

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

**РАСТВОРИМОСТЬ ОБРАЗЦОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ,
ПОЛУЧЕННЫХ БЕСТОКОВЫМ МЕТОДОМ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ
ГАММА КВАНТАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 421 группы
по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета nano- и биомедицинских технологий
Жирнова Михаила Ивановича

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н., доцент
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 2018

Введение. Кремний является основным материалом современной электроники: на его основе изготавливается 95% интегральных микросхем и свыше 90% полупроводниковых приборов и устройств. Достоинством материала является то, что он может быть получен в разных структурных модификациях, каждая из которых обладает уникальным набором свойств, совместимых друг с другом и с технологическими процессами кремниевой технологии. Пористый кремний (ПК), как структурная модификация монокристаллического кремния, был открыт во второй половине 50-х годов 20-го века. Данный вид модификации приводит к открытию в кремнии ряда специфических явлений, таких как высокая удельная поверхность, повышенная химическая активность и увеличивающиеся в разы скорости химических реакций, что было использовано в 70-ые годы в микроэлектронике для формирования толстых диэлектрических слоёв и создания структур кремния на изоляторе. Открытие в 1990 году фотолюминесценции ПК при комнатной температуре, еще более показало о перспективности исследования в данной области таких, как функциональный элемент интегральных микросхем, оптоэлектронные устройства, сенсоры влажности и состава газов, биосенсоры, биоматериалы, антиотражающие покрытия и т.д. На сегодняшний день наиболее актуальной областью исследований является поиск различных способов модификаций известных форм ПК, таких как воздействия тормозных видов излучений и/или насыщение пористых слоев солями металлов [1].

Бестоковое травление кремния с использованием металлов (метод ЕЕ) в последние годы привлекло все большее внимание, связанное с простотой, дешевизной и возможностью управления различными параметрами (например, форма поперечного сечения, диаметр, длина, ориентация, тип легирования и уровень легирования). Практически все процедуры могут быть выполнены в химической лаборатории без дорогостоящего оборудования [1]

Кремниевые наночастицы (НЧ), в том числе нанокристаллы кремния, широко исследуются с точки зрения возможности применения их в биомедицине, в частности, в качестве активных элементов биосенсоров и в

основах новых препаратов для тераностики (одновременной диагностики и терапии) онкологических и других социально-значимых заболеваний. Диагностика накопления и выведения НЧ в исследуемых объектах непосредственно связана с исследованиями растворения пористого кремния и кремниевых нанопроволок в водных средах [2].

Целью выпускной квалификационной работы является изучение и отработка технологии бестокового метода получения образцов пористого кремния в отсутствие и при облучении гамма квантами подложек; изучение растворимости образцов пористого кремния.

Задачами выпускной квалификационной работы являются:

- облучение подложек кремния гамма квантами.
- получение образцов пористого кремния методом бестокового травления (метод ЕЕ).
- исследование растворимости полученных методом ЕЕ образцов пористого кремния.

Основное содержание работы

Современные аспекты получения наноструктур методом химического травления с использованием металла.

Наноструктурированный кремний (Si), который остается наиболее важным материалом для современной полупроводниковой промышленности, хорошо зарекомендовал себя как перспективный материал для создания устройств в области наноэлектроники, оптоэлектроники, конверсии энергии, и хранения энергии, а также био- и химических датчиков. Характерные параметры, такие как кристаллическая ориентация, кристаллическое совершенство, ориентация относительно подложки и размер влияют на свойства наноструктур Si и поэтому важны для их применения в устройствах [3].

Метод бестокового получения пористого кремния (метод ЕЕ). Химический метод бестокового получения ПК или метод получения ПК способом бестокового неэлектролитического травления основан на замещении

Si при восстановлении $Ag^+ \rightarrow Ag_0$ на поверхности подложки. В работе [4] предложен следующий механизм процесса. Реакция протекает в водном растворе, состоящем из $AgNO_3$ и кислоты HF. Вкратце, Ag восстанавливается на поверхности Si подложки при инжестировании 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. Помимо всего прочего, реакция протекает при комнатной температуре (295K), так что никакой диффузии атомов Ag в ковалентной твердой пространственной решетке - как Si - не ожидается. После получения можно погрузить образцы в емкость с концентрированной азотной кислотой, на время около 1 часа для того, чтобы стравить образовавшийся дендритный нарост [5].

Дендрит. Процесс дендритного роста. Дендриты – сложнокристаллические образования древовидной ветвящейся структуры, расщепленные скелетные кристаллы. Дендрит (от греч. дерево) представляет собой ветвящееся и расходящееся в стороны образование, возникающее при ускоренной или стесненной кристаллизации в неравновесных условиях, когда ребра или вершины скелетного кристалла расщепляются по определенным законам [6].

Сканирующая электронная микроскопия . Сканирующая электронная микроскопия – разновидность электронной микроскопии, метод получения изображения поверхности объекта с высоким разрешением (до 0,5 нм). Также с его помощью можно получить информацию о составе строения и других свойствах поверхностных слоев образца. Данный метод основан на взаимодействии генерируемого направленного потока электронов (электронного пучка) с поверхностью исследуемого образца в вакууме [7].

Облучение пористого кремния гамма квантами. Известно, что воздействие малых доз ($D = 10^3 - 10^5$ Р) 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. На последующем этапе радиационного воздействия идет увеличение концентрации радиационных дефектов и, как следствие, их преобладающее влияние на свойства полупроводника [8].

Растворимость кремния в воде. При изучении растворимости исследуемых образцов в качестве меры растворимости принимается массовая концентрация кремния в воде X в мг/дм^3 . Растворённые формы кремния при $\text{pH}=7.0$ представлены, главным образом, кремниевой кислотой H_2SiO_4 , имеющей мономерно-димерную форму. В данном случае применим фотометрический метод измерений массовой концентрации кремния в воде X в мг/дм^3 , основанный на взаимодействии мономерно-димерных форм кремниевой кислоты с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдокремниевой гетерополикислоты жёлтого цвета. Максимум в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 410 нм. Измерения X проводятся в соответствии с РД 52.24.433-2005 «Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений в виде жёлтой формы молибдокремниевой кислоты» в диапазоне от 0.5 до 15.0 мг/дм^3 в пересчёте на кремний фотометрическим методом. Значения X определяются по измерениям оптической плотности раствора на спектрофотометре СФ-56 при $\lambda=410$ нм в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Градуировочная зависимость оптической плотности от массовой концентрации кремния устанавливается на основе использования

градуировочных растворов стандартного образца (ГСО) с массовой концентрацией кремния 1.00 мг/см^3 [9].

Облучение образцов гамма квантами.

Часть образцов подвергалась облучению на ускорителе частиц Бетатрон на 25 МэВ (рисунок 1).



Рисунок 1 – Бетатрон на 25 МэВ

Технические характеристики бетатрона:

- 1) Максимальная энергия гамма-излучения – 25 МэВ.
- 2) Максимальная интенсивность излучения 50 – 60 рентген в минуту на расстоянии одного метра от мишени.
- 3) Частота тока, питающая обмотку электромагнита, – 50 герц.
- 4) Общая мощность, потребляемая установкой, – 10 – 15 квт.
- 5) Конденсаторная батарея – 1000 квар.
- 6) Вес электромагнита бетатрона:
 - а) вес активной стали – 3400 кг.

б) вес обмоток – 400 кг.

7) Радиус равновесной орбиты – 21 см.

8) Плотность магнитного потока в воздушном зазоре – 11000 гаусс.

9) Логарифмический градиент магнитного поля в зоне ускорения – 0,7 – 0,8.

10) Габариты электромагнита бетатрона – 1580x870x460 мм.

Время облучения подложек кремния выбирались от 5 до 12 суток. Это позволяло изменять дозы при облучении, а именно 10 кР, 20 кР, 30 кР, 40кР .

Предварительная подготовка образцов к получению пористого кремния химическим методом. Подготовка образцов к получению пористого кремния проводилась по следующим пунктам:

1. Берём круглую пластинку ($D=76$ мм) кремния КДБ - 4,5 (кремний с дырочной электропроводностью (р-тип) легированный бором с удельным сопротивлением 4,5 Ом/см)

2. Произвести скайбирование пластины алмазным резцом на 4 части, затем разделить их на более мелкие части квадратной формы со стороной приблизительно 8 – 10 мм. Полученные пластины пронумеровывать на нерабочей поверхности.

3. Обезжиривание полученных пластин проводили кипячением в тетрахлорметане (CCl_4) в течение 10 минут.

4. Обезжиривание производили в органическом растворителе (в ацетоне (C_3H_6O)) в ультразвуковой ванне в течение 15 минут.

Получение образцов пористого кремния химическим методом.

1. Приготовлен раствор металлизации (назовем его раствором № 1), который проводит электрический ток вследствие диссоциации на ионы.

Состав раствора металлизации (раствор № 1):

1. 18,11 мл плавиковой кислоты 48% (5M HF)

2. 0,17 г нитрата серебра (0,01M $AgNO_3$)

3. 89,17 мл воды (H_2O).

2. Приготовлен раствор для травления (назовем его раствор №2)

Состав раствора для травления (раствор № 2):

1. 18,11 мл плавиковой кислоты 48% (5М HF)
2. 5.11 мл перекись водорода 30% (0.5М H₂O₂)
3. 85.2 мл воды (H₂O)

3. Налить в чашку Петри полученный раствор металлизации. Положить в раствор образцы кремния на 5-10 минут при комнатной температуре (t = 20 – 25 °С).

4. Спустя 5-10 минут вынуть образцы и переложить в другую чашку Петри с раствором для травления на 10-60 минут.

5. Затем вынуть образцы кремния, дать им высохнуть в течение около 24 часов .

Таблица 1 – Технологические режимы получения образцов методом ЕЕ

№ образца	Режим работы	Доза облучения, Р
3.1	5 мин. Металлизации + 20 мин. травления	10
3.2	5 мин. Металлизации + 40 мин. травления	10
3.3	5 мин. Металлизации + 60 мин. травления	10
8.1	5 мин. Металлизации + 20 мин. травления	20
8.2	5 мин. Металлизации + 40 мин. травления	20
8.3	5 мин. Металлизации + 60 мин. травления	20
11.1	5 мин. Металлизации + 20 мин. травления	30
11.2	5 мин. Металлизации + 40 мин. травления	30
11.3	5 мин. Металлизации + 60 мин. травления	30
15.1	5 мин. Металлизации + 20 мин. травления	40
15.2	5 мин. Металлизации + 40 мин. травления	40
15.3	5 мин. Металлизации + 60 мин. травления	40
7	5 мин. Металлизации + 10 мин. травления в растворе (5М HF + 0.5 H ₂ O ₂)	0
12	5 мин. Металлизации + 20 мин. травления в растворе (5М HF + 0.5 H ₂ O ₂)	0

Исследование морфологии полученных образцов пористого кремния методом электронной сканирующей микроскопии. Морфология поверхности полученных образцов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Увеличение времени травления ведет к лучшему

выявлению структуры поверхности исследуемых образцов. Диаметры нанопроволок составляют от 50 до 120 нм.

На исследуемых образцах делались сколы с целью определения глубины травления полученных слоев пористого кремния, что определяет длину нанопроволок. В растворе под частицами серебра образуется оксид, который стравливается и частицы погружаются вертикально вниз вглубь подложки, в результате чего формируются массивы нанопроволок различной длины [8]. Данные измерения позволили построить зависимости глубины травления образцов от времени травления (Рисунок 2).

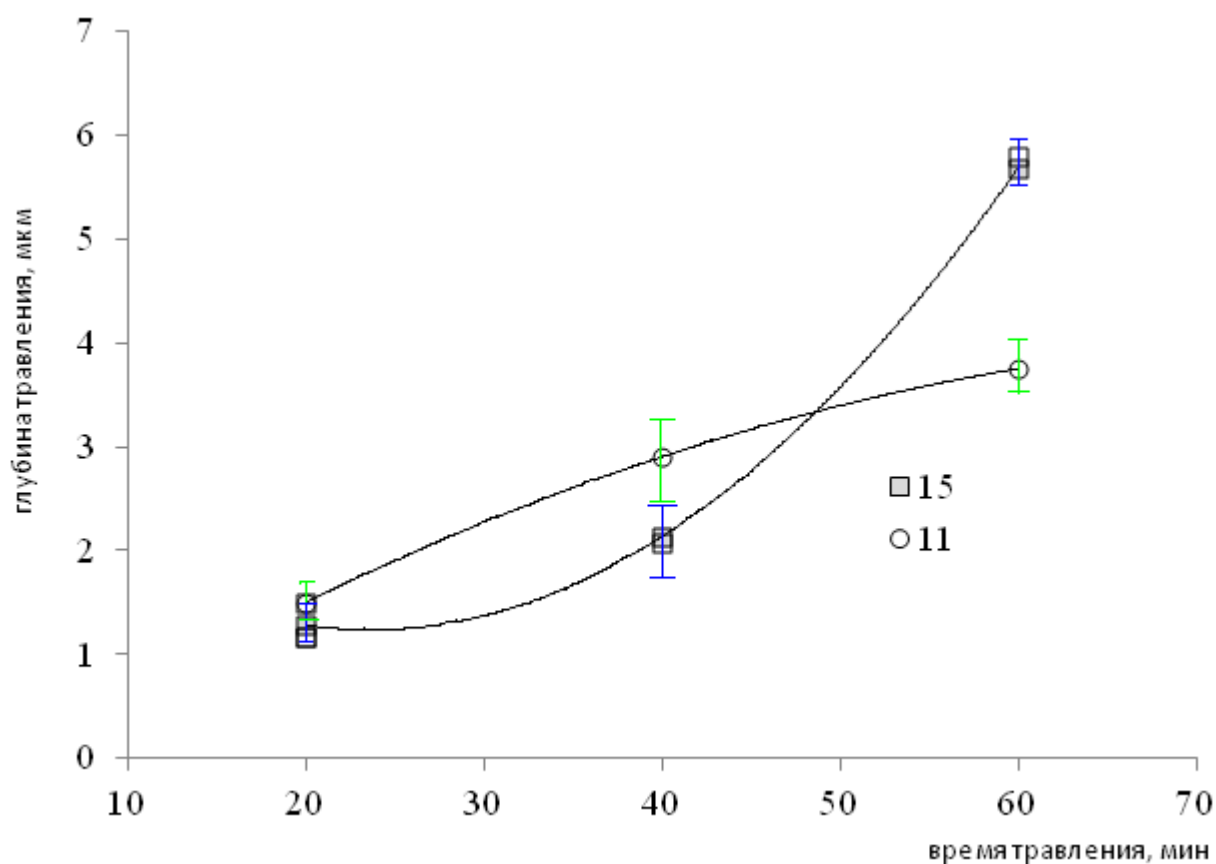


Рисунок 2 – Зависимость глубины травления образцов от времени травления

Измерение массовой концентрации кремния. Определение массовой концентрации кремния фотометрическим методом основано на взаимодействии мономерно-димерных формы кремниевой кислоты и силикатов с молибдонатом аммония в кислой среде с образованием молибдокремниевой

гетерополикислоты желтого цвета. Максимум в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 410 нм [9].

Установление градуировочной зависимости. В Таблице приведены значения концентрации ГСО, разведенных в определенных пропорциях (С) и значения оптической плотности А, А₁, А₂, А_х. Воспроизводимость значений оптической плотности составила 0.0006.

Таблица 2 – Значения концентрации ГСО - С и оптической плотности - А, А₁, А₂, А_х

С, мг/дм ³	А	А ₁	А ₂	А _х
0	0.0031	-0.0068	0.0033	0.0066
0.25	0.0368	-0.0074	0.0033	0.0409
0.5	0.0667	0.0158	0.0033	0.0476
1	0.1158	0.0385	0.0033	0.074
2	0.2217	0.003	0.0036	0.2151
3	0.2767	0.0069	0.0036	0.2662
4	0.4071	0.012	0.0032	0.3897
5	0.5161	0.032	0.0032	0.456
6	0.6073	0.043	0.0032	0.5549
7	0.68	0.0632	0.0032	0.6149
7.5	0.7895	0.0045	0.0012	0.7838

Зависимость оптической плотности от концентрации А_х(С) приведена на рисунке 3. Аналитическая зависимость А_х(С) получена методом наименьших квадратов.

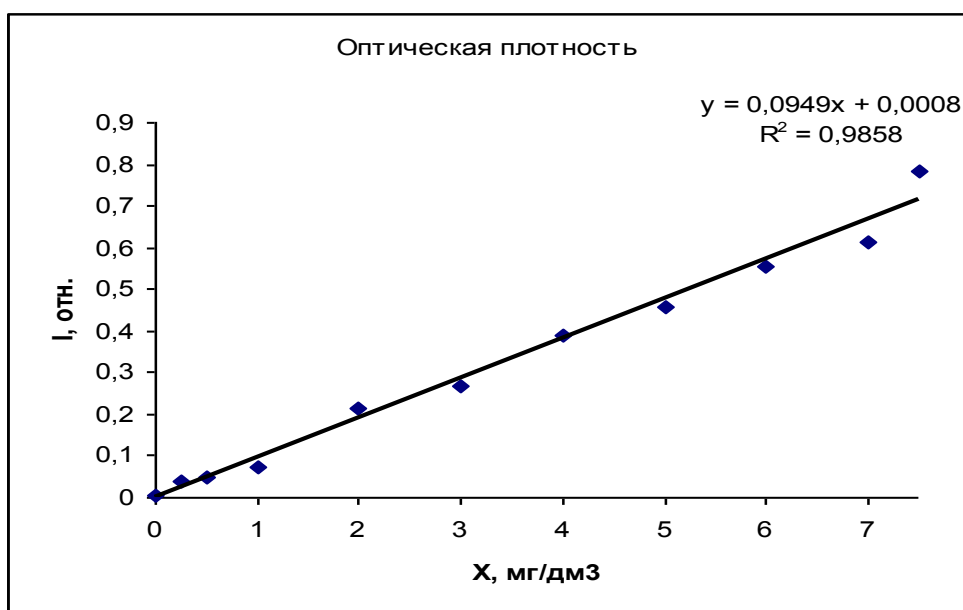


Рисунок 3 – Градуировочная кривая

Экспериментальные данные.

Таблица 3 – Растворимость образцов пористого кремния, полученных бестоковым методом

№	A	A ₁	A ₂	A _x	C, мг/дм ³	X, мг/дм ³	S пор, см ²	X/S пор, мг/дм ³ *см ²
11.2	0.1332	0.0082	0.0361	0.089	0.93	1.55	299.3	0.051
11.3	0.6487	0.009	0.0361	0.604	6.41	0.69	297.54	0.36
7	0.098	0.0033	0.0035	0.0912	0.96	3.85	298.7	0.013
12	0.0434	0.0272	0.0035	0.0127	0.124	0.5	298.9	0.002

Обсуждение результатов

Образцы пористого кремния, полученные методом бестокового травления представляли из себя 2 группы:

- необлученная подложка кремния;
- облученная малыми дозами γ -излучения подложка кремния.

До настоящего времени в известной нам литературе сведения о влиянии облучения на параметры пористого кремния, полученного методом ЕЕ, отсутствуют. Как показали проведенные исследования СЭМ и растворимости, наблюдаются особенности поведения в указанных группах.

Так, увеличение времени травления ведет к лучшему выявлению структуры поверхности исследуемых образцов. Диаметры нанопроволок составляют от 50 до 120 нм.

Длина нанопроволок, сформированных на подложках монокристаллического кремния, растет с увеличением времени травления. При времени травления от 20 до 50 минут длина нанопроволок не зависит от дозы облучения в пределах погрешности измерения и совпадает со значениями для необлученной подложки. При увеличении времени травления длина нанопроволок резко возрастает с ростом дозы облучения подложки.

Значение приведенной растворимости пористого кремния отличается для образцов группы 1 и 2. При этом с облучением значение X/S растет.

Ранее на образцах, полученных электрохимическим методом и методом ЕЕ было показано, что облучение влияет на дефектность подложки. На полученных образцах обнаружен рост скорости технологического процесса с увеличением дозы облучения, что может быть связано с уменьшением дефектности подложки. Полученные предварительные данные по растворимости показывают, что наночастицы лучше растворяются в водной среде для образцов с облученной подложкой, что является перспективным при использовании их в медицине.

Заключение. В ходе выполнения выпускной квалификационной работы проведено:

- изучение и отработка технологии бестокового метода получения образцов пористого кремния в отсутствие и при облучении гамма квантами;
- изучение методики выполнения измерений массовой концентрации кремния в растворах по жёлтой форме молибдодокремниевой кислоты и растворимости исследуемых образцов.

Получены следующие результаты:

- облучены подложки кремния гамма квантами при дозах 10 кР, 20 кР, 30 кР, 40кР;
- получены образцы пористого кремния методом бестокового травления при различных режимах;

- на полученных образцах обнаружен рост скорости технологического процесса с увеличением дозы облучения, что может быть связано с уменьшением дефектности подложки;

- установлена калибровочная зависимость для исследования растворимости полученных образцов пористого кремния;

- приведены результаты изучения растворимости пористого кремния в воде. Экспериментальные данные по растворимости показывают, что наночастицы лучше растворяются в водной среде для образцов с облученной подложкой, что является перспективным при использовании их в медицине.

Накопленные результаты в ходе выполнения дипломной работы являются основой для исследования свойств образцов пористого кремния, полученных методом бестокового травления при различных режимах технологии и облучения.

Список использованных источников

- 1 Huang, J. *Advanced Material* / J. Huang, Z. Jing, W. Yin, F. Hui // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. Vol. 44. Iss. 23. P. 285-308
- 2 Балагуров, Л. А. Пористый кремний: Получение, свойства, возможные применения / Л. А. Балагуров. Саратов : Изд-во : Планета, 1998. 16 с.
- 3 Биленко, Д. И. Электрофизические и оптические свойства пористого кремния / Д. И. Биленко, Э. А. Жаркова, Е. И. Хасина, Ю. Н. Галишникова // *ФТП*. 1983. Т. 17. № 11. С. 2090-2092.
- 4 Гаврилов, С. А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники: учебное пособие / С. А. Гаврилов. М. : Изд-во Высшее образование, 2009. 257 с.
- 5 РД 52.24.433-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде жёлтой формы молибдодокремниевой кислоты.
- 6 Биленко, Д. И. Растворимость различных модификаций кремния в воде и биологически активной среде / Д. И. Биленко, О. Я. Белобровая, В. В. Галушка, И. В. Галушка, Я. Д. Карсакова, Т. Е. Мельникова, И. Б. Мысенко, В. П. Полянская, Д. В. Терин // *Материалы Всероссийской школы-семинара "Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2015"*. Саратов : Саратовский источник. 2015. С.200-201.
- 7 Canham, L. T. *Properties of porous silicon* / L. T. Canham. Malvern : Institution of Electrical Engineers, 1997. 405 p.
- 8 Биленко, Д. И. Электрофизические и оптические свойства пористого кремния / Д. И. Биленко, Э. А. Жаркова, Е. И. Хасина, Ю. Н. Галишникова // *ФТП*. 1983. Т. 17. № 11. С. 2090-2092.
- 9 Биленко, Д. И. Растворимость различных модификаций кремния в воде и биологически активной среде / Д. И. Биленко, О. Я. Белобровая, В. В. Галушка, И. В. Галушка, Я. Д. Карсакова, Т. Е. Мельникова, И. Б. Мысенко, В. П. Полянская, Д. В. Терин // *Материалы Всероссийской школы-семинара*

"Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2015". Саратов : Саратовский источник. 2015. С.200-201.