

## Лекция 1

# Тема Лекции:
# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

*к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор*
*Тулегенова Аида Тулегенкызы*

## 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 наноэлектроники.

## Основные вопросы:

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

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

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, удлиненных 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 протяженные наноструктуры. Если же концентрация очень высока, то раствор обеспечен достаточным количеством «строительных блоков» для каждого направления роста кристалла, и в результате получаются кристаллиты в форме многогранников.

***Получение наночастиц высокой чистоты с гарантированными размерами и узким распределением по размерам*** (т. е. практически монодисперсных) требует строгого соблюдения условий реакции и предотвращения поверхностных загрязнений. Так, наночастицы селенида кадмия среднего размера (4,5 ± 0,3 нм) синтезируются растворением диметилкадмия ($Cd(CH_3)_2$) и порошков селена в трибутилфосфине. Образующийся раствор инжектируется в нагретый до температуры 340 – 360°С 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°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:

$$Cd(ClO_4)_2 + Na_2S = CdS\downarrow + 2NaClO_4$$

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

Нанооксид титана образуется при гидролизе тетрахлорида титана:

$$TiCl_4 + H_2O = TiO_2\downarrow + 4HCl$$

К методам осаждения из паро-газовой фазы относится метод **газофазной эпитаксии,** позволяющий получать эпитаксиальные плёнки полупроводников. Так например, существует два основных метода получения эпитаксиальных плёнок кремния из паро-газовой фазы:

- восстановление тетрахлорида кремния (хлоридный);
- пиролитическое разложение моносилана (силановый).

## Хлоридный метод

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

$$SiCl_4+2H_2(сухой)=Si+4HCl$$

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

$$Si+SiCl_4=2SiCl_2$$

Процесс проводится при атмосферном давлении способом проточной трубы. Разогрев пластин осуществляется инфракрасным излучением, индукционным или резистивным способом. Скорость роста слоя — 0.2-03 мкм в мин.

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

$$SiH_4=Si+2H_2$$

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 паро-газовую 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 $A^{III}B^{V}$ методом МЛЭ. Основным блоком системы МЛЭ является ростовая камера, в которой испарение материалов осуществляется из эффузионных ячеек.

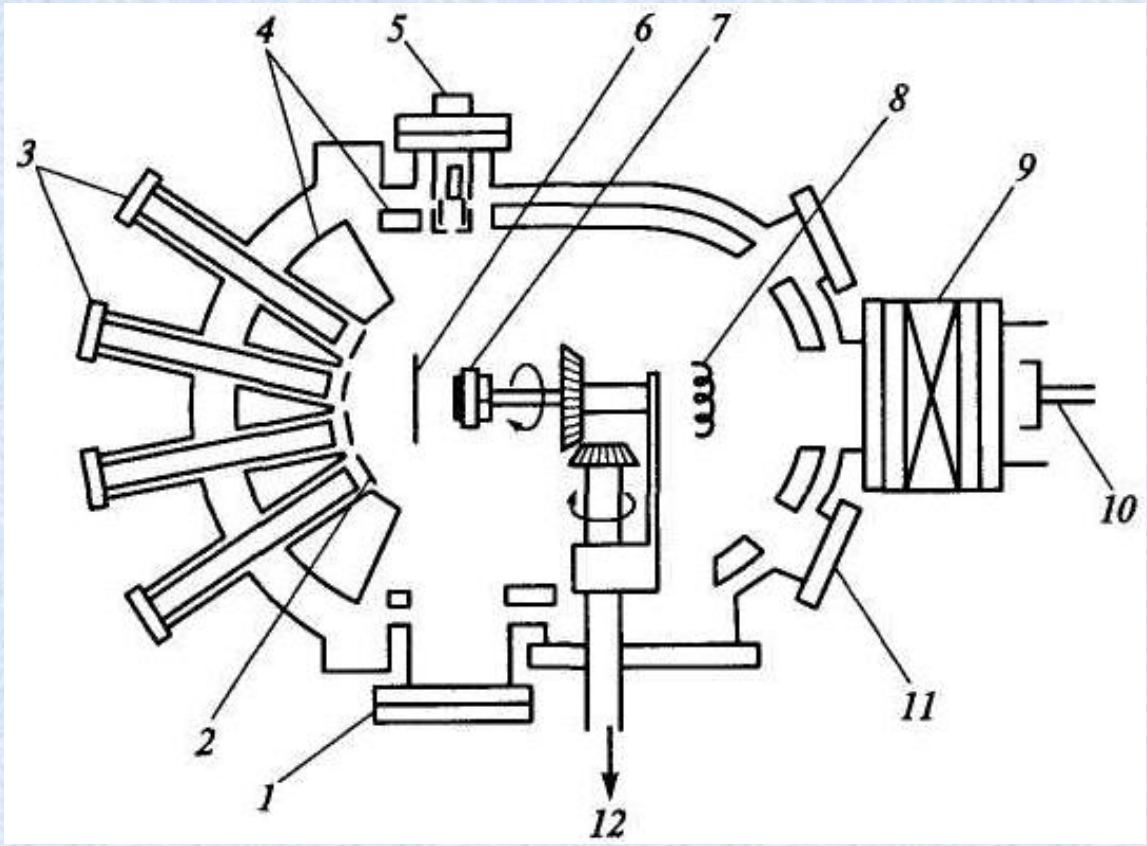


**Рис.1. Схема установки для молекулярно-лучевой эпитаксии (вид сверху):**

*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 K. 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 получаются 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.

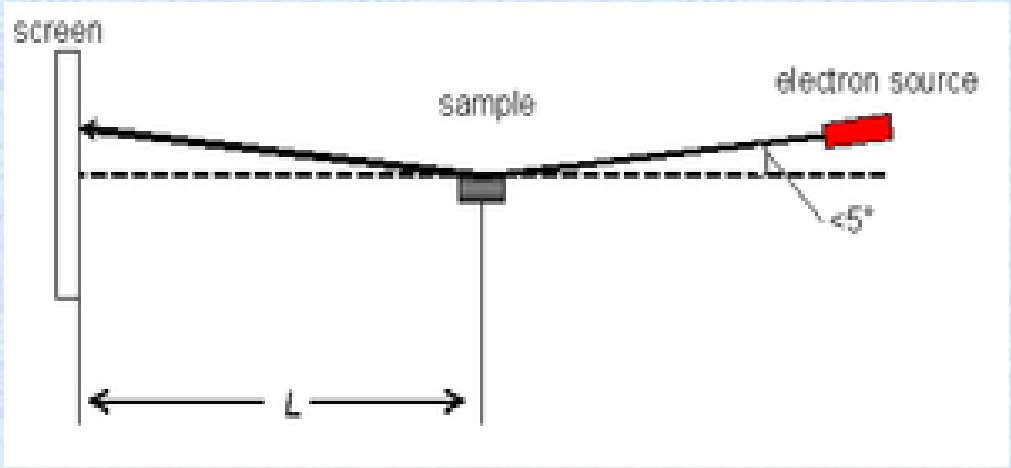


Схема метода дифракции быстрых электронов

**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 **гомоэпитаксию** (материалы пленок и подложки идентичны) и **гетероэпитаксию**, 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).

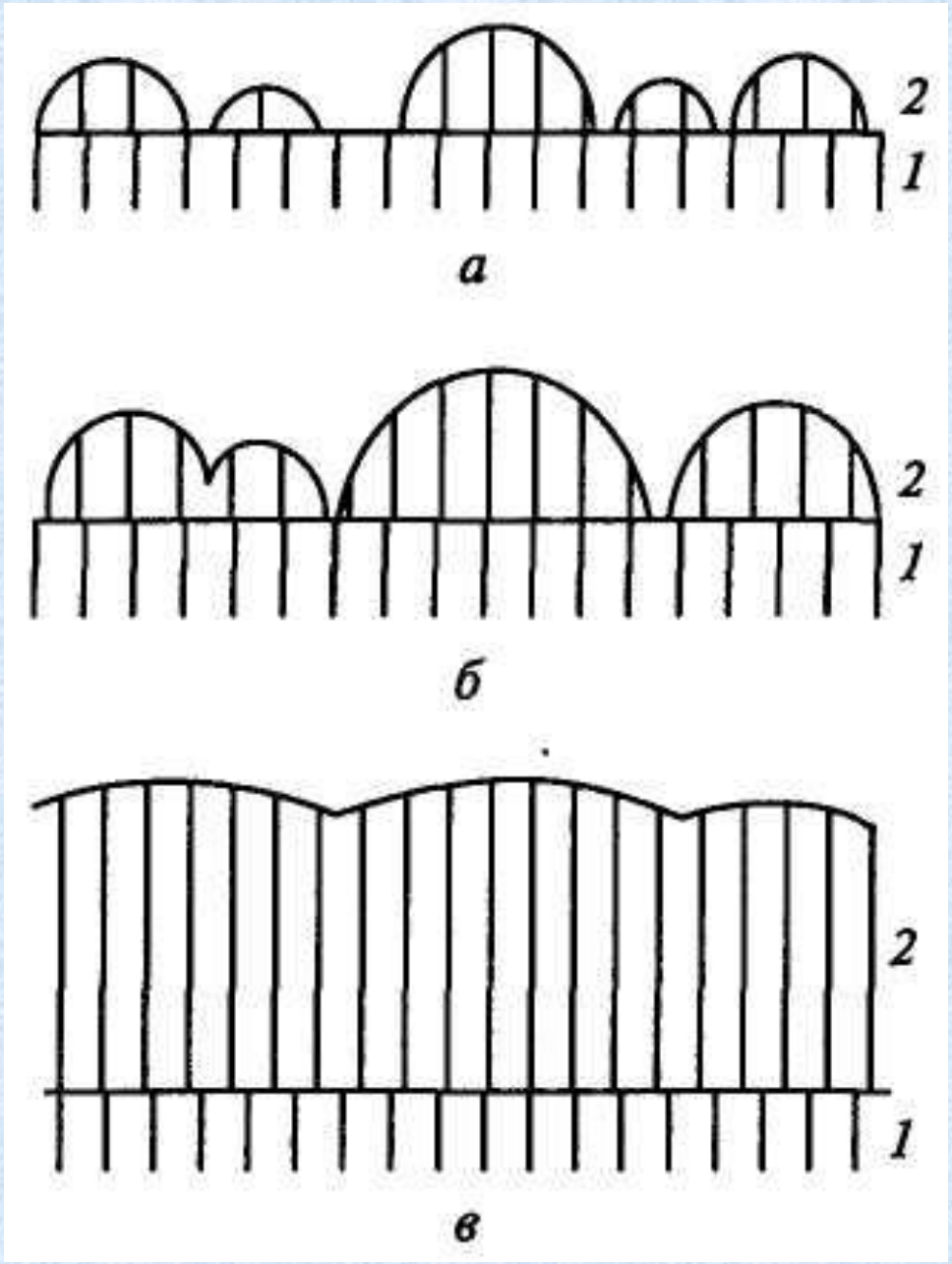


**Рис. 2.**
**Морфологические изменения при росте пленок по механизму**

***Фольмера–Вебера***

(схема последовательных стадий перехода от островковой к сплошной структуре *а – в* ):

1 - подложка; 2 - пленка

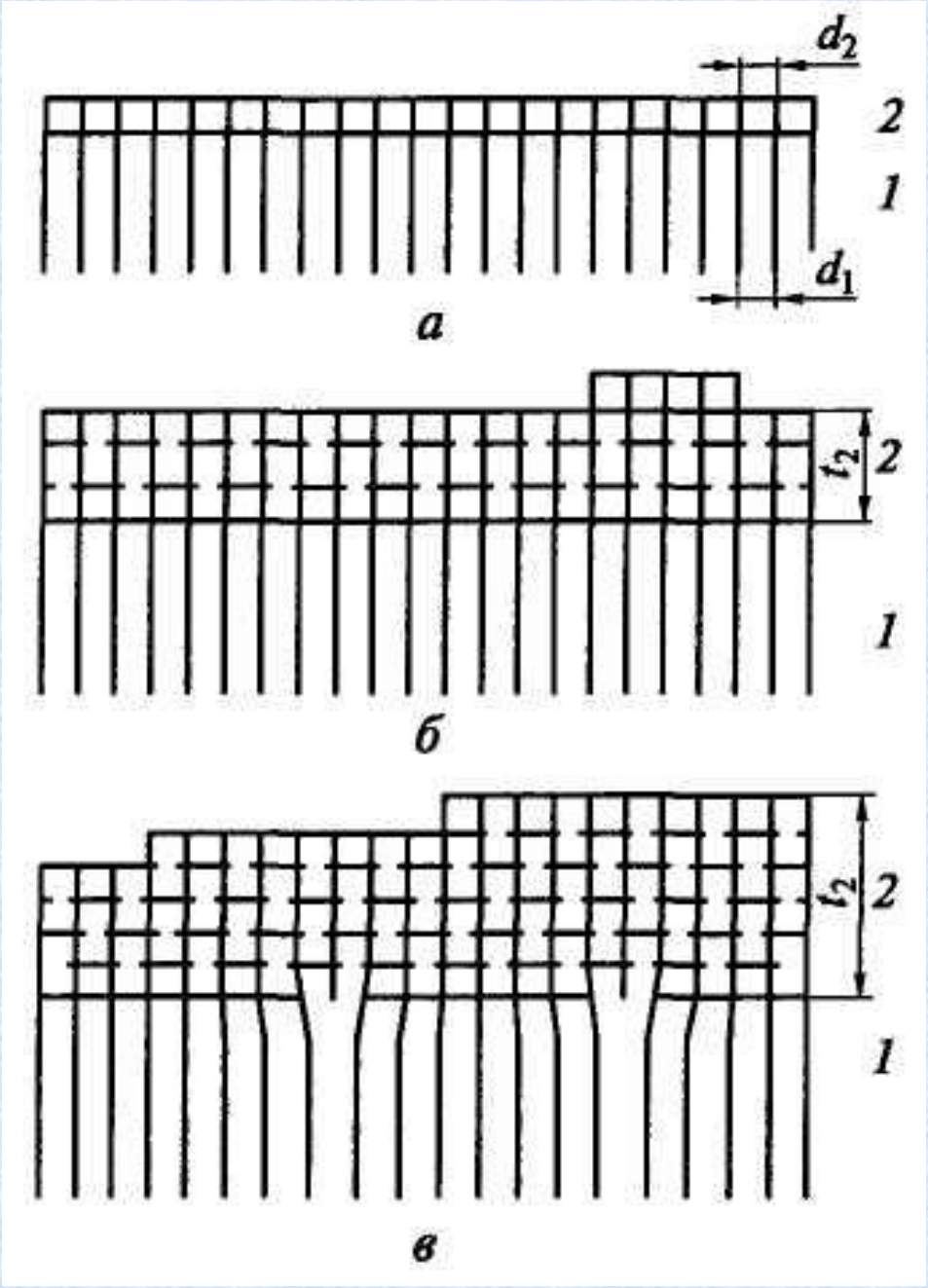


**Рис. 3.**
**Схема, иллюстрирующая рост пленки по механизму *Франка–Ван дер Мерве*:**

*а*, *б* - межплоскостные расстояния для сопрягающихся плоскостей пленки и подложки равны, толщина пленки меньше критической;

*в* - межплоскостные расстояния не равны, толщина пленки больше критической; показано образование дислокаций несоответствия;

1 - подложка; 2 - пленка

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. Слоевое зарождение пленки (т.е. осуществление второго механизма) происходит, если выполняется соотношение

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

где $\sigma_1$-поверхностная энергия подложки; $\sigma_2$ - поверхностная энергия пленки; $\sigma_{12}$ - межфазная энергия границы раздела.

Если имеет место обратное соотношение

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

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 слоевое 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.

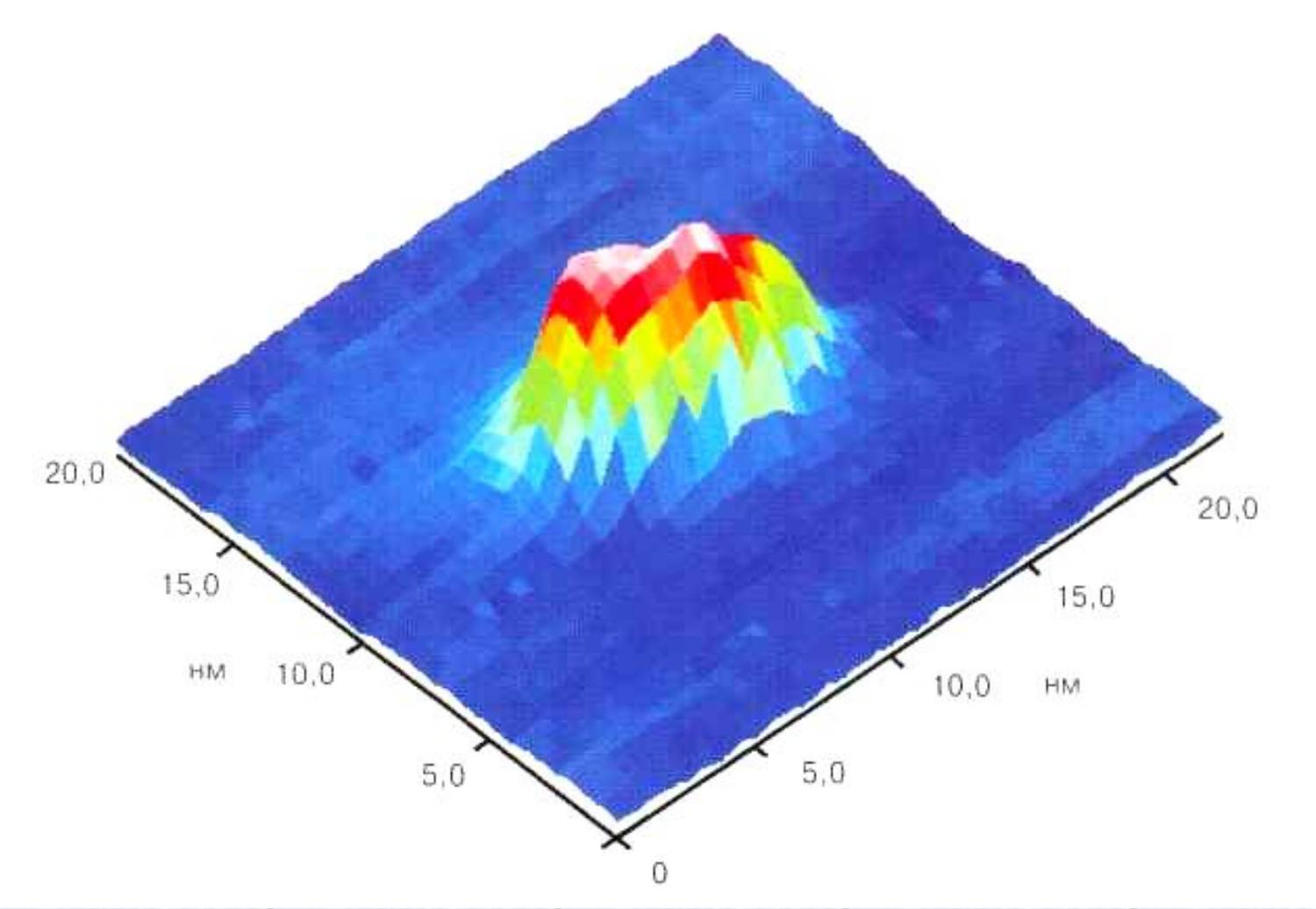


Рис. 5. Трехмерное изображение ***одной квантовой точки*** Ge на подложке Si, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ)

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.

## Выводы лекции:

Классификация и требования: Полупроводники (элементарные и сложные соединения) критически чувствительны к примесям и дефектам, поэтому для электроники требуются материалы сверхвысокой химической чистоты и структурного совершенства.

Синтез и глубокая очистка: Получение исходных веществ включает химический синтез и многоступенчатую физико-химическую очистку (ректификацию, зонную плавку, водородное восстановление) для удаления неконтролируемых примесей.

Выращивание монокристаллов: Формирование бездислокационных монокристаллических слитков заданной ориентации осуществляется методами Чохральского, бестигельной зонной плавки и направленной кристаллизации.

Основа микро- и наноэлектроники: Высокая чистота и однородность монокристаллической структуры обеспечивают стабильность электрофизических параметров и воспроизводимость характеристик приборных структур.

## 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 p–n 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.