

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

КОНТРОЛИРУЕМАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 203 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
факультета nano- и биомедицинских технологий

Ягудина Ильдара Тагировича

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Д.В. Терин

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Основной целью магистерской диссертации является получение практически отсутствующих сведений о влиянии электромагнитного излучения широкого диапазона энергий на фазовые и структурные модификации микро- и нано структур пористого кремния, получение материалов с заданными свойствами и выяснение характеристик внешних воздействий на исследуемые кремниевые пористые микро- и наноструктуры.

Задачами дипломной работы являются

- изучение технологии получения пористого кремния различного типа проводимости с элементами контроля *in situ*.

- исследование влияния тормозного гамма – излучения на свойства получаемого пористого кремния.

- исследование элементного состава полученных образцов, подвергнутых насыщению водным раствором AgNO_3 и раствором перекиси водорода, перманганата калия и серной кислоты.

- исследования оптических свойств полученных образцов методами:

- ИК – спектроскопия

- Рамановская спектроскопия

- Фотолюминесцентная спектроскопия

- Сканирующая электронная микроскопия.

В данной работе решались задачи разработки методов многопараметрового определения свойств кремниевых наноструктур и компонентов на различных этапах создания, модификации и функционирования при воздействии внешнего электромагнитного излучения в широком диапазоне энергий на основе структурных и оптических измерений.

Пористый кремний (ПК) представляет собой материал, обладающий сильной люминесценцией в видимой области спектра при комнатной температуре. В настоящее время значительное число работ в области современной опто- и наноэлектроники посвящено исследованию пористого кремния в силу его перспективных для практического применения фотолюминесцентных свойств. Отдельной задачей является стабилизация и модификация указанных свойств пористого кремния, в число которых входит ионизационное гамма-облучение материала малыми дозами. Известно, что воздействие малых доз ($D = 10^3-10^5$ R) ионизирующих излучений, в частности γ -излучения, улучшает электрические и оптические свойства полупроводников. В основе объяснения этого эффекта лежит предположение об определяющем влиянии исходной дефектности кристалла на процессы, обусловленные радиационным воздействием. При этом предполагается, что на первом этапе воздействия преобладают преобразования точечных дефектов, результатом которых является снижение исходной дефектности.

Обзор опубликованных работ показал, что практически все экспериментальные исследования влияния гамма – излучения на свойства пористого кремния, обладающего фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра, проводились с помощью радиоизотопного источника ^{60}Co , испускающего гамма – кванты с энергиями 1.17 MeV и 1.33 MeV.

Исследуемые слои пористого кремния получали при комплексном контроле технологического процесса. Облучению подвергались как подложки, с последующим получением на них ПК, так и слои ПК на необлученных подложках. Представляет интерес исследовать в более широкой энергетической (по сравнению с известными) области влияние малых доз облучения радиоизотопным источником ^{226}Ra и на пучке γ – квантов тормозного излучения на положение длины волны и эффективность фотолюминесцентного излучения пористого кремния и спектр комбинационного рамановского рассеяния, который позволяет выявить

детали и особенности микроструктуры ПК. Это и является целью настоящей работы

Пористый кремний получался методом электрохимического травления. Состав электролита: 48% раствор плавиковой кислоты - изопропиловый спирт в соотношении 1:1. В качестве анода служила подложка кремния, в качестве катода - платиновая проволока. Электрохимическая обработка проводилась в гальваностатическом режиме при плотности тока 8 мА/см². На основе разработанного метода контроля *in situ* по спектральной зависимости коэффициента отражения определялись толщина и пористость образующегося слоя, которые составили 4-5 мкм и 75-80%, соответственно. При погрешности измерения коэффициента отражения не более 5% погрешность измерения скорости роста и пористости 0.6% и 6%, соответственно. При одинаковом технологическом режиме для сравнения получались образцы пористого кремния без облучения исходной подложки.

Полученные образцы пористого кремния были разделены на 2 группы: группа А – ПК на облученной подложке, группа В – облученный слой ПК. Для сравнения исходным считался образец ПК на необлученной подложке и без облучения слоя. Радиационная обработка образцов осуществлялась двумя источниками: радиоизотопным источником ²²⁶Ra (линейчатый спектр, максимальная энергия $E_{\gamma}=2.43$ MeV) в специальной камере и тормозным гамма – излучением ускорителя электронов – бетатрона СГУ при максимальной энергии $E_{\gamma}=25$ MeV. Образцы помещались в центре пучка на расстоянии 75 см от платиновой тормозной мишени. Облучение проводилось на воздухе при температуре $\leq 35^{\circ}\text{C}$.

В качестве подложек для получения пористого кремния использовались образцы кремния различного уровня легирования. Для выяснения механизма воздействия γ – облучения на свойства пористого кремния исследовались спектры фотolumинесценции и комбинационного рассеяния (КРС). Спектры фотolumинесценции регистрировались на люминесцентном спектрофотометре LS55 PerkinElmer, длина волны

возбуждающего света 330 нм при комнатной температуре. Использовалась геометрия скрещенных поляризаторов. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали на спектрометре Renishaw inVia с длиной волны лазера 785 нм, мощностью ~0.5 mW и 0.05 mW, временем экспозиции матрицы 10 с. Длина волны 785 нм обеспечивает отсутствие люминесцентного сигнала.

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рисунках 1,2. Приведены спектральные зависимости спектров фотолюминесценции и комбинационного рамановского рассеяния при различных дозах облучения подложки (образцы группы А) и слоя пористого кремния (образцы группы В). Аппроксимация полученных спектров ФЛ и КРС позволила найти спектральное положение максимумов и полуширины линий [1-4].

Получены следующие результаты:

- Обнаружено, что при образовании слоя ПК временные зависимости скорости получения и пористости слоя ведут себя по разному для образцов с подложкой, подвергнутой облучению различной дозой и без. На образцах пористого кремния, полученных на облученной подложке, они более стабильны, чем на не облученных и, как следствие, более стабильны временные изменения скорости и пористости. Установить это позволила детальная расшифровка интерферограмм *in situ* процессов образования ПК. Разброс этих значений для облученной подложки составил 17% против 30-40% у образцов, полученных на необлученной подложке [5].

Таким образом, процесс получения пористого кремния более стабильный на облученных подложках. Этот факт может быть связан с понижением исходной дефектности кристалла кремния за счет облучения, что косвенно подтверждается и снятыми спектральными зависимостями ФЛ.

- Спектры фотолюминесценции образцов групп А и В, приведенные на рисунке 1, характеризуются наличием широкой люминесцентной полосы в образцах обеих групп. Это может быть связано с квантоворазмерным эффектом. Относительное сопоставление интенсивностей в максимуме

спектра ФЛ при одной поляризации света обнаружило увеличение сигнала при воздействии γ -квантов по сравнению с интенсивностью в исходном ПК. Люминесценция отличалась большой интенсивностью и была видна невооруженным глазом.

Для всех образцов спектральное положение максимума фотолюминесценции λ_{max} по отношению к λ_{max} исходного ПК незначительно сдвигалось в коротковолновую область, что согласуется с результатами работы [6]. Согласно нашим оценкам энергий квантования электронов и дырок наблюдавшиеся энергии максимумов ФЛ от 1.88 до 2 eV соответствуют размерам кристаллитов L от 3.28 до 3.18 nm. Кристаллиты такого размера вносят вероятно основной вклад в ФЛ. При этом на положение λ_{max} для образцов группы А не сказывается тип источника облучения, характеризующегося различной энергией γ -квантов. Среди облученных образцов наблюдается слабая зависимость спектрального положения полосы ФЛ ПК от дозы для обеих групп. Это указывает на тот факт, что свойства центров излучения практически не изменяются под действием ионизирующего излучения. Наблюдение увеличения интенсивности ФЛ в модифицированных образцах обеих групп пористого кремния и сдвиг в коротковолновую область λ_{max} может быть обусловлено вкладом образующихся нанокристаллитов. Этот факт подтверждается появлением левого плеча в спектрах ФЛ образцов группы А и В.

Полуширина полосы ν существенно уменьшалась по сравнению с исходным образцом ПК от 0.3 до 0.2 eV. Уменьшение полуширины полосы спектра ФЛ по сравнению с исходным ПК в образцах групп А и В при облучении γ – квантами свидетельствует об исчезновении крупных кристаллитов. Это можно отнести к большей однородности полученного слоя ПК, что подтверждается данными контролируемых процессов получения.

Спектры КРС, записанные для образцов группы А и В, приведены на рисунке 2 (а, б). Как следует из рисунков, наблюдалось красное смещение спектрального положения максимума Р1- ω Р1 в низкочастотную область

(511-519 cm^{-1}) относительно максимума пика P1 c-Si (520 cm^{-1}). Полуширина полосы ν увеличивалась относительно её значения для кристаллического кремния. Для образцов группы А интенсивность P1 пористого кремния, полученного на облученных подложках при различной дозе, уменьшалась вдвое относительно интенсивности P1 облученных подложек.

Интенсивность пика P1 для образцов группы В максимальна для подложки. По мере роста дозы облучения от 11 до 20 kR интенсивность падает почти в 2-3 раза относительно подложки.

Падение интенсивности КРС при облучении гамма – квантами для обеих групп образцов в сочетании с ростом полуширины основной полосы может быть обусловлено невыполнением «рамановской селекции» из-за разрыва связей и смещения положительного заряда, изменением оптических свойств материала, что может привести к росту коэффициента поглощения на длине волны возбуждения. Возникающая поверхностная шероховатость в области облучения может привести к росту рассеяния и непопадания луча в объектив.

Величина смещения спектрального положения пика P1 относительно кристаллического кремния $\Delta\omega = \omega_{\text{P1,c-Si}} - \omega_{\text{P1,ПК}}$ и его полуширина позволили оценить размер нанокристаллита L в пределах модели фононного ограничения. Размеры нанокристаллитов группы А составили 3-10 nm, для образцов группы В значения L находились в пределах 3-6 nm в отличие от исходного ПК ($L = 12$ nm). Из полученных значений следует, что облучение подложки и слоя малыми дозами γ – квантов ^{226}Ra и тормозного излучения ускорителя электронов формируют нанокристаллиты меньшего диаметра по сравнению с исходным ПК [7-9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была изучена технология получения пористого кремния различных типов проводимости. Пористость образцов, определенная из данных *in situ*, для подложек p-типа ($\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O} - 1:1$ и токе 8 мА) порядка 78%. У ПК, полученного на облученной подложке, скорость роста оказалась более стабильной, благодаря изначально присутствующим дефектам.

Один из образцов n-типа подвергся насыщению водным раствором AgNO_3 (1М H_2O 0,1 AgNO_3) в течение 2 ч 15 мин при плотности тока 8 мА. Элементный анализ обнаружил серебро на глубине 45 мкм, что соответствует половине пористого слоя.

Для образцов p-типа по данным электронной микроскопии толщина, рассчитанная по контролю *in situ* и измеренная на микроскопе совпадает с погрешностью $\sim 17\%$.

ИК-спектроскопия показала отличие пористого кремния от подложки по спектрам пропускания. Отличие облученного ПК от обычного фактически нет, за исключением SiH_2 ножничных и основной полосы Si-O-Si , которая у ПК 125 смещена сильнее в низкочастотную область.

Для всех образцов спектральное положение максимума фотолюминесценции λ_{max} по отношению к λ_{max} исходного ПК незначительно сдвигалось в коротковолновую область. Согласно нашим оценкам энергий квантования электронов и дырок наблюдавшиеся энергии максимумов ФЛ от 1.88 до 2 eV соответствуют размерам кристаллитов L от 3.28 до 3.18 nm. Кристаллиты такого размера вносят вероятно основной вклад в ФЛ. При этом на положение λ_{max} для образцов группы А не сказывается тип источника облучения, характеризующегося различной энергией γ -квантов. Полуширина полосы b существенно уменьшалась по сравнению с исходным образцом ПК от 0.3 до 0.2 eV. Уменьшение полуширины полосы спектра ФЛ по сравнению с исходным ПК в образцах групп А и В при облучении γ – квантами свидетельствует об исчезновении крупных кристаллитов. Это можно отнести

к большей однородности полученного слоя ПК, что подтверждается данными контролируемых процессов получения.

Спектры КРС, записанные для образцов группы А и В. Как следует из рисунков, наблюдалось красное смещение спектрального положения максимума P_1 - ω_{P_1} в низкочастотную область (511-519 cm^{-1}) относительно максимума пика P_1 c-Si (520 cm^{-1}). Полуширина полосы ν увеличивалась относительно её значения для кристаллического кремния. Для образцов группы А интенсивность P_1 пористого кремния, полученного на облученных подложках при различной дозе, уменьшалась вдвое относительно интенсивности P_1 облученных подложек. Интенсивность пика P_1 для образцов группы В максимальна для подложки. По мере роста дозы облучения от 11 до 20 kR интенсивность падает почти в 2-3 раза относительно подложки.

Величина смещения спектрального положения пика P_1 относительно кристаллического кремния $\Delta\omega = \omega_{P_1, \text{c-Si}} - \omega_{P_1, \text{ПК}}$ и его полуширина позволили оценить размер нанокристаллита L в пределах модели фононного ограничения [17, 18]. Размеры нанокристаллитов группы А составили 3- 10 nm, для образцов группы В значения L находились в пределах 3-6 nm в отличии от исходного ПК ($L = 12$ nm). Из полученных значений следует, что облучение подложки и слоя малыми дозами γ -квантов ^{226}Ra и тормозного излучения ускорителя электронов формируют нанокристаллиты меньшего диаметра по сравнению с исходным ПК.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Мамонтов, А. П. Эффект малых доз ионизирующего излучения / А. П. Мамонтов, И. П. Чернов. Томск : Изд-во Дельтаплан, 2009. 286 с.
- 2 Чернов, И. П. Радиационное упорядочение структуры кристаллов ионизирующим излучением / И. П. Чернов, А. П. Мамонтов, И. А. Коротченко // ФТП. 1980. Т. 14, № 11. С. 2271-2273.
- 3 Комарь, В. К. Влияние ультрамалых доз ионизирующего излучения на диэлектрические свойства кристаллов CdZnTe с аномально высокой поляризуемостью / В. К. Комарь, С. В. Сулима // Письма в ЖТФ, 2011. Т. 37, № 13. С.1-8.
- 4 Биленко, Д. И. Электрофизические и оптические свойства пористого кремния / Д. И. Биленко, Э. А. Жаркова, Е.И.Хасина, Ю. Н. Галишникова // ФТП, Т. 17, №11. 1983. С. 2090-2092.
- 5 Серебренников, Г. М. Выявление скрытых периодичностей / Г. М. Серебренников, А. А. Первозванский. М. : Изд-во Наука 1965. 56 с.
- 6 Николаев, К. П. Особенности получения и области применения пористого кремния в электронной технике / К. П. Николаев, Л. Н. Немировский // Обзоры по электронной технике. 1989. №9. 23с.
- 7 Балагуров, Л. А. Пористый кремний: Получение, свойства, возможные применения / Л. А. Балагуров. Издательство: Планета, 1998. 16 с.
- 8 Википедия [Электронный ресурс]: свободная энциклопедия / текст доступен по лицензии Creative Commons Attribution-ShareAlike; Wikimedia Foundation, Inc, некоммерческой организации. Электрон. дан. (712413 статей, 2479181 страниц, 117 104 загруженных файлов). Wikipedia®, 2001- . URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Пористый_кремний (дата обращения: 10.06.2017). Загл. с экрана. Последнее изменение страницы 23 февраля 2014 года. Яз. рус.