

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО  
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТЫХ  
СТРУКТУР**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 2 курса 207 группы

по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

факультета nano- и биомедицинских технологий

Смирнова Дениса Анатольевича

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н., доцент

Д.В. Терин

---

должность, уч. степень, уч. звание

---

подпись, дата

---

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

С.Б. Вениг

---

должность, уч. степень, уч. звание

---

подпись, дата

---

инициалы, фамилия

Саратов 2017

## ВВЕДЕНИЕ

Пористый кремний, впервые полученный в 1956 году, на данный момент представляет собой крайне полезный и эффективный материал в области электроники благодаря своим физическим свойствам, которые сильно зависят от степени пористости кремния [1, 2].

Благодаря современным методам исследования материалов возможно определить пористость кремния, однако самые распространенные из них, например, гравиметрический, могут дать достаточно ощутимую погрешность. Ко всему прочему, данный метод не даст достаточного представления о формах пор. Другие же методы или дорогостоящи, или могут дать высокий уровень погрешности при изучении легких ( $<0,1$  грамма) образцов.

Целью данной магистерской работы является разработка методики, позволяющей проводить оценку морфологических признаков поверхности образцов пористого кремния через обработку изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В ходе выполнения работы будут решены следующие задачи:

- 1) получение пористого кремния химическим методом;
- 2) получение СЭМ-изображений его поверхности;
- 3) разработка методики обработки и анализа полученных СЭМ-изображений для последующей классификации образцов пористого кремния.

Практическая значимость данной работы заключается в предложенном в ней новом способе оценки пористости структур, который позволил бы автоматизировать и ускорить процесс ее подсчета.

Научная новизна обусловлена уникальностью концепции алгоритма работы программы.

Дипломная работа занимает 72 страницы, содержит 50 рисунков и 12 таблиц.

Обзор составлен по 26 информационным источникам.

## Основное содержание работы

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел кратко описывает историю открытия пористого кремния, его классификацию и механику порообразования, физико-механические свойства и факторы, от которых они зависят, основные сферы его применения (например, в интегральной оптике, в качестве материала для полупроводников в микроэлектронике, при изготовлении сенсоров и т.д.), описываются основные преимущества и уникальность материала. В конце раздела сделан небольшой вывод касательно практического применения пористого кремния.

Во втором разделе описывается технология получения образцов пористого кремния, морфология поверхности которого затем была исследована в данной работе [2-5].

Технология получения пористого кремния основана на замещении Si при восстановлении  $Ag^+ \rightarrow Ag^0$  на поверхности подложки.

Реакция протекает в водном растворе, состоящем из  $AgNO_3$  и кислоты HF. Ag восстанавливается на поверхности Si подложки при инжектировании в валентную зону Si и окислении близлежащих структур, которые впоследствии вытравляются с помощью HF. Первоначальное восстановление формирует наночастицы Ag на поверхности подложки, таким образом, ограничивая пространственную протяженность окисления и процесса травления. Дальнейшее восстановление  $Ag^+$  происходит на наночастицах, не на подложке Si, которая становится активным катодом при помощи электронного обмена с нижележащей подложкой. Чтобы убрать остатки Ag с поверхности нанонитей, их массивы были промываются в ванне с концентрированной азотной кислотой на протяжении как минимум одного часа.

На первом этапе применялось травление образцов КДБ-4,5 (кремний дырочный, легированный бором с удельным сопротивлением  $4,5 \text{ Ом/см}^2$  с ориентацией решетки 100) и КЭФ-4,5 (КЭФ-4,5 кремний электронный,

легированный фосфором (n-тип) с удельным сопротивлением  $4,5 \text{ Ом/см}^2$  с ориентацией решетки 100) в растворе 0,02 моль  $\text{AgNO}_3$  и 5 моль плавиковой кислоты (HF). Затем проводилось травление в течение 1 часа в  $\text{HNO}_3$ . Однако данный метод имеет недостаток в виде очень неоднородной морфологии полученного слоя серебра, поэтому вышеописанный метод травления был улучшен.

Вторым методом травились те же исходные материалы, что и первым. На первом этапе образцы погружались в раствор 4,8 моль HF + 0,005  $\text{AgNO}_3$  на 1 минуту. На втором проводилось непосредственно само травление в электролите с составом 4,8 моль HF и 0,5 моль  $\text{H}_2\text{O}_2$  в течение одного часа (таблица 1).

Таблица 1 – Образцы пористого кремния

№	Состав электролита	Подложка	№ образца	№ скана	Кол-во зафикс-ых пор
1	4,8 M HF + 0,005 M $\text{AgNO}_3$ ; 4,8 M HF + 0,5 M $\text{H}_2\text{O}_2$	КДБ-4,5	№6	№6.1	320
2				№6.2	320
3		КЭФ-4,5	№19	№19.1	723
4				№19.2	723
5	3M HF + 0.5M $\text{H}_2\text{O}_2$	КЭФ-4,5	№21	№21	246
6	5M HF + 0.5M $\text{H}_2\text{O}_2$	КДБ-4,5	№30	№30	150
7	5M HF + 0.5M $\text{H}_2\text{O}_2$	КДБ-4,5	№31	№32	100
8	5M HF + 0.1M $\text{H}_2\text{O}_2$	КЭФ-4,5	№32	№32	145
9	5M HF + 0.1M $\text{H}_2\text{O}_2$	КЭФ-4,5	№33	№33	149

Третий раздел дает определение сканирующей электронной микроскопии, кратко описывает ее принципы, преимущества и недостатки, а также область применения.

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – микроскоп, который сканирует исследуемый образец электронным лучом. Принцип его работы основан на измерении интенсивности квантов, испускаемых образцом. Это могут быть вторичные электроны, отраженные электроны и т.д. СЭМ преобразует измеренную интенсивность в электрический сигнал. Пространственное разрешение микроскопа зависит от поперечного размера электронного пучка, который в свою очередь зависит от электронно-оптической системы, фокусирующей пучок. Разрешение также ограничено размером области взаимодействия электронного зонда с образцом. Размер электронного зонда и размер области взаимодействия зонда с образцом намного больше расстояния между атомами мишени, таким образом, разрешение сканирующего электронного микроскопа не настолько велико, чтобы отображать атомарные масштабы. Преимущества СЭМ: способность визуализировать сравнительно большую область образца, способность исследовать массивные мишени (а не только тонкие пленки), а также разнообразие аналитических методов, позволяющих измерять фундаментальные характеристики материала мишени.

СЭМ широко применяется в решении конкретных научных и технологических задач вследствие их высокой информативности и достоверности получаемых результатов исследования. Объектом исследования в СЭМ являются такие образцы, как шлиф, излом, порошки различной дисперсности, пленки, покрытия и т.п [6, 7].

В данной работе для исследования рельефа поверхности образцов пористого кремния использовали аналитический комплекс на базе электронного микроскопа высокого разрешения MIRA II LMU с системой энергодисперсионного микроанализа, локального структурного анализа, катодolumинесценции и морфологии.

Четвертый раздел работы содержит практическую часть, и состоит из нескольких подразделов, в которых описывается процесс получения массива данных по геометрическим размерам пор кремния, методика его обработки и соответствующие выводы, принцип работы программы, производящей подсчет пористости материала на основе СЭМ-изображения его поверхности (автоматический метод) и сравнение автоматического и ручного методов подсчета пористости.

Первый подраздел посвящен работе с программой ImageJ, которая использовалась для измерения геометрических размеров и количества поверхностных пор образцов, сбору массива соответствующих данных и их статистической обработке согласно описываемой в данном разделе методике. ImageJ — приложение с открытым исходным кодом для анализа и обработки изображений, созданная с помощью языка Java сотрудником National Institutes of Health Уэйном Рэсбендом в 1997 году. Программа имеет открытый API, позволяющий гибко наращивать функциональность за счёт подключаемых плагинов, и встроенный макроязык, автоматизирующий сложные повторяющиеся действия. Измерение проводится следующим образом: сперва выбирается шкала и размерность измеряемых нами параметров. Затем с помощью определенных инструментов выделяется интересующий нас участок образца и сохраняются его параметры. Таким образом строится массив по всем исследуемым образцам.

Было принято решение фиксировать поры формой скругленного прямоугольника, так как она максимально повторяет форму пор образцов. Однако на некоторых образцах поры не имеют ярко выраженной формы (например, образец №21). Причиной являлось нестабильность процессов получения пористого кремния, использование разных электролитов и подложек. Ввиду этого они фиксировались двумя способами: полигонально (то есть поры обрисовывались отрезками, в результате чего получался неправильный многоугольник) и, как в случае с остальными образцами, скругленными прямоугольниками.

Далее в подразделе описывается используемая в данной работе методика обработки статистических данных, основанная на построении гистограммы и выборочной функции распределения, а также определении таких параметров, как выборочное среднее, дисперсия, коэффициент асимметрии и коэффициент эксцесса.

Затем описывается процесс получения статистических данных по образцам, приводятся СЭМ-изображения поверхности всех исследуемых образцов и строятся соответствующие таблицы с интересующими нас параметрами пор. В конце подраздела сделан краткий вывод.

В третьем пункте подраздела проводится статистическая обработка полученных массивов данных (а также построена соответствующая таблица), на основе которых можно сделать вывод о характеристиках распределений площадей пор исследуемого материала. Построены ассиметричные гистограммы распределения площадей пор, выборочные функции распределения, вычислены выборочное среднее, дисперсия, коэффициент асимметрии и коэффициент эксцесса.

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

Для всех сканов имеем случай правой асимметрии (относительно математического ожидания правый хвост длиннее левого), так как коэффициент асимметрии (являясь мерой симметричности) больше нуля.

Установлено, что площадь пор образца №6 в большинстве случаев лежит в диапазоне от 0,08 мкм<sup>2</sup> до 0,12 мкм<sup>2</sup>, для образца №19 – в диапазоне от 0,03 мкм<sup>2</sup> до 0,08 мкм<sup>2</sup>, для образца №21 в диапазоне от 0,0017 мкм<sup>2</sup> до 0,0142 мкм<sup>2</sup> при подсчете отдельных пор и в диапазоне от 0,006 мкм<sup>2</sup> до 0,038 мкм<sup>2</sup> при подсчете пор как единых кластеров, для образца №30 – в диапазоне от 0,007 мкм<sup>2</sup> до 0,029 мкм<sup>2</sup>, для образца №31 – в диапазоне от 0,0015 мкм<sup>2</sup> до 0,008 мкм<sup>2</sup>, для образца №32 – в диапазоне от 0,0045 мкм<sup>2</sup> до 0,0094 мкм<sup>2</sup>, а для образца №32 – в диапазоне от 0,0028 мкм<sup>2</sup> до 0,0091 мкм<sup>2</sup>.

Таблица 9 – Результаты статистической обработки данных сканов

Номер образца	Выборочное среднее	Выборочная дисперсия	Среднеквадратичное отклонение	Третий центральный момент	Асимметрия	Четвертый центральный момент	Экссесс
№6.1	0,09332	0,00098	0,03131	0,00032	10,45229	0,00007	77,94021
№6.2	0,09404	0,00201	0,04485	0,00084	9,31884	0,00026	65,37296
№19.1	0,05326	0,00046	0,02147	0,00009	8,62519	0,00001	53,56104
№19.2	0,06061	0,00083	0,02874	0,00020	8,63528	0,00003	50,38849
№21 (вар.1)	0,02048	0,00035	0,01861	-2,7 10 <sup>-7</sup>	12,42092	2,7 10 <sup>-7</sup>	2,31699
№21 (вар.2)	0,00794	0,00001	0,00342	-2,1 10 <sup>-8</sup>	3,44123	0,103 10 <sup>-8</sup>	-3,26385
№30	0,01817	0,00024	0,01546	2,1 10 <sup>-4</sup>	11,75297	1,498 10 <sup>-6</sup>	26,25279
№31	0,00570	0,00001	0,00230	9 10 <sup>-7</sup>	7,37704	1 10 <sup>-8</sup>	39,92187
№32	0,00755	0,00001	0,00274	1,7 10 <sup>-7</sup>	8,71028	3 10 <sup>-8</sup>	51,26550
№33	0,00806	0,00001	0,00325	33 10 <sup>-7</sup>	9,64784	6 10 <sup>-9</sup>	56,53192



Второй подраздел содержит информацию о среде, в которой разрабатывалась программа по автоматическому подсчету пористости материала, концепция и принцип работы самой программы, а также операторы, которые использовались при ее разработке.

В качестве рабочей среды была выбрана программа LabView – среда разработки приложений измерения, тестирования и управления, реализующая концепции потока данных и графического программирования.

Идея программы состоит в обработке оцифрованного СЭМ-изображения исследуемого образца кремния с последующим разделением пикселей на те, что отображают поры, и те, что отображают поверхность материала. Соотношение пикселей-пор и общего количество пикселей на изображении и будет являться значением, определяющим пористость образца.

Для этого имеющееся СЭМ-изображение необходимо преобразовать в монохромное, исходя из определенных критериев. В качестве определяемого критерия был выбран цвет одного из каналов конкретного пикселя. Канал можно выбрать любой (например, красный), так как исходные изображения являются черно-белыми, и значения всех трех каналов (красного, зеленого и синего) совпадают.

Пористость кремния будет определяться соотношением площади пор к площади скана поверхности кремния. В цикле массива устанавливаем порог детализации, установленный в виде константы (на рисунке 1 установлено значение 50). Если значение красного канала превышает этот порог, то пиксель считается обычной поверхностью, в противном случае – порой, и этот пиксель записывается в счетчик. Порог детализации определяет, насколько глубоким должен быть дефект, чтобы он считался порой (чем чернее пиксель, тем больше глубина дефекта поверхности). Изменяя порог, мы меняем глубину дефекта, который при анализе будет приниматься за пору, то есть чем выше порог, тем больше будет подсчитанная пористость. Таким образом мы составляем бинарный массив, который затем используем как карту цветов для нового монохромного изображения (рисунок 2).

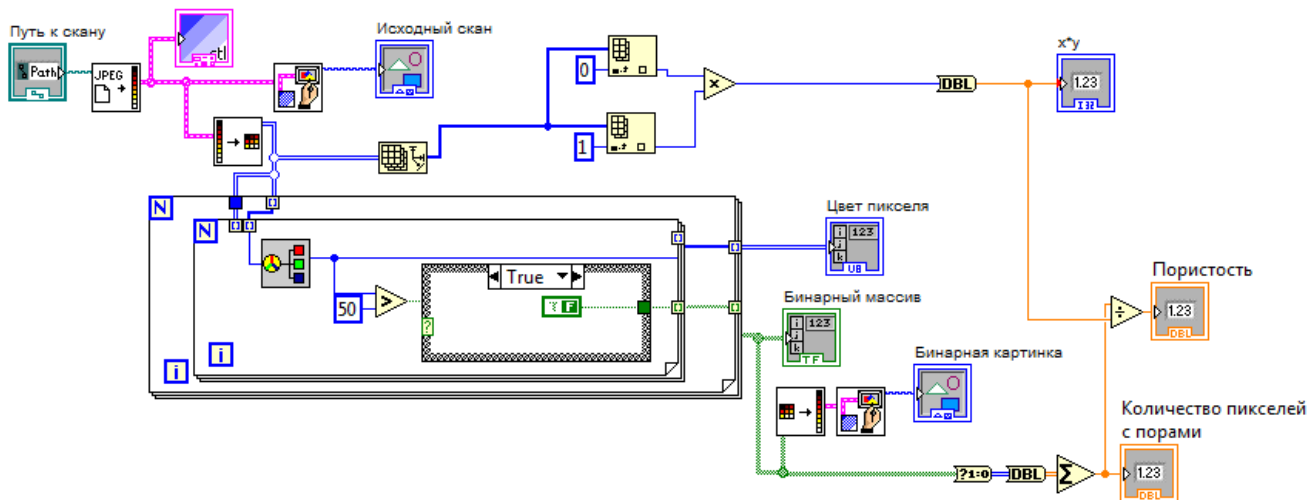


Рисунок 1 — Программа

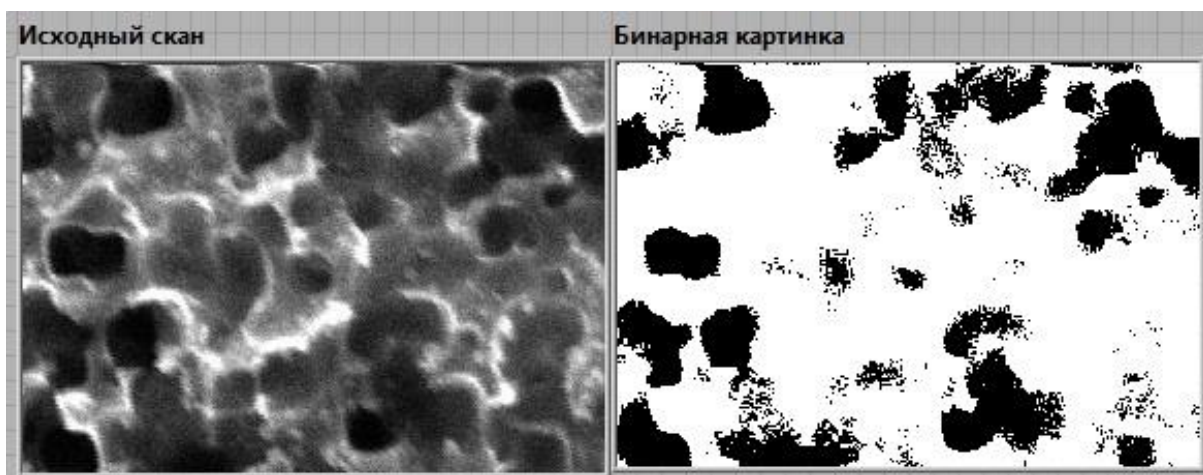


Рисунок 2 — Сравнение оригинального и обработанного изображения

После перебора всего изображения и подсчета пикселей-пор определяем пористость кремния отношением количества пикселей-пор к площади скана (в пикселях). Результаты анализа изображения представлены на рисунке 3.

Пористость	Количество пикселей с порами	x*y
0,2949	474569	1609062

Рисунок 3 — Результат анализа изображения

Этапы обработки сканов образцов с помощью данной программы проводилась при различном пороге детализации, изменяющимся от 5 до 150. В таблице 3 отображен показатель пористости для всех образцов в зависимости от установленного в программе порога детализации. В результате показатели пористости образцов изменялись от 0% до 95,4%.

Таблица 3 – Значения пористости для скана №6.2, №19.1, №19.2, №21, №30, №31, №32, №33 в зависимости от установленного порогового значения

Пороговое значение	Номер скана								
	№6.1	№ 6.2	№19.1	№19.2	№21	№30	№31	№32	№33
5	2	1,2	1,9	2,9	0	0	0,2	0,2	0,1
10	2	1,3	1,9	2,9	0	0	0,5	0,7	0,1
15	4,1	2,7	3,4	4,6	0,4	0	1,3	1,5	0,6
20	9,7	6,5	7,5	9,1	1,4	0,1	2,3	3	2,8
25	10,2	6,9	7,9	9,6	1,5	0,1	3,7	5,2	4
30	11	7,4	8,4	10,1	2,5	0,3	7,6	8,3	7,6
35	20	12,9	13,9	15,6	11,9	2,4	13,9	12,2	12,3
40	23,2	14,9	15,8	17,6	15,4	3,2	17,9	16,7	12,5
45	23,4	15,1	15,9	17,7	15,7	3,3	23,1	21,4	17,7
50	29,1	19	19,9	21,8	25,3	7,9	33,3	26,2	18,6
55	37,1	24,6	25,3	27,3	38,7	14,2	40,2	31,2	25,3
60	37,1	25	25,6	27,6	39,4	14,5	44,2	36,6	26,1
65	39,3	26,4	27,2	29,3	42,4	16,8	50,3	41,4	28
70	49	34,6	35,7	38,1	58,2	29	57,7	46,3	34,5
75	50,1	36,1	37,3	39,7	61,3	31,4	62,2	50,9	37,8
80	51,2	36,4	37,6	40,1	61,8	31,9	65,3	55,2	44
85	58	43	45,1	47,6	70,4	41,5	69,3	59,3	45,1
90	62,8	47	50,4	52,3	76,7	48,4	73,3	63,1	57,1
95	62,9	47,8	50,6	53,1	76,9	48,7	76,4	66,6	58,2
100	65,5	50,5	53,9	56,3	79,3	52,2	78,7	69,8	59,6
105	72,4	58	62,9	64,9	85,7	61,8	81	72,8	66,6
110	73	58,7	63,8	65,7	86,3	62,7	83,3	75,4	66,8
115	73,5	59,3	64,4	66,4	86,7	63,5	85,2	77,8	70
120	78,8	65,8	72,1	73,7	90,4	70,5	86,8	80	73,4
125	80,8	68,1	74,9	76,4	91,9	73,2	88,3	82	74,1
130	80,9	68,2	75	76,5	91,9	73,2	89,6	83,6	75,8
135	83,2	71,3	78,4	79,7	93,2	76,4	90,8	85,5	81,5
140	86,4	75,6	83,1	84,3	95,1	80,6	91,9	87,8	82,2
145	86,8	75,8	83,3	84,5	95,2	80,8	92,9	88,4	86
150	87,1	76,6	84,1	85,3	95,4	81,6	93,8	89,6	87,9

Полученные показатели значительно отличаются друг от друга. Это может быть объяснено различиями в технологии изготовления образцов, а также из-за нестабильности условий получения скана поверхности образцов и их обработки. Таким образом, например, разная контрастность изображения может существенно повлиять на итоговый результат измерения.

Оптимальное значение порога, которое необходимо установить для корректного определения пористости с помощью программы, было получено путем дополнительного исследования одного из сканов, а именно №6.1. Повторно зафиксируем все поры, которые сможем обнаружить выделяя не только ярко выраженные глубокие поры, имеющие на снимке черный цвет, но и более светлые участки поверхности, которых было намного больше и которые были зафиксированы как кластеры из нескольких пор. Итоговая пористость, вычисленная по данному методу, составила 31,3%.

В третьем подразделе сравниваются результаты ручного и автоматического измерения, и формулируются соответствующие выводы. Исходя из таблицы 3 и итогов расширенного исследования скана №6.1, можно сделать вывод о том, что оптимальным пороговым значением является 50. Однако данный параметр сильно зависит от качества полученного скана. Некоторые изображения обладают недостаточной контрастностью (например, скан №21), вследствие чего при установке порога детализации на 50 результат измерения пористости существенно ниже теоретического.

Проанализировав результаты измерений, можно сделать вывод о том, что автоматическое измерение пористости образцов достаточно сильно зависит от качества самих сканов и их обработки. Например, исходя из вышеприведенного вывода касаясь оптимального порогового значения 50 для автоматического измерения получаем, что на снимке №30 пористость образца составляет всего 7,9 %, что довольно далеко от действительных результатов, которые можно получить, например, гравиметрическим методом. В то же время при соблюдении стандартизированного процесса получения снимков образцов можно достаточно быстро получать значения их пористости при помощи программы.

**В заключении** подведены итоги работы. Отмечено, что к основным результатам работы относится следующее:

1. проведено исследование поверхности пористого кремния на предмет геометрических размеров пор, проанализированы полученные данные и проведена их обработка согласно методике;

2. была разработана программа в среде LabVIEW для автоматического расчета пористости материала на основе СЭМ-изображения его поверхности;

3. было проведено сравнение автоматического и ручного исследования поверхности пористого кремния, описаны основные плюсы и минусы данных методов, а также сделаны соответствующие выводы.

Используемые в настоящее время методы определения пористости кремниевых пористых структур такие как гравиметрический, газовая и жидкостная порометрия имеют существенные недостатки, такие как загрязнение образцов при измерении, необходимость значительных затрат времени, получение информации лишь об открытых порах и высокая погрешность при получении данных по легким образцам [8].

Нами предложена методика определения пористости и удельной поверхности, позволяющая избежать недостатков газовой, жидкостной порометрии, а также метода, основанного на поглощении рентгеновских лучей и существенно повысить точность определения пористости и удельной поверхности.

В итоге было установлено, что основным недостатком ручного подсчета является субъективность при фиксировании пор и «человеческий фактор», а недостатком автоматического – требовательность к качеству исследуемого СЭМ-изображения и воспроизводимости процессов получения образцов и сканов их поверхности. В то же время автоматический метод позволяет довольно быстро определять пористость без каких-либо лишних затрат материалов, реагентов или дорогостоящего оборудования.

### Список цитируемых в автореферате источников

- 1 Кремний [Электронный ресурс] // Время кремния [электронный ресурс]: [сайт]. URL: <http://www.silicontimes.com/ru/silicon/> (дата обращения 28.04.2017). Загл. с экрана. Яз. рус.
- 2 Кремний [Электронный ресурс] // Википедия – свободная энциклопедия [электронный ресурс]: [сайт]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Кремний> (дата обращения 28.04.2017). Загл. с экрана. Яз. рус.
- 3 Ксенофонтова, О.И. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / О.И. Ксенофонтова [и др.] // Журнал технической физики. 2014. Том 84. №1. С. 40-49.
- 4 Гаврилов, С.А. Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники: учебное пособие / С.А. Гаврилов. М. 2009. 257 с.
- 5 Николаев, К.П. Особенности получения и области применения пористого кремния в электронной технике / К.П. Николаев, Л.Н. Немировский // Обзоры по электронной технике, с. 2, выпуск 9, М. 1989. 23 с.
- 6 Сканирующий электронный микроскоп [Электронный ресурс] // «Традиция» - свободная русская энциклопедия [электронный ресурс]: [сайт]. URL: [https://tradio.wiki/Сканирующий\\_электронный\\_микроскоп](https://tradio.wiki/Сканирующий_электронный_микроскоп) (дата обращения 30.04.2017). Загл. с экрана. Яз. рус.
- 7 Рид, С. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия / С. Рид, И.М. Романенко // М. 2008. 126 с.
- 8 Ратников В.В. Определение пористости синтетических опалов и пористого кремния рентгеновским методом / В.В. Ратников // Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук. 1997. №5. С. 57-63.