

Дәріс 14.

Химиялық жеміру әдісімен беті нанотекстурленген кремнийді алу Нанотекстурленген кремнийдің қалыптасу сатылары, металл нанобөлшектерімен ынталандырылған химиялық жеміру әдістері

Дәрістің жоспары:

- 1 Химиялық жеміру әдісі
- 2 Металл нанобөлшектерімен ынталандырылған селективті химиялық жеміру
- 3 Нанотекстурленген кремнийдің қалыптасу сатылары

Кеуекті кремнийді (КК) алудың көптеген жолдары бар. Микроэлектронды процестер технологиясында реактивті ионды өңдеу әдісі жиі қолданылады. Бұл технология бақыланатын параметрлері бар реттелген кеуекті құрылымдарды алуға мүмкіндік береді, алайда, әдістеме күрделі техникалық орындауды талап етеді. Сондай-ақ, плазмахимиялық өңдеу әдістері мен электрохимиялық өңдеуден кейін, Si пластиналарында ең тұрақты сипаттамалары бар КК алу үшін HF немесе HCl концентрацияланған ерітінділеріне батырылатын электрохимиялық және химиялық өңдеулердің аралас тәсілдері де белгілі. Ең көп таралған Si монокристалды пластиналарының электрохимиялық және химиялық өңдеу әдістері болып табылады.

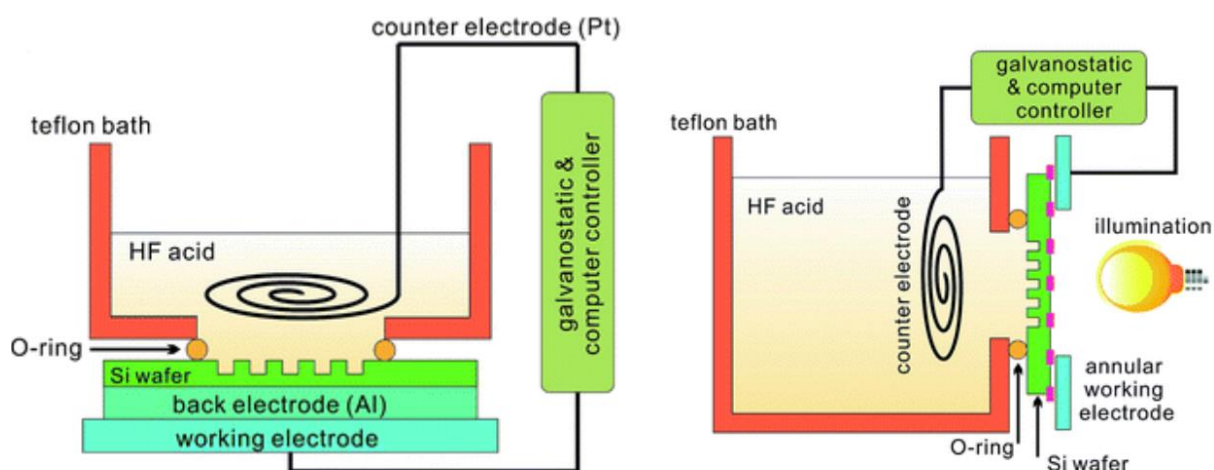
Әдебиеттерде HF және тотықтырғыш негізіндегі ерітіндіде КК алудың химиялық әдісі біртекті емес химиялық өңдеу деп кездеседі (БЕХӨ, stainetching – SE). Беттерді жақсы дымқылдату және өңдеу біртектілігі үшін бүкіл аудан бойынша осы ерітінділерге CH_3COOH жиі қосады. Бұл әдіс өзінің арзандылығы және технологиялық қарапайымдылығының арқасында кең таралған. HF және HNO_3 пайыздық концентрациясының оңтайлы қатынасын таңдағанда қалыптасатын қабықшалардың әр түрлі морфологиясы бар кеуекті құрылымдарды алуға болады. Негізгі артықшылығы БЕХӨ-құрылымдардың субмикрондық топологиялық өлшемдерін қалыптастыру мүмкіндігі болып табылады. Кемшіліктеріне осы әдіспен алынған кеуекті қабаттардың жұқа қалыңдығын (1мкм дейін), сондай-ақ қалыптасатын құрылымдардың қалыңдығы мен морфологиясы бойынша біртекті еместігін жатқызуға болады.

Si иондарының диффузиясы Фик заңына сәйкес кеуекті қабаттың қалыңдығының ұлғаюымен шектелетіні шектеуші фактор болып табылады. Сонымен қатар, бастапқы төсеніштің легірлеу деңгейінің ұлғаюымен қалың кеуекті қабаттарды құруға болады, бұл өңдеу жылдамдығын арттыратын ақаулардың болуына байланысты.

Химиялық өңдеуді үйлестіру кезінде нанобөлшектерді пайдаланып және пайдаланбай, қалыңдығы бойынша өзгеретін қасиеттері бар градиентті құрылымдарды қалыптастыру мүмкіндігі пайда болады.

Сонымен, металл жабыны бар химиялық өңдеу төсенішке қойылатын минималды талаптарымен нанокұрылымдардың кең спектрін жасаудың қарапайым, жылдам және әмбебап тәсілі болып табылады. Өңдеу әдісі монокристалды (c-Si), мультикристалды (mc-Si) және аморфты Si (a-Si), сондай-ақ басқа да GaAs, GaN және SiC сияқты материалдарға қолданылуы мүмкін. Алайда, КК-дің металдармен ластануы осы құрылымдарды одан әрі қолданбалы пайдаланудың қиындықтарын тудырады, сонымен қатар технологиялық процесс бағалы металдарды пайдаланатын болғандықтан электрохимиялық өңдеумен салыстырғанда қымбат болып табылады.

Қазіргі уақытта кеуекті құрылымдарды алудың ең өзекті тәсілі әр түрлі концентрациясы бар HF негізіндегі электролит ерітінділерінде Si пластинасын анодтау болып табылады. Анодтық өңдеу үшін электрохимиялық ұяшықтардың негізгі типтері 6-суретте көрсетілген.



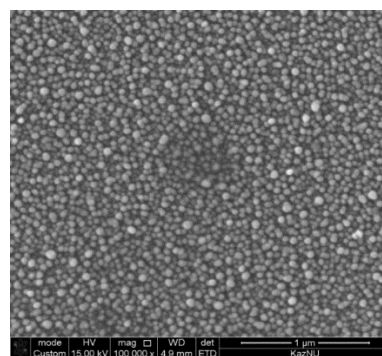
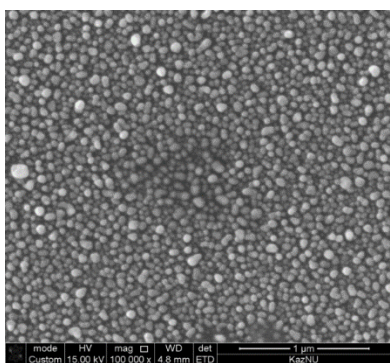
Сурет 14.1 - HF ерітінділерінде (а) p-Si және (б) n-Si электрохимиялық өңдеуге арналған эксперименттік қондырғылардың сұлбасы [60]

Екі жақты КК үлгілерін дайындау үшін пластинаның екі жағы электролитпен суланатын қос резервуары бар электролиттік ұяшықта жүргізіледі. Бұл жағдайда электрохимиялық өңдеу процесі жиілігі әдетте 0,1 Гц құрайтын импульстік тоқты беру кезінде іске асырылады. Қалыптасатын кеуекті қабаттардың морфологиясы, кеуектілігі мен қалыңдығы бірдей болады. Қабаттардың қалыңдығы 50 мкм-ге жетеді, содан кейін өңдеу процесі кеуекте F- иондарының жетіспеушілігіне байланысты тоқталады. Ұқсас тәсілмен қалдық көлемді Si өте жұқа қабаты бар құрылымдарын алу үшін ультражұқа пластиналарды пайдалана отырып, екі жақты үлгілерді жасайды. Si өңдеу бос заряд тасымалдағыштар бар кезінде орыналады. Осылайша, жоғары легіріленген Si жағдайында көлемді қабаттың қалыңдығы тек бірнеше ондаған нанометрді құрауы мүмкін.

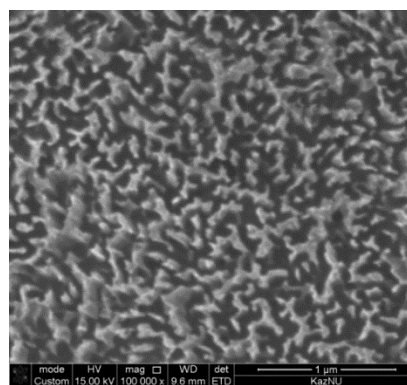
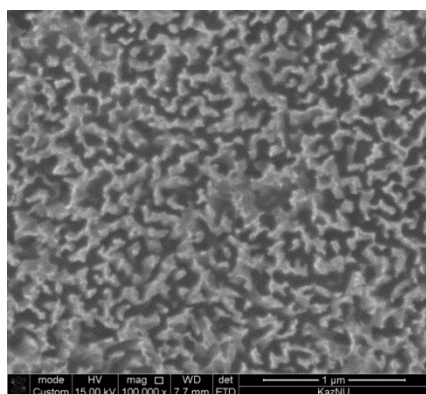
Селективті химиялық жеміру әдісімен текстурленген кремний қабатын алудың әдістемесі

Шағылу коэффициенті төмен антишағылдырушы нанотекстурленген қабатты жасауда металл нанокластерлерімен ынталандырылған селективті химиялық жеміру әдісі қолданылды. Эксперимент үшін өткізгіштігі р-типті, меншікті кедергісі 10 Ом*см беті тегістелген кремний пластиналары қолданылды. Антишағылдырушы нанотекстурленген қабатты жасауда екі сатыдан тұратын химиялық өңдеу жүргізілді. Химиялық өңдеуден бұрын беті тегістелген кремний пластиналары бірнеше рет тазарту сатыларынан өткізілді. Алдымен кремний пластиналарын 97% спиртпен сүртілді, одан кейін хромпик ерітіндісін 70°C температурада 1 сағат ұсталды. Хромпик ретінде бихромат калийдің азот қышқылындағы ерітіндісі алынды. Хромпик ерітіндісінде тазартылған кремний пластиналары дистилденген суда бірнеше рет шайылып, одан кейін дистелденген суда 10 минут қайнатылды. Тазартудың соңғы сатысында аммиак+су+сутегі тотығы негізінде дайындалған арнайы ерітіндіде 30 минут қайнатылды. Бұл экспериментте ең маңыздысы ол тазалау сатысы, кремний пластиналары мінсіз таза болуы тиіс, толық таза болмаған жағдайда химиялық өңдеудің бірінші сатысында күміс нанокластерлері пластинаның бетіне отырмайды. Химиялық өңдеудің бірінші сатысы фторлы қышқылда және AgNO₃ жүргізілді. Фторлы қышқылдың ерітіндісі HF:H₂O=1:4 концентрациясында алынды. Ерітіндідегі күміс нитратының концентрациясы 4 ден 10 mM, жеміру ұзақтығы 10 - 60 секундқа созылды. Күміс нанокластерлерімен ынталандырылған селективті химиялық жемірудің бірінші сатысында кремний пластиналарының бетіне күміс нанокластерлері отырады. Өңдеудің екінші сатысында фторлы қышқылмен сутегі тотығының судағы ерітіндісі алынды. Өңдеудің екінші этапында кремний 250-300 нм тереңдікке дейін жемірілуі тиіс. Жемірілу тереңдігі химиялық өңдеудің ұзақтығына тікелей тәуелді болды. Өңдеудің бірінші сатысында эксперимент барысында күміс нитратының 0.008M оңтайлы концентрациясы анықталды, ерітінді концентрациясы HF:H₂O=1:4, химиялық өңдеу ұзақтығы 10 секунд.

Екінші этап $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:2:10$ ерітіндісіне күміс нанокластерлері отырғызылған кремний пластиналарын 30 секунд бойы батырып алу әдісі бойынша жүргізілді. Соңында кремний пластиналады дистелденген суда шайылып, кептіру шкафында 10 минут бойы 105°C температурада кептірілді.



Сурет 14.2 - AgNO_3 концентрациясы 8 mM $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ ерітіндісінде 10 және 20 секунд ішінде өңдеудің бірінші сатысынан өткен кремний пластиналарының СЭМ бейнесі



Сурет 14.3 – Текстурленген үлгінің СЭМ бейнесі. Үлгілер 6 мм (сол жақта) және 8 мм (оң жақта) концентрациясы бар AgNO_3 ерітіндісінде 20 сек өңдеу кезінде алынған, екінші кезеңнің ұзақтығы 60 сек.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

- 1 Селективті химиялық жеміру әдісі неше кезеңнен тұрады?
- 2 Металл нанобөлшектері кремний бетінде қалай түзіледі? Күміс нитратының молярлық концентрациясын қалай есептейсіз?
- 3 Текстурленген үлгінің морфологиясы, жемірілу тереңдігі қандай параметрлерге байланысты?

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2005, -134 с.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. (Синергетика: от прошлого к будущему). М.: КомКнига, 2006, -592 с.
3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии, (Мир материалов и технологий). М.: Техносфера, 2006, -336 с.