

ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СУПЕРКОМПЬЮТЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ИНЖЕНЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Лекция 9

Болдырев Ю.Я., Замотин К.Ю., Петухов Е.П.

Санкт-Петербургский Государственный
Политехнический Университет

boldyrev@phmf.spbstu.ru

Задачи газофазного синтеза в нанотехнологиях

2

- Процессы химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) относятся к одной из современных технологий XXI века в области материаловедения
- ХОГФ позволяет получать тонкие пленки нанометровой толщины, нанопорошки, наностержни, нановолокна и даже наноконпозиционные материалы
- Вещество в твердом состоянии получается за счет химических превращений нескольких реагентов, одновременно подаваемых в газообразном или плазменном состоянии в реакционный объем
- Экспериментальное исследование основных физико-химических закономерностей таких процессов чрезвычайно трудно

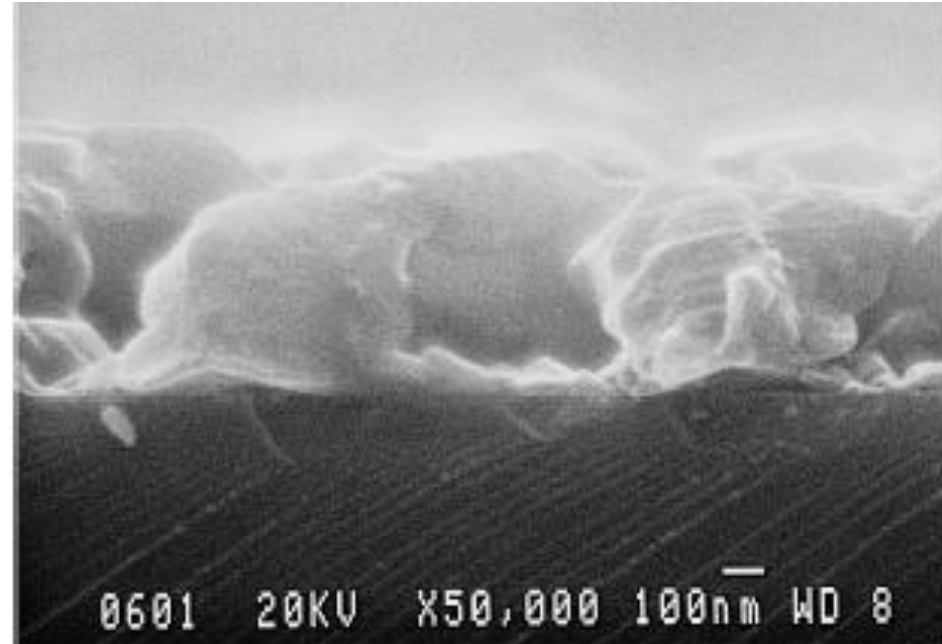
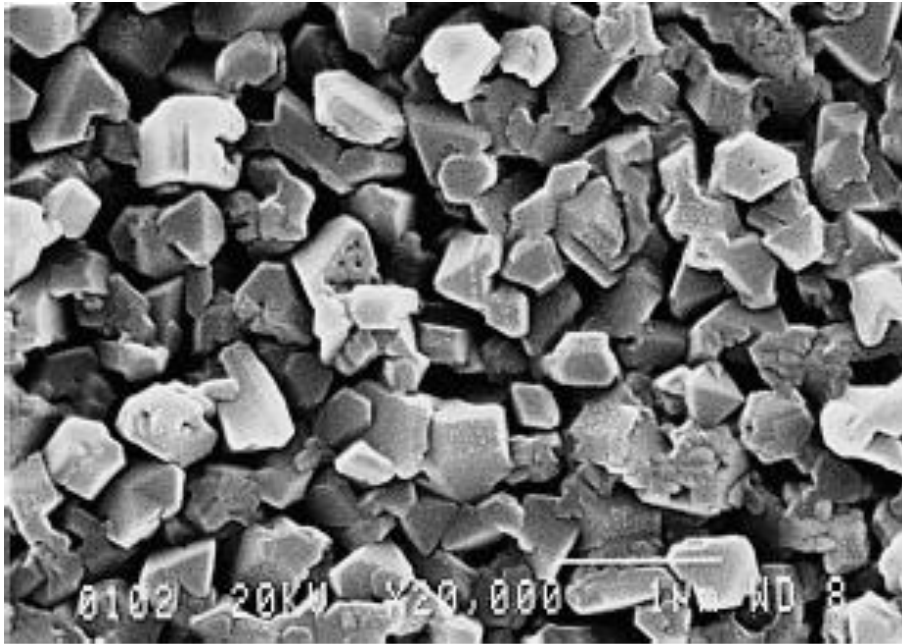
Особенности механизма процессов ХОГФ

3

- Модели, достоверно и однозначно описывающие физико-химические закономерности, отсутствуют
- Многомаршрутность химических реакций
- Присутствуют нескольких гомогенных и гетерогенных стадий
- Многоступенчатость превращений

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

4

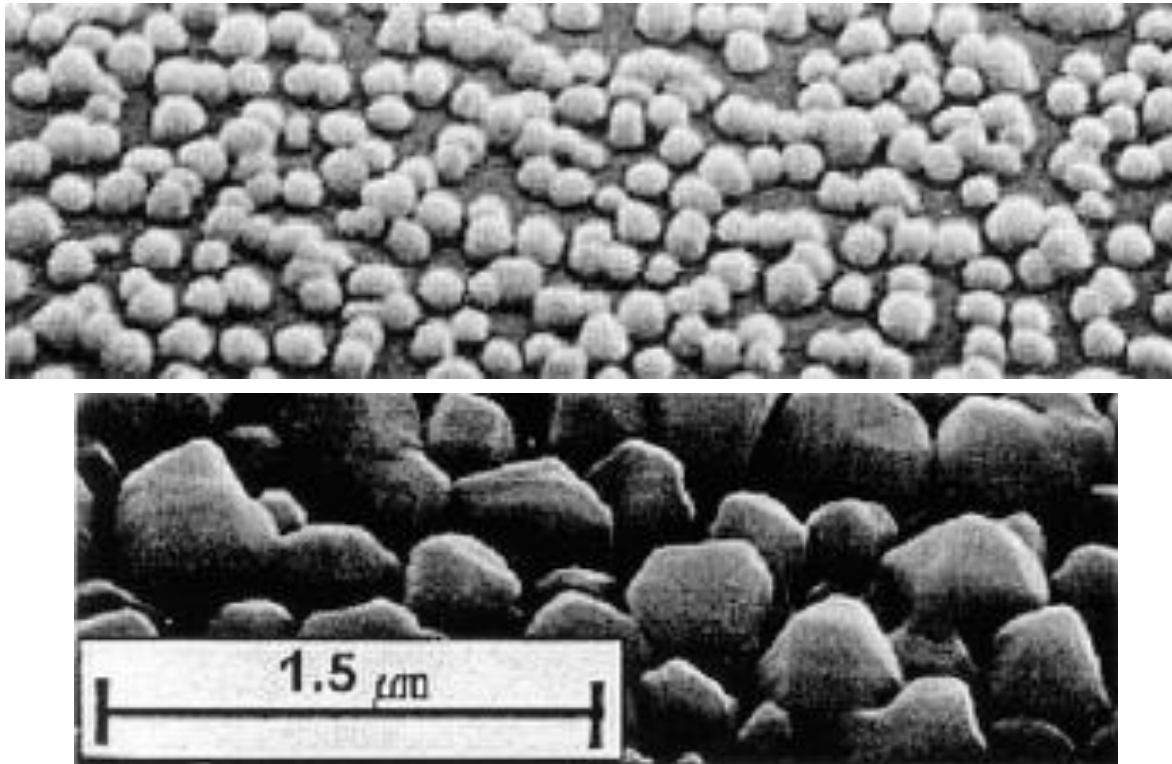


РЭМ изображение нанокристаллической пленки Al

Условия осаждения: $T_{\text{осаждения}} = 260^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{реакт}} = 90 \text{ Па}$, $T_{\text{исп}} = 25^{\circ}\text{C}$,
 $Q(\text{Ar}_{\text{барбатер}}) = 1 \text{ мл/мин}$, $Q(\text{Ar}_{\text{разбавление}}) = 50 \text{ мл/мин}$

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

5

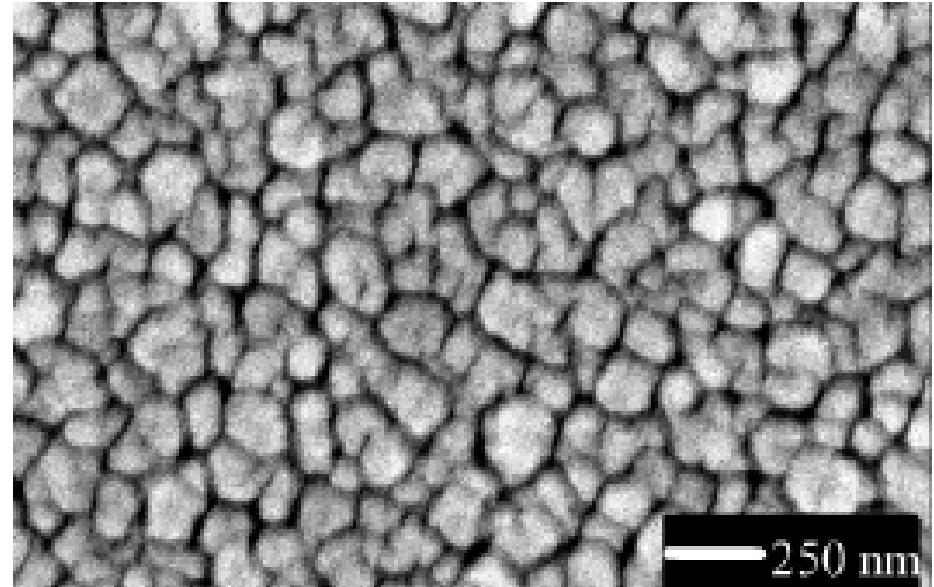
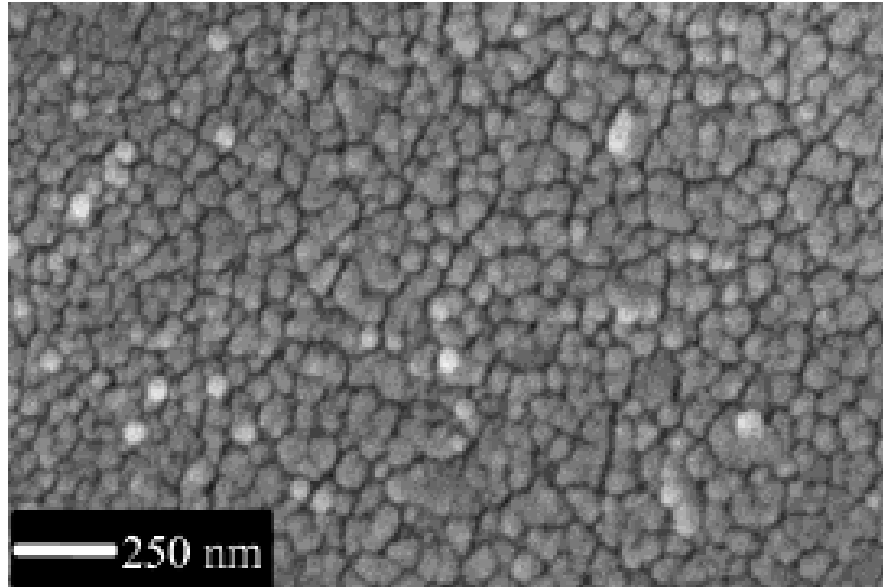


РЭМ изображение Si пленки

Условия осаждения: а) $T_{\text{осаждения}} = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) $T_{\text{осаждения}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{реакт}} = 80\text{ Па}$,
 $T_{\text{исп}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q(\text{Ar}_{\text{барбатер}}) = 0.1\text{ мл/мин}$, $Q(\text{Ar}_{\text{разбавление}}) = 50\text{ мл/мин}$

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

6



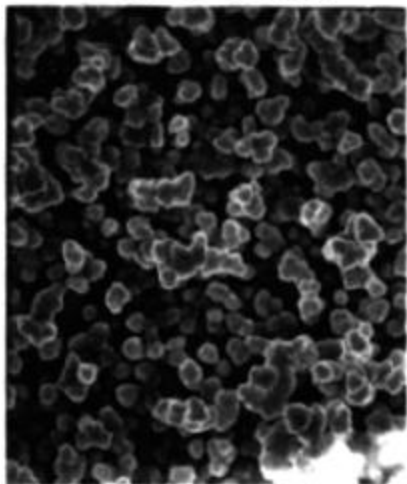
РЭМ изображение пленок Co и Ni

Условия осаждения: а) $T_{\text{осаждения}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) $T_{\text{осаждения}} = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ на TaN/Si
подложках

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

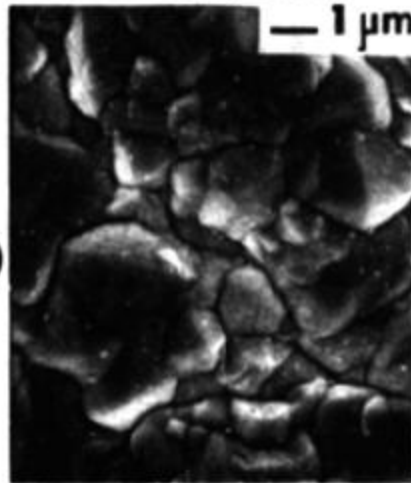
7

P = 10 TORR

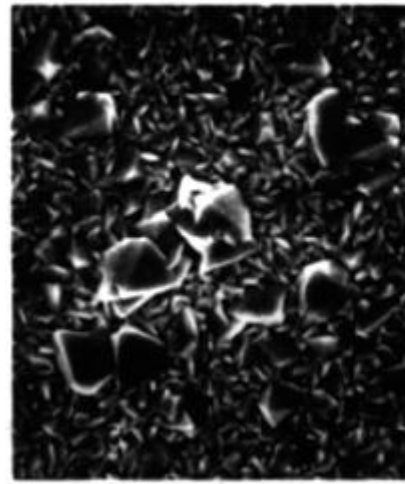


(a)

P = 1 TORR

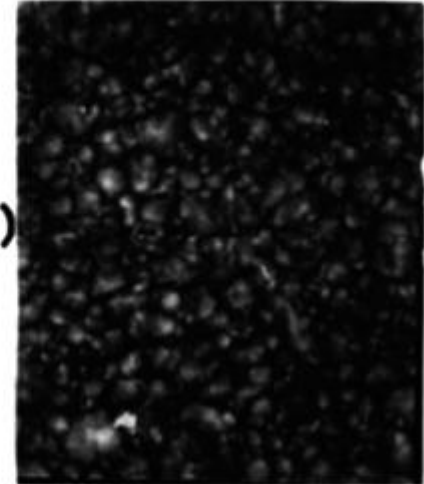


P = 10 TORR



(b)

P = 1 TORR

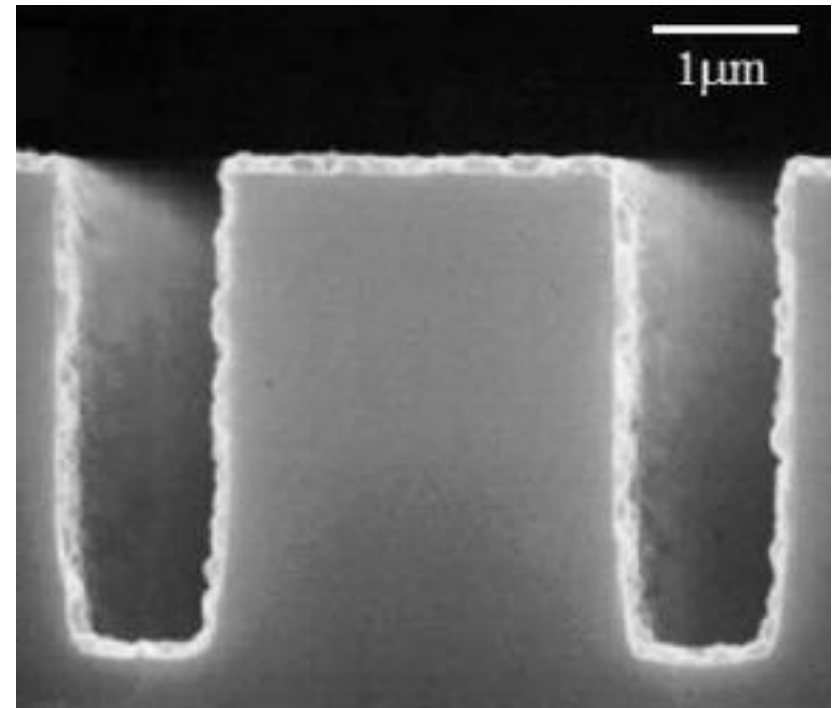
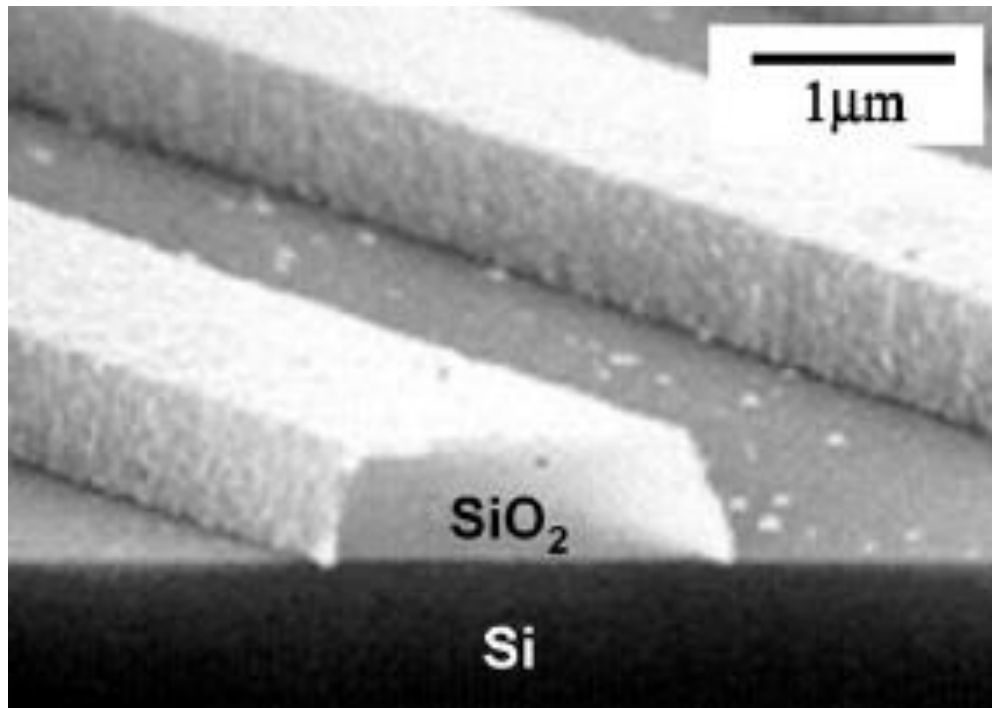


РЭМ изображение W пленки

Условия осаждения: а) $T_{\text{осаждения}} = 285\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) $T_{\text{осаждения}} = 385\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{реакт}} = 1\text{-}10\text{ Торр}$,
 $Q(\text{WF}_6) = 110\text{ мл/мин}$, $Q(\text{SiH}_4) = 110\text{ мл/мин}$, $Q(\text{Ar}) = 64\text{ мл/мин}$

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

8

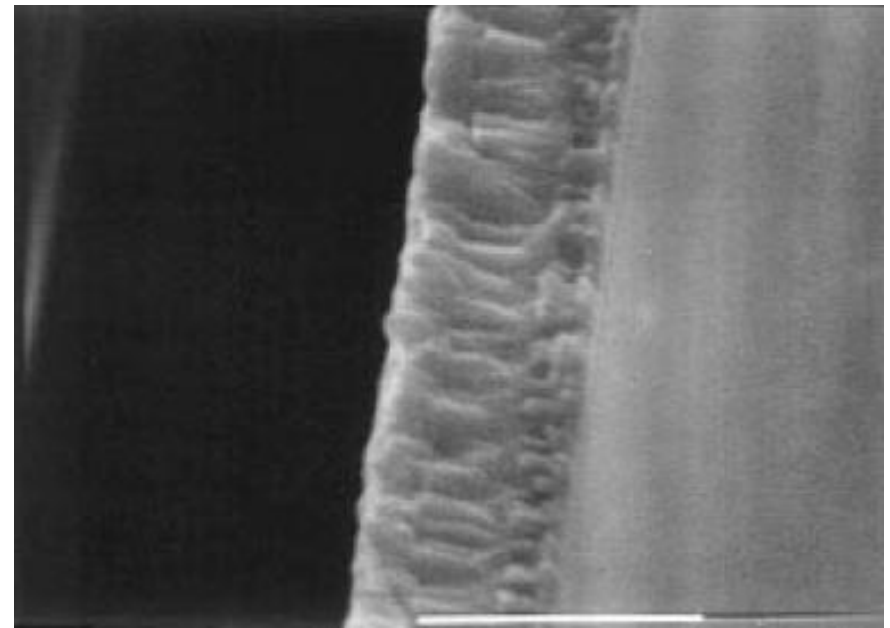
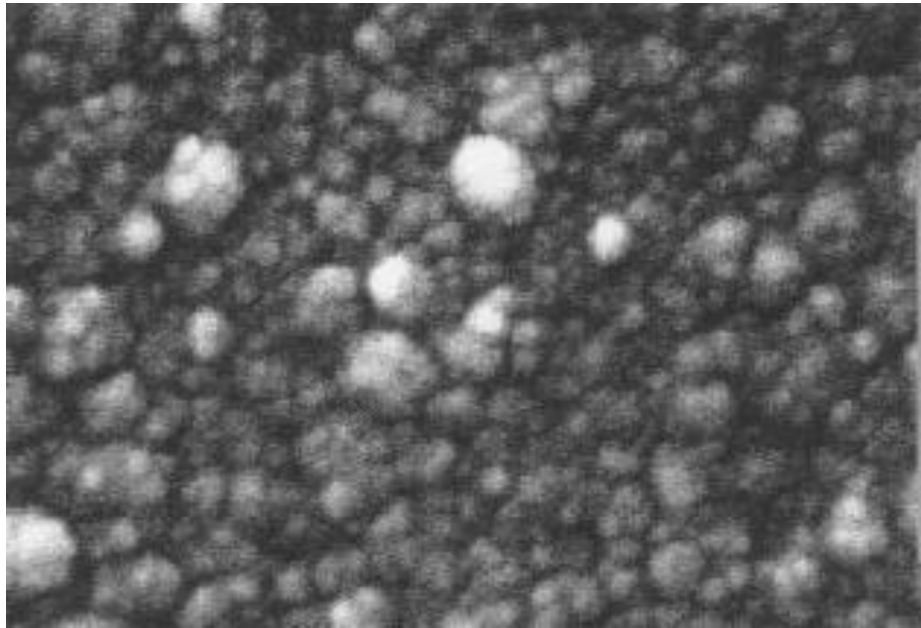


РЭМ изображение пленки Ni

Условия осаждения: $T_{\text{осаждения}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{исп}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{реакт}} = 10\text{ кПа}$, $Q(\text{H}_2) = 100\text{ мл/мин}$, $Q(\text{He}) = 100\text{ мл/мин}$

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

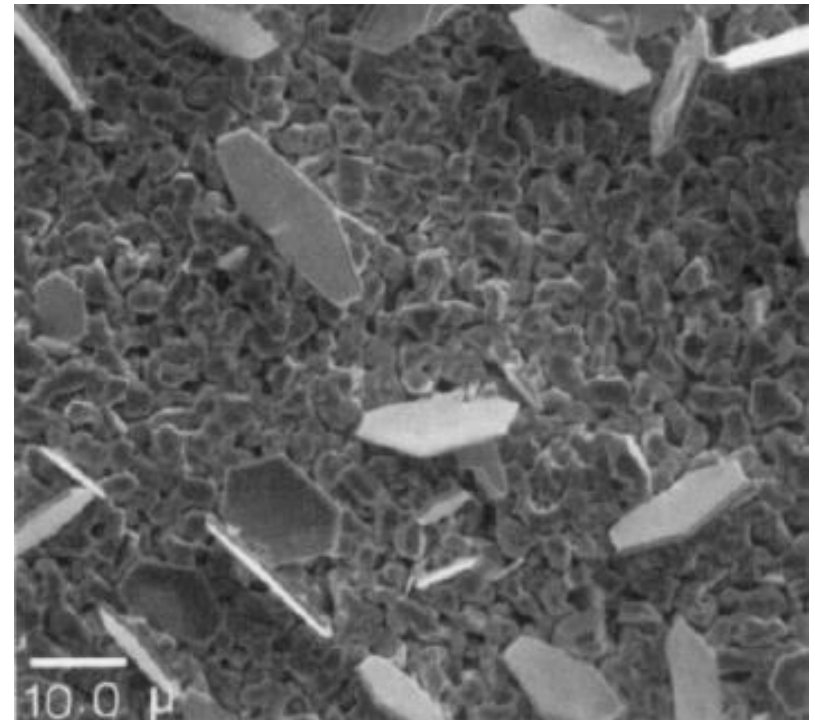
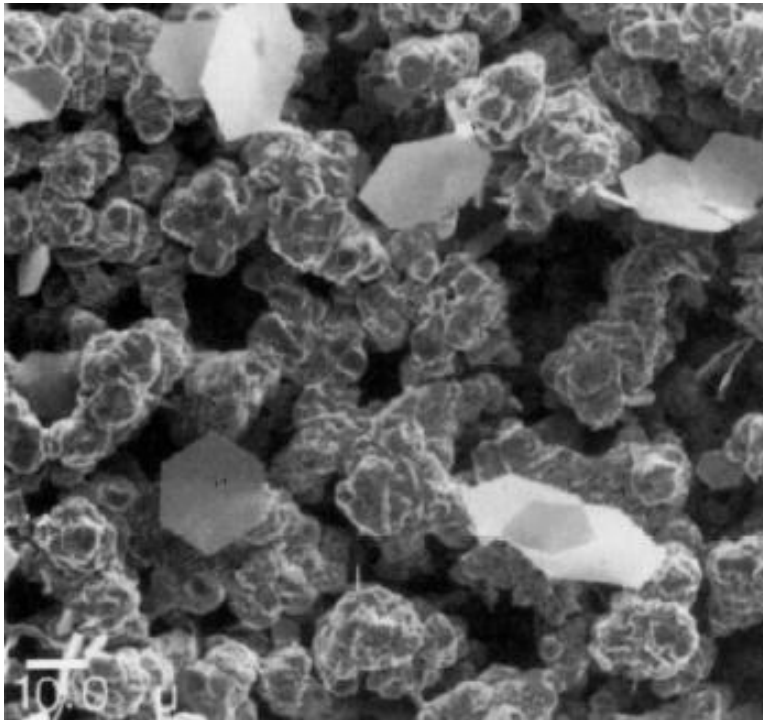
9



РЭМ изображение пленки Fe и трехслойной пленки Co/Ru/Co
а) Размерная линия справа сбоку 1 мкм, б) Размерная линия внизу 1 мкм.

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

10



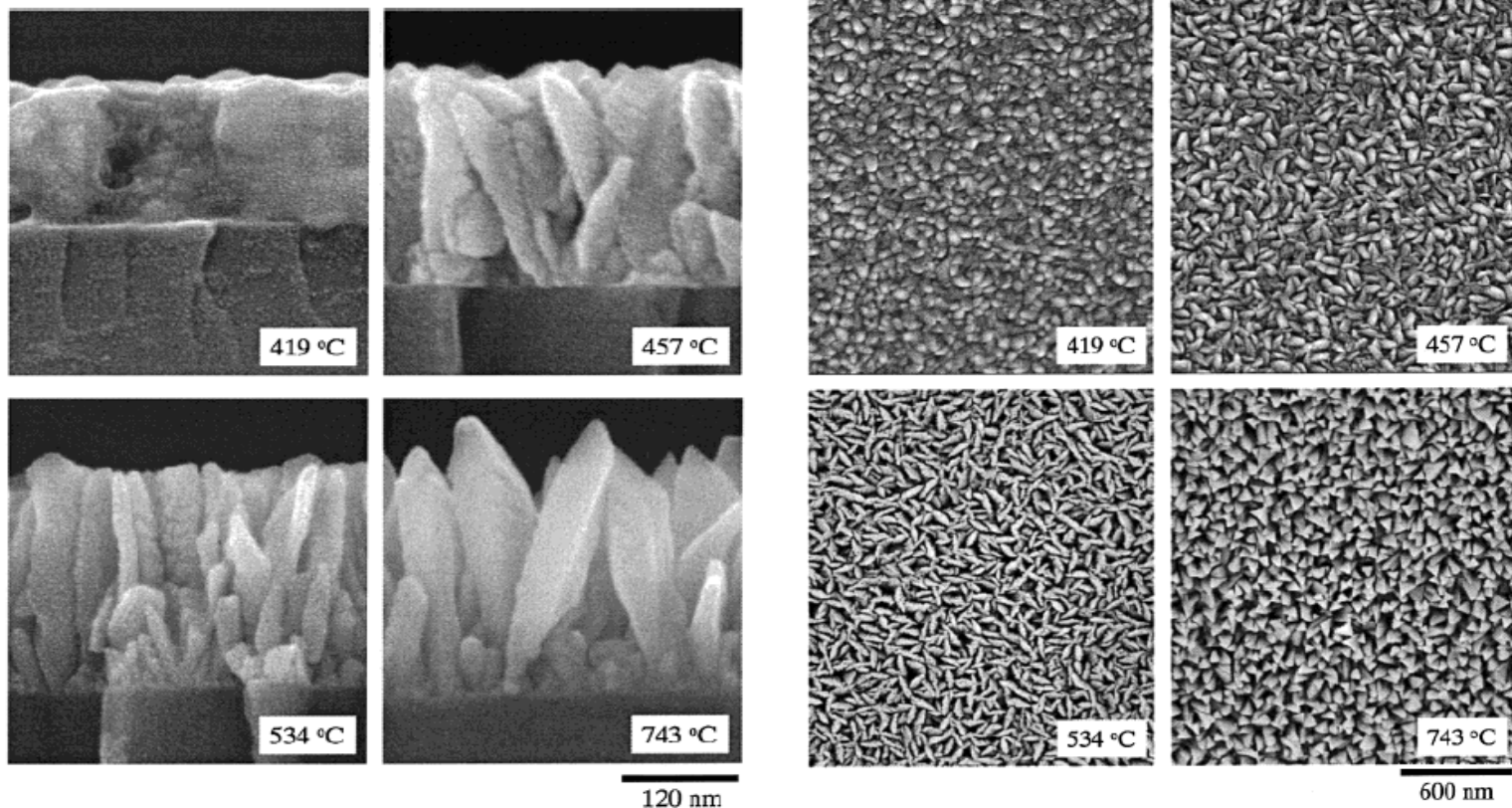
РЭМ изображения пленок борида никеля

Условия осаждения: $T_{\text{осаждения}} = 485\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{исп}} = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, после отжига в вакууме

а) при $502\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) при $830\text{ }^{\circ}\text{C}$

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

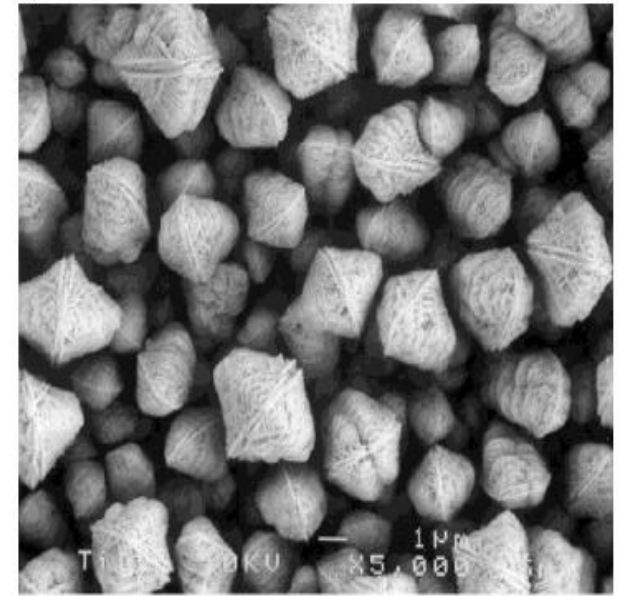
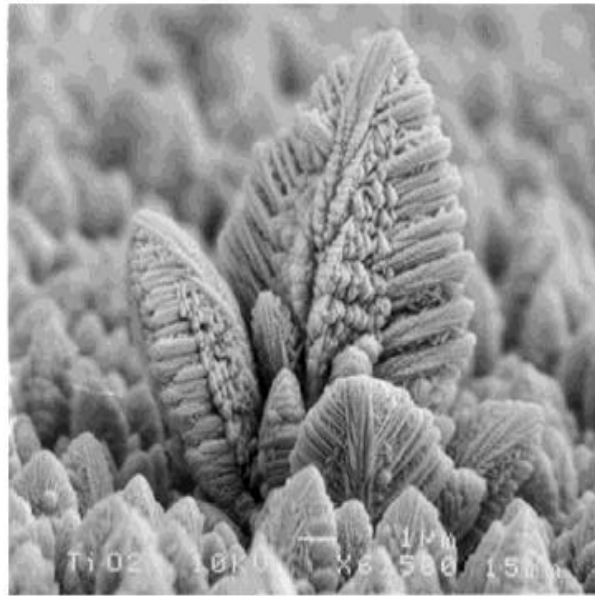
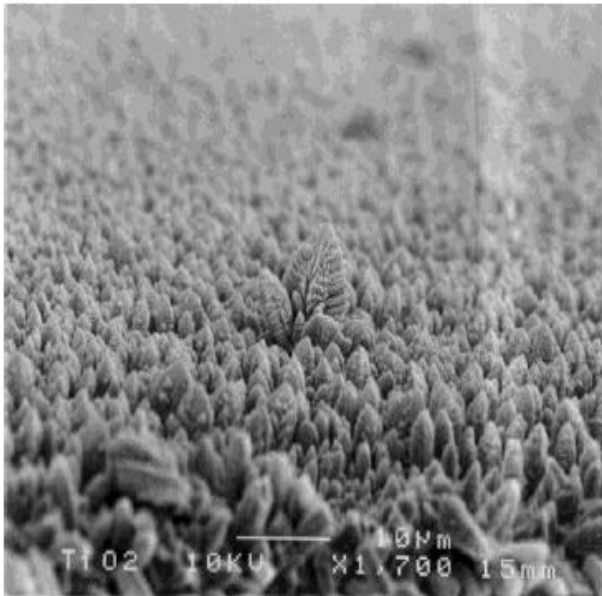
11



Полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) изображение поверхности ZrO_2 сверху и в сечении для разных температур осаждения

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

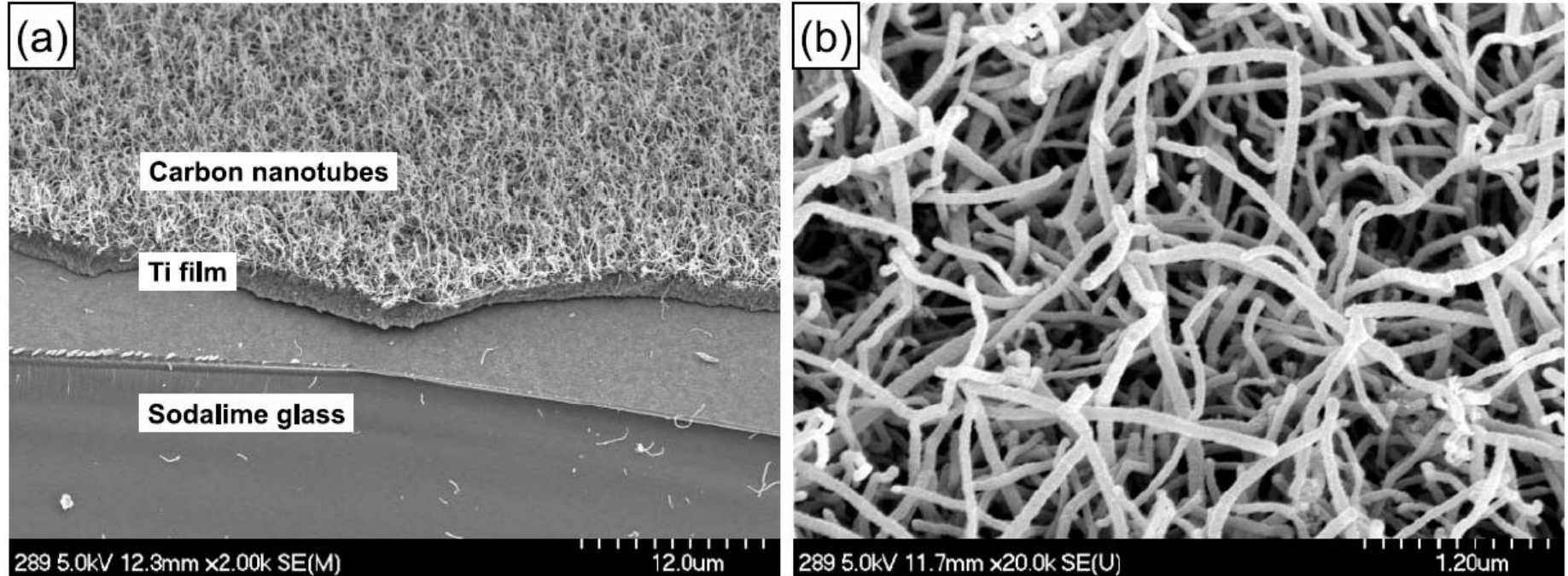
12



Полученные с помощью СЭМ изображения поверхности TiO_2 ,
осажденные при 350°C

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

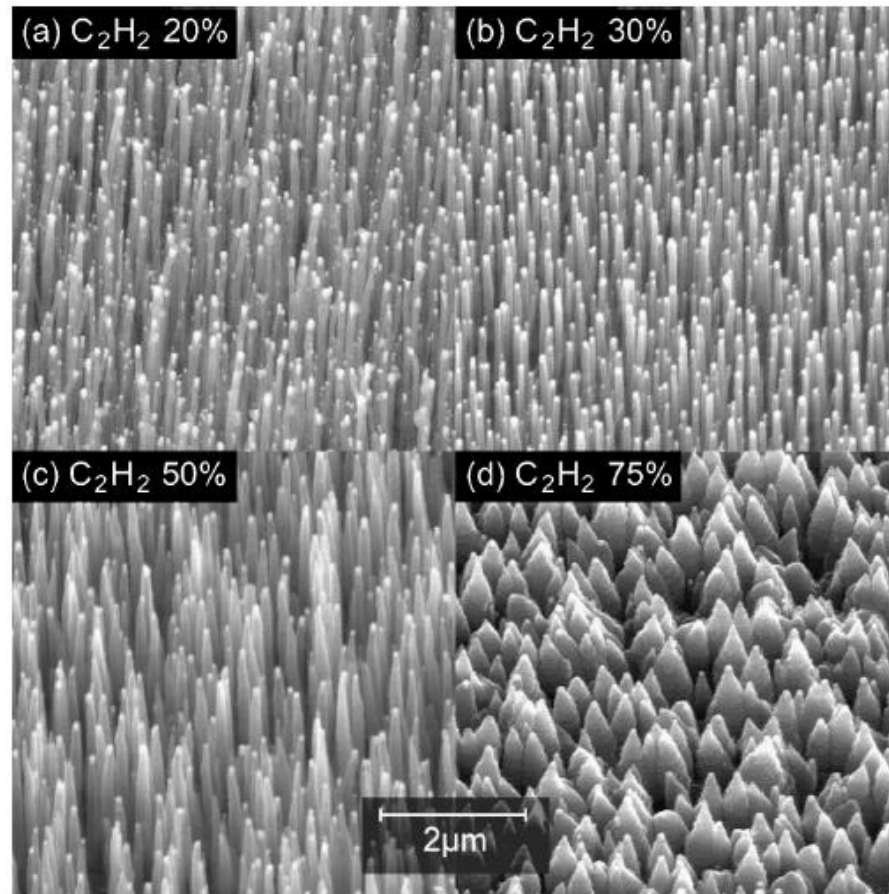
13



РЭМ изображение массивов УНТ полученных на подложке
Ni/Ti/стекло при 550 °C

Многообразие строения получаемых при ХОГФ материалов

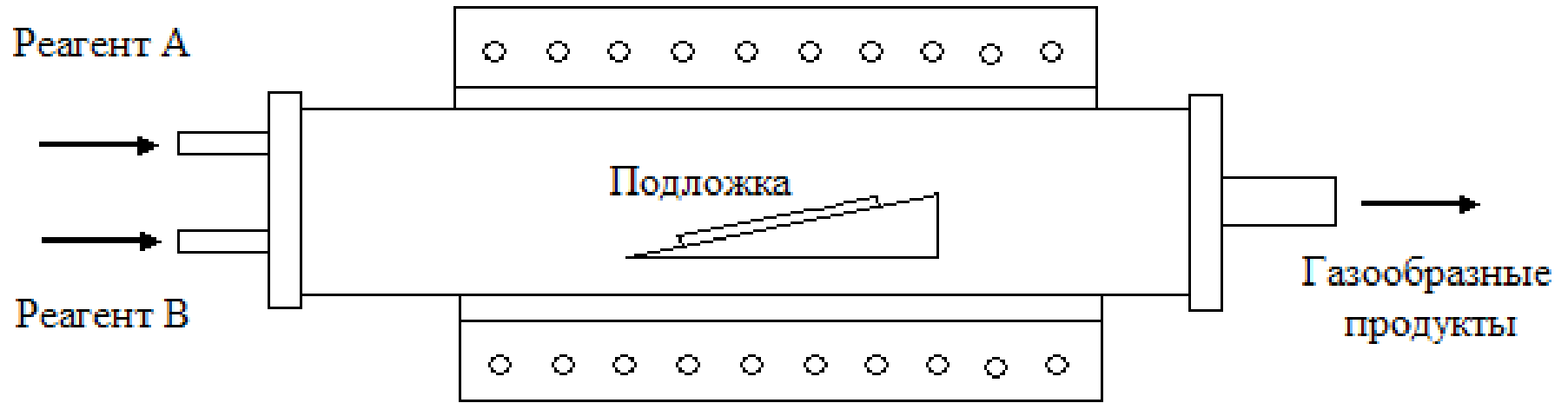
14



РЭМ изображение углеродных наноструктур,
полученных в системе $C_2H_2 - NH_3$

Схематическое изображение CVD процесса

15



CVD – Chemical vapor deposition – химическое
газофазное осаждение

Определение CVD процессов

16

- Продукт – это вещество в твердом состоянии
- Реагенты, подаваемые в реакционную зону, находятся в газообразном или плазменном состоянии
- Реагенты в том случае, если их больше одного, подаются одновременно в реакционную зону
- Превращения, происходящие с реагентами, – химические реакции

Механизм диффузии

17

- Диффузия – это перенос вещества из одной области в другую в пределах одной фазы при отсутствии перемешивания (механическим способом или конвекцией)
- Эксперимент и теория показывают, что диффузия может проходить под воздействием различных механизмов: при наличии градиента давлений (диффузия под давлением), градиента температур (термическая диффузия), полей внешних сил, а также градиента концентрации (молекулярная диффузия).

Механизм диффузии

18

- Коэффициент диффузии D – константа пропорциональности между диффузионным потоком и диффузионным потенциалом (движущая сила)
- Диффузионный поток компоненты газовой смеси – результирующий мольный поток компоненты через гипотетическую плоскость
- В случае изотермической изобарной системы поток диффузии прямо пропорционален градиенту концентрации:

$$J = -D \cdot \nabla n$$

Механизм диффузии

19

- В общем случае на диффузию влияют силовые поля и окружающие молекулы. Силовые поля являются сложной функцией состава, температуры и давления. Таким образом, не следует ожидать линейной зависимости потока от градиента концентрации.
- При низких давлениях, когда можно применять закон идеальных газов коэффициент диффузии пропорционален

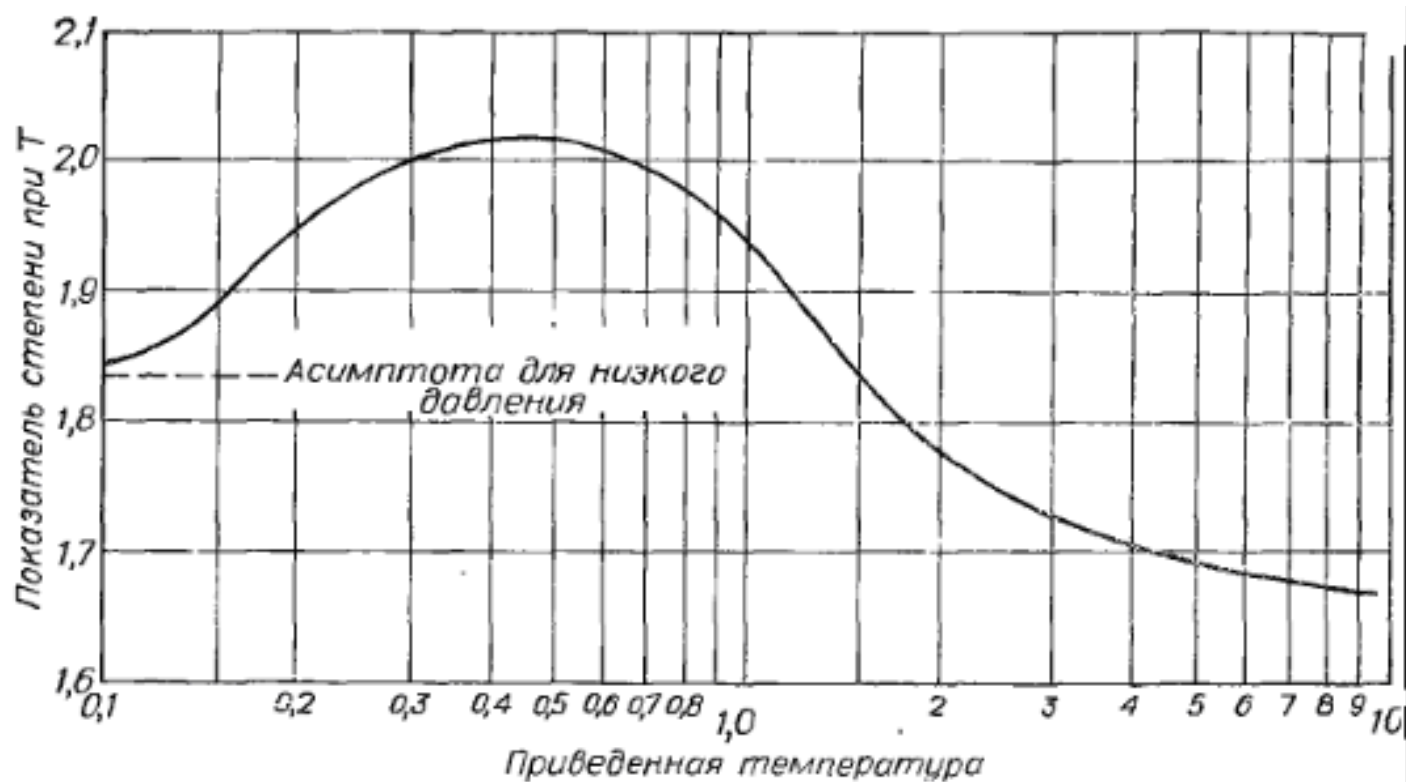
$$T^{\frac{3}{2}} \div T^2$$

- В широких диапазонах температур показатель степени изменяется

Механизм диффузии

20

- Большинство эмпирических методов расчета с постоянным показателем степени ограничено их диапазоном применимости



Температура

21

- Кинетический режим – процесс характеризуется энергией активации, некоторым энергетическим барьером, который должен быть преодолен для протекания реакций
- Скорости реакций возрастают с температурой экспоненциально (экспонента Аррениуса)

$$r \sim e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}}$$

r – скорость активационного процесса, R – газовая постоянная,
 T – абсолютная температура, ΔE_0 – энергия активации процесса

- Установлено экспериментально, что для большинства поверхностных процессов энергии активации обычно лежат в пределах 100-400 кДж/моль

Парциальные давления

22

- Парциальные давления как параметр не позволяют выявить лимитирующую стадию процесса
- Для простых процессов кинетический и диффузионный режимы меняются пропорционально парциальным давлениям реагентов
- В случае, когда процесс протекает в кинетическом режиме, парциальное давление становится наиболее важным параметром. С его помощью удастся выяснить механизм роста. Но чаще всего режим, в котором протекает реакция, неизвестен

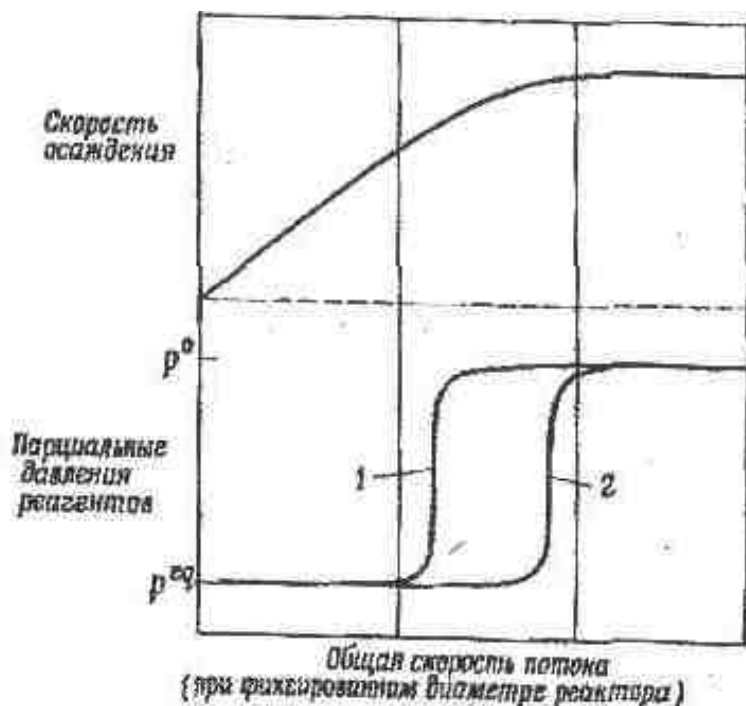
Скорость газового потока

23

- Два основных подхода для варьирования скорости газового потока в реакторе:
 - / Пропорционально увеличить мольные расходы всех газовых компонентов, сохраняя парциальные давления компонентов смеси. Увеличивается не только общий поток газа к подложке, но и мольные расходы реагентов, то есть скорость доставки реагентов в зону осаждения.
 - / Увеличить скорость газового потока в зоне осаждения, сохраняя постоянными парциальные давления и мольные расходы компонентов газовой смеси, за счет изменения диаметра реактора при постоянном общем расходе газа.

Скорость газового потока

24



Два предельных значения парциальных давлений:

- / парциальное давление реагента в газовом потоке – оно близко к давлению в ядре подаваемого потока
- / давление у поверхности подложки

Зависимость скорости осаждения и парциального давления реагентов от общей скорости газового потока, варьируемого за счет пропорционального увеличения мольных расходов компонентов. 1 - парциальное давление в потоке; 2 - давление у поверхности

Литература

25

- Chemical Vapour Deposition. Precursors, Processes and Application / Eds. A.C. Jones, M.L. Hitchman, London: RSC Publishing, 2009, 582 с.
- Александров С.Е. Технология материалов электронной техники. Процессы химического осаждения из газовой фазы: Учеб. пособие. / СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2005, 92 с.
- Chemical Vapor Deposition, Principals and Application / Eds. Hitchman M.I. and Jencen K.F. London: Academic Press, 1993, 678 p.
- Thin Film Process II / Eds. Vossen J.I. and Kern W. London: Academic Press, 1991, 678 p.
- Е. И. Гиваргизов. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука. 1977.
- В. Киреев, А. Столяров. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. М.: Техносфера, 2005, с. 192.

Литература

26

- Н. Герасименко, Ю. Пархоменко. Кремний – материал наноэлектроники. М.: Техносфера. 2007.
- J.-H. Yun, B.-Y. Kim 1, S.-W. Rhee. Metal-organic chemical vapor deposition of aluminum from dimethylethylamine alane // Thin Solid Films, 1998, том 312, стр. 259–264
- C.-H. Jun, Y.T. Kim. The Effects of Process Conditions and Substrate on Copper MOCVD Using Liquid Injection of (hfac)Cu(vtmos) // Journal of Electronic Materials, 2001, том 30, №1, стр. 27-34
- O.H. Gokce, J.T. Sears, T.Sahin. Film morphology and reaction for the CVD of Tungsten by the WF6-SiH4 reaction // Journal of Electronic Materials, 1996, том 25, №9, стр. 1531-1538
- M. Ishikawaa, T. Kadaa, H. Machidaa, K. Soaib. Surface reactions in Ni MOCVD using cyclopentadienylallylnickel as a precursor // Journal of Crystal Growth, 2005, №275, стр.1121–1125

Литература

27

- E.T. Hunde, J.J. Watkins. Reactive Deposition of Cobalt and Nickel Films from Their Metallocenes in Supercritical Carbon Dioxide Solution // Chem. Mater., 2004, №16, стр. 498-503.
- E. P. Boyd, D. R. Ketchum, H. Deng, S.G. Shore. Chemical vapor deposition of metallic thin films using homonuclear and heteronuclear metal carbonyls //Chem. Mater., 1997, №9, стр.1154-1158
- S. S. Kher, J.T. Spencer. Chemical vapor deposition precursor chemistry. 3. Formation and characterization of crystalline nickel boride thin films from the cluster-assisted deposition of polyhedral borane compounds // Chem. Mater., 1992, №4 (3), стр. 538-544
- D. J. Burleson, J. T. Roberts, W. L. Gladfelter, S. A. Campbell, R. C. Smith. A study of CVD growth kinetics and film microstructure of zirconium dioxide from zirconium tetra-tert-butoxide // Chem. Mater., 2002, том 14, № 3, стр. 1269-1276

Литература

28

- A. Goossens, E.-L. Maloney, J. Schoonman. Gas-phase synthesis of nanostructured anatase TiO₂ // Chem. Vap. Deposition, 1998, том 4, № 3, стр. 109-114.
- C.J. Lee, J.Park, J.Ihm. Growth and field of carbon nanotubes on sodalime glass at 500C using thermal chemical vapor deposition // Chem.Phys.Lett., 2001, p.394-402
- J-H Han, W-S Yang, Ji-Beom Yoo. Growth and emission characteristics of vertically well-aligned carbon nanotubes grown on glass substrate by hot filament plasma-enhanced chemical vapor deposition // Journ. of Appl. Phys. 2000, том 88, №126 стр.7363-7365
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Ленинград: Химия, 1982.
- Marrero T.R., Mason E.A, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1:3 (1972).
- Fuller E.N., Shettler P.D., Giddings J.C.: Ind. Eng. Chem., 58 (5): 18 (1966).