

TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT



BÁO CÁO HỌC THUẬT
NĂM HỌC 2022-2023

VẬT LIỆU BÁN DẪN CẤU TRÚC NANO
VÀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO CẢM BIẾN

Người báo cáo: Nguyễn Xuân Chung

Đơn vị: Bộ môn Vật lý, Khoa Khoa học Cơ bản

Hà Nội, 12/2022

BÁO CÁO HỌC THUẬT HỌC KỲ I, NĂM HỌC 2022-2023

Mục đích: Phân tích các tính chất của vật liệu cấu trúc nano, tầm quan trọng của vật liệu đối với các ngành khoa học kỹ thuật, và trình bày các quy trình công nghệ để chế tạo cảm biến trên cơ sở màng bán dẫn

Tên báo cáo:

VẬT LIỆU BÁN DẪN CẤU TRÚC NANO VÀ CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO CẢM BIẾN

Nguyễn Xuân chung

Bộ môn Vật lý, khoa Khoa học Cơ bản

Tóm tắt

Vật liệu bán dẫn cấu trúc nano được đóng vai trò quan trọng trong lĩnh vực linh kiện điện tử, đặc biệt là trong ngành công nghệ sản xuất chip và cảm biến. Bài báo này sẽ nêu tóm lược các vấn đề liên quan đến vật liệu cấu trúc nano như các tính chất quang, điện, sự thay đổi tính chất của chất bán dẫn khi giảm kích thước tới vài vài chục nanomet, đồng thời các ứng dụng của vật liệu này trong ngành công nghệ điện tử, đặc biệt là công nghệ chế tạo cảm biến. Các chi tiết về phương pháp chế tạo cảm biến, ưu nhược điểm cũng được bàn luận.

1. MỞ ĐẦU

Trong nghiên cứu khoa học cũng như trong đời sống hiện nay, nhiều thiết bị điện tử hoạt động dựa trên hiện tượng thay đổi độ dẫn của thiết bị, sau đó tín hiệu được xử lý nhờ bộ vi xử lý và cho ra kết quả đo. Các cảm biến được sử dụng rất nhiều như các photodiode, pin mặt trời, camera, cảm biến hồng ngoại, máy đo công suất, các thiết bị đo nhiệt độ từ xa, đo nồng độ khí, nồng độ chất lỏng, đo áp suất ... do chúng có nhiều tính năng quan trọng. Với các cảm biến quang, nguyên lý hoạt động của các thiết bị này được giải thích như sau: cảm biến của thiết bị hấp thụ photon từ các nguồn phát hoặc các photon tán xạ, phản xạ từ các vật thể, sau đó cảm biến tạo ra các hạt tải điện. Bằng cách đo số hạt tải điện được tạo ra, các thông tin về ánh sáng sẽ được thu và xử lý thông qua các bộ vi xử lý. Một trong những yếu tố quan trọng quyết định chất lượng và hiệu quả làm việc của thiết bị là độ nhạy sáng. Độ

nhảy sáng được định nghĩa là tỷ số giữa lượng điện tích tự do được sinh ra dưới tác dụng của ánh sáng kích thích và số lượng hạt photon ánh sáng kích thích. Đối với các cảm biến khí, khi các phân tử khí xâm nhập vào trong màng của cảm biến, các phân tử hoặc nguyên tử khí sẽ tương tác với các nguyên tử trong mạng tinh thể của màng cảm biến, có thể trao đổi điện tử và dẫn tới độ dẫn bị thay đổi theo. Tín hiệu cũng được đưa vào bộ vi xử lý và cho ra kết quả nồng độ khí cần đo.

Như vậy, có thể nói chất bán dẫn là nền tảng tạo nên các cảm biến nói trên. Tuy nhiên, đối với mạng tinh thể bán dẫn khối thì tính chất quang điện không được đa dạng như đối với tinh thể có kích thước nano. Do năng lượng vùng cấm của các tinh thể nano phụ thuộc rất nhiều vào kích thước, do vậy, thay đổi công nghệ chế tạo sẽ thay đổi được kích thước và dẫn tới thay đổi năng lượng vùng cấm, tạo nên các dải đo khác nhau cho cảm biến. Đặc biệt, đối với các cảm biến khí, màng xốp được cấu tạo từ các hạt nano được sử dụng nhiều để tăng diện tích tiếp xúc với chất khí, làm tăng quá trình tương tác của các phân tử khí với màng cảm biến, do vậy độ nhạy được tăng lên.

Các cảm biến chủ yếu được chế tạo ở dạng màng mỏng do diện tích hoạt động của màng lớn hơn nhiều so với các dạng khác. Các màng có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau, sau đó kết hợp với công nghệ phòng sạch để tạo mạch điện trên đế, sau đó phủ màng tạo linh kiện trên. Các phương pháp này sẽ được giới thiệu chi tiết trong báo cáo này.

2. TÍNH CHẤT QUANG, ĐIỆN CỦA BÁN DẪN CẤU TRÚC NANO

Chất bán dẫn được định nghĩa là chất có khả năng cách điện ở nhiệt độ thấp, và dẫn điện ở nhiệt độ cao. Với các bán dẫn khối, các nguyên tử sắp xếp một cách có trật tự và tuần hoàn để tạo nên mạng tinh thể, tính chất điện cũng có thể được thay đổi bằng cách pha tạp thêm một số nguyên tử ở phân nhóm chính nhóm 3 hoặc nhóm 5 trong bảng tuần hoàn hóa học. Do vậy, độ dẫn phụ thuộc nhiều vào nồng độ tạp chất. Bán dẫn khối có năng lượng vùng cấm xác định, có thể năng lượng vùng cấm thẳng hoặc vùng cấm xiên, ứng với các tính chất quang và điện khác nhau.

Tuy nhiên, khi kích thước của các hạt bán dẫn khoảng vài chục nanomet, có rất nhiều tính chất quang, điện khác với bán dẫn khối. Năng lượng vùng cấm của tinh thể nano phụ thuộc rất nhiều vào kích thước của hạt nano. Khi sử dụng các màng bán dẫn để làm cảm biến, tính chất điện thay đổi khi có sự chuyển mức năng lượng từ vùng hóa trị lên vùng dẫn. Do kích thước của hạt rất bé nên độ bất định về xung lượng của các điện tử là lớn, do vậy

cấu trúc vùng năng lượng bị thay đổi, chẳng hạn bán dẫn vùng cấm xiên trở nên giống bán dẫn vùng cấm thẳng, khả năng chuyển mức năng lượng của điện tử cũng tăng lên. Đồng thời, do hiệu ứng giam cầm lượng tử mà các mức năng lượng khả dĩ của điện tử sẽ bị gián đoạn, ảnh hưởng đến quá trình hấp thụ và phát xạ năng lượng. Các tinh thể nano cũng có thể chế tạo ở dạng xóp để làm tăng độ nhạy của màng cảm biến.

3. QUY TRÌNH CHẾ TẠO CẢM BIẾN

3.1. Chế tạo các điện cực

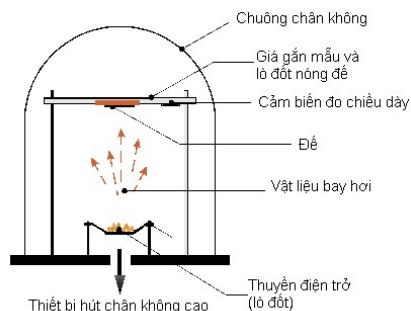
Do các cảm biến hoạt động hầu hết dựa trên sự thay đổi độ dẫn khi có tác nhân cần đo xuất hiện, vì vậy việc chế tạo các linh kiện trên đế để thu và xử lý tín hiệu là rất quan trọng. Đầu tiên cần phải chế tạo các điện cực để dẫn tín hiệu ra ngoài màng. Các điện cực thường làm bằng kim loại sử dụng phương pháp phun xạ catot hoặc bốc bay nhiệt (sẽ được trình bày ở mục sau). Để tạo ra hình các điện cực, các mặt nạ (mask) sẽ được sử dụng đặt ở phía trước của đế, trên mặt nạ có các ô được khoét, các ô này có hình dạng của điện cực. Khi phun xạ hoặc bốc bay, các phân tử kim loại sẽ đi xuyên qua mặt nạ, bám vào đế và tạo nên điện cực và dây dẫn trên đế.

Điện cực cũng có thể sử dụng bằng phương pháp phủ toàn bộ bề mặt của đế bằng kim loại, sau đó sẽ sử dụng mask đặt trước mặt đế. Tiếp theo, đế và mask được đưa vào trong một buồng ăn mòn sử dụng phương pháp ăn mòn bằng phản ứng hóa học của các ion. Phần cửa sổ bị khoét của mặt nạ sẽ cho các ion đi qua và ăn mòn màng kim loại. Kết thúc quá trình ăn mòn, điện cực thu được là vùng màng kim loại không bị ăn mòn và có hình dạng giống như phần không bị khoét của mặt nạ.

3.2. Các phương pháp chế tạo màng mỏng bán dẫn

Một trong những bước quan trọng trong việc chế tạo cảm biến là phải phủ được màng mỏng, tạo linh kiện trên đế. Tùy theo yêu cầu của sản phẩm tạo ra, như độ đồng nhất, độ dày, độ hợp thức của công thức hóa học mà các phương pháp khác nhau được chọn. Các phương pháp chế tạo màng mỏng có thể được áp dụng bao gồm:

- Phương pháp bốc bay nhiệt

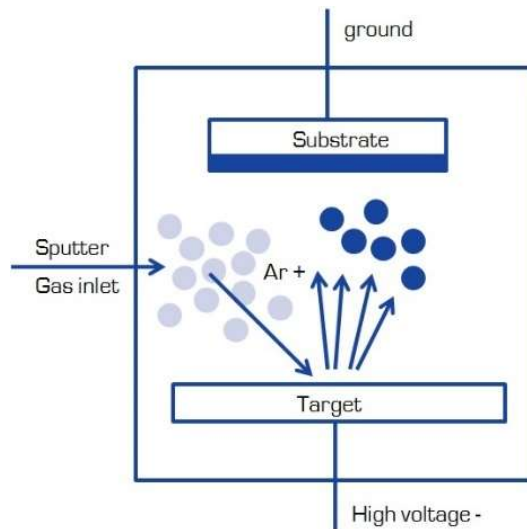


Hình 1. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của hệ bốc bay nhiệt chế tạo màng mỏng

Phương pháp này được ứng dụng nhiều trong việc chế tạo các loại màng mỏng như các màng chế tạo 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. Đế được đặt đối diện với thuyền ở khoảng cách nhất định. Trên giá giữ đế 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 đế 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, ôxit 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. Phương pháp này bị hạn chế đối với các vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao.

- Phương pháp phún xạ:

Trong phương pháp này, quá trình phún xạ hình thành màng mỏng được diễn ra trong một bình có chân không cao có sơ đồ cấu tạo như dưới đây:



Hình 2. Sơ đồ nguyên lý hoạt động hệ phún xạ sử dụng khí Ar, các ion khí được tăng tốc trong điện trường và bắn phá bia

. 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 các ion này 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 epitaxi chùm phân tử**

Phương pháp epitaxi (molecular beam epitaxi) chùm phân tử là phương pháp sử dụng chùm phân tử lắng đọng trên đế đơn tinh thể trong môi trường chân không rất cao. Do các màng mỏng đơn tinh thể được mọc lên từ lớp đế đơn tinh thể với tốc độ cực thấp và có độ hoàn hảo rất cao, tốc độ hoàn toàn có thể điều khiển được với độ chính xác cao. Vì thế, phương pháp epitaxi chùm phân tử cho phép tạo ra các siêu mỏng, thậm chí chỉ vài lớp nguyên tử với chất lượng rất cao. Tuy nhiên, chất lượng màng cũng như tốc độ tạo màng phụ thuộc nhiều vào độ hoàn hảo của môi trường chân không. Phương pháp này đòi hỏi kỹ thuật cao, chi phí vận hành và bảo dưỡng rất tốn kém.

4. KẾT LUẬN

Như vậy, vật liệu bán dẫn cấu trúc nano có nhiều đặc tính quý báu, tính chất của vật liệu này biến đổi khi kích thước giảm xuống phạm vi nanomet được bắt nguồn từ hiệu ứng giam cầm lượng tử. Vật liệu này đóng vai trò quan trọng trong ngành công nghiệp điện tử. Các

cảm biến sử dụng vật liệu bán dẫn được chế tạo bằng công nghệ phòng sạch rất đa dạng, mỗi phương pháp đều có ưu nhược điểm nhất định.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Kelly, P.J., Arnell, R., 2000, Magnetron Sputtering: A review of recent developments and applications, *Vacuum* 56(3), 159-172.
6. 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.
7. Thompson, S.E., Parthasarathy, S., 2006, Moore's law: the future of Si microelectronics, *Materials Today* 9(6), 20-25.
8. Vaynzof, Y., 2020, The future of perovskite photovoltaics-thermal evaporation or solution processing, *Advanced Energy Materials* 10(48), 2003073-2003082.
9. Wagner, R.S., Ellis, W.C., 1964, Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, *Applied Physics Letters* 4(5), 89-89.
10. Yamazoe, N., 2004, Toward innovations of gas sensor technology, *Sensor Actuator B: Chemical* 108(1), 2-14.