

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ БЫСТРЫХ
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»
института физики

Журавлева Александра Анатольевича

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

Введение. Пористый кремний впервые был получен А. Улиром (A. Uhler) в 1956 году в ходе исследований процесса электрохимической полировки поверхности кремния в водных растворах HF. Пленки пористого кремния длительное время считались лишь лабораторным курьезом и детального изучения не получали. Так как механизм формирования пористого кремния был неясен, этот материал привлекал внимание исследователей.

Большой интерес исследователей к пористому кремнию возник из-за обнаруженного в 1990 году Л. Кэнхэмом (L. Canham) излучения света пористым кремнием в видимой области спектра (красно-оранжевая область) при облучении лазером в условиях комнатной температуры [1]. Интерес к люминесценции материалов на основе кремния вызван из-за того, что вся полупроводниковая промышленность основана на кремнии, а монокристаллический кремний не подходит для создания светоизлучающих устройств, потому что его излучательная способность крайне мала (менее 0,001 %).

В присутствии окислителя, а также, при определённых условиях, пористый кремний имеет склонность к воспламенению и детонации при термических, электрических, механических воздействиях. Этот эффект впервые был отмечен в 1992 Мак Кордом, Яу и Бардом (P. McCord S.-L. Yauand A.J. Bard, Science 257 (1992) 68-69) [2]. Энергия для детонации наноструктурированного пористого кремния приблизительно в четыре раза превышает энергию детонации тринитротолуола. В настоящее время предлагается использовать детонацию пористого кремния для инициации подушек безопасности автомобилей, а также в кассетных реактивных двигателях микроспутников.

Пористый кремний классифицируют по размеру пор R:

- Микропористый кремний – $R < 2$ нм.
- Мезопористый кремний – $2 \text{ нм} < R < 50$ нм.
- Макропористый кремний – $R > 50$ нм.

Энергетические свойства пористого кремния до нашего времени остаются малоисследованной областью знаний о материале.

Развитая внутренняя поверхность пористого кремния и наличие в нем наноразмерных структур позволяет предполагать о существовании условий для протекания быстрых экзотермических реакций окисления пористого кремния при его нагреве, в присутствии в порах сильного окислителя, приводящего к взрыву находящегося в порах реагента [3].

Быстрые экзотермические процессы в пористом кремнии могут представлять интерес с прикладной точки зрения для использования структур пористого кремния как детонатора в самоуничтожающихся кремниевых чипах и как источника энергии для кремниевых микроактюаторов и различных микросистемных устройствах, а также в технологии изготовления кремниевых интегральных микросхем для разделения кремниевых пластин на отдельные кристаллы [4].

Целью выпускной квалификационной работы является исследование возможностей протекания быстрых экзотермических процессов в пористом кремнии, полученного методом МСХТ.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- рассмотреть основные физико-химические и технологические аспекты получения пористого кремния методом металл-стимулированного химического травления (МСХТ);

- получить партию образцов двухступенчатым методом МСХТ с последующим насыщением KMnO_4 и KNO_3 ;

- изучить метод дифференциальной сканирующей калориметрии;

- изучить метод термогравиметрического анализа;

- провести экспериментальное исследование полученных образцов SiNWs методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

- провести экспериментальное термогравиметрическое исследование структур SiNWs в режиме динамического подъёма температуры.

Дипломная работа занимает 46 страницы, имеет 30 рисунков.

Обзор составлен по 14 информационным источникам.

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

Первый раздел представляет собой описание свойств и применение пористого кремния и методы его получения.

Во втором разделе работы рассматриваются методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Основное содержание работы

В качестве исходного материала использовались пластины монокристаллического кремния р-типа, легированных бором с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см и ориентацией кристаллической решетки (111).

Для разделения пластин на образцы было проведено их скрайбирование алмазным резцом. Затем пластины проходили предварительную очистку поверхности. Очистка состояла из промывки пластин в деионизованной воде в течение 5 минут, погружения в ацетон в ультразвуковой ванне на 10 минут и последующего кипячения в деионизованной воде в течение 10 минут (рисунок 8, 9). Затем образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 70 °С в течение 10 минут. В качестве сушильного шкафа использовалась муфельная печь SNOL 6,7/1300.

Для получения структур пористого кремния методом металл-стимулированного химического травления необходимо приготовить раствор электролита (вещество, которое проводит электрический ток вследствие диссоциации на ионы, что происходит в растворах и расплавах, или движения ионов в кристаллических решётках твёрдых электролитов).

Метод МСХТ, используемый в данной работе, включает в себя два этапа. Первый состоит из погружения подложки в раствор металлизации 5М HF 0,002М AgNO₃ для осаждения на ней наночастиц Ag (время погружения -1 мин.). Второй этап представляет собой непосредственное травление с получением пористого кремния в растворе 5М HF 0,5М H₂O₂ (время погружения 20, 40, 60 и 120 мин.).

Из-за свойств плавиковой кислоты при приготовлении раствора использовалась пластиковая посуда (мензурки и чашки Петри), а также средства индивидуальной защиты (противокислотные перчатки, фартуки и пластиковые лицевые щитки).

Все растворы готовились из расчета на 100 мл воды.

Для приготовления раствора металлизации на лабораторных весах AND HR-100AZ были взвешены кристаллы 0,002M AgNO_3 (0,034 г). Затем было добавлено 89,47 мл деионизованной H_2O . Для добавления 5M HF было добавлено 18,09 мл 48% HF.

Для приготовления раствора травления использовалось 88,76 мл деионизованной H_2O , 18,09 мл 48% HF и 1,42 мл 50% H_2O_2 .

При приготовлении растворов кислота приливалась к воде.

После завершения времени травления образцы были изъяты из чашек Петри, промыты в деионизованной воде и высушены в сушильном шкафу при температуре 70 °C в течение 10 минут.

Далее, образцы были погружены в 60% HNO_3 на 1 час для травления дендритных наростов Ag в структурах пористого кремния.

Для насыщения структур пористого кремния были предварительно подготовлены 10% - водный раствор KMnO_4 и 10% - водный раствор KNO_3 .

Для получения 10% - водных растворов KMnO_4 и KNO_3 взвешивали кристаллы на лабораторных весах и доливали деионизованную воду в массовых долях 1: 9.

Образцы были погружены в чашки Петри с растворами KMnO_4 и KNO_3 и удерживались в них с закрытыми крышками в течение 2 суток. По завершению времени насыщения образцы были изъяты из чашек Петри и высушены в сушильном шкафу при температуре 70 °C в течение 10 минут.

Заключение. Методом ДСК и ТГА анализа исследованы навески KMnO_4 (13 и 35 мг соответственно) и KNO_3 (11 мг) в температурном диапазоне от 20 °C до 500 °C, при скоростях 8 и 16 C/мин соответственно. Обнаружено для пермангата калия в температурном диапазоне от 290 °C до 310 °C, что

соответствует процессам разложения (результаты ДСК и ТГА исследований показали схожие результаты).

Для KNO_3 методом ДСК обнаружено существование обратимых фазовых переходов в областях от 130 °С до 145 °С и от 335 °С до 355 °С (что подтверждает возможности использования KNO_3 в качестве твердого окислителя исследуемых процессов).

Известно, что при окислении дисперсных материалов твердые окислители более эффективны по сравнению с газообразными из-за ограничения скорости поступления газообразного реагента через пористую наноструктуру. Именно это и является причиной различия скорости протекания экзотермических процессов с пропиткой и без пропитки пористых слоев.

В качестве модельной структуры для изучения возможности протекания быстрых экзотермических процессов использована смесь коллоидного оксида кремния и перманганата калия (10 мг и 5 мг соответственно). ДСК исследования показали наличие в температурном диапазоне от 230 °С – 260 °С существование возможности протекания и наблюдения быстрых термических реакций.

Методом ДСК исследовали образцы пористого кремния:

- с толщиной 9 мкм (60 мин травление) с наличием остаточного «слоя» серебра при насыщении в 10% растворе KMnO_4 в течение 48 часов;
- с толщиной 9 мкм (60 мин травление) без остаточного «слоя» серебра при насыщении в 10% растворе KMnO_4 в течение 48 часов;
- с толщиной ~12 мкм (120 мин травление) без остаточного «слоя» серебра при насыщении в 10% растворе KNO_3 в течение 48 часов.

Для всех исследуемых образцов насыщенных в растворе KMnO_4 были обнаружены характерные тепловые пики (290 °С до 310 °С) соответствующие раствору насыщения.

Для образца насыщенного в растворе KNO_3 обнаружены обратимые характерные тепловые пики соответствующие раствору насыщения (130 °С до 145 °С и от 335 °С до 355 °С).

Методом ТГА исследовали образцы пористого кремния:

- с толщиной 9 мкм (60 мин травление) без остаточного «слоя» серебра и без насыщения;

- с толщиной 2 мкм (20 мин травление) с наличием остаточного «слоя» серебра при насыщении в 10% растворе KMnO_4 в течение 48 часов;

- с толщиной 12 мкм (120 мин травление) без остаточного «слоя» серебра при насыщении в 10% растворе KNO_3 в течение 48 часов.

Для образца насыщенного в растворе KMnO_4 с наличием остаточного слоя серебра характерный пик соответствующий температуре процессов разложения перманганата калия не обнаружен, это может быть связано с тем, что из-за наличия остаточного слоя серебра, малой толщины пористой структуры (2 мкм) процессы насыщения шли менее интенсивно.

Для образца насыщенного в растворе KMnO_4 без остаточного «слоя» серебра обнаружен характерный тепловой пик (290 °С до 310 °С) соответствующий раствору насыщения.

Проведенные исследования позволили определить условия протекания тепловых процессов в пористом кремнии. Пропитка пористого слоя KMnO_4 и KNO_3 может приводить к значительному ускорению не управляемых быстрых экзотермических процессов в диапазоне 290 °С до 310 °С и 520 °С (соответственно) приобретающих при определенных условиях взрывной характер. Структуры пористого кремния пропитанного KNO_3 обладают управляемым обратимым тепловыделением в температурном диапазоне до 400 °С.

Таким образом, быстрые экзотермические процессы существование которых подтверждено в полученных нами структурах могут быть использованы в качестве источника энергии для кремниевых микро двигателей, в экстремальных условиях для процессов самоуничтожения кремниевых чипов, а так же в технологии изготовления кремниевых интегральных микросхем для разделения кремниевых пластин на отдельные кристаллы.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты:

- рассмотрены основные физико-химические и технологические аспекты получения пористого кремния методом металл-стимулированного химического травления и получена партия образцов двухступенчатым методом МСХТ с последующим насыщением KMnO_4 и KNO_3 ;

- изучены методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа;

- проведено экспериментальное исследование полученных структур макро- и мезопористый кремний методом дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне 25 – 150 °С при скоростях 16 и 32 °С/мин;

- проведено экспериментальное термогравиметрическое исследование структур макро- и мезопористого кремния, насыщенных в растворах KMnO_4 и KNO_3 в режиме динамического подъёма температуры в диапазоне 25 – 950 °С (при скорости 10 °С/мин).

Список использованных источников

1 Трегулов, В. В. Пористый кремний: технология, свойства применение: монография / В. В. Трегулов. – Рязань : Издательство Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Рязанского государственного университета имени С.А. Есенина», 2011. – 124 с.

2 Лазарук, С. К. Быстрые экзотермические процессы в пористом кремнии / С. К. Лазарук, А. В. Долбик, П. В. Жагино, В. А. Лабунов, В. Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, № 8. – С. 917-919.

3 Лазарук, С. К. Использование процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния в микросистемных устройствах / С. К. Лазарук, А. В. Долбик, В. А. Лабунов, В. Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 9. – С. 917-919.

4 Горячев, Д. Н. О механизме образования пористого кремния / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, № 9. – С. 1130-1134.