

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

Кафедра физики полупроводников

**Получение наночастиц антимиона индия методом жидкостного  
химического травления**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса 412 группы  
направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»  
факультета нано- и биомедицинских технологий

Пузакова Льва Александровича

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, ученая степень, ученое звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

В.Ф. Кабанов

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

А.И. Михайлов

инициалы, фамилия

Саратов 2020

## **ВВЕДЕНИЕ**

В современной микро- и нанoeлектронике полупроводниковые структуры могут содержать одиночные, либо многочисленные и определенным образом упорядоченные квантово-размерные объекты. Квантовые точки являются одними из наиболее интересных квантово-размерных объектов, применяющихся в настоящее время в нанoeлектронике, оптоэлектронике (дисплеи, фотовольтаика, источники света), визуализации биологических объектов, создании сенсоров и ряд других областей.

Полупроводниковые квантовые точки группы  $A^{III}B^V$ , в особенности квантовые точки на основе антимонида индия вызывают особый интерес благодаря уникальным свойствам данного материала: ультравысокая подвижность электронов, узкая прямая запрещенная зона, малая эффективная масса электронов, большая длина волны де Бройля электронов. Все эти свойства приводят к проявлению квантово-размерных эффектов в данных наночастицах при сравнительно больших размерах, что важно для практики. Ввиду того, что свойства полупроводниковых квантовых точек напрямую зависят от их размеров, получение частиц заданного размера является довольно важной задачей. Одним из направлений получения наночастиц является использование подхода «сверху-вниз». В этом случае монокристаллические пластины и слитки этих материалов подвергаются тонкому и сверхтонкому измельчению, химическому (и/или электрохимическому) травлению и седиментации.

Целью данной работы было исследование метода получения полупроводниковых наночастиц «сверху вниз» и экспериментальное получение наночастиц антимонида индия потенциально пригодного для использования в качестве полупроводниковых квантовых точек методом жидкостного химического травления.

### **Актуальность темы**

Антимонид индия имеет хорошие частотные свойства при низких температурах. Антимонид индия используют для изготовления фотоэлементов высокой чувствительности, оптических фильтров, холодильников и

термоэлектрических генераторов. При комнатной температуре все примеси ионизированы и проявляется собственная проводимость. По этой причине InSb нельзя использовать для изготовления традиционных полупроводниковых приборов. Отличительной особенностью антимонида индия является рекордно большая подвижность носителей заряда  $U_n = 80000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Это определило применение InSb в качестве материала для датчиков Холла. Кроме того, InSb применяется для производства фотодиодов, фотосопротивлений, фотоэлектромагнитных детекторов для ИК-спектра, туннельных диодов.

### **Исследуемая структура**

Важным объектом физики низкоразмерных полупроводниковых структур являются так называемые квазиуменьшенные системы или квантовые точки. Дать точное определение квантовых точек достаточно трудно. Связано это с тем, что в физической литературе квантовыми точками называют большой класс квазиуменьшенных систем, в которых проявляется эффект размерного квантования энергетических спектров электронов, дырок и экситонов. К этому классу, прежде всего, относят полупроводниковые кристаллы, у которых все три пространственных размера порядка боровского радиуса экситона в объёмном материале.

Нанокристаллы — это структуры, расположенные между молекулярными кластерами и «твердыми» материалами. Границы между этими материалами четко не определены; однако диапазон от 100 до 10000 атомов на частицу можно считать «верхним пределом» нанокристаллов. Верхний предел соответствует размерам, для которых интервал между уровнями энергии превышает тепловую энергию  $kT$ , когда носители заряда становятся подвижными.

Масштаб длины возбужденных электронных областей в «сплошных» полупроводниках определяется радиусом Боровского (радиус ближайшей к ядру орбиты электрона атома водорода в модели атома) экситона  $a_x$  который зависит от кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой. В самих нанокристаллах с величиной порядка  $a_x$  сам размер начинает влиять на конфигурацию пары электрон-дырка и размер экситона. Следовательно, в этом

случае энергии электронов определяются размером нанокристалла. Этот эффект называется «эффект квантового ограничения». Используя этот эффект, можно контролировать ширину запрещенной зоны, просто изменяя размер.

Квантово-размерные эффекты оказывают наибольшее влияние на оптоэлектронные свойства квантовых точек. Энергетический спектр квантовой точки сильно отличается от объемного полупроводника. Электрон в нанокристалле ведет себя как в трехмерной потенциальной яме. Существует несколько стационарных уровней для электрона и дырки с характерным расстоянием между ними:

$$\hbar^2/(2md^2) \quad (1)$$

где  $d$  – характерный размер нанокристалла,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $m$  – эффективная масса носителя заряда.

Таким образом, энергетический спектр квантовой точки существенно зависит от ее размера. В квантовой точке, как и в объемном полупроводнике, фотон может излучаться или поглощаться при переходе носителей заряда между уровнями энергии. Длину волны поглощения или люминесценции можно контролировать, изменяя размеры квантовой точки, поэтому квантовые точки часто называют «искусственными атомами». В терминах полупроводниковых материалов можно назвать возможность контроля эффективной ширины запрещенной зоны.

Еще одно очень важное свойство отличает коллоидные квантовые точки от обычных полупроводниковых материалов: их способность существовать в форме растворов или, точнее, в форме золей. Это свойство предоставляет больше возможностей для манипулирования объектами и делает их невероятно интересными для технологии. Зависимость энергетического спектра от размера открывает большие возможности для практического использования квантовых точек. Они могут найти применение в оптоэлектронных системах, таких как светоизлучающие диоды и светоизлучающие плоские панели, лазеры, солнечные элементы и фотоэлектрические преобразователи, а именно в качестве биологических маркеров. везде, где важны переменные и настраиваемые

оптические свойства

Полупроводниковые квантовые точки группы  $A^{III}B^V$  являются одними из наиболее перспективных с практической точки зрения. Квантовые точки, разработанные на основе соединений  $A^{III}B^V$ , обладают большой осциллирующей силой (нелинейная сила, действующая на заряженную частицу в неоднородном осциллирующем электромагнитном поле) оптических переходов, что приводит к очень короткому времени рекомбинации пар электрон-дырка. Это связано с высокой когерентностью объема оптического возбуждения, который в несколько раз превышает объем отдельного атома.

Большая сила осциллятора вкупе с малым количеством носителей заряда, которые могут занять один уровень, приводит к высокой резонансной оптической нелинейности квантовых точек. Посреди других полезных оптических свойств квантовых точек нужно отметить температурную стабильность излучения, в большинстве случаев наблюдаемого до комнатных температур. Она объясняется полной локализацией носителей, из-за чего центры тушения люминесценции, присутствующие в материале барьера недоступны для носителей, пока они не выбрасываются теплом в барьер.

Динамика носителей представляет высокий интерес для исследований, поскольку знание физических процессов оказывает важнейшую роль в возможности практического использования квантовых точек. Физика квантово-размерных структур дает новые возможности хранения и обработки информации. Исследования динамики носителей в квантовых точках является обширной областью, которую можно разделить на три части: когерентная, некогерентная, она же релаксационная, и спиновая динамика носителей. Под когерентной динамикой понимается динамика носителей, сфазированная когерентным внешним воздействием, в основном лазерным импульсом. Когерентные процессы, не поддающиеся обычной статистике, приводят к ярким нетривиальным эффектам, таким как оптическая нутация, самоиндуцированная прозрачность, фотонное эхо. Из-за быстрой фазовой релаксации носителей эти эффекты могут наблюдаться в течение очень короткого времени. В связи с этим

когерентная динамика, несмотря на всю ее заманчивость и перспективность, является на сегодня наименее разработанной для квантовых точек. Некогерентная динамика — это последовательность процессов, происходящих от момента «рождения» носителей в квантовой точке некогерентным возбуждением до момента их «смерти» в результате рекомбинации. При низкой температуре, при которой проводится основная часть исследований, некогерентная динамика сводится к энергетической релаксации созданных «горячих» носителей в нижайшее «холодное» состояние.

Квантовые точки используются во многих областях микроэлектроники, одна из которых является гетероструктурные лазеры.

Для лазеров, работающих в средней ИК области, подразумевается использование переходов между дискретными возбужденными уровнями. В таком случае, для создания инверсной населенности, скорость релаксации носителей должна быть достаточно мала.

С физической точки зрения релаксация носителей в квантовых точках должна радикально отличаться от релаксации в структурах с более высокой размерностью таких, как квантовые нити и квантовые ямы, или в объемных материалах. Дискретная энергетическая структура уровней электронов и дырок в квантовых точках несет в себе целый ряд ограничений на процессы релаксации. Поэтому каждый релаксационный процесс, изученный в структурах высокой размерности, должен быть вновь исследован в случае квантовых точек. Эффективность того или иного релаксационного процесса зависит от двух составляющих: особенности структуры с квантовыми точками и экспериментальные условия. Среди основных факторов, оказывающих влияние на релаксацию, можно указать спектр энергетических состояний квантовых точек, экситонный эффект, спектр фононных состояний, электроно-фононное взаимодействие, наличие избыточных носителей в квантовых точках и экспериментальные условия, в частности температура образца, мощность оптического возбуждения и энергия фотонов или величина электрического тока проходящего через гетероструктуру.

## **Методика решения поставленных задач**

Реализация необходимых условий наблюдения квантово-размерных эффектов возможна при характерных размерах наночастиц антимонида индия (InSb) менее 30 нм (длина волны де Бройля порядка 55 нм, интервал между дискретными уровнями  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$  больше 0.1 эВ). В этом случае в диапазоне изменяемых размеров КТ от 10 до 30 нм величина энергетического зазора  $\varepsilon_{c1} - \varepsilon_{v1}$  с учетом ширины запрещенной зоны объемного материала будет изменяться примерно от 0.3 до 1.0 эВ. Это позволяет обоснованно предполагать возможность существенного влияния на оптические и электрические свойства КТ InSb в широком диапазоне при управляемом изменении характерных размеров КТ. Поэтому основной задачей было использование предлагаемой методики для изготовления квантовых точек InSb трех разных размеров в диапазоне 10-30 нм с шагом в 10 нм.

## **Методика эксперимента**

Помол антимонида индия осуществлялся на планетарно-шаровой мельнице типа PULVERISETTE (Fritsch – Германия) в три этапа при скорости оборота размольных стаканов 450 об/мин. Продолжительность помола на каждом этапе составляла 10 ч. Размольные шары – карбид вольфрама (WC) с диаметрами 10, 5 и 1 мм.

### **Раствор №1.**

Антимонид индия (InSb) 0,5 г, измельченного на планетарно-шаровой мельнице, был помещен в измерительный стакан. В отдельном измерительном стакане был приготовлен травитель: общим объемом 20 мл, водный раствор соляной кислоты (1: 3,5),  $\text{HCl}_p$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и изопропиловый спирт ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) в соотношении 90:2:8.

Кислотность полученной смеси соответствует  $\text{pH} = 1$ , для улучшения растворимости продуктов реакции в травитель была добавлена аскорбиновая кислота концентрации 0,001М. Смесь оставили для протекания реакции между компонентами на 2 часа.

По окончании указанного срока в травитель был добавлен порошок

антимонида индия (InSb), с дальнейшим протеканием экзотермической реакции ( $t = 30-35$  с). В результате был получен образец 1.

#### Раствор №2.

Антимонид индия (InSb) 0,5 г, измельченный на планетарно-шаровой мельнице, был помещен в измерительный стакан. В отдельном измерительном стакане был приготовлен травитель: общий объем составил 20 мл: водный раствор HCl: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O: 85:3:12.

Кислотность полученной смеси соответствует  $pH < 1$ , для улучшения растворимости продуктов реакции в смесь была добавлена аскорбиновая кислота концентрации 0,001 М, цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ), с концентрацией 0,001 М. При такой концентрации ЦТАБ в водном растворе образует мицеллы, которые в дальнейшем будут защищать полученные частицы от агломерации. Смесь была оставлена для протекания реакции между компонентами на 2 часа, по окончании указанного срока в травитель был добавлен антимонид индия (InSb) с дальнейшим протеканием экзотермической реакции ( $t = 30-40$  с). В результате был получен образец 2.

#### Раствор № 3

Антимонид индия (InSb) 0,5 г, измельченный на планетарно-шаровой мельнице, был помещён в измерительный стакан. В отдельном измерительном стакане был приготовлен травитель объемом 20 мл: Соотношение объемных частей компонентов в смеси: 4 H<sub>2</sub>O:5 HCl:1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O. Кислотность полученной смеси соответствует  $pH < 1$ . Для улучшения растворения продуктов реакции в смесь добавлялась аскорбиновая кислота 0,001 М. Для получения устойчивых структур во избежание агломерации в смесь добавлялся ПАВ – цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ), с концентрацией 0,001 М. При такой концентрации ЦТАБ в растворе образуются устойчивые мицеллы, наличие которых обеспечивает ограничение роста полученных частиц. Смесь была оставлена для протекания реакции между компонентами на 2 часа до завершения химической реакции, после в смесь был добавлен антимонид индия (InSb), с дальнейшим протеканием экзотермической реакции ( $t = 30-40$  с). В результате



был получен образец 3.

### **Исследование полученных частиц путём проведения гранулометрического анализа**

Полученные по описанной ранее методике частицы были исследованы методами гранулометрического анализа при помощи установки «Zetasizer Nano ZS». Измерения проводились в стеклянной кювете, исходные растворы разбавлялись дистиллированной водой в соотношении 1/150. Результаты измерений представлены на рисунках 1-3. Данные зависимости являются усреднениями, построенными на основе серий из 3 измерений для каждого образца.

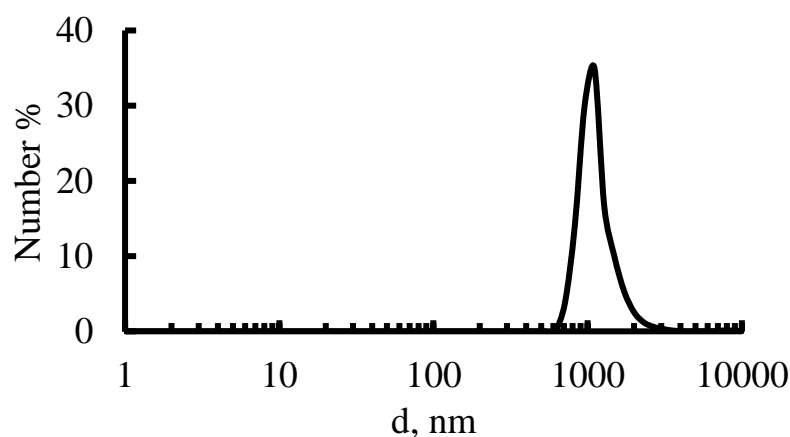


Рисунок 1 – Результаты гранулометрического анализа размеров частиц образца № 1

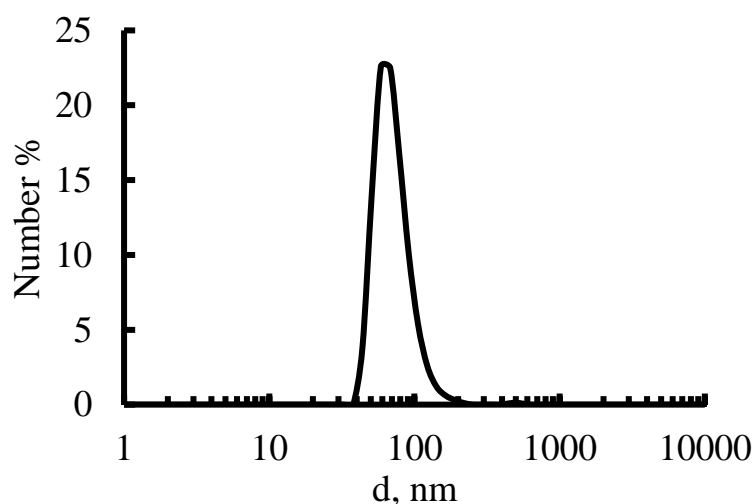


Рисунок 2 – Результаты гранулометрического анализа размеров частиц образца № 2

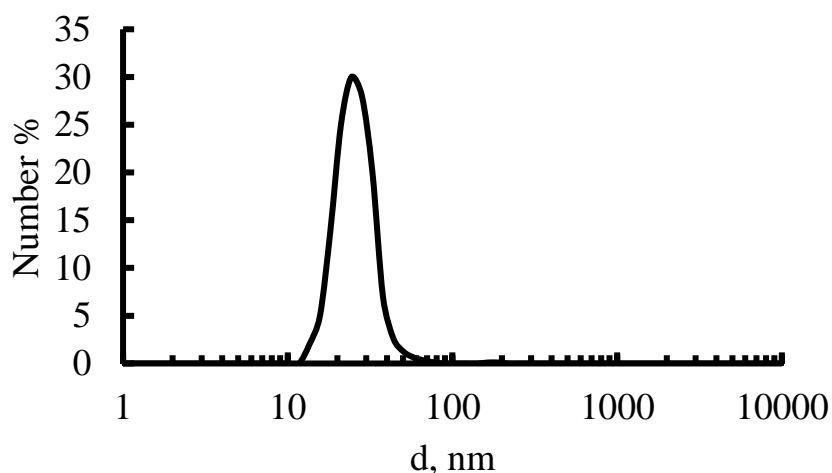


Рисунок 3 – Результаты гранулометрического анализа размеров частиц образца № 3

Как видно из рисунков, размер доминирующих частиц в растворе 1 варьируется от 700 до 1100 нм, в растворе 2 – от 50 до 105 нм с пиковым значением 68 нм, в растворе 3 – от 20 до 40 нм с пиковым значением 28 нм. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что из всех 3 растворов, с точки зрения целей, поставленных в работе, интерес представляет только раствор под номером 3, в то время, как растворы 1 и 2 содержат частицы слишком большого размера, однако можно отметить, что для всех трех растворов наблюдается достаточно небольшая дисперсность размеров полученных частиц. Данный результат, возможно, связан с подбором наиболее оптимального соотношения компонентов травителя для раствора 3, а также с использованием ПАВ в ходе реакции.

### **Исследование полученных частиц методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)**

Для подтверждения полученных ранее результатов были проведены исследования полученных образцов при помощи сканирующей электронной микроскопии на оборудовании MIRA 2 LMU. Результаты исследования морфологии образцов с полученными частицами представлены на рисунках 4-6.

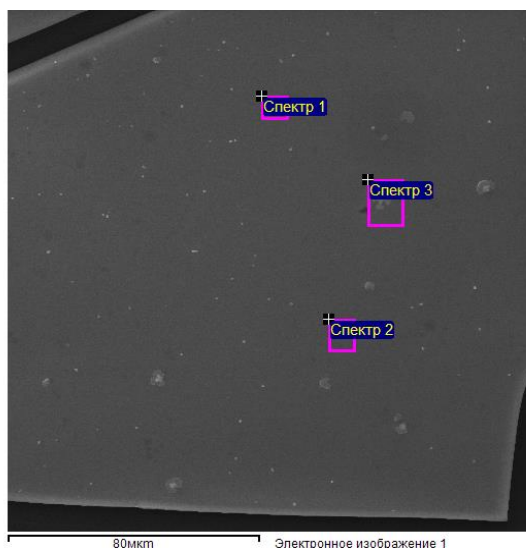


Рисунок 6 – Результаты исследования морфологии полученных частиц образца №1

На рисунках 6 и 7 наблюдается сплошная пленка, что указывает на размер частиц меньше 10 нм, так как разрешение прибора не позволяет видеть меньше 10 нм.

Таблица 1 – Результаты химического элементного анализа образца №1

Спектр	В стат.	C	O	Al	Cl	K	In	Sb	I	Итог
Спектр 1	Да	3,91	21,81		19,20	0,50	25,68	27,83	1,08	100,00
Спектр 2	Да		23,26	0,49	20,19	0,15	28,07	27,84		100,00
Спектр 3	Да	5,15	22,36		19,48	0,60	25,90	26,51		100,00
Макс.		5,15	23,26	0,49	20,19	0,60	28,07	27,84	1,08	
Мин.		3,91	21,81	0,49	19,20	0,15	25,68	26,51	1,08	

Результаты химического элементного анализа представлены в таблицах 1 и 2. В первом образце содержится индия от 25,6 % до 28 %, а сурьмы от 26,31 % до 27,84 %.

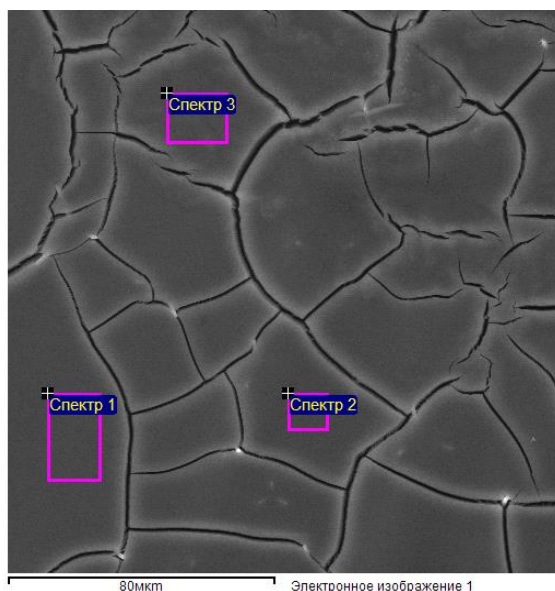


Рисунок 7 – Результаты исследования морфологии полученных частиц образца

Таблица 2 – Результаты химического элементного анализа образца №2

Спектр	В стат.	O	Na	Cl	K	Fe	Br	In	Sb	I	Итог
Спектр 1	Да	19,10	0,69	29,71	0,16	0,69	0,24	25,74	23,66		100.00
Спектр 2	Да	18,75	1,03	29,69	0,48	0,60		26,65	22,79		100.00
Спектр 3	Да	19,89	1,05	28,37	0,82	0,54		25,10	23,55	0,67	100.00
Макс.		19,89	1,05	29,71	0,82	0,69	0,24	26,65	23,66	0,67	
Мин.		18,75	0,69	28,37	0,16	0,54	0,24	25,10	22,79	0,67	

Во втором образце содержится индия от 23,10 % до 26,65 %, а сурьмы от 22,79 % до 23,65 %.

При использовании сканирующей электронной микроскопии было выявлено, что образцы 1 и 2 потенциально пригодны для использования в качестве полупроводниковых квантовых точек методом жидкостного химического травления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для достижения поставленной задачи – получения квантовых точек антимионид индия методом жидкостного химического травления, в ходе данной работы были проанализированы литературные источники по темам:

- физика и химия поверхностей;
- квантовые точки;
- методы получения наночастиц «снизу вверх» и «сверху вниз»;
- методы исследования и характеристики наночастиц.

Была сформулирована и отработана методика получения квантовых точек антимионид индия (InSb) при помощи жидкостного химического травления с целью получения данных квантовых точек заданного размера, необходимого для наблюдения квантово-размерных эффектов в них.

В соответствии с предложенной методикой были изготовлены 3 раствора КТ с разными характерными размерами. Изготовленные образцы были исследованы методами гранулометрического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Это позволило выявить, что из всех трех растворов, с точки зрения целей, поставленных в работе, потенциально пригодным для использования в качестве раствора полупроводниковых квантовых точек, интерес представляет только один. Размер наночастиц в нем варьируется в пределах допустимого (20-40 нм), что было достигнуто подбором наиболее оптимального соотношения компонентов травителя, а также с использованием ПАВ в ходе реакции. Однако можно отметить, что для всех трех растворов наблюдается достаточно небольшая дисперсность размеров полученных частиц. Химический элементный состав выявил, что для всех трех полученных растворов частиц характерно высокое содержание In и Sb с малым содержанием дополнительных остаточных компонентов, образовавшихся в ходе протекания реакции травления.

Трудности в достижение поставленных целей заключаются в подборе стабилизатора, точных пропорций, времени и качество изначального продукта, а

именно помола антимонида индия (InSb). В дальнейшем планируется использования других методов для получения устойчивых частиц нужного размера, а также доработка и усовершенствование метода жидкостного химического травления путем изменения параметров.