

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОЗ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО
МЕТОДОМ МЕТАЛЛ СТИМУЛИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО
ТРАВЛЕНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Машкова Антона Александровича

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 2020

Введение. Пористый кремний является перспективным материалом микро-, нано- и оптоэлектроники. Его свойства активно исследуются множеством стран, а также выпускается большое количество научных публикаций, которое превышает 250 статей в год. На крупных международных конференциях обсуждаются и уникальные свойства этого материала, и возможности его применения в приборах различного назначения [1].

Главным препятствием для широкого применения пористого кремния в производстве полупроводниковых приборов является его нестабильные люминесцентные и электрофизические характеристики. Однако пористый кремний обладает множеством уникальных свойств, что делает этот материал перспективным для применения.

Целью бакалаврской работы является получения пористого кремния на подложках, как без так, и предварительно подвергнутых воздействию различных доз гамма облучения.

Задачи бакалаврской работы:

- получение образцов пористого кремния водным неэлектролитическим методом под воздействием облучения;
- изучение морфологии образцов;
- получение дифрактограмм образцов;
- получение спектров комбинационного рассеяния света;
- анализ полученных спектров комбинационного рассеяния света.

Дипломная работа занимает 40 страниц, имеет 32 рисунка и 2 таблицы.

Обзор составлен по 20 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой описание пористого кремния, его свойств, способа его получения и состоит из следующих подразделов: свойства и характеристики пористого кремния, получение пористого кремния химическим способом, применение пористого кремния.

Во втором разделе работы представлена технология получения пористого кремния методом водного металл стимулированного химического травления. Он включает в себя такие подразделы, как подготовка исходных образцов, приготовление растворов металлизации и травления, получение пористого кремния, а также морфология полученных образцов.

В третьем разделе работы представлены непосредственно исследования образцов. Данный раздел состоит из следующих подразделов: получение дифрактограмм и их анализ и исследование спектров фотолюминисценции.

Основное содержание работы

Свойства и характеристики пористого кремния. Пористый кремний – это материал с уникальными физико-химическими свойствами. Он пронизан большим количеством пор и характеризуется хорошо развитой поверхностью, удельная площадь которой достигает 600 м^2 на 1 см^3 . Поперечный размер пор составляет от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Толщина же пористого слоя может достигать до десятков микрометров, в зависимости от обработки [2]. Известно, что пористый кремний представляет собой очень сложную многофазную систему, свойства и состав которой изменяются со временем.

Получение пористого кремния химическим способом. Метод водного неэлектрического травления был основан на замещении кремния при восстановлении $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ на поверхности подложки кремния.

Метод проходит в два этапа. На первом этапе подложка кремния опускается в раствор металлизации, состоящего из AgNO_3 , HF и воды. Делается это для химического осаждения серебра на поверхности подложки Si . Другими словами, на поверхности подложки Ag восстанавливается при инжентировании в валентную зону кремния и окислении близлежащих структур, которые вытравливаются с помощью HF . Таким образом, частицы Ag ограничивают пространственную протяженность окисления и процесса травления. Время осаждения варьируется от 1 до 30 минут. На втором этапе, уже обработанная подложка кремния опускается в раствор травления,

состоящего из HF, H₂O₂ и воды. Как правило, кремний под благородным металлом (Ag) травится намного быстрее, чем кремний без покрытия благородным металлом. В результате благородный металл (Ag) опускается в подложку кремния, генерируя поры в подложке кремния. После этих двух этапов, подложку пористого кремния нужно очистить от Ag. Для этого дендритный нарост Ag на решетках можно смыть при помощи деионизированной воды после синтеза. Массивы нанонитей промывают в ванне с концентрированной азотной кислотой, на протяжении, как минимум одного часа для того, чтобы убрать остатки Ag с поверхностей нанонитей. Данная реакция протекает при комнатной температуре (295K), поэтому никакой диффузии атомов Ag в ковалентной твердой пространственной решетке – как Si- не ожидается [3].

Применение пористого кремния. Пористый кремний применяется в большом количестве направлений. Для создания приборов, излучающих свет, световодов, датчиков различного типа, толстых диэлектрических пленок и т.д. [1].

Подготовка пластин кремния для получения пористого кремния. Для получения пористого кремния пластины скайбировали алмазным резцом на 4 части, затем разделили скайбированные пластины на части. Полученные пластины нумеровались на нерабочей поверхности, и проводилась очистка.

Очистка пластин проводилась в ультразвуковой ванне, в 100мл ацетона с продолжительностью в 15 минут. Затем 5 минут пластины Si кипятили в CCl₄.

Приготовление растворов металлизации и травления. Для приготовления раствора металлизации использовались следующие реактивы: HF, AgNO₃ и вода. Все реактивы смешивались в следующем порядке – AgNO₃, H₂O, HF. Получили раствор металлизации.

Для приготовления раствора травления использовались следующие реактивы: HF, H₂O₂ и 100 мл воды. Все реактивы смешивались в следующем порядке H₂O, HF, H₂O₂.

Получение пористого кремния. Формирование пористого кремния SiNP проходило на облученных и необлученных подложках. Подложки опускались в водный раствор 0.01M AgNO₃ и 5M HF и на поверхности осаждалось серебро, после этого травились в водном растворе 5M HF, 0.5M H₂O₂.

Исследуемые структуры получали без облучения и при облучении *in situ*, в течении различного времени, тормозным γ - излучением медицинского линейного ускорителя электронов Varian Unique Саратовского областного онкологического диспансера при энергии электронов 6 МэВ.

Морфология полученных образцов. Исследуемые образцы представляют из себя квазиупорядоченные ансамбли кремниевых нанонитий, ориентированных практически по нормали к подложке. Толщина слоя SiNP порядка 1-8 мкм в зависимости от условий получения, диаметр нанонитей составлял 30-400 нм.

Получение дифрактограмм и их анализ. Для получения дифрактограмм (рисунок 1) использовался дифрактометр ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K α).

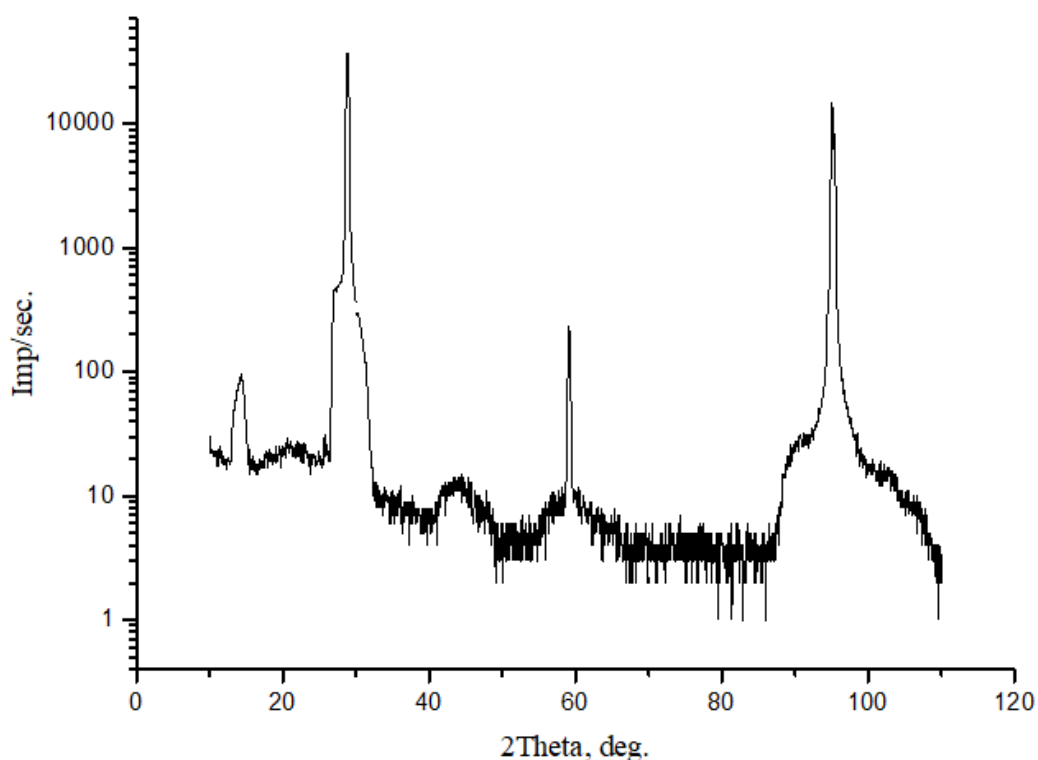


Рисунок 1 – Общий вид дифрактограммы образца № 1D3

Применение рентгеновской дифрактометрии позволило проследить за изменениями кристаллической структуры образцов. Радиационное излучение приводит к небольшому увеличению кристаллизации структур SiNP, полученных на предварительно облученных подложках, и может быть связано с понижением исходной дефектности подложки кремния.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света. У образцов исследовались спектры комбинационного рассеяния света (КРС), для того чтобы выяснить какое воздействие оказывает γ -облучение на свойства получаемого пористого кремния. Спектры регистрировались на спектрометре Renishaw inVia с длиной волны лазера 534 nm, мощностью ~ 0.5 mW и 0.05 mW, с временем экспозиции матрицы 10 s в режиме сшивки спектров бесшовным методом, для разных положений дифференциальной решетки спектрометра, чтобы получить весь детектируемый спектр, диапазон измерения (k - волновое число) составил $200-8000$ cm^{-1} [4]. Рисунок 2, приведенный ниже, дает общий вид КРС спектров исследуемых образцов.

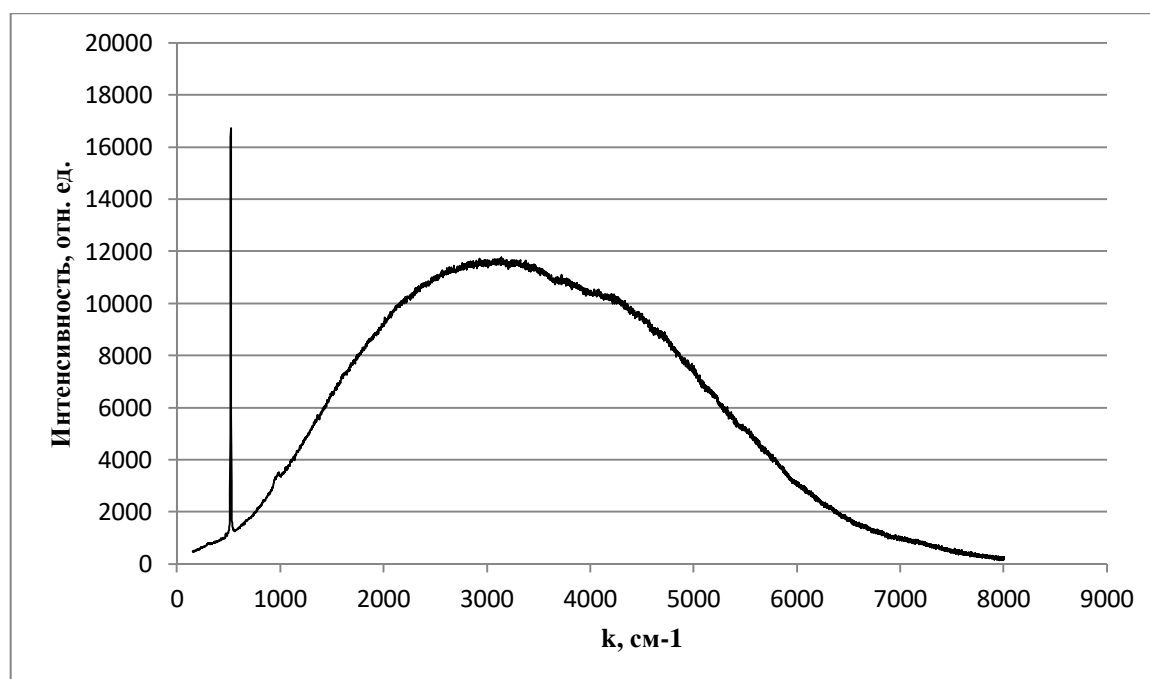


Рисунок 2 – Вид спектров КРС

Измерение спектров комбинационного рамановского рассеяния позволили выявить его изменение в зависимости от воздействия малых доз γ -квантов как на подложке, так и при получении SiNP in situ [5].

Интенсивность основного пика рамановского рассеяния полученных образцов SiNP на необлученных и облученных подложках существенно выше по сравнению с интенсивностью основного пика, характерного монокристаллическому кремнию. Наблюдалось увеличение полуширины основной полосы КРС относительно полуширины монокристаллической подложки со временем и ростом дозы облучения образцов SiNP в процессе модификации. Этот факт может свидетельствовать об изменении состояния поверхностных связей, с одной стороны и колебанием размера диаметра SiNP, с другой стороны.

Пик фотолюминесценции образцов SiNP, сформированных на облученных и необлученных подложках, сдвигается в коротковолновую область по мере роста дозы радиации.

Появление фотолюминесценции во время получения образцов на облученных подложках объясняется, по-видимому, нанокристаллитами на стенках нанонитей, что может объяснить ФЛ в видимой области спектра квантово-размерным эффектом [6] и упорядочиванием растущего слоя при его формировании на облученной подложке. Это подтверждается рентгеноструктурными исследованиями [7].

Заключение. В ходе выполнения данной работы были решены следующие задачи.

– Получены образцы пористого кремния методом бестокового химического травления на подложках р-типа, КДБ-4,5 <111> в количестве 11 шт. Образцы во время травления облучались тормозным γ - излучением медицинского линейного ускорителя электронов Varian Unique Саратовского областного онкологического диспансера при энергии электронов 6 МэВ. Подложки 6 образцов предварительно были радиационно обработаны

тормозным гамма-излучением ускорителя электронов – бетатрона СГУ имени Н. Г. Чернышевского. Доза облучения – 30 , 40 кР.

– Проведен рентгеноструктурный анализ образцов, полученных методом металл стимулированного химического травления (метод ЕЕ). Результаты экспериментального исследования формирования структур нанопористого SiNP методом металл стимулированного химического травления при облучении малыми дозами γ -радиации непосредственно в процессе получения (*in situ*) позволили установить, что радиационное излучение приводит к небольшому увеличению кристаллизации структур SiNP, полученных на предварительно облученных подложках, и может быть связано с понижением исходной дефектности подложки кремния.

– Измерены спектры КРС исследуемых образцов. Интенсивность основного пика рамановского рассеяния образцов SiNP на необлученных и облученных подложках существенно выше по сравнению с интенсивностью основного пика, характерного монокристаллическому кремнию. Кроме того, наблюдалось увеличение полуширины основной полосы КРС относительно полуширины монокристаллической подложки со временем и ростом дозы облучения образцов SiNP в процессе модификации. Этот факт может свидетельствовать об изменении состояния поверхностных связей, с одной стороны и колебанием размера диаметра SiNP, с другой стороны.

– Получены пики фотолюминесценции и проведен их анализ. Пик фотолюминесценции образцов SiNP, сформированных на облученных и необлученных подложках, сдвигается в коротковолновую область по мере роста дозы радиации. Сдвиг гораздо больше зависит от дозы облучения подложки, чем от облучения слоя. Фотолюминесценция образцов, полученных *in situ*, наблюдается в видимой области спектра на длинах волн λ_{max} 600-750 нм, что соответствует размеру нанокристаллита порядка 2 нм. Нанокристаллиты, по-видимому, расположены на стенках нанонитей и за счёт квантово-размерного эффекта объясняют наблюдение ФЛ в видимой области спектра.

Список использованных источников

- 1 Коротченков, Г. Пористый кремний: от образования к применению: образование и свойства / Г. Коротченков // Бока Ратон: пресса КПР. – 2016. – 439 с.
- 2 Кошкаров, П. К. Необычные свойства пористого кремния / П. К. Кошкаров // Соросовский Образовательный Журнал. – 2001. – №1. – С. 102-107.
- 3 Королев, М. А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем / М. А. Королев, Т. Ю. Крупкина, М. А. Ревелева. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 397 с.
- 4 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.
- 5 Астрова, Е. В. Влияние γ -облучения на свойства пористого кремния / Е. В. Астрова, Р.Ф. Витман, В.В. Емцев // Журнал ФТП. – 1996. – Т. 30, Вып. 3. – С. 507-514.
- 6 Gonchar, Kirill A. Structural and Optical Properties of Silicon Nanowire Arrays Fabricated by Metal Assisted Chemical Etching With Ammonium Fluoride / Kirill A. Gonchar, Veronika Y. Kitaeva¹, George A. Zharik, Andrei A. Eliseev, Liubov A. Osminkina // Frontiers in Chemistry. – 2019. – № 6. – P.1-7.
- 7 Belobrovaya, O. Ya. Nanostructured Porous Silicon Layers Formation at Low Doses of γ -Radiation / O. Ya. Belobrovaya, V. V. Galushka, A. L. Karagaychev, E. A. Zharkova, V. P. Polyanskaya, V. I. Sidorov, D. V. Terin, A. A. Mantsurov // Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Physics. – 2019. – V. 19, № 4. – P. 312-316.