نانوساختارهای دو بعدی

Two-dimensional nanostructures

- **لایه نازک (فیلم نازک): Thin film**

روشها:

- بر مبنای فاز بخار: PVD، CVD و ...
- بر مبنای فاز مایع: Electrodeposition، SAM و ...

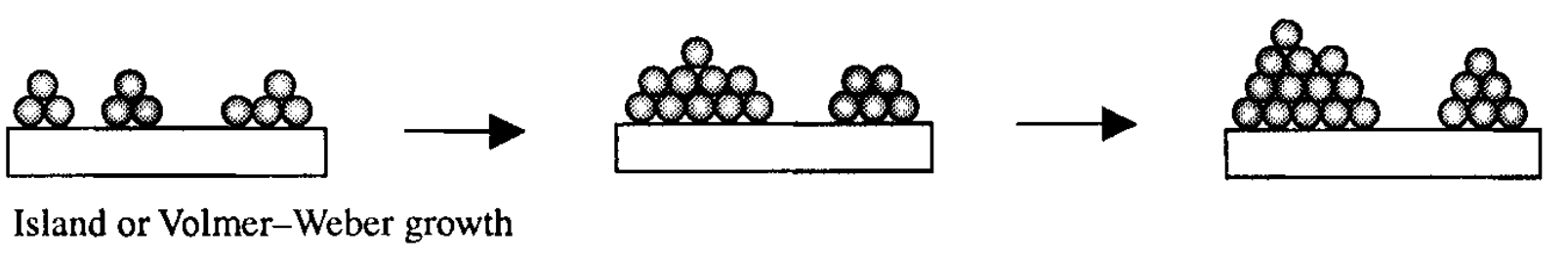
- **جوانه زنی غیرهمگن**

- اصول رشد لایه:
- مراحل: جوانه زنی و رشد

- جوانه زنی خیلی مهم است

انواع جوانه زنی

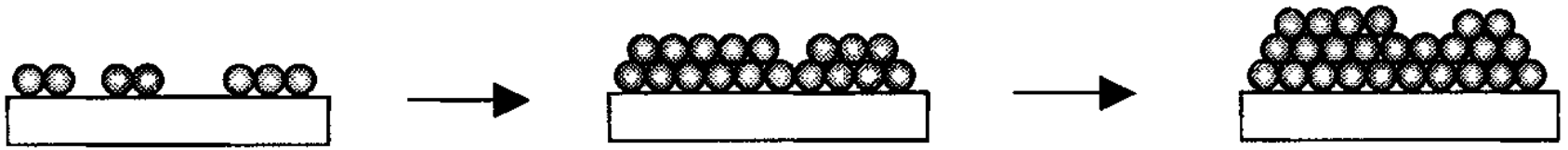
۱. رشد جزیره ای:



Island or Volmer–Weber growth

$$\theta > 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$$

۲. رشد لایه ای



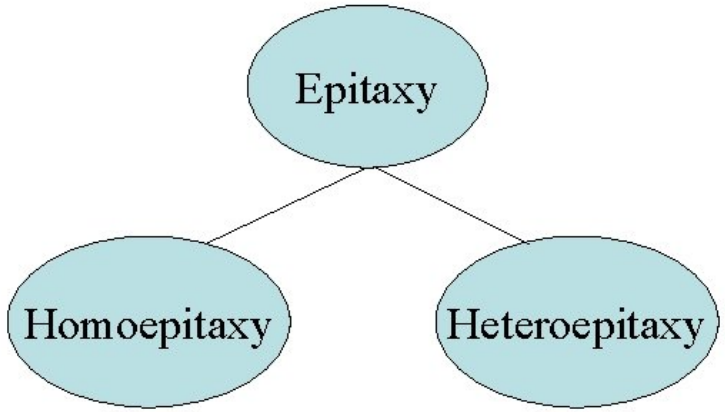
Layer or Frank–van der Merwe growth

$$\theta = 0 \Rightarrow \gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$$

رشدهای Epitaxy:

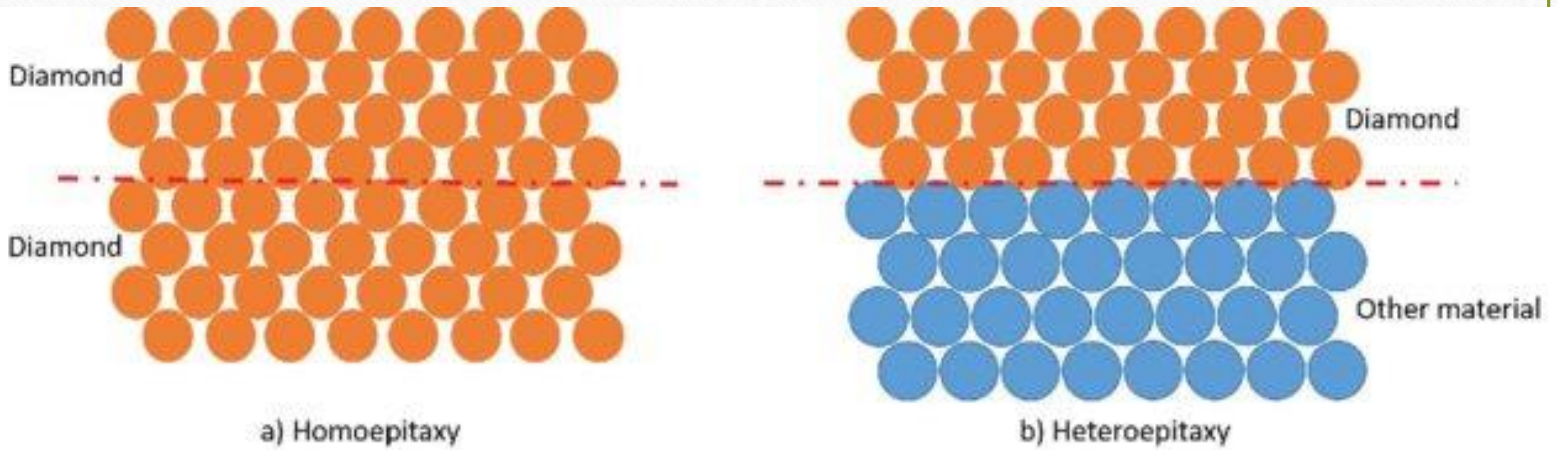
Homoepitaxy: ساختار و ترکیب لایه دقیقا مشابه زیرلایه است

Hetroepitaxy: ساختار کریستالی لایه نزدیک زیرلایه است



Film and substrate are the same material (e.g., Si on Si, InP on InP)

Film and substrate are different materials (e.g., InGaAsP on InP, SiGe on Si)



۳. رشد لایه ای- جزیره ای

Island-layer or Stranski–Krastonov growth

بحث mismatch در رشد epitaxy

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_f}$$

where a_s is the lattice constant of the substrate and a_f is the lattice constant of the film:

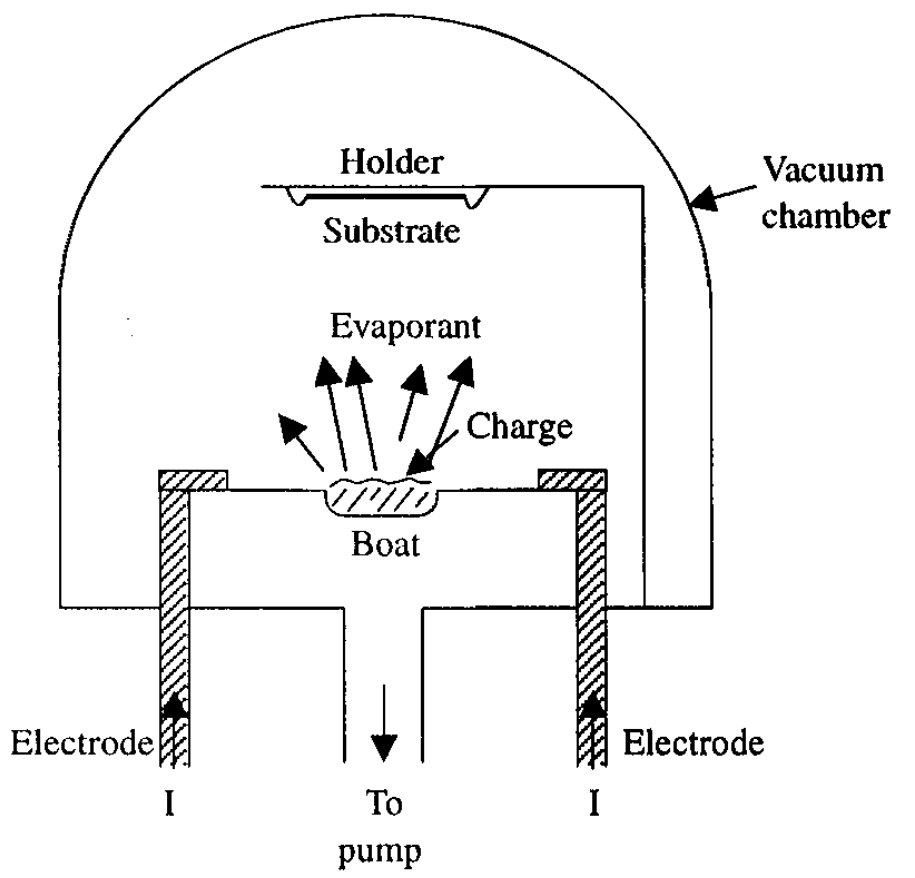
- If f>0, the film is strained in tension,
- If f<0, the film is trained in compression.
- **Strain energy:**

$$E_s = 2\mu_f \left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\varepsilon^2 \, h \, A$$

روشها

۱. روش رسوب دهی فیزیکی بخار Physical Vapor Deposition (PVD)

- اساس: گونه های رشد از یک منبع به فاز بخار رفته و سپس روی سطح یک زیرلایه رسوب می کند
- بدون هیچ واکنش شیمیایی و کاملاً بصورت فیزیکی
- انواع: تبخیر و اسپاترینگ

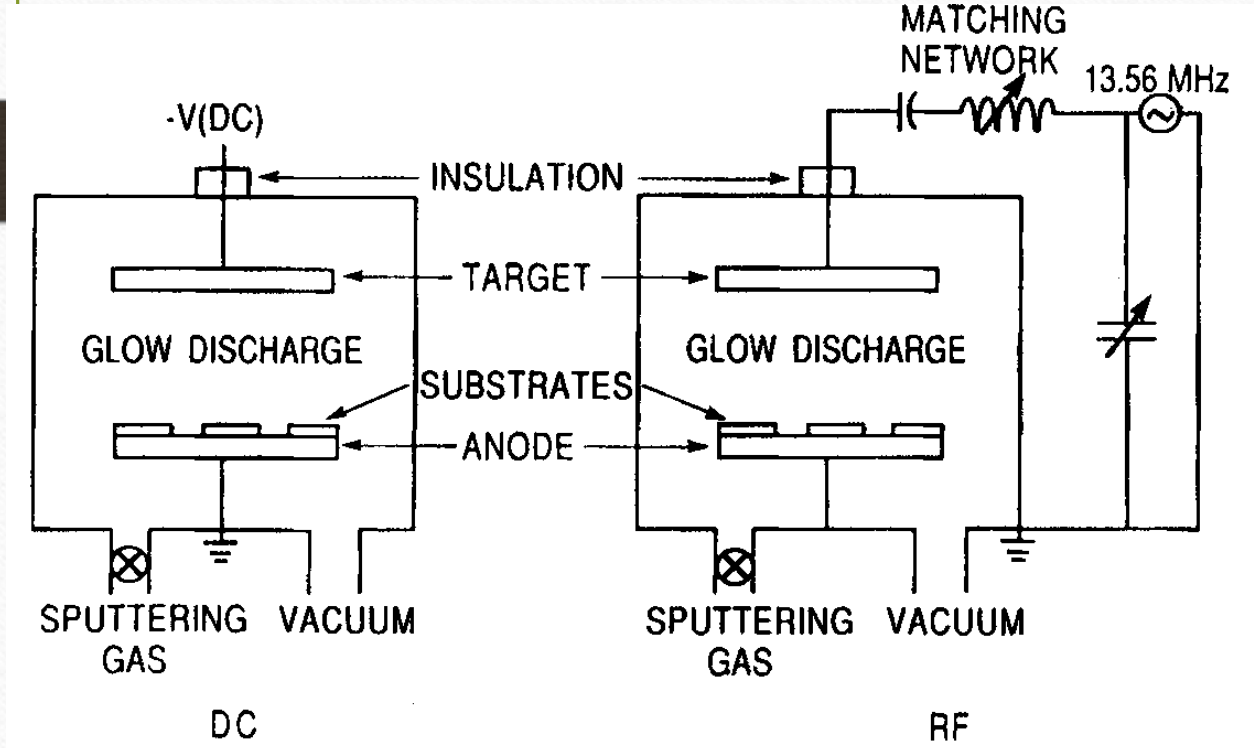


الف: تبخیر (Evaporation)

- سیستم تحت خلا
- به بوته نیاز است
- روشهای متفاوت حرارت دادن
- در مورد آلیاژ؟؟
- چالش یکنواخت کردن لایه رسوب

ب: کندوپاش (*Sputtering*)

- توسط بمباران اتمهای پر انرژی
- حضور آرگون
- جریان DC
- قطب منفی target و زیرلایه قطب مثبت



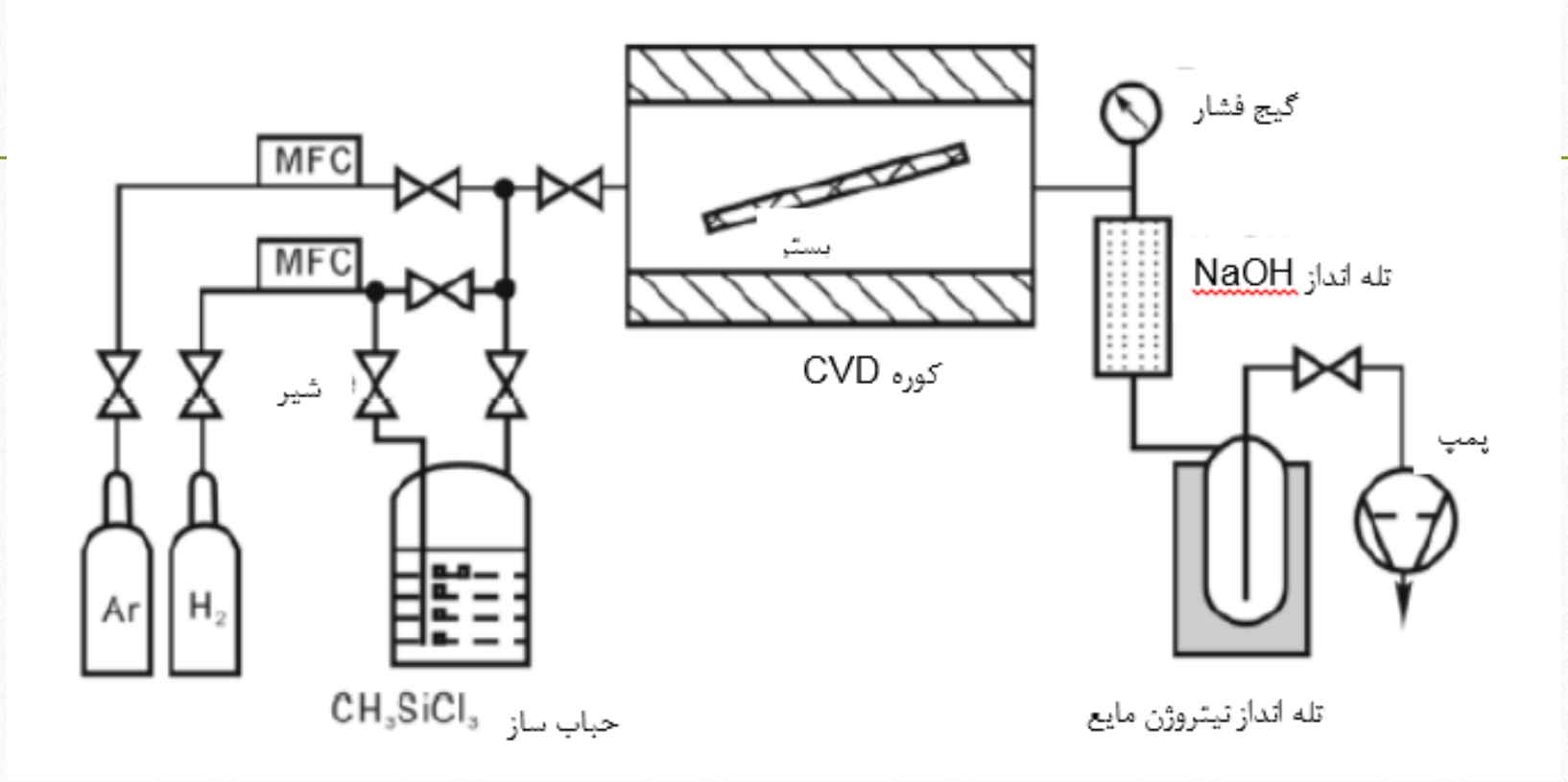
مقایسه تبخیر با اسپاترینگ:

- فشار سیستم
- فعال بودن زیرلایه
- ایجاد ترکیبات چن جزئی
- چسبندگی اتمها

۲. روش رسوب دهی شیمیایی بخار (Chemical Vapor Deposition (CVD

- از گونه های گازی استفاده می شود
- در اثر انجام واکنش شیمیایی بین گونه های گازی، ماده مورد نظر برای رسوب دهی روی سطح زیرلایه حاصل می شود
- بنابراین: محصول در یک واکنش شیمیایی بدست می آید
- در اینجا، واکنش همگن مطلوب نیست. چون چسبندگی به زیرلایه از بین می رود
- برای ایجاد پودر، جوانه زنی همگن مناسب است. برای ایجاد لایه نازک جوانه زنی غیرهمگن

- در ساده‌ترین حالت، CVD شامل جریان گاز یا گازهای پیش‌ماده در یک محفظه (Chamber) است.
- در محفظه یک یا چند سطح گرم که قرار است پوشش‌دهی شوند، وجود دارد.
- واکنش‌های شیمیایی بر روی (یا در نزدیکی) سطوح داغ رخ می‌دهد. در نتیجه رسوب به صورت یک فیلم نازک بر روی سطح به وجود می‌آید.
- این فرآیند منجر به تولید مواد شیمیایی می‌شود.
- رسوب‌دهی به طور معمول در دماهای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌پذیرد.
- روش CVD دربرگیرنده تغییرات (واکنش‌های) شیمیایی در پیش‌ماده (یا بین پیش‌ماده‌ها) است.


MFC
MFC
شیر
Ar
H_2
CH_3SiCl_3
حباب ساز
بستر
کوره CVD
گیج فشار
تله انداز NaOH
پمپ
تله انداز نیتروژن مایع

انتقال واکنش دهنده ها با جریان همرفتی به منطقه رسوب

انتقال واکنش دهنده ها با نفوذ از جریان گاز اصلی به زیرلایه

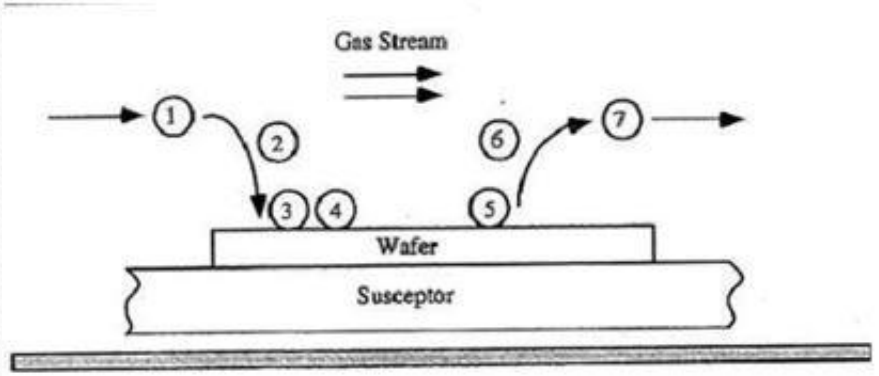
جذب واکنش دهنده ها در سطح زیرلایه

تجزیه شیمیایی و سایر واکنش های سطحی

واجذب محصولات جانبی از سطح

انتقال محصولات جانبی با نفوذ

دور شدن محصولات جانبی از زیرلایه با جریان همرفتی



- انواع واکنشهای شیمیایی در CVD:

(A) Pyrolysis or thermal decomposition

$$SiH_4(g) \rightarrow Si(s) + 2H_2(g) \text{ at } 650°C$$

$$Ni(CO)_4(g) \rightarrow Ni(s) + 4CO(g) \text{ at } 180°C$$

(B) Reduction

$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow Si(s) + 4HCl(g) \text{ at } 1200°C$$

$$WF_6(g) + 3H2(g) \rightarrow W(s) + 6HF(g) \text{ at } 300°C$$

(C) Oxidation

$$SiH_4(g) + O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + 2H_2(g) \text{ at } 450°C$$

$$4PH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 2P_2O_5(s) + 6H_2(g) \text{ at } 450°C$$

(D) Compound formation

$$SiCl_4(g) + CH_4(g) \rightarrow SiC(s) + 4HCl(g) \text{ at } 1400°C$$

$$TiCl_4(g) + CH_4(g) \rightarrow TiC(s) + 4HCl(g) \text{ at } 1000°C$$

(E) Disproportionation

$$2\ GeI_2(g) \rightarrow Ge(s) + GeI_4(g) \text{ at } 300°C$$

(F) Reversible transfer

$$As_4(g) + As_2(g) + 6GaCl(g) + 3H_2(g) \rightarrow 6GaAs(s) + 6HCl(g) \text{ at } 750°C$$

انواع CVD:

۱. دسته‌بندی بر اساس فشار فرایند

- فرایند CDV در فشار اتمسفر (APCVD)
- فرایند CVDد ر فشار پایین (LPCVD)
- فرایند CDV در محیط خلاء بالا (UHVCVD)

Atmospheric Pressure CVD

LPCVD (low pressure CVD)

Ultra High Vacuum CVD

۲. دسته‌بندی بر اساس ویژگی‌های فیزیکی بخار

- لایه نشانی به روش CVD که در آن انتقال اتم‌های مورد نظر برای لایه نشانی به زیر لایه توسط آئروسل مایع/گاز صورت می‌پذیرد ((Aerosol assisted CVD (AACVD)
- لایه نشانی به روش CVD که در آن ماده مورد نظر مایع است و به صورت مستقیم به محفظه تبخیر تزریق می‌شود ((Direct liquid injection CVD (DLICVD)

aerosol-assisted CVD or AACVD

۳. دسته‌بندی بر اساس گرمایش زیرلایه

- فرایند CVD که در آن محفظه توسط یک منبع تغذیه خارجی گرم می‌شود و زیرلایه توسط تابش دیواره‌های محفظه گرم شده، گرم می‌شود

hot-wall CVD

- فرایند CVD که در آن فقط زیرلایه مستقیما با القا یا با عبور جریان گرم می‌شود. دیواره‌های محفظه در دمای اتاق قرار دارند

cold-wall CVD

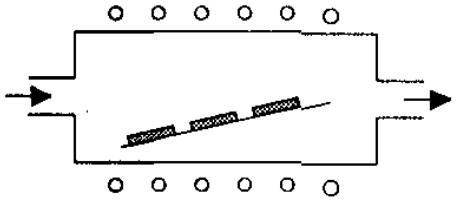
- **انواع CVD:**

MOCVD (metalorganic CVD)

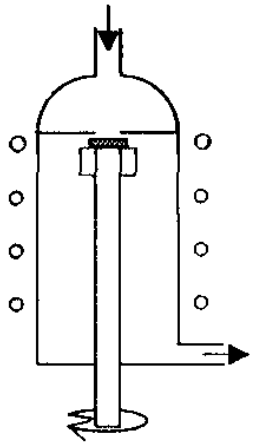
plasma enhanced or **PECVD**

aerosol-assisted CVD or AACVD

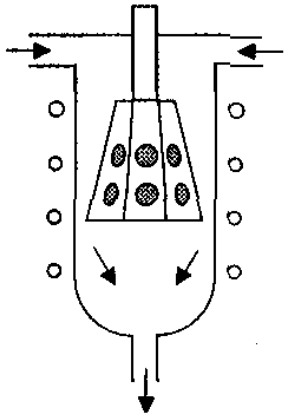
laser assisted or **LACVD**



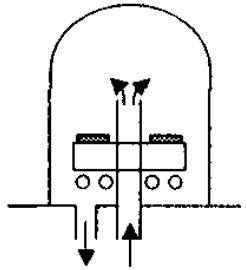
(1) Horizontal reactor



(2) Vertical reactor



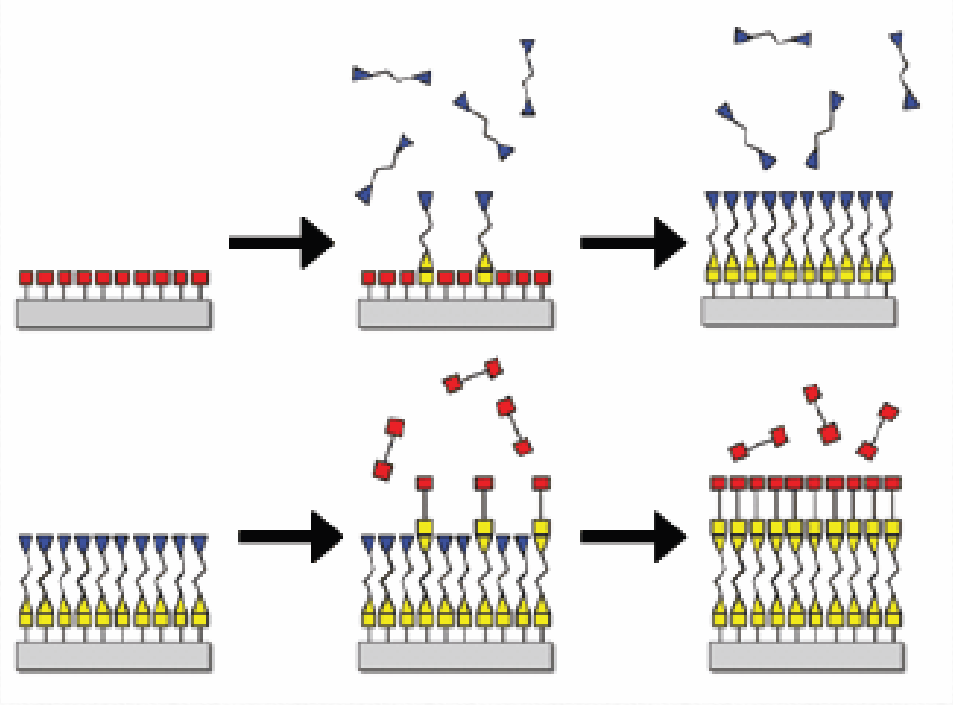
(3) Barrel reactor



(4) Pan-cake reactor

A few common setups of CVD reactors.

۳. روش ALD: Atomic Layer Deposition



- روشی در فاز بخار است
- یک تک لایه اتمی رسوب می دهد
- نسبت به روشهای دیگر، سخت تر است
- کنترل ضخامت و صافی سطح بالاست
- نحوه اجرا؟
- نحوه کنترل لایه؟

Requirements for ALD precursors.
Requirement
Volatility
No self-decomposition
Aggressive and complete reactions
No etching of the film or substrate material
No dissolution to the film
Un-reactive byproduct
Sufficient purity
Inexpensive
Easy to synthesize & handle
Nontoxic and environmentally friendly

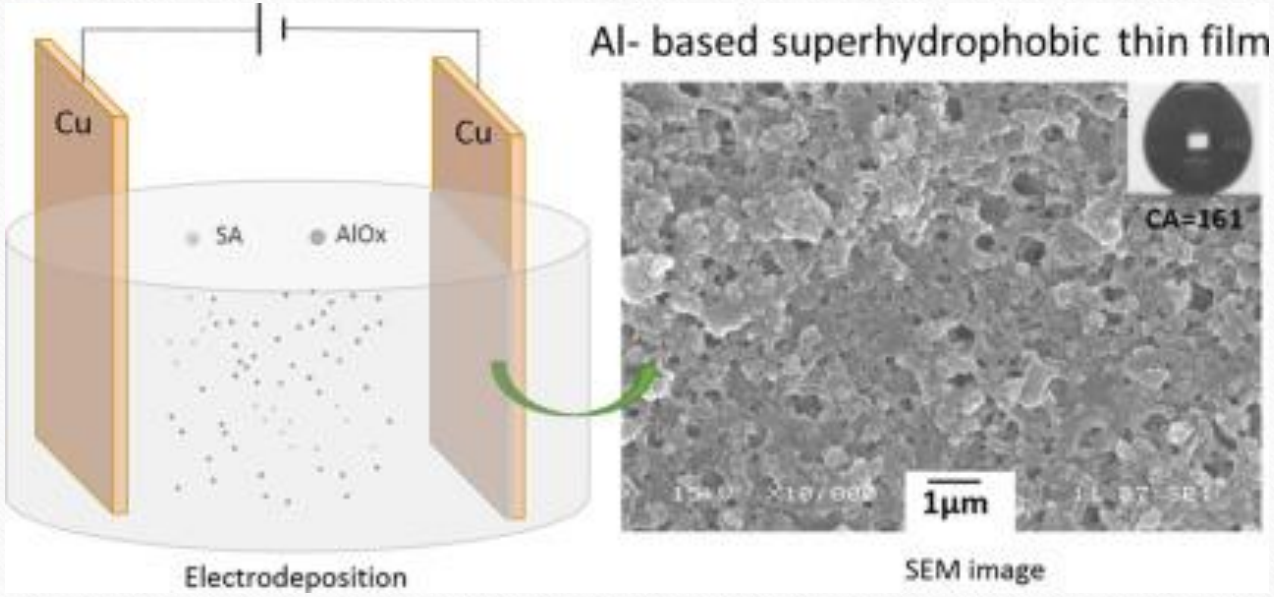
مزایا:

- کنترل دقیق ضخامت لایه
- ایجاد یک پوشش کاملا یکنواخت

معایب:

- سرعت رشد خیلی پایین، 0.2nm/cycle

۴. روش رسوب دهی الکتروشیمیایی



- اصول الکتروشیمیایی
- انجام واکنشهای کاتدی و آندی
- رسوب روی کاتد (زیرلایه)

- رسوب دهی آلیاژها؟؟؟
- استفاده از افزودنیها

- الکترولیت: حلالهای آلی و حلالهای آبی
- پوشش باید رسانا باشد
- فرآیند در جریان ثابت، ولتای ثابت و پالسی انجام می شود.
- انجام عملیات حرارتی برای کریستاله شدن

۵. روش سل–ژل

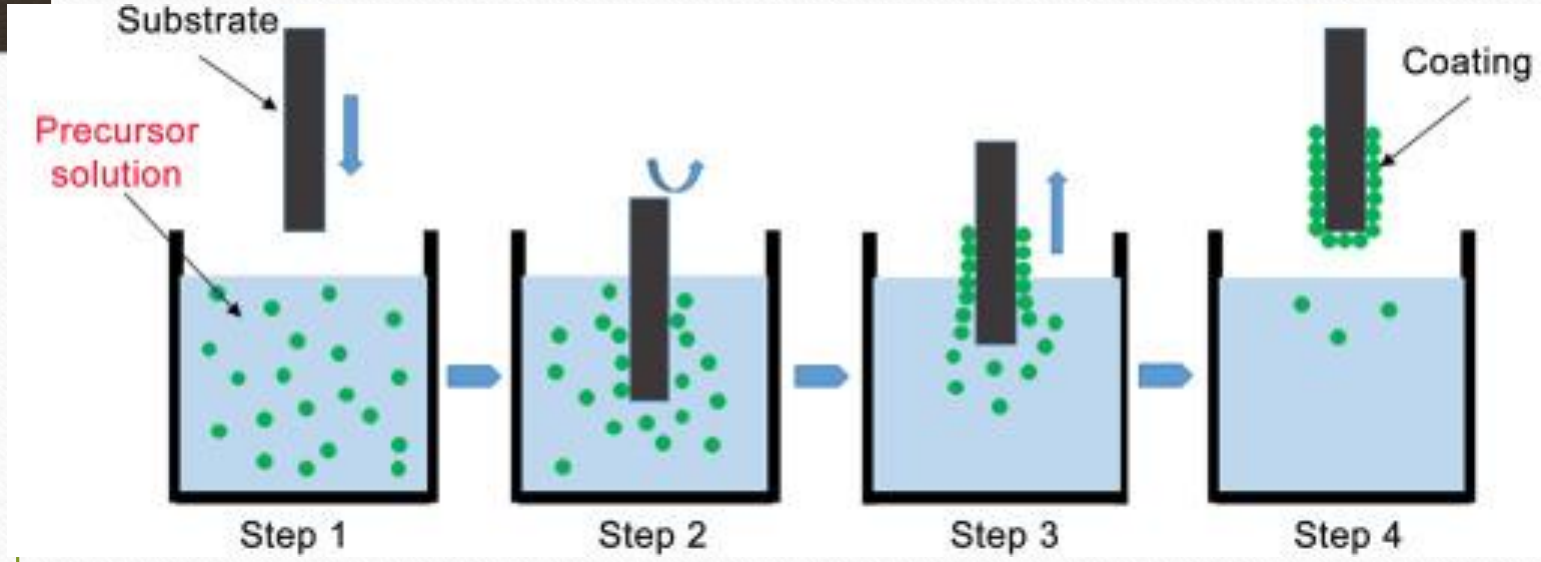
- برای تولید فیلم نازک با ضخامت 50-500nm

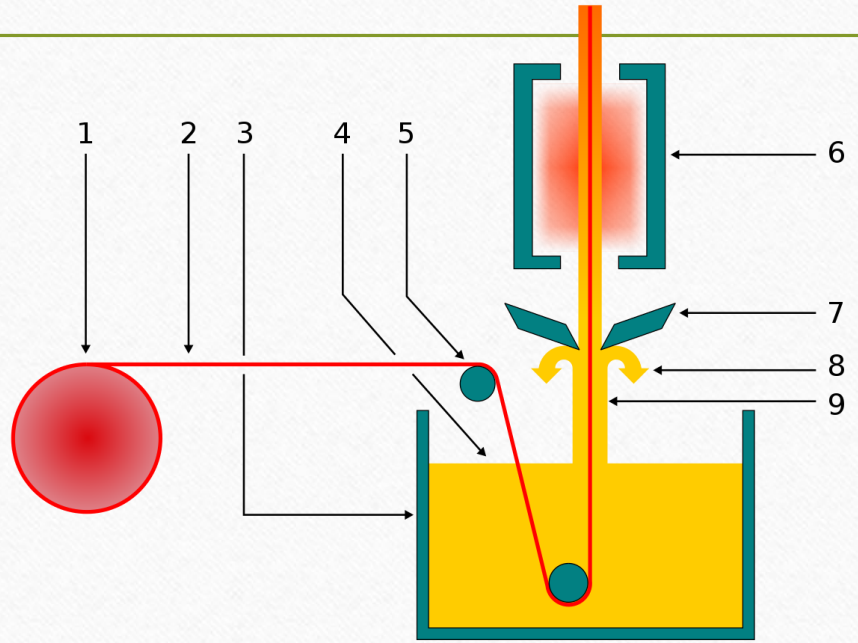
- **روشها:**

۱. غوطه وری

۲. چرخشی

۱. غوطه وری dip coating




1
2
3
4
5
6
7
8
9

پارامترها:

- سرعت خروج زیرلایه
- ویسکوزیته
- وزن (ρg)
- زاویه

$$H = c_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}}$$

۲. چرخشی (spin coating)

- زیرلایه روی یک دستگاه گردان قرار میگیرد
- چند قطره سل روی آن ریخته می شود
- ریختن سل روی زیرلایه- شروع و پایان چرخش- تبخیر حلال