

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения,
технологии и управления качеством

**СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ
ПОРИСТЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТАЛЛ-
СТИМУЛИРОВАННЫМ ХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ ГАММА ОБЛУЧЕНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ НА МАГИСТЕРСКУЮ РАБОТУ

магистранта 2 курса 203 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий
Манцурова Антона Андреевича

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Д.В. Терин

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2019

Введение. Пористый кремний (далее - ПК) является перспективным материалом микро - и нанoeлектроники. Свойства данного материала на протяжении последних лет активно исследуются. Объем научных публикаций в ведущих журналах мира достигает нескольких сотен статей в год. Изучаются уникальные свойства этого материала, способы его модификации и оптимизации для улучшения свойств, возможности его применения в приборах различного назначения [1].

Исследование ПК имеет как теоретическое, так и практическое значения. С одной стороны, это фундаментальное понимание процессов, происходящих при трансформации физических характеристик монокристаллического вещества в свойства той или иной пористой системы. С другой стороны, важнейшее практическое значение имеет возможность контролируемого получения материала с необходимыми свойствами для последующего применения в структуре приборов [2]. ПК получил широкое распространение благодаря возможности изменения физических свойств в широком интервале путём выбора параметров и режимов травления. Также является актуальным применение модификации ПК с помощью насыщения другим веществом для улучшения физико-химических свойств [3].

В последнее время наблюдается рост интереса к нанонитям, на основе пористого кремния (далее - SiNP), полученных методом металл стимулированного химического травления (далее - метод ЕЕ) [4,5]. Это связано с применением нано структурированного пористого кремния в современной электронике, оптоэлектронике, биомедицине, в качестве материалов для создания активных субстратов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [10-14], а также для создания multifunctional резистивных и емкостных приборов [6].

Известно, что воздействие малых доз ($D = 10^3 - 10^5$ Р) ионизирующих излучений, в частности, γ – излучения, улучшает электрические и оптические свойства полупроводников [7-13]. 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 [14].

В настоящей работе представлены 4 главы исследования формирования наноструктур Si при облучении γ - квантами непосредственно в процессе получения (in situ).

Целью настоящей магистерской работы является исследование структурных и оптических свойств кремниевых пористых структур, полученных металл-стимулированным химическим травлением при воздействии гамма облучения.

В ходе выполнения магистерской работы будут решены следующие задачи:

- изучение современных аспектов получения кремниевых пористых наноструктур методом металл-стимулированного химического травления;
- отработка технологии формирования кремниевых пористых наноструктур при воздействии γ - квантами непосредственно в процессе получения образцов (достоинства, недостатки, общие рекомендации);
- получение образцов кремниевых пористых наноструктур на необлученных и облученных γ – квантами подложках;
- исследование и сопоставление структурных свойств кремниевых пористых наноструктур, методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии;
- исследование структурного распределения серебра и/или его соединений, например, в форме силикатов Ag_2SiO_3 , методами рентгеноструктурного анализа и вторично-ионной масс-спектрометрии;
- исследование и сопоставление оптических свойств кремниевых пористых наноструктур, методом рамановского рассеяния.

Предполагаемый технический результат работы - обеспечение возможности улучшения качества слоев пористых нанонитей кремния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-07-00752 А.

Основное содержание работы

Описание процесса «Научные исследования». Пористый кремний получали - методом водного неэлектрического травления (ЕЕ) или металл-стимулированным химическим травлением. Метод ЕЕ основан на замещении кремния при восстановлении на поверхности подложки кремния. Пористые кремниевые структуры формировали двухступенчатым методом ЕЕ на облученных γ -квантами и необлученных кремниевых подложках КДБ 4.5 <111>. Сначала подложка опускалась в водный раствор 0.01М AgNO₃ и 5М HF. Затем обработанная подложка помещалась в травящий водный раствор 5М HF, 0.5М H₂O₂. После получения образцы очищались в концентрированной азотной кислоте в течение часа [8].

Получение структур проводилось в 2 этапа: На первом этапе облучали подложки тормозным гамма – излучением ускорителя электронов бетатрона СГУ при максимальной энергии $E_{\gamma\text{max}}=25$ МэВ. Образцы помещались в центре пучка на расстоянии 75 см от платиновой тормозной мишени. И далее на облученных и необлученных подложках формировался слой пористого кремния. Доза облучения варьировалась от 10 до 40 кР.

На втором этапе структуры пористого кремния также получали на облученных и необлученных подложках при облучении in situ тормозным гамма – излучением медицинского линейного ускорителя электронов Varian Unique Саратовского областного онкологического диспансера при энергии электронов 6 МэВ [6]. Ускоритель откалиброван по поглощенной дозе в максимуме ионизации и суммарная доза облучения составляла 24 кР при получении образцов в течении часа. Расстояние от мишени до поверхности пластины 100 см, для того чтобы образцы находились в области максимума ионизации [16,17].

Структурные и оптические свойства исследовались с помощью растрового электронного микроскопа MIRA 2 LMU, на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K α). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировали на спектрометре Renishaw inVia с длиной волны лазера 532 нм. Мощность ~ 0.5 мВт и 0.05 мВт, время экспозиции матрицы 10 с в режиме бесшовной сшивки спектров в разных положениях дифференциальной решетки спектрометра для получения всего детектируемого спектра, диапазон измерения 200-8000 см $^{-1}$. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались одновременно на оборудовании для измерения КРС [14].

Исследовались морфология поверхности и сколы, перпендикулярные поверхности исследуемых образцов пористого кремния.

Увеличение времени травления ведет к лучшему выявлению структуры поверхности исследуемых образцов. В то время как размер диаметра пористого кремния в их массиве демонстрирует широкое распределение диаметров от примерно 40 до 200 нм, для каждой отдельной структуры диаметр существенно не изменяется вдоль нанопроволоки [4].

Проведенный рентгеноструктурный анализ подложек и образцов nano кремния без воздействия и после воздействия гамма – квантами позволил установить ряд явлений. На необлученной подложке наблюдается «раздвоение» дифракционного пика 2θ Si $\langle 111 \rangle$, указывающее на наличие микронапряжений в образце. После облучения раздвоение пика не наблюдается. Это явление повторяется и на выращенных слоях пористого nano кремния. Получаемый слой пористого кремния подвергался воздействию гамма – квантами *in situ*, суммарная доза 24 кР.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ образцов ПК обнаружил снятие микронапряжений не только в подложке, но частично и в слое при облучении их гамма – квантами в процессе получения. Межплоскостные расстояния в исследуемых образцах отличаются. Причем наибольшее

межплоскостное расстояние в необлученном образце и наименьшее у образцов, полученных *in situ* при облучении на облученной подложке.

Интенсивность основного пика рамановского рассеяния образцов, полученных методом ЕЕ на необлученных и облученных подложках существенно выше по сравнению с интенсивностью основного пика, характерного монокристаллическому кремнию [8].

Спектры КРС [11] при наличии серебра характеризуются эффектом поверхностного усиления SERS. Рамановский сигнал подавляет рассеяние от частиц с нарушенными связями и в основном дает не уширенный пик порядка 520 см^{-1} , чуть сдвинутый в низкочастотную область. Большой КРС и наличие металла (Ag) гасит ФЛ, тем не менее, мы её наблюдаем на образцах, полученных *in situ* на предварительно облученных подложках. Наблюдаемый пик фотолюминесценции имеет значения λ_{max} порядка 700 нм [12]. Это свидетельствует о снятии правила отбора (эффект Гайзенберга) [8] и указывает на существование неупорядоченной структуры с малыми кристаллитами, их величина порядка 2 нм. Появление фотолюминесценции в облученных γ – квантами во время получения образцов на облученных подложках объясняется, по-видимому, упорядочиванием растущего слоя при его получении на облученной подложке, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями [13,15].

Заключение. В ходе выполнения данной работы были реализованы все поставленные задачи:

1. Методом бестокового химического травления (методом ЕЕ) получены образцы пористого кремния при воздействии и без гамма облучения малых доз.
2. Проведено исследование морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии с помощью растрового электронного микроскопа (СЭМ) и элементного анализа полученных структур.
3. Сняты и обработаны дифрактограммы исследуемых образцов.
4. Исследованы спектры комбинационного рамановского рассеяния;

5. Получены спектры фотолюминесценции образцов SiNP.

В результате проведенной работы:

- создана установка получения SiNP методом EE;
- отработан режим и рабочие составы растворов - (0.01M AgNO₃ и 5M HF); 5M HF, 0.5M H₂O₂;
- получены следующие образцы пористого кремния SiNP:

- слой SiNP на подложке;
- слой SiNP на облученной подложке (доза облучения 10, 30, 40 кР);
- слои SiNP, полученные в процессе их формирования при облучении тормозным гамма – излучением медицинского линейного ускорителя электронов Varian Unique, на необлученных, облученных подложках (доза облучения 10, 30, 40 кР).

- Найдена зависимость глубины травления SiNP от времени травления. Высота 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.

- Рентгеноструктурный фазовый анализ исследуемых подложек до и после облучения и образцов SiNP методом EE, полученных *in situ*, обнаружил снятие микронапряжений в структуре SiNP. По-видимому, это связано с большей стабильностью процессов получения на облученной подложке и может быть объяснено понижением исходной дефектности подложки кремния за счет облучения малыми дозами γ - квантов.

- Установлено, что рамановский сигнал исследуемых образцов в основном дает пик порядка 520 см⁻¹, чуть сдвинутый в низкочастотную область. Интенсивность основного пика рамановского рассеяния образцов, полученных методом EE на необлученных и облученных подложках существенно выше по

сравнению с интенсивностью основного пика, характерного монокристаллическому кремнию.

- Показано, что значение интенсивности основного пика рамановского рассеяния в исследуемых структурах SiNP на порядок выше для образцов, полученных на облученных подложках, чем на необлученных. Это происходит как правило при наличии в них металлов, в нашем случае серебра, (эффект поверхностного усиления SERS).

- Выявлено наличие серебра в исследуемых образцах SiNP по данным дифрактометрии и ВИМС. Установлено, что облучение подложки приводит к лучшей кристаллизации серебра, максимум содержания серебра находится под поверхностью, глубина залегания обогащенного серебром слоя порядка 250-400 нм.

- На образцах, полученных *in situ* на предварительно облученных γ – квантами подложках наблюдалась фотолюминесценция. Наблюдаемые пики фотолюминесценции имеют значения $\lambda_{\max}$ порядка 700 нм, что соответствует размеру нано кристаллитов порядка 2 нм [17].

Таким образом, кремниевые пористые структуры являются сложным нанокompозитным материалов, обладающим рядом уникальных свойств, и представляют интерес для исследования физических процессов с целью использования в качестве чувствительных датчиков (включая химические и биологические сенсоры), фотодетекторов, солнечных элементов, эффективных термопреобразователей, мемристорных структур и др. Для улучшения свойств исследуемого материала представляет интерес использование малых доз γ -квантов.

Список использованных источников

1 Биленко, Д. И. Электрофизические и оптические свойства пористого кремния / Д. И. Биленко, Э. А. Жаркова, Е. И. Хасина, Ю. Н. Галишникова // Журнал ФТП. – 1983. – Т. 17, № 11. – С. 2090-2092.

- 2 Николаев, К. П. Особенности получения и области применения пористого кремния в электронной технике / К. П. Николаев, Л. Н. Немировский. – М. : ЦНИИ Электроника, 1989. – 61 с.
- 3 Кашкаров, П. К. Необычные свойства пористого кремния / П. К. Кашкаров // Соревновательный образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, №1. – С. 102-107.
- 4 Гоулдстейн, Д. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2 т. Т. 2. / Д. Гоулдстейн, Д. Ньюберн, П. Элчин, Д. Джой, Ч. Фиорич, Э. Лифшин. – М. : Мир, 1984. – 303 с.
- 5 Рид, С. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Рид, И. М. Романенко. – М. : Техносфера, 2008. – 232 с.
- 6 Воробьев, А. А. Бетатрон на 25 МэВ. / А. А. Воробьев, В. И. Горбунов, В. Н. Титов // Журн. Известия высших учебных заведений. – 1957. – 60 с.
- 7 Писаренко, Г. А. Спектральные исследования нанокompозитов на основе пористого кремния / Г. А. Писаренко, Е. В. Берлова, Н. В. Латухина, В. А. Жукова // Журнал Вестник СамГУ. – Самара : Изд-во Самарского национального исследовательского университет имени академика С. П. Королева, 2013. – Вып. 3. – С. 75-84.
- 8 Huang, Z. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review / Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, U. Gösele // Materials Views, 2011. – № 23. – P. 285-308.
- 9 Meicheng, L. Metal-assisted chemical etching for designable monocrystalline silicon nanostructure / L. Meicheng, L. Yingfeng, L. Wenjian // Materials Research Bulletin, 2015. – P. 45-47.
- 10 Cao, G. Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties, and Applications, World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology / G. Cao, Y. Wang. – 2nd Edition. – Singapore : World Scientific Publishing, 2011. – 596 p.

11 Смердов, Р. С. Рамановская спектроскопия наноструктурированных слоев пористого кремния, функционализированного серебром / Р. С. Смердов, Ю. М. Спивак, В. С. Левицкий // Наука настоящего и будущего. – 2017. – Т. 1. – С. 432-434.

12 Gonchar, K. A. Structural and Optical Properties of Silicon Nanowire Arrays Fabricated by Metal Assisted Chemical Etching With Ammonium Fluoride / V. Y. Kitaeva¹, G. A. Zharik, A. A. Eliseev, L. A. Osminkina // Frontiers in Chemistry. – 2019. – V. 6. – P. 653-658.

13 Galushka, V. V. Gamma-Radiation Monitoring of Luminescent Porous Silicon for Tumor Imaging / O.Ya. Belobrovaya, D. N. Bratashov, O. Yu. Kondrateva, V. P. Polyanskaya, V. I. Sidorov, I. T. Yagudin, D. V. Terin // BioNanoScience. – 2018. – Т. 8, № 3. – С. 818-822.

14 Биленко, Д. И. Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства пористого кремния / Д. И. Биленко, О. Я. Белобровая, Д. В. Терин, В. В. Галушка, И. В. Галушка, Э. А. Жаркова, В. П. Полянская, В. И. Сидоров, И. Т. Ягудин // Журнал ФТП. – 2018. – Т. 52, № 3. – С. 349-352.

15 Биленко, Д. И. Влияние гамма-излучения малых доз на электрофизические свойства мезопористого кремния / Д. И. Биленко, В. В. Галушка, И. В. Галушка, Э. А. Жаркова, В. И. Сидоров, Е. И. Хасина // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43, № 3. – С. 57-63.

16 Белобровая, О. Я. Изменение параметров пористого кремния при облучении подложки // В. В. Галушка, И. В. Галушка, Э. А. Жаркова, В. П. Полянская, В. И. Сидоров, Д. В. Терин, И. Т. Ягудин // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сборник научных статей. – Минск : Изд-во НА Белоруси, 2018. – С. 291-294.

17 Манцуров А. А. Структурные и оптические свойства кремниевых пористых структур, полученных металл-стимулированным химическим травлением при воздействии гамма облучения // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс]. – М:

МАКС Пресс, 2019. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader. – 1600 Мб. – 11000 экз. ISBN 978-5-317-06100-5.