

Tổng quan về một số phương pháp chế tạo vật liệu bán dẫn hệ thấp chiều

Nguyễn Xuân Chung*
Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Các vật liệu bán dẫn hệ thấp chiều là các vật liệu có kích thước cỡ nanomet như màng mỏng, dây nano, thanh nano hay chấm lượng tử, chúng có nhiều ứng dụng trong ngành Khoa học Vật liệu cũng như nhiều ngành khác. Các vật liệu này được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau với những thiết bị, quy trình công nghệ và yêu cầu về kỹ năng vận hành hệ thống khác nhau. Trong bài báo này, tác giả liệt kê các phương pháp phổ biến hiện nay trên thế giới để chế tạo vật liệu bán dẫn với cấu trúc nano, bao gồm có phương pháp phun xạ, đồng phun xạ, phương pháp bốc bay nhiệt, phương pháp ăn mòn hóa học, phương pháp ăn mòn điện hóa, phương pháp sử dụng ba pha rắn-lỏng-khí. Mỗi phương pháp chế tạo được phân tích và giải thích chi tiết về các thiết bị, nguyên lý hoạt động, quy trình kỹ thuật, các ưu và nhược điểm. Tình hình thực tế về ứng dụng của các phương pháp này tại các phòng thí nghiệm trên thế giới và tại Việt Nam cũng được bàn luận.

Từ khóa: Bán dẫn hệ thấp chiều, cấu trúc nano, phương pháp chế tạo mẫu, phun xạ, ăn mòn, bốc bay nhiệt.

1. Mở đầu

Vật liệu bán dẫn có rất nhiều ứng dụng trong các ngành khoa học, kỹ thuật như ngành điện tử, quang điện tử, y sinh... Các linh kiện truyền thống trong một mạch điện phổ biến là các transistor, diode, photodiode, tụ điện, điện trở có kích thước nhỏ để có thể được lắp ghép với nhau để tạo ra mạch điện, tuy nhiên chúng có thể được chế tạo kích thước khoảng vài chục micromet và được tích hợp trong một mạch điện nhỏ gọn được gọi là mạch tích hợp (IC). Với sự phát triển của khoa học công nghệ cũng như nhu cầu sử dụng, các thiết bị điện tử ngày càng cần thông minh hơn với nhiều yêu cầu như nhiều tính năng, tốc độ xử lý cao để giải được nhiều phép tính phức tạp, hiệu suất cao, kích thước nhỏ gọn để có thể tích hợp nhiều trong thiết bị và dễ mang đi, độ ổn định tốt hơn, tỷ số tín hiệu trên nhiễu cao... Điều này đồng nghĩa với việc cần tích hợp nhiều linh kiện hơn, và việc giảm kích thước các linh kiện. Theo định luật Moore, số lượng transistor có trong mỗi chip tích hợp được tăng gấp đôi sau hai năm (Thompson, 2006). Định luật đã được nghiệm đúng trong các năm sau khi định luật ra đời. Ngày nay, kích thước của transistor đã được chế tạo từ 7-14 nm, điều này cho phép một số lượng rất lớn linh kiện có trong mỗi chip xử lý. Vật liệu bán dẫn với kích thước nano có thể đáp ứng được yêu cầu nói trên. Bán dẫn hệ thấp chiều thông dụng là các màng mỏng với độ dày vài chục nm, các dây, ống nano với đường kính vài chục nm và các chấm lượng tử với bán kính từ vài đến vài chục nm. Các vật liệu này có nhiều ứng dụng như đèn LED dùng màng mỏng chế tạo bằng phương pháp quang khắc (Mikulics, 2020), các hạt nano vàng được sử dụng trong việc trị liệu với bệnh nhân ung thư thông qua hiệu ứng plasmonics (Huang, 2010)... Khi vật liệu được chế tạo với kích thước nano, nhiều đặc tính mới xuất hiện, kích thước càng nhỏ thì hiệu ứng này càng rõ. Việc điều chỉnh kích thước được thông qua việc thay đổi các thông số chế tạo như thời gian chế tạo mẫu, tốc độ tạo vật liệu, nhiệt độ chế tạo, các chất xúc tác, điều kiện ánh sáng, dòng điện tùy thuộc vào từng phương pháp.

Trong một số ứng dụng sử dụng hiện tượng khuếch tán, vật liệu dạng hạt truyền thống có kích thước cỡ micromet khuếch tán không hiệu quả do kích thước lớn, tuy nhiên với công nghệ nano, các hạt nano được chế tạo với kích thước vài chục nm giúp cho quá trình khuếch tán diễn ra nhanh hơn. Như vậy có thể nói công nghệ nano sẽ cải thiện rất nhiều lĩnh vực trong khoa học, kỹ thuật và đời sống, vì vậy việc áp dụng và tìm hiểu về các phương pháp chế tạo bán dẫn hệ thấp chiều là rất quan trọng. Có rất nhiều phương pháp chế tạo với những phạm vi áp dụng, ưu nhược điểm khác nhau. Các vấn đề liên quan đến các phương pháp chế tạo sẽ được thảo luận dưới đây.

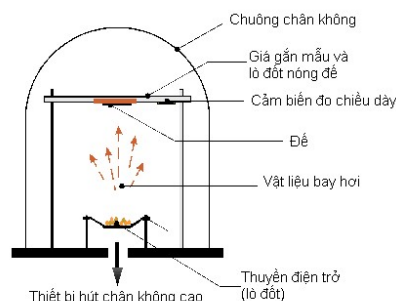
2. Các phương pháp chế tạo vật liệu bán dẫn thấp chiều

2.1. Phương pháp bốc bay nhiệt

Phương pháp này được ứng dụng nhiều trong việc chế tạo các loại màng mỏng như các màng chế tạo

* Tác giả liên hệ
Email: nguyenuanchung@humg.edu.vn

pin mặt trời perovskite (Vaynzof, 2020), màng silic (Yu, 2019)... Trong phương pháp này, một chuông chân không cao được sử dụng để tạo ra môi trường chân không trong quá trình vật liệu bốc bay. Vật liệu tạo màng được nung nóng chảy trên một thuyền đặt ở đáy của chuông nhờ vào dòng điện lớn chạy qua điện trở ở dưới đáy thuyền. Để được đặt đối diện với thuyền ở khoảng cách nhất định. Trên giá giữ để có gắn cảm biến để đo chiều dày của màng. Khi vật liệu được nung nóng và bay hơi, các phân tử vật liệu sẽ được dính trên bề mặt để và tạo thành các lớp màng mỏng. Áp suất khí rất thấp, thường dưới 10^{-5} Torr. Ở áp suất này, quãng đường tự do trung bình của các phân tử vật liệu lớn hơn nhiều so với khoảng cách từ đế và thuyền, do vậy các phân tử vật liệu không bị mất động năng trên quãng đường bay tới đế. Thông thường, các chất khí trong môi trường như oxy, oxit cacbon... có thể phản ứng với các phân tử vật liệu ở nhiệt độ cao hoặc bị khuếch tán vào trong màng gây ra các sai hỏng, hoặc tạo thành các tạp bản làm giảm chất lượng màng. Tuy nhiên, chuông có chân không cao nên sẽ giảm thiểu tối đa nồng độ các chất khí không mong muốn, do vậy màng có độ tinh khiết cao.



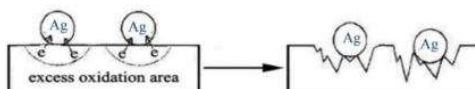
Hình 1. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của hệ bốc bay nhiệt chế tạo màng mỏng

Các ưu điểm của phương pháp bốc bay nhiệt: hệ thiết bị sử dụng cho phương pháp này có cấu tạo đơn giản, chi phí ở mức độ trung bình, tốc độ tạo màng cao và độ tinh khiết của màng được đảm bảo tốt. Phương pháp có thể áp dụng được cho nhiều loại vật liệu khác nhau, bao gồm cả bán dẫn, kim loại và phi kim mà không cần quan tâm tới độ dẫn điện của vật liệu.

Hạn chế của phương pháp bốc bay nhiệt: do sử dụng điện trở để nung nóng và bay hơi vật liệu, nhiệt độ của thuyền bị hạn chế do dây điện trở có nhiệt độ nóng chảy xác định. Để khắc phục điều này, phương pháp bốc bay nhiệt chùm điện tử được áp dụng và khả thi cho nhiều vật liệu khác nhau, ngay cả những vật liệu bay hơi ở nhiệt độ rất cao. Bên cạnh đó, yêu cầu về điều khiển chính xác nhiệt độ của thuyền là một điểm rất khó thực hiện. Phương pháp này chủ yếu được áp dụng để chế tạo các màng đơn chất, đối với các màng hợp chất thì việc điều khiển tỷ lệ các vật liệu thành phần không thực hiện.

2.2. Phương pháp ăn mòn hóa học với xúc tác kim loại

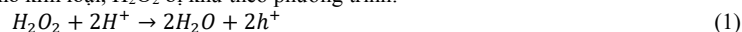
Phương pháp này còn được gọi là phương pháp ăn mòn ướt thường được dùng để tạo các dây nano bán dẫn silic (Jana, 2013; Chern, 2010; Huang, 2010). Trong phương pháp này, các hạt nano kim loại quý, thường là bạc hoặc vàng được sử dụng như chất xúc tác, chúng còn có tác dụng định vị các vị trí cần ăn mòn. Các hạt nano kim loại này có thể được hình thành một cách ngẫu nhiên trên đế Si hoặc cũng có thể được tạo dưới dạng ma trận bằng phương pháp quang khắc. Để thực hiện phương pháp này, dung dịch ăn mòn thường dùng là các axit như HF, HNO₃ trộn với H₂O₂..., các axit này thường không ăn mòn hoặc ăn mòn silic với tốc độ rất thấp khi không có chất xúc tác. Tại các vị trí có hạt nano kim loại, quá trình khử hạt nano kim loại, ôxi hóa Si tại vị trí tiếp xúc được diễn ra, các vị trí không có hạt bạc thì không xảy ra phản ứng hóa học này.



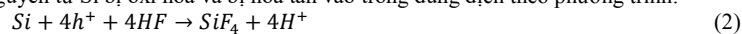
Hình 2. Cơ chế ăn mòn hóa học của đế silic với sự có mặt của chất xúc tác là các hạt Ag

Quá trình ăn mòn đế silic có thể giải thích thông qua các phương trình phản ứng hóa học dưới đây. Trong các phương trình này, H⁺ là ion hiđrô được tạo ra từ axit, h⁺ là lỗ trống:

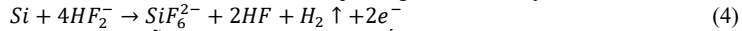
Tại bề mặt của hạt nano kim loại, H₂O₂ bị khử theo phương trình:



Bên phía đế Si, các nguyên tử Si bị ôxi hóa và bị hòa tan vào trong dung dịch theo phương trình:



Trong phương trình (2) và (3), một điện tử hóa trị của nguyên tử silic bị bứt ra và truyền sang hạt kim loại. Quá trình bứt hai điện tử hóa trị của Si được diễn ra theo phương trình dưới đây:



Như vậy, quá trình hòa tan của Si đã diễn ra với sự có mặt của chất xúc tác là các hạt nano kim loại. Quá trình hòa tan cần có sự trao đổi điện tử giữa đế Si và hạt nano kim loại, để Si bị mất điện tử và các lỗ trống được hình thành. Hình 2 mô tả quá trình ăn mòn diễn ra tại vị trí của hạt nano bạc: các hạt nano Ag nhận điện tử từ đế Si, quá trình này là quá trình tạo lỗ trống trong đế Si. Trong trường hợp này, lỗ nano được hình thành.

Để tạo được dây nano, các vị trí mọc dây nano cần được phủ bởi các chất quang trở (photoresist) để bảo vệ bề mặt Si tại vị trí này. Màng Au được phủ trên bề mặt của đế Si và được nhúng vào trong dung dịch ăn mòn. Quá trình ăn mòn xảy ra tại nơi có màng Au trong khi vùng được bao phủ bởi quang trở không bị ăn mòn, cuối cùng dây nano silic được hình thành. Trong một số trường hợp, phiến Si có thể được chiếu sáng để tạo ra thêm lỗ trống, thúc đẩy quá trình ăn mòn được dễ hơn. Khi đó, quá trình ăn mòn còn được điều khiển bởi thông số cường độ và bước sóng ánh sáng chiếu tới. Nồng độ pha tạp của đế Si cũng là một thông số quan trọng ảnh hưởng tới quá trình ăn mòn hóa học.

Ưu điểm của phương pháp: phương pháp này không yêu cầu hệ thiết bị phức tạp, quy trình vận hành và tạo mẫu không quá phức tạp, tiết kiệm chi phí tạo mẫu.

Hạn chế: Phương pháp này cho tính lặp lại thấp, tính đồng đều của mẫu không cao, quá trình tạo mẫu sử dụng nhiều hóa chất và cần được xử lý tốt trước khi thải ra môi trường.

2.3. Phương pháp ăn mòn điện hóa

Phương pháp này tương tự như phương pháp ăn mòn hóa học, dưới tác dụng của dòng điện, quá trình phản ứng oxi hóa khử được diễn ra nhanh hơn. Trong trường hợp bề mặt của đế không đồng nhất, cường độ điện trường lớn nhất tại những điểm có độ bề mặt gồ ghề, lồi lõm nhất, khi đó hạt nano kim loại có thể không nhất thiết phải sử dụng để định vị vị trí ăn mòn. Quá trình ăn mòn điện hóa trong điều kiện không có ánh sáng chiếu vào dựa trên hiệu ứng đánh thủng đế Si của dòng điện. Việc điều khiển tốc độ ăn mòn trong phương pháp ăn mòn điện hóa có thể thực hiện nhờ vào việc điều chỉnh cường độ dòng điện, dòng điện càng lớn thì quá trình ăn mòn càng nhanh. Tuy nhiên, thông thường tốc độ ăn mòn thường tỷ lệ tuyến tính với cường độ dòng điện trong phạm vi cường độ dòng điện nhỏ, khi dòng điện đạt đến giá trị ngưỡng nào đó thì tốc độ ăn mòn tăng đột biến và có thể làm cho mẫu bị phá hủy. Do vậy, việc xác định giá trị ngưỡng nói trên là rất quan trọng.

Cũng giống như phương pháp ăn mòn hóa học, phương pháp ăn mòn điện hóa cũng sử dụng ánh sáng chiếu để tăng cường số lỗ trống sinh ra và làm tăng tốc độ ăn mòn. Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào cả cường độ ánh sáng và bước sóng ánh sáng. Đối với một số vật liệu có độ hấp thụ quang cao ở vùng tử ngoại và vùng nhìn thấy, ánh sáng cận hồng ngoại sẽ được sử dụng để ánh sáng có thể xuyên sâu vào trong chiều dày của đế silic.

Phương pháp ăn mòn điện hóa có ưu điểm là hệ gồm thiết bị đơn giản, có thể thay đổi dòng điện để thay đổi tốc độ tạo dây. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất là tính lặp lại rất thấp, bề mặt mẫu thường không phẳng lý tưởng mà có các điểm lồi lõm và chúng sẽ bị ăn mòn trước.

2.4. Phương pháp phun xạ cathode

Trong phương pháp này, quá trình phun xạ hình thành màng mỏng được diễn ra trong một bình có chân không cao (Kelly, 2000). Phương pháp này không sử dụng phản ứng hóa học hay quá trình bay hơi của vật liệu mà sử dụng các ion khí hiếm có khối lượng nguyên tử lớn được tăng tốc trong điện trường và va chạm với bia vật liệu. Trong quá trình va chạm này, động năng của ion được truyền tới các nguyên tử của bia (được làm bằng vật liệu cần chế tạo trên đế), làm cho các nguyên tử bị bật ra và bám vào đế, từ đó hình thành nên màng trên đế. Phương pháp phun xạ cathode được chia làm các loại như sau:

Phun xạ một chiều (DC): các ion khí hiếm được tăng tốc trong điện trường 1 chiều tạo bởi hiệu điện thế đặt giữa bia (cathode) và đế (anode). Phương pháp này được áp dụng cho các loại vật liệu dẫn điện.

Phun xạ xoay chiều (RF): đối với các vật liệu không dẫn điện thì phương pháp phun xạ DC không thể áp dụng được và cần sử dụng phương pháp phun xạ RF. Trong phương pháp này, một hiệu điện thế xoay chiều được đặt giữa bia và đế. Trong môi trường của giữa đế và bia có tồn tại các ion khí hiếm mang điện tích dương và các điện tử, trong mỗi chu kỳ của hiệu điện thế xoay chiều bia bị bắn phá bởi ion dương ở một nửa chu kỳ, và bởi electron ở nửa chu kỳ còn lại.

Phun xạ sử dụng từ trường (magnetron): hệ phun xạ này có cấu tạo tương tự như hệ phun xạ DC và RF, và được cải tiến thêm bằng cách đặt thêm thiết bị tạo ra từ trường mạnh mặt trên của bia, do đó sẽ làm tăng động năng của ion khí hiếm, và tăng hiệu suất bắn phá bia.

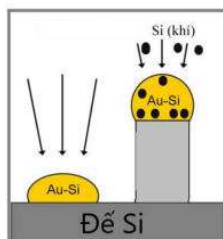
Các ưu điểm của phương pháp phun xạ: phương pháp phun xạ cathode sử dụng sự truyền động năng của các ion khí hiếm với bia, vì vậy có thể áp dụng được cho các loại vật liệu khác nhau kể cả các vật liệu có

nhệt độ nóng chảy cao. Bằng cách sử dụng nhiều bìa khác nhau mà các màng hợp chất được tạo ra theo đúng tỷ lệ các vật liệu như mong muốn. Phương pháp này cho phép điều khiển tốc độ, kiểm soát độ dày màng một cách chính xác. Màng tạo ra có độ đồng đều và độ tinh khiết cao.

Hạn chế của phương pháp: Hệ có cấu tạo phức tạp gồm nhiều thiết bị cần độ chính xác cao nên giá thành của hệ cao, quá trình bảo trì bảo dưỡng phức tạp, hiệu suất của hệ không cao do quá trình tổn thất nhiệt do va chạm giữa ion khí hiếm và bìa.

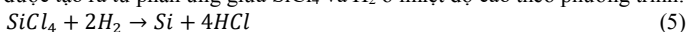
2.5. Phương pháp ba pha rắn-lỏng-khí (VLS)

Phương pháp VLS (vapor-liquid-solid) chủ yếu được sử dụng để chế tạo các dây nano bán dẫn (Wagner, 1964). Đối với quá trình chế tạo dây nano silic, các quá trình diễn ra được trình bày trên hình 3.



Hình 3. Cơ chế nuôi dây nano Si sử dụng phương pháp VLS

Ban đầu, màng vàng mỏng được tạo trên bề mặt của đế Si, sau đó được đưa vào lò nung ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ eutectic của hợp kim Au-Si. Màng vàng nóng chảy và co cụm lại thành các giọt hợp kim Au-Si, các vị trí này chính là vị trí mọc của các dây nano Si ở các bước tiếp theo. Sau khi đế Si có các mầm vàng, mẫu được đưa vào trong lò nung ở nhiệt độ cao. Trong lò các chất khí H_2 và $SiCl_4$ được bơm duy trì ở áp suất nhất định, phân tử Si được tạo ra từ phản ứng giữa $SiCl_4$ và H_2 ở nhiệt độ cao theo phương trình:



Các nguyên tử Si này khuếch tán vào bên trong giọt hợp kim Au-Si, theo thời gian nồng độ các phân tử Si tăng dần và bão hòa, chúng được lắng đọng ở phía đáy của giọt Au-Si và làm cho dây Si lớn lên.

Các ưu điểm của phương pháp VLS: đường kính của dây nano có thể điều khiển được thông qua điều khiển đường kính của mầm Au (bằng cách thay đổi chiều dày của màng Au trên đế Si). Nếu sử dụng quang khắc thì các mầm Au được tạo tại các vị trí mong muốn. Độ tinh khiết và đồng nhất của dây nano tốt, có thể áp dụng được đối với nhiều loại vật liệu khác nhau.

Các hạn chế của phương pháp VLS: Nhiệt độ lò phải ở trên nhiệt độ eutectic, do vậy với những vật liệu có điểm nóng chảy cao thì cần phải lựa chọn những lò nung phù hợp. Hệ thiết bị khá cồng kềnh và đắt, các bước vận hành cũng khá phức tạp.

3. Kết luận

Trên thực tế có rất nhiều phương pháp khác để chế tạo vật liệu nano hệ thấp chiều, các phương pháp trình bày ở đây chỉ là các phương pháp phổ biến. Tất cả các phương pháp đều có các ưu nhược điểm nhất định và có thể được áp dụng trong những điều kiện và yêu cầu nhất định. Để có màng chất lượng cao, độ đồng nhất tốt thì cần sử dụng phương pháp phun xạ cathode hoặc VLS, tuy nhiên các phương pháp này yêu cầu thiết bị đắt tiền, vận hành phức tạp, chi phí chế tạo mẫu khá đắt. Các phương pháp ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa đơn giản hơn nhưng chất lượng mẫu không được cao, tính lặp lại thấp. Vì vậy, việc lựa chọn áp dụng phương pháp chế tạo mẫu ở các phòng thí nghiệm ở nước ta cần phải cân nhắc giữa chi phí, hiệu suất và chất lượng của mẫu.

Tài liệu tham khảo

- Chern, W., Hsu, K., Chun, I.K, Zeredo, B.P., Ahmed, N., Kim, K.H., Zuo, J.M., Fang, N., Ferreira, P., Li, X., 2010, *Nonlithographic patterning and metal-assisted chemical etching manufacturing of tunable light emitting silicon nanowire arrays*, Nano Letters 10(5), 1582-1588.
- Huang, X., Sayed, M., 2010, *Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy*, Journal of Advanced Research 1(1), 13-28.
- Huang, Z., Geyer, N., Werner, P., Boor, J., Gosele, U., 2010, *Metal-Assisted Chemical Etching of silicon: a review*, Advanced Materials 23(2), 285-308.
- Jana, S., Mondal, S., Bhattacharyya, S., 2013, *Wetting and surface energy of vertically aligned silicon nanowires*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 13(6), 3983-3992.
- Kelly, P.J., Arnell, R., 2000, *Magnetron Sputtering: A review of recent developments and applications*, Vacuum 56(3), 159-172.
- Mikulics, M., Sofer, Z., Winden, A., Trellenkamp, S., Forster, B., Mayer, J., Hardtdegen, H., 2020,

Nano-LED induced chemical reactions for structuring processes, NanoScale Advance 2, 5421-5427.

Thompson, S.E., Parthasarathy, S., 2006, *Moore's law: the future of Si microelectronics*, Materials Today 9(6), 20-25.

Vaynzof, Y., 2020, *The future of perovskite photovoltaics-thermal evaporation or solution processing*, Advanced Energy Materials 10(48), 2003073-2003082.

Wagner, R.S., Ellis, W.C., 1964, *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*, Applied Physics Letters 4(5), 89-89.

Wang, H., Wang, X., He, W., Xu, L., Sun, L., Liao, L., Deng, L., 2019, *Influences of Nd doping on preparing Mg₂Si semiconductor thin films by thermal evaporation*, Micro and Nano Letters 14(7), 737-739.

ABSTRACT

Review on the methods to fabricate low-dimension semiconductors

Nguyen Xuan Chung*

Hanoi University of Mining and Geology

Low-dimension semiconductors are known as nano materials with nanosized structures, such as thin films, nanowires, nanobars and quantum dots with many potential applications in materials science and other fields. These materials with nanostructures can be fabricated by variety of methods, including (co-) sputtering, thermal evaporation, chemical etching, electrochemical etching, epitaxy, vapor-liquid-solid methods, etc. This report presents the details of these methods, including the required devices, the structure of setup, the necessary skills to operate the system. Besides the advantages, disadvantages of these methods as well as their application scopes are explained. The statements of using these methods in laboratories in the world and Vietnam, as well as the optimal way to select methods are discussed.

Keywords: low-dimension semiconductor, nanostructure, sample fabrication, sputtering, chemical erosion, thermal evaporation.