

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики полупроводников

**Синтез и исследование свойств полупроводниковых субмикронных
мультизёренных структур**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 204 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета nano- и биомедицинских технологий

Малянова Евгения Викторовича

Научный руководитель

к.ф.-м.н.

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

Жуков Н.Д.

инициалы, фамилия

Консультант

доцент, к.ф.-м.н.

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

Кабанов В.Ф.

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

Михайлов А.И.

инициалы, фамилия

Саратов 2018

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в промышленности возрастает интерес к получению, исследованию и применению нанодисперсных материалов. Малые размеры частиц, высокая химическая активность и энергонасыщенность нанодисперсных материалов позволяют получать материалы с уникальными свойствами. Сдерживающим фактором для широкого применения нанодисперсных материалов являются традиционные способы их получения, которым присущи недостатки. Они малопроизводительны, позволяют получать порошки со слишком широким дисперсионным распределением и большим содержанием частиц микронного размера, что значительно снижает качество конечного продукта [1-3].

К процессу получения нанодисперсных частиц предъявляют требования, связанные с потребностями массового производства и применением ультрадисперсных сред. Основные требования заключаются в том, что метод должен позволять получать нанодисперсные частицы в широком (от 1 до 100 нм) диапазоне размеров, в условиях, когда возможны контроль и управление параметрами процесса. Распределение частиц по размерам должно быть достаточно узким.

Общая характеристика работы.

Актуальность темы.

Разработка методов управления архитектурой ансамблей микро- и наночастиц путём влияния на процессы их самосборки в высыхающей капле раствора – актуальная задача современной фундаментальной (теория упорядочения в дисперсии системе) и прикладной науки (проектирование микроструктур и материалов с новыми свойствами). Исследование роли различных факторов в процессах самосборки, построение физических моделей процессов позволяет выбрать принципы прогнозируемого воздействия на систему с целью получения результата, характеризуемого определённой морфологией (распределением по подложке и структурой) ансамблей частиц.

Цель и задачи магистерской работы. Целью данной магистерской работы является получение и исследование различных свойств нанопорошков.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. изучение методов создания нанопорошков;
2. изучение методики получения порошков механическим дроблением;
3. измельчение порошка механическим дроблением;
4. определение дисперсного состава порошка, полученного механическим дроблением;
5. приготовление суспензии из полученных нанопорошков;
6. нанесение суспензии на подложки различными методами.

Структура магистерской работы. Кроме ВВЕДЕНИЯ, ЗАКЛЮЧЕНИЯ, СПИСКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ и ПРИЛОЖЕНИЙ работа включает 3 основных раздела:

- 1 Методы получения нанодисперсных порошков;
- 2 Измельчение порошков;
- 3 Нанесение порошков.

Положение, выносимое на защиту.

Выявлен наилучший вариант для чистки поверхности подложек – это химическая очистка. По результатам исследования видно, что слои одинаково проходят процесс самосборки на обоих методах очистки. Так же сделан вывод, что наилучшим из вариантов для осаждения частиц Si является метод центрифугирования с высушиванием при температуре 65 °С.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **разделе 1** приводится теоретический обзор актуальных методов измельчения порошков.

В **разделе 2** приводятся результаты травления полупроводников с помощью мельницы, дисперсного состава частиц, травления полупроводниковых порошков методом жидкостно-химического травления.

Измельчаемая проба в основном измельчается высокоэнергичным ударом размольных шаров и частично трением между шарами и стенкой размольного стакана. Для этого размольные стаканы с измельчаемым материалом и шарами вращаются на планетарном диске в противоположные стороны вокруг своей оси. Начиная с определенной скорости, центробежная сила приводит к отделению измельчаемого материала и шаров от внутренней стенки размольного стакана. Размольные шары пересекают стакан по диагонали с максимальной скоростью и измельчают материал на противоположной стенке стакана.

Благодаря погруженным размольным стаканам, высокопроизводительная планетарная микромельница PULVERISETTE 7 premium line числа оборотов стаканов вплоть до 2200 об/мин и 95-кратное земное ускорение.

Дисперсный состав порошков (рисунок 1) определяют:

- гистограмма группировки частиц порошка по размерам (рисунок 2);
- статистическое распределение и расчёт его параметров (таблицы 2, 3);
- график интегральной и кривой распределения (рисунок 3);
- график дифференциальной кривой распределения (рисунок 4).

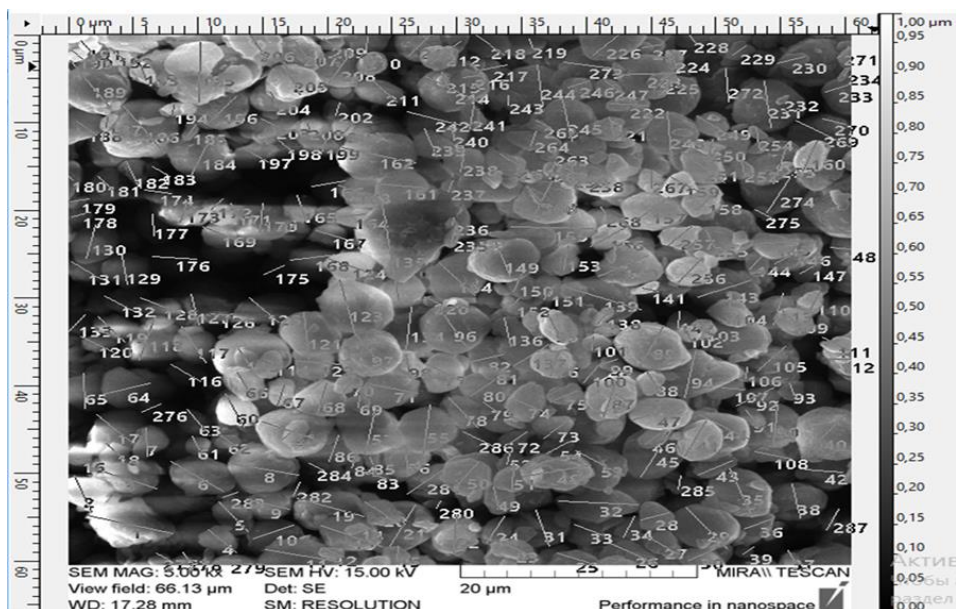


Рисунок 1 – СЭМ-изображение зёрен субмикронных частиц, осажденных на подложке.



Рисунок 2 – Гистограмма группировки частиц порошка по размерам.

Таблица 2 – Определение параметров формулы Годена-Андреева по экспериментальным данным

δ	n	Нарастающий	D(δ)	ln(δ)	ln(D)	расчет		$\Delta D()$
						D(δ)	$\phi(\delta)$	
1.596200	51	51	17.77%	0.467626	-1.72766	0.731794	0.391860	0.5541
2.692400	86	137	47.74%	0.990433	-0.7395	1.144083	0.363201	0.6667
3.788600	66	203	70.73%	1.331997	-0.346280	1.53196	0.345619	0.8246
4.884800	48	251	87.46%	1.586128	-0.13403	1.903628	0.333092	1.0291
5.981000	26	277	96.52%	1.788588	-0.03546	2.263268	0.323430	1.298100
7.077200	9	286	99.65%	1.956878	-0.00349	2.613402	0.315627	1.616900
8.173400	0	286	99.65%	2.100885	-0.00349	2.955712	0.309092	1.959200
9.269600	0	286	99.65%	2.226740	-0.00349	3.291396	0.303493	2.294900
10.365800	0	286	99.65%	2.338512	-0.00349	3.621348	0.298604	2.624800
11.462000	1	287	100.00%	2.439037	0			
Сумма=	287						12.868400	12.868400
	a=	-1.73738	A=	1.771601				
	b=	0.854730						

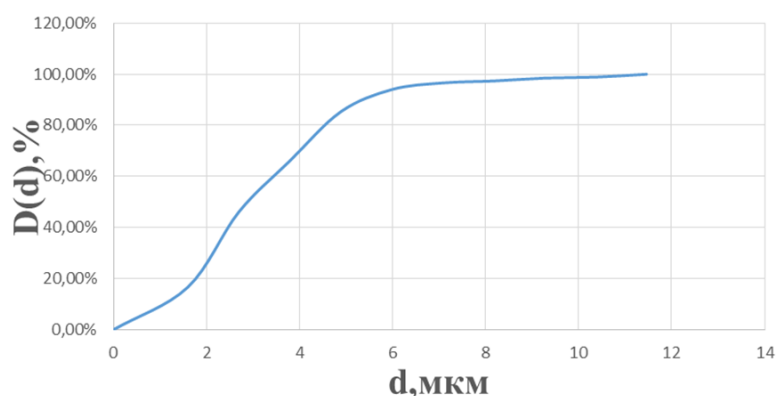


Рисунок 3 – График интегральной кривой распределения.

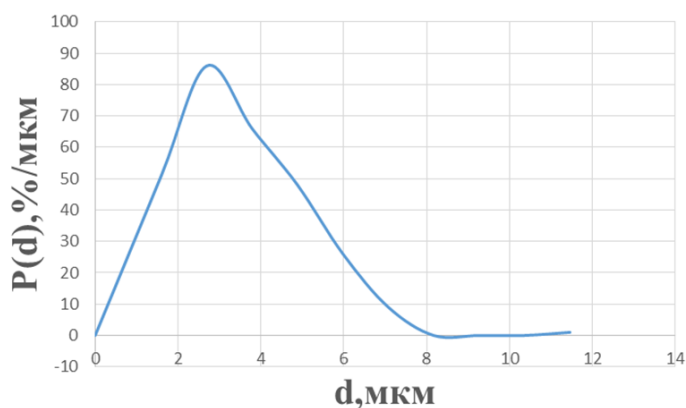
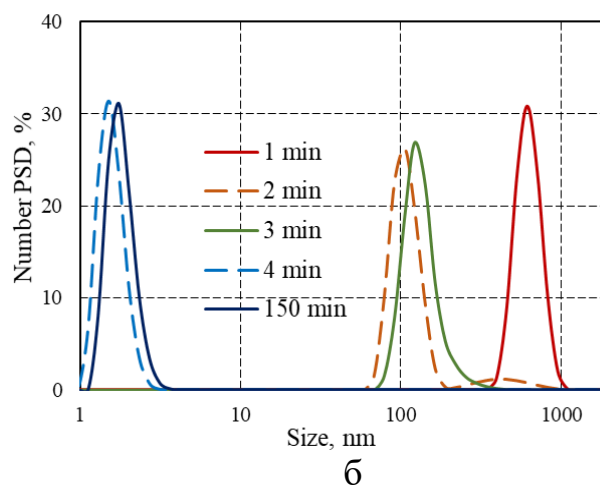
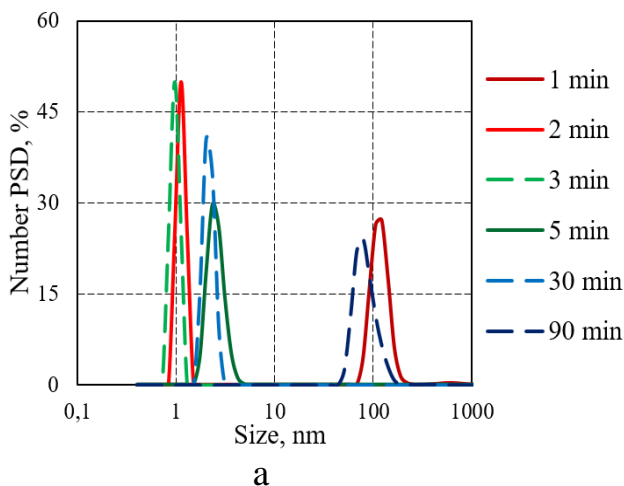


Рисунок 4 – График дифференциальной кривой распределения.

Для отработки методики травления порошков GaAs за основу была взята наиболее известная в электронной промышленности окислительная перекисно-аммиачная смесь ($pH = 11$), состоящая из деионизованной воды: водного раствора аммиака: перекиси водорода (об. ч.) = 5,0:1,0:1,5 (раствор 1).

Раствор 4 готовили, используя 0,001 М водный раствор ЦТАБ. Именно с этой концентрации в системе «H₂O-ЦТАБ» начинают образовываться мицеллы, затягивающие в свое неполярное ядро частички стравливаемого вещества, окружая (покрывая) его полярной оболочкой. Именно средство ПАВ с водой и частицами препятствует их агрегации.



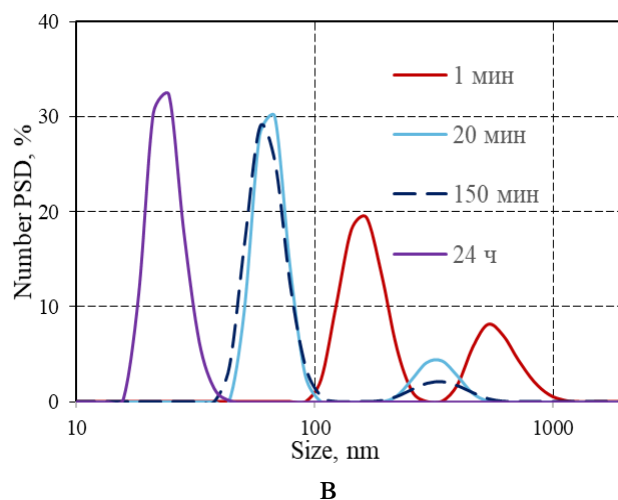


Рисунок 5 – Распределение размеров наночастиц полупроводниковых порошков от времени травления в растворе: 1 для GaAs (а) и InSb (в), в растворе 4 для GaAs (б).

При контакте образца GaAs с раствором 1 наблюдается быстрая экзотермическая реакция, в первые несколько секунд которой, температура реакционной смеси повышалась до $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее происходит постепенное понижение температуры до комнатной. Поэтому отбор фракций для измерения гранулометрического состава порошков осуществлялся через 1 мин от начала травления, через 2-3 минуты (период начала остывания смеси), 5 мин. (процесс остывания) и 30 мин. (при комнатной температуре). Аликвоты помещали в центрифужные пробирки Эппендорфа, куда предварительно наливалась деионизованная вода для гашения химической реакции (принцип «стоп-ванна»).

Процесс травления GaAs в базовом растворе 1 заканчивался в пределах 10 мин. При отборе аликвоты через 1,5 часа от начала травления, отмечено появление частиц с преобладающим размером 84 нм, что говорит о процессе агломерации.

На рисунке 5 (по данным СЭМ) представлены спектры распределение фракций в зависимости от гранулометрического состава наночастиц.

Гранулометрический состав стравленных порошков GaAs в растворе 4 в течении 4-5 мин в пределах 1-4 нм, а через 1,5 и 2,5 часа реализуются наночастицы с размером от 1 до 4 нм с преобладанием ≈ 3 нм. Через 2 ч.

Наблюдается стабилизация гранулометрического состава порошков с размерами наночастиц от 2 до 5 нм. (рисунок 5).

Травление антимонида индия аналогичным классическим способом протекает гораздо медленнее, чем в случае с арсенидом галлия. Спустя два часа после начала травления, размеры частиц с доминирующим размером 63 нм. Таких частиц более 90 %. Остаточный процент частиц приходится на более крупную фракцию – 340 нм. На рисунке 5 изображена кривая скорости реакции с антимонидом индия.

В разделе 3 приводятся результаты нанесения полититаната калия на стеклянные подложки, обработанные диметилформамидом, с перекись-аммиачным раствором, обработанные ацетоном.

Используемые в работе субмикронные порошки изготавливались из монокристаллических полупроводников электронной проводимости, с концентрацией электронов $5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, путем их измельчения в шаровой мельнице Pulverisette-7 (Fritch, Германия). Измельчение осуществлялось в три этапа: шарами из карбида вольфрама диаметром 10, 5 и 1 мм, в течение 10 часов на каждом этапе. Частота вращения размольного стакана составляла 450 оборотов в минуту. Частицы имели широкий разброс по размеру - от десятков нанометров до десяти микрон. Форма частиц имела полигональный характер.

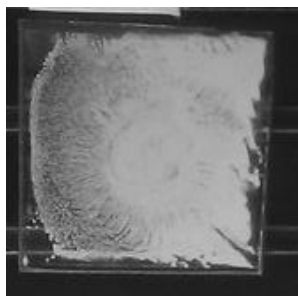
Нанесение частиц из суспензии в изопропиловом спирте и высушивание проводилось различными способами при различных температурных режимах. Состав суспензии: на 50 мл изопропилового спирта - 2 г порошка. Суспензию обрабатывали ультразвуком при помощи погружного зонда в течение 2 часов при непрерывном перемешивании.

Так же нанесение проводилось на центрифуге со скоростью вращения диска 60 об/мин.

Нанесение полтитаната калия (ПТК) на стеклянные подложки обработанные диметилформамидом проводилось на центрифуге со скоростью вращения диска 60 об/мин.

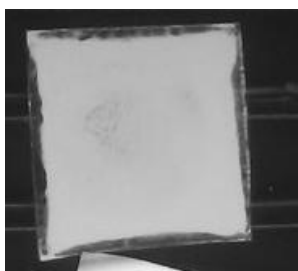
1) Нанесение и сушка при комнатной температуре.

Расплывчатость, неравномерное осаждение частиц.



2) Нанесение при комнатной температуре, сушка при повышенной температуре до 66-73 °С.

Небольшая неравномерность у центра.



3) Нанесение раствора комнатной температуры на горячую подложку $t=66-73$ °С, сушка при $t=66-73$ °С.

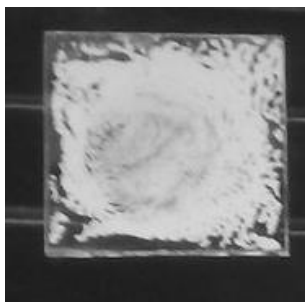
Получили резкий уход к углу в одну сторону покрытие равномерное. Может осыпаться.



Нанесение ПТК без зарядчика на стеклянные подложки с перекись-аммиачным раствором проводилось на центрифуге со скоростью вращения диска 60 об/мин.

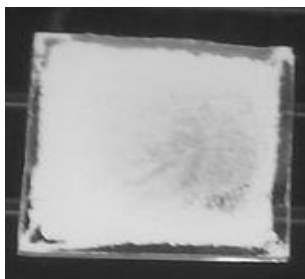
1) Нанесение и сушка при комнатной температуре.

Покрытие стало не равномерным, слегка расплылось по углам. Также видна подложка.



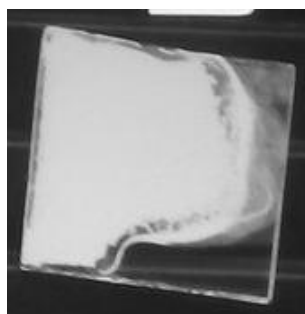
2) Нанесение при комнатной температуре, сушка при повышенной температуре до 66-73 °С.

Покрытие неравномерное, наблюдается агломерация частиц у краев.

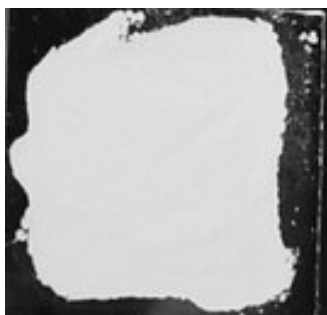


3) Нанесение раствора комнатной температуры на горячую подложку $t=66-73$ °С, сушка при $t=66-73$ °С.

Из-за нагретой подложки частицы агломерировались из центра на край подложки.



4) Нанесение без центрифугирования при комнатной температуре с высушиванием $t=66-73$ °С.

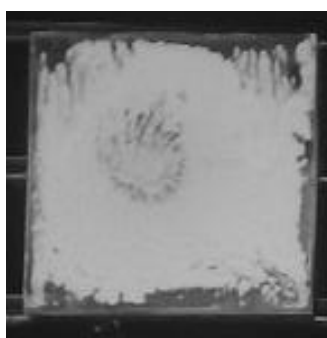


Частицы равномерно распределены по поверхности. На данном этапе это самый лучший вариант для порошков полититаната калия.

Нанесение ПТК на стеклянные подложки, обработанные ацетоном проводилось на центрифуге со скоростью вращения диска 60 об/мин.

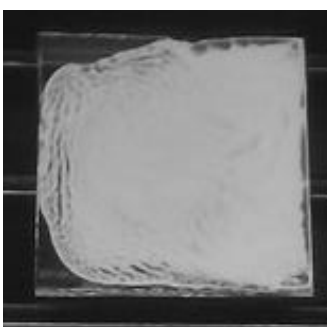
1) Нанесение и сушка при комнатной температуре.

Расплавчатость, не равномерное осаждение частиц, видна подложка. В центре слой минимален, а ближе к краю становится больше.



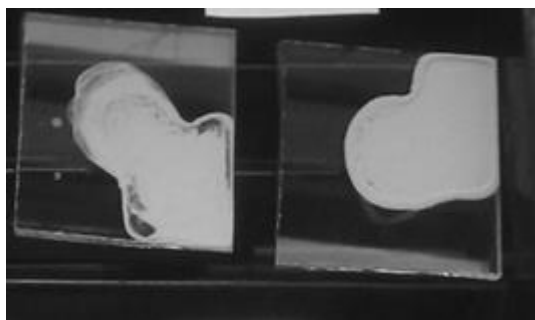
2) Нанесение при комнатной температуре сушка при повышенной температуре до 66-73 °С.

По краям частицы агломерировались больше, чем в середине.



3) Нанесение раствора комнатной температуры на горячую подложку $t=66-73^{\circ}\text{C}$, сушка при $t=66-73^{\circ}\text{C}$.

Частицы снова агломерируются в один угол. Эксперимент повторялся дважды.



Контроль производился на оптическом микроскопе, образцы исследовались на просвет. Таким образом, было видно, как частицы проходили этап самосборки при внешних воздействиях.

Образцы ПТК, нанесенные на центрифуге с подогревом 66-73 °С, получались с характерным “веерным” просветом, но осаждение гораздо лучше, чем без нагрева (рисунок 6 - 8).



Рисунок 6 – слой ПТК на просвет (центрифугирование с нагревом).

Нанесение ПТК на центрифуге без нагрева – самый худший вариант. Слой получается хаотичный и с большими пробелами.

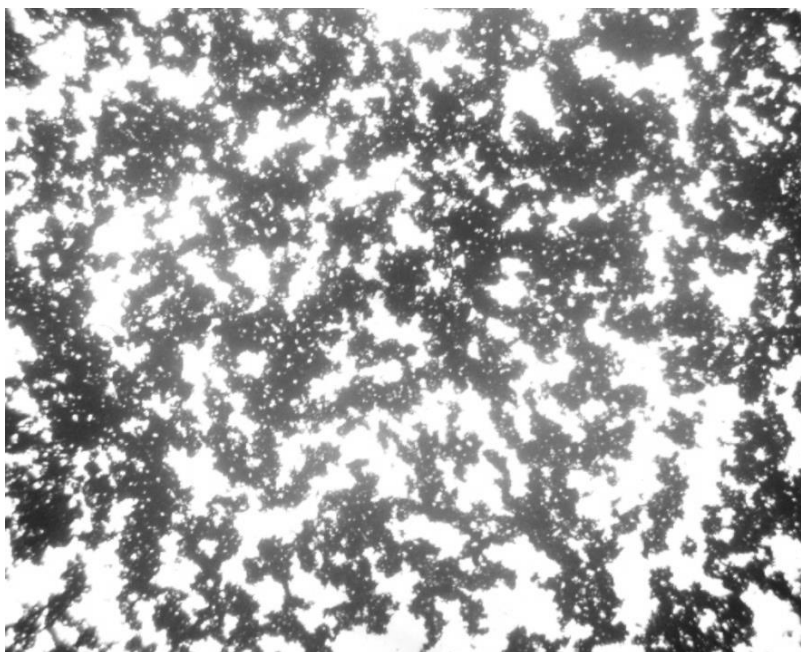


Рисунок 7 – слой ПТК на просвет (центрифугирование без нагрева).

Частицы ПТК, нанесенные на подложку без центрифугирования, распределены равномернее, чем все остальные варианты.

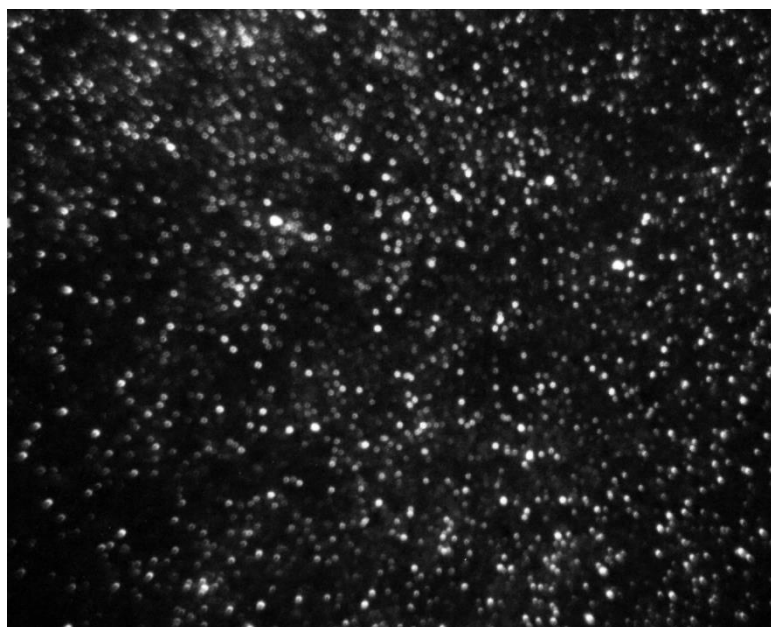


Рисунок 8 – слой ПТК на просвет (без центрифугирования).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. В результате выполнения магистерской работы можно сделать следующие выводы:

1 выявлен наилучший вариант для чистки поверхности подложек – это химическая очистка. По результатам исследования видно, что слои одинаково проходят процесс самосборки на обоих методах очистки.

2 наилучшим из вариантов для осаждения частиц Si является метод центрифугирования с высушиванием при температуре 65 °С. Самый ровный и плотноупакованный слой получается при катафорезе, но для этого необходимо добавлять в суспензию зарядчик, состоящий из солей металлов. При исследовании эти небольшие примеси солей могут существенно повлиять на результаты. Поэтому выбор остается за самоорганизацией структур, путем центрифугирования и высушивания. Для нанесения порошков полтитаната калия лучший вариант – без центрифугирования с подогревом подложки при температуре 66 °С.