

6 Schichtherstellung mit Metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD)

Mittels der MOCVD gelingt das Abscheiden polykristalliner, planarer Pyrit-Schichten auf verschiedenen Substraten. Je nach Verwendungszweck wurden Schichten auf einkristallinem Silizium, Quarzglas, Corningglas oder Sigradur (Glaskohlenstoff) abgeschieden.

In diesem Kapitel soll zuerst das Prinzip der MOCVD sowie die verwendete Anlage beschrieben werden. Im 3. Abschnitt wird auf die Prozessführung zur Herstellung undotierter FeS₂-Schichten eingegangen.

6.1 Grundlagen des MOCVD – Prozesses

Das Verfahren der Metallorganischen Gasphasenabscheidung (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD¹) ist seit den späten 60er Jahren bekannt [83, 84] und wurde insbesondere für die Herstellung von III-V-Verbindungshalbleitern verwendet. In den 80er Jahren kamen die Herstellung von II-VI-Halbleitern hinzu. Mit der Entwicklung von Niederdruckanlagen für die Schichtabscheidung bei 10-100 mbar gelang die Reduzierung unerwünschter Begleiterscheinungen wie Memory-Effekte durch Totvolumina oder Inhomogenitäten durch Turbulenzen und Konvektionsströmungen. Damit eignete sich das Verfahren auch zur Herstellung abrupter Grenzflächenübergänge und zur Abscheidung von Schichten aus einzelnen Monolagen. Mit diesen Verbesserungen gelang in den 90er Jahren die Herstellung niederdimensionaler Strukturen wie quantum wells [85] oder quantum dots [86].

In den 80er Jahren wurden die ersten kommerziellen MOCVD-Anlagen produziert. Anfänglich wurden diese hauptsächlich für Forschungszwecke eingesetzt. Inzwischen erlauben moderne Anlagen die simultane Abscheidung auf fünf 4"-Substraten und werden in der Produktion von Solarzellen, Leuchtdioden und Halbleiterlasern eingesetzt.

Beim Wachstum dünner Schichten mittels MOCVD werden gasförmige Verbindungen, die die für die Schicht benötigten Elemente enthalten (Precursor), mit einem Trägergas über die auf mehrere hundert Grad erhitzte Substratoberfläche geleitet. Über der Substratoberfläche

¹ Synonyme: MOVPE (metalorganic vapor phase epitaxy), OMCVD (organometal chemical vapor deposition, OMVPE (organometal vapor phase epitaxy)

6. Schichtherstellung mit Metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD)

werden die Precursor thermisch zersetzt, die Bruchstücke diffundieren zur Oberfläche und werden dort adsorbiert. Die Reaktionsprodukte werden von dem Trägergas abgeführt.

Für niedrige Wachstumstemperaturen hängt die Wachstumsrate von thermisch bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten ab. Man spricht von kinetischer Begrenzung der Wachstumsrate. Diese hängt exponentiell von der reziproken Temperatur ab. Bei hohen Wachstumstemperaturen wird die Wachstumsrate durch die Nachlieferung der Ausgangsverbindungen bestimmt. In diesem Fall erfolgen die Zersetzung der Edukte und deren Adsorption viel schneller als der Antransport, so daß die Wachstumsrate nun nicht mehr von der Temperatur abhängt, sondern linear von der Flußgeschwindigkeit des Trägergases und den Partialdrücken der Ausgangsverbindungen. In der Praxis arbeitet man in diesem transportbegrenzten Bereich, da dies eine genauere Regelung der Wachstumsrate und (bei ternären und quaternären Verbindungen) der Zusammensetzung sowie der Dotierung ermöglicht. Zusätzlich verwendet man bei Verbindungshalbleitern normalerweise ein starkes Überangebot eines Verbindungspartners. Dann wird die Wachstumsrate durch den Partialdruck des anderen Verbindungspartners gesteuert. Beim Wachsen von ternären Verbindungen wie z. B. $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$ wird außerdem durch das Verhältnis der Partialdrücke der Metall-Precursor die stöchiometrische Zusammensetzung x des Mischkristalls bestimmt. Einen detaillierteren Überblick über die physikalischen und chemischen Prozesse an der Grenzfläche Substrat/Gasphase und den Einfluß der verschiedenen Prozeßparameter findet man z. B. in [87].

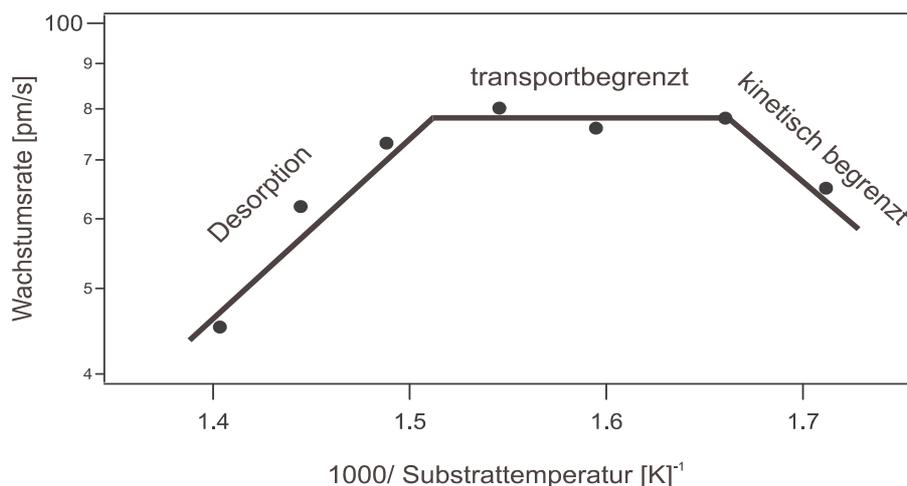


Fig. 6.1: Wachstumsrate von Pyrit in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur, nach [28].

6.2 Technischer Aufbau der MOCVD - Anlage

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten MOCVD-Abscheidungen wurde hauptsächlich die kommerzielle Anlage AIX 200 von Aixtron verwendet. Die wesentlichen Teile der Anlage sind das Gasmischsystem (Fig. 6.2), der MOCVD-Reaktor und das Abgassystem. Im Gasmischsystem wird das Trägergas (Stickstoff) mit den Ausgangsstoffen der MOCVD vermischt. Die Precursor befinden sich in flüssiger Form in sogenannten Bubbler, die vom Trägergas durchströmt werden. Abhängig von der Bubbler-Temperatur stellt sich über der Precursor-Flüssigkeit der Gleichgewichtsdampfdruck $p_v(T)$ der Verbindung ein. Die gasförmigen Precursorverbindungen werden dann vom Trägergas abgeführt.

Um den Dampfdruck in den Bubbler konstant zu halten, befinden diese sich in temperaturstabilisierten Bädern. Der Partialdruck der Precursor im Reaktor wird über den Fluß durch den Bubbler gesteuert. Es stehen insgesamt drei Kanäle für flüssige oder feste metallorganische Verbindungen zur Verfügung, von denen einer mit einer zusätzlichen Verdünnstufe ausgerüstet ist.

Alle Flüsse werden vor Wachstumsbeginn zunächst durch eine Vent-Leitung, die direkt zum Abgassystem führt, geleitet, damit sich der Fluß durch die Quellen stabilisiert. Zum Wachstumsbeginn werden die Metallverbindungen durch Umschaltventile in die Run3-/Run4-Leitung und die Schwefelverbindung in die Run2-Leitung geleitet. Am Reaktoreingang werden die Ströme aus Run3 und Run4 turbulent vermischt. Die Zusammenführung mit der Schwefelverbindung aus Run2 geschieht kurz vor dem Substrathalter.

Der Reaktor besteht aus einem inneren, rechteckförmigen Quarzglasrohr (Linerrohr), das direkt hinter dem Gasmischsystem angebracht ist. Das Linerrohr ist von einem zweiten Quarzglasrohr umschlossen, das mit Stickstoff gespült wird. Der Substrathalter besteht aus einem rechteckigem Graphit-Teller, der mit einer Halterung aus Quarzglasstangen an die richtige Position im Linerrohr gebracht werden kann. Auf den Graphit-Teller wird das Substrat gelegt. Für viele Versuche wurde zusätzlich eine im Vergleich zum originalen Graphit-Teller leichter zu reinigende Sigradurplatte zwischen Graphitteller und Substrat gelegt. Der Substrathalter kann mit drei, von wassergekühlten Reflektoren umgebenen Infrarotstrahlern von unten auf die gewünschte Wachstumstemperatur aufgeheizt werden. Die Temperatur wird durch zwei Thermoelemente, die sich im Inneren des Graphit-Tellers

6. Schichtherstellung mit Metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD)

befinden, kontrolliert. Der Reaktordruck wird durch ein Regelventil zwischen dem Ende des Linerrohrs und der dahinterliegenden Pumpe auf typischerweise 50 mbar eingestellt. Die Pumpe fördert die Abgase aus dem Linerrohr und der Vent-Leitung in einen Pyrolyseofen, der die giftigen Gase zersetzt. Die Abgase gelangen von dort in den Abzug und werden über einen zusätzlichen Aktivkohlefilter übers Dach abgeführt.

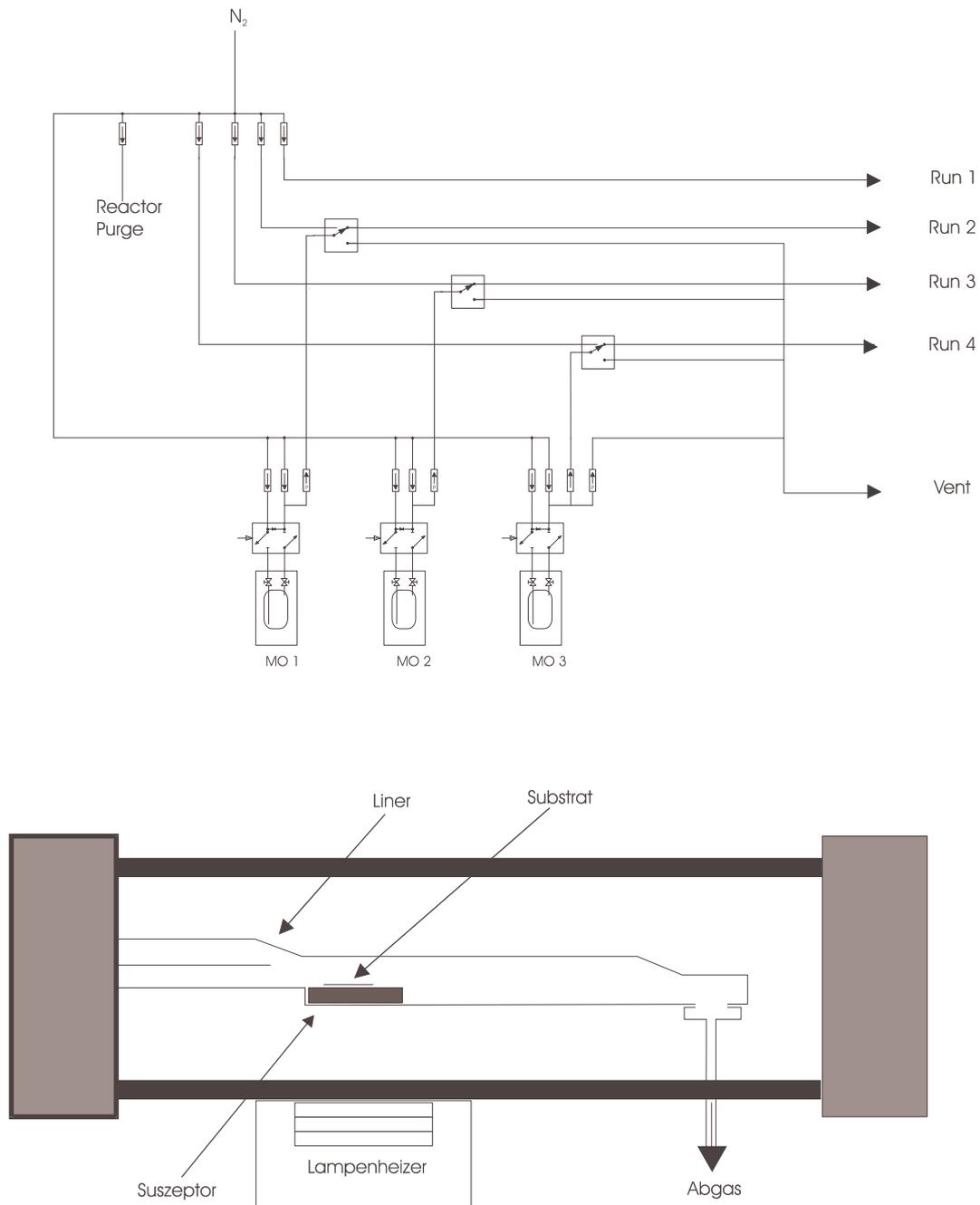


Fig. 6.2: Gasmischsystem (oben) und Reaktorgeometrie (unten) der Aixtron-MOCVD-Anlage.

6.3 Prozessparameter und Prozessführung zum Abscheiden von FeS₂-Schichten

Der Wachstumsprozeß in der MOCVD wird durch die folgenden Parameter beeinflusst:

- die Heizertemperatur T_H .
- den im Reaktor herrschender Gesamtdruck p_{tot} .
- die Gasflußrate des Hauptflusses Q_{main} .
- die Temperaturen der Thermostatbäder für Schwefelprecursor (T_S) und Eisenprecursor (T_{Fe}).
- die Gasflußraten des Trägergases durch Schwefel- und Eisenbubbler Q_{BS} bzw. Q_{BFe} .
- die Totaldrücke im Schwefel- und Eisenbubbler p_{BS} bzw. p_{BFe} .
- die Gasflußraten der Verdünnerrflüsse hinter dem Schwefel- und Eisenbubbler F_{VS} bzw. F_{VFe} .

Die Heizertemperatur und der Gesamtdruck wirken sich direkt auf den Wachstumsprozeß aus. Über die anderen Parameter können die über dem Substrat herrschenden Partialdrücke sowie die Gesamtflußrate kontrolliert werden.

Der Partialdruck p_S des Schwefelprecursors im Reaktor ergibt sich aus dem Verhältnis des Massenflusses des Precursors Q_S zum Gesamtfluß Q_{tot} , multipliziert mit dem Gesamtdruck:

$$p_S = \frac{Q_S}{Q_{tot}} p_{tot} \quad (6.1)$$

Der Massenfluß des Precursors wird bestimmt durch den Trägergasfluß durch den Bubbler, den im Bubbler herrschenden Gesamtdruck und den temperaturabhängigen Dampfdruck des Precursors p_{VS} :

$$Q_S = Q_{BS} \frac{p_{VS}}{p_{BS} - p_{VS}} \quad (6.2)$$

Für den Massenfluß und Partialdruck des Eisenprecursors gelten die zu Gl. 6.1 bzw. 6.2 äquivalenten Formeln. Um kleine Dotierungskonzentrationen zu ermöglichen, ist der

3. Bubblerzweig mit einer Verdünerstufe ausgerüstet. Bei ihm ergibt sich der Massenfluß des Cobalt-Precursors entsprechend Gl. 6.2, multipliziert mit einem Faktor, der sich aus dem Verdünerflußanteil ergibt:

$$Q_{Co} = Q_{BCo} \frac{p_{VCo}}{p_{BCo} - p_{VCo}} \frac{Q_{PCo}}{Q_{BCo} - Q_{VCo}} \quad (6.3)$$

Als Schwefel- und Eisenprecursor kamen die bereits von Höpfner und Thomas verwendeten Verbindungen Di-tert-Butyldisulfid (TBDS, Summenformel $[(CH_3)_3C]_2S_2$) und Eisenpentacarbonyl (IPC, Summenformel $Fe(CO)_5$) der Fa. Aldrich (Reinheit TBDS > 97 %, IPC 99.9 %) zur Anwendung. Die Eigenschaften beider Stoffe sind in [28] tabellarisch zusammengefaßt. Für die Abscheidung undotierter polykristalliner FeS_2 -Schichten wurden in [28] ein Satz Parameter gefunden, der im wesentlichen übernommen werden konnte. Diese Parameter sind im nächsten Kapitel in Tab 7.2 zusammengefaßt. Ebenfalls aufgeführt sind dort die sich aus diesen Einstellungen ergebenden Partialdrücke. Mit diesem Parametersatz gelang die Abscheidung phasenreiner Pyritschichten in einem Zweischnitt-Prozess: Beim Abscheiden einer Nukleationsschicht bei niedrigerer Temperatur entsteht zuerst eine ca. 20 nm dicke geschlossene Schicht, die neben FeS_2 aber noch Beimengungen von Markasit enthält. Wird auf diese Nukleationsschicht verzichtet, weist die Schicht Wachstumslöcher auf. Während des Aufheizens auf die Temperatur für die Hauptschicht, wandelt sich die Nukleationsschicht vollkommen in Pyrit um. Die Hauptschicht wird als reines Pyrit abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte nach folgenden Schritten:

1. Probe einlegen
2. Zweimal Reaktor auf 1 mbar evakuieren und anschließend mit Trägergas Stickstoff auf 1000 mbar belüften
3. Systemdruck p_{tot} für Prozess einstellen bei Trägergasfluß von 1000 sccm
4. Aufheizen der Anlage auf 600 °C und 10 min ausheizen
5. Einstellen der Temperatur für Nukleationsschicht und einpegeln lassen
6. Abscheiden der Bufferschicht 200 s
7. Aufheizen auf Temperatur für Hauptschicht unter Beibehaltung des Schwefelflußes

8. Abscheidung der Hauptschicht
9. Abkühlen auf 150 °C unter Beibehaltung des Schwefelflusses
10. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur belüften mit Trägergas und Probe entnehmen

Die Schritte 1 bis 4 dienen dem Entfernen der beim Einlegen der Probe in den Reaktor gelangten Laborluft und von Adsorbaten auf der Probenoberfläche und den Wänden des Reaktors. Die Beibehaltung des Schwefelflusses während der Abkühlphase verhindert eine Zersetzung der Pyritschicht.

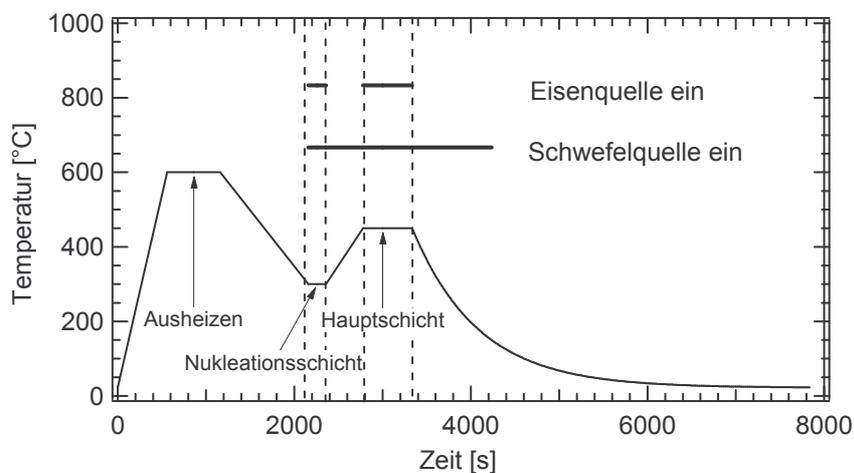


Fig. 6.3: Schematischer Verlauf der Substrattemperatur als Funktion der Zeit für eine typische Abscheidung.

Die Oberfläche von Corning-Glas-Substraten wurde vor der Beschichtung mit Aceton und Ethanol gereinigt und danach mit gereinigtem N₂ trockengeblasen. Silizium-Substrate wurden erst mit Ethanol von organischen Ablagerungen befreit und anschließend durch wiederholtes Oxidieren mit einer H₂SO₄-Lösung und Reduzieren mit verdünnter HF von der SiO₂-Schicht befreit. Die Details sind in [28] beschrieben.

Es zeigte sich, daß nach mehreren Abscheidungen der Graphitsuszeptor derart verunreinigt war, daß er nach der Standardreinigung noch Ablagerungen enthielt, die eine gleichmäßige Haftung der Schicht auf dem Substrat verhinderten. In kreisförmigen Bereichen löste sich die Schicht vom Substrat und rollte sich nach außen auf, woraufhin in der Mitte das Substrat neu beschichtet wurde (siehe Fig. 6.4). Nach gründlicher Reinigung des Suszeptors unter Einsatz von Schleifpapier traten diese Strukturen für 2-3 Abscheidungen nicht mehr auf. Als dauerhafte Lösung mit einer leichter zu reinigenden Substratträgeroberfläche wurde zwischen

6. Schichtherstellung mit Metallorganischer Gasphasenabscheidung (MOCVD)

Graphitsuszeptor und Probe eine 2 mm dicke Platte aus glasartigem Kohlenstoff (Sigradur) gelegt. Die Proben wurden entsprechend der vorherigen Positions mittig 2 cm hinter die zur Strömungsrichtung zeigende Kante von Suszeptor/Sigradurplatte gelegt. Durch diese Maßnahme mußte die optimale Wachstumstemperatur neu bestimmt werden, die sich von der in [28] angegebenen unterschied (siehe Tab. 7.2).

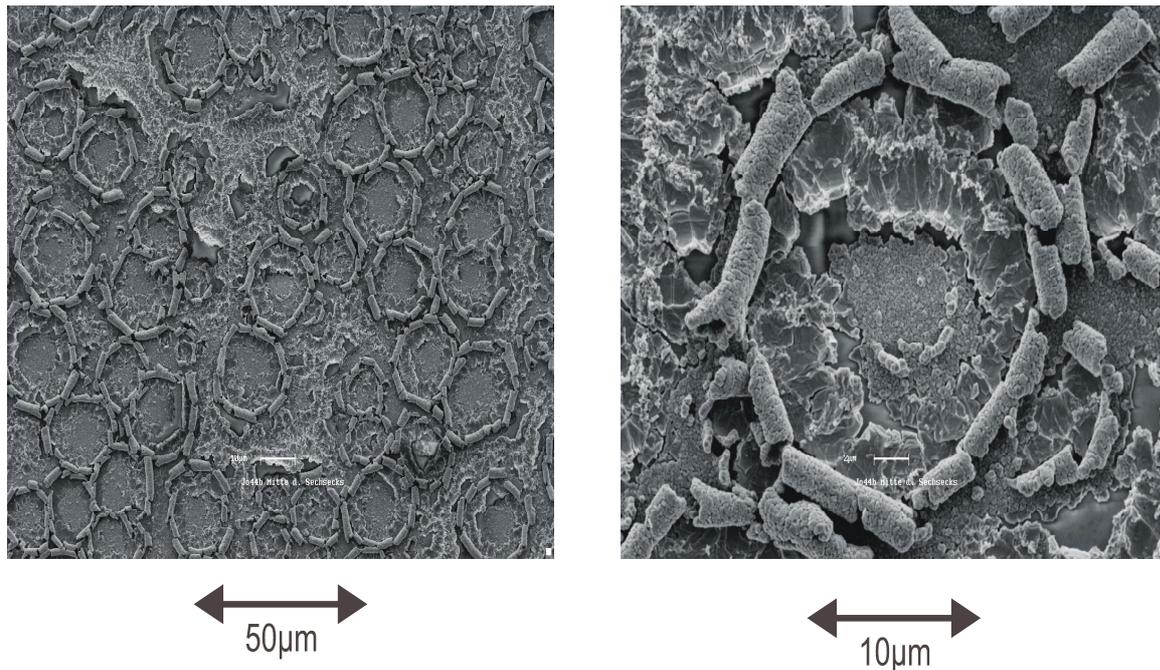


Fig. 6.4: REM-Bilder von kreisförmigen Strukturen in schlecht haftenden Schicht, verursacht durch unvollkommen gereinigten Graphitsuszeptor.

Fig. 6.5 zeigt XRD-Messungen von drei bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedenen Schichten von jeweils 80 nm dicken Schichten bei Verwendung der Sigradur-Platte. Das Diffraktogramm der bei 425 °C gewachsenen Schicht zeigt deutliche Beimengungen von Markasit. Bei Wachstumstemperaturen von 450 °C und 475 °C sind die Markasit-Reflexe verschwunden. Die bei 475 °C gewachsene Schicht ist optisch matt, was auf eine sehr rauhe Oberfläche zurückzuführen ist.

Die bei 450 °C gewachsene Schicht zeigt die typische messingglänzende spiegelnde Oberfläche des Pyrits. Die Temperatur von 450 °C wurde deshalb für alle folgenden Abscheidungen als Standardtemperatur gewählt.

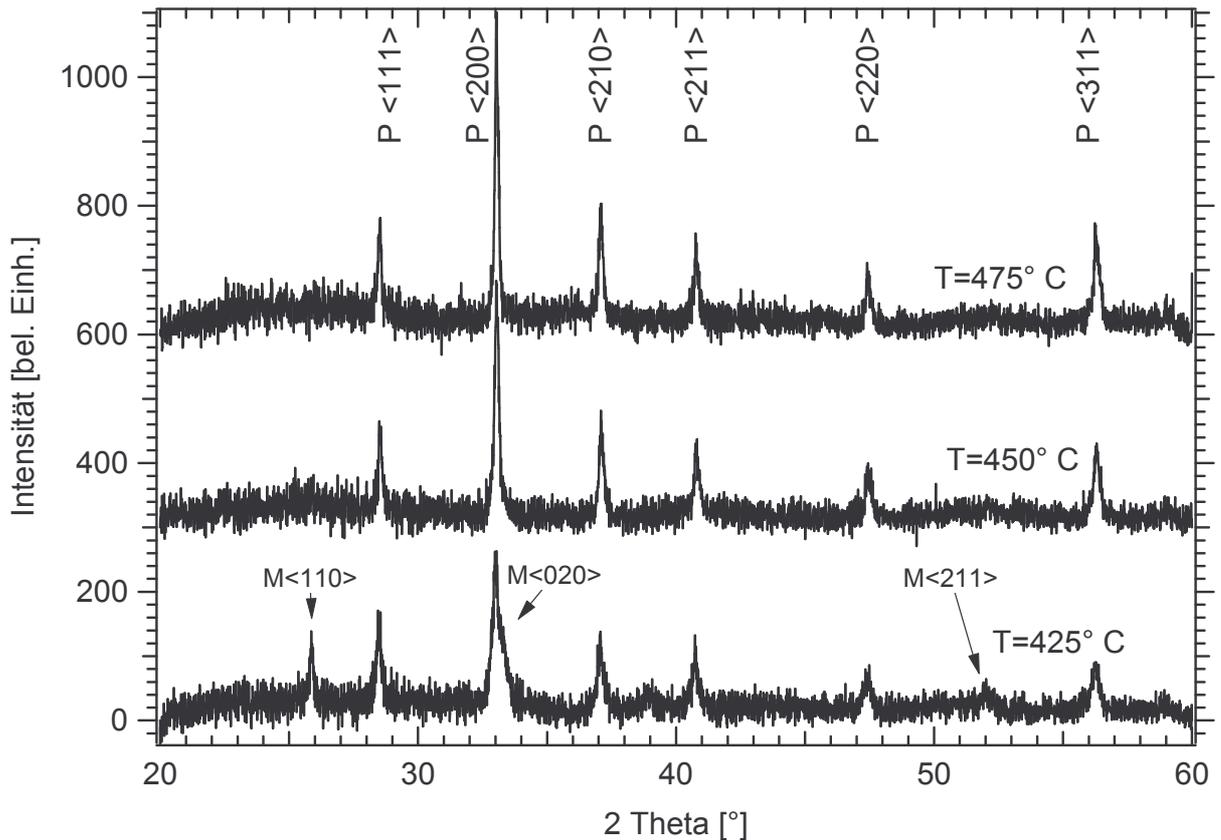


Fig. 6.5: XRD-Spektren von 80 nm dicken FeS_2 -Schichten bei unterschiedlichen Abscheidetemperaturen der Hauptschicht. Die mit M markierten Reflexe stammen von Markasit, die mit P markierten von Pyrit.

Die für das Wachstum phasenreiner Pyrit-Schichten benötigte höhere Temperatur bei Verwendung der Sigradurplatte ist durch den zusätzlichen Wärmewiderstand zwischen Graphitsuszeptor und Sigradurplatte zu erklären. Bei gleicher Temperatur am Ort der Thermoelemente im Graphitsuszeptor ist die für die Abscheidung relevante Temperatur an der Oberseite des Substrates bei Verwendung der Sigradurplatte geringer.

Die Sigradurplatte verringert den freien Abstand über dem Substrat. Dadurch wird das Strömungsverhalten geändert und führt zu einer Änderung der Wachstumsrate. Fig. 6.6 zeigt die mittels RBS bestimmte Schichtdicke als Funktion der Abscheidezeit der Hauptschicht, gemessen jeweils in der Mitte der $15 \times 15 \text{ mm}^2$ großen Proben. Die aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelte Wachstumsgeschwindigkeit beträgt 9.3 nm/min . Die Dicke der Nukleationsschicht ergibt sich aus dem Achsenabschnitt bei $t_M = 0 \text{ s}$ und beträgt 20 nm . Für diese Untersuchung wurden Substrate aus einkristallinem Silizium (001) verwendet. Aus vorhergehenden Arbeiten ist bekannt, daß die Wachstumsraten auf Silizium und Corningglas gleich sind [28].

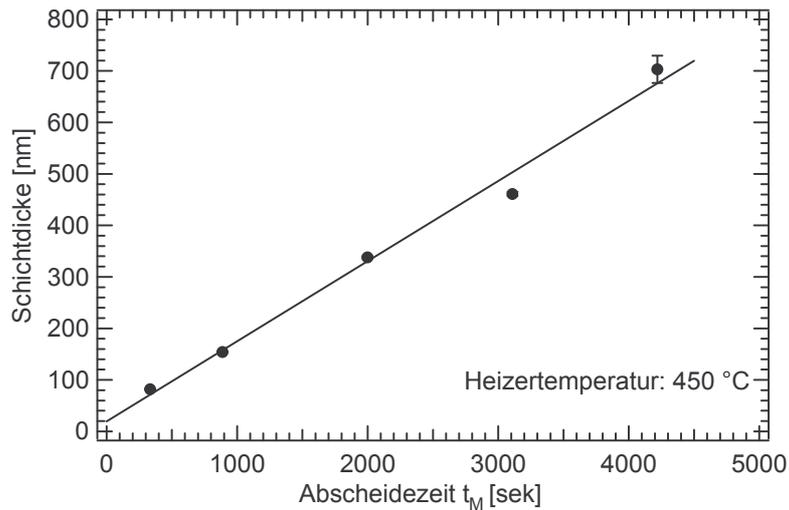


Fig. 6.6: Schichtdicke von Pyritschichten, abgeschieden auf Silizium-Substraten, bei Verwendung einer 2 mm dicken Sigadurplatte zwischen Graphitsuszeptor und Substrat bei Verwendung der Standard-Prozeßparameter (Tab. 7.2)

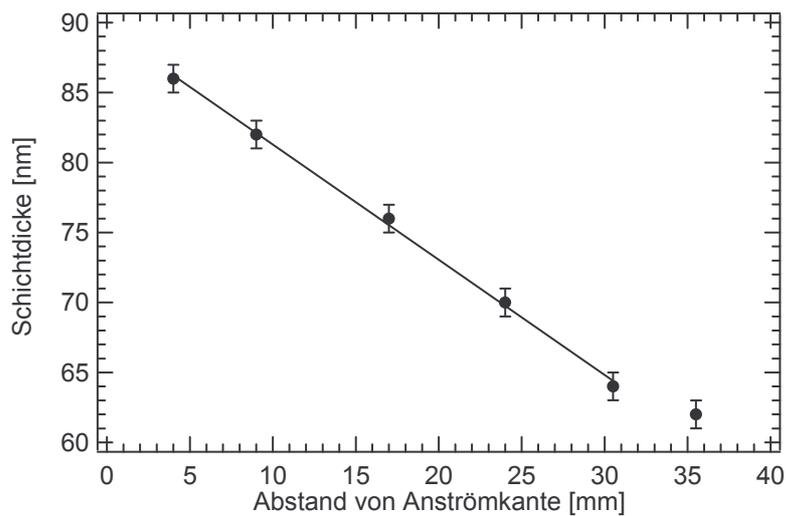


Fig. 6.7: Änderung der Schichtdicke entlang der Probe

Wie man in Fig. 6.7 sieht, ist die Schichtdicke über der Probenlänge nicht konstant sondern nimmt linear mit der Entfernung zur Probenvorderkante ab. Die Wachstumsrate reduziert sich demnach pro mm um ca. 0.15 nm/min.