كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الرابعة

المادة : علم النانو

المحاضرة : الثالثة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

2024 2025

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

تقنيات إنماء وتصنيع وقياس التراكيب– النانوية
Growth, Fabrication, and Measurement Techniques for Nanostructures

1-5 مقدمة Introduction:

تُعدُّ طرائق إنماء المواد الكاملة بخصائص يمكن التحكم بها **مهمةً** للغاية وذلك من أجل تصنيع تركيب نانوي.

في الحقيقة، لا بد من متطلبات صارمة تلائم إنماء البلورات التي ستستخدم في النبائط ذات الأبعاد النانوية؛ إذْ تشمل هذه المتطلبات العديد من العوامل، وقبل كل شيء، **النوعية والنقاوة الفائقتين** Ultra-High Quality and Purity **اللتان تُضبطان** بحدود وقيود دقيقة للغاية.

- فمن أجل بلورات السيلكون Si المستخدمة في النبائط النانوية تبلغ تراكيز الشوائب المضبوطة على نحو شائع **أقل من 1 لكل 10^{10}**.
- ومن أجل الجرمانيوم Ge تبلغ هذه التراكيز نحو **1** على 10^{13} أو على 10^{14}).
- يمكن وصف **نوعية** بلورة سيلكونية بدلالة كثافة العيوب:

إذْ يجب أن تكون محدودة ببضعة آلاف من العيوب في $1m^2$ من الشريحة السيلكونية! وفقاً **لخارطة طريق أنصاف النواقل** *Semiconductor Road Map*.

سنناقش في الفقرة 5-2 الطرائق الأساسية لإنماء **مواد متبلورة كاملة وتراكيب متغايرة متعددة الطبقات.**

لا بد من إتباع طريقتين لتصنيع تركيبٍ نانويٍ ونبيطةٍ نانويةٍ؛

تقوم الطريقة الأولى على المعالجة اللاحقة لمادة كاملة تمّ إنمائها مسبقاً والتي بدورها تتضمن عدداً من مراحل وطرائق التصنيع؛

- كالطباعة الحجرية النانوية (الرسم الهندسي المادي النانوي) *Nanolithography*،
- والحفر (التنميش)[1] *Etching*،
- والغرس *Implantation*،
- والتطعيم الانتقائي *Selective Doping*، الخ.

أما الطريقة الثانية فتستعمل نظماً خاصة لإنماء المادة لدى تشكّل التراكيب النانوية تلقائياً بسبب حركية النمو Growth Kinetics. بمقدور نظم إنماء كهذه التحكم بحجم التراكيب النانوية وشكلها وبخصائص أخرى لها.

إن التقدم الحاصل في اصطفاء تقنيات تصنيع تراكيب نانوية مرتبطٌ بالتحسينات الكبيرة التي طرأت على طرائق التوصيف. **إذْ لا بد أن يكون معلوماً** في التراكيب النانوية:

- **المكوِّنات** Composition،

[1] حفر خطوط على لوحٍ من فلزٍ أو زجاجٍ بتغطيته بقناعٍ مقاومٍ لفعل الحموض ليحت الحمض الأجزاء المعرَّضة من اللوح.
كما أنه إحداث تآكلٍ في سطحِ فلزٍ بغية إظهار بنيته.

- وتوزّع المطعِّمات والشوائب Dopant Distribution،
- وانفعال الشبكة البلورية Lattice Strain،
- وبارامترات أخرى؛

وكل ذلك على مستوى التدريج الذري (في المقاس الذّريّ) Atomic-Scale؛ ففي الوقت الراهن، أصبح التلاعب بذرة مفردة (أو أيون منفرد) في جسمٍ صلبٍ ممكناً.

سنعرض في الفقرة 5-5 أهم تقنيات التوصيف؛

- كمجهر القوة الذرية (AFM) **A**tomic-**F**orce **M**icroscopy،
- ومجهر المسح بالعبور النفقي (STM) **S**canning **T**unnel **M**icroscopy،
- والمجهر الإلكتروني بالنفوذ (TEM) **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy، الخ.

إن الأشياء النانومترية؛ مثل **أنابيب الكربون النانوية والجزيئات الحيوية** تحتاج بشكل عام إلى تقنيات أخرى للإنتاج. ثمَّ إن التقدم الحاصل في تكنولوجيا النانو يحتاج لاستثمار طرائق ومفاهيم كل مجال من مجالات العلوم والهندسة تقريباً. **فالكيمياء التركيبية** Synthetic Chemistry، وحتى **علم الأحياء** Biology، لديهما الكثير ليُقدمانه إلى هذا المجال الصاعد– مجال تكنولوجيا النانو.

وتشمل هذه المجالات:

- ✓ **طرائق كيميائية وحيوية للتنميط النانوي السطحي** Surface Nanopattering
- ✓ **وتحضير** مواد ذات تركيب نانوي بخصائص مُعيَّنة مسبقاً مركَّبة وقابلة للبرمجة وذلك من وحدات البناء العامة اللاعضوية بمساعدة الجزيئات البينية للحمض النووي الريبي منقوص الأكسجين DNA- Interconnect Molecules.

يمكن الاستفادة من التقدم الكبير الذي حصل في الإلكترونيات المكروية والإلكترونيات النانوية بهدف تصنيع فئة أخرى من النبائط النانوية التي تستخدم **الخصائص الكهربائية والميكانيكية** للتراكيب النانوية. يسمى هذا الجيل الجديد من النبائط على نحو شائعٍ **نظم كهرميكانيكية نانوية** Nanoelectro-**M**echanical Systems (NEMSs). في الواقع، إن التحسّن الكبير المتمثل في ترابط درجات الحرية الإلكترونية والميكانيكية يظهر على مستوى تدريج الطول النانومتري فتنتج فئة جديدة من النبائط التي تشمل آلات نانومترية، ومِحسَّات حديثة، ومجموعة نبائط جديدة لتوظيفها على المستوى النانومتري.

2-5 البلورة الحجمية وإنماء التركيب النانوي Bulk Crystal and Heterostructure Growth:

سندرس هنا الخطوات المشتركة في إنماء المواد النقية باستعمال تكنولوجيا السيلكون، Si، بمثابة مثال.

1-2-5 إنماء البلورة الأحادية Single-Crystal Growth

تُعدُّ **الخطوات الثلاث** الآتية ضرورية من أجل **إنتاج بلورات سيلكونية عالية النوعية**:

a) الحصول على سيلكون من **المرتبة الفلّزية** (مستوى الشوائب فيه يبلغ نحو $5\times10^{16}\ cm^{-3}$)؛

b) تحسين المادة الأخيرة لتصبح سيلكوناً من **المرتبة الإلكترونية** (اختزال مستوى الشوائب فيه إلى نحو $5\times10^{13}\ cm^{-3}$ أو أقل)؛

c) تحويل المادة السيلكونية من المرتبة الإلكترونية إلى **صبَّات Ingots** سيلكونية Si أحادية التبلور.

♥ **ينتج السيليكون من المرتبة الفلّزية** عادةً من التفاعل الكيميائي لثنائي أكسيد السيليكون (SiO_2) مع الكربون (C) على شكل فحم الكوك Coke:

$$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO\ , \qquad (1\text{-}5)$$

الذي يتطلب **درجة حرارة عالية** (نحو 1800 °C).

فحم الكوك هو فحم حجري يُستخرج منه معظم الغازات. والسيليكون الذي يتم الحصول عليه في هذه الخطوة:

✓ **ليس بلورة أحادية** Single Crystalline

✓ **وليس نقياً كفايةً** من أجل التطبيقات الإلكترونية على الرغم من أنه جيد من أجل بعض التطبيقات الفلزية؛ **كالحصول على الفولاذ عديم الصدأ** Stainless Steel.

♥ **يمكن** بلوغ **الاختزال اللاحق للشوائب** بإجراء التفاعل الآتي للسيليكون مع حمض كلور الماء **الجاف**:

$$Si + HCl \rightarrow HSiCl_3 + H_2\ . \qquad (2\text{-}5)$$

نحصل في هذه الحالة على **ثلاثي كلوريد السيلان** $HSiCl_3$ الذي يكون في الحالة النموذجية **سائلاً بنقطة غليان** تبلغ 32 °C. **وتوجد إلى جانب** $HSiCl_3$ وبآن معاً كلوريدات أخرى من الشوائب؛ كأن تتشكّل **كلوريدات** أخرى **مثل** $FeCl_3$. وطالما أن نقطتي غليانهما مختلفتان فيمكن تطبيق **تقنية التقطير التفاضلية** البسيطة Simple Fractional Distillation Technique:

إذْ يُسخَّن مزيج الـ $HSiCl_3$ وكلوريدات الشوائب الأخرى ثم تُكثَّف في سلسلة من أعمدة التقطير Distillation Towers عند درجات حرارة مناسبة. وبوساطة هذه التقنية ينفصل ثلاثي كلوريد السيلان $HSiCl_3$ عن الشوائب.

♥ وبعد ذلك **يحوِّل التفاعل الآتي** مع H_2 ثلاثي كلوريد السيلان إلى سيليكون **من المرتبة الإلكترونية عالي النقاوة:**

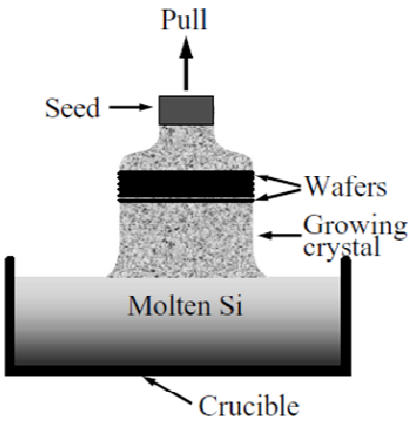
$$2HSiCl_3 + 2H_2 \rightarrow 2Si + 6HCl\ . \qquad (3\text{-}5)$$

ويبقى السليكون Si النقي الذي يتم الحصول عليه وفق هذه العملية **متعدد التبلور** Polycrystalline.

♥ يقوم **الإجراء النهائي** الذي يحوِّل السيليكون المتعدد التبلور إلى **صبَّات** سيلكونية Si **أحادية** التبلور على **طريقة تشوكرالسكي** Czochralski Method.

في هذه الطريقة **ثمة بذرة** بلورية سيلكونية Seed Si Crystal **تؤمن قالباً** من أجل إنماء البلورة المستهدفة.

- تُغمس في البداية هذه البلورة البذرة في مادة Si المصهور (تبلغ درجة **انصهار السيلكون** 1412 °C).
- ثم تُرفع **البلورة البذرة** ببطءٍ شديدٍ بحيث **تتبلور** في المادة المنصهرة المُلامسة للبذرة؛ كبذرة انسحاب من المادة المنصهرة،
- **ولإنماء صبَّات عالية التجانس يجري تدوير** البلورة–البذرة وتُجعل **درجة حرارة** مجال الإنماء **مستقرة** وتُتَّبع أساليب مساعدة أخرى في ذلك. والشكل (5-1) يوضح طريقة تشوكرالسكي.
- يجدر بالذكر أن هذه التكنولوجيا تُسَّهل التطعيم خلال عملية الإنماء البلوري.
- وبعد الانتهاء من إنماء صبّة البلورة الأحادية تُعالج ميكانيكياً من أجل الحصول على رقائق بسماكات **من رتبة مئات الميكرومترات**، كما يوضح الشكل (5-1).



الشكل (5-1): طريقة تشوكرالسكي لإنماء أنصاف نواقل حجمية

- تُستخدم الرقائق فيما بعد بهدف إنتاج نبائط (أدوات) فردية، أو دارات متكاملة IC، أو من أجل تصنيع تراكيب أكثر تعقيداً من ذلك بكثير.

الإنماء الفوقي Epitaxial Growth:

إن تصنيع طبقة بلورية على رقاقة مصنوعة من بلورة مناسبة يجعل الحصول على نظم إنماء مضبوطة جيداً ممكناً، ومن ثمَّ إنتاج بلورات عالية النوعية بالاتجاهات البلورية المطلوبة والمرغوب فيها عند درجات حرارة نموذجية تقع تحت درجة انصهار الركيزة Substrate بشكل ملحوظ وهناك عدة طرائق تُستخدم في الإنماء الفوقي بهدف توجيه الذرات الضرورية إلى الطبقة المتنامية وتوزعها فيها؛ ومن أكثر الطرائق المتطورة نذكر:

- **الإنماء الفوقي بالحزمة الجزيئية** Molecular-Beam Epitaxy (MBE)،
- **وترسيب الأبخرة الكيميائية (الترسيب الكيميائي من الطور البخاري)** Chemical-Vapor Deposition (CVD)،
- **والإنماء الفوقي من الطور السائل** Liquid-Phase Epitaxy (LPE).

أولاً– الإنماء الفوقي بالحزمة الجزيئية MBE

يمكن تحقيق طريقة الإنماء الفوقي بمساعدة الحزمة الجزيئية MBE **في خلاءٍ عالٍ** حيث توجّه الحزم الجزيئية أو الذرية المكونات (العناصر) الضرورية إلى الركيزة المستهدفة من أجل إنماء الطبقة البلورية المطلوبة.

فلنفرض على سبيل المثال أننا نرغب **بإنماء طبقة** من زرنيخيد الغاليوم ألمنيوم **AlGaAs على طبقة من** زرنيخيد الغاليوم **GaAs**؛

- → ستكون **الركيزة** في هذه الحالة من GaAs؛
- → **والحزم الذرية** بمثابة تدفقات من عناصر Al، و Ga، و As؛
- → إضافةً إلى **حزم من المطعِّمات**؛
  - ➢ إذْ من الشائع استخدام **Si** من أجل التطعيم من **النوع-n**
  - ➢ والبريليوم **Be** من أجل التطعيم من **النوع-p**.

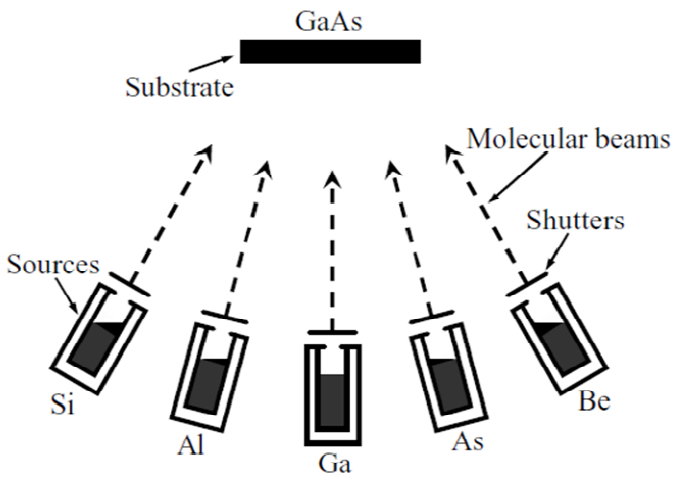
- **تكون مصادر العناصر متوافرة في حجرات مسخنة منفصلة.**
- وهنا **تُشكِّل العناصر المتبخرة حزماً** تُضبط وتُعاير بحيث تتدفق على التوازي وتوجَّه بإحكام وبشكل منفصل نحو سطح الركيزة، كما يوضح الشكل (2-5).

❖ **تبلغ كثافات** التدفق النموذجية في الحزم من 10^{14} atoms.cm^{-2}.s^{-1} إلى 10^{16} atoms.cm^{-2}.s^{-1}.

❖ فضلاً عن أنه **يُحافَظُ** على درجة حرارة الركيزة بحيث تبقى **عند درجة منخفضة نسبياً** (نحو 600 °C من أجل GaAs) حيث تكون كثافات العناصر في الحزم كبيرة، **مما يضمن** نمواً فعَّالاً للطبقة البلورية المستهدفة.

❖ إن **معدل النمو المنخفض** (نحو طبقة واحدة One Monolayer في الثانية الواحدة) الذي يُعزى عادةً إلى طريقة الإنماء، طبقة فوق طبقة Layer By Layer، **يضمن الحصول على طبقة بلورية بجودة عالية.**

❖ ومن خلال **التحكم** بمغاليق كل حزمة من الحزم العاملة **يمكن بلوغ تغيرات حادة** في المركبات البلورية وفي تراكيز التطعيم **على مستوى طبقة واحدة** أحادية الجزيء (الذرة) One Monolayer.



الشكل (2-5): طريقة MBE من أجل إنماء التراكيب AlGaAs/GaAs المتغايرة

ثانياً– الترسيب الكيميائي من الطور البخاري Chemical-Vapor Deposition

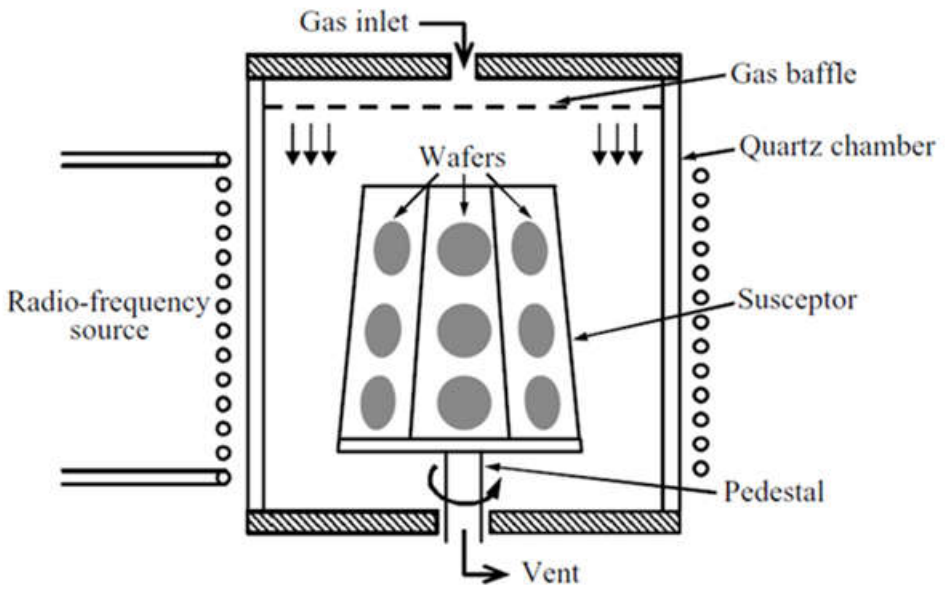
تسمح طريقة الإنماء الفوقي هذه:

- بتحقيق **نظام إنماء منخفض درجة الحرارة**؛
- وباستخدام مواد كيميائية **عالية النقاوة** بهدف توجيه الذرات الضرورية لإنماء طبقة بلورية.

يمكن إنماء هذه البلورات من خلائط أبخرة كيميائية، تحوي عناصر نصف ناقلة ومطعِّمات، على **بذرةٍ بلوريةٍ** أو **ركيزةٍ**.

- يجري **ترسيب** الأبخرة الكيميائية **في حجرة تفاعل** تسمى مفاعلاً كما يوضح الشكل (4-5):

يتم في هذا المفاعل **بلوغ ضغط نموذجي للمكونات** الكيميائية بحدود **نحو** 10^4 Pa إلى جانب عملية التسخين التي تنتج من استطاعة **منبع تردد** راديوي ميكروموجي.



الشكل (4-5): طريق CVD لإنماء تراكيب متغايرة

ففي حالة **إنماء طبقات** سيليكونية **Si** يمكن استعمال عدة **غازات مختلفة حاوية ذرات Si**. وتشمل هذه الغازات:

- رباعي كلوريد السيلكون ($SiCl_4$)،
- والسيلان (SiH_4)،
- وثنائي كلوريد السيلان (SiH_2Cl_2).

فعند استعمال رباعي كلوريد السليكون ($SiCl_4$) يجري التفاعل الآتي:

$$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl\,.$$

يمكن أن يحدث هذا التفاعل في درجات الحرارة التي **تتأرجح بين** 1150 °C و 1250 °C.

وعند استعمال السيلان (SiH_4) **وثنائي** كلوريد السيلان (SiH_2Cl_2) يمكن أن يحدث التفاعل حتى في **درجات الحرارة الأخفض** من سابقاتها حيث **تتأرجح بين** القيمتين 1000 °C و 1100 °C.

ودرجات الحرارة هذه **تقع تحت نقطة انصهار** السليكون Si بشكل واضح.

وهكذا نجد أنه **بنتيجة** هذه التفاعلات **تتحرر** ذرات من **Si** فضلاً عن أن **نظم درجات الحرارة المنخفضة** نسبياً تضمن **إنماء بلورية فعَّالة** على البذرة المستخدمة لهذا الغرض.

→ يُستخدم التفاعل الآتي بغرض إنماء مركبات المجموعتين الثالثة والخامسة من الجدول الدوري لمندلييف (A_{III}-B_V):

$$A_{III}(CH_3)_3 + B_VH_3 \rightarrow A_{III}B_V + 3CH_4 .$$

ومثل هذه التفاعلات تحدث في درجات حرارة **قريبة من درجات الحرارة** الواقعة بين القيمتين 600 °C و 700 °C تقريباً. وهنا يمكن توجيه المطعِّمات وتوزيعها مثلاً **بوساطة**

- **السيلان** (تطعيم من النوع-n)
- أو **ثنائي ايتيل الزنك** Diethyl-zinc (تطعيم من النوع-p).

إن إمكانية تطبيق طرائق الإنماء الفوقي تُعدُّ مهمة من أجل الحصول على مواد جديدة يصعب تنميتها بتطبيق طرائق إنماء أخرى؛

ومثال ذلك **نتريدات عناصر** المجموعة الثالثة **III واسعة** الفجوة الطاقية والتي تشمل المركبات **InGaN** و **AlGaN**.

وفي الختام يجدر بالذكر أنه:

- تمّ إنماء عناصر المجموعة الرابعة IV ومركبات المجموعتين الثالثة III والخامسة V (III-V) معاً بنجاح وبسماكات مضبوطة من **رتبة طبقة واحدة أحادية الجزيء** *One Monolayer*
- وأمكن إجراء أنواع مختلفة من التطعيم بدقة عالية في تقنيات الإنماء الفوقية هذه ؛
  - → كالتطعيم المتجانس،
  - → والتطعيم المعدَّل،
  - → والتطعيم دلتا.
- وطالما أن الضغوط الجزئية للمكونات الكيميائية في المفاعل الكيميائي **أعلى** بكثير من الضغط في الحزم الجزيئية في طريقة الإنماء بمساعدة الحزمة الجزيئية MBE، **فإن معدل إنماء البلورات** الذي يمكن بلوغه في طريقة CVD **أعلى من معدل إنمائها** بطريقة MBE.

3-5 الطباعة الحجرية النانوية، والحفر، ووسائط أخرى لصناعة التراكيب والنبائط النانوية:

Nanolithography, Etching, and Other Means for Fabrication of Nanostructures and Nanodevices

- **لإنتاج نبائط فردية أو** دارات إلكترونية متكاملة **ICs** على **المستوى النانوي** ببعدين أو ثلاثة أبعاد لا بد من استخدام إلى جانب طرائق الإنماء المذكورة أعلاه طرائق إضافية.
- أهم هذه الطرائق تكمن في ضرورة **إجراء رسومات نمطية** (تسمى نماذج) Patterns على الرقاقة المستهدفة **توافق صفات النبيطة** النانوية أو الدارة المتكاملة. ويمكن تحقيق ذلك بتطبيق ما يسمى طرائق **الطباعة الحجرية النانوية (الرسم الهندسي المادي)** *Nanolithography Methods*.

سندرس في البداية طريقة **الطباعة الضوئية** *Photolithography* التي يمكن تسميتها **الرسم الفوتوني**. تشمل هذه الطريقة:

- **شبيكة** Reticle؛ عبارة عن صفيحة كوارتزية شفافة Transparent؛
- النموذج المطلوب طباعته.
- تُصنّع على الشبيكة مناطق **عاتمة** Opaque من طبقة أكسيد الحديد **تمتص** الشعاع فوق البنفسجي **UV**.
- **يُصنّع النموذج** على الشبيكة عادةً **بحزمة إلكترونية** تُضبط حاسوبياً.
- ثم **توضع مادة حساسة** للحزمة الإلكترونية (مقاوم إلكتروني Electron-Beam Resist) **على الكوارتز المغطى بأكسيد الحديد** حيث يتعرّض المقاوم للحزمة الإلكترونية **انتقائياً وتُزال** المادة المتعرِّضة (المقاوم الإيجابي).
- وأخيراً، يمكن إزالة طبقة أكسيد الحديد انتقائياً بطريقة الحفر لتوليد النموذج المطلوب على صفيحة الكوارتز.

تُرسَّب في **الخطوة التالية** طبقة رقيقة منتظمة من مقاوم ضوئي على سطح الشريحة الأساس Wafer حيث يوجد نوعان من المقاومات الضوئية؛

- الأول، مقاوم **موجب** Positive Resist؛
- والثاني، مقاوم **سالب** Negative Resist.

فمن أجل النوع الأول؛

→ يتعرَّض المقاوم الموجب لشعاع فوق بنفسجي UV فيؤدي إلى إزالة المادة مكان وقوعه.

→ وفي مثل هذه المقاومات يُغيّر التعرُّض للشعاع فوق البنفسجي التركيب الكيميائي للمقاوم بحيث يُصبح **أكثر قابليةٍ للانحلال** *Soluble*.

→ وبعد ذلك يُغسَّل المقاوم المتعرِّض **بمحلول مُظهِر** *Developer Solution* مُخلِّفاً وراءه نوافذ عارية من المادة قيد المعالجة؛

→ وبنتيجة ذلك يتم الحصول على قناعٍ Mask يحوي نسخةً طبق الأصل من النموذج المُصمَّم مسبقاً والواجب بقاءه على الشريحة Wafer.

✓ تسلك **المقاومات السلبية** سلوكاً معاكساً للمقاومات الإيجابية؛

✓ فالتعرّض للشعاع فوق البنفسجي UV يجعل المقاومة السلبية تتبلمر Polymerized ومن ثمَّ **أكثر صعوبة في التحلل** أي أقل قابلية للانحلال.

✓ ولهذا السبب، تبقى المقاومات السلبية على سطح الشريحة في مكان حدوث التعرُّض،

✓ وبالتالي **يُزيل** المحلول المُظهِر **فقط** المناطق **التي لم تتعرَّض** للشعاع فوق البنفسجي UV ولذلك، فإن الأقنعة المستعملة من أجل المقاومات الضوئية السلبية تكون مخالفة (أو عبارة عن "سالب" تصوير ضوئي Photographic "Negative") للنموذج المراد نقله.

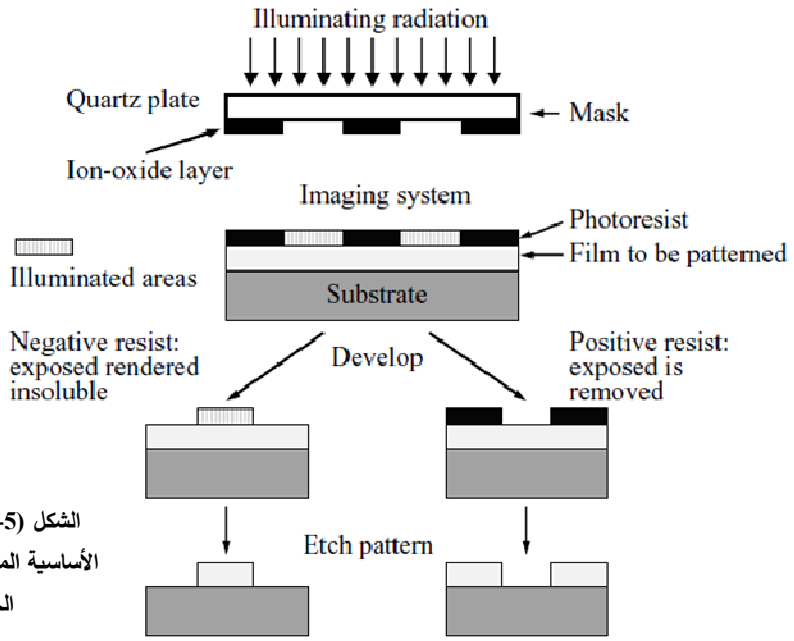
✓ **يُظهر الشكل (5-5) خطوات إنجاز عملية الطباعة الضوئية** وتباينات النموذج المتولدة نتيجةً لاستعمال مقاومات إيجابية (وهي النوع السائد في الوقت الراهن) وأخرى سلبية.

→ **لنقل النماذج** إلى سطح الشريحة **لا بد من رصف** القناع مع الشريحة بحيث يشكلان معاً قطعة واحدة،

→ وطالما أن القناع يُرصف بدقة مع النموذج على سطح الشريحة، فإن المقاوم الضوئي يتعرَّض لضوء فوق بنفسجي بشدة عالية من خلال النموذج على القناع.

نذكر من طرائق التعرُّض؛ **طريقة التماس** (الالتصاق) الذي يوضحه الشكل (5-5):

حيث **يتعرَّض المقاوم** الضوئي في هذه الطريقة **لإشعاع** فوق بنفسجي **UV** عندما تكون الشريحة متماسة



الشكل (5-5): الإجراءات الأساسية المتبعة في الطباعة الحجرية

مع القناع.

ونتيجة للتماس المباشر بين الشريحة والقناع تكون دقة الطباعة الحاصلة عالية جداً.

- ✓ إن إحدى الخطوات النهائية في عملية الطباعة الضوئية **تكمن في التظهير** Development والشكل (5-5) يوضح نتائج عملية الطباعة بعد التعرّض والتظهير من أجل كلا المقاومين الموجب والسالب.
- ✓ تُطبق بصريات **الشعاع الهندسي** البسيط من **أجل الأبعاد الأكبر** من طول موجة الضوء.
- ✓ ولكن **المفعول الموجي**– انعراج الضوء– **يقصر** تطبيق الطباعة الضوئية **على الأبعاد الصغيرة** التي تكون من رتبة طول موجة الضوء تقريباً. ولذلك، فإن الأطوال الموجية الأقصر هي المفضلة.

ومن الأمثلة على بعض الأطوال الموجية القصيرة المستخدمة في الطباعة الضوئية من أجل التراكيب النانوية هي

- $0.365\ \mu m$ من أجل مصابيح **الزئبق** التي تُصدر الأشعة فوق البنفسجية UV
- و $0.193\ \mu m$ من أجل ليزرات **الإكسايمر** ArF.

- ✓ إذْ بوساطة هذه المنابع فوق البنفسجية UV أمكن بلوغ **خطوط رسمٍ** (طباعة) **بعرض** Line-widths نحو $0.25\ \mu m$ و $0.15\ \mu m$ على الترتيب. ولكن **التعامل** مع المنطقة فوق البنفسجية العميقة Deep-UV **بدا صعباً** للغاية.

إن قيد الانعراج المذكور أعلاه **أقل بكثير** من قيد الانعراج المفروض من أجل:

- → **الأشعة السينية** *X-Rays*،
- → **والحزم الإلكترونية** *Electron-Beams*،
- → **والحزم الأيونية** *Ion-Beams*.
- → ومن ثمَّ مزايا الطباعة النانوية Nanolithography تنتج من استخدام هذه الحزم ذات الأطوال الموجية القصيرة.
- → فمثلاً، **تمتلك** الإلكترونات ذات الطاقة $10\ keV$ **طولاً** موجياً قيمته **نحو** $0.1\ \mathring{A}\ (0.01\ nm)$ أي أقل من ثوابت الشبكة البلورية لأي بلورة.
- → والآن يتحدد **العرض النهائي للخط** *Ultimate Linewidth* من خلال التآثر مع طبقة المقاوم الضوئي. إذْ يمكن من حيث المبدأ بلوغ سماكات خطوط ما دون $0.1\ \mu m$ من أجل الكتابة المباشرة بحزمة إلكترونية على مقاومٍ ضوئيٍ.

التنميش (الحفر) Etching:

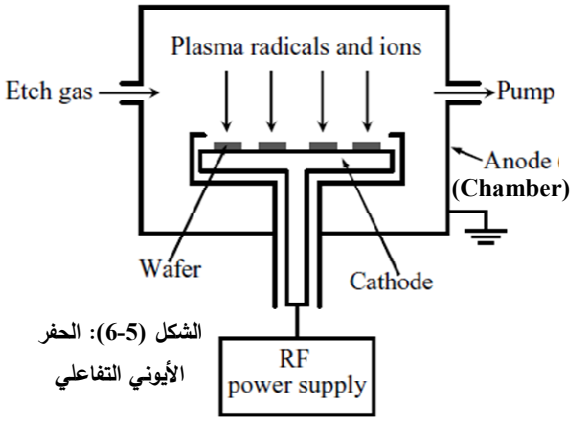
حالما يتشكل النموذج Pattern تُطبق طريقة الحفر عموماً بغرض الحصول على التراكيب المرغوب فيها، كما يوضح الشكل (5-5). يوجد العديد من طرائق الحفر ومن ضمنها: طريقة **الحفر الكيميائي الرطب** المستخدمة على نطاق واسع.

- فمثلاً يُستعمل هيدروفلور الممدد Dilute HF لإزالة طبقة ثنائي أكسيد السيليكون SiO_2 التي تغطي شريحة من السيليكون.
- فالهيدروفلور **يتفاعل** مع الكوارتز SiO_2 **ولا يؤثر** في المقاوم الضوئي أو في السيليكون.
- وهذا يعني أن الحفر الكيميائي الرطب **انتقائي للغاية**.
- ولكن معدل الحفر هو ذاته في أي اتجاه؛ جانبياً كان أمّ شاقولياً ولذلك، فإن هذا النوع من التنميش يُعدُّ **متماثل المناحي**.

→ ويكون استخدام تقنية الحفر المتماثل المناحي **مقبولاً فقط** من أجل التراكيب الكبيرة نسبياً.

→ أما تقنية الحفر **اللامتماثل المناحي** (الأنزوتروبي) بسرعة تنميشٍ شاقوليٍ **عالية جداً** فهي التقنية المفضلة من أجل التراكيب ذات البعد النانومتري.

- يتضمن **الحفر الأنزوتروبي** عملية فيزيائية أو خليطاً من عملية فيزيائية وأخرى كيميائية.
- وأفضل طريقة حفر أنزوتروبي معروفة جيداً تسمى **الحفر الأيوني التفاعلي**.
- إذْ يتأسس الحفر الأيوني التفاعلي على استخدام التفاعلات البلازمية. وتعمل هذه الطريقة وفق الآتي:



الشكل (5-6): الحفر الأيوني التفاعلي

❖ تُملئ الحجرة الحاوية على الشرائح Wafers بغاز حفرٍ مناسب؛ كأن يكون كربونات فلور – الكلور Chlorofluorocarbon مثلاً،

❖ ويُخفَّض الضغط داخلها إلى مستوٍ نموذجي بحيث يتمكن جهد متناوب ذي تردد راديوي Radio Frequency (RF) مطبّق من إنتاج بلازما حيث نجعل الشريحة المراد حفرها **مهبطاً** Cathode لهذا الانفراغ الراديوي التردد RF Discharge

❖ في حين نؤرِّض جدران الحجرة لتفعل فِعل مصعدٍ Anode. يوضح الشكل (5-6) مخططاً أساسياً لطريقة الحفر الأيوني وفيه:

- **يُسخِّن الجهد الكهربائي الإلكترونات الخفيفة** التي بدورها تؤيِّن الجزيئات الغازية مكونةً أيونات موجبة وشظايا جزيئية (تسمى جذور كيميائية Chemical Radicals).
- ثم تصدم الأيونات التي تم تعجيلها في الحقل الكهربائي سطح الشريحة ناظمياً. إذْ يُسهم هذا السقوط الناظمي للأيونات القاذفة في الحفر وتجعله أنزوتروبياً بشكل كبير.
- لسوء الحظ، عملية الصدم هذه ليست انتقائيةً ولكن الجذور الكيميائية المتوافرة في الحجرة تُزيد من الحفر الكيميائي الذي يُعدُّ انتقائياً، كما ذكرنا سابقاً.

- وهكذا نرى أن الطريقة المدروسة هنا تجمع ما العملية المتماثلة المناحي والعملية الأنزوتروبية وتعطي نتائج جيدة من أجل الحفر على مستوى النانومتر.

التطعيم Doping

- يُعدُّ نصف الناقل المثالي **عازلاً** في درجات **الحرارة المنخفضة**؛ إذْ تكون عصابة التكافؤ ممتلئة تماماً بإلكترونات تكافؤ في حين تكون عصابة الناقلية فارغة تماماً .
- وعند **رفع درجة حرارة البلورة** تستطيع بعض الإلكترونات التهيّج نحو عصابة الناقلية مما يؤدي إلى خلق زوج (إلكترون– ثقب)؛ إلكترون في عصابة الناقلية وثقب في عصابة التكافؤ، فنحصل عندها على المساواة الآتية من أجل تركيز الإلكترونات n وتركيز الثقوب p:

$$n = p = n_i(T),$$

حيث $n_i(T)$ **الكثافة الذاتية** Intrinsic Density للإلكترونات والثقوب المتعلقة بدرجة الحرارة.

يسمى نصف ناقل مثالي كهذا **مادة ذاتية** Intrinsic (أو نصف ناقل ذاتي).

إنَّ التراكيز الذاتية قليلة عملياً ولا يمكن ضبطها بفعالية، ولذلك، من المهم إيجاد طريقة لخلق تراكيز إلكترونية أو تراكيز ثقبية ضرورية من أجل كل نبيطة بعينها أو تطبيق بحد ذاته.

إن أكثر الطرائق شيوعاً لتغيير التراكيز الإلكترونية أو الثقبية في البلورة يكمن في عملية إضافة شوائب إلى المادة أي في **عملية التطعيم** Doping Process.

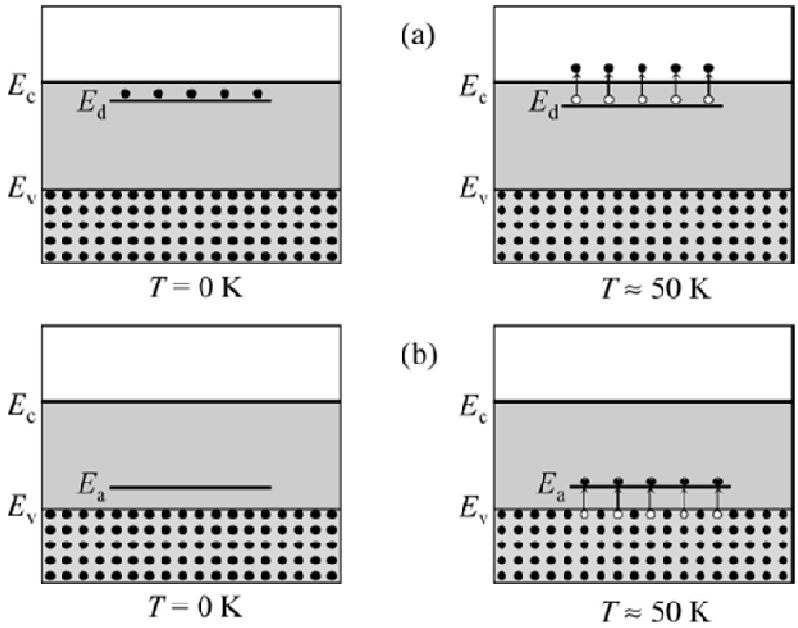
يمكن وصف هذه العملية فيزيائياً وفق الآتي:

- لدى إضافة شائبة لنصف ناقل، فإنها تُسهم بمستويات طاقة إضافية في البنية الطاقية للبلورة.
- ويقع العديد من هذه المستويات الطاقية الإضافية بجوار **طاقات الفجوة** الطاقية Band-gap Energies، وفي هذا السياق ندرس حالتين مهمتين خاصتين:
  - → تكون المستويات الطاقة الإضافية في الحالة الأولى متاخمة لعصابة الناقلية
  - → وفي الحالة الثانية متاخمة لعصابة التكافؤ.

ففي الحالة الأولى يمكن أن تكون الشوائب **مانحات** Donors إلكترونات لعصابة الناقلية في حين يمكن أن تكون **آخذات** Acceptors في الثانية أي إنها تتقبل إلكترونات من عصابة التكافؤ مما يؤدي إلى توليد ثقوب فيها.

- فمثلاً الشوائب التي يمكن الحصول عليها من المجموعة **الخامسة** V-Group من الجدول الدوري للعناصر (الفوسفور **P**، والزرنيخ **As** و **Sb**) هي مانحات
- والشوائب التي يمكن الحصول عليها من المجموعة **الثالثة** III-Group من الجدول الدوري للعناصر (البور **B**، والألمنيوم **Al** والغاليوم Ga، والإنديوم **In**) هي آخذات من أجل أنصاف نواقل المجموعة الرابعة IV-Group.

- يجدر بالذكر أن "المسافات" الطاقية لمستويات المانحات عن عصابة الناقلية ومستويات الآخذات عن عصابة التكافؤ أقل بكثير من الفجوة الطاقية **وهذا ما يُشجِّع على تأيّن هذه الشوائب بالتحريض الحراري** حتى في درجات الحرارة المنخفضة وخلق إلكترونات أو ثقوب ناقلية.
- يوضح الشكل (7-5) اشغال Population الحالات الطاقية في أنصاف النواقل الحاوية على مانحات وآخذات في درجات حرارة صفرية ومحدودة.



الشكل (7-5): تطعيم أنصاف النواقل. (a) تطعيم مانح؛ (b) تطعيم آخذ

بمقدورنا إجراء التقييمات البسيطة الآتية للمستويات الطاقية للمانحات والآخذات:

- لندرس في البداية وبمثابة مثالٍ، **ذرة** من ذرات إحدى عناصر المجموعة الخامسة V Group **مغروسة** في مادة نصف ناقلة من المجموعة الرابعة IV Group.
- تملك ذرة كهذه 5 إلكترونات تكافؤ بمقدور 4 منها المشاركة في تشكيل روابط تساهمية مع الذرات المجاورة لعناصر المجموعة الرابعة.
- ولكن **الإلكترون الخامس** هو إلكترون زائد ويمكننا دراسته على أنه **إلكترون يتحرك حول أيون موجب أي يمكننا عدَّ الشائبة بمثابة "ذرة هيدروجين" مطمورةً في وسط عازل.**
  - ✓ فإذا كان نصف قطر الحالة الإلكترونية من أجل هذه الذرة كبيراً يمكننا أن نفرض أن للإلكترون **كتلة فعالة** m^* مميزة من أجل **عصابة الناقلية**
  - ✓ وبتطبيق النتائج من أجل ذرة الهيدروجين نحصل على طاقة الحالة الأرضية لحالة الشائبة **الشبيهة "بذرة الهيدروجين"** *"Hydrogen"-Like State of the Impurity*:

$$E_1 = \frac{m^* e^4}{(4\pi \in_0 \in)^2 \hbar^2}, \qquad (4\text{-}5)$$

حيث $\in_0$ و $\in$ السماحية الكهربائية للخلاء وثابت العزل للمادة المدروسة على الترتيب.

ومن أجل **ذرة آخذة** يمكننا تطبيق الطريقة ذاتها **حيث ندرس ثقباً ينتقل حول أيون مشحون سلبياً**.

وعندها ستكون المعادلة (4-5) صالحة للاستخدام **إذا استبدلنا** الكتلة الفعالة للإلكترون m^* في عصابة الناقلية **بالكتلة الفعالة لثقبٍ** m_h في عصابة التكافؤ: $m^* \to m_V$.

تساوي الطاقات النموذجية لمستويات مانحة وآخذة في السليكون على سبيل المثال بدءاً من عصابتي الناقلية والتكافؤ نحو $(30-60)\,meV$ **ويحدث التأين** عند درجات حرارة تزيد عن بضعة **عشرات درجات كلفن**.

- بشكل مشابه للحالة المدروسة سابقاً لمواد المجموعة الرابعة في مركبات المجموعتين III-V
  - ✓ **تُعدُّ الذرات من المجموعة السادسة** VI-(S, Se, Te) **مانحات** عندما تشغل مواقع Sites ذرات المجموعة-V
  - ✓ وتسلك الذرات من **المجموعة الثانية** II-(Be, Zn, Cd) **سلوك آخذات** عندما تشغل مواقع ذرات المجموعة الثالثة III.
- ثمة حالة أكثر تعقيداً تحدث عند التطعيم بذرات المجموعة-IV؛ بذرات Si و Ge مثلاً. تسمى مثل هذه الشوائب **بالشوائب المتذبذبة** (شوائب ذات أيونات ثنائية الشحنة) *Amphoteric* التي تعني أنها يمكن أن تعمل كمانحات أو كآخذات تبعاً للمواقع التي تشغلها؛
  - ✓ فإذا شغلت ذرة كهذه مكان ذرة من المجموعة-III فإنها تُقدم إلكتروناً إضافياً وتفعل فعل مانحٍ
  - ✓ وعندما تشغل مكان ذرة من المجموعة-V فإن الذرة الشاغلة ("الضيفة") تكسب إلكتروناً وتفعل فعل آخذٍ.
  - ✓ تشغل **شوائب** السليكون **Si** في بلورة GaAs نموذجياً مواقع ذرات الغاليوم Ga ولذلك **تكون** هذه الشوائب نموذجياً **مانحات**.
  - ✓ ولكن إذا توافرت في أثناء عملية إنماء البلورة GaAs **فجوات** Vacancies زرنيخ **As** بمقدور **ذرات** السليكون **Si** أن تملئ هذه الفجوات **وتكون** بمثابة **آخذات**.

مكتبة A to Z