoule (Said)



Notion de potentiel chimique

Le **potentiel $\mu(T,P)$** est l'énergie que l'on ajoute à un système lorsqu'on introduit une mole de composé à T et P constante.

$$\mu_i = \frac{dG}{dn_i} \text{ (pour le constituant } i\text{)}$$

μ s'identifie à l'enthalpie libre molaire.

Température et pression

Potentiels qui régissent :
- Échanges thermiques
- Variations de volume

Enthalpie libre molaire μ

Potentiel qui régit :
Echanges entre phases
Transformations chimiques

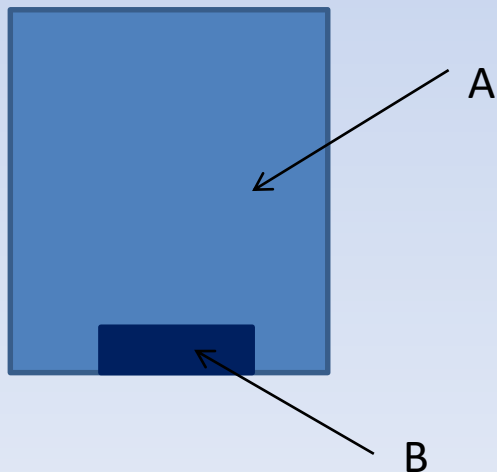
Le potentiel $\mu(T,P)$ est l'énergie que l'on ajoute à un système lorsqu'on introduit une mole de composé à T et P constante.

$$\mu_i = \frac{dG}{dn_i} \text{ (pour le constituant } i)$$

μ s'identifie à l'enthalpie libre molaire.

Notion d'équilibre :

Condition d'équilibre entre deux phases : à l'équilibre, le potentiel chimique d'un corps doit être identique dans les deux phases en présence A et B.



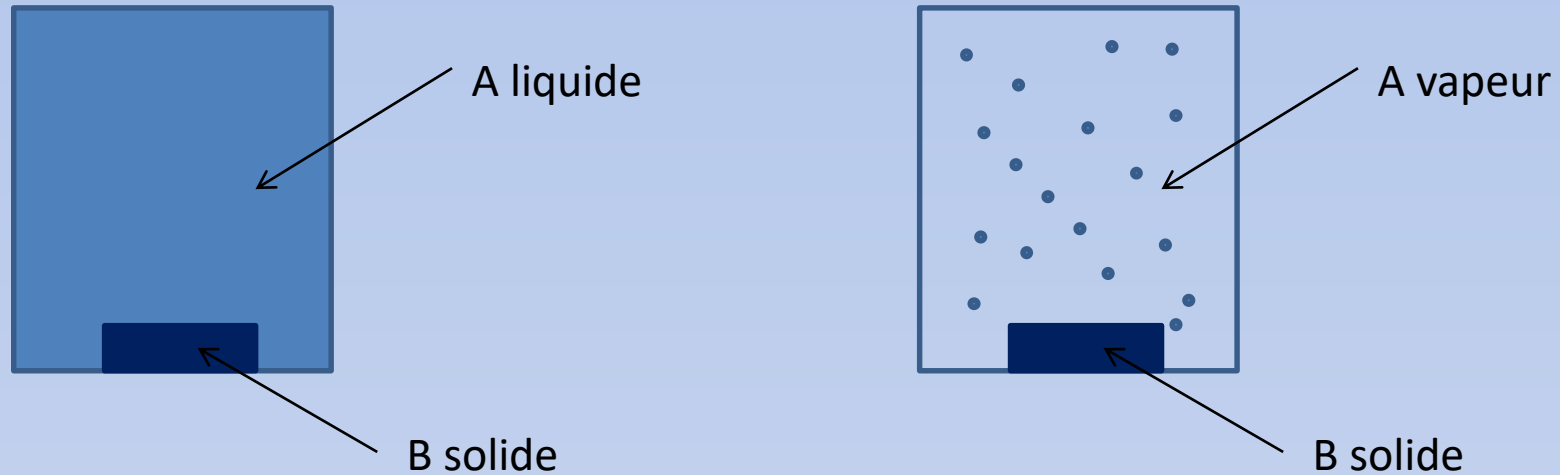
$\mu_A = \mu_B$ système à l'équilibre

$\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$ faible : système proche équilibre

$\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$ grand : système hors équilibre

En croissance, $\Delta\mu$ est la "force motrice"

Notion de sursaturation



$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{x}{x_{sol}} \right)$$

x concentration

$$\Delta\mu = RT \ln \left(\frac{P}{P_{vap}} \right)$$

P pression

En ajoutant le constituant en excès dans la phase A : sursaturation S
on brise l'équilibre et provoque la croissance.

NB : c'est réversible

De plus : la vitesse de nucléation (sur un germe ou substrat) est liée à la sursaturation par une loi du type $N = B \cdot \exp(-K/\ln(S))$

Communément admis : les croissances en solution se font **proches de l'équilibre thermodynamique**, c.a.d. qu'au dessus de l'interface en croissance, $\Delta\mu$ est petit.
C'est la cristallisation (théorie de Wulf, les anisotropies des énergies de surface dirigent la morphologie finale (facettes))



Méthodes de dépôt physique (évaporation, sputtering...) sont **hors équilibre thermodynamique** : supersaturation très forte, on parle plus de condensation/precipitation que de la cristallisation.

A hybrid of MOCVD & MBE that exploited the advantages of both the techniques

Gas source MBE (GSMBE)

The use of cracked arsine and phosphine for the epitaxial growth of GaAs, InP, GaInAsP, has been investigated in first by M. B. Panish in 1980 [51]

The use of cracker cells allow producing controllable fluxes of the dimers As₂ and P₂, giving improved control of the As:P ratio and thus growing high-quality III-V semiconductors [52]

Metalorganic MBE (MOMBE)

This system uses cracked V-elements & gaseous Group III sources

In 1985, N. Putz has demonstrated the growth of GaAs into a modified commercial system using TMGa and cracked arsine [53]

Chemical Beam Epitaxy (CBE)

The use of alkyl sources of both Group III and Group V elements was demonstrated in 1984 by W.T. Tsang [54] to grow device-quality GaAs, InGaAs and InP from.

The use of Group V alkyls, which had much poorer purity than the hydrides, was undertaken for safety reasons [55]

Material quality was improved when cracked arsine and phosphine were used [56]



Hydride vapor phase epitaxy - HVPE: an alternative technique

HVPE is the only III-V and III-N semiconductor crystal growth process working close to equilibrium controlled by the super-saturation of reactants at the substrate surface

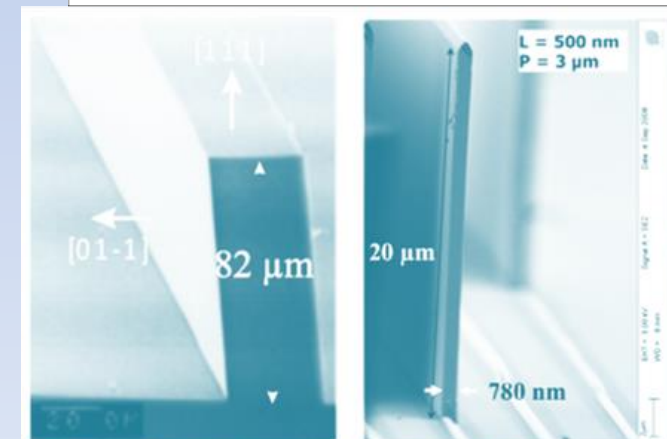
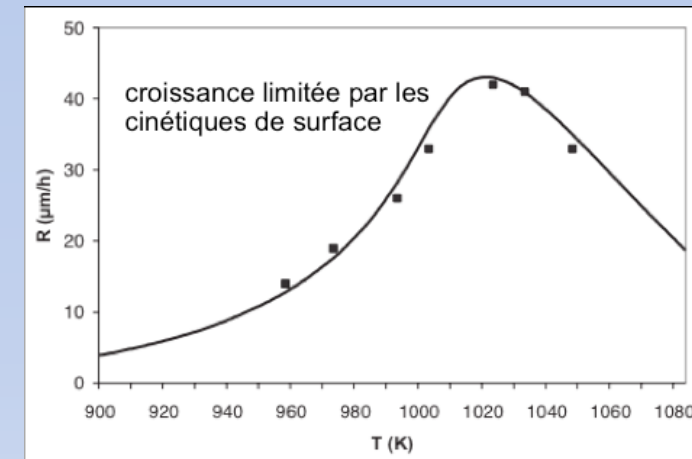
HVPE implements high mass inputs of hydride VH_3 and NH_3 , and chlorinated III-Cl gas precursors of which decomposition frequency is fast.

Because of the fast precursor decomposition, there is no kinetic delay, then inducing a fast growth rate of the solid

The variation of growth rate as a function of temperature shows the typical bell curve, related to growth controlled by thermodynamics and surface kinetics.

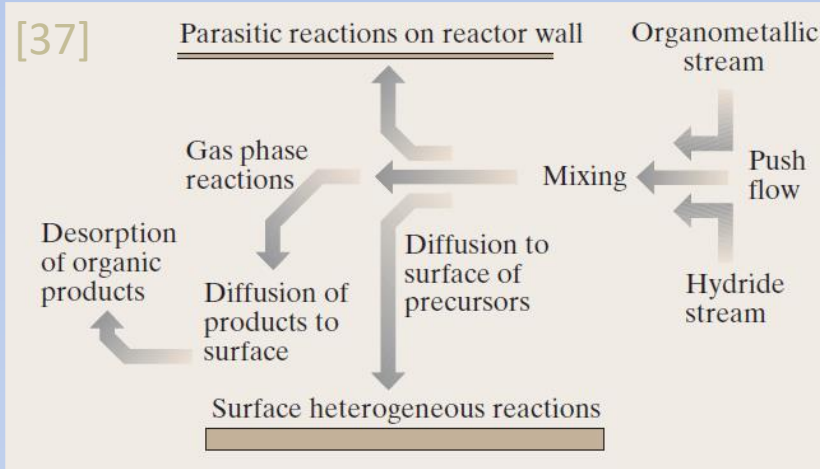
High growth anisotropy towards the controlled shaping of structures

The growth rate can be modulated by simply varying the mass input rate of the reactants. It is then possible to fully take advantage of the growth anisotropy of III-(V,N) crystals with a wide range of condensation rates, from 3 to more than 100 $\mu\text{m/h}$ as a function of the temperature, the vapor phase composition, for each face of the crystals.



GaAs: (left) $[-211]$ -stripe after 30 min-growth on GaAs(111)A - (right) $[1-10]$ -stripe after 15 min-growth on GaAs(001)

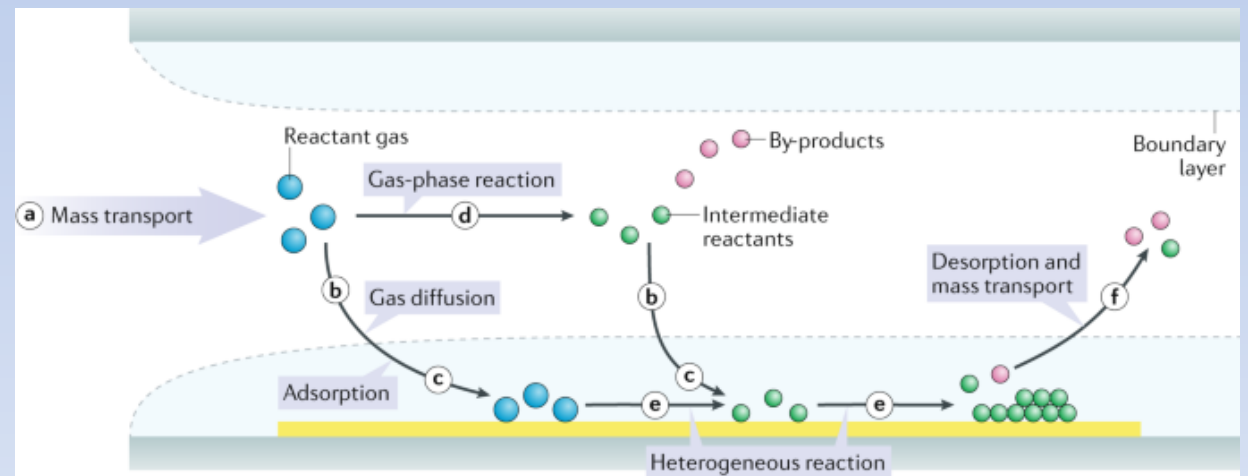
[71]



Precursors (MO for Group III source and hydride for the Group V source) are mixed outside and then introduced into the reaction chamber through injector directed onto a hot substrate.

The reaction of the precursors to yield the III–V compound on the substrate occur:

- in the hot vapor above the surface
- on the hot surface



[66]

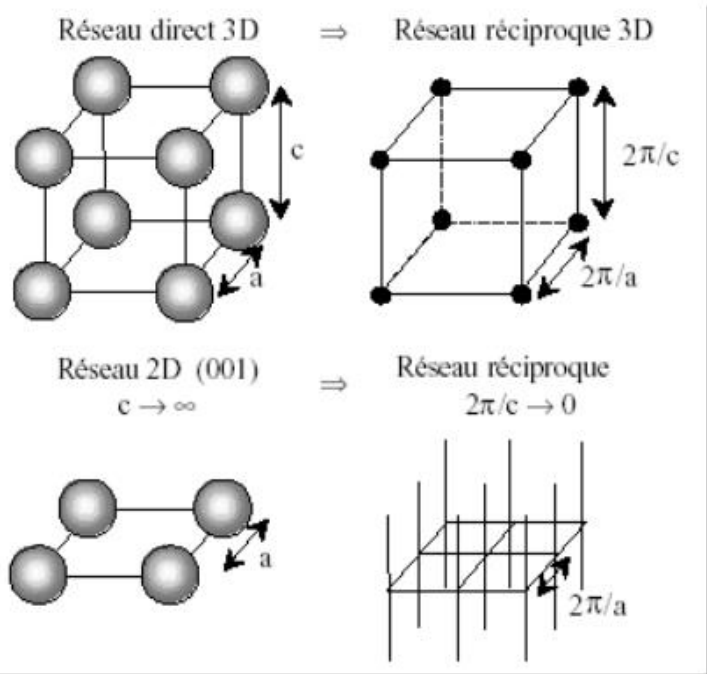
→ *InP MOCVD growth under V-element excess. The growth rate of InP is thus driven by the incorporation rate (IR) of the In active species, which depends on the attachment rate and on the diffusion lengths of the species [67]*



I - Principe: exemple d'un monocristal

L'image de diffraction résulte de l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald

réseau réciproque lorsqu'on sonde la surface ???



Pour un seul plan sondé : droites dans la direction [hkl] passant par les nœuds du réseau réciproque 2D du plan (hkl) examiné

Réseau réciproque 2D:

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 2\pi$$

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0$$

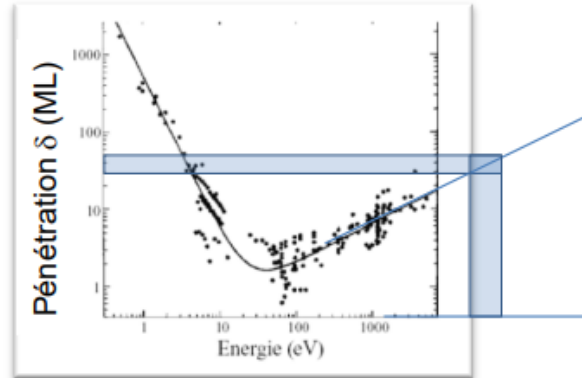
Correspond à la disparition de la condition de diffraction selon la normale à la surface



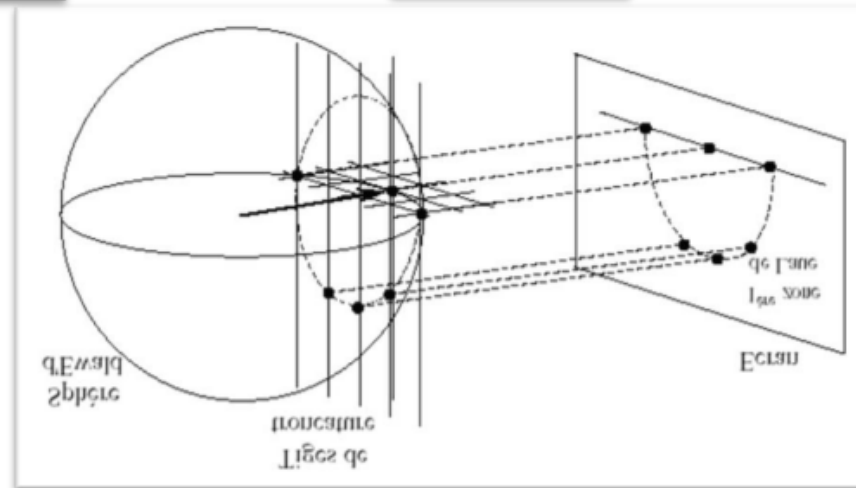
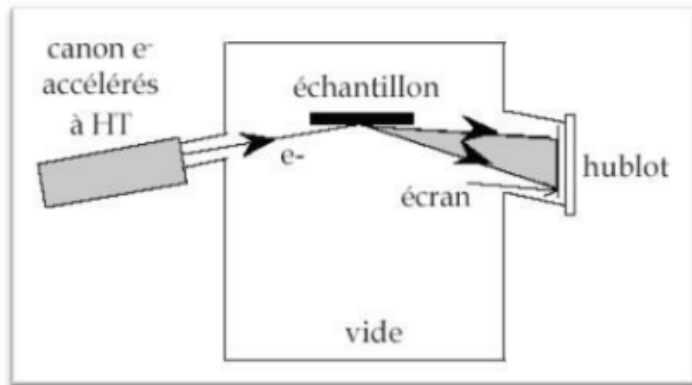
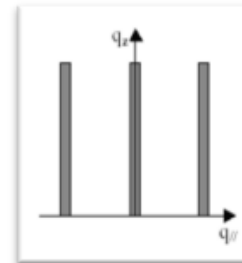
I - Principe: exemple d'un monocristal

Géométrie et images obtenues : RHEED

Energie des électrons : de 10 à 40 KeV : $\lambda \approx 0,01\text{nm}$



3δ très grand ! => incidence rasante.
1°: on ne voit que le dernier plan !



dans le cas idéal, cliché de points !
Réseau réciproque pas accessible directement ! Mais....

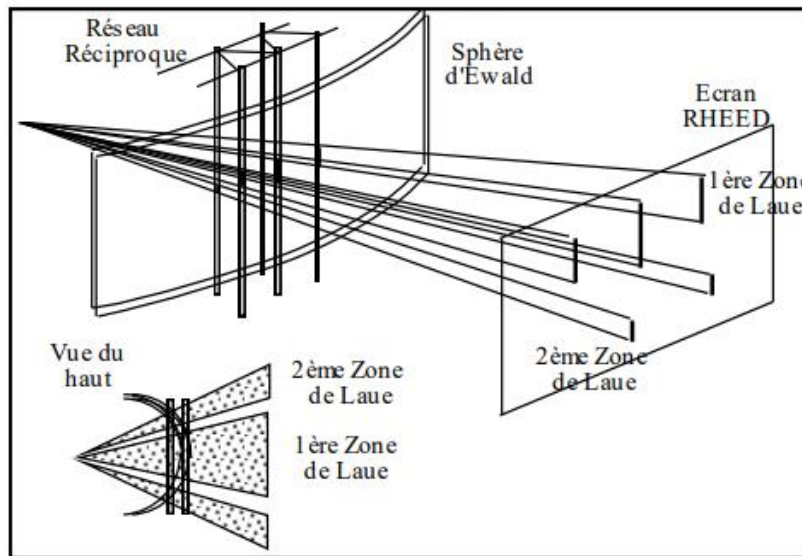
I - Principe: exemple d'un monocristal

Géométrie et images obtenues : RHEED

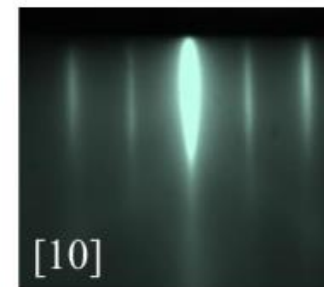
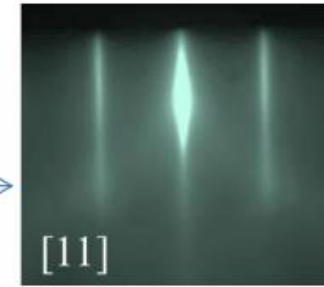
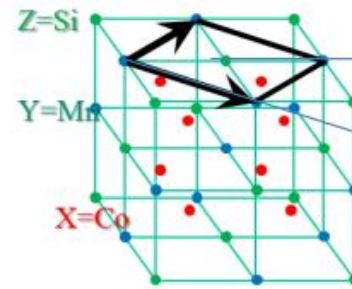
Des contraintes physiques vont simplifier l'analyse :

- la **sphère d'Ewald a une épaisseur finie** (relation d'incertitude)
- les **tiges ont une épaisseur finie** (taille finie des objets diffractants)
- λ très petite, rayon de la sphère d'Ewald très grand \approx plan

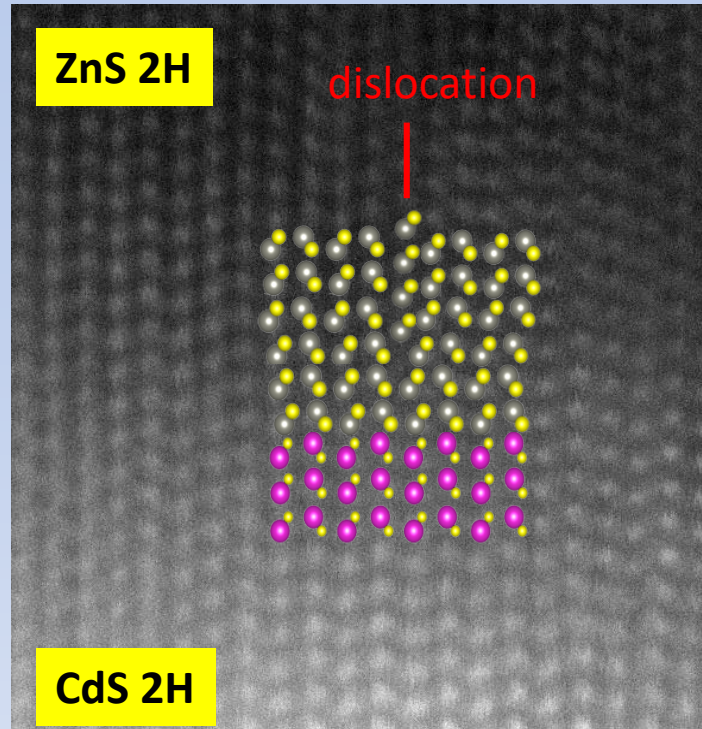
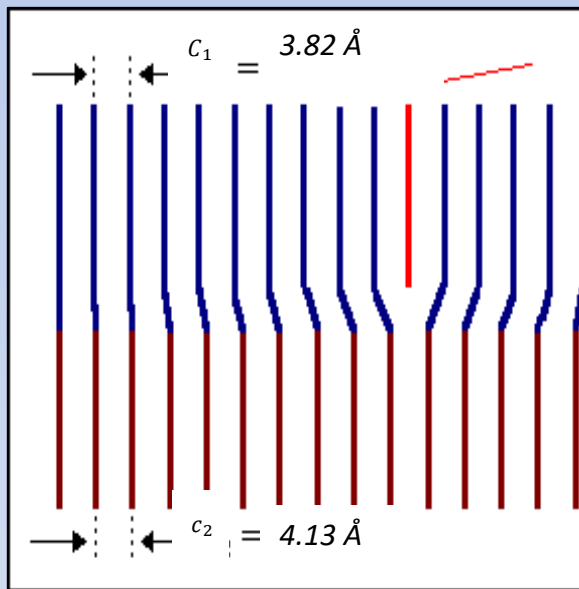
=> On « voit » les tiges de troncature



Exemple : Co_2MnSi



**En RHEED on « voit » les tiges.
Il faut reconstruire le réseau réciproque**





Bâti R&D dit "SAT" (1993)



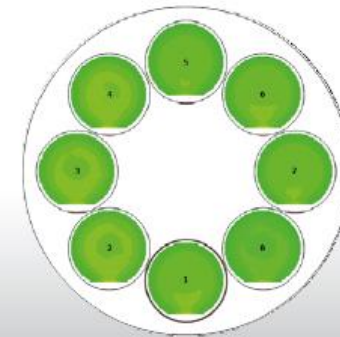
- horizontal 2x2 pouces
- Basse pression réacteur et OMs
- 5 lignes installées + 1 gaz (max 7+1)
- Tg 1000°C RF
- panneau de gaz et prog commande modulables rapidement

Système commercial MOCVD 2017

Process and Transfer Module



Copyright AIXTRON SE - 0516 - Information subject to change without notice



2134 Herzogenrath, Germany

AX +49 (2407) 9030-40

EB www.aixtron.com

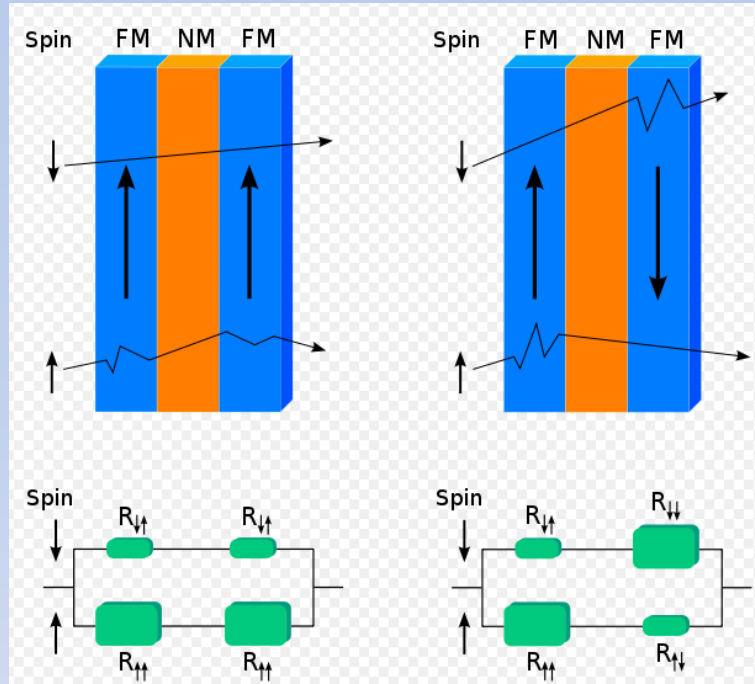
AIXTRON
Our technology. Your future.

Conclusion sur la technique MOCVD

- Principe simple
- Technique plus ou moins lourde en fonction des exigences du dépôt, homogénéité, séquences multicouches, contrôle des interfaces...
- Compréhension des phénomènes et mécanismes de croissance complexe!
⇒ Même si les simulations se développent, beaucoup d'empirisme!
- Epitaxie : facteurs intrinsèques (mismatch, énergies de surface) mais aussi conditions expérimentales déterminent la morphologie finale



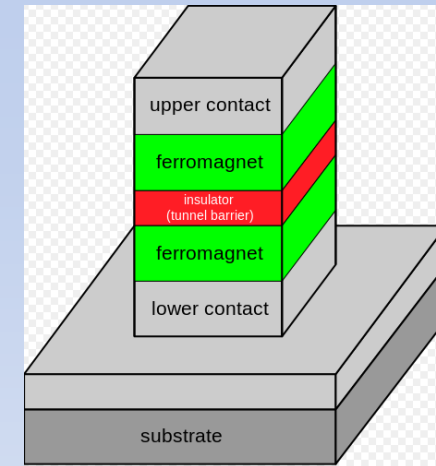
Albert Fert
Prix Nobel Physique 2007



Magnetorésistance géante (spin valve)
Fe / Cr / Fe :
3 nm / 1 nm / 3nm
Deux états de résistance très différents
Un champ magnétique externe induit
un renversement d'aimantation

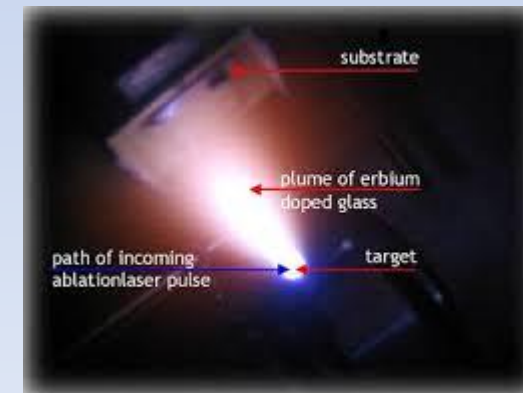
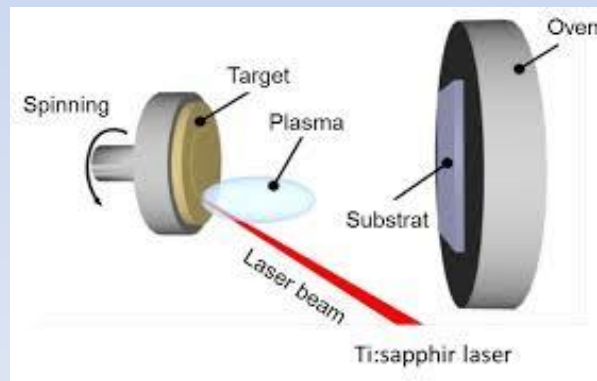
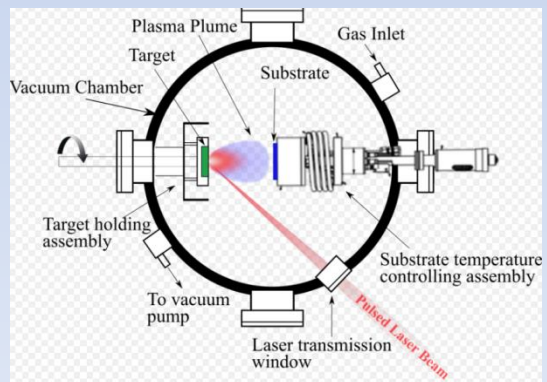
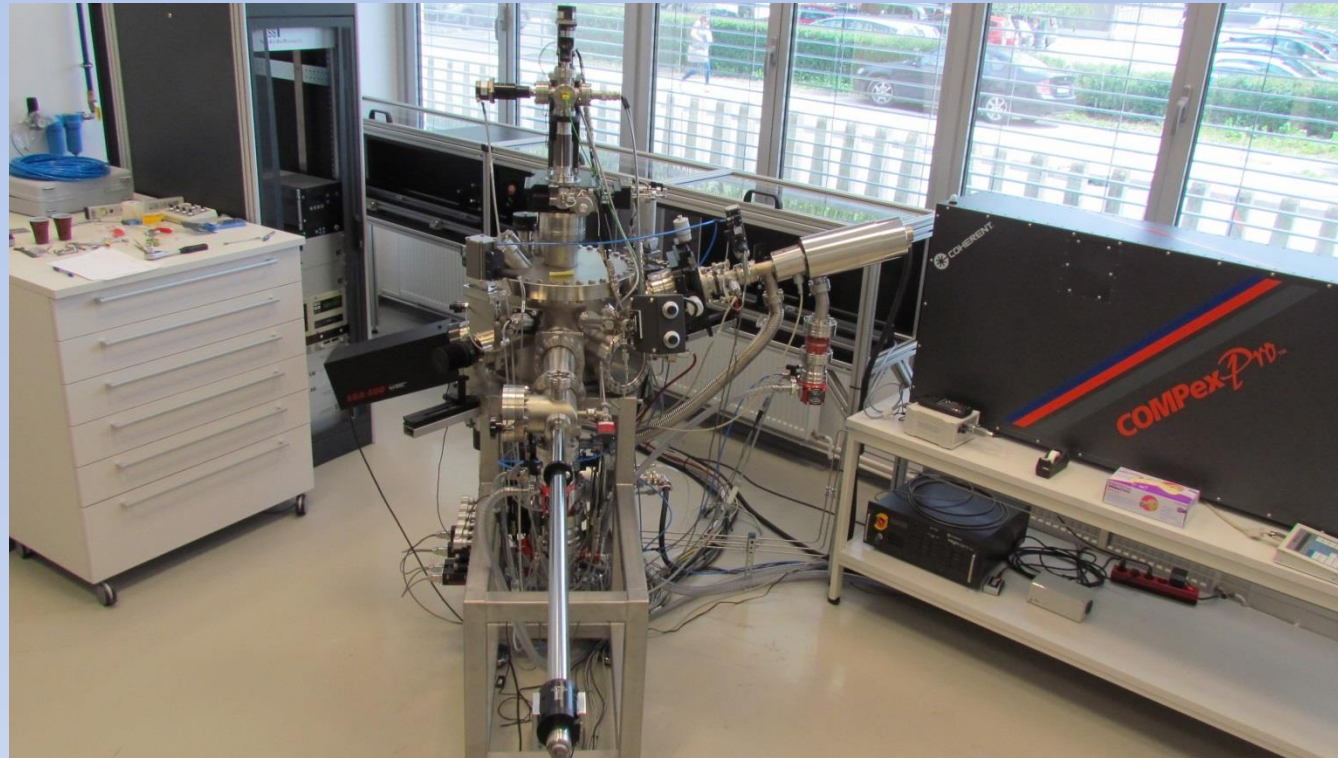


Tête de lecture
disque dur



Magnetorésistance à effet tunnel
Fe / MgO / Fe :
1 -2 nm

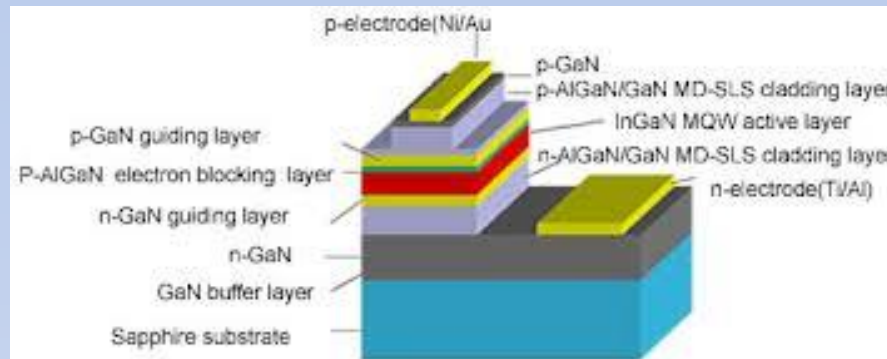
Pulse laser deposition (ablation laser)



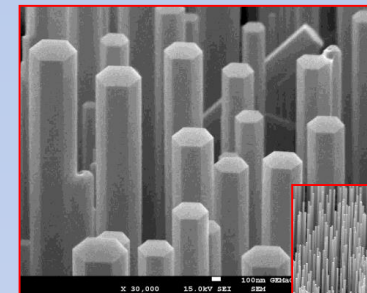


Grande variété de matériaux !!

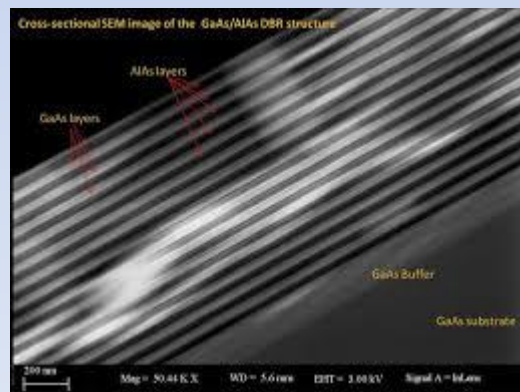
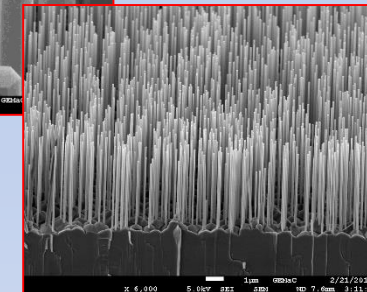
- III-V, II-VI semiconducteurs
- Oxydes fonctionnels
- Diamant...



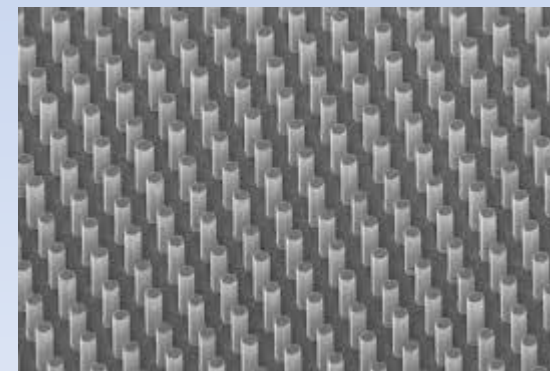
Diodes lasers (Pekin Univ.)



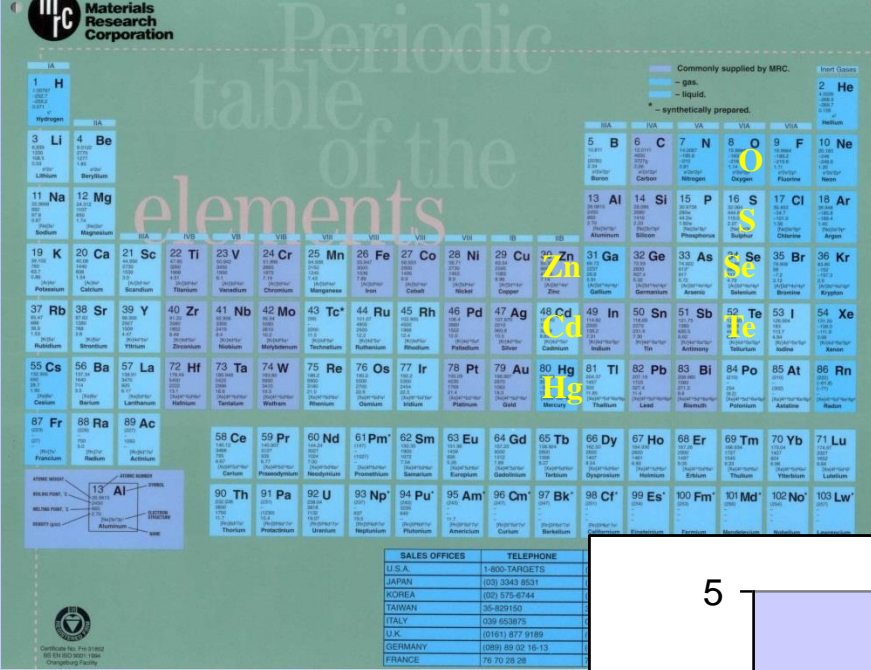
Fils ZnO (GEMAC)



GaAs/AlAs miroir de Bragg (Saha Inst., India)

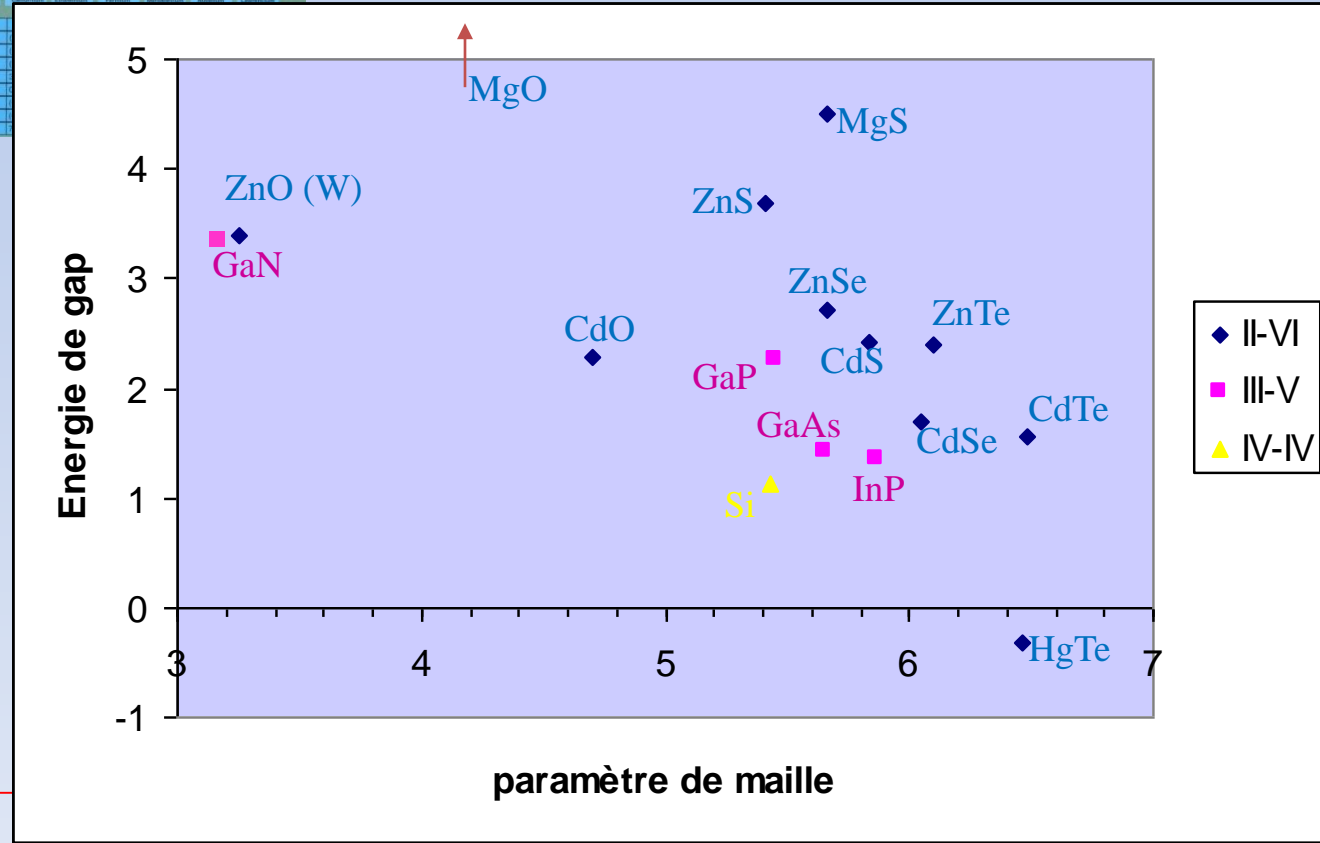


GaN nanorods on Si (Aledia, France)



Les semiconducteurs

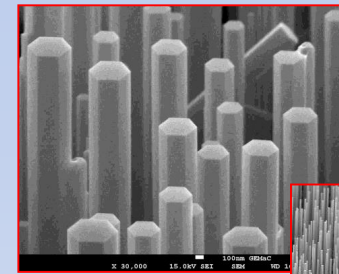
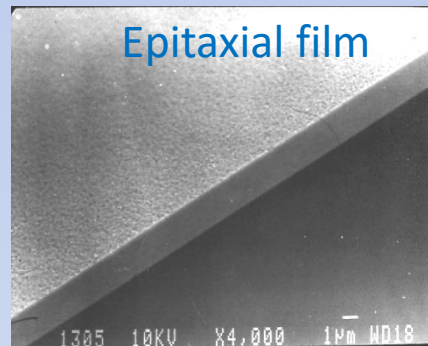
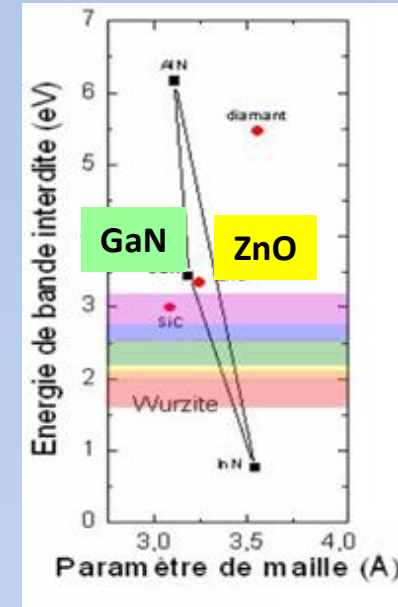
Silicium, germanium (col, IV) (électronique)
 GaAs, GaP, GaN, InP (III-V) (LEDs, télécoms)
 ZnO, CdTe (solaire), CdHgTe (détection IR)



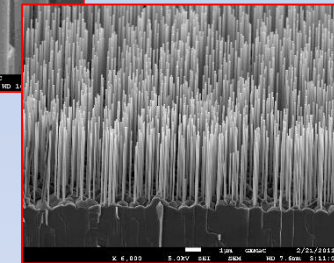
Le semiconducteur que l'on va faire croître : ZnO ?

ZnO : a combination of unique properties :

- Wide bandgap semiconductor (direct , 3.37 eV) => UV emission
- Wurtzite structure, "twin material" with GaN
- Exciton binding energy 60 meV !! Still alive at 300K !
- "Green" material, abundance of elements (Zn, Mg, O)
- Substrates available up to 3 inches (Tokyo Denpa)



Nanowires

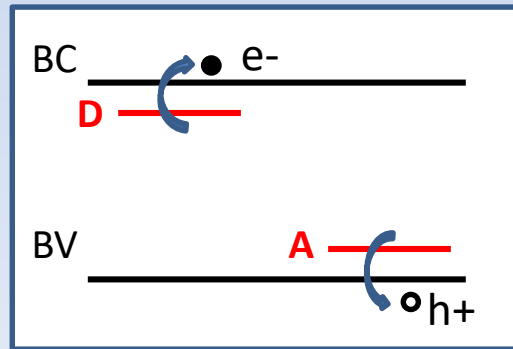


The big issue : p-type doping !!

If we want to consider ZnO as a semiconductor, it must be **doped**... (with impurities)

... n-type (donors **D**)

and p-type (acceptors **A**)!



GaN LED

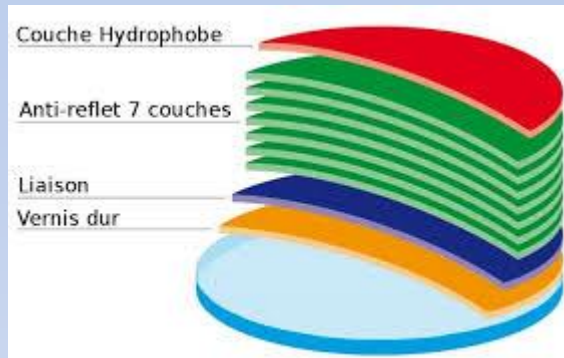




Silicon photonics and microelectronics



Revêtement de diamant



Ecrans

Les couches minces...
 ... de quelques
 nanomètres à quelques
 microns !
 (Propriétés de surface
 ou couches actives)



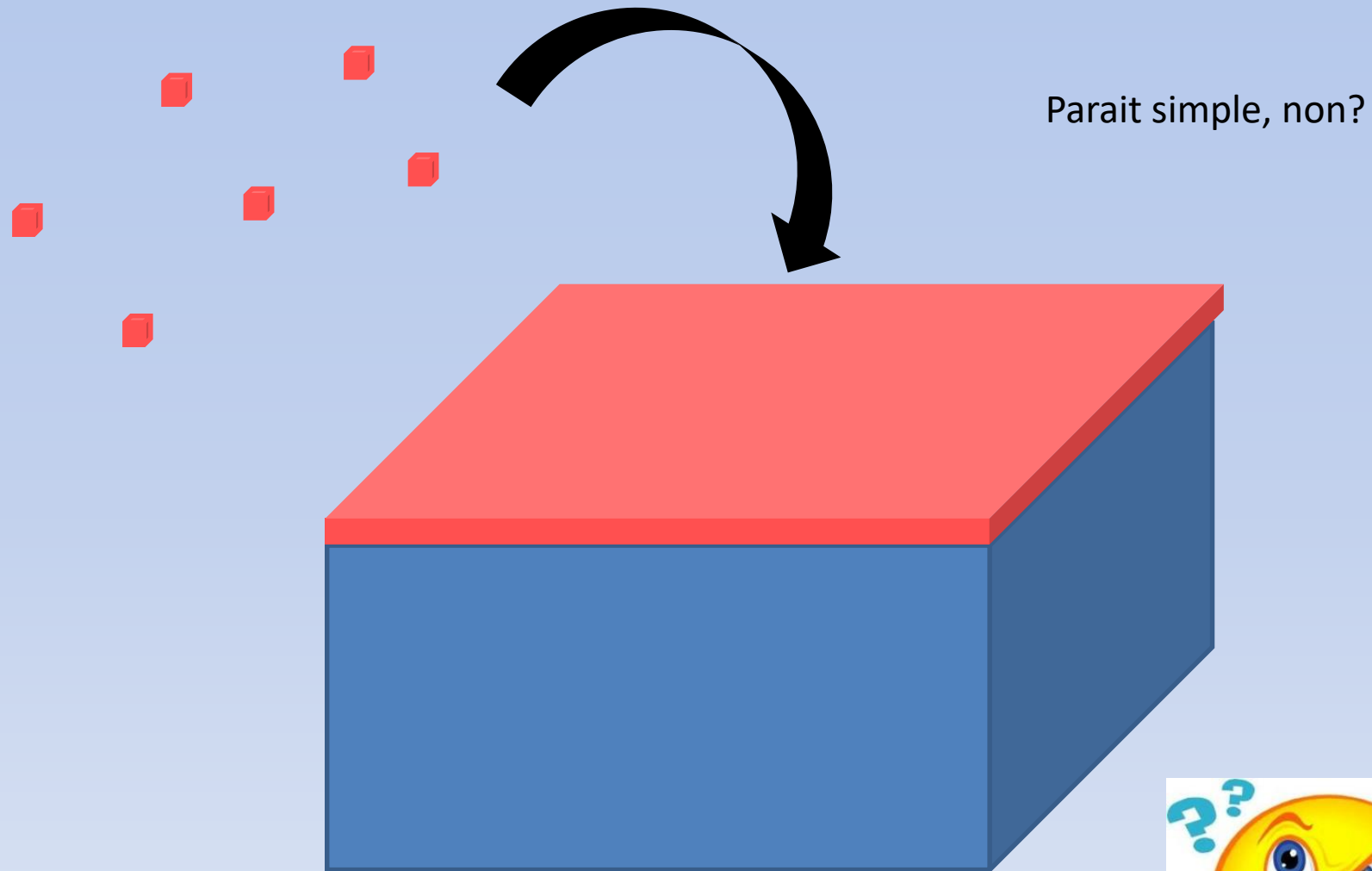
Verres

Traitement de surface :
 multiples applications : électronique,
 mécanique, aéronautique, cosmétique...



Chromage

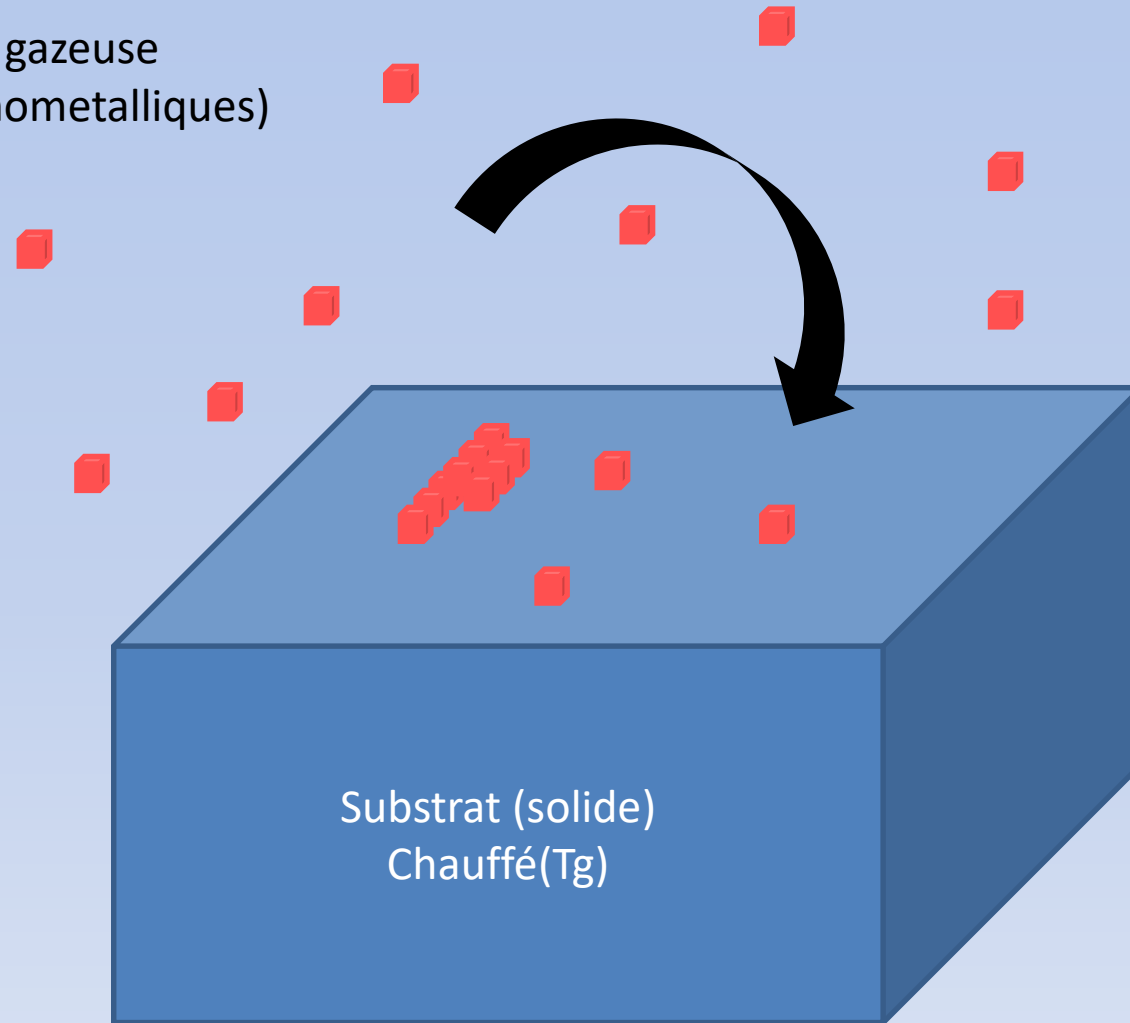
Comment faire croître une couche mince sur un substrat?



Comment contrôler l'épaisseur (au nm!)? la qualité du cristal?
l'uniformité? la composition cas d'un alliage (ex. $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$)?
... et à l'échelle industrielle !

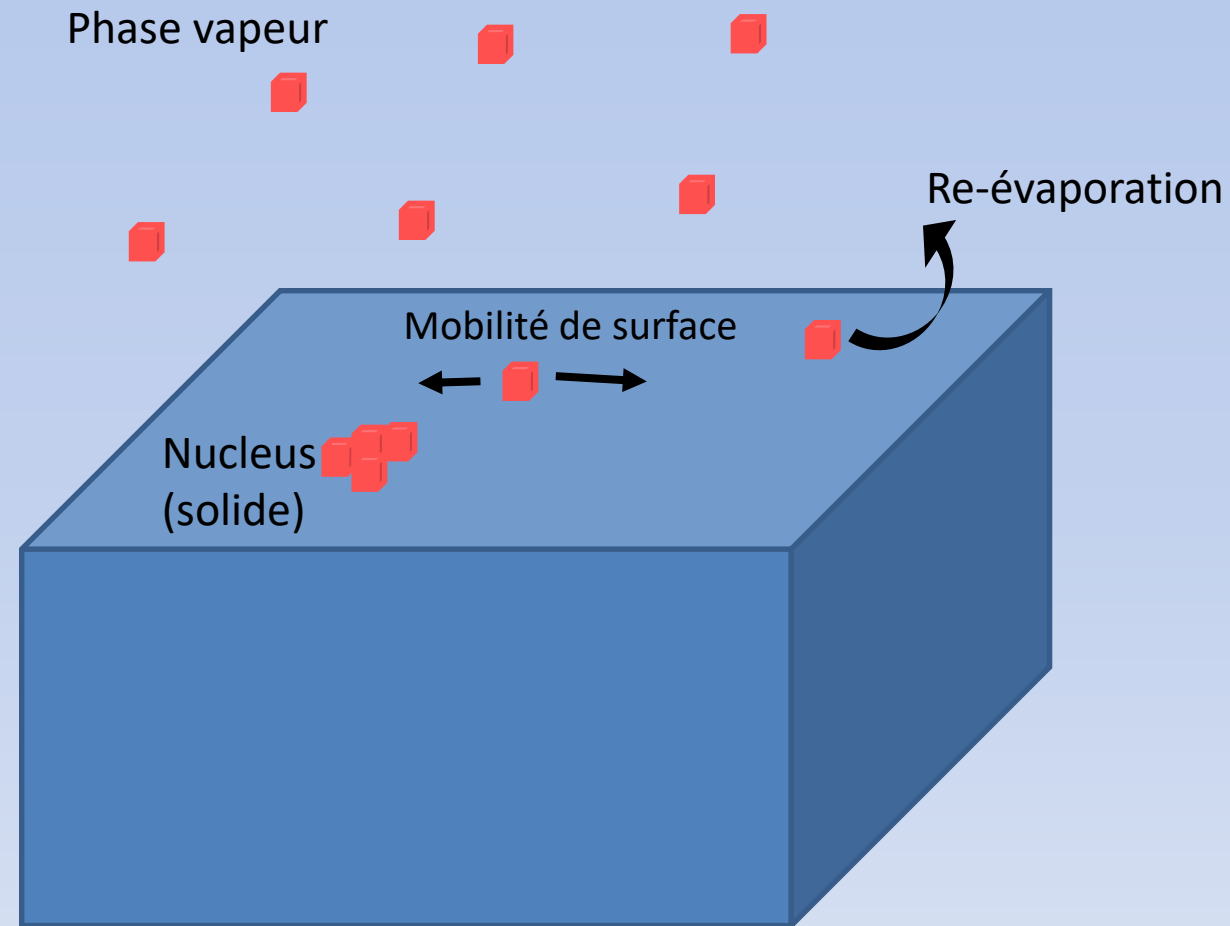


Phase gazeuse
(organometalliques)



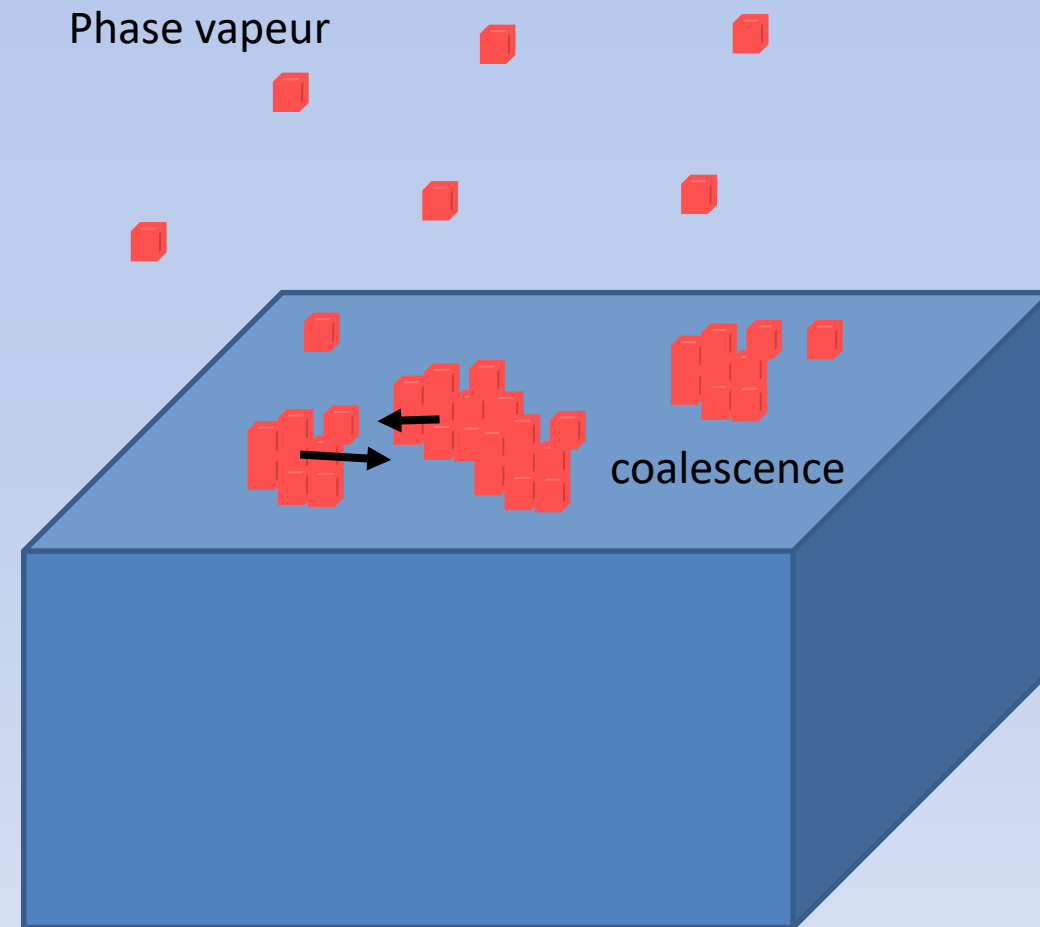
Ce qu'on veut faire...

Comment faire croître une couche mince sur un substrat?



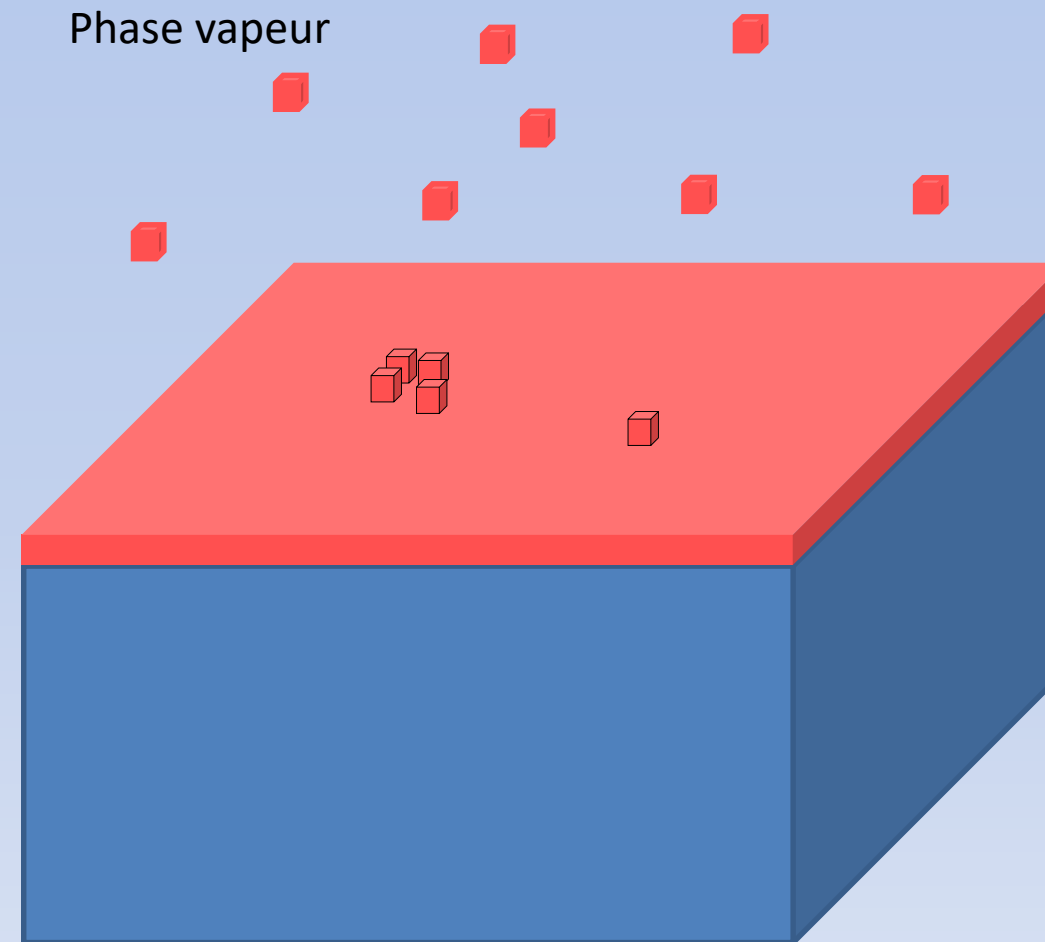
Nucleus : taille critique pour former un germe de croissance, énergétiquement stable

Comment faire croître une couche mince sur un substrat?



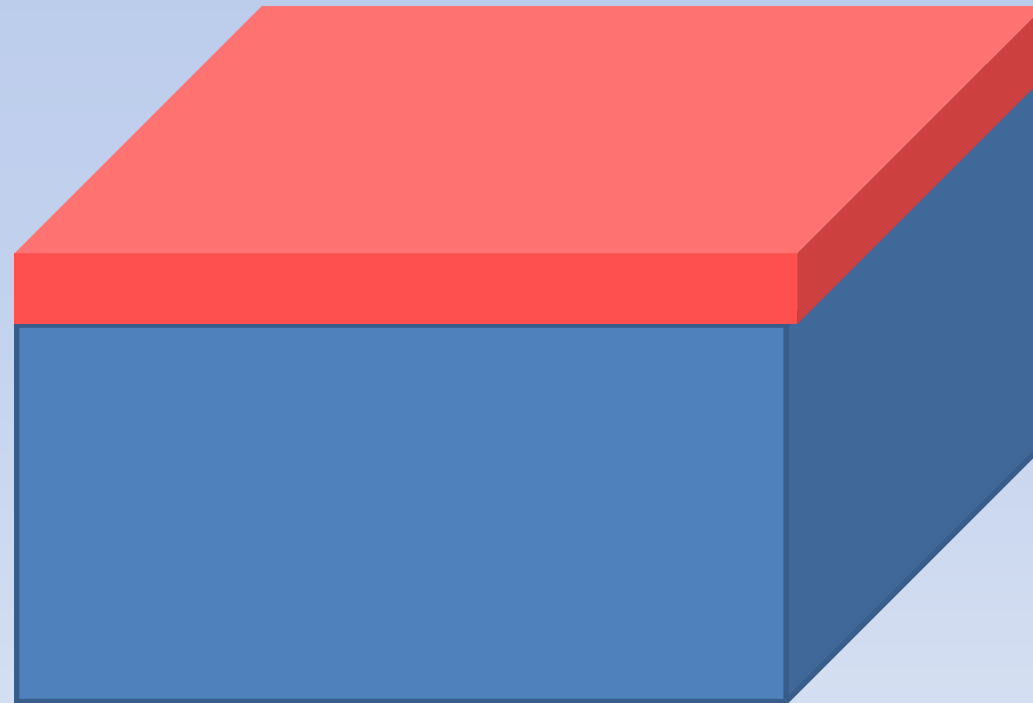
Croissance des germes et coalescence

Comment faire croître une couche mince sur un substrat?



Cas idéal : formation couche 2D continue, puis poursuite du dépôt « layer by layer »

Comment faire croître une couche mince sur un substrat?



Obtention possible d'une couche très lisse