

Лекция 1

Тема лекции: Технология получения полупроводников

Цель лекции:

Познакомить студентов с основными этапами технологического процесса получения полупроводниковых материалов высокой чистоты, рассмотреть физико-химические методы синтеза и очистки, особенности выращивания монокристаллов и формирования структур для микро- и нанoeлектроники.

Основные вопросы:

1. Понятие и классификация полупроводников.
2. Требования к чистоте и структуре полупроводников.
3. Методы получения исходных веществ..
4. Методы выращивания монокристаллов..

Краткие тезисы:

Существуют различные методы получения полупроводниковых наноматериалов, такие как, коллоидные методы, гидролизная обработка, газофазные методы и др.

Коллоидные методы позволяют «выкристал-лизовать» из раствора многие известные химические соединения, например селенид кадмия CdSe в виде наностержней, удлинённых наносфер, нанотетраэдров, нанокубов и наношестиугольников. При этом огранкой нанокристаллов можно управлять, варьируя концентрацию раствора соли. При достаточно низких концентрациях CdSe в растворе все нанокристаллы растут в форме, обеспечивающей минимальную свободную энергию – в виде сфер. Средняя концентрация позволяет получать анизотропные сильно вытянутые эллипсоидальные частицы.

При высокой концентрации растут палочки и другие протяжённые наноструктуры. Если же концентрация очень высока, то раствор обеспечен достаточным количеством «строительных блоков» для каждого направления роста кристалла, и в результате получают кристаллиты в форме многогранников.

Получение наночастиц высокой чистоты с гарантированными размерами и узким распреде-лением по размерам (т. е. практически монодисперсных) требует строгого соблюдения условий реакции и предотвращения поверхностных загрязнений. Так, наночастицы селенида кадмия среднего

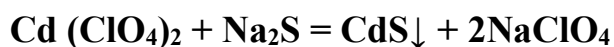
размера ($4,5 \pm 0,3$ нм) синтезируются растворением диметилкадмия ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) и порошков селена в трибутилфосфине. Образующийся раствор инжигируется в нагретый до температуры $340 - 360^\circ\text{C}$ оксид триоктилфосфина.

Это поверхностно-активное вещество (сурфактант), с одной стороны, препятствует агломерации наночастиц, а с другой стороны – пассивирует их поверхность, защищая от окисления и т. д.

Кристаллизация CdSe начинается при температуре $280-300^\circ\text{C}$. Различные добавки в растворитель могут приводить к кристаллизации не только округлых наночастиц, но и стержневидных нанокристаллов. Длительность нагрева составляет от нескольких минут до нескольких часов.

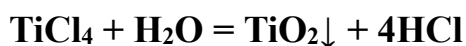
Наночастицы осаждаются при добавлении метанола в охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь, которая затем подвергается центрифугированию и сушке в азоте. За один опыт в лабораторных условиях удается получить порцию наночастиц массой от сотни миллиграммов до нескольких граммов.

Наночастицы сульфида кадмия осаждаются из растворов сульфида натрия и хлората кадмия:



При этом рост частиц CdS регулируется за счет контролируемого прерывания реакции.

Нанооксид титана образуется при гидролизе тетрахлорида титана:



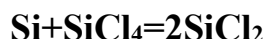
К методам осаждения из парогазовой фазы относится метод **газофазной эпитаксии**, позволяющий получать эпитаксиальные плёнки полупроводников. Так, например, существует два основных метода получения эпитаксиальных плёнок кремния из парогазовой фазы: восстановление тетрахлорида кремния (хлоридный); пиролитическое разложение моносилана (силановый).

Хлоридный метод

Реакция идёт на поверхности подложек, нагретых до 1200°C (при температурах меньше 1000°C растёт поликристаллический кремний):

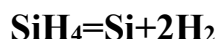


Реакция обратимая, и при повышении температуры начинает идти в обратную сторону, или же:



Процесс проводится при атмосферном давлении способом проточной трубы. Разогрев пластин осуществляется инфракрасным излучением, индукционным или резистивным способом. Скорость роста слоя — 0.2–0.3 мкм в мин.

В **силановом методе** разложение происходит при $t=1050^\circ\text{C}$, что, по сравнению с хлоридным методом, снижает диффузию и вредный эффект автолегирования (проникновение примесей из подложки в растущий эпитаксиальный слой):



Благодаря этому данным методом удаётся получать более резкие **p-n переходы**.

Метод требует соблюдения техники безопасности для работы с силаном (самовоспламеняется, ядовит), водородом и соляной кислотой (используется для предварительной химической очистки подложек).

Легирование эпитаксиальных слоёв осуществляется одновременно с их ростом реактивным способом (добавлением легирующей примеси в парогазовую смесь).

Самым передовым методом получения многослойных полупроводниковых систем, **гетероструктур и тонких пленок** с контролем толщины на атомном уровне является **метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ)**. В методе МЛЭ нанесение пленок осуществляется путем испарения вещества в сверхвысоком вакууме, при этом тонкие упорядоченные слои формируются на нагретой монокристаллической подложке. Высокая температура способствует быстрой миграции атомов по поверхности, в результате чего атомы занимают строго определенные положения, ориентированные относительно подложки.

На рис.1 показана типичная схема установки для выращивания гетероструктур (сверхрешеток) на основе соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ методом МЛЭ. Основным блоком системы МЛЭ является ростовая камера, в которой испарение материалов осуществляется из эффузионных ячеек.

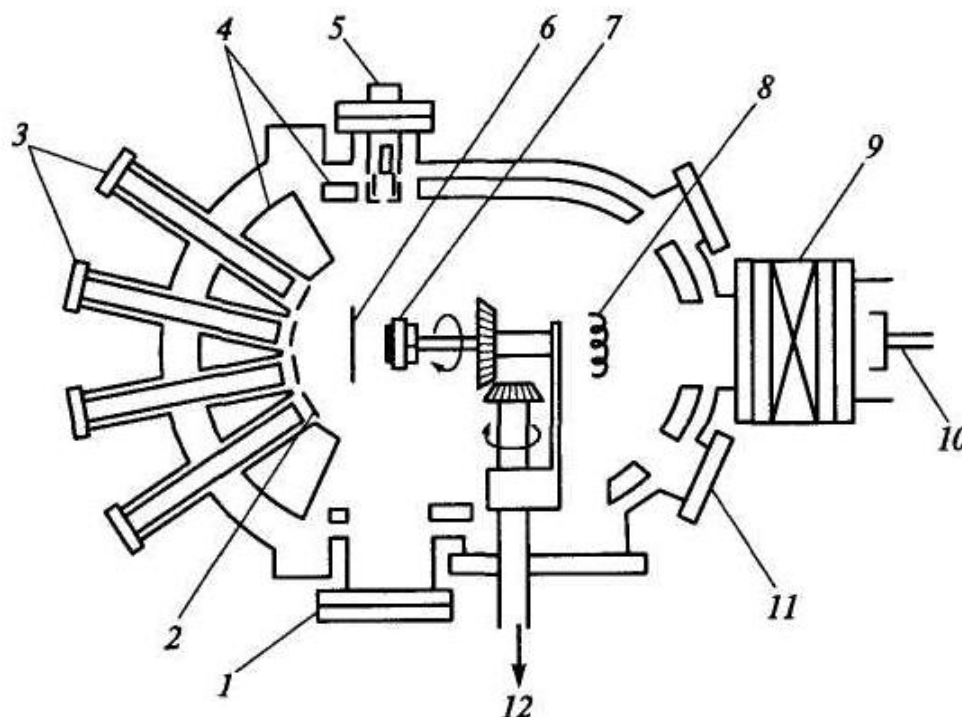


Рис.1. - Схема установки для молекулярно-лучевой эпитаксии (вид сверху)

1-экран; 2, 3-соответственно заслонки и фланцы эффузионных ячеек; 4-экраны; 5-дифрактометр; 6 - заслонка; 7 - подложка на вращающемся держателе; 8 - ионизационный индикатор; 9 - шлюзовой клапан; 10 - вакуумный шлюз для смены образцов; 11 - смотровое окно; 12 - двигатель для вращения подложки

Эффузионная ячейка представляет собой полый цилиндр с крошечным отверстием в крышке, который нагревается до высокой температуры.

Температура нагрева достигает 1900 К. Заслонка перед ячейкой позволяет резко выключать пучок для формирования четких гетерограниц в образце. В одной ростовой камере может располагаться несколько испарителей, каждый из которых предназначен для нанесения одного вещества.

Испаряемый материал осаждается на подложку, закрепленную на манипуляторе с нагревательным устройством. Помимо испарителей, в ростовой камере находится дифрактометр отраженных электронов, контролирующий структуру формируемых пленок.

Количество и тип источников определяется используемыми для роста веществами. Например, для создания структур **GaAs/AlGaAs** необходимо три источника: **Ga**, **Al** и **As**.

Обычно в установках предусмотрено место для установки нескольких источников (обычно шести), что позволяет реже вскрывать установку для заправки источников веществом.

Вакуумный шлюз позволяет менять подложки, сохраняя сверхвысокий вакуум. Вращением подложки обеспечивается **однородность состава и структуры напыляемых слоев**, индивидуальная толщина которых может составлять от нескольких нанометров до долей микрона.

Скорость роста определяется потоком вещества на поверхность. При малых потоках получают очень гладкие плёнки с четкими гетерограницами. Однако из-за длительности процесса повышается вероятность загрязнения поверхности, что приводит к появлению дефектов в получаемой структуре. При большем потоке растёт не монокристаллическая плёнка, а поликристаллическая или аморфная.

Метод МЛЭ позволяет выращивать **гетероструктуры** заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем **легирования**. Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные **подложки** с атомарногладкой поверхностью.

Несмотря на достаточно простую идею, реализация данной технологии требует чрезвычайно сложных технических решений. Основные требования к установке эпитаксии следующие:

- в рабочей камере установки необходимо поддерживать **сверхвысокий вакуум** (около 10^{-8} Па);
- чистота испаряемых материалов должна достигать 99,999999 %;
- необходим молекулярный источник, способный испарять тугоплавкие вещества (такие как **металлы**) с возможностью регулировки плотности потока вещества.

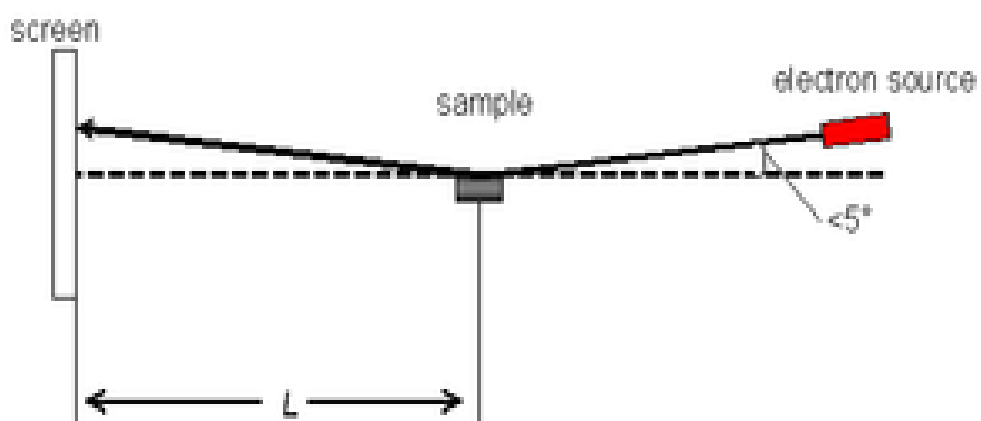


Рис.2 - Схема метода дифракции быстрых электронов

Дифракция быстрых электронов на отражение позволяет контролировать следующие параметры роста:

- чистота поверхности (по яркости отраженного сигнала);

- температура образца (по изменению картины дифракции при критических температурах из-за перестройки поверхности);
- ориентация подложки (по направлению полос в дифракционной картине);
- скорость роста (по осцилляции основного рефлекса в ходе роста).

Различают **гомoeпитаксию** (материалы пленок и подложки идентичны) и **гетероепитаксию**, когда сочетаются разнородные вещества.

Рост пленок при конденсации из паровой фазы включает несколько элементарных процессов:

- **адсорбцию;**
- **поверхностную диффузию;**
- **флуктуационное образование зародышей и их рост.**

Различают три механизма роста. Механизм по **Фольмеру–Веберу** предполагает зарождение изолированных трехмерных островков, их рост и коалесценцию с образованием сплошной пленки (рис. 2). По механизму **Франка–Ван дер Мерве** рост пленки начинается с образования двухмерных зародышей и происходит за счет последовательного наращивания моноатомных слоев (рис. 3).

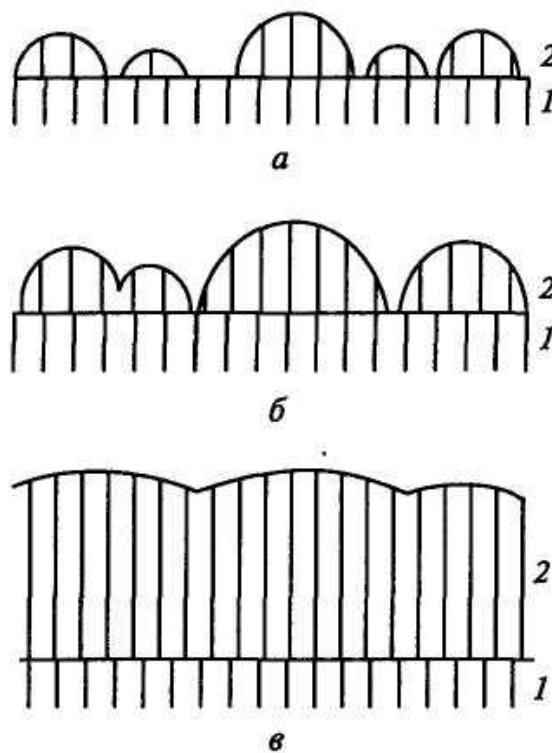


Рис. 3. - Морфологические изменения при росте пленок по механизму Фольмера–Вебера

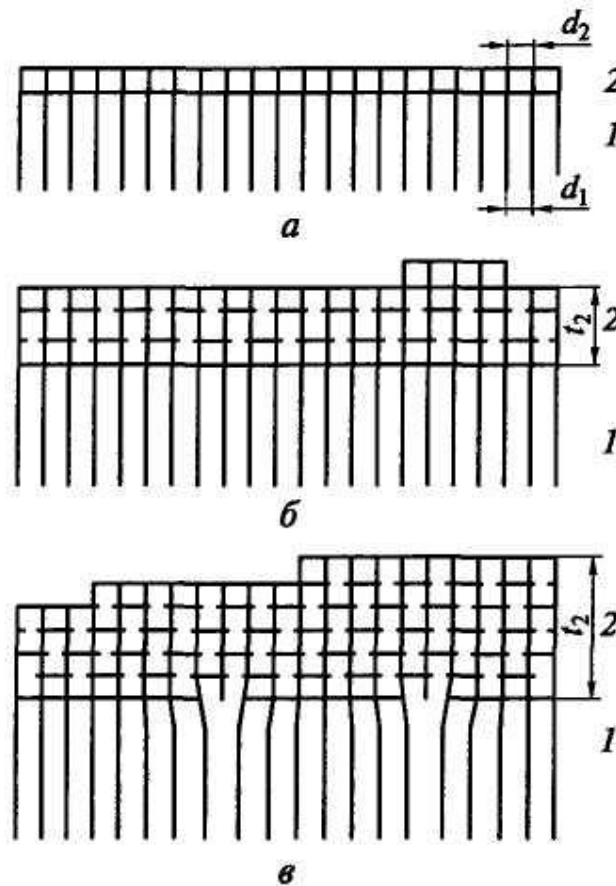


Рис. 4. - Схема, иллюстрирующая рост пленки по механизму

Реализация этих механизмов зависит от многих факторов - *сопряжения периодов кристаллических решеток пленки и подложки, уровня диффузионных процессов и взаимной растворимости в этой паре, условий эксперимента* и т.д.

Для гетероэпитаксиальных систем, согласованных по периодам решетки, оценить в первом приближении предпочтительность того или иного механизма можно из термодинамических соображений. Слоевоe зарождение пленки (т.е. осуществление второго механизма) происходит, если выполняется соотношение

$$\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12} \quad (1)$$

где σ_1 -поверхностная энергия подложки; σ_2 - поверхностная энергия пленки; σ_{12} - межфазная энергия границы раздела. Если имеет место обратное соотношение

$$\sigma_1 < \sigma_2 + \sigma_{12} \quad (2)$$

то предпочтительнее трехмерное (островковое) зародышеобразование по первому механизму.

Третий механизм роста может иметь место в системах, где выполняется соотношение (1), но имеется рассогласование по периодам решетки и возникает энергия упругой деформации, зависящая от толщины пленки.

Таким образом, в начале процесса реализуется слоиное зарождение пленки, но для компенсации возрастающей упругой энергии в дальнейшем островковый рост оказывается более предпочтительным. В островках происходит релаксация упругих напряжений и снижение уровня упругой энергии.

Представления о механизмах кристаллизации пленок оказались важными *при разработке гетеро-структур с квантовыми точками*. Кроме МЛЭ для формирования *гетероструктур с квантовыми точками* может быть использован метод *CVD*, а также *ионная имплантация*.

Квантовые точки представляют собой *нульмерные квантово-размерные образования*, в пределах которых движение носителей заряда ограничено в трех направлениях.

Процесс формирования таких структур основан на кристаллизации по механизму *Крастанова–Странского*, когда в процессе роста пленки на подложке сначала происходит рост слоев, но по достижении критической толщины такая ситуация оказывается энергетически невыгодной и минимуму свободной энергии системы будет отвечать формирование на поверхности роста *трехмерных островков - квантовых точек*.

Последняя успешно продемонстрирована на примере систем на основе Si–Ge и других полупроводников.

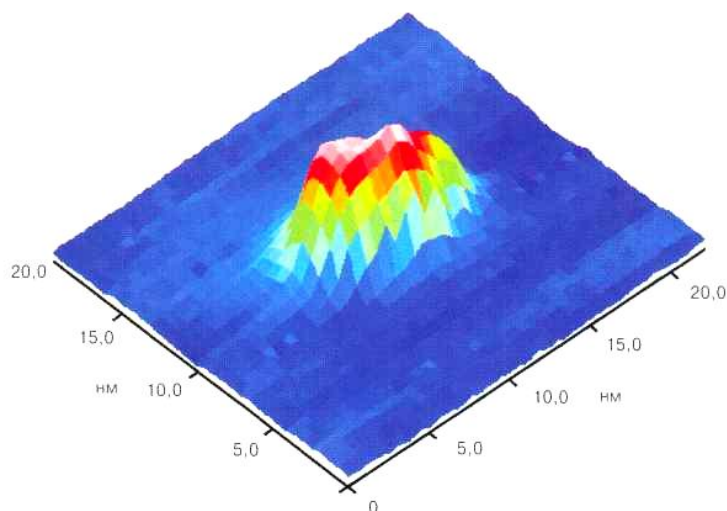


Рис. 5. - Трехмерное изображение *одной квантовой точки* Ge на подложке Si, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ)

В основе формирования таких структур лежит процесс **самоорганизации радиационных дефектов**, образующихся при ионной имплантации.

Так, внедрение ионов Ge^+ в кремниевую подложку, приводит к образованию шероховатостей, а последующий отжиг сопровождается образованием упорядоченных германиевых кластеров, что фиксировалось с помощью атомно-силового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа и др.

МЛЭ позволяет получать не только 0-мерные **квантовые точки**, но 1-мерные **квантовые нити** (также называемые «квантовыми проволоками»), а также 2-мерные **квантовые ямы, сверхрешетки, плоские волноводы**. Для получения квантовых точек (InAs) используется явление самоорганизации, когда выращивают пару монослоёв InAs плёнки на GaAs подложке.

Так как рассогласования объёмных постоянных решёток достигает 7% данная плёнка рвётся и InAs собирается в островки, которые и называются из-за своих размеров квантовыми точками.

Полимерные материалы.

С помощью нанопечатной литографии (рис. 6) удастся изготавливать **полимерные шаблоны (темплаты)** с отверстиями диаметром 10 нм и глубиной 60 нм.

Отверстия образуют квадратную решетку с шагом 40 нм и предназначены для размещения нанообъектов типа углеродных нанотрубок, катализаторов и т.д. Такие шаблоны создаются путем деформации

специальными штампами с последующим реактивным ионным вытравливанием полимерных остатков из отверстий.

Применяют также приемы **литографически индуцированной самосборки наноструктур**. В этом случае решетка формируется за счет образующейся матрицы столбов, растущих из полимерного расплава, находящегося на кремниевой подложке (рис. 7).

Следует отметить, что этот процесс может быть применен и к другим материалам (**полупроводникам, металлам и биоматериалам**), что важно для создания запоминающих устройств различных типов.

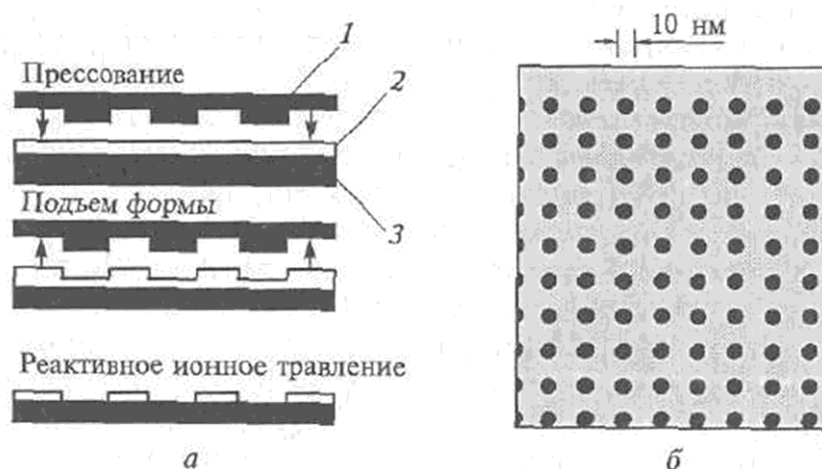


Рис.6. - Схема процесса нанопечатной литографии
а - 1 - штамп, 2 - полимерная основа, 3 - подложка, б - изображение полиметилметакрилатового шаблона с решеткой отверстий, полученное на сканирующем электронном микроскопе

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. В чём состоят основные отличия между элементарными и соединёнными полупроводниками?
2. Почему в технологии полупроводников ключевую роль играет чистота материала?
3. Опишите принцип метода зонной плавки.
4. В чём заключается метод Чохральского?
5. Как осуществляется эпитаксиальный рост полупроводниковых слоёв?
6. Какие методы легирования применяются для формирования р-п переходов?
7. Каковы современные тенденции развития технологий полупроводников?

Список литературных источников:

1. Соколов В. И. Физика и технология полупроводников. — М.: МИФИ, 2015.
2. Смирнов В. Н. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 2018.
3. Sze, S. M., Ng, K. K. Physics of Semiconductor Devices. — Wiley, 2007.
4. Pierret, R. F. Semiconductor Device Fundamentals. — Addison-Wesley, 1996.
5. Streetman, B. G., Banerjee, S. Solid State Electronic Devices. — Prentice Hall, 2016.
6. Hull, R., ed. Properties of Crystalline Silicon. — INSPEC, 1999.