ᲡᲢᲘᲛᲣᲚᲘᲠᲔᲑᲣᲚᲘ ᲞᲚᲐᲖᲛᲣᲠᲘ ᲐᲜᲝᲓᲘᲠᲔᲑᲘᲡ ᲢᲔᲥᲜᲝᲚᲝᲑᲘᲘᲗ ᲚᲘᲗᲝᲜᲔᲑᲘᲡᲐ ᲓᲐ ᲜᲐᲮᲔᲕᲐᲠᲑᲐᲛᲢᲐᲠᲔᲑᲘᲡ ᲗᲮᲔᲚᲘ ᲝᲥᲡᲘᲦᲣᲠᲘ ᲤᲘᲠᲔᲑᲘᲡ ᲛᲘᲦᲔᲑᲐ ᲓᲐ ᲛᲐᲗᲘ ᲑᲐᲛᲝᲙᲕᲚᲔᲕᲐ

ა. ბიბილაშვილი, ნ. დოლიძე, ზ. ჯიბუტი

ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი თბილისი, საქართველო სსიპ მიკრო- და ნანოელექტრონიკის ინსტიტუტი თბილისი, საქართველო amiran.bibilashvili@tsu.ge

მიღებულია 2022 წლის 13 ივნისს

ანოტაცია

შრომა ეძღვნება პროფესორ ალექსი გერასიმოვისა და მისი კოლეგების მიერ თხელი ოქსიდური ფირების სტიმულირებული პლაზმური ანოდირებით მიღების და ტექნოლოგიის შემუშავებასა მათი ფიზიკური თვისებების გამოკვლევას. განხილულია ლითონებისა და ნახევარგამტარების ოქსიდური ფირების მიღების დაბალტემპერატურული მეთოდები, რომლებიც მყარსხეულოვან კატალიზატორსა (იშვიათმიწა ლითონები) და ულტრაიისფერ სინათლეს იყენებს. შესწავლილია მიღებული ოქსიდების ელექტროფიზიკური, ოპტიკური და დიელექტრიკული თვისებები. შემოთავაზებულია პლაზმური ანოდირების პროცესში მყარსხეულოვანი კატალიზატორისა და ულტრაიისფერი სინათლის მოქმედებით სტიმულირებული ანოდირების ფიზიკური მექანიზმი. პლაზმური პროცესის ნაჩვენებია, რომ მყარსხეულოვანი კატალიზური პლაზმური ანოდირების პროცესის წარსამართად გადამწყვეტია კატალიზატორის სპეციალური თვისებები – დაბალენერგეტიკული შეუვსებელი ელექტრონული ორბიტალების არსებობა და, დასაჟანგ მასალასთან შედარებით, ელექტროუარყოფითობა. ულტრაიისფერი სინათლის დაბალი დასხივებით სტიმულირებისას ელექტრონების დამატებითი რაოდენობა გადადის დამაკავშირებელი ენერგეტიკული ზონიდან ანტიდამაკავშირებელში, რაც ასუსტებს ქიმიურ ბმებს დასაჟანგ მასალაში და აადვილებს მასში ატომების გადაადგილებას. დადგენილია სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების პროცესის ოპტიმალური ტექნოლოგიური რეჟიმები. განხილულია ასეთი ტექნოლოგიით მიღებული ოქსიდური ფირების ინტეგრალური მიკროსქემების შესაქმნელად გამოყენების შესაძლებლობა.

1. შესავალი

მიკრო- და ნანოელექტრონიკა მეცნიერებისა და ტექნიკის ერთერთი ყველაზე დინამიკურად მზარდი და პერსპექტიული მიმართულებებია. მიკროელექტრონიკასთან არის დაკავშირებული მეცნიერებათა ფართო წრის განვითარება და მაღალი შედეგები. მე-20 საუკუნის ყველაზე დიდ მიღწევად ითვლება ინტეგრალური მიკროსქემების (იმს) შექმნა, რომლის გამოყენებამაც მოიცვა ადამიანის მოღვაწეობის ყველა სფერო სამზარეულოდან კოსმოსამდე და განსაზღვრა სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესი. იმს-ების გეომეტრიული ზომების შემცირებით და მათ წარმოებაში ახალი მაღალტექნოლოგიური პროცესების დანერგვით ანუ მიკროზომიდან ნანოზომაზე გადასვლით 21-ე საუკუნეში ამ პროგრესის ტემპები კიდევ უფრო გაიზრდება.

ნანოელექტრონული ხელსაწყოების მიკროდა ძირითად შემადგენელ ელემენტებს ნახევარგამტარები და დიელექტრიკები წარმოადგენს. დიელექტრიკების მიმართ წაყენებულია მკაცრი მოთხოვნები: (1) ისინი უნდა იყოს ზეთხელი (50 – 80 ნმ); (2) მათ უნდა ახასიათებდეს გარღვევის მაღალი ძაბვა; (3) უნდა ჰქონდეს დიდი დიელექტრიკული შეღწევადობა; (4) პრაქტიკულად არ უნდა შეიცავდეს მინარევებს და ა.შ. ნახევარგამტარები გამოიყენება ფუძეშრედ, რომელშიც დიფუზიით უნდა იქნას შექმნილი სხვადასხვა ტიპის უბნები. ფუძეშრეები ძირითადად მზადდება სილიციუმისა Si, როგორც იაფი და კარგად შესწავლილი, და გალიუმის არსენიდისაგან GaAs, როგორც დიდი ძვრადობის მუხტის მატარებლების შემცველი, მასალებისაგან.

დიფუზიური უბნებისა და დიელექტრიკული ფირების მიღების სტანდარტული ტექნოლოგია მაღალტემპერატურულია (Si-ისა და GaAs-ის ფუმეშრეებისათვის, შესაბამისად, 1400 და 700 კ). რა დროსაც ფუმეშრის სტრუქტურა იშლება. მაღალ ტემპერატურაზე დიელექტრიკში ასევე მიმდინარეობს არასასურველი მინარევების დიფუზია, ფორმირებული დიფუზიური უბნების განრთხმა, მასალის ფორიანობის ზრდა, დიელექტრიკული ფენის ფუმეშრესთან ადგეზიის გაუარესება და ა.შ. ყოველივე ეს უარყოფითად მოქმედებს დიელექტრიკული მასალისა და, საბოლოო ჯამში, მასზე შექმნილი იმს-ების პარამეტრებზე.

ოქსიდური ფირების ფორმირების დაბალტემპერატურული ტექნოლოგიური პროცესების გამოყენებით მინიმუმამდე დადის ან თითქმის გამოირიცხება ზემოთ ჩამოთვლილი არასასურველი ეფექტები. მაშასადამე, არამხოლოდ დიელექტრიკის გვარობა, არამედ მისი მიღების ტემპერატურის შემცირებაც გადამწყვეტი ფაქტორებია იმს-ებისა და მიკრო- და ნანოხელსაწყოების დამზადებისას.

აუცილებელია ზემოთ მოყვანილი ფაქტორების გათვალისწინებით შემუშავდეს ისეთი ტექნოლოგია, რომელიც იქნება დაბალტემპერატურული და საშუალებას მოგვცემს მივიღოთ ნანოსისქის მაღალი ხარისხის ოქსიდები. ასეთ მოთხოვნებს კარგად პასუხობს პლაზმური ანოდირება. ამ ტექნოლოგიის არსი ისაა, რომ ჟანგბადშემცველ პლაზმაში განთავსებულ ნიმუშზე მოდებული, პლაზმის მიმართ დადებითი, მაბვით მიმდინარეობს ჟანგბადის უარყოფითი იონების მიგრაცია ნიმუშში და შედეგად ოქსიდური ფირის ფორმირება. სილიციუმის შემთხვევაში პლაზმური ანოდირების პროცესი ტარდება ვაკუუმში შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე (~ 673 კ) და კარგადაა თავსებადი იმს-ების სხვა ელემენტების ფორმირების პროცესებთან. მაგრამ ამ პროცესის ეფექტურობა უაღრესად დაბალია (~1%), რაც გამოიხატება ფორმირების ძალიან დაბალ სიჩქარეში (~3 Å/წთ) [1].

მიღებული ოქსიდის ფირის ბომბარდირება პლაზმის იონებით აზიანებს მის ზედაპირს. GaAs-ზე საკუთარი ოქსიდის ფორმირებისას კი არათანაბარი სისქის ფირი მიიღება. ყოველივე ამით არის განპირობებული ის ფაქტი, რომ GaAs-ზე ვერ მიიღება ველის ტრანზისტორი იზოლირებული ჩამკეტით. ამიტომაც ვერ ჰპოვა პლაზმური ანოდირების მეთოდმა ფართო გამოყენება ოქსიდების მიღების ტექნოლოგიებში.

პლაზმური ანოდირების აღნიშნული ნაკლოვანი მხარეების გამოსასწორებლად ჩვენ მიერ პირველად იქნა შემუშავებული (ა) Si-ის ფუძეშრეზე კატალიზური სტიმულირებული პლაზმური ანოდირებისა და (ბ) GaAs-ზე სტიმულირებულ პლაზმურ ანოდირებასთან თანდართული ულტრაიისფერი (എറ) დასხივეზის მეთოდები. სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მეთოდი გამორიცხავს ყველა ზემოთ ჩამოთვლილ ნაკლოვანებას. პროცესის ტემპერატურა მცირდება 550 კ-მდე, ეფექტურობა კი დაახლოებით ორი რიგით იზრდება, ჩქარდება ფირის ფორმირების პროცესიც, უმჯობესდება მიღებული ოქსიდების ელექტროფიზიკური და დიელექტრიკული პარამეტრები, რის შედეგაც ისინი გამოსადეგი ხდება Si-ისა და GaAs-ის ტექნოლოგიებში იმს-ების ელემენტების ფორმირებისათვის.

შრომებში [2-4] მოყვანილია ლითონური და ნახევარგამტარული მასალების ისეთი დაბალტემპერატურული კატალიზური პლაზმური ანოდირების შედეგები, სადაც კატალიზატორად ცირკონიუმის ორჟანგი ZrO₂ იყო გამოყენებული. მაგრამ ყველა ავტორი აღნიშნავდა, რომ პროცესის დასრულების შემდეგ ZrO₂-ის ფირის დასაჟანგი მასალის (დმ) ზედაპირიდან მოცილების პრობლემა არ იყო გადაწყვეტილი. გარდა ამისა, ამ შრომებში არ იყო მოცემული კატალიზური პლაზმური ანოდირების ფიზიკური მექანიზმი ამ მიზნით ZrO₂-ის გამოყენებისას.

წინამდებარე სტატიაში წარმოდგენილია ლითონებსა და ნახევარგამტარებში სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების კვლევის შედეგები და ოქსიდის ფორმირების ეფექტურობისა და სიჩქარის ამაღლების მექანიზმები. სტიმულირება ხორციელდებოდა ან დმ-ის ზედაპირზე დაფენილი კატალიზატორით, რომელიც იშვიათმიწა ლითონის (იმლ) თხელ ოქსიდურ ფენას წარმოადგენდა [**5** – **7**], ანდა – პლაზმური ანოდირების პროცესში უი-სინათლის დასხივებით [**8**].

2. ექსპერიმენტის მეთოდიკა

ექსპერიმენტში ფუძეშრეებად გამოიყენებოდა n- და p-ტიპის სილიციუმის ფირები სისქით 350 მკმ და კუთრი წინაღობით 4.5 და 10 ომი \cdot სმ, შესაბამისად, და გალიუმის არსენიდის ეპიტაქსიური ფირეზი მუხტის ძირითადი n-ტიპის კონცენტრაციით $2 \cdot 10^{17} \, \mathrm{b} \, \mathrm{d}^{-3}$. ყველა მათგანისათვის მატარეზლების ზედაპირის ორიენტაცია იყო (100) და ისინი მუშავდებოდა მე-14 კლასის სისუფთავემდე. გამოიყენებოდა მონოკრისტალური სილიციუმის კარბიდის 6H-SiC ფირებიც დონორებისა და აქცეპტორების კონცენტრაციათა სხვაობით $N_D - N_A \approx 10^{18}$ ს 0^{-3} და ორიენტაციით (0001). ტექნოლოგიური ზედაპირის პროცესების ჩატარებამდე ფუძეშრეების ზედაპირები სუფთავდებოდა სტანდარტული ქიმიური მეთოდებით. სილიციუმზე Al2O3-ის ოქსიდური ფირის ფორმირების მიზნით 423 კ ტემპერატურაზე ვაკუუმურ-რეზისტული მეთოდით ეფინებოდა Al-ის ფირი. კატალიზატორის (Y, Sm, Yb) თხელი უწყვეტი ფენა ეფინებოდა ელექტრონულ-სხივური მეთოდით ვაკუუმში ფუძეშრის ტემპერატურაზე 373 კ.

პროცესის დასრულების შემდეგ მიღებულ ნახევარგამტარი–ოქსიდი– კატალიზატორი სტრუქტურებს ადვილად – ქიმიურად შორდება კატალიზატორი ანუ იშვიათმიწა ლითონის ოქსიდი, მის ქვემოთ ფორმირებული ლითონის ან ნახევარგამტარის ოქსიდისა და სილიციუმის ფირის დაზიანების გარეშე.

GaAs-ზე პლაზმური ანოდირების პროცესში ფოტონებით დასხივებისას უი-სინათლის ფოტონის მაქსიმალური ენერგია 5 ევ-ს შეადგენდა, რაც აზიანებდა დმ-ის ზედაპირს.

ფორმირებული ოქსიდების ფუძეზე მიღებულ იქნა ლითონი–ოქსიდი– ნახევარგამტარი (ლონ) სტრუქტურები მათზე ალუმინის საკონტაქტო წერტილების დაფენით. ამ სტრუქტურების პარამეტრების შესწავლა წარიმართა ოპტიკური მეთოდებით, ოჟე-სპექტროსკოპიითა და მაღალსიხშირული ვოლტფარადული მახასიათებლების ანალიზით.

3. ოქსიდური ფირების ფორმირება

3.1. კატალიზური პლაზმური ანოდირება

ოქსიდური ფენების ფორმირებამდე ტარდებოდა Si-ის ფუმეშრეების ზედაპირების სტანდარტული ქიმიური დამუშავება, რადგანაც, გაუწყვილებელი ქიმიური ბმების არსებობის გამო, ყოველთვისაა შესაძლებელი ატმოსფეროდან მათზე მოხვდეს ცხიმოვანი ნივთიერებები (ზეთები) და სხვადასხვა ქიმიური ელემენტები, რომლებიც ზედაპირზე "საკუთარ ჟანგებს" წარმოქმნის.

შემდეგ ნიმუში თავსდებოდა ვაკუუმურ დანადგარში და, როდესაც საჭირო იყო $Si-SiO_2$ სტრუქტურის მიღება, მაშინ Si-ის ზედაპირზე ელექტრონულ-სხივური მეთოდით 10^{-6} მმ ვწყ. სვ. წნევასა და 320 კ ტემპერატურაზე ეფინებოდა იშვიათმიწა ლითონის – იტრიუმის Y ფენა სისქით 15 - 20 ნმ. ხოლო როდესაც საჭირო იყო ლითონთა ოქსიდების მიღება, Si-ის ზედაპირზე რეზისტული თერმული აორთქლებით 10^{-6} მმ ვწყ. სვ. წნევასა და 320 კ ტემპერატურაზე ეფინებოდა შესაბამისი ლითონის ფენა სისქით 45 - 60 ნმ, შემდეგ კი – Y, ვაკუუმის დარღვევის გარეშე და იმავე პირობებში.



სურათი 1. ფორმირებული Si–Y **(ა)** და Si–(Al;Ti;Ta)–Y **(ბ)** სტრუქტურები.

მიღებული Si–Y და Si–(Al;Ti;Ta)–Y სტრუქტურების (**სურათი 1**) კატალიზური პლაზმური ანოდირება ტარდებოდა პლაზმური ანოდირების მოდერნიზებულ ვაკუუმურ დანადგარში УPM 3.279.013, რომლის სქემატური ნახაზიც მოცემულია **სურათზე 2**. ფუძეშრე (Si ან GaAs) მაგრდებოდა სპეციალურ დამჭერზე, რომლის ტემპერატურაც იცვლებოდა 473 – 750 კ დიაპაზონში. ნიმუში ხურდებოდა KT500 ტიპის ჰალოგენური ნათურების კომპლექსით. ანოდი და კათოდი განთავსებული იყო უჟანგავი ლითონისაგან დამზადებულ პლაზმის დამჭერში ხვრელით პლაზმის კონტაქტისათვის სამუშაო მოცულობაში მყოფი ნიმუშის ზედაპირთან. ხუფის ქვეშ იქმნებოდა ვაკუუმი 10^{-6} მმ ვწყ. სვ. შემდეგ ხდებოდა ჟანგბადისა და არგონის გაზური ნარევის (3:1) შეშვება და წნევა აღწევდა 10^{-2} მმ ვწყ. სვ.-ს. ანოდსა და კათოდს შორის ედებოდა 150 - 200 ვ მაბვა და შეშვებულ გაზში ინთებოდა პლაზმა, რის შედეგადაც მიიღებოდა ჟანგბადშემცველი მღვივარი პლაზმური განმუხტვა. პლაზმური ანოდირება მიმდინარეობდა მაშინ, როდესაც ნიმუშზე ედებოდა პლაზმის მიმართ დადებითი პოტენციალი. პლაზმური ანოდირების პროცესი ხორციელდებოდა გალვანოსტატიკურ რეჟიმში ანუ დენის სიმკვრივის მუდმივობის პირობებში.



სურათი 2. პლაზმური ანოდირების დანადგარის სქემატური ნახაზი: 1 – ხუფი, 2 – ანოდი, 3 – კათოდი, 4 – სამიზნის კონტაქტი, 5 – ნიმუში, 6 – პლაზმის დამჭერი, 7 – თერმოწყვილის გამომყვანები, 8 – უი-დასხივების წყარო და 9 – გამახურებელი.

ოქსიდური ფენების ფორმირების ტექნოლოგიაში მათი სისქის ზრდის დროზე დამოკიდებულების ანუ პროცესის კინეტიკის შესწავლა უაღრესად მნიშვნელოვანია. მისი საშუალებით შესაძლებელია დადგინდეს ოქსიდის გარღვევის მომენტი, სტრუქტურის სრულყოფილების ხარისხი და ა.შ. ამიტომაც Si-ის ფუძეშრეზე ჟანგბადშემცველ პლაზმაში ფირების დაჟანგვის პროცესის კვლევა ტარდებოდა ოქსიდის ფირის ზრდის კინეტიკაზე დაკვირვებით იმ პირობებში, როდესაც ფორმირების დენის სიმკვრივე მუდმივი იყო. ეს კი იმას ნიშნავს, რომ ამ ოქსიდის სისქის ზრდა პირდაპირპროპორციულია მასზე მოდებული მაბვის ზრდისა. ანუ ფაქტობრივად ექსპერიმენტზე დამზერილი მაბვის ვარდნის ზრდა ოქსიდის ფირის სისქის ზრდას შეესაბამება. ამიტომაც ოქსიდზე მაბვის ვარდნის დამოკიდებულება ანოდირების დროზე ცალსახად უნდა ასახავდეს ფირის სისქის ზრდის სიჩქარეს.

ასეთი ექსპერიმენტული დამოკიდებულებები ალუმინის, სილიციუმისა და სილიციუმის კარბიდისათვის კატალიზური პლაზმური ანოდირებისას და კატალიზატორის გამოყენების გარეშე მოცემულია **სურათზე 3**. ოქსიდების ფორმირების ტექნოლოგიური პროცესები ტარდებოდა შემდეგ პირობებში: ვაკუუმი შეესაბამებოდა წნევას $p = 2 \cdot 10^{-2}$ მმ ვწყ. სვ., ჟანგბადისა და არგონის გაზების თანაფარდობა იყო 3:1; Al-ისათვის დენის სიმკვრივე j = 2.0 მა/სმ² და ნიმუშის ტემპერატურა T = 423 კ, Si-ისათვის j = 5.0 მა/სმ² და T = 523 კ, ხოლო SiC-ისათვის j = 10.0 მა/სმ² და T = 600 კ. აღსანიშნავია, რომ ამ პირობებში SiC-ის ზედაპირზე კატალიზატორის გამოყენების გარეშე SiO₂ ოქსიდი არ მიიღებოდა.



სურათი 3. პლაზმური ანოდირებისას კატალიზატორის გამოყენებით (1, 2, 3) და მის გარეშე (4, 5) Al-ის (1, 4), Si-ისა (2, 5) და SiC-ის (3) ოქსიდების ზრდის კინეტიკა.

სურათიდან ჩანს, რომ კატალიზატორის გამოყენებისას ოქსიდების სისქეები სწრაფად იზრდება, ხოლო მისი გამოყენების გარეშე ოქსიდების ზრდის სიჩქარე ნაკლებია და თანდათანობით ნაჯერობაზე გადის.

3.2. ულტრაიიფერი სხივებით სტიმულირებული პლაზმური ანოდირება

როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, GaAs-ის ზედაპირზე საკუთარი ოქსიდის xGa2O3+yAs2O3 მისაღებად კატალიზური პლაზმური ანოდირების ტექნოლოგია გამოუსადეგარია, რადგანაც ფენის ფორმირების შემდეგ კატალიზატორის მოხსნისას ზიანდება თავად GaAs-ის ზედაპირი. ამიტომაც იქნა შემუშავებული ალტერნატიული – უი-სხივებით სტიმულირებული – პლაზმური ანოდირების ტექნოლოგია.

დიდი მნიშვნელობა აქვს GaAs-ის ზედაპირის მომზადებას უშუალოდ მასზე ოქსიდის ფორმირების წინ. ამ მიზნით უფრო ხშირად გამოიყენება ზედაპირის გაწმენდა მჟავეებისა და ტუტეების ხსნარებში. ელექტროქიმიური გაწმენდა იშვიათად გამოიყენება, რადგანაც ის ოქსიდში მუხტის ზრდას იწვევს, რასაც მის ფუძეზე აგებულ ტრანზისტორებში თან სდევს უკუდენების ზრდა სიდიდის რამდენიმე რიგით და, შესაბამისად, მახასიათებლების მკვეთრი გაუარესება.

ოპტიმალური შედეგები მიიღება GaAs-ის ზედაპირის განცხიმვით სამქლორიან ეთილში, აცეტონში, დაჟანგვით პლაზმაში 200 Å სისქემდე, შემდეგ მოწამვლით HCl-ში და გარეცხვით გამდინარე დეიონიზებულ წყალში 10 წთ-ის განმავლობაში. ოქსიდის სისქის ერთგვაროვნების მისაღწევად სასურველია ოქსიდირების წინ ფირის მეორე, ე.წ. "არამუშა", მხარე ლითონური შენადნობის (Au–Ge) ფენით დაიფაროს. GaAs-ის პლაზმური ანოდირების პროცესი ტარდებოდა ჟანგბადის შემცველ სამელექტროდიან დანადგარში, რომლის ეკვივალენტური სქემაც ზემოთ **სურათზე 2** იყო მოცემული. პლაზმური ანოდირების პროცესი მიმდინარეობდა გალვანოსტატიკურ რეჟიმში დენის სიმკვრივით 0.2 - 0.4 მა/სმ², 323 - 423 კ ტემპერატურაზე და $1.3 \cdot 10^{-2}$ მმ ვწყ. სვ. წნევაზე, ჟანგბადისა და არგონის გაზურ ნარევში შეფარდებით 3:1. მღვივარი პლაზმის ანთების შემდეგ GaAs-ის ეპიტაქსიური ფირის (დასაჟანგი) ზედაპირი სხივდებოდა უი-სინათლის ფოტონებით, რომელთა ენერგიაც არ აღემატებოდა 5 ევ-ს და ამდენად ვერ არღვევდა დასაჟანგ ზედაპირს. ლდნ-სტრუქტურის მისაღებად ფირის ზედაპირზე Al-ის წერტილები ეფინებოდა.



სურათი 4. GaAs-ის საკუთარი ჟანგის ზრდის კინეტიკა: პლაზმური ანოდირების პროცესში უი-სინათლით ფირის დასხივებისას (1) და დასხივების გარეშე (2).

GaAs-ის საკუთარი ჟანგის ზრდის კინეტიკაზე უი-სინათლის ფოტონების მოქმედების შედეგი მოცემულია **სურათზე 4**. უნდა აღინიშნოს, რომ პლაზმური ანოდირების პროცესში უი-სინათლის დასხივებისას, ოქსიდირების სიჩქარის გაზრდის გარდა, იზრდება ოქსიდის სისქის თანაბრობაც ზედაპირზე და მცირდება მასში მუხტის სიმკვრივე.

4. მიღებული შედეგები და მათი ანალიზი

ნანოფირების პარამეტრების კვლევა საშუალებას იძლევა გავაანალიზოთ მათზე დამზადებულ ხელსაწყოებში მიმდინარე პროცესები და ვიწინაწარმეტყველოთ მათი პარამეტრები.

მიღებული ოქსიდური ფირების კვლევა ტარდებოდა:

- (1) ვოლტ–ფარადული ანუ C–V მახასიათებლებით, რომლის მიხედვითაც შესაძლებელია განისაზღვროს ნანოფირებში ბრტყელი ზონებისა და ინვერსიის მაბვები, ოქსიდში Q₁ მუხტის სიდიდე და ნიშანი, ელექტრონულ მდგომარეობათა სიმკვრივე № გამყოფ საზღვარზე ოქსიდი–ნახევარგამტარი და მაქსიმალური ტევადობის შესაბამისი დიელექტრიკული მუდმივა ε;
- (2) კრისტალურობის რენტგენულ-დიფრაქციული ანალიზით;
- (3) ოქსიდის ფირის ზედაპირის სიმქრქალისა და სისქის გაზომვებით დანადგარზე Alpha Step–200 Profilometer;
- (4) ფირის სისქისა და არეკვლის სპექტრების გაზომვებით დანადგარზე Thin Films Measurement System; და
- (5) ოჟე-სპექტრების რენტგენულ-ფოტოელექტრონული გაზომვებით.

აღწერილი მეთოდით მიღებული სტრუქტურის ნახევარგამტარი–ოქსიდის ფუმეზე შეიქმნა ლონ-სტრუქტურები და მათი ელექტროფიზიკური პარამეტრების შესასწავლად გადაღებულ იქნა ვოლტ–ფარადული მახასიათებლები. ამ მეთოდის ძირითადი პრინციპია ცვლადი ძაბვის მოდება შოტკის ტიპის ან ლდნ-გადასასვლელზე და ამ გადასასვლელის ტევადობის გაზომვა. ტევადობა იცვლებოდა ძაბვის ცვლილებით -5 - +5 ვ დიაპაზონში 1 მეგაჰც სიხშირეზე. ამ ანალიზისათვის გამოყენებულ იქნა Keithly Instruments Semiconductor Parameter Analyzer.



სურათი 5. სილიციუმზე ფორმირებული SiO₂–Al (1) და Al₂O₃–Al (2) სტრუქტურების ნორმირებული ვოლტ–ფარადული მახასიათებლები.

სურათზე 5 (მაგალითისათვის) მოყვანილია სილიციუმზე შექმნილი SiO2-Al და ნორმირებული Al₂O₃–Al სტრუქტურების ვოლტ–ფარადული მახასიათებლები. სხვადასხვა ოქსიდებისათვის ასეთი მახასიათებლებიდან განისაზღვრებოდა მათი პარამეტრი, ზოგიერთი ელექტროფიზიკური რის შედეგადაც დგინდებოდა ფორმირების ვარდნის დამოკიდებულება ფორმირების დენზე; მაზვის მისი ოპტიმალური მწიშვნელობა და გავლენა ოქსიდში არსებულ მუხტსა და ზედაპირულ მდგომარეობათა სიმკვრივეზე – იხ. სურათზე 6. ამ სურათიდან, კერძოდ, ჩანს, რომ ზედაპირულ მდგომარეობათა მინიმალური სიმკვრივე და მუხტი მიიღება ფორმირების დენის სიმკვრივისას 1.9 მა/სმ².



სურათი 6. ზედაპირულ მდგომარეობათა სიმკვრივისა და მუხტის დამოკიდებულება ფორმირების დენის სიმკვრივეზე.

სურათზე 7 წარმოდგენილია GaAs-ის საკუთარი ოქსიდის (სკოქს)–ალუმინი სტრუქტურის ნორმირებული ვოლტ–ფარადული მახასიათებელი. მასზე დაიმზირება სუსტი პისტერეზისი, რომელიც ოქსიდში ძვრადი იონების არსებობაზე მიუთითებს.



სურათი 7. GaAs-ის სკოქს–ალუმინის სტრუქტურის ნორმირებული ვოლტ–ფარადული მახასიათებელი.

ექსპერიმენტზე შესწავლილ იქნა მიღებული ოქსიდების ზედაპირული სიმქრქალე, რომლის გაზომვის დროსაც ერთერთი მთავარი პარამეტრია ზედაპირზე მაქსიმალურ სიღრმესა და სიმაღლეს შორის სხვაობა (Ra).



ზედაპირთან საკუთარი ოქსიდის (დ) პროფილები.

ეს მეთოდი აგრეთვე იძლევა საშუალებას გაიზომოს ოქსიდის სისქე, როდესაც სიმქრქალე იზომება საზღვარზე ოქსიდისა და ფუძეშრის ზედაპირებს შორის, რაც მოცემულია **სურათზე 8** სხვადასხვა ოქსიდისა და ფუძეშრისათვის. აქ ოქსიდის სისქეს "საფეხურის" სიმაღლე შეესაბამება. ჩატარდა გამყოფ საზღვართან ოქსიდების ზედაპირის სიმქრქალის გაზომვებიც, საიდანაც ცხადად ჩანს გარდამავალი ფენის სიმკვეთრე. უფრო მკვეთრი საზღვარი აქვს Si–SiO₂ და Ta–Ta₂O₅ სტრუქტურებს, ვიდრე Ti–TiO₂-ს. საზღვარი xGa₂O₃+yAs₂O₃–GaAs მკვეთრად დამრეცია და ამიტომაც GaAs-ის ფუძეშრეზე გაზრდილ ოქსიდებს შედარებით უარესი ელექტროფიზიკური მახასიათებლები აქვს.

ამავე მეთოდით იქნა შესწავლილი საზღვარი მასალებსა და მის ოქსიდებს შორის, სადაც საზღვრის სიმაღლეთა სხვაობა მიუთითებს, თუ რამდენად "იბერება" მასალა საკუთარ ოქსიდად გარდაქმნისას. აქედან დგინდება გაბერვის კოეფიციენტი, რომელიც მოცემული მასალებისათვის ~1.4-ს შეადგენს. **სურათზე 9** მოცემულია სილიციუმზე ფორმირებული Al₂O₃-ისა და TiO₂-ის ზედაპირების პროფილები, საიდანაც ჩანს, რომ ტიტანის ოქსიდს უფრო გლუვი ზედაპირი აქვს ალუმინის ოქსიდთან შედარებით.



სურათი 9. სილიციუმზე შექმნილი Al₂O₃-ისა (ა) და TiO₂-ის (ბ) ზედაპირების პროფილები.

სურათზე 10 მოყვანილია ელემენტების განაწილებათა შედარება GaAs-ის საკუთარ ოქსიდში პლაზმური ანოდირების პროცესში მისი უი-სინათლით დასხივებისას და დასხივების გარეშე. სურათიდან ჩანს, რომ უი-დასხივებით As₂O₃-ის

სტრუქტურა პრაქტიკულად არ იცვლება, მაშინ როდესაც Ga-ის ოქსიდის შემადგენლობა უფრო სრულყოფილი ხდება ანუ მისი წილი საერთო ოქსიდში იზრდება და, შესაბამისად, მცირდება თავისუფალი ჟანგბადის წილი. ეს გარემოება შეიძლება აიხსნას იმით, რომ მეხუთე ჯგუფის As, როგორც ხუთვალენტიანი ელემენტი, უფრო მეტად ელექტროუარყოფითია, ვიდრე მესამე ჯგუფის Ga, და უი-სინათლის ზემოქმედების გარეშეც იღებს მეტ ჟანგადს და წარმოქმნის As $_2O_5$ ნაერთს, რომელიც, როგორც ცნობილია, არამდგრადია და სწრაფად გარდაიქმნება As $_2O_3$ -ად. ამიტომაც არ გვხდება მასში ჟანგბადის ვაკანსიები. ამავე დროს პლაზმური ანოდირების პროცესში ჟანგბადის ყველა იონი ვერ შედის Ga-თან ბმაში, რაც წარმოქმნის მის ვაკანსიებს მიღებულ Ga-ის ოქსიდში. უი-სინათლით დასხივებისას კი, მიიღებს რა საკმარის ენერგიას, ჟანგბადის იონები ავსებს Ga-ის ოქსიდის სტრუქტურაში არსებულ ვაკანსიებს, რითაც ამცირებს თავისუალი ჟანგბადის რაოდენობას ოქსიდში. ეს კი Ga-ის ოქსიდის ჟანგბადით გაჯერებას იწვევს.



სურათი 10. პლაზმური ანოდირების პროცესში უი-სინათლით დასხივებისას (—) და დასხივების გარეშე (– – –) მიღებული GaAs-ის საკუთარ ჟანგში ელემენტების განაწილების ოჟე-სპექტროსკოპიული პროფილები: (1) O, (2) Ga და (3) As.

ცხრილში 1 მოცემულია ექსპერიმენტულად მიღებული ოქსიდური ფირების მირითადი ელექტროფიზიკური და დიელექტრიკული პარამეტრები.

#	ოქსიდები პარამეტრები	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO₂	Ta2O5	GaAs-ის სკოქს
1	სისქე ძ, ნმ	39 - 43	42 – 55	35 - 40	25 - 30	25 - 30
2	მუხტი ოქსიდში ${ m Q}_{ m d},10^{11}$ სმ $^{-2}$	2	3	2	3	12
3	ზედაპირულ მდგომარეობათა სიმკვრივე №s, 10¹¹ სმ-².ევ⁻¹	2	0.8	0.4	0.3	3
4	სიმქრქალე Ra, Å	12	19	9	15	9
5	დიელექტრიკული მუდმივა ε	4.5	6.0	53.0	25.0	7.0
6	გარღვევის ელექტრული ველის დაძაბულობა E, 10⁰ ვ∙სმ-¹	4	6	4	7	3

ცხრილი 1. ექსპერიმენტულად მიღებული ოქსიდების პარამეტრები.

რენტგენულ-დიფრაქციული ანალიზი ჩატარდა დიფრაქტომეტრზე ДРОН–4 სამუშაო რეჟიმში მაბვით V = 21 კვ და დენით I = 12 მა. გამომსხივებლად კობალტის Co მილი გამოყენებოდა. გადაღება წარმოებდა სიმეტრიული მეთოდით (ე.წ. Θ –2 Θ სკანირება). დიდ კუთხეებზე, 2 Θ > 70 – 90°, გაბნევა პრაქტიკულად არ ხდება, რადგანაც რენტგენის სხივების ფენებთან შეხების ფართობი მკვეთრად მცირდება. გარკვეული წვლილი გაბნევის შემცირების მექანიზმში ფენის მცირე სისქესაც, ~250 – 350 Å, შეაქვს.



სურათი 11. Si–SiO₂-ისათვის მიღებული რენტგენულ-დიფრაქციული პიკები.



სურათი 12. Si-Al₂O₃-ისათვის მიღებული რენტგენულ-დიფრაქციული პიკები.

სურათებზე 11 და 12 ნაჩვენებია Si–SiO₂-ისა და Si–Al₂O₃-ისათვის მიღებული რენტგენულ-დიფრაქციული პიკები.

5. სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მექანიზმები

სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მექანიზმების შემუშავებისათვის გათვალისწინებული უნდა იქნას ის პროცესები, რომელიც მიმდინარეობს პლაზმაში დასაჟანგი მასალის ზედაპირზე, ოქსიდში და ოქსიდი–ნახევარგამტარი გამყოფ საზღვარზე [**9**].

კატალიზური პლაზმური ანოდირებისას პლაზმაში არ დაიმზირება არე დაბალენერგეტიკული უარყოფითი იონებით, რომელიც შემჩნეული იყო კატალიზის გარეშე მიმდინარე პროცესში. იტრიუმს და სხვა იშვიათმიწა ელემენტებს d და f ელექტრონული ორბიტალები შეუვსებელი აქვს და ამიტომ ითვლება სუპერიონურ ანუ დენის მხოლოდ იონური ნაწილის გამტარებად [10]. მათ ოქსიდებში ჟანგბადის იონების დიფუზია უფრო ინტენსიურია, ვიდრე დასაჟანგ მასალაში. ელექტროუარყოფითობა კი მათ უფრო დაბალი აქვს, ვიდრე დასაჟანგ მასალას [11]. აქედან გამომდინარე, იტრიუმი იჟანგება სწრაფად, დენის გადამტანთა ელექტრონულ ნაწილს იტრიუმის შეუვსებელი ჩაიჭერს, რის გამოც მათი ძვრადობა მცირდება ორბიტალები [**12**]. ხოლო ელექტროუარყოფითობაში სხვაობის გამო დასაჟანგი მასალა ართმევს მას ჟანგბადს, რომელსაც კატალიზატორი კვლავ აღიდგენს პლაზმიდან. ამრიგად, კატალიზატორი გამოდის ჟანგბადის სწრაფი მიმწოდებელი დასაჟანგი მასალისათვის ანუ პოტენციური ჯებირი ჟანგბადი–დასაჟანგი მასალა გარკვეული ΔE სიდიდით მცირდება, რაც სურათზე 13 სქემატურადაა გამოსახული. დაჟანგვის აქტივაციის ენერგია მცირდება ახალი შუალედური კომპლექსის (ამ შემთხვევაში Y–O) შექმნით, რაც ცვლის პოტენციური ჯებირის ფორმას და ამცირებს მის სიმაღლეს: იქმნება დაბალენერგეტიკული რეაქციის შესაძლებლობა.



სურათი 13. კატალიზატორის გარეშე (I) და მისი გამოყენებით (II) ჟანგბადისათვის დასაჟანგ მასალაში პოტენციური ჯებირის შემცირება.

ზემოთ აღწერილი მექანიზმით იხსნება პლაზმური ანოდირებისას ZrO2-ისა და სხვა იშვიათმიწა ლითონების ოქსიდთა კატალიზური მოქმედება, რადგანაც მათ აქვს შეუვსებელი d და f ორბიტალები და ხასიათდება დასაჟანგ მასალასთან შედარებით უფრო დაბალი ელექტროუარყოფითობით.

უი-სხივებით სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მექანიზმის შემუშავებისათვის უნდა იქნას გათვალისწინებული ის პროცესები, რომლებიც ამ შემთხვევაში მიმდინარეობს პლაზმაში, გამყოფ საზღვარზე პლაზმა–ოქსიდი, და, აგრეთვე, ანიონებისა და კათიონების გადაადგილება დასაჟანგი მასალის მოცულობაში:

- (1) როგორც ცნობილია, უი-გამოსხივება ტალღის სიგრძით $\lambda = 180$ ნმ პლაზმაში წარმოქმნის ოზონს რეაქციით 3O₂ \rightarrow 2O₃. ოზონის მოლეკულაში O–O ბმებს ერთდაიგივე სიგრძე აქვს: 1.278 Å, ხოლო მათ შორის კუთხეა 116.8°. ჟანგბადის ცენტრალური ატომი sp²-ჰიბრიდიზებულია. ოზონი და ორატომიანი ჟანგბადი ქიმიური თვისებებით ძლიერ განსხვავდება. ოზონი ენდოთერმულია, მას აქვს ჭარბი ენერგია, ადვილად გასცემს ჟანგბადის ერთ ატომს, ავლენს ბევრად უფრო აქტიურ დამჟანგველ თვისებას, ვიდრე ჟანგბადის მოლეკულა [**13**]. ოზონი ჟანგავს თითქმის ყველა ლითონს (პლატინისა და ირიდიუმის გარდა).
- (2) გამყოფ საზღვარზე პლაზმა–ოქსიდი ულტრაიისფერი დასხივება იწვევს იონიზაციას, რომლის შედეგადაც მიიღება დენის დამატებითი გადამტანები [14], რაც კიდევ უფრო აჩქარებს ოქსიდის ფორმირების პროცესს.
- (3) ოქსიდური ფირის მიღების პროცესში უი-დასხივების შედეგად ელექტრონები ოქსიდის დამაკავშირებელი π3d ზონიდან გადადის ანტიდამაკავშირებელ σ*4s ზონაში, რითაც სუსტდება ბმა ოქსიდის ატომებს შორის [15]. ამ პროცესის შედეგად ჩქარდება ანიონებისა და კათიონების ურთიერთშერევა და, შესაბამისად, იზრდება ჟანგბადის დიფუზიის კოეფიციენტი, რასაც მოდებული გარეშე მაბვაც უწყობს ხელს.

GaAs-ის სკოქს-ის ზედაპირის თანაბრობის გაუმჯობესება სისქის ზრდისას იმით აიხსნება, რომ GaAs-ის ფუძეშრეში უი-დასხივებით შექმნილი დენის არაწონასწორულ მატარებელთა ზედაპირული კონცენტრაცია მეტია, ვიდრე მალეგირებელი მინარევების კონცენტრაცია, რითაც ქრება განსხვავებული ზედაპირული წინაღობის ეფექტი.

6. დასკვნა

ჩატარებული გამოკვლევების შედეგად შეიძლება გაკეთდეს შემდეგი დასკვნები.

შემუშავებულია ნახევარგამტარებისა (Si და GaAs) და ლითონების (Al, Ti და Ta) საკუთარი ოქსიდების მიღების დაბალტემპერატურული სტიმულირებული პლაზმური ანოდირების მეთოდები, რომლებიც ოქსიდური ფირების ფორმირების ტემპერატურას 1300-დან 600 კ-მდე ამცირებს, ხოლო თავად პროცესის ეფექტურობას სიდიდის ორი რიგით ზრდის.

GaAs-ზე ოქსიდური ფირების პლაზმური ანოდირებით ფორმირების პროცესში უი-სინათლით დასხივებისას ოქსიდური ფირის ზრდის სიჩქარე იზრდება ~4-ჯერ, სისქე კი ~95%-მდე თანაბრდება.

დაბალტემპერატურული სტიმულირებული პლაზმური შემოთავაზებულია ანოდირების პროცესეზის ფიზიკური მექანიზმი, რომელიც ეყრდნობა: (১) კატალიზატორის შეუვსებელი შიდა ელექტრონული შრეების თავისებურებას და მის დაბალ ელექტროუარყოფითობას და (ბ) ულტრაიისფერი სინათლით დასხივებისას ატომთაშორისი ზმის გამოწვეულს ელექტრონების გადასვლით გაწყვეტას, დამაკავშირებელი ზონიდან ანტიდამაკავშირებელ ზონაში.

მიღებული ექსპერიმენტული შედეგებიდან ჩანს, რომ კატალიზური პლაზმური ანოდირების მეთოდის გამოყენებით მცირდება ოქსიდების ფორმირდების ტემპერატურა, იზრდება ფორმირების სიჩქარე, ასევე ადვილდება ტექნოლოგიური პროცესების მართვა და მიიღება მაღალი ხარისხის ოქსიდები, სტაბილური პარამეტრებით. ამ მეთოდის შერწყმა მიკრო- და ნანოხელსაწყოთა შექმნის სხვა ტექნოლოგიურ პროცესებთან კრისტალის (ჩიპის) მაღალ ინტეგრაციას განაპირობებს.

დამოწმებანი

- [1] В. П. Пархутик, В. А. Лабунов. Плазменное анодирование Физика, техника, применение в микроэлектронике, 1990, Минск, Наука і техніка, 276 стр.
- [2] S. Gourrier, A. Mircca, N. Bacal. Thin Silicon Films, 1980, 65, 3, 315.
- [**3**] J. Perriere, J. Siejka, S. Rigo. Corros. Sci., 1980, 20, 1, 91.
- [4] M. Croset, G. Valasco. Patent France # 7727470 (1979).
- [5] А. П. Бибилашвили, А. Б. Герасимов, Г. Б. Чахунашвили. Авт. свид. № 551972 (1976).
- [6] С. В. Барасьев, А. П. Бибилашвили, А. Б. Герасимов. Авт. свид. № 1017124 (1983).
- [7] А. П. Бибилашвили. Физ. хим. обр. матер., 2001, 5, 40.
- [8] С. В. Барасьев, А. П. Бибилашвили, А. Б. Герасимов. Авт. свид. № 1172412 (1985).
- [9] А. П. Бибилашвили, А. Б. Герасимов. ФТП, 2004, 38, 11, 1304.
- [10] В. И. Фистуль. Физика и химия твердого тела, Том 2, 1995, Москва, Металлургия, 217 стр.
- [11] Л. Полинг, П. Полинг. Химия, 1978, Москва, Мир, 652 стр.
- [12] А. Н. Кочарян, Д. И. Хомский. Жур. ВРХО им. Менделеева, 1981, 24, 39.
- [13] M. Suchea, S. Christoulakis, I. V. Tudose, D. Vernardou, M. I. Lygeraki, S. H. Anastasiadis, T. Kitsopoulos, G. Kiriakidis. Mater. Sci. Eng. B, 2007, 144, 54.
- [14] Э. Картмелл, Г. В. А. Фоулс. Валентность и строение молекул, 1979, Москва, Химия, 468 стр.
- [15] У. Фано, Л. Фано. Физика атомов и молекул, 1980, Москва, Наука, 529 стр.