

Дәріс 9. Жартылай өткізгішті материалдардың нанотехнологиясы. CVD және PVD әдістері. Шала өткізгіш кванттық нүктелерді алу технологиясы.

Дәрістің жоспары:

- 1 Эпитаксиалды өсу механизмі
- 2 CVD – газдық фазадан химиялық тұндыру әдісі
- 3 PVD – газдық фазадан физикалық тұндыру әдісі

Көптеген материалдардың таза беттерін алудың классикалық әдісі – ультра жоғары вакуумда булану және конденсация әдістері. Вакуумды булану арқылы алынған металдардың немесе қарапайым жартылай өткізгіштердің жұқа жабындары әдетте поликристалды немесе аморфты болады, яғни оларда беттің белгілі бір кристаллографиялық бағыты болмайды.

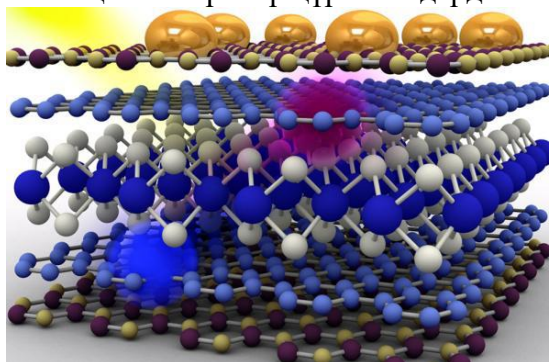
Көп қабатты құрылымдар технологиясы қабатты құрылымды материалдарының жоғары өсу сапасын және осы материалдар арасындағы шекараларды жетілдіруді қамтамасыз етуі керек. Тек осы жағдайда ғана жартылай өткізгіш асқынторларға және көп қабатты магниттік құрылымдарға негізделген мүмкіндіктерді жүзеге асыруға болады.

Жоғары сапалы жұқа пленкалар мен көп қабатты құрылымдарды алу үшін көбінесе тиісті монокристалды субстраттағы пленка материалының эпитаксиалды өсу механизмдері қолданылады. Ультра жоғары вакуум жағдайында әртүрлі материалдардың мінсіз монокристалды қабаттарын қалыптастыруға мүмкіндік беретін молекулалық сәулелік эпитаксия (МСЭ) әдісі ең көп таралды. Бұл әдіс жартылай өткізгіштердің, металдардың, диэлектриктердің, магниттік материалдардың, жоғары температуралы асқын өткізгіштердің және басқа да көптеген заттардың жұқа қабықшаларын өсіру үшін сәтті қолданылады. Қазіргі уақытта осы саладағы теориялық зерттеулердің де, практикалық жұмыстардың да жеткілікті үлкен көлемі жинақталды, сондықтан МСЭ технологиясы жартылай өткізгіш асқынторлар мен көп қабатты магниттік құрылымдарды алудың ең кең тараған әдісі болып табылады. Соңғы жылдары металорганикалық қосылыстарды қолдана отырып, газ фазасынан өсіру технологиясы жартылай өткізгіш асқынторларын өсіру үшін кең таралуда. Бұл әдіс сонымен қатар металорганикалық қосылыстардың термиялық ыдырауы кезінде қыздырылған төсеніштегі материалдардың эпитаксиалды өсу процесін қолданады. Металорганикалық қосылыстарды қолданып газ фазасынан өсіру әдісіндегі өсу механизмдері МСЭ сияқты терең зерттелмеген, бірақ $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{IV}$ және $A^{IV}B^{VI}$ жартылай өткізгіш қосылыстарының көпшілігі осы әдіспен сәтті өсіріледі.

Жартылай өткізгіш асқынторларын алу үшін эпитаксиалды өсу әдістерінен сұйық фазалы эпитаксияны да қолдануға болады, онда монокристалды қабаттар төсенішпен жанасатын қаныққан ерітінділерден алынады. Температураның төмендеуімен жартылай өткізгіштің артық мөлшері ерітіндіден төсенішке түседі, бұл жартылай өткізгіш материалдың ерігіштігінің төмендеуіне байланысты. $A^{III}B^V$ типті жартылай өткізгіш қосылыстар мен олардың қатты ерітінділері үшін сұйық фазалық эпитаксия жақсы нәтиже береді. Көп қабатты жартылай өткізгіш құрылымдар сұйық фазалы эпитаксияға арналған көп камералы реакторларда әртүрлі балқымалармен тізбекті байланыс жасау арқылы алынады.

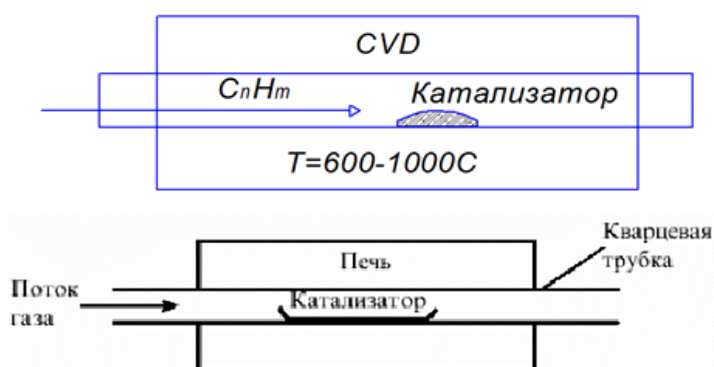
Қазіргі уақытта жартылай өткізгіш гетероқұрылымдар заманауи транзисторлардың, кванттық электроника аспаптарының, телекоммуникациялардың, микротолқынды техниканың, байланыс жүйелері мен жарық техникасының электрондық техникасының құрылымдарының негізінде жатыр. Гетероқұрылым – әртүрлі жартылай өткізгіштерден жасалған төсеніште өсірілген қабатты құрылым (1-сурет.). Әр түрлі типтегі гетероқұрылымдардың негізгі элементі – гетероауысу. Гетероауысу дегеніміз – химиялық құрамы бойынша екі түрлі жартылай өткізгіштердің байланысы, онда бір материалдың кристалдық тор периодтылығын бұзбай басқа материалдың торына өтеді. Жартылай өткізгіштерде гетероөткізгіштерді құру кезінде белгілі бір талаптар бар. Гетероқұрылым

параметрлерін (материал, қалыңдық, қабаттардың орналасу ретілігі және т.б.) таңдау арқылы зерттеушілер енді қажетті қасиеттері бар құрылымдарды ала алады.



Сурет 9.1 - Графен моноқабаттары арасында қоршалған бор нитридінің, молибден дисульфидінің және титан сульфидінің ерекше түрде орналасқан пленкаларынан жасалған гетероқұрылым

Гетероқосылыстар заманауи электр құрылғыларын жасауда өте үлкен рөл атқаратындықтан, гетероқұрылымдарды синтездеудің жаңа және өзгертілген әдістері барған сайын артып келеді: гидротермиялық әдіс, золь-гель әдісі, MOVPE (немесе MOCVD, газ фазасынан металлоорганикалық қосылыстарды тұндыру), лазерлік тұндыру. Осы әдістердің әрқайсысында құрылымның дәлдігі мен өсу қарқыны өзгереді. Қандай түпкілікті өнім қажет екеніне байланысты синтездеудің немесе оны өзгертудің белгілі бір әдісіне артықшылық беріледі. Жоғары жылдамдықты оптоэлектрониканы дамытудың жоғары перспективаларына байланысты синтездің барлық әдістері белгілі бір сипаттамалары бар материалдарды алуға бағытталған.



Сурет 9.2 - CVD әдісімен көміртекті нанотүтікшелерді алуға арналған қондырғы.

Химиялық тұндыру әдісімен (CVD) пленкалар мен жабындарды алу екі процеске негізделген: жылу энергиясының әсерінен қатты фазадан сұйық молекулалық прекурсорға (бастапқы материалға) ауысу және оның реагент газымен бір мезгілде химиялық әрекеттесуімен жоғары температурада ыдырауы (2-сурет). CVD әдісінде жабындардың химиялық құрамына ешқандай шектеулер жоқ. Барлық бөлшектер материалдың бетіне түсуі мүмкін. Бұл жағдайда қандай жабындар пайда болады, бұл материалдар мен процесс параметрлерінің комбинациясына байланысты. Жабынның құрамы газдың парциалды қысымына және жабынның тұндыру жылдамдығына байланысты.

CVD әдісін қолданған кезде химиялық реакциялар жақын жерде немесе өңделетін материалдың бетінде жүреді.

Қатты жабын материалдары булану немесе шашырату арқылы газдық фазаға ауысатын PVD процестеріне қарама-қарсы, CVD процесінде газдардың қоспасы жабынды алу үшін камераға беріледі, ал қажетті химиялық реакциялардың жүруі үшін 1100°C дейін температура қажет. Бірақ P-CVD ("плазма" және CVD сөздерінен) деп аталатын бөлме температурасын 400°C дейін төмендетуге мүмкіндік беретін CVD әдісінің бір түрі бар. Іс

жүзінде әдіс екі негізгі әдістің бірігуінен болып табылады, өйткені CVD әдісімен жабу плазма ортасында (PVD сияқты) жүреді.

PVD әдісінен айырмашылығы, CVD процестері жоғары қысымда жүреді: 100-1000 Па. Жабын өнімнің бүкіл бетіне қолданылады. PVD әдісіндегідей өнімді айналдыру қажеттілігі жоқ. CVD қондырғылары әдетте жеткілікті үлкен өлшемдерге ие. Атмосфераға қауіпті газ шығарындыларын болдырмау үшін арнайы сүзгі жүйесі қолданылады. Қолданылатын материалдың негізге ішінара диффузиясын қамтамасыз ететін жоғары қолдану температурасының арқасында CVD жабындары жақсы адгезиямен сипатталады.

PVD және CVD әдістері де қолданылатын жабын қабатындағы ішкі кернеулердің түрімен ерекшеленеді. PVD әдісімен қысу кернеулері, ал CVD әдісімен созылу кернеулері орын алады. Созылу кернеулері жабын мен негіздің адгезиясын жақсартады, бірақ сонымен бірге тері тесігі мен жарықтардың пайда болуына ықпал етеді. Сондай-ақ, CVD әдістері материалды жабу алдында оны дайындау сапасына онша сезімтал емес екенін ескеру қажет, ал PVD әдісімен материал ұзақ мерзімді көп сатылы тазалаудан өтуі керек, әйтпесе жабынның қасиеттеріне кепілдік берілмейді.

Осылайша, CVD әдісінің негізгі артықшылықтары:

1. Беттік рельефтің қайталануы. Бұл жағдайда, егер беттік ойықтар болса, пленканың қалыңдығы тік және көлденең аймақтарда бірдей болады
2. Универсалдығы-кез-келген құрамдағы пленкаларын алу мүмкіндігі.
3. Процестің икемділігі-тұндыру процесінің параметрлерін аздап өзгерту мүмкіндігі, осылайша пленка құрылымын өзгертеді.
4. Күрделі пішінді және үлкен аумақты бөлшектерге бір және екі жақты пленкаларды қолдану мүмкіндігі.
5. Пленканың жоғары сапасын сақтай отырып, тұндырудың жоғары жылдамдығына (сағатына бірнеше миллиметрге дейін) қол жеткізу мүмкіндігі.
6. Жақсы адгезия
7. Пленканы немесе жабынды қолдану қажет материалдың бетін өңдеу сапасына төмен сезімталдық.
8. Вакуумды бағыттау қажеттілігінің болмауына байланысты жабдықтың салыстырмалы қарапайымдылығы мен арзандығы.

CVD әдісінің артықшылықтарынан басқа кемшіліктері де бар:

1. Пиролитикалық реакцияларды жүргізу үшін төсенішті жоғары температурада қыздыру қажеттілігі. Нәтижесінде кез-келген материалға жабын алуға болмайды, тек балқу температурасы тұндыру процесін жүзеге асыру үшін қажетті температурадан жоғары болады.

2. Созылу кернеулерінің болуына байланысты алынған пленкада кеуектер мен жарықтардың пайда болу ықтималдығы жоғары.

3. Прекурсорды синтездеу қажеттілігі – келесі талаптарды қанағаттандыруы керек:

А) қосылыс ыдыраусыз газ фазасына өтуі керек және оны төсенішке тасымалдау үшін қажетті уақыт ішінде термиялық тұрақты болуы керек. Нәтижесінде прекурсор буының ыдырау температурасы будың пайда болу температурасынан жоғары болуы керек.

Б) реакция аймағында газ тәрізді заттың қажетті концентрациясын беру

В) алынған пленка материалынан басқа реакцияның газ тәрізді өнімдерін қалыптастыру үшін қосылыстың толық ыдырау қажеттілігі.

Г) төсеніш материалын таңдауды арттыру және органикалық өнімдердің қайталама ыдырау реакцияларының алдын алу үшін бастапқы қосылыстың ыдырау температурасын төмендетуге тырысу керек.

Д) қосылыс буы мен ыдырау реакциясының өнімдері төсеніш пен қондырғы материалына қатысты химиялық инертті болуы керек.

Газдық фазадан физикалық тұндыру әдісінде (Physical Vapor Deposition- PVD) жұқа жабындар газ фазасы арқылы түзіледі, ал прекурсорлар химиялық түрлендірулерден өтпейді. Сондықтан бұл тек газ фазасында тұрақты заттармен мүмкін болады. Газдың

физикалық тұндыруының ең көп қолданылатын әдістері – термиялық булану, онда материал тигельден буланып, төсенішке түседі. Төсеніш бөлме температурасында болуы мүмкін, қажеттілікке байланысты қыздырылуы немесе салқындатылуы мүмкін. Көптеген қондырғыларда төсеніштер тікелей көзге (источник) қарама-қарсы орналасады. Көп жағдайда булану газ молекулаларымен соқтығысуды болдырмау және алынған жұқа жабындардың ластануын болдырмау үшін төмен қысымда жасалады. Әдіс оттегі мен аргонды қамтитын плазманы пайдаланады. Үдетілген аргон иондары металдан немесе металл оксидінен жасалған электродқа соғылып, оның бөлшектерін буландырады, содан кейін олар төсенішке түседі. Бұл әдісті молекулалық сәулелік эпитакия түрінде жасауға болады, бұл техниканы импульсті лазер бөлшектерді металл оксидінен нысанадан шығару үшін қолданады. Материал аргон/оттегі атмосферасында немесе плазмада төсеніш бетіне түседі. Өсу бағытын бақылай отыра жоғары сапалы жабындар алынады.

PVD процесін ұйымдастырудың әртүрлі әдістері бар:

1. Булану әдістері (ағылш. evaporative deposition);

- термиялық булану-электронды сәулемен булану (ағылш. Electron beam evaporation);

- лазер сәулесімен булану (ағылш. pulsed laser deposition, pulsed laser ablation): атомдар мен иондар импульстік режимде жұмыс істейтін лазермен буланады.

- электр доғасы әсерінен булануы (ағылш. Arc evaporation, Arc-PVD): екі электрод арасындағы электр доғасында ағып жатқан күшті токтың әсерінен материалдың атомдар мен иондары бастапқы күйінен босатылып, газ фазасына өтеді.

- молекулалық сәуленің эпитакиясы (ағылш. molecular beam epitaxy)

2. Шашырату (ағылш. sputtering): бастапқы материал иондық ағынмен бомбаланып, газ фазасына өтеді.

- Ион сәулесі негізінде шашырату (ағылш. ion beam assisted deposition, IPAD)

3. Иондарды имплантациялау.

Физикалық тұндыру (PVD) арқылы жұқа қабықшаларды алу процесі қамтиды:

- бөлшектердің (атомдардың, иондардың) энергиясымен, олардың жылдамдығымен және буланатын заттың құрамымен сипатталатын бір немесе бірнеше көздерден буланатын (шашырайтын, тұндырылатын) материалдардың бөлшектерін буландыру (шашырату) ,

- бөлшектердің төсенішке (шашырату (тұндыру) бетіне) ауысуы, ол үшін буланатын зат бөлшектерінің қалдық және жұмыс газдарының молекулаларымен соқтығыспай тұндыру бетіне ұшуын қамтамасыз еткен жөн, бұл олардың қысымы 10^{-4} Па аспаған кезде жүзеге асырылады,

- тұндыру жылдамдығына, пленканың құрамы мен құрылымына, оның қалыңдығының біркелкілігіне, төсенішпен адгезиясына байланысты бөлшектердің тұндырылуы және пленканың өсуі.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Химиялық тұндыру әдісімен (CVD) пленкалар мен жабындарды алудағы негізгі процесстер

2. CVD әдісінің артықшылықтары мен кемшіліктері

3. Физикалық тұндыру әдісінің ерекшеліктері

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2005, -134 с.

2. Суздалев 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.