

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС».
ИНСТИТУТ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ**

На правах рукописи

ГОСТЕВА Екатерина Александровна

Градиентно-пористые структуры кремния с графеноподобными слоями

Специальность:

01.04.10 – физика полупроводников.

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель -
д.ф-м.н., проф. Пархоменко Ю.Н.

Москва, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	11
1.1 Структура, состав и свойства пористого кремния	11
1.2 Способы получения пористого кремния	17
1.3 Механизмы электрохимического травления кремния	29
1.4 Область применения пористого кремния.....	30
1.4.1 Микротопливные элементы.....	30
1.4.2 Применение пористого кремния для создания суперконденсаторов.....	32
1.4.3 Применение пористого кремния в медицине.....	33
1.4.4 Применение пористого кремния для создания мембран	35
1.5 Проблемы формирования, воспроизводимых по морфологии наноструктурированных пленок кремния	36
1.6 Выводы по Главе 1.....	44
Глава 2. Получение градиентно-пористых структур кремния	46
2.1 Структуры с периодически изменяемой морфологией	47
2.2 Механизм формирования градиентно-пористых структур кремния с вариативной морфологией пор	51
2.3 Формирование градиентно-пористых структур кремния с вариативной морфологией пор.....	64
2.4 Выводы по Главе 2.....	75
Глава 3. Исследование внешнего нанопористого слоя градиентно-пористых структур кремния	77
3.1 Влияние режимов анодирования на морфологию и шероховатость поверхности нанопористого слоя.....	78
3.2 Химический состав нанопористого слоя.....	82
3.3 Антибликовые свойства пористых структур с различной морфологией.....	85
3.5 Выводы по Главе 3.....	88
Глава 4. Получение и свойства графеноподобных слоев в градиентно-пористых структурах кремния	90
4.1 Синтез графеноподобных слоев в градиентно-пористые структуры.	91
4.2 Исследование стойкости градиентно-пористых структур с графеноподобными слоями в водных и слабощелочных растворах	96

4.3 Выводы по Главе 4.....	105
Заключение	107
Основные выводы и результаты.....	109
Список сокращений и словарь терминов	111
Список литературы	112

Введение

С развитием науки и технологий все больший интерес у исследователей вызывают низкоразмерные структуры их свойства и технологические процессы получения. При переходе к нанометровым размерам структур в материалах проявляются уникальные физические свойства, отличные от объемных материалов, применение которых возможно как в области фундаментальных исследований, так и в производстве, в частности в нанoeлектронике, на примере интегральных схем нового поколения [1], в оптоэлектронике [2], в материалах для магнитооптических устройств [3], в качестве перпендикулярных сред для хранения данных высокой плотности [4], в наноструктурах, используемых как функционализированные датчики в нанобиологии [5], а так же в области альтернативной энергетики в качестве функциональных материалов для солнечных элементов и водородной энергетики [6-9].

Можно выделить два основных подхода в получении наноматериалов. Первый связан со сборкой материала из отдельных атомов и молекул для создания трехмерных объектов с заданными характеристиками, однако сложность и дороговизна технологии, а также низкая воспроизводимость результатов до сих пор не позволяют разработать конкурентоспособные технологии. В связи с этим в настоящее время на первый план выходит направление нанотехнологии, связанное с развитием методов формирования нанослоев различной конфигурации и топологии, например, последовательное чередование нанослоев кремния и его соединений. В этом случае осуществляется создание материалов с характерными размерами на уровне атомов или молекул в одно- или двумерном пространственном измерении.

Наряду с исследованиями в области роста пленок методами вакуумного осаждения, газофазной эпитаксии или формирования функциональных слоев методом ионной имплантации, большое значение отводится развитию методов наноструктурирования с применением метода селективного травления части матрицы. Уникальной особенностью метода селективного травления является возможность его

локализации, при котором из объема матрицы удаляются, либо, напротив, оставляются лишь отдельные атомы или группы атомов, формируя области с отличными от матрицы свойствами. Одними из наиболее известных наноматериалов, полученных таким способом являются пористые матрицы из оксида алюминия или пористого кремния [10,11], а также нанотрубки [12,13].

Кремний является самым распространенным материалом, используемым в полупроводниковой микроэлектронике. Создание современных приборов нанoeлектроники реализуется благодаря уменьшению норм технологического процесса с формированием функциональных элементов размерами порядка десятков нанометров, в которых физические свойства могут существенно отличаться от свойств объемного материала. Отличие свойств обусловлено большой долей вклада поверхностной энергии, что в частности характеризуется дискретной структурой энергетических уровней, а также проявлением квантово-размерного эффекта [14].

Благодаря возможности создания пористых структур с заданными оптическими свойствами пористый кремний (ПК) используется в солнечной энергетике в качестве антиотражающих текстурированных покрытий, в литературе такие структуры получили название «черный кремний» (black silicon b-Si) [15-19]. Светоизлучающие свойства, возникающие из-за эффектов квантового удержания, биоразлагаемость, а также биологическая активность наноструктурного кремния, применяется во многих областях биомедицинских и фармацевтических исследований, в частности в качестве биомаркеров и контейнеров для точечной доставки лекарств, в том числе пролонгированного действия [20,21].

Большой интерес проявляется к разработке и исследованию стабильных и воспроизводимых по характеристикам мембран, способных к сепарации молекул по размерам [22]. Процесс создания отдельно стоящих или самоподдерживающихся (freestanding или self-supporting) мембран ПК, как правило, включает несколько этапов.

На первом этапе осуществляется формирование на пластине Si слоя ПК с контролируемой морфологией пор. Диаметр и глубина залегания пор, должны быть соизмеримы с размерами, необходимыми для фильтрации молекул. В работе [22]

продемонстрирована возможность формирования слоев ПК с разбросом пор по диаметру от 2 до 20 нм при среднем значении ~ 12 нм.

На втором этапе осуществляется отделение слоя ПК от пластины Si, для чего может использоваться зависимость диаметра формируемых пор от ингредиентного состава электролита или изменения плотности анодного тока в процессе травления [23,24]. Подбираются условия при которых диаметр поры на дне увеличивается таким образом, что происходит перекрытие смежных пор, тем самым можно осуществить отделение пористого слоя от подложки Si [24].

Используя данный способ, были сформированы мембраны диаметром 1,5 см и толщиной до 75 мкм [22], однако, для подобных мембран характерна высокая хрупкость, определяемая прочностными характеристиками ПК.

Величина модуля Юнга E_Y ПК резко уменьшается с увеличением пористости. Так, если для монокристаллического Si $E_Y = 160$ ГПа, то для ПК с пористостью 90 %, его величина падает до 0,87 ГПа [14,25]. В связи с этим, отдельно стоящие нанопористые мембраны необходимо закреплять на специальном держателе, при этом происходит значительное уменьшение их рабочей площади. В работе [22] использовался держатель из слюды, на который при помощи эпоксидного клея закреплялась нанопористая мембрана. Рабочая область мембраны при этом сократилась с 1,767 до 0,05 см², что соответствовало проделанному в держателе отверстию диаметром $\sim 0,25$ мм.

Авторы работы [26] продемонстрировали методику формирования градиентно-пористых структур кремния (ГПК), структуру чередующихся пористых слоев Si с различной морфологией и структурой пор. Выбор их толщины позволил сформировать мембраны толщиной 200-400 микрометров, что давало возможность применить эти мембраны в качестве электродных блоков [27-29]. Однако, диаметр губчатых или столбчатых пор, формирующих послойную структуру мембран, составлял от 0,5 до 2,5 мкм, что ограничивает их применение в качестве мембран для сепарации, например, молекул со значительно меньшими размерами.

В работе [26] представлена структура градиентно-пористых слоев с вариативной морфологией пор по глубине (ГПК-вар), сформированная в подложках Si.

В рассмотренном авторами режиме формирования таких структур продемонстрировано, что при анодном травлении вплоть до глубины 217 мкм на внешней поверхности наблюдалось наличие нанопористого слоя, который распложен на макропористой поддерживающей структуре. Такая конструкция может использоваться в качестве фильтра без дополнительного закрепления нанопористого слоя на опорном каркасе, обеспечивающим необходимую механическую жесткость.

Однако, ГПК-вар структура разрабатывалась для использования в качестве электрода микротопливного элемента. Толщина ГПК-вар слоя позволяла формировать мембраны на его основе, которые обладали требуемыми прочностными характеристиками для сборки мембранно-электродного блока микротопливного элемента. Для уменьшения сопротивления электродов авторы работ [32-34] предложили на внутренней поверхности пор мембраны формировать графеноподобные слои, наличие которого на порядки уменьшило электрическое сопротивление электрода. Однако по причинам, которые не рассмотрены авторами, в процессе изготовления ГПК-вар мембраны в структуре частично или полностью удалялся внешний нанопористый слой.

Таким образом, для использования всех возможностей мембраны на основе ГПК-вар структур актуальным является не только проведение исследований, позволяющих теоретически определить условия и механизмы воспроизводимого формирования нанопористого слоя в структурах типа ГПК-вар, но и разработку процесса сохранения нанопористой структуры при формировании мембраны. Существенным является экспериментальное подтверждение теоретических положений. Для применения ГПК-вар структур в качестве электродов химических источников тока необходимо также проведение исследований по повышению устойчивости таких структур в используемых химических средах.

Целью диссертационной работы являлась разработка и создание градиентно-пористых структур кремния методом глубокого анодного травления, синтез графеноподобных слоев на стенках пор по всей глубине пористого слоя и исследование свойств полученных структур.

Для достижения поставленной в работе цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать метод формирования градиентно-пористых структур кремния с заданной морфологией пор (форма, диаметр и глубина) в едином процессе анодного травления.
2. Установить зависимость физических свойств градиентно-пористых структур кремния от режимов их формирования (состав раствора электролита, плотность тока анодного травления, параметры исходных пластин монокристаллического кремния).
3. Разработать модель формирования градиентно-пористых структур кремния на основе электрохимического взаимодействия.
4. Разработать способ синтеза графеноподобных слоев на стенках пор по всей глубине пористого слоя.
5. Изучить характеристики градиентно-пористых структур кремния со сформированным графеноподобным слоем (устойчивость в водных и слабощелочных растворах, оптические характеристики, значения шероховатости поверхности, удельное сопротивление) в зависимости от режимов их формирования.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Экспериментально подтверждена возможность формирования градиентно-пористых структур кремния в процессе анодного травления.
2. Разработана модель формирования градиентно-пористых структур кремния на основе электрохимического взаимодействия.
3. Изучено влияние состава раствора электролита, плотности тока анодного травления, параметров исходных пластин монокристаллического кремния на особенности формирования градиентно-пористых структур кремния.
4. Показана возможность формирования графеноподобных слоев на стенках пор по всей глубине пористого слоя
5. Исследованы свойства градиентно-пористых структур кремния со сформированными по всей толщине графеноподобными слоями.

Практическая значимость результатов работы:

1. Впервые разработан метод формирования градиентно-пористых структур кремния с заданной морфологией пор (форма, диаметр и глубина) в едином процессе анодного травления.
2. Впервые разработан метод синтеза графеноподобных слоев на стенках пор по всей глубине пористого слоя.
3. Показано влияние состава электролита, удельного сопротивления исходных пластин кремния и плотности анодного тока на особенности формирования градиентно-пористых структур кремния в ходе процесса глубокого анодного травления.
4. Изучено влияние состава электролита и плотности анодного тока на особенности формирования нанопористого слоя в ходе процесса глубокого анодного травления.
5. Показано влияние сформированных графеноподобных слоев на устойчивость пористых мембран в водных и слабощелочных растворах, значения шероховатости поверхности и удельное сопротивление пористого слоя.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Метод формирования градиентно-пористых структур кремния с заданной морфологией пор (форма, диаметр и глубина) в едином процессе анодного травления.
2. Модель формирования градиентно-пористых структур кремния на основе электрохимического взаимодействия.
3. Метод синтеза графеноподобных слоев на стенках пор по всей глубине пористого слоя.
4. Влияние сформированных графеноподобных слоев на физические свойства градиентно-пористых структур (повышение устойчивости в водных и слабощелочных растворах, уменьшение отражающих характеристик, значения шероховатости поверхности и удельного сопротивления пористого слоя).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 научных работы, в том числе 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Подана 1 заявка на патент.

Личный вклад автора

Диссертант принимал непосредственное участие в формулировке цели и задач исследования на основе анализа литературных данных и консультаций с экспертами в предметной области. Все изложенные в диссертации результаты исследований получены автором лично, либо при его участии. Вклад в получение экспериментальных результатов заключается в полном проведении работ по глубокому анодному травлению монокристаллического кремния, отжигу, осаждению графеноподобных слоев в градиентно-пористые структуры кремния, измерении электрофизических и механических свойств и другие технологических операций. Автором в процессе работы предложены режимы и электролиты для проведения анодного травления и модификации свойств получаемых структур, в частности, способ осаждения графеноподобных слоев в градиентно-пористые структуры кремния. Проведена обработка результатов исследований и обсуждение полученных результатов, подготовлены и представлены материалы для научных публикаций и докладов на международных конференциях, сделаны научные и практические выводы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов, выводов, списка литературы из 179 наименований. Диссертация изложена на 130 страницах, содержит 51 рисунок и 3 таблицы.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Структура, состав и свойства пористого кремния

ПК – материал, который формируется на поверхности пластин монокристаллического Si в результате их химической или электрохимической обработки в растворах на основе HF [14,35]. ПК впервые был обнаружен в 1956 году [36] при проведении экспериментов по электрополировке пластин Si с использованием электролита на основе HF. Было обнаружено, что при некоторых величинах поданного тока и состава раствора Si не растворяется равномерно, а начинается формирование мелких отверстий, которые растравливаются преимущественно в направлении $\langle 100 \rangle$. Описание режимов электрополировки, в ходе которой локальная концентрация HF на аноде уменьшается и происходит растворение Si в четырехвалентной форме, описаны в работах [37].

В 1970-х и 1980-х годах интерес к ПК увеличился, высокая площадь поверхности ПК оказалась полезной в качестве модели поверхности кристаллического Si в спектроскопических исследованиях [38,39] в качестве буферного слоя для образования толстых слоев SiO₂ на Si и как диэлектрический слой в емкостных химических датчиках [40].

В начале 90-х годов Л. Канхэмом были продемонстрированы светоизлучающие свойства нанопористого Si (НПК) в видимой области. Фотолюминесценция (ФЛ) наблюдалась при комнатной температуре на анодной пластине *p*-Si [42], величина квантового выхода на современном уровне развития технологии производства ПК может достигать 23 % [43]. Кроме ФЛ свойств, ПК обладает также электролюминесцентными свойствами [44,45]. В настоящее время интерес исследователей и технологов к этому материалу и другим пористым полупроводникам постоянно растет, а количество публикаций, посвященных этому классу материалов, увеличивается с каждым годом.

Существующая номенклатура, принятая Международным союзом теоретической и прикладной химии *IUPAC*, выделяет три категории размера пор в зависимости от их диаметра: микропористый < 2 нм, мезопористый 2-50 нм и макропористый > 50 нм (рисунок 1) [46]. Подобная классификация связана только с диаметром пор и не содержит информации о морфологии пор. Термин морфология пор используется для таких характеристик, как форма (столбчатая, разветвленная, губчатая и т.д.), ориентация, взаимосвязь пор и т.д.

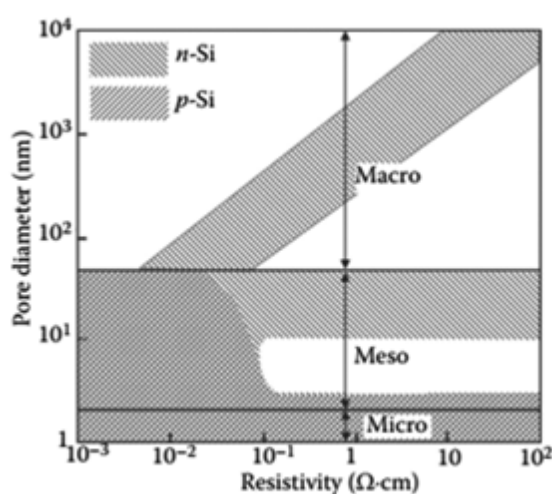


Рисунок 1 – Классификация ПК по размеру пор [46]

Морфология является наименее количественным аспектом ПК. Охарактеризовать морфологию ПК, который имеет чрезвычайно развитую структуру в отношении изменений размера пор, формы и пространственного распределения довольно сложно. Наиболее полно на настоящий момент описана морфология микропористого и мезопористого Si (рисунок 2). Эти типы ПК представляют собой губчатую структуру с плотно и беспорядочно разветвленными порами, которые не имеют четкой ориентации. Тенденция к ветвлению увеличивается с уменьшением диаметра пор. Напротив, макропористый Si может иметь дискретные поры с гладкими стенками с короткими или с дендритными разветвлениями [47].

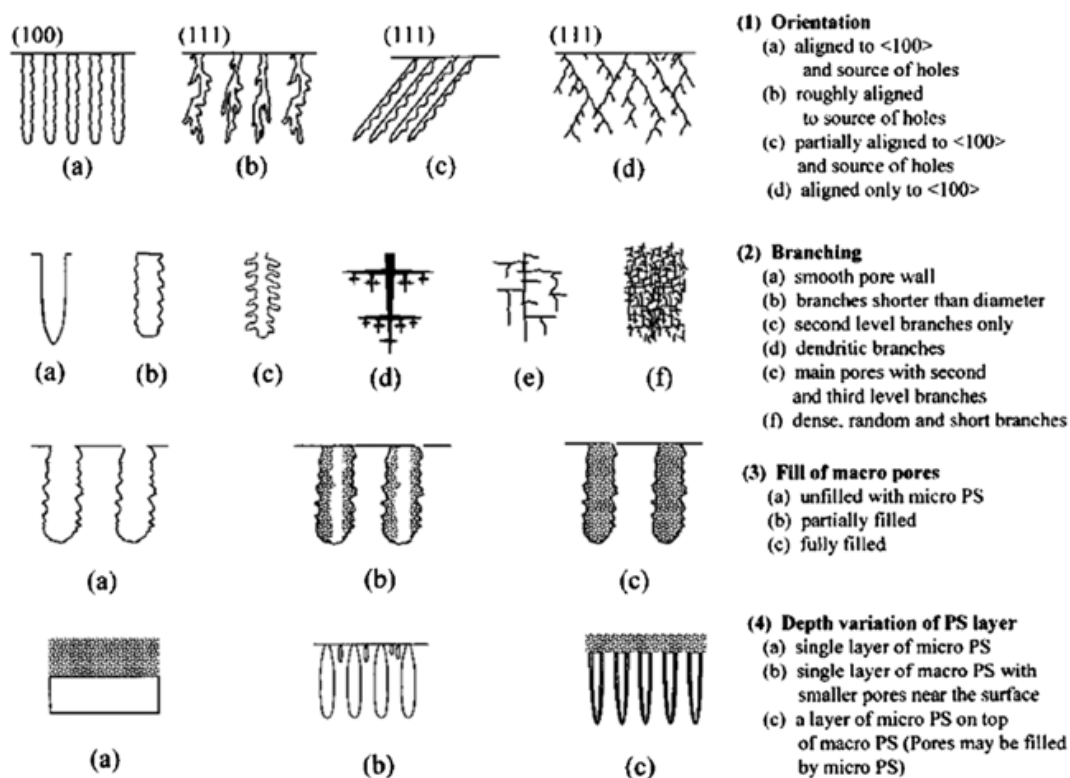


Рисунок 2 – Морфология макро- и мезопористого Si [47]

Образование ПК является селективным по отношению к легированию подложки. Один и тот же тип морфологии может быть получен для разных типов исходных пластин Si. По мере увеличения концентрации легирующей примеси размеры пор и расстояние между ними возрастают, а удельная площадь поверхности уменьшается. Структура ПК становится анизотропной, имеет сквозные вертикальные поры, перпендикулярные поверхности, что наиболее ярко выражено в p -Si с низким уровнем легирования $\rho = 80\text{-}100$ кОм/см.

Для подложек n -Si ситуация сложнее. Как правило, поры в n -Si, намного больше, чем в p -Si, а размер пор и интервал между ними уменьшается с увеличением концентрации легирующей примеси. Подложки n -Si с низким уровнем легирования, анодированные в темноте, имеют низкую пористость (1-10 %) с диаметром пор в диапазоне микрометров (рисунок 3). При освещении могут быть достигнуты более высокие значения пористости, а мезопоры образуются вместе с макропорами [48].

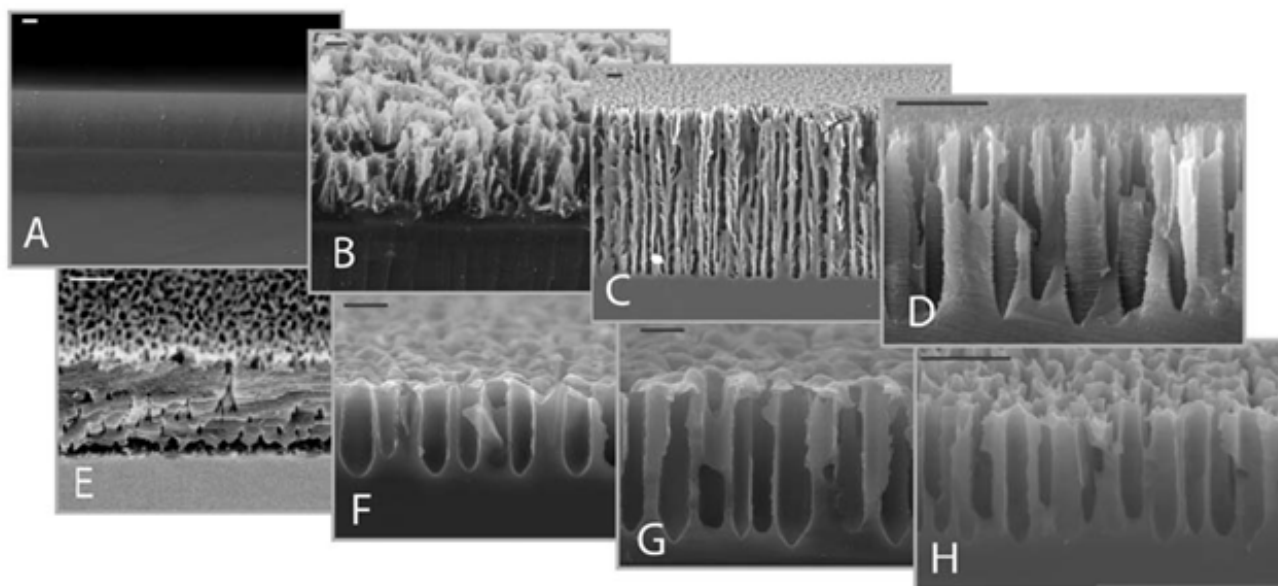


Рисунок 3 – Формирование пор в n-Si [48]

Окончательная структура сильно зависит от условий анодирования, особенно от интенсивности освещения и плотности тока. В n-Si поры имеют тенденцию образовывать случайно направленную нитевидную структуру [48].

Важной характеристикой *p*-Si является степень его пористости P , определяемая как:

$$P = 1 - \rho_{\text{ПК}} / \rho_{\text{Si}} \quad (1)$$

где $\rho_{\text{ПК}}$ – плотность ПК,

ρ_{Si} – плотность монокристаллического Si

По сути, P является массовой долей вещества, удаленного во время процесса травления. Типичное значение пористости находится в диапазоне 40-70 %, причем максимальной пористостью характеризуются образцы НПК. В литературе отмечается, что в образцах с высокой пористостью отдельные нанокристаллы и нити могут менять пространственную ориентацию в результате дробления и фрагментации Si скелетон. Дробление слоя ПК является результатом действия сил поверхностного натяжения при высыхании электролита после приготовления. В связи с этим

иногда используют способ сверхкритического высушивания [40,41], что позволяет получать образцы с очень высокой пористостью, достигающей 95 %.

В общем случае для реакции растворения необходимы носители заряда дырки h^+ , поступающие из Si. Если размеры между порами ниже Боровского радиуса экситона, то концентрация свободных дырок h^+ падает независимо от степени легирования пластины Si вследствие квантового удержания [40], что приводит к образованию микропор. В этом случае диаметр пор, а также расстояние между порами, являются саморегулируемыми.

Мезопоры формируются путем травления n -Si и p -Si вследствие образования высоких плотностей тока из-за лавинного пробоя. В общем случае поры формируются подобно дендритам, при этом из-за различных скоростей травления поры преимущественно ориентированы вдоль направления (100) и боковые вдоль (111) [49].

Образование макропор можно объяснить переносом заряда через барьер Шоттки Si/электролит, если рассматривается непланарная граница пор [41]. Макропоры в n -Si формируют путем освещения задней стороны пластины для генерации дырок h^+ на дне пор. Такие поры имеют упорядоченную морфологию столбчатого типа и постоянный диаметр по всей глубине пор [49]. В настоящее время возможно создавать идеально упорядоченные макропористые структуры при помощи литографии (рисунок 4) [49,50].

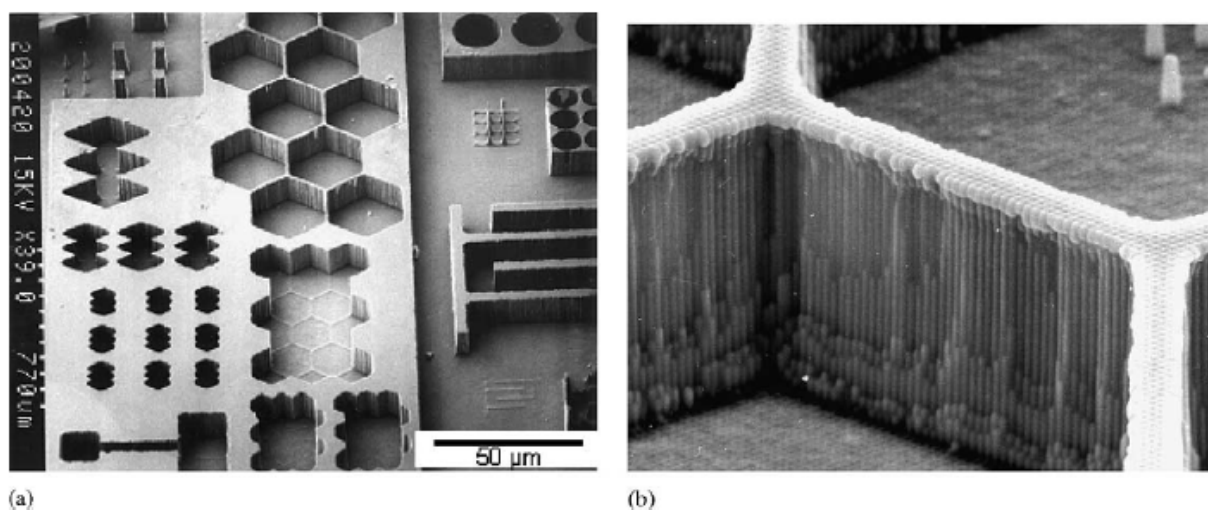


Рисунок 4 – Упорядоченные макропористые структуры [49]

В работах [51-54] подробно описано множество способов формирования ПК при использовании водных, неводных или органических электролитов и различных типов освещения при анодировании, а также некоторые соответствующие модели роста.

В результате анодного травления на всей поверхности пластины одновременно происходит избирательное травление Si и образование массива каналов или пор, отделенных друг от друга стенками монокристалла, образующими своеобразный скелетон. Сечение каналов, также как размеры и форма стенок между порами, могут изменяться от нескольких ангстрем до нескольких десятков микрон и иметь различную конфигурацию и взаиморасположение в зависимости от характеристик исходного Si, состава электролита и условий проведения процесса. Кроме того, химическая реакция диспропорционирования, сопровождающая процесс формирования пор, характеризуется частичным осаждением атомов Si на стенках пор. Таким образом, на поверхности Si происходит формирование различных наноструктурированных слоев, которые могут оказывать заметное влияние на свойства пористых структур.

Основные свойства ПК в сравнении с монокристаллическим Si представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физические свойства ПК в зависимости от пористости или размера пор в сравнении с монокристаллическим Si

Физическая характеристика	c-Si	ПК (пористость, %)
1. Модуль Юнга E_Y , ГПа	160	83 (20 %) – 0,87 (90 %)
2. Удельное сопротивление ρ , Ом·см	0,01>1000	10^{10} - 10^{12} – НПК
3. Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	1,12	1,4 (70%) – 2 (90%)
4. Удельная поверхность, м ² /см ³	0,2	1000 – НПК
5. Коэффициент преломления n	3,94	1,2-2,87 – НПК
6. Протонная проводимость σ , См/см	–	10^{-3} - 10^{-4} – НПК
7. Теплопроводность α , Вт/(мК)	157	1,2
8. К растворам с pH=7,5	устойчив	растворяется

1.2 Способы получения пористого кремния

Существует множество способов получения ПК. Наиболее часто в технологии микроэлектронных процессов используется метод реактивного ионного травления. Данная технология позволяет получать упорядоченные пористые структуры с контролируемыми параметрами, однако, методика требует сложного технического исполнения. Также известны методы плазмохимического травления и комбинированный способ электрохимического и химического травления, который заключается в том, что после электрохимического травления пластины Si погружаются в концентрированные растворы HF или HCl для получения ПК с наиболее стабильными характеристиками. Самыми распространенными являются электрохимическое и химическое травление монокристаллических пластин Si.

В литературе химический метод получения ПК в растворе на основе HF и окислителя встречается под названием неоднородного химического травления (НХТ, stain etching – SE). Для лучшего смачивания поверхности и однородности травления по всей площади к этим растворам часто добавляют CH_3COOH . Этот метод получил широкое распространение благодаря своей дешевизне и технологической простоте. При выборе оптимального соотношения процентной концентрации HF и HNO_3 , можно получать пористые структуры с разной морфологией формируемых пленок [55-58]. Главным достоинством является возможность формирования субмикронных топологических размеров НХТ-структур [59]. К недостаткам следует отнести малую толщину пористых слоев, полученных этим методом (до 1 мкм), а также неоднородность по толщине и морфологии формируемых структур.

Лимитирующим фактором является то, что диффузия ионов Si ограничена увеличением толщины пористого слоя в соответствии с законом Фика [60]. При этом, с увеличением уровня легирования исходной подложки возможно создавать более толстые пористые слои, что связано с существованием дефектов, наличие которых увеличивает скорость травления [61]. Подробное описание химического травления в различных растворах дано в работах [35,62-66].

Для уменьшения влияния данных негативных факторов в настоящее время все чаще для химического травления разрабатывают новые растворы с применением металлических наночастиц. Использование металлических наночастиц ведет к образованию микро- и наноструктурированных поверхностей с различной морфологией (рисунок 5) [67]. Особенности метода подробно описаны в работе [30].

Наиболее часто используемыми металлами являются Au и Ag благодаря их технологичности. Металлы могут быть нанесены на подложку Si при помощи вакуумных процессов нанесения и химическими способами осаждения из растворов. Вакуумное напыление позволяет формировать упорядоченные структуры, в то время как химический метод нанесения, являющийся технологически более простым и дешевым, применяется, когда морфология формируемой подложки не представляет важности [69,70].

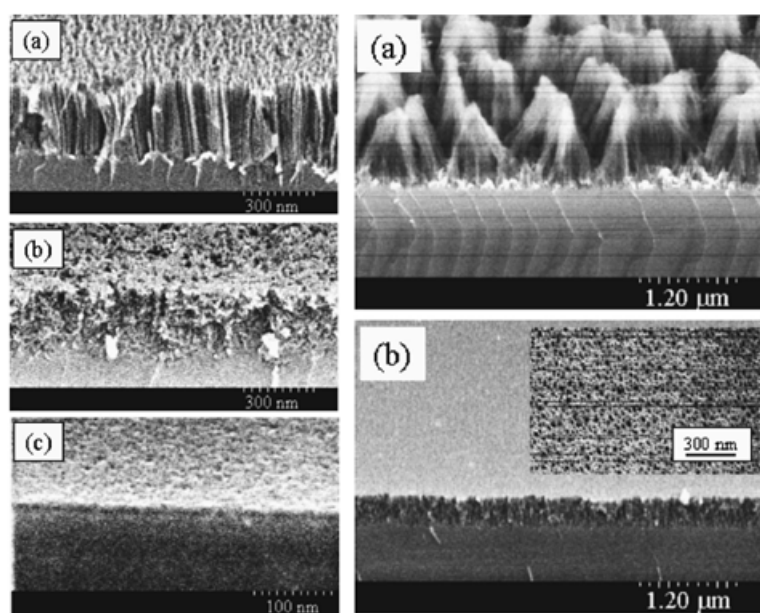


Рисунок 5 – Формирование пор с использованием наночастиц Au и Pt [65]

Размер и форма металлических частиц существенно влияет на морфологию пористого слоя. Диаметр пор соизмерим с диаметром металлических частиц. Так, при использовании частиц размером от 1 до 10 нм, происходит формирование НПК, при дальнейшем увеличении диаметра формируется ПК [68].

Толщина формируемых структур пропорциональна времени травления [71]. После формирования слоя необходимой толщины и морфологии наночастицы металлов удаляются путем промывки подложки в HNO_3 с последующим процессом очистки [72].

При комбинировании химического травления с и без использования наночастиц появляется возможность формирования градиентных структур с изменяемыми по толщине свойствами [73-76], тем самым создавая необходимые оптические [74], электрические [77] и механические свойства получаемых структур.

Таким образом химическое травление с металлическим покрытием представляет собой простой, быстрый, и универсальный способ изготовления широкого спектра наноструктур с минимальными требованиями к оборудованию [78]. Метод травления может быть применен к монокристаллическому (*c*-Si), мультикристаллическому (*mc*-Si) и аморфному Si (*a*-Si) [79], а также к другим материалам, таким как GaAs, GaN и SiC [30]. Однако, загрязнение ПК металлами вызывает трудности дальнейшего прикладного использования данных структур, вместе с тем технологический процесс является дорогостоящим в сравнении с электрохимическим травлением из-за использования драгоценных металлов.

В настоящее время самым актуальным способом получения пористых структур является анодирование пластины Si в растворах электролита на основе HF с разной концентрацией [42,80,81]. Основные типы электрохимических ячеек для проведения анодного травления указаны на рисунке 6 [82].

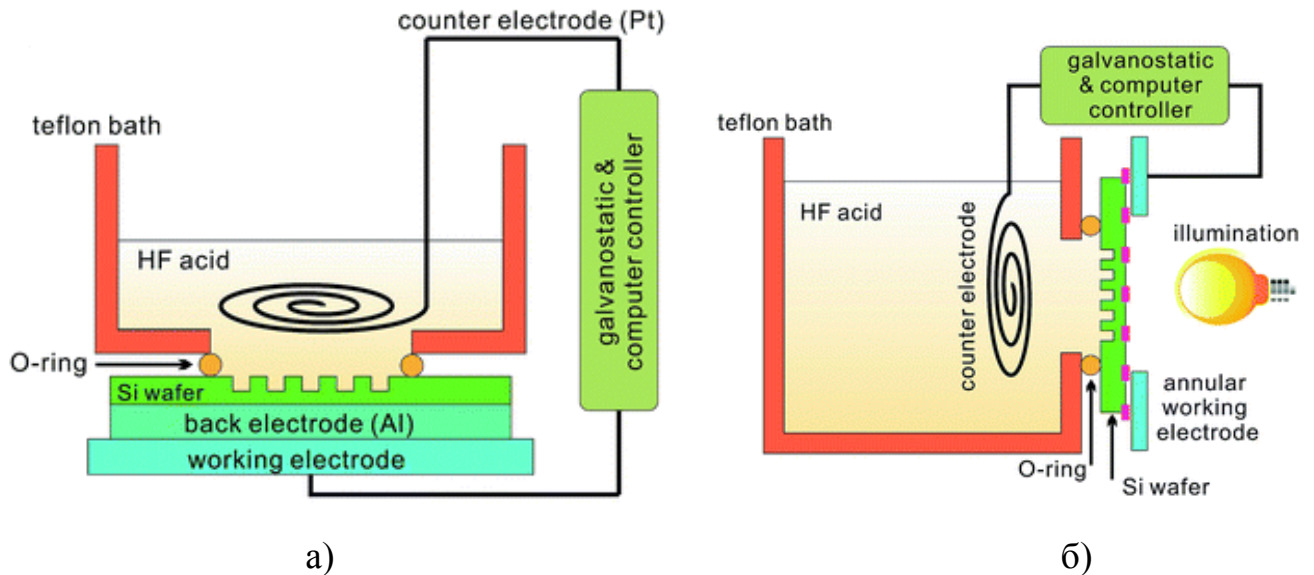


Рисунок 6 – Схема экспериментальных установок для электрохимического травления (а) *p*-Si и (б) *n*-Si в растворах HF [82]

Изготовление образцов двухстороннего ПК проводят в электролитической ячейке с двойным резервуаром, где обе стороны пластины смачиваются электролитом. В этом случае процесс электрохимического травления реализуется при подаче импульсного тока, частота которого обычно составляет 0,1 Гц [83]. Формируемые пористые слои имеют одинаковую морфологию, пористость и толщину. Толщина слоев достигает 50 мкм, затем процесс травления затухает в связи с недостатком ионов F^- в порах.

Аналогичным способом изготавливают двухсторонние образцы с использованием ультратонких пластин для получения структур с очень тонким слоем остаточного объемного Si. Травление Si происходит до тех пор, пока присутствуют свободные носители заряда. Таким образом, в случае высоколегированного Si толщина объемного слоя может составлять всего лишь несколько десятков нанометров.

Одним из способов формирования регулярных пористых структур является приложение внешнего магнитного поля в процессе анодного травления [84,85]. Диаметр пор под воздействием магнитного поля уменьшается, а также происходит

подавление губчатого роста пор, в результате чего однородность пор увеличивается.

На основе ПК также возможно формирование слоистой структуры с различной пористостью и толщиной слоев. Подобного эффекта возможно достичь путем изменения плотности тока анодирования, либо при использовании периодически легированных по глубине подложек Si. Формирование слоистых структур возможно благодаря тому, что реакция растворения происходит преимущественно на дне поры и оставляет уже сформированный ПК практически нетронутым (рисунок 7).

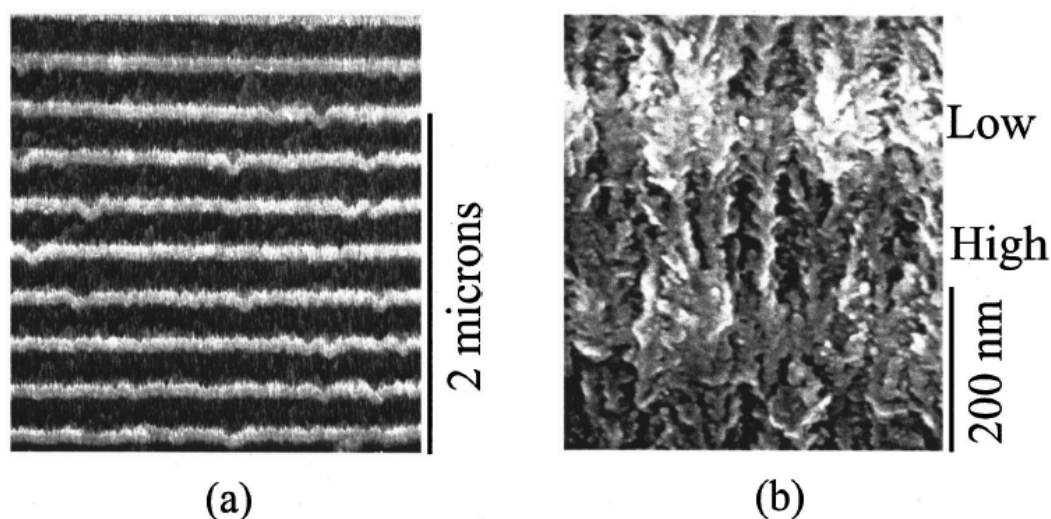


Рисунок 7 – Процесс формирования слоистой структуры

Изменение времени травления позволяет контролировать толщину формируемого слоя. Толщина пористого слоя ПК практически линейно растет по мере увеличения времени травления. При этом периодическое изменение плотности тока во время процесса травления позволяет модулировать пористость по глубине [86], что позволяет получить любой профиль показателя преломления n . Подобные структуры используются в качестве брэгговских зеркал, резонаторов, волноводов и других оптических устройств [87,88].

Для формирования упорядоченных слоев ПК выполняется структурирование поверхности Si. В частности, макропористый Si часто изготавливают путем предварительного структурирования пластины. На первом этапе создается фотолитографическая маска, а затем образец анизотропно вытравливается в растворе КОН для формирования ямок травления в виде перевернутых пирамидок. На следующем этапе проводится анодное травление в растворах HF, при котором травление проходит селективно в ямках травления. В результате получают идеально сформированные микропористые структуры, которые могут применяться в качестве фотонных кристаллов (рисунок 8) [89].

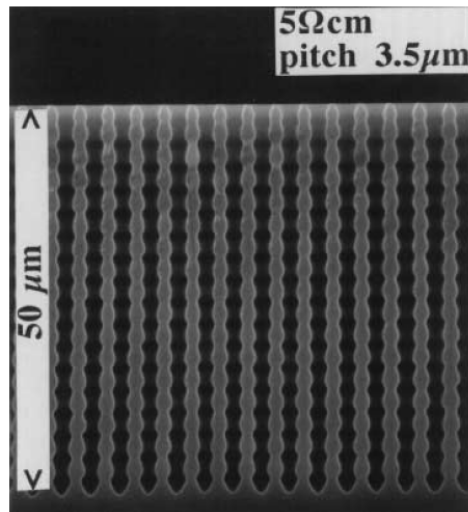


Рисунок 8 – Пример сформированного фотонного кристалла [89]

Вытравливание пор представляет собой сложный гетерогенный процесс взаимодействия электролита и Si при постоянном заданном значении анодного тока. Для реализации процесса образования ПК необходимо наличие в материале анода свободных носителей заряда, так как химические превращения предполагают наличие в них дырочно-электронного ($h^+ - e^-$) обмена. Схема протекания процесса анодного травления представлена на рисунке 9 [90].

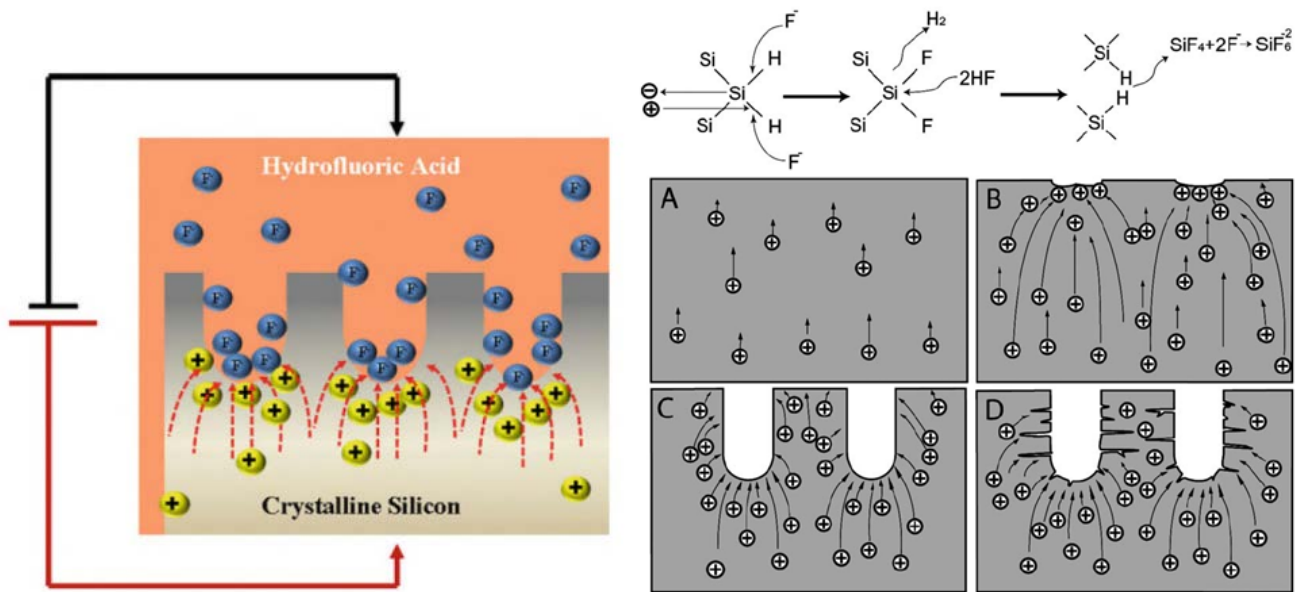


Рисунок 9 – Схема механизма анодного травления ПК [90]

Так как процесс травления связан с миграцией дырок h^+ к поверхности Si, скорость травления и пористость зависят от степени легирования образца. В общем случае скорость травления возрастает по мере увеличения плотности тока травления [50,51].

В зависимости от плотности тока травления возможны 3 механизма протекания реакций, наглядно представленной на рисунке 10 [46].

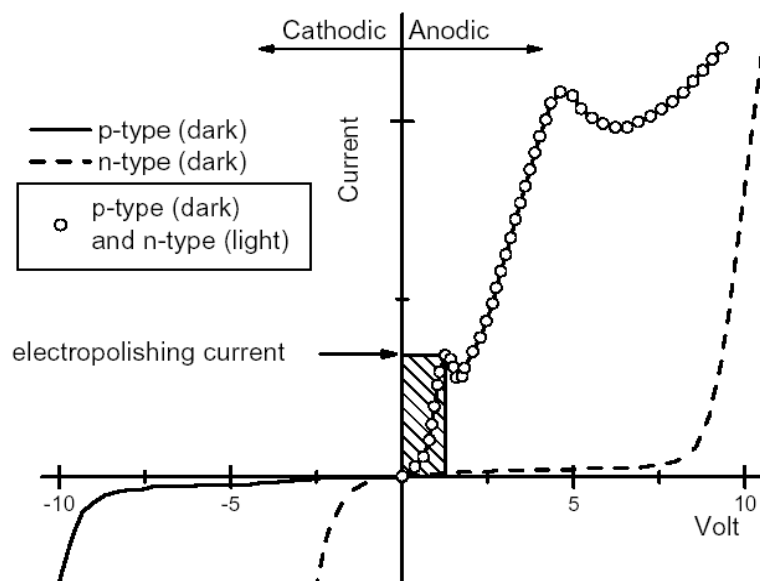


Рисунок 10 – Вольтамперная характеристика контакта электролит/полупроводник для p -Si [46]

Травление Si проходит в несколько этапов, схема протекания процесса представлена на рисунке 11.

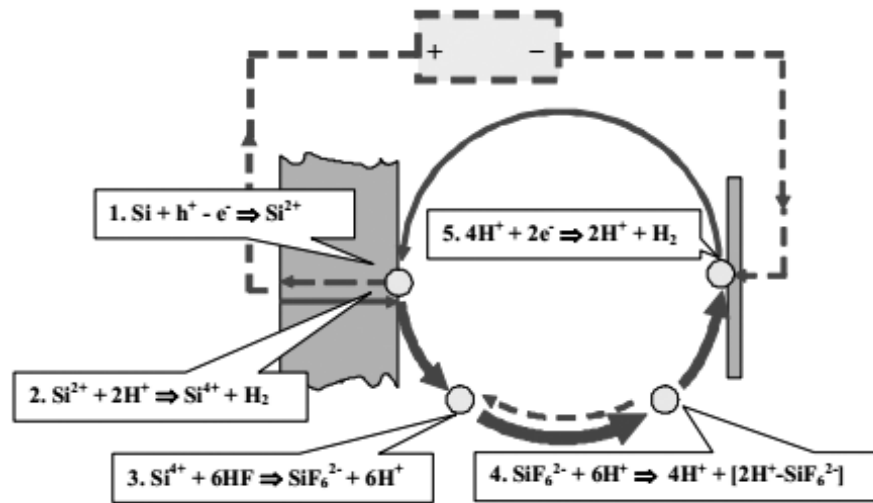


Рисунок 11 – Схема протекания процесса травления [46]

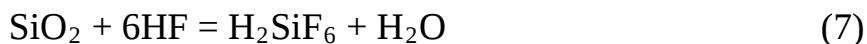
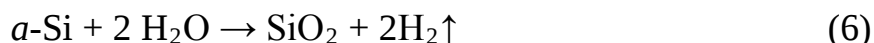
Первым этапом процесса локального анодного травления является окисление поверхности Si с образованием SiF_2 в режиме плотности тока j , ниже некоторой критической величины $j_{\text{ПС}}$ (рисунок 10):



При повышении критической плотности тока (на графике область 3) пленка ПК не образуется, идет процесс электрополировки в соответствии с реакциями:



Полирующее травление происходит при анодных потенциалах порядка 2-3 В. Дальнейшее преобразование SiF_2 (диспропорционирование с последующим окислением аморфного Si в H_2O):



В результате реакции диспропорционирования ионов Si^{2+} образуется вторичный атомарный Si в количестве, равном половине участвующих в этой реакции ионов Si, вторая половина связывается присутствующими в растворе ионами F^- , образует прочные комплексные ионы $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и в таком виде переходит в раствор. На практике обе вторичные реакции протекают параллельно, доля каждой из которых определяется конкретными условиями эксперимента.

Поскольку в процессе травления в Si образуются многочисленные оборванные связи и выделяется атомарный H, с большой долей вероятности происходит образование Si – H связей, в результате чего образуется аморфный гидрированный Si ($a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si:H}_2$).

Фиксируя концентрацию HF и плотность тока, с ростом толщины пористого слоя пористость увеличивается, что объясняется дополнительным химическим растворением слоя ПК в HF. Чем выше концентрация HF, тем меньше размер формируемых пор и пористость. Также концентрация HF определяет верхний предел значений плотности тока. При фиксированной и низкой концентрации HF диапазон, в котором может изменяться плотность тока, является узким и расширяется за счет увеличения концентрации HF [91,92].

Степень легирования исходного материала и плотность тока оказывают основное влияние на размер пор [52-54], причем обычно для создания макропористого Si используют высоколегированный Si и плотность тока в диапазоне 100-500 mA/cm^2 . При производстве слоев мезопористого Si используют Si с умеренной степенью легирования ($\rho = 1\text{-}2 \text{ Ом см}$) и $j = 20\text{-}100 \text{ mA}/\text{cm}^2$. НПК получают из пластин с $\rho = 5\text{-}10 \text{ Ом см}$ при j до 10 mA/cm^2 (рисунок 12). Структура пор в макропористом Si является неупорядоченной, в то время как в мезо- и, в особенности, в НПК можно

выделить отчетливое направление роста пор, соответствующее кристаллографическому направлению $\langle 100 \rangle$ [81,93].

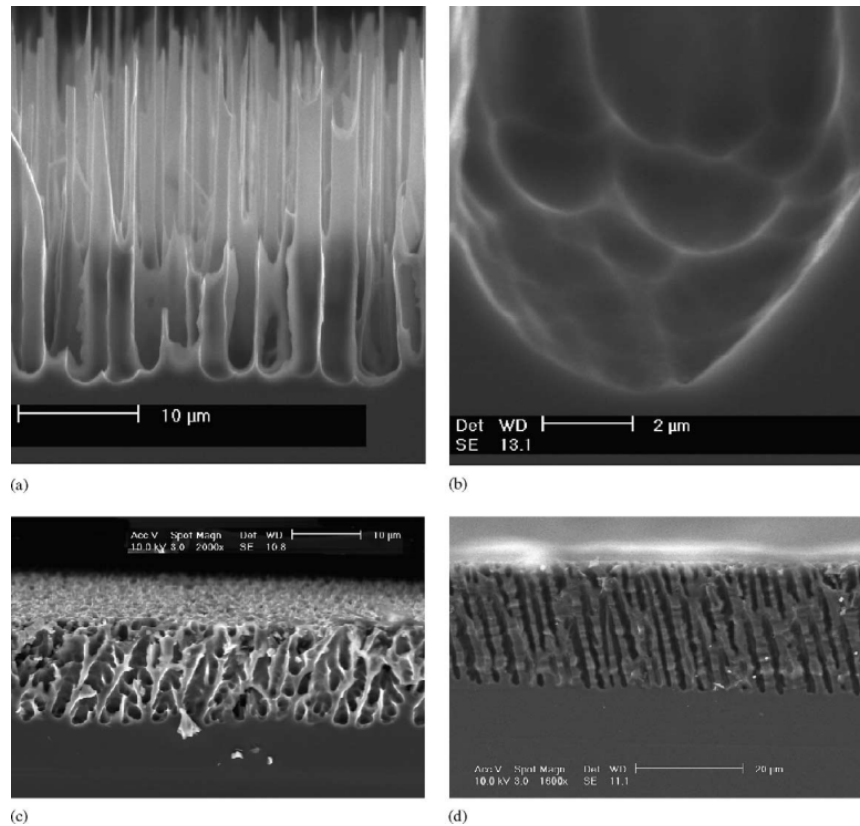


Рисунок 12 – Вид формируемой пористой структуры в зависимости от параметров проведения эксперимента [81]

Степень упорядоченности пор растет по мере увеличения степени легирования и максимальна для высоколегированных подложек p -Si. Стоит отметить, что именно структура ПК определяет большинство его фотофизических и оптических свойств, что является подтверждением характерной для нанообъектов связи их структуры и физических свойств.

Кристаллографическая ориентация подложки оказывает влияние на морфологию и скорость травления. Скорость травления в направлении (100) примерно в три раза выше, чем для (111) [94]. Для получения отделенных друг от друга пор в одном направлении расстояние между ними должно быть в 2 раза больше ширины области пространственного заряда (ОПЗ) в полупроводнике. Например, в случае

сильно легированной пластины, при напряжении равном 1 В, ширина ОПЗ находится в диапазоне 10 нм.

Квазирегулярная поризация уменьшается с увеличением расстояния до пор, что сопровождается уменьшением диаметра пор. Ниже некоторого диаметра (~ 30 нм) квадратично подобный ближний порядок больше не может наблюдаться и каналы располагаются случайным образом.

Процесс самоформирования ПК, приводящий к разнообразию морфологии и размеров структуры от нескольких нанометров до десятков микрометров, до сих пор полностью не изучен, в частности квазирегулярное формирование пор.

Регулярность пористой матрицы сильно зависит от плотности тока, концентрации электролита, а также от используемой конфигурации ячейки травления. Лучшее регулярное расположение пор с большим диаметром можно получить при высокой плотности тока, что приводит к возникновению более высокой напряженности электрического поля на дне пор. Увеличивающееся расстояние между порами с уменьшением диаметра приводит к увеличению длины боковых пор при их дендритном росте.

При диаметре пор 55-100 нм длина боковых пор не превышает значений одного диаметра пор, с увеличением расстояния между порами (диаметр пор 20-40 нм) длина дендрита увеличиваются примерно до пяти диаметров поры. Такое поведение может быть объяснено тем, что межслоевое расстояние превышает необходимое соотношение между площадью пор и ОПЗ, равным или меньшим, чем две длины Дебая. При рассмотрении СЭМ-микрофотографий видно, что поры в основном формируются в направлении (100), тогда как боковые поры преимущественно растут в направлении (113) с углом между дендритами 54° (рисунок 13) [94].

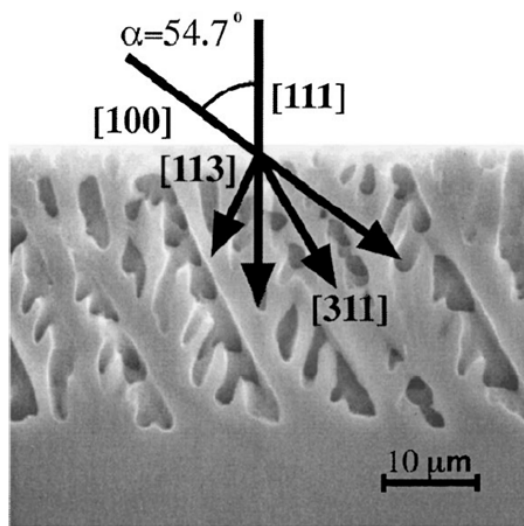


Рисунок 13 – Формирование дендритной структуры при травлении [94]

Изменяя концентрацию электролита в ПК возможно варьировать диаметр пор и расстояние между ними. При сохранении постоянной плотности тока с увеличением концентрации HF диаметр пор уменьшается, а расстояние между порами увеличивается, что означает уменьшение пористости [95].

Квазирегулярная поризация может быть достигнута только в сильно разбавленных растворах, концентрации HF при этом не должна превышать 5 % масс., а плотность тока должна поддерживаться постоянной.

Так как поверхность свежеприготовленного ПК покрыта пассивирующим слоем H [81] в результате окисления на воздухе после проведения процесса анодного травления ПК может менять свои свойства. Для стабилизации его свойств после процесса анодного травления необходимо проводить быстрое термическое окисление либо отжиг при температурах (400-1200 °C) [96,97].

Помимо проходящих электрохимических реакций на свойства ПК также оказывают влияние и другие компоненты системы, исходные параметры подложки Si, состав электролита и т.д. Для описания проходящих процессов были разработаны модели формирования ПК, которые позволяют определить какой именно механизм, физический или химический, оказывает наибольшее влияние на формирование ПК с определенным распределением пор, их размеры и расстояние между ними.

1.3 Механизмы электрохимического травления кремния

Существует множество теоретических работ, посвященных исследованию механизмов, происходящих при образовании ПК. Обобщая публикационную активность, теоретические работы, согласующиеся с представлениями о порообразовании в Si разных типов проводимости, работы можно разделить на 3 группы по типу описываемых эффектов:

- Анализ химических свойств описываемых структур и построение моделей на их основе,
- Физические модели,
- Математические модели

Вопросы, связанные с порообразованием, имеют большое разнообразие в описании и подходах к интерпретации протекающих процессов. Очевидно, что описание данных процессов напрямую будет зависеть от конкретных химических свойств исходного монокристаллического Si, о чем свидетельствуют работы, описывающие попытки получить пористые структуры на других материалах и с отсутствием проявления в них квантово-размерного эффекта [98,99].

Теоретическое описание нуклеации пор в зависимости от концентрации легирующей примеси, концентрации электролита, плотности тока, приложенного потенциала, интенсивности освещения, поверхностной энергии, а также при рассмотрении переноса дырок h^+ в пластине Si и ионного переноса в диффузионный слой представлено в работе [100].

Количественная оценка пористости может быть получена из модели, представленной в работе [101], в которой рассматривается возникновение барьера Шоттки на границе раздела Si/электролит из-за наличия поверхностных состояний. Перенос тока через барьер осуществляется электронным туннелированием (сильнолегированный Si) или испусканием Шоттки (слаболегированный Si) и преимуще-

ственным растворением Si на дне пор, которое вызвано повышенной напряженностью электрического поля на дне формируемой поры. В результате высота барьера Шоттки понижается.

Другие модели, например, основанные на распределении электрического поля на дне пор [102], на эффекте квантового удержания [103] или некоторая комбинация нуклеации и последующего роста поры [104,105] также не могут дать удовлетворительное описание образования ПК с его многочисленными особенностями.

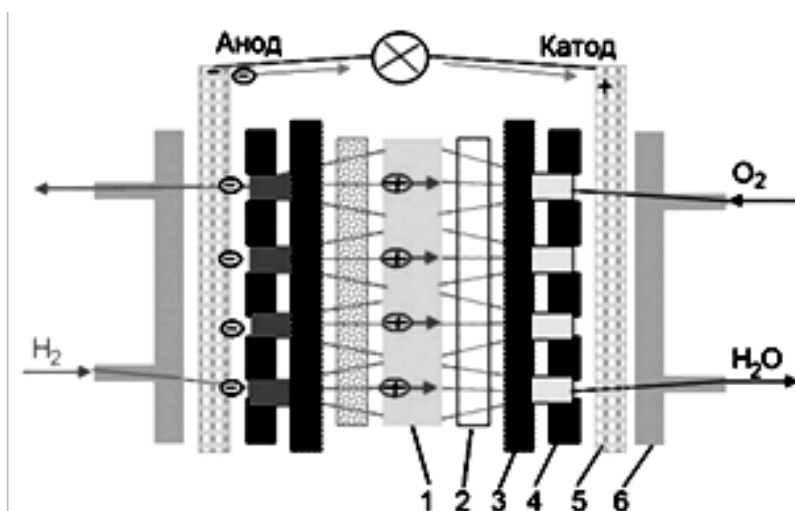
1.4 Область применения пористого кремния

ПК является перспективным материалом благодаря высоким механическим и тепловым свойствам, его очевидной совместимостью с кремниевой микроэлектроникой и низкой себестоимостью. На основе ПК получены коротковолновые оптические фильтры, матрицы, работающие в рентгеновском спектре излучения, микронасосы, микроканальные структуры, текстурированные антибликовые покрытия для солнечных элементов и т.д. В связи с развитием технологии светоизлучающих диодов на Si в ближайшее время возможен переход к полностью кремниевой оптоэлектронике [14].

1.4.1 Микротопливные элементы

В связи с тем, что в последнее время появляется все большее количество малогабаритных электронных устройств, все более актуальным является развитие портативных топливных элементов (ТЭ) для питания этих приборов. Типичный микротопливный элемент (МТЭ) в качестве электролита используют твердополимерную мембрану, а электроды разрабатывают на основе пористых углеродных или кремниевых материалов [106].

На рисунке 14 представлена типовая схема функциональных элементов, входящих в структуру водородно-кислородного ТЭ. Объединение в единую конструкцию осуществляется механическим прижимом узлов при помощи болтовых стяжек. Надежность обеспечивается усилием прижима не менее $150 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-2}$.



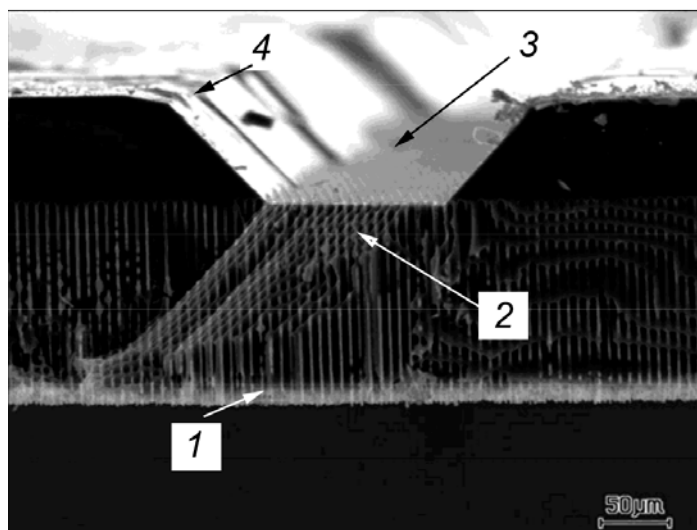
1 – протонообменная мембрана; 2 – каталитический слой; 3 – газодиффузионный слой; 4 – биполярная пластина; 5 – токосъемная пластина; 6 – система газоподвода

Рисунок 14 – Кислородно-водородный топливный элемент с полимерной протонообменной мембраной [27]

Изготавливаемые электроды и мембраны обеспечивают существенное уменьшение размеров и необходимую удельную эффективность ТЭ. При этом мембраны на основе НПК обладают максимальной протонной проводимостью и минимальной газопроницаемостью [107]. Примером реализации компонентов топливного элемента показаны на рисунке 15 [29].

Электрод включает в себя слой Pt катализатора (1), газодиффузионный слой (2), канал подвода газов (3) и контактный слой Pd/Ag (4). На внутренней поверхности газодиффузионного слоя нанесен слой углеродных нановолокон с целью увеличения плотности границ, на которых происходит электрохимическая диссоциа-

ция H_2 . Пленка контактного слоя Pd/Ag должна обеспечить селективную фильтрацию H_2 , тем самым уменьшая вероятность отравления Pt катализатора. Таким образом, в монолитном исполнении объединены функциональные узлы, которые при традиционном изготовлении ТЭ на основе углеродных материалов существуют дискретно.



1 – слой катализатора на основе Pt; 2 – газодиффузионный слой; 3 – канал подвода газов; 4 – контактный слой Pd/Ag

Рисунок 15 – Многофункциональный анод для МТЭ на основе пористого кремния [29]

Недостатком подобной электродной структуры является недостаточная площадь удельной поверхности газодиффузионного слоя, которая для макропористого Si составляет около $100\text{--}150\text{ м}^2/\text{см}^3$.

1.4.2 Применение пористого кремния для создания суперконденсаторов

Одним из перспективных направлений, широко изучаемых в настоящее время является технология создания композиционных материалов на основе матрицы Si, модифицированной графеном.

Графен (часто применяемое сокращение – G) представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру, поверхность которой регулярным образом выложена правильными шестиугольниками со стороной 0,142 нм и атомами С в вершинах. Подобная структура является составляющим элементом кристаллического графита, в котором плоскости графена расположены на расстоянии примерно 3,4 нм друг от друга.

На сегодняшний момент графен является одним из наиболее изучаемых и перспективных материалов из-за набора уникальных свойств, таких как высокая электро- (в миллионы раз выше, чем у Cu) и теплопроводность (3000 Вт/мК), зависимость электронных характеристик от наличия на поверхности графена присоединенных радикалов различной природы, регулируемая ширина запрещенной зоны, квантовый эффект Холла, чрезвычайно высокой подвижности носителей ($2,5 \cdot 10^5$ см²/В·с), высокой упругости и электромеханических характеристик (модуль Юнга порядка 1 ТПа) [108]. Набор этих свойств чрезвычайно привлекателен с точки зрения возможного прикладного использования графена и графеноподобных слоев в качестве основы для новых наноматериалов с улучшенными механическими, электрическими и теплофизическими характеристиками, а также в качестве элемента наноэлектронных устройств [109].

Использование ПК в качестве подложки позволяет использовать графеноподобные слои в кремниевой электронике благодаря совместимости свойств и технологий.

Одним из наиболее перспективных практических применений композиционных структур на основе ПК и графеноподобных слоев является возможность создания на их основе мембран для использования их в суперконденсаторах и литий-ионных источниках тока [110,111].

1.4.3 Применение пористого кремния в медицине

В настоящее время все больший интерес проявляют к возможности практического использования ПК в биомедицине. В 1995 году было продемонстрировано,

что при достаточно высокой степени пористости наноструктурированный Si может быть переведен в биоактивное состояние [112]. Кроме того, была выявлена способность ПК к биодegradации в физиологическом окружении со скоростью растворения, зависящей от кислотности раствора, морфологии и пористости частиц, а также от химической природы их исходной поверхности [113], что легло в основу возможности использования ПК для диагностики и лечения широкого спектра заболеваний.

НПК проявляет склонность как к биодegradации [114], так и биоустойчивости [115], при этом в организме НПК преобразуется в H_4SiO_4 обычно содержащуюся в пище и подверженную метаболизму, в связи с чем он не является токсичным, что подтверждается исследованиями в ряде работ [116-118].

В отличие от монокристаллов Si физические и химические свойства ПК претерпевают значительные изменения. Наряду с квантово-размерными эффектами это в значительной мере обусловлено деформацией химических связей, распространяющейся от близко расположенных друг к другу поверхностей на весь объем скелетной структуры. Иными словами, вклад свободной поверхностной энергии в свободную энергию ПК в целом оказывается достаточно велик, чтобы заметно повысить его химический потенциал. В результате резко возрастает химическая активность ПК в окислительно-восстановительных реакциях [119].

Относительно простая технология получения, большая площадь поверхности и настраиваемый диаметр пор мезопористого Si делают весьма привлекательным его использование для направленной доставки лекарств. Заключение в Si контейнер лекарство избегает физико-химических воздействий и высвобождается контролируемым образом. Пористые контейнеры могут быть использованы для загрузки как гидрофильных, так и гидрофобных молекул. Кинетика высвобождения лекарств контролируется изменением физико-химических свойств контейнера.

Изменяя свойства поверхности контейнера, можно осуществлять контролируемое высвобождение лекарства, продлевая срок эффективного его использования до недель, месяцев и лет. Необычные оптические и электрические свойства ПК

позволяют использовать его в качестве сенсора для диагностики и лечения заболеваний, а также для лекарственного скрининга. Прочность и биосовместимость материала способствуют широкому применению ПК в ортопедии и тканевой инженерии.

Использование наноматериалов связано с огромным риском вследствие высокой токсичности либо самих наночастиц (которые способны свободно проникать в ткани, но с трудом подвергаются метаболизму), либо элементов, входящих в их состав. В отличие от других наноструктурированных материалов, для ПК показано практически полное отсутствие токсичности, а также наличие способности к биodeградации. Все это открывает перспективы к использованию пористого Si в терапии и диагностике различных заболеваний. Наиболее актуальные применения в разработки в области медицины показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Области применения НПК в медицине

Область применения	Литература
Наноструктурированные контейнеры биосовместимых контейнерных материалов для лекарственных препаратов	[120-126]
Лечение онкологических заболеваний	[127-132]
Ортопедия и тканевая инженерия	[133-135]
Офтальмология	[136-138]
Лечение диабета	[139-143]
Ультратонкие Si мембраны для переносимого диализа	[144-146]

1.4.4 Применение пористого кремния для создания мембран

Большой интерес проявляется к разработкам и исследованию стабильных и воспроизводимых по характеристикам мембран, способных к сепарации молекул по размерам [22]. Процесс создания отдельно стоящих или самоподдерживающихся (freestanding или self-supporting) мембран ПК, как правило, включает несколько этапов.

Прежде всего, осуществляется формирование на пластине Si слоя ПК с контролируемой морфологией пор. Размеры пор по диаметру и глубине, должны быть

соизмеримы с размерами необходимых для фильтрации молекул. В работе [22] авторами продемонстрированы слои с разбросом пор по диаметру от 2 до 20 нм, при среднем значении ~ 12 нм.

На втором этапе осуществляется отделение пористого слоя от подложки Si. Было показано, что для этой цели может использоваться зависимость диаметра пор от ингредиентного состава электролита или изменения плотности анодного тока в процессе травления [23,24]. Увеличением диаметра на дне поры таким образом, чтобы произошло сплошное перекрытие смежных пор, можно осуществить отделение пористого слоя от подложки [24].

Используя эти способы, были сформированы мембраны диаметром 1,5 см и толщиной до 75 мкм [22]. Следует отметить, что для мембран, сформированных таким способом, характерна высокая хрупкость, которая связана с прочностными характеристиками ПК.

Величина модуля Юнга E_Y ПК резко уменьшается с увеличением пористости. Так, если для монокристаллического Si $E_Y = 160$ ГПа, то для ПК с пористостью 90 %, его величина падает до 0,87 ГПа [14,25]. В связи с этим, отдельно стоящие нанопористые мембраны необходимо закреплять на специальном держателе, при этом происходит значительное уменьшение их рабочей площади. В работе [22] использовался держатель из слюды, на который при помощи эпоксидного клея закреплялась нанопористая мембрана. Рабочая область мембраны при этом сократилась с 1,767 до 0,05 см², что соответствовало проделанному в держателе отверстию диаметром $\sim 0,25$ мм.

1.5 Проблемы формирования, воспроизводимых по морфологии наноструктурированных пленок кремния

Влияние механических напряжений на кинетику процесса травления было обнаружено и описано в 1989 году в технологии изготовления больших интегральных схем (БИС). Реально в технологии изготовления БИС проводится травление Si, находящегося под действием напряжения растяжения или сжатия, возникающего

из-за различия температурных коэффициентов расширения и межатомных расстояний в пленках и кристалле (монокристаллического Si, SiO₂ и Si₃N₄). При этом пленка SiO₂ создает в кристаллах напряжения растяжения, а Si₃N₄ – сжатия [147,148].

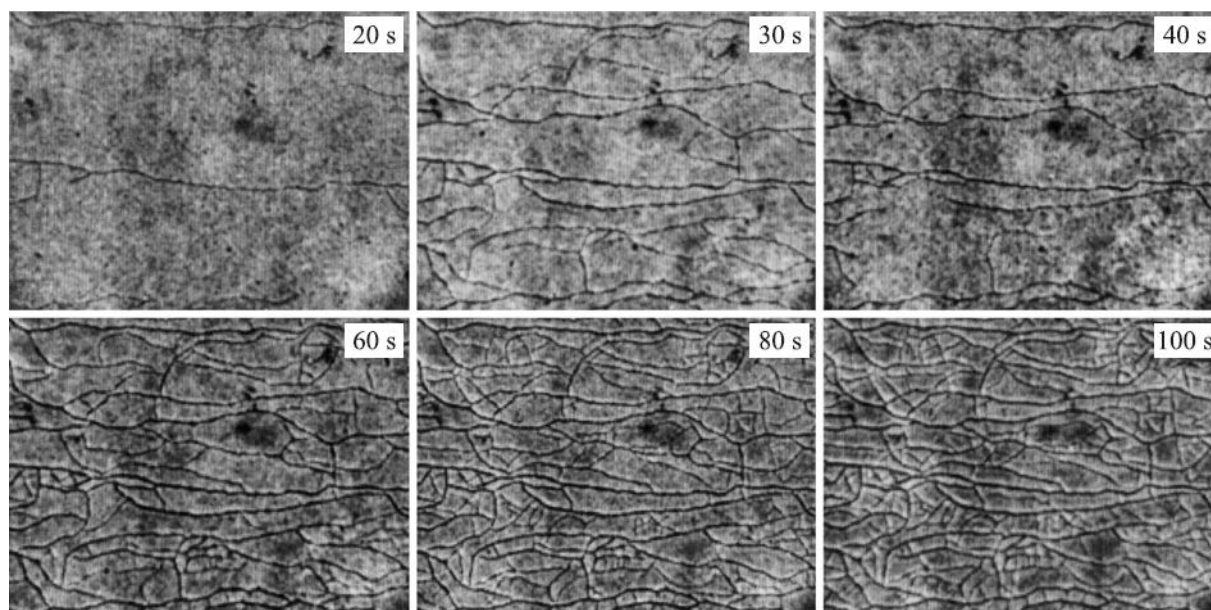
Как было показано выше, ПК находит широкий спектр применения и используется во многих устройствах в качестве функционального материала. Однако, нанопористые структуры обладают высокой степенью хрупкости, вследствие чего необходимо исследовать возможность создания структур с большими размерами и устойчивостью к механическому воздействию.

При долгом хранении структуры Si подвержены старению. Под воздействием О воздуха пористые пленки разрушаются. Так в работах [14,149] показано, что процесс деградации связан с наличием механических напряжений, которые возникают при разнице параметров решетки монокристаллического Si и ПК (в зависимости от пористости несоответствие составляет 2-3 %), а также капиллярных эффектов.

Другим недостатком этого материала можно считать, то что обычно НПК формируется в виде тонких пленок на поверхности Si и достигает толщины порядка десятков микрон. При увеличении толщины слоя формируемого НПК, после извлечения из электролита и сушки образцов слой растрескивается, а свойства НПК деградируют [14].

В работе [150] проведено детальное исследование кинетики трещинообразования в слоях ПК различной толщины. Предложенная теоретическая модель описывает кинетику растрескивания ПК S-образным распределением Вейбулла и полностью согласуется с экспериментальными результатами, что позволяет сделать выводы, что увеличение толщины слоя ПК приводит к существенному увеличению интенсивности растрескивания из-за капиллярных эффектов и увеличения площади внутренней свободной поверхности и механических напряжений в ПК. На рисунке 16 показан процесс формирования трещин *in-situ*.

a)



б)

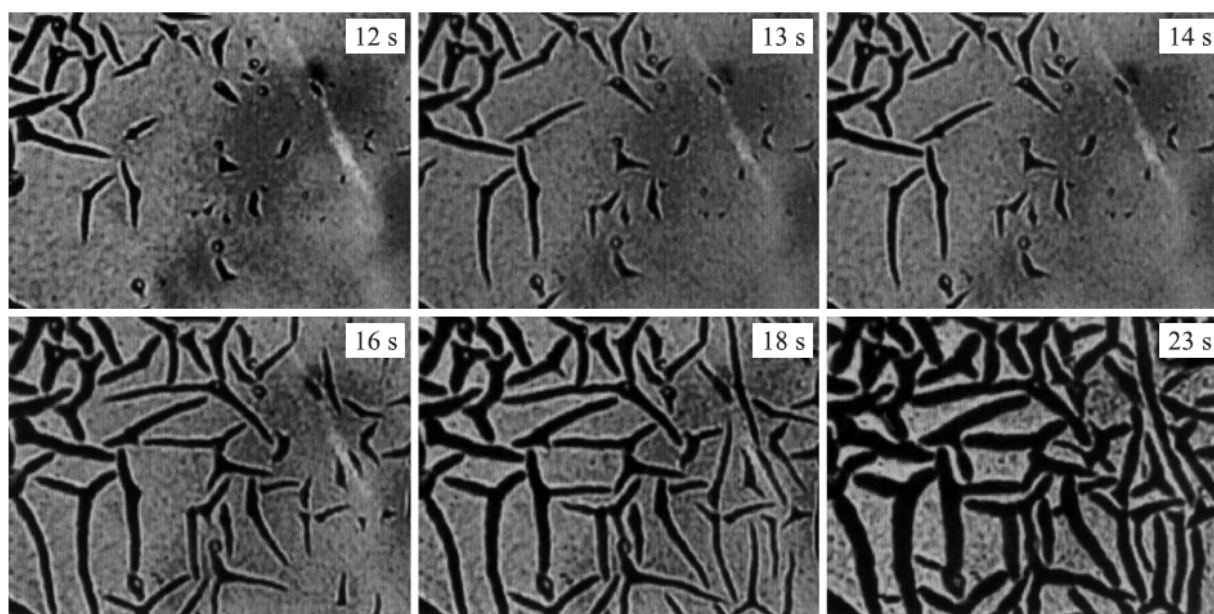
а) $h = 8,4 \mu\text{м}$, б) $h = 15,2 \mu\text{м}$

Рисунок 16 – Топограммы поверхности пленок ПК на различных стадиях растрескивания [150]

При преобладании латерально направленных напряжений формируются «снопообразные» островки пористой пленки, которые разделены сквозными тре-

щинами. При преобладании нормально ориентированных к поверхности напряжений происходит не только растрескивание НПК, но и полное отслаивание пористой пленки от подложки Si в виде отдельных чешуек (рисунок 17).

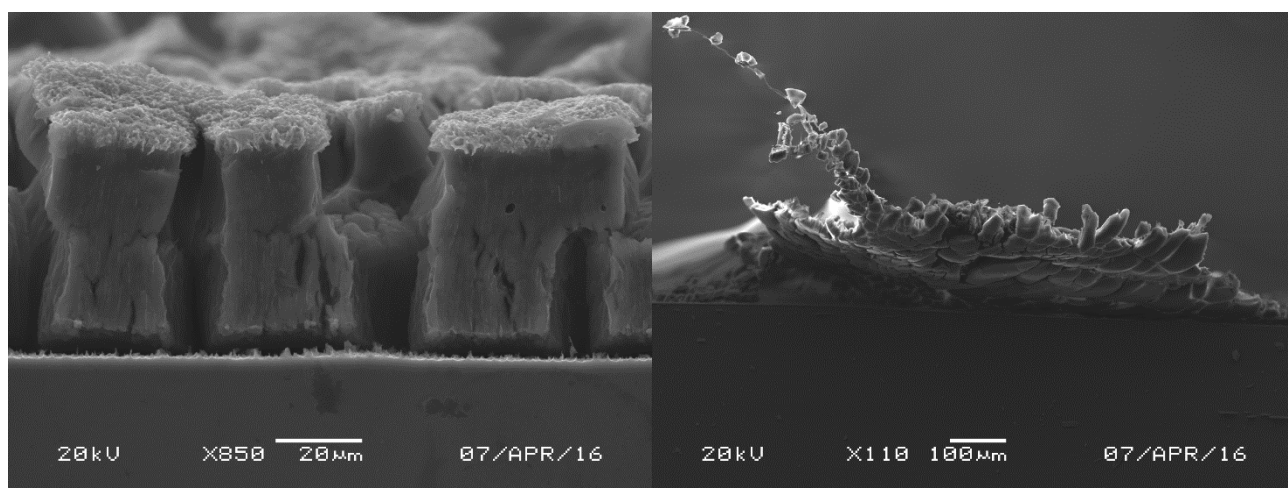


Рисунок 17 – Отслаивание ПК от подложки при ГАТ

Известно 2 способа получения свободных пористых пленок НПК, при помощи которых можно отделять НПК от подложки путем управления параметрами процесса анодного травления: изменением плотности тока травления или изменением состава раствора травителя. Параметры проведения контролируемого отделения пористой пленки описаны в работах [14,151].

В процессе анодного травления возникают механические напряжения на границе ПК/*c*-Si, которые возрастают с увеличением глубины травления и приводят к морфологической трансформации структуры пор [152]. Эксперименты с глубоким анодным травлением (ГАТ) одноосно напряженной пластины Si [153] показали, что для выбранного режима ГАТ при величине сжимающих напряжений 31 МПа заметна тенденция к топологическому перераспределению пор с кавзигексагонального расположения в квазиодномерное (щелевое) (рисунок 18) [154].

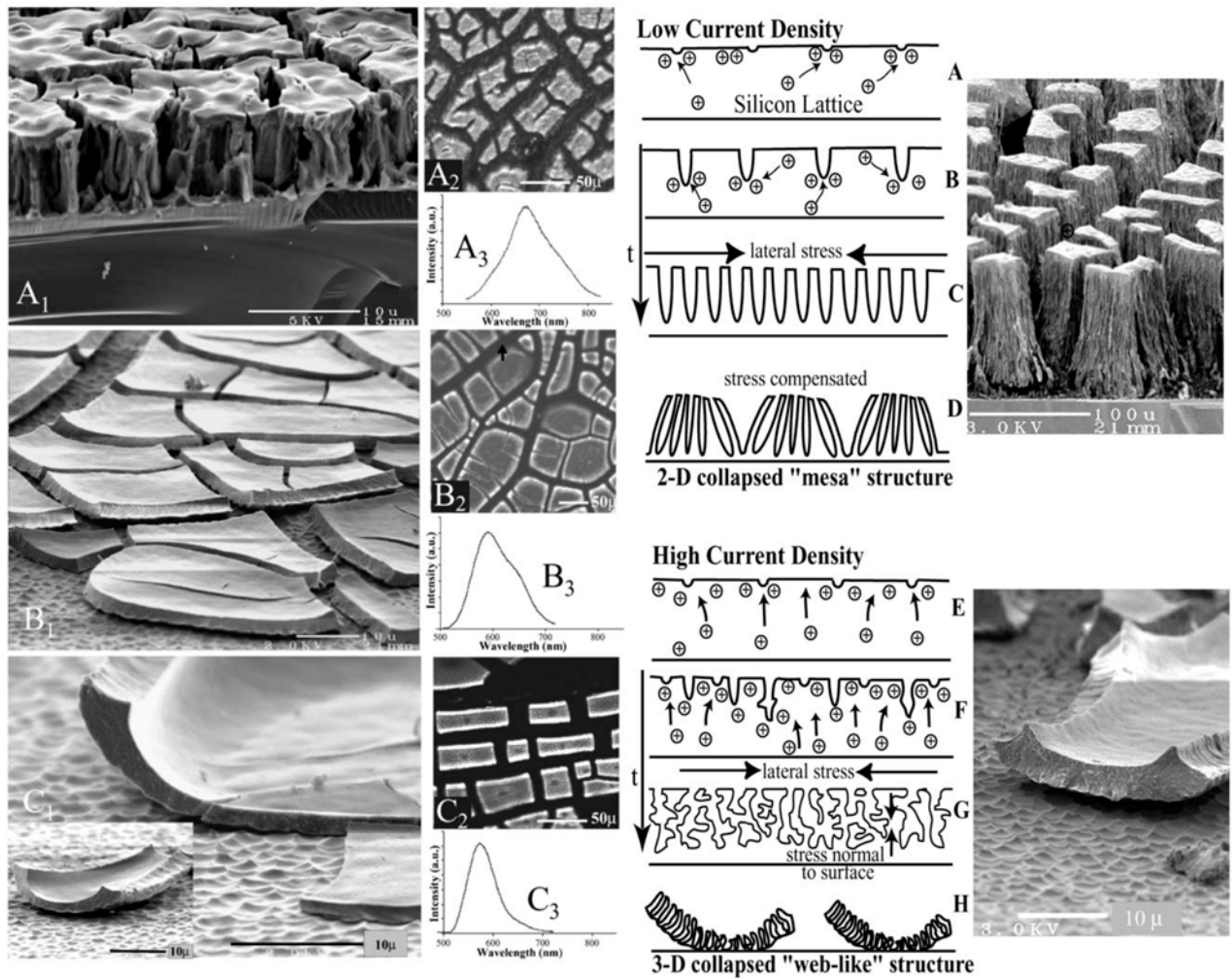


Рисунок 18 – Механизмы разрушения ПК [154]

В относительно однородном по глубине пористом слое толщиной около 18 мкм, характеризующимся наименьшими значениями нагрузки, начинает изменяться не только порядок расположения пор, но и структура самих пор. Увеличивается размер пор по площади сечения и, начиная с нагрузок примерно 99 МПа, появляются протяженные щелевые структуры, глубина которых превышает глубину рядом расположенных пор. Глубина самих щелевых структур увеличивается и достигает 29 мкм при нагрузке 138 МПа.

Из-за неконтролируемых параметров процесса ГАТ наблюдается локальное отслаивание ПК, что нарушает целостность получаемых мембран.

Прежде всего, неконтролируемость параметров процесса ГАТ связано с качеством пластин Si, что особенно заметно при увеличении площади обрабатываемой

мого участка пластины. К ним необходимо отнести разброс по удельному сопротивлению ρ , разнотолщинность и неплоскопараллельность пластины. Подобные проявления, как минимум, приводят к непланарности фронта травления (границы ПК/*c*-Si) по причине зависимости диаметра пор и скорости травления от степени легирования Si и плотности тока травления.

Также необходимо учитывать и флуктуации, связанные с особенностью процесса ГАТ, и, в первую очередь, возможность перераспределения тока между отдельными участками травящейся поверхности. В результате глубина травления на локальных участках может существенно отличаться, что в свою очередь приводит к формированию полей механических напряжений. В областях сжимающих напряжений, как было продемонстрировано в работе [153], отдельные поры трансформируются в щелевую структуру.

Известно, что процесс формирования и роста трещин в упругой среде начинается с образования пор. В свою очередь, поры формируются в результате образования точечных дефектов (ТД) в виде междоузельных атомов (*i*) и вакансий (*v*) [155].

Для объяснения динамики зарождения трещин и формирования кремниевых выступов была использована модель ДДМ упорядочения ТД – i_{Si} и v_{Si} , возникающих в реакциях травления Si, предложенная первоначально для образцов различных материалов: полупроводников, металлов, диэлектриков, подвергнутых воздействиям лазерного излучения малой интенсивности [156]. Впоследствии она была развита и для образцов, подвергнутых электрохимическому травлению.

Продукты химических и электрохимических реакций травления Si, i_{Si} и v_{Si} одновременно являются структурными дефектами поверхностной и приповерхностной областей *c*-Si. Междоузельные атомы i_{Si} диффундируют быстрее v_{Si} на большие расстояния и имеют отличные стоки. Для *c*-Si(100) с преимущественными направлениями перемещения i_{Si} являются кристаллографические оси [010] и [001], имеющие наименьшую плотность упаковки атомов решетки кристалла.

Вакансии v_{Si} также перемещаются к различным стокам путем замещения их атомами Si, но скорость их диффузии мала по сравнению со скоростью i_{Si} , поэтому

v_{Si} , как правило, сосредотачиваются на поверхности c -Si, являясь затравочными центрами для возникновения пор. Таким образом происходит пространственно-временное распределение i_{Si} и v_{Si} и их локализация в поверхностной и приповерхностной областях c -Si, что приводит к образованию волнового рельефа поверхности в виде выступов и впадин и к дополнительной деформации поверхности кристалла [156].

При достижении критического порогового значения концентраций i_{Si} и v_{Si} имеет место их спонтанное самоупорядочение. v_{Si} самоупорядочиваются равномерно по поверхности в виде квазигексагональных формирований, а i_{Si} преимущественно собираются вдоль кристаллографических направлений $[010]$ и $[001]$ на границе раздела ПК/ c -Si.

Образование трещин на поверхности p -Si(100) и их отсутствие на p -Si(111) при тех же условиях травления объясняется, во-первых, различием скоростей электрохимического травления. Скорость травления минимальна в направлении $[111]$ из-за максимальной плотности упаковки атомов в кристаллической решетке Si (в 10-15 раз меньше скорости травления Si в направлении $[100]$), что определяет большую плотность потоков атомов Si, участвующих в формировании массива островков нанокристаллов (НК) в ПК, выращенного на пластине Si(100), а также форму и размеры островков [157].

Кроме того, известно, что атомы Si грани поверхности, формируемой в кристаллографическом направлении $[111]$ имеют в 5 раз большую поверхностную энергию, чем атомы Si в плоскости (100), что является основной причиной, способствующей большей атомарной гладкости поверхности (111) по сравнению с (100) и, соответственно, большей морфологической устойчивостью этой грани. Это, по-видимому, является основной причиной того, что микроструктура ПК в процессе длительного электрохимического травления не проявляется в плоскости (111) в отличие от грани (100).

Необходимо отметить, что образование трещин наблюдается не только при электрохимическом травлении p -Si(100), но и при травлении в электролите с внутренним источником тока, когда в электролите присутствует сильный окислитель

H_2O_2 , что указывает на принципиальную роль окисления поверхности в процессе формирования трещин на поверхности ПК.

Предположительно отдельные этапы процесса образования пор и соответственно НПК в процессе травления имеют аналогию с процессом эпитаксиального роста массива наноостровков Si малых размеров (< 10 нм) высокой плотности (10^{12} - 10^{13} см $^{-2}$) при молекулярно-лучевом осаждении атомов Si на предварительно окисленную поверхность *c*-Si. В этом случае механизм эпитаксиального роста островкового зародышеобразования на окисленной поверхности *c*-Si включает процесс прямого взаимодействия осажденного атома Si с атомарно-чистой поверхностью Si, получаемой удалением атомов O.

В пользу этой точки зрения свидетельствуют результаты работы, где было показано, что при добавлении H_2O_2 в стандартный HF-электролит образуется ПК с меньшими размерами НК и меньшей их дисперсией, чем при порообразовании в стандартном электролите без H_2O_2 . Меньшие размеры НК ПК, по мнению авторов этой работы, обусловлены более сильным окислением НК в присутствии сильного окислителя и последующим растворением окислов. Таким окислителем при травлении Si в электролите HF : H_2O_2 является синглетный O, который образуется при освещении НК ПК, находящихся в контакте с растворенным в электролите кислородом. Данный факт не исключает роль синглетного O в процессе формирования трещин при длительном анодном травлении *p*-Si(100) в HF : H_2O_2 .

Не исключено, что в электролитах с добавкой H_2O_2 может иметь место интенсивный процесс окисления (доокисления) поверхности Si за счет образования синглетного O без освещения вследствие каталитического влияния развитой поверхности ПК [158].

Таким образом все вышеизложенное дает основание сделать вывод о том, что образование трещин при электрохимическом травлении Si определяется накоплением междоузельных атомов материала матрицы за счет объединения i_{Si} и возникновением напряжения в области их максимальной концентрации. Разраста-

ющиеся междоузельные комплексные дефекты становятся источниками напряжений, приводящих к образованию трещин, которые в свою очередь вызывают отслаивание тонких слоев с идеально гладкой поверхностью.

1.6 Выводы по Главе 1

1. Рассмотрены структура и основные свойства пористого кремния. В отличие от объемного материала свойства пористого кремния напрямую зависят от морфологии пористых слоев, диаметра пор и пористости формируемой структуры, что позволяет формировать пористые структуры с контролируемым изменением свойств по толщине пористого слоя. Отдельный интерес вызывает получение сверхтолстых пористых структур с заданным распределением пористых слоев и морфологии пор. Морфология и диаметр пор может изменяться в широком диапазоне (от 2 нм до нескольких микрометров) путем изменения условий анодного травления, а также степени легирования и типа проводимости исходных пластин кремния.

2. Проанализированы способы получения пористого кремния. Наиболее технологичным является метод анодного травления, который позволяет контролировать процессы каждого этапа травления, что дает возможность формировать слоистые структуры с заданной пористостью.

3. Рассмотрены механизмы формирования градиентно-пористых структур на основе пористого кремния. На сегодняшний день механизмы формирования, как и получаемые пористые структуры, изучены не в полной мере. Необходимо установить закономерности, позволяющие формировать градиентно-пористые структуры с вариативной морфологией пор с заданными характеристиками.

4. Свойства пористого кремния, возникающие из-за наноструктурирования объемного Si, например, люминесценция, зависимость показателя преломления, биоразлагаемость и биоактивность, делают пористый кремний материалом, который возможно использовать в оптике, в качестве сенсоров, в альтернативной энергетике, в биомедицине и других областях. В настоящее время большое внимание

уделяется вопросу разработки технологии получения и использования мембран на основе нанопористого кремния и графеноподобных слоев, обладающих высокими прочностными характеристиками, низкой шероховатостью поверхности, высокой электропроводностью и контролируемым диаметром пор.

5. Показано, что существуют трудности при формировании глубоких пористых структур обусловленные капиллярными эффектами во время процесса сушки. Кремниевые структуры активно взаимодействуют с кислородом воздуха как после завершения анодного травления, так и в процессе травления в водной среде, что приводит к деградации пористой структуры, неконтролируемому отслаиванию частиц пористого кремния в процессе роста вплоть до полного отслаивания нанопористого слоя. Для предотвращения деградации пористых структур и сохранения их свойств, необходимо разработать специальные защитные покрытия, повторяющие структуру пор, для дальнейшего использования формируемых структур в качестве мембран, биологических фильтров и топливных элементов. Одним из перспективных материалов для этих целей является графен и графеноподобные слои. Свойства структур на основе пористого кремния и графена существенно зависят от морфологии пор и процесса осаждения графеноподобных слоев в пористую матрицу. Для получения структур с требуемыми характеристиками необходимо отработать технологию формирования структур графеноподобный слой/пористый кремний и выявить основные факторы, влияющие на их свойства.

Глава 2. Получение градиентно-пористых структур кремния

В Главе 2 представлены результаты экспериментов по формированию ГПК-вар структур с использованием электролитов на основе растворов $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Экспериментально показано, что использование подобных электролитов позволяет формировать ГПК-вар структуру с нанопористым слоем кремния, при этом полученный пористый слой не разрушается и пригоден для дальнейшего использования.

Физические свойства ПК тесно связаны с долей объема пор в общем объеме матрицы Si (пористостью материала), при этом с увеличением пористости растет отклонение практически всех физических параметров ПК от параметров исходного Si [14]. Так при доле пористости менее 10 % и диаметре пор не более 1 нм не происходит каких-либо заметных изменений оптических свойств материала, тогда как при увеличении пористости выше 70 % даже при комнатной температуре наблюдается эффективная фото- и электролюминесценция, изменяется ширина запрещенной зоны E_g и показатель преломления n . Благодаря зависимости показателей преломления n от пористости появилась возможность формировать фотонные кристаллы методом анодного травления. Толщина слоев ПК в этом случае задается временем травления, а пористость плотностью тока анодного травления j .

Термин ГПК включает в себя совокупность пористых структур разной морфологии: нанопористый, губчатый и столбчатый. Формирование подобной морфологии обусловлено возникновением механических напряжений на границе раздела пористого слоя и монокристалла в результате травления.

Формирование ГПК-вар структур ранее производилось в условиях ГАТ с использованием растворов электролитов на основе $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с различным соотношением компонентов. Зависимость толщины макропористого слоя от массовой доли HF в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ линейна, однако, использование подобных электролитов не обеспечивает получение однородного по глубине слоя ПК на больших площадях травления при глубине ГАТ >100 мкм, что вызывает необходимость поиска оптимальных параметров ГАТ, например, выбора состава раствора электролита.

В настоящей работе предложена модель формирования структуры мембраны, состоящей из нанопористого кремния, переходящего в глубокую поддерживающую структуру макропористого кремния. Как было показано в литературном обзоре модели формирования подобных структур уделялось недостаточное внимание. В литературе существует отдельное описание формирования нанопористого кремния (например, работы Лемана), а также модели роста макропористого кремния, но как происходит механизм в едином процессе и что является определяющим фактором протекания реакции по одному или другому принципу в литературе не освещено. В связи с чем появляется актуальность создания такой модели и описание процессов, происходящих в течении анодного травления. А также развитие технологического процесса получения ГПК структур.

2.1 Структуры с периодически изменяемой морфологией

Метод анодного травления используется для формирования 2D фотонных кристаллических структур [160] (рисунок 19). Травление осуществляется в растворе $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в гальваностатическом режиме при переменной плотности анодного тока. Соотношение компонентов раствора задается в зависимости от удельного сопротивления ρ используемых пластин монокристаллического Si.

Толщина формируемого слоя ПК задается временем между импульсами тока. Число импульсов, в свою очередь, определяет количество сформированных пористых слоев, при этом создание каждого последующего пористого слоя оказывает влияние на предыдущий посредством генерируемой плотности анодного тока. Следует отметить, что при формировании многослойной пористой структуры подача на рабочую ячейку одинаковых по времени и величине импульсов тока не гарантирует создание слоев, одинаковых по толщине и пористости. С течением времени в процессе травления монокристаллическая Si матрица с формируемыми слоями ПК аморфизуется с образованием структуры, состоящей из аморфных слоев с периодически изменяющейся плотностью.

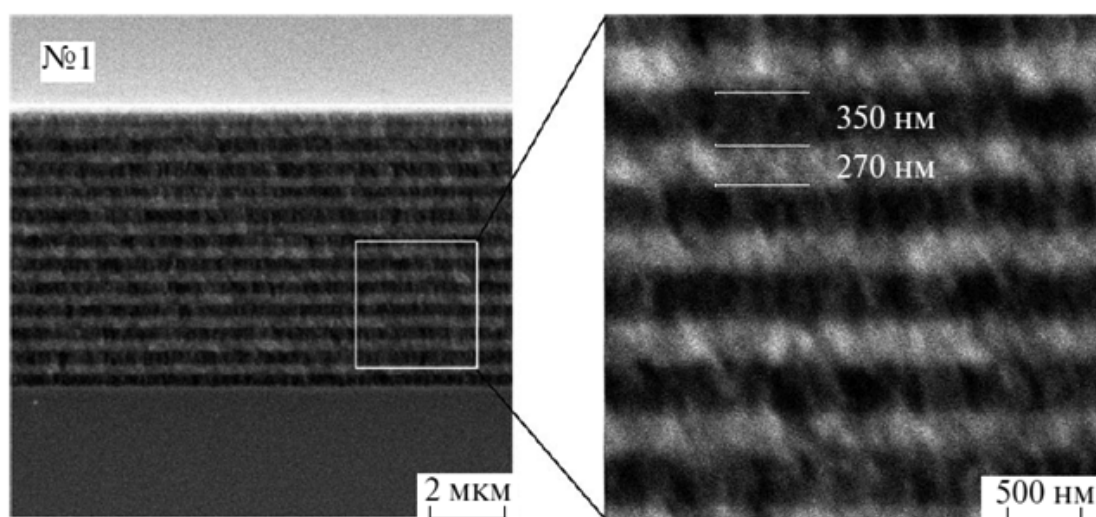


Рисунок 19 – 2D фотонная кристаллическая структура [160]

Технология ГАТ позволяет получать структуры с глубиной слоя ПК до 10 мкм, что ограничивает возможность применения данных структур в качестве мембран для микротопливных элементов (МТЭ) [160]. Еще одним ограничением является хрупкость получаемых структур (модуль Юнга $E_Y = 0,87$ ГПа) из-за того, что получаемая структура имеет пористость $\approx 90\%$ (Таблица 1).

Впервые термин градиентно-пористые структуры (ГПК структуры) был использован в работе [26], посвященной созданию монолитных пористых электродов для МТЭ. Одним из важнейших требований к подобным электродам является обеспечение требуемой прочности, позволяющей использовать достаточные усилия при креплении электродов к протонпроводящей мембране. При этом необходимое для надежного электрического контакта усилие прижима должно составлять не менее 200 Н/см^2 [161]. Кроме того, необходимо обеспечить надежность электрического контакта при функционировании в условиях перепадов температуры и влажности в режиме включения-выключения МТЭ [159-34].

Так как диаметр пор зависит от состава раствора электролита для проведения ГАТ (влияние соотношения компонентов раствора изучено в работе [162]), была разработана методика формирования слоистых пористых структур, основанная на замене электролита между стадиями ГАТ. В данном методе процесс формирования

ГПК структур протекает при постоянной плотности тока анодного травления, а после формирования первого пористого слоя, последующие слои с отличной от предыдущего морфологией пор, формируются путем изменения ингредиентного состава раствора электролита [1,27,161].

Применение различных растворов электролитов при ГАТ позволяет формировать как макропористые, так и мезопористые структуры с использованием пластин Si с одинаковыми физическими параметрами (тип проводимости, величина удельного сопротивления ρ и т.д.).

Например, при изменении состава электролита и использование водного раствора изопропанола ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) с $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 49 : 51$ на $\text{HF} : (\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3) : \text{H}_2\text{O}$ происходят резкое увеличение среднего диаметра формируемых пор и изменение морфологии слоя со столбчатой на губчатую (рисунок 20), что позволяет формировать слои ГПК с очень большой пористостью и большей площадью удельной поверхности.

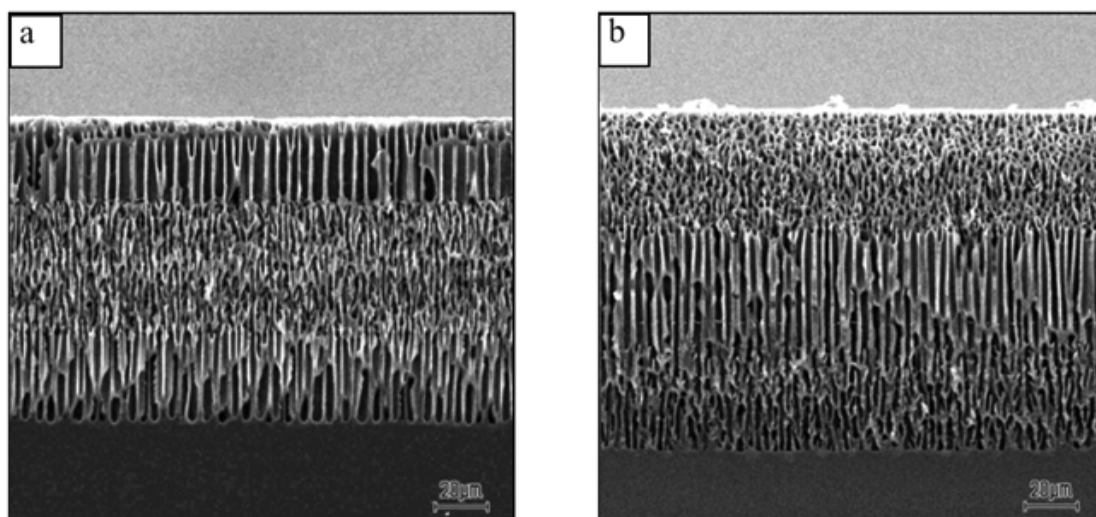


Рисунок 20 – ГПК структура [26]

Формирование обратного перехода морфологии слоя с губчатой на столбчатую является более сложной технологической задачей. После создания макропористого Si на границе раздела Si/макропористый Si образуется значительное число

дефектов, которые могут стать центрами формирования будущей поры. В итоге образуется глубокий однородный пористый слой толщиной порядка 500 мкм, при этом поры являются изолированными друг от друга [163,164].

Используя экспериментально установленную зависимость характеристик пористости структуры от параметров процесса ГАТ и удельного сопротивления исходного материала ρ , можно обеспечить контролируемое изменение структуры пор по глубине пластины Si [162].

При использовании методики формирования многослойной пористой структуры посредством изменения состава электролита возможно формирование структур с периодически изменяемой морфологией глубиной 420-500 мкм и диаметром пор от 0,5 до 7 мкм для использования их в качестве мембран для МТЭ.

ГПК мембрана была успешно использована в качестве упрочняющего каркаса для капсулирования гелевого электролита в порах ПК [27]. Гелевый электролит в соотношении $(C_2H_4O)_x : HOC_6H_3(SO_3H)_2 = 4 : 1$ обеспечивает более высокие характеристики по протонной проводимости по сравнению со стандартными протонпроводящими электролитами. Немаловажным является тот факт, что $(C_2H_4O)_x : HOC_6H_3(SO_3H)_2$ электролит до 20 раз дешевле в сравнении с традиционными мембранами на основе полимера *Nafion*. Положительной технологической особенностью использования электролита $(C_2H_4O)_x : HOC_6H_3(SO_3H)_2$ является тот факт, что при его капсуляции в мембране ПК не наблюдается его выход из пор в процессе использования, тогда как при использовании подобного электролита в мембранах, на основе других материалов (углерод) наблюдается значительный уход из пор в процессе использования мембраны [165-166].

Разнообразие конструктивно-технологических характеристик и особенности применения мембран на основе ПК в структуре мембранно-электродного блока МТЭ детально описаны в работах [159,27,29]. Наличие пористых слоев с различной морфологией пор позволяет компенсировать возникающие механические напряжения как в процессе изготовления электродов, так и при их длительной эксплуатации [26].

Недостатком электродов на основе макропористого ГПК с пористостью 50-60 % является недостаточно высокая удельная площадь рабочей поверхности. Несмотря на наличие на поверхности стенок наноразмерных пор ($\varnothing = 1-2$ нм) в слое толщиной ~ 100 нм [167,168], существенного увеличения активной площади поверхности не наблюдается.

Исходя из необходимости формирования максимально большой удельной площади поверхности мембран, весьма привлекательным остается исследование возможности создания пористых мембран на основе градиентно-пористых структур кремния с вариативной морфологией пор (ГПК-вар) структур, внешний слой которых представляет собой слой нанопористого кремния (НПК).

2.2 Механизм формирования градиентно-пористых структур кремния с вариативной морфологией пор

Формирование ГПК-вар структуры является сложным гетерогенным процессом, включающим в себя несколько конкурирующих механизмов, превалирующих или наоборот включающихся на разных стадиях травления, чем обусловлена разная морфология пористых слоев по глубине формируемой структуры. В общем случае процесс формирования ГПК-вар структуры проходит в 3 стадии:

- Самоформирование на поверхности центров травления
- Формирование градиентно-пористой структуры
- Формирование слоя нанопористого кремния

Самоформирование на поверхности упорядоченных центров травления.

Химические реакции, происходящие при формировании ГПК-вар структуры приведены в Разделе 1.2 (формулы (2)-(7)).

Процесс самоформирования центров травления характеризуется скоростью химической реакции (V):

$$V = V(x) \sim k(x) n^a(x, e^-) n^b(x, h^+) \quad (8)$$

где k – константа скорости реакции

n – концентрация реагентов

a, b – показатели степени

Так как на поверхности в общем случае существует рельеф, скорость реакции в точке x будет зависеть от возникающего в данной точке потенциала $\varphi(x)$. В свою очередь создаваемый потенциал φ будет вызывать локальное изменение концентраций реагентов F^- и h^+ (n_F и n_h соответственно), что объясняет увеличение скорости травления в точках с высоким потенциалом φ и формирование глубоких и узких каналов пор.

Формирование глубоких и узких каналов возможно при использовании исходных подложек с удельным сопротивлением $\rho_{п-п}$ меньше удельного сопротивления раствора электролита $\rho_{р-р}$ ($\rho_{п-п} < \rho_{р-р}$), в противном случае реализуется процесс электрополировки и формирование пористой структуры при аналогичных параметрах эксперимента невозможно.

Самоорганизация пористой структуры обусловлена упорядоченным распределением электрического потенциала φ , возникающего на поверхности в результате элементарного акта травления локальной области поверхности пластины из-за обеднения области h^+ (формула (2)). В результате возникновения электрического потенциала φ , в соответствии с моделью Дебая, в полупроводнике формируется область пространственного заряда радиусом R_D :

$$R_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{e^2 N_a}} \quad (9)$$

где k – константа Больцмана

ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника

ε_0 – диэлектрическая постоянная

e – заряд электрона

N_a – концентрация акцепторной примеси

В свою очередь подобное отклонение от электронейтральности обедненной области нестабильно и будет компенсироваться за максвелловское время релаксации τ_M , которое зависит от электрофизических параметров полупроводника:

$$\tau_M = \varepsilon \varepsilon_0 \rho \quad (10)$$

Скорость травления условно можно охарактеризовать временем между элементарными актами травления t . Вероятность следующего акта травления в период времени $t < \tau_M$ существенно выше в области радиусом R_D , где центром является область первого акта травления, что обуславливает тенденцию к разделению пор. В случае $t > \tau_M$ следующий акт травления будет происходить в произвольной области поверхности.

Скорость травления в первую очередь зависит от плотности анодного тока j_a , в этом случае условие начала стадии разделения пор можно записать в виде:

$$j_a > \frac{q}{\pi \tau_M (R_D)^2} \quad (11)$$

В случае полупроводника оценочная величина $\tau_M \approx 10^{-11}$ с, тогда пороговая плотность анодного тока $j_a \approx 3 \cdot 10^{-4}$ А·см⁻², что соответствует многочисленным литературным данным. Так как предложенный механизм имеет вероятностный характер полученная пороговая плотность имеет оценочный характер и при плотностях тока меньше указанной величины механизм самоформирования будет реализован в гораздо меньшей мере.

Принимая во внимания вышеизложенные предположения наиболее выгодной пространственной организацией центров зарождения пор будет являться подобие сотовой структуры с расстоянием между центрами диаметров пор равным $2R_D$ (рисунок 21). Факт подобной самоорганизации неоднократно подтвержден в литературе как для процесса порообразования, так и для других самоорганизующихся систем.

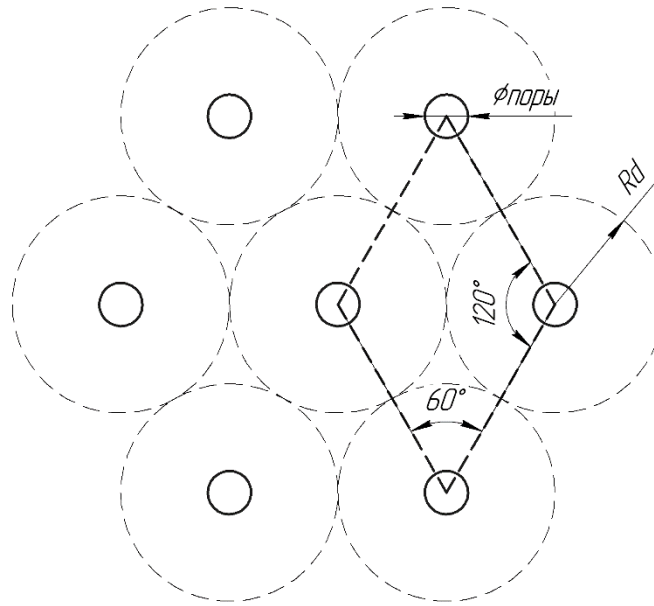


Рисунок 21 – Самоорганизация пор на поверхности пластины в ходе анодного травления

Формирование градиентно-пористой структуры.

После самоформирования квазиупорядоченной структуры ПК в процессе ГАТ следующей стадией является формирование ГПК-вар структуры. В общем случае процесс травления можно описать моделью Лемана:

$$\left(\frac{d}{a}\right)^2 = \frac{j}{j_{\text{ПС}}} \quad (12)$$

где d – диаметр поры

a – параметр решетки

j – плотность анодного тока

$j_{\text{ПС}}$ – плотность тока начала формирования пористого слоя

В случае $j < j_{\text{ПС}}$ реализуется процесс электрополировки.

Скорость протекания химической реакции в общем случае описывается уравнением Аррениуса:

$$V = A \cdot c^{\xi} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (13)$$

где A, ξ – характерные параметры для данной реакции

E_A – энергия активации процесса травления

c – концентрация травителя

T – температура

В свою очередь плотность тока начала формирования пористого слоя $j_{ПС}$ характеризуется физическими свойствами используемого материала и условиями эксперимента:

$$j_{ПС} = C \cdot c^{1.5} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (14)$$

где k – константа Больцмана

E_A – энергия активации процесса травления (для Si $E_A = 0,345$ эВ)

C – константа, 3300 А/см²

c – концентрация HF

После формирования первичной поры под действием плотности анодного тока j начинает происходить процесс дальнейшего травления поры. Принимая во внимания тот факт, что $\rho_{п-п} < \rho_{р-р}$ и отсутствие в фиксированный момент времени изменения максимального приложенного потенциала φ_{max} можно описать систему следующим образом (рисунок 22). Минимальный потенциал φ_{min} системы будет локализован на поверхности пластины полупроводника толщиной h и в этом случае будет равен:

$$\varphi_{min} = \varphi_{max} - j\rho_{п-п}h \quad (15)$$

где φ_{max} – анодный потенциал

j – плотность анодного тока

$\rho_{п-п}$ – удельное сопротивление полупроводника

h – толщина пластины

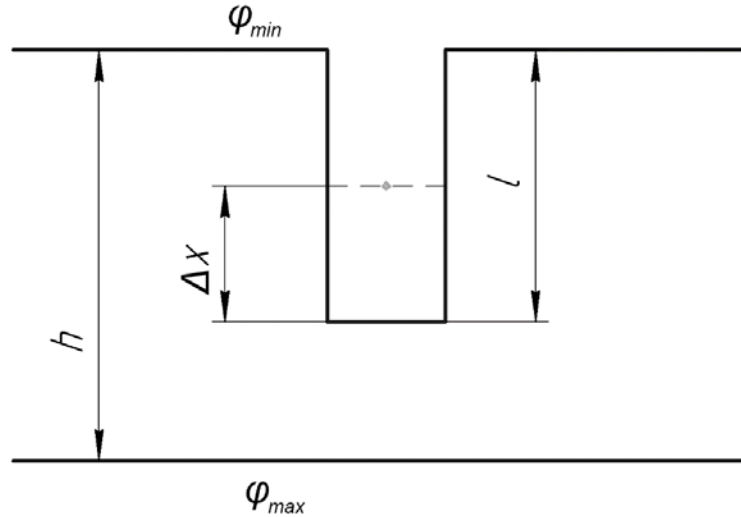


Рисунок 22 – Схема процесса формирования поры

Процесс порообразования в общем случае идет в направлении увеличения потенциала φ . Потенциал $\varphi_{\text{дн}}$ на дне поры глубиной l в случае $\rho_{\text{п-п}} < \rho_{\text{р-р}}$ будет определяться преимущественно удельным сопротивлением полупроводника $\rho_{\text{п-п}}$:

$$\varphi_{\text{дн}} = \varphi_{\text{max}} - j\rho_{\text{п-п}}(h - l) \quad (16)$$

В произвольной точке на расстоянии Δx от дна поры, выбранной в объеме поры, потенциал φ_x по закону Кирхгоффа будет складываться из суперпозиции потенциалов:

$$\begin{cases} \varphi(x)_{\text{п-п}} = \varphi_{\text{max}} - j\rho_{\text{п-п}}(h - l) - j\rho_{\text{п-п}}\Delta x \\ \varphi(x)_{\text{р-р}} = \varphi_{\text{max}} - j\rho_{\text{п-п}}(h - l) - j\rho_{\text{р-р}}\Delta x \end{cases} \quad (17)$$

В таком случае в процессе формирования поры по глубине должно выполняться условие:

$$\varphi_{\text{р-р}} - \varphi_{\text{п-п}} = j\Delta x(\rho_{\text{п-п}} - \rho_{\text{р-р}}) < 0 \quad (18)$$

или

$$\varphi_{p-p} < \varphi_{п-п} \quad (19)$$

в противном случае будет происходить растравливание поры, при этом скорость латерального травления на поверхности полупроводниковой пластины будет выше скорости латерального травления на дне поры пропорционально разности потенциалов $\varphi_{min} - \varphi_{дн}$.

Как показано на рисунке 21 поры на поверхности образуют структуру, состоящую из ромбов. Для нахождения убыли массы в окрестности одной поры $m_{пор}$ оценим число пор на поверхности:

$$\rho_{пор} = \frac{1}{S} \quad (20)$$

где S – площадь одной ячейки травления

В свою очередь S , или площадь ромба находим исходя из размеров области пространственного заряда R_D :

$$S = R_D^2 \sin 60 = \frac{\sqrt{3}}{2} R_D^2 \quad (21)$$

В таком случае убыль массы на одну пору $m_{пор}$ за единицу времени, исходя из 1-го и 2-го закона Фарадея, будет равна:

$$m_{пор} = \frac{kQ}{S} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{kj}{R_D^2} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{Mj}{FzR_D^2} \quad (22)$$

где k – электрохимический эквивалент

Q – заряд

j – плотность тока анодного травления

M – молярная масса

F – постоянная Фарадея (96485,33 Кл/моль)

z – число электронов на один ион

В общем случае пора, в которой не наблюдается анизотропии травления имеет симметрию ∞m , в связи с чем удобно проводить расчет в цилиндрических координатах. Тогда убыль массы поры $m_{\text{пор}}$ будет вычисляться как:

$$m_{\text{пор}} = \rho_{\text{п-п}} V_{\text{пор}} = \rho_{\text{п-п}} \cdot \int_0^h \int_0^{2\pi} \int_0^R R dR d\theta dh \quad (23)$$

Принимая во внимание, что в процессе эксперимента плотность анодного тока j поддерживается постоянной, соответственно убыль массы в единицу времени $m_{\text{пор}} = \text{const}$.

Фактор, определяющий форму поры, будет зависеть от ряда параметров. Процесс травления области, в которой начинается развитие поры обладает площадью S равной:

$$S = n \cdot \pi \cdot R^2 \quad (24)$$

где R – радиус поры

n – концентрация носителей заряда

В процессе травления толщина подложки Si уменьшается, при этом увеличивается концентрация ионов F^- в объеме поры, в результате чего увеличивается экранирование внешнего электрического поля, формируемого в пластине, и как следствие для сохранения направления роста поля необходимо увеличивать разность потенциалов $\Delta\varphi$ (рисунок 22). В свою очередь напряженность электрического поля E можно выразить как:

$$E = -\text{grad}(\varphi) \quad (25)$$

Так как количество ионов F^- на дне поры с увеличением разности потенциалов, поданную на рабочую ячейку, увеличивается, то пропорционально концентрации ионов F^- на дне поры увеличивается и общая поверхность травления. Ионы F^-

формируют вокруг себя локальное электрическое поле, которое изменяет форму силовых линий напряженности электрического поля E , в результате чего пора развивается в виде конуса, форма которого определяется уравнением Пуассона:

$$\operatorname{div}(E) = 4\pi\rho \quad (26)$$

или

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = 4\pi\rho \quad (27)$$

Для оценки конусности или отклонения от цилиндричности примем допущение, что концентрация ионов F^- на дне поры определяется двумя процессами:

- Концентрация ионов F^- на дне поры определяется их кинетикой в электролите и форм-фактором поры. Для оценки кинетики ионов F^- в электролите воспользуемся законом Ньютона с учетом сил Кулона и сил вязкого трения.
- Сила Кулона определяется диэлектрической проницаемостью подложки и электролита. Сила вязкого трения определяется температурой раствора.

Скорость движения иона V в электролите определяется как:

$$m_F \frac{dV_x}{dt} = e \cdot z \cdot E_x - F_{\text{тр}x} \quad (28)$$

где $F_{\text{тр}x}$ – сила вязкого трения (определяется температурой раствора)

E_x – напряженность электрического поля

m_F – масса иона F^-

Напряженность электрического поля E_x определяется внешним напряжением, приложенным на рабочую ячейку, диэлектрической проницаемостью Si ϵ_{Si} и электролита ϵ_{p-p} .

Под действием внешнего электрического поля и возникающей электрической силы Кулона F ионы F^- скапливаются на дне поры:

$$F = e \cdot z \cdot E \quad (29)$$

где e – заряд электрона

E – напряженность электрического поля

z – число электронов на один ион

Так как в электролитах одновременно протекает ряд взаимосвязанных процессов, численное описание системы в конкретный момент времени является сложной задачей в виду необходимости учета термодинамических свойств (конвекция, статистические процессы и т.п.) внутри электролита. Для описания кинетики ионов F^- внутри поры в подложке Si под действием приложенного потенциала воспользуемся законом Нернста:

$$\begin{aligned} dQ &= -D \frac{\partial u}{\partial x}(x, t) S dt = W S dt \\ W &= -D \frac{\partial u}{\partial x} \end{aligned} \quad (30)$$

где D – коэффициент диффузии

S – площадь сечения основания поры

$W(x, t)$ – плотность диффузионного потока

Очевидно, что форму поры определяет 2 фактора: скорость химической реакции и подвод реагентов под действием внешнего электрического поля. Скорость химической реакции определяется законом Аррениуса (13), а скорость подвода реагента описывается сложным образом.

Помимо кулоновских сил, действующих на ион F^- необходимо учитывать процессы конвективного перемешивания, диффузии, силы вязкого трения и т.д. В виду случайностей и большого количества взаимосвязанных и одновременно протекающих процессов прямое интегрирование и усреднение по ансамблю движения

ионов целесообразней провести оценку с помощью макроскопических законов, движения частиц в градиентных полях, действующих на них. Таким образом, согласно закону Нернста (16) в виду того, что время нахождения иона на стенке поры много меньше, чем у основания, следовательно количество вошедших во взаимодействие ионов F^- на дне поры много больше чем на стенках поры.

На основании закона Нернста и уравнения баланса массы электролита, прореагировавшего на дне поры за заданное время Δt получаем дифференциальное уравнение параболического типа, описывающее распределение концентрации ионов F^- внутри поры:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial u}{\partial x} \right) = c \frac{\partial u}{\partial t} \quad (31)$$

На рисунке 23 представлены результаты моделирования профиля поры с зависимостью от толщины исходной пластины h при прочих постоянных параметрах. Подвижность ионов принималась равной $6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В/с}$, плотность электролита 1,23.

Видно, что при увеличении толщины подложки, форма профиля поры стремится к цилиндрической, при этом при приближении к электроду, на котором закреплена пластина, наблюдается латеральный растрав подложки, который приводит к пересечению стенок соседних пор и отделению пористого слоя от электрода.

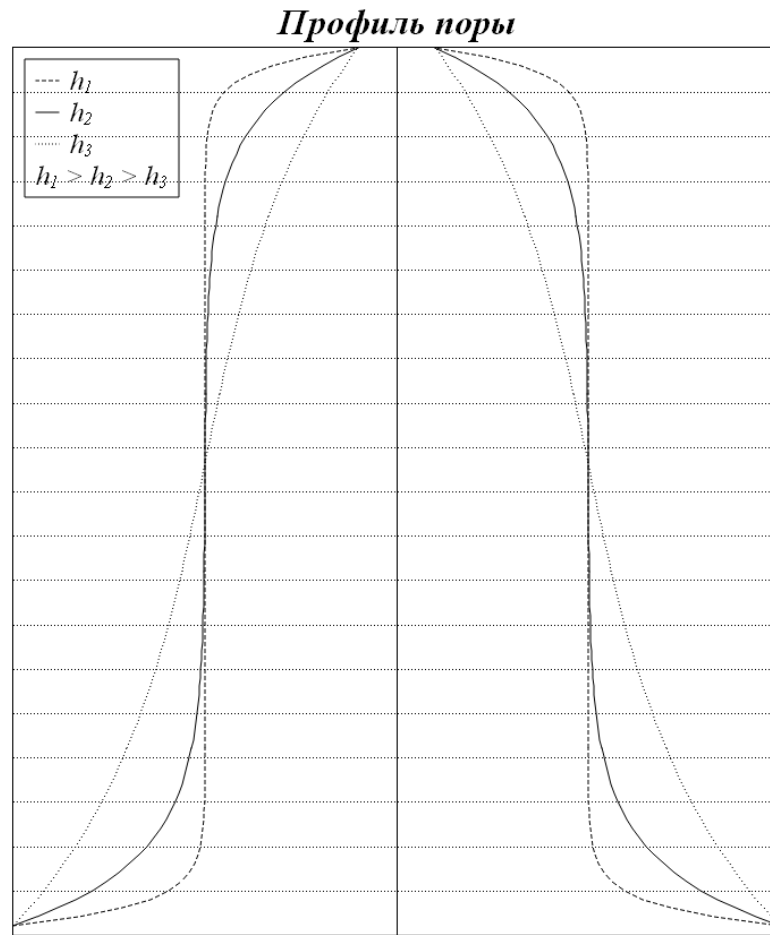


Рисунок 23 – Модель профиля поры в зависимости от толщины подложки

Формирование слоя нанопористого кремния.

ГПК-вар структуры могут быть сформированы без НПК на основе α -Si и заполненные НПК. Ключевым фактором, определяющим наличие НПК в структуре, является выбор раствора электролита. Как было показано в Главе 1, в сильно разбавленных водных растворах электролитов ($C_{\text{HF}} < 75\%$) не наблюдается образования слоя НПК в структуре, что связано с водным дотравливанием.

Формирование НПК в безводных растворах электролитов в общем случае идет за счет переосаждения Si из раствора электролита путем реакции диспропорционирования формула (5). Реакцию диспропорционирования (5) можно представить в ионном виде:



Только около 20 % растворенного в ходе реакции (2) Si осаждается в виде слоя НПК, то есть 40% нестабильных SiF_2 , остальные 60 % Si^{2+} преобразуются в Si^{4+} . Переход может проходить по двум реакциями (3) и (4) параллельно.

Для оценки скорости формирования НПК воспользуемся 1-м и 2-м законами Фарадея:

$$m = kQ = kIt \quad (33)$$

где m – изменение массы пластины

k – электрохимический эквивалент

Q – заряд

I – ток

t – время

в свою очередь:

$$k = \frac{M}{F \cdot z} \quad (34)$$

где M – молярная масса

F – постоянная Фарадея (96485,33 Кл/моль)

z – число электронов на один ион

Электрохимический эквивалент для Si^{2+} ($M = 28,0855$ г/моль и $z = 2$) равен $1,46 \cdot 10^{-4}$ г/Кл. В таком случае скорость убыли массы исходной пластины Si при плотности тока $j = 10$ мА/см² соответственно составит $1,46 \cdot 10^{-6}$ г/с или $3,12 \cdot 10^{16}$ ат/с.

Если принять, что только 1 % образовавшихся ионов Si^{2+} прореагируют согласно реакции (32), то на 1 см² поверхности в секунду образуется $3,12 \cdot 10^{14}$ атомов, формирующих слой НПК. Зная параметр решетки Si a , поверхностная концентрация атомов n_0 определяется как:

$$n_0 = \frac{1}{na^2} \quad (35)$$

где n – число атомов, принадлежащих одной грани элементарной ячейки Si(100)

и составляет порядка $1,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, число атомов Si, осаждающихся за одну секунду из раствора на 1 см^2 произвольной поверхности Si, сопоставимо или превышает поверхностную концентрацию атомов n_0 . В условиях процесса анодного травления осаждающиеся атомы Si не имеют реальной возможности равномерно достраивать исходную кристаллическую решетку, вероятным становится хаотическое распределение вторичных атомов Si с образованием агрегатов, формирующих слой НПК.

Процесс осаждения Si из раствора на поверхности пор может проходить с формированием кристаллического или аморфного слоя. В условиях анодного травления оба этих процесса термодинамически выгодны, однако реализуется тот, при котором имеется минимум работы образования критического зародыша. Расчет кинетики гетерогенного зародышеобразования в случае процесса анодного травления является сложной задачей с множеством неизвестных параметров, поэтому однозначно утверждать о реализации какого-то одного механизма нельзя. Охарактеризовать осажденный слой НПК можно лишь путем проведения исследований структуры сформированного слоя.

2.3 Формирование градиентно-пористых структур кремния с вариативной морфологией пор

Для получения ГПК структур на основе ПК использовалась экспериментальная установка анодного травления (рисунок 24), эквивалентная схема которой представлена на рисунке 6а. Корпус экспериментальной установки выполнен из фторопласта для предотвращения загрязнения раствора примесями материалами корпуса в процессе травления. На нижней части фторопластовой формы вырезано

отверстие заданной геометрической формы, к которому прижимается пластина c-Si, что позволяет получать образцы необходимой формы и размера.

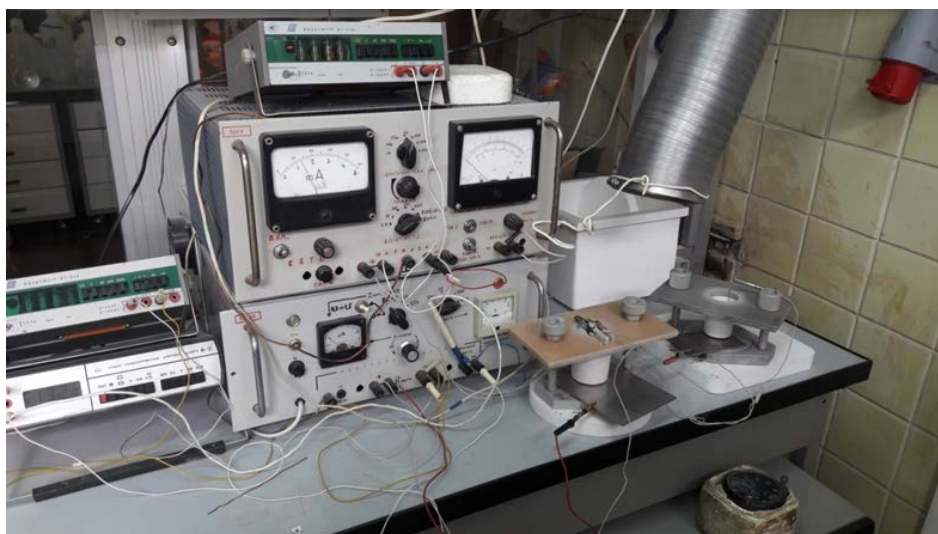


Рисунок 24 – Установка для проведения анодного травления

Процесс ГАТ осуществляется следующим способом. В качестве анода выступает пластина монокристаллического Si, закрепленная на металлическом электроде, контакт пластины и электрода осуществляется при помощи сплава $\text{In} : \text{Ga} = 24 : 76$. Металлический электрод прижимается к фторопластовой форме с помощью болтовой стяжки. Герметичность во время проведения электрохимического травления в конструкции обеспечивает прокладка из дюрита. Для обеспечения однородности фронта травления по всей поверхности пластины, монокристаллическая пластина плотно прижимается к металлическому основанию кассеты для травления.

На Si пластину подается положительный потенциал от источника постоянного тока. Отрицательный электрод представляет собой Pt сетку. Подобная форма электрода обеспечивает однородность электрического поля, а также позволяет удалять с поверхности пузырьки H_2 , образующиеся в процессе травления. Для поддержания равномерной концентрации раствора электролита перемешивают для чего используют механическую мешалку. Описанная схема позволяет формировать глубокие однородные слои ПК на всей поверхности образца.

Так как в данной работе используются пластины p -Si, в ранее проведенных экспериментах [22,35,41] было выявлено, что подсветка тыльной стороны пластины не оказывает существенного влияния на скорость травления. Кроме того, отсутствие подсветки позволяет проводить анодное травление пластин монокристаллического Si с сопротивлением ρ от 0,01 Ом до 1 кОм при комнатной температуре, так как не возникает перегрева образцов.

Плотность тока анодного травления j контролировалась амперметром и в процессе травления поддерживалась постоянной при помощи генератора постоянного тока. Плотность тока на образце лимитировалась технологическими особенностями установки и изменялась от 0,1 до 55 мА·см⁻².

Варьирование параметров проведения ГАТ позволяет получать структуры с заданной морфологией и физико-химическими характеристиками, что расширяет возможности их практического применения, рассмотренные в Главе 1 [14].

Для формирования ГПК-вар структуры используются пластины монокристаллического p -Si(100), $\rho = 10$ -80 Ом·см. Пластина Si $\varnothing = 100$ мм и толщиной 480 мкм разделялась на образцы площадью 25×25 мм². Процесс ГАТ осуществлялся в растворе HF (49 %) : C₂H₅OH (96 %) = 1 : 1 при постоянной плотности анодного тока в диапазоне ($j = 2,5$ -15 мА/см²).

Для увеличения смачиваемости поверхности и получения однородного фронта травления в растворы добавляют катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Помимо этого, ПАВ препятствует образованию пленки из пузырьков H₂ на поверхности образца, что может приводить к затуханию процесса ГАТ. В качестве ПАВ использовался раствор (10⁻³ М) хлорид цетилтриметиламмония (CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Cl), cetyltrimethylammonium chloride, СТАС).

Зависимость толщины макропористого слоя от массовой доли HF линейна [154], кроме того, на толщину слоя ПК влияет плотность тока анодного травления.

При формировании слоя ПК толщиной больше 100 мкм методом ГАТ на больших площадях травления с использованием вышеописанных растворов элект-

тролитов наблюдаются значительные флуктуации глубины залегания сформированного слоя ПК. В связи с этим возникает необходимость подбора растворов на основе спиртов для решения данной проблемы.

Для выявления зависимости глубины травления от концентрации HF в спиртовых растворах при ГАТ Si в разных режимах были изготовлены образцы из пластин p -Si(100), $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Пластина Si $\varnothing = 100 \text{ мм}$ и толщиной 480 мкм разделялась на образцы площадью $25 \times 25 \text{ мм}^2$. Для предотвращения загрязнения поверхности образцы отмывались в растворе HF и высушивались под лампой перед помещением в раствор травителя.

Растворы электролита приготавливались на основе HF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и HF : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ с различными концентрациями компонентов. Травление для всех исследуемых образцов проводилось в течение 60 мин, плотность анодного тока составляла $j = 10 \text{ мА/см}^2$. Выбор удельного сопротивления $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ исходного Si позволил сформировать поддерживающий слой с толщиной стенок от 0,1 до 10 мкм.

Для подтверждения теоретических положений, изложенных выше были проведены эксперименты с травлением образцов Si в растворе HF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с различным соотношением компонентов. На рисунке 25 представлена зависимость толщины сформированного слоя ПК от массовой доли HF. Наблюдаемая зависимость имеет практически линейный вид и позволяет выбрать состав электролита для получения пористых Si мембран необходимой толщины при фиксированном времени травления.

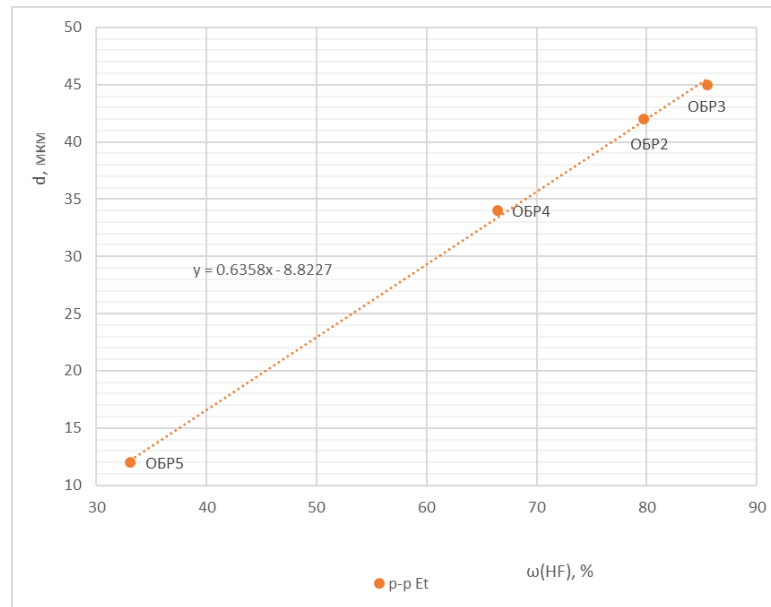


Рисунок 25 – Зависимость глубины пористого слоя от массовой доли HF в растворе HF : C₂H₅OH

Анализ СЭМ изображений поперечного скола ГПК-вар структур свидетельствует о наличии на поверхности слоя НПК, который наблюдался при глубине травления от 10 до более чем 200 мкм (рисунок 26).

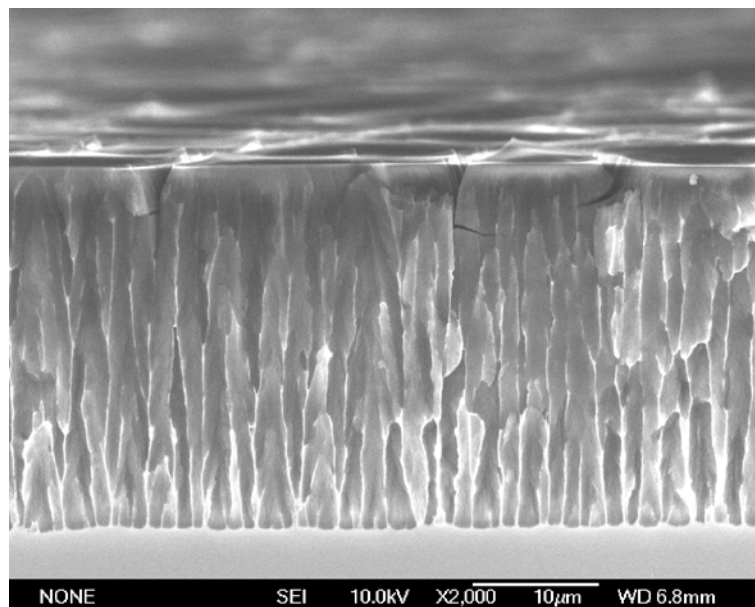


Рисунок 26 – СЭМ изображение произвольного скола ГПК-вар структуры, пластины p-Si(100), $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $j = 10 \text{ мА/см}^2$, электролит HF : C₂H₅OH = 6 : 1

Замена $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ существенно меняет характер зависимости скорости анодного травления от массовой доли HF , при этом формируется пористая структура нанопористый слой которой является однородным и не деградирует после окончания процесса травления (рисунок 27).

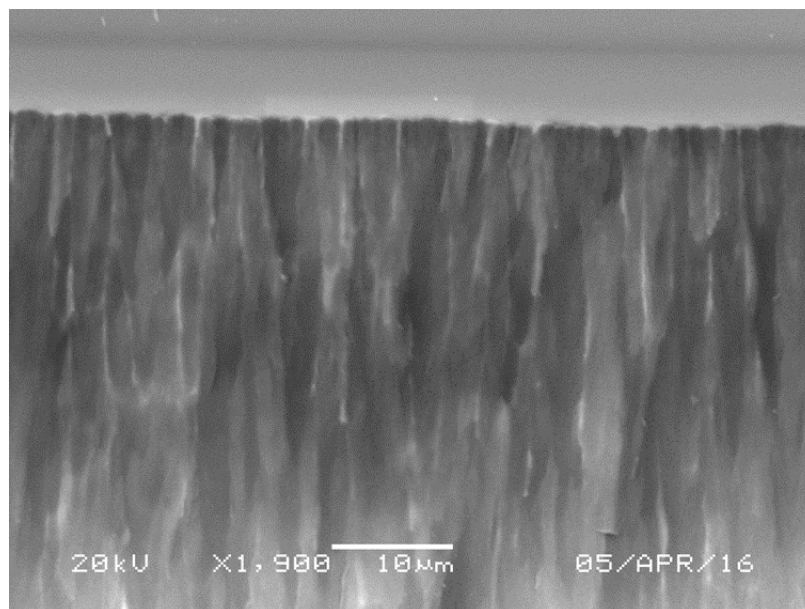


Рисунок 27 – СЭМ изображение произвольного скола ГПК-вар структуры, пластины $p\text{-Si}(100)$, $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, $j = 10 \text{ мА/см}^2$, электролит $\text{HF} : \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 = 6 : 1$

Следует отметить, что зависимость скорости травления от концентрации HF носит нелинейный характер что можно наблюдать на рисунке 28.

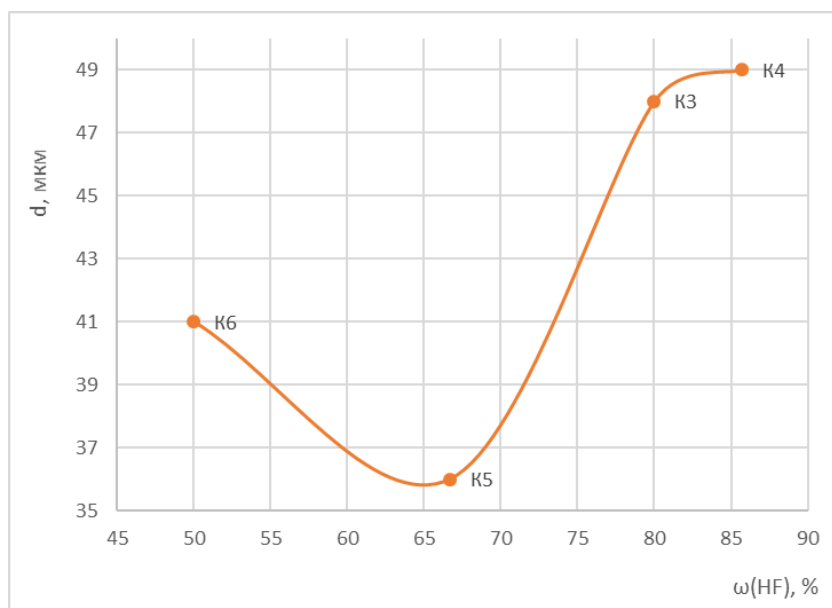


Рисунок 28 – Зависимость глубины слоя от массовой доли HF в растворе
HF : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

На рисунке 28 показано, что при высокой концентрации HF в растворах на основе $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ формируются ГПК-вар структуры с большей глубиной залегания слоя НПК.

На рисунке 29 приведен график зависимости глубины залегания пористого слоя d от скорости травления V и времени проведения процесса t . Скорость травления рассчитывалась по формуле:

$$V = d/t \quad (36)$$

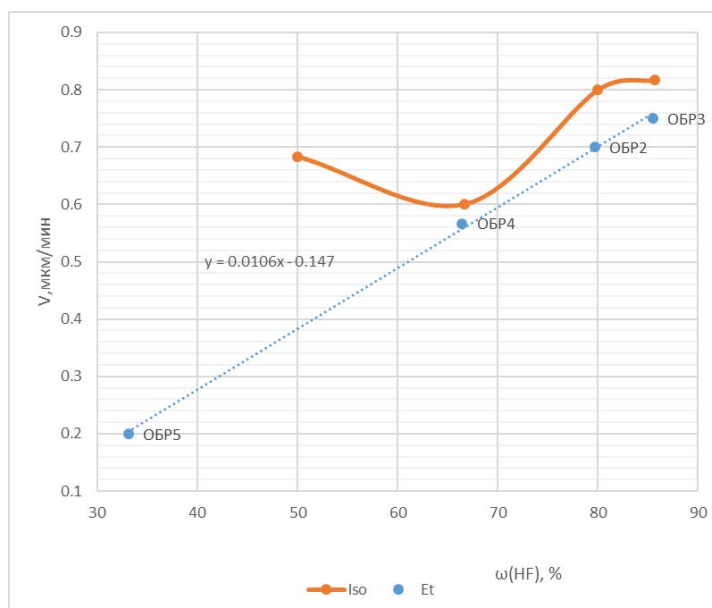


Рисунок 29 – Зависимость скорости анодного травления от массовой доли HF в растворах спиртов

При исследовании поверхности образцов, полученных с использованием растворов электролитов HF : C₂H₅OH с концентрацией HF меньше 50 % наблюдалось локальное отслаивание участков пористого слоя, фотография типичной поверхности образца, полученная при помощи оптической микроскопии, представлена на рисунке 30.

При травлении в аналогичном режиме с использованием раствора электролита HF : CH₃CH(OH)CH₃ подобных явлений не наблюдалось, что существенно повысило воспроизводимость результатов в процессе ГАТ. Фотография типичной поверхности образца, полученная при помощи оптической микроскопии, представлена на рисунке 31.

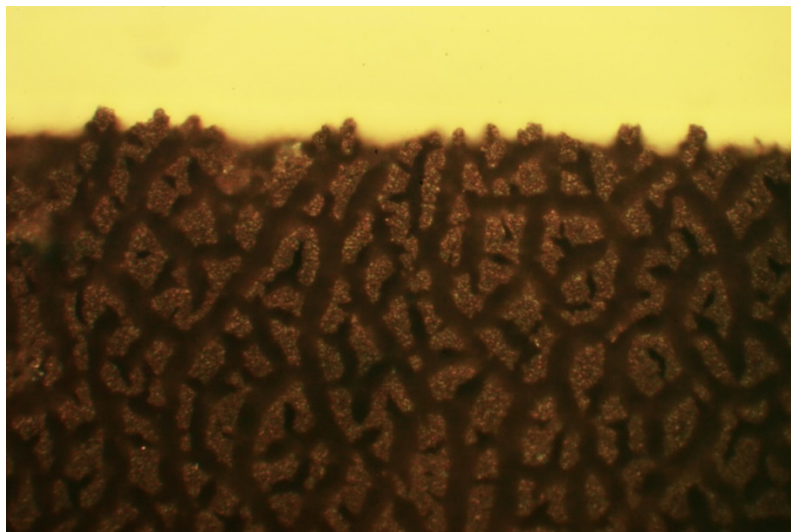


Рисунок 30 – Поверхность образца КДБ-10 после травления в растворе электролита HF : C₂H₅OH

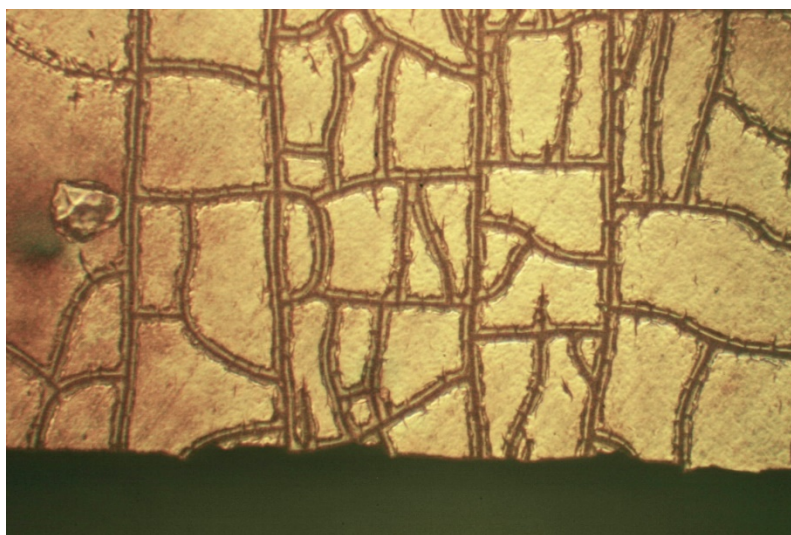


Рисунок 31 – Поверхность образца КДБ-10 после травления в растворе электролита HF : CH₃CH(OH)CH₃

Анализ полученных ГПК-вар структур показал, что при низких концентрациях HF (до 80 %) в процессе травления происходит растрескивание слоя НПК. Аналогичное поведение наблюдалось ранее в процессе десорбции или адсорбции H₂O на поверхности образца в процессе сушки после промывки в H₂O или выдержки мембран во влажной воздушной среде [169,170].

В рассматриваемом нами случае, это явление наблюдается даже без извлечения образцов из раствора по окончании процесса травления. При травлении в растворах электролитов с более высоким содержанием HF морфология пор аналогична ГПК-вар структурам, сформированным в растворах электролитов HF : C₂H₅OH. На рисунке 32 представлено СЭМ изображение произвольного скола ГПК-вар структуры глубиной ~ 342 мкм. Образцы изготавливались из пластин *p*-Si(100), $\rho = 80$ Ом·см в растворе HF : C₂H₅OH : CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Cl = 200 : 50 : 1 при плотности анодного тока $j = 10$ мА/см².

Поверхностный слой представлял собой слой НПК, который с увеличением глубины травления плавно переходил в губчатую структуру, состоящую из макропор и разделяющих их стенок монокристаллического скелетона (рисунок 32а). Поры на дне слоя в процессе последующего травления под действием развивающихся механических напряжений самоорганизуются в столбчатую структуру (рисунок 32б) с квазигексагональным топологическим расположением [32,171,172].

На рисунке 32с показано оптическое изображение поверхности мембраны, сформированной после удаления механической шлифовкой нижерасположенного непротравленного слоя Si.

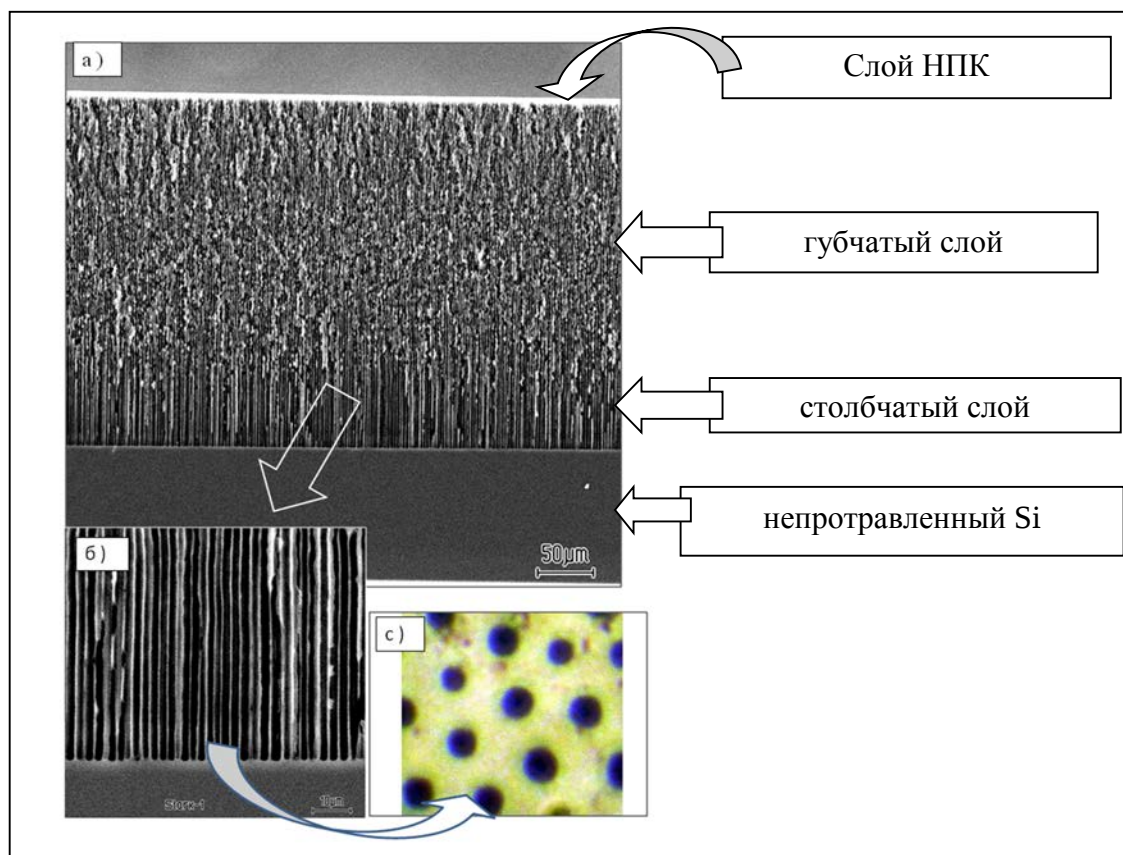


Рисунок 32 – СЭМ изображение поперечного скола градиентно-пористой структуры. На вставке представлено оптическое изображение, характеризующее топологическое расположение столбчатых пор на дне пористой мембраны после удаления непротравленного кремния

После формирования многослойной пористой структуры методом ГАТ оставшийся массив подложки Si может быть удален при помощи механической шлифовки. При этом сформированная структура приклеивается к шлифовальному кругу с помощью воска. Затем внешняя часть удаляется на шлифовальном кругу с использованием шлифовального порошка фракцией в 2-3 раза больше диаметра пор для предотвращения попадания порошка в каналы пор [165]. При этом в процессе отделения пластин Si после шлифования и промывки ее с помощью кистевой мойки возможно неконтролируемое удаление или механическое нарушение нанопористого слоя Si показанное на рисунке 33.

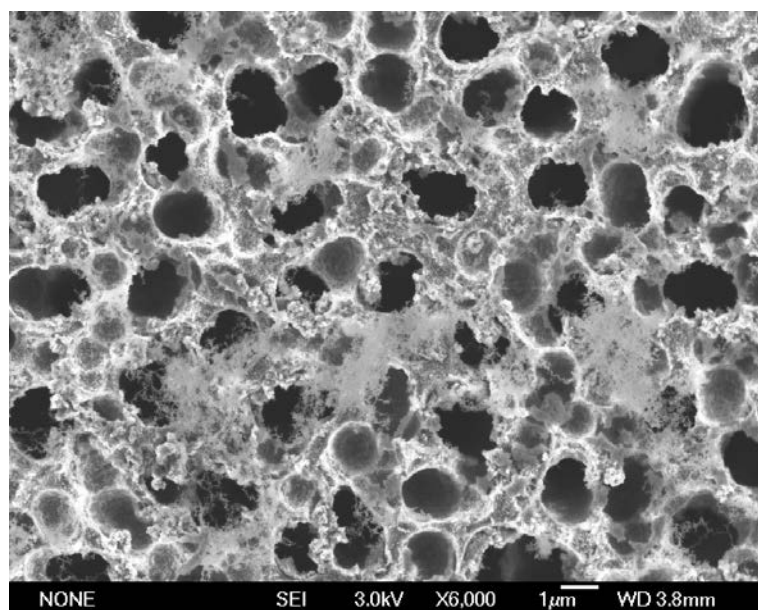


Рисунок 33 – Поверхность образца после формирования мембраны. Нанопористый слой разрушен

Толщина слоя НПК составляет несколько микрон, при этом слой обладает величиной удельной площади поверхности близкой к предельной для ПК. Для сохранения нанопористого слоя и повышения удельной площади поверхности мембраны в ходе проведения серии экспериментов было предложено усовершенствование технологии изготовления мембраны путем замены раствора $\text{CCl}_4 : \text{CH}_3\text{COCH}_3$ на гептан ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$).

В результате проведенных экспериментов было установлено, что применение растворов электролитов $\text{HF} : \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ позволяют получать глубокие ГПК-вар структуры, при этом структуры однородны по глубине и имеют неразрушенный слой НПК на поверхности. В зависимости от параметров исходных пластин состав электролитов подбирается индивидуально.

2.4 Выводы по Главе 2

1. Разработана модель самоформирования пористой структуры в процессе анодного травления, роста пор и формирования слоя нанопористого кремния. Рас-

смотрены основные факторы, влияющие на морфологию пористой структуры. Выдвинуты предположения по влиянию параметров проведения процесса (удельное сопротивление исходных пластин, плотность анодного тока) на распределение пор по поверхности и профиль травления поры. Дана оценка влияния состава электролита на процесс формирования нанопористого слоя и сформулирован механизм его роста.

2. Показана возможность формирования градиентно-пористых структур с вариативной морфологией пор в пластинах кремния р-типа проводимости с удельным сопротивлением от 10 до 80 Ом·см в растворах электролитов на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта.

3. Использование растворов электролитов на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта с высокой концентрацией плавиковой кислоты ($C_{HF} < 75\%$) позволяет формировать градиентно-пористые структуры с вариативной морфологией пор в пластинах кремния глубиной до 500 мкм или в случае необходимости до сквозного протравливания пластины кремния.

4. Однородный по глубине, стабильный во времени нанопористый слой градиентно-пористой структуры с вариативной морфологией пор формируется при использовании растворов электролитов на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта с концентрацией плавиковой кислоты более ($C_{HF} = 75-80\%$), при меньших концентрациях плавиковой кислоты наблюдается формирование трещин и разрушение поверхностного слоя.

Глава 3. Исследование внешнего нанопористого слоя градиентно-пористых структур кремния

Как было показано в литературном обзоре одним из перспективных направлений использования ГПК-вар структур является создание на их основе фильтров и мембран для сепарации молекул в биологии и медицине и разделения смеси газов при производстве водорода, а также в качестве электродов в микротопливных элементах (МТЭ), и других химических источниках тока.

Основными требованиями, предъявляемыми к мембранам на основе ГПК-вар структур, является высокая удельная площадь поверхности. Минимальная шероховатость поверхностного слоя необходима при нанесении на поверхность однородных, сплошных Pd пленок минимально возможной толщины для создания высокопроизводительных водородных мембран. Также необходимо обеспечить высокую механическую прочность, для сохранения работоспособности мембраны при рабочих давлениях разделяемых жидкостей и газов.

В Главе 2 предложена методика изготовления нанопористых мембран, которые формируются в едином процессе анодного травления на поверхности макропористого Si. Разработаны процессы формирования композитной, или градиентно-пористой структуры кремния с вариативной морфологией пор (ГПК-вар структура).

Внешний слой мембраны на основе ГПК-вар структуры представляет собой нанопористый слой толщиной в несколько микрометров, расположенный на губчатом скелетоне макропористой структуры, которая является не только продолжением нанопористого слоя по глубине, обеспечивая проницаемость для растворных элементов и газов, но и выступает в качестве механического крепления нанопористого слоя и обеспечивает приемлемую прочность композита. Кроме того, предложенное конструктивно-технологическое решение позволяет эффективнее использовать всю поверхность нанопористого слоя мембраны, сформированную при ГАТ пластин Si.

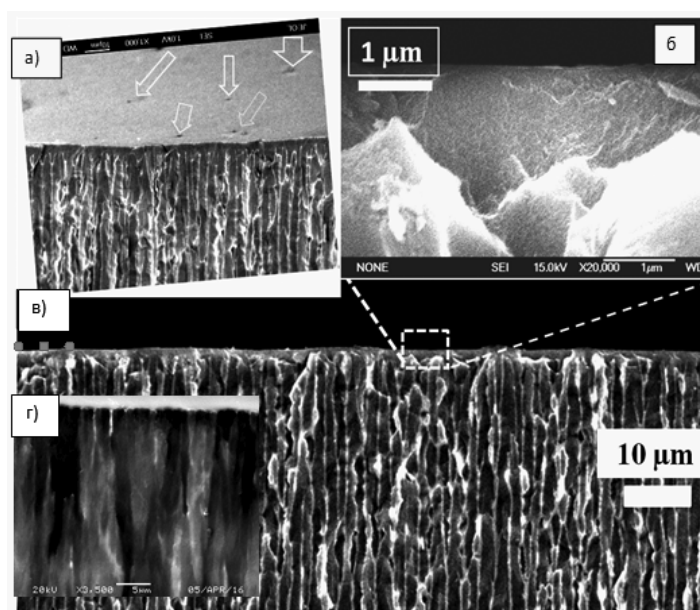
Высокая прочность мембраны, не предполагающая последующего крепления нанопористого слоя на упрочняющем держателе, позволяет применять Si мембраны как в медицине, так и в качестве монолитных электродов микротопливных элементов (МТЭ), что было экспериментально продемонстрировано в работах [32-34], а также электродов других источников тока.

Для подтверждения возможности использования полученных ГПК-вар структур в данной главе приведен анализ характеристик нанопористого слоя.

3.1 Влияние режимов анодирования на морфологию и шероховатость поверхности нанопористого слоя

На рисунке 34 представлено СЭМ изображение внешнего поверхностного слоя ГПК-вар структуры. Структура формировалась методом ГАТ на пластинах p -Si(100), $\rho = 40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (рисунок 34а, б, в) и $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (рисунок 34г) в растворе $\text{HF} : \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 = 6 : 1$ с добавлением СТАС $\sim 10^{-3} \text{ М}$ при плотности анодного тока травления $j = 10 \text{ мА/см}^2$.

Нанопористый слой для обоих образцов характеризуется относительно плоской, планарной поверхностью. Существенное различие наблюдается в структуре пористых слоев, сформированных под нанопористым слоем. Для ГПК-вар структур, сформированных в пластинах Si с высоким удельным сопротивлением, граница нанопористого слоя и расположенного под ним поддерживающего губчатого скелетона характеризуется значительной развитостью и непланарностью поверхности (рисунок 34а, б, в). Глубина нанопористого слоя, показанного на рисунке 34в, варьируется от 1 до 3,5 мкм. В отдельных областях может наблюдаться сквозное распространение фрагментов Si скелетона (стенок пор) через внешний наноструктурированный слой. На изометрическом изображении (рисунок 34а) подобные участки отмечены стрелками.



а, б, в) $\rho = 40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, г) $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

Рисунок 34 – СЭМ изображение внешнего нанопористого слоя на произвольном сколе ГПК-вар структуры, пластины $p\text{-Si}(100)$ с различным удельным сопротивлением

Исследование области, показанной на рисунке 34б методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), свидетельствуют об аморфной структуре слоя, в котором не наблюдается скелетон подложки Si. Структура характеризуется низкой плотностью и наличием пор с диаметром $\sim 20 \text{ \AA}$. Отсутствие в структуре внешнего нанопористого слоя Si скелетона подложки свидетельствует о том, что слой формируется преимущественно за счет переосаждения Si, который согласно химической реакции формирования ПК в результате ГАТ в результате диспропорционирования осаждается из раствора на поверхности, контактирующей с раствором [173].

Результаты, полученные методом ПЭМ, представлены на рисунке 35.

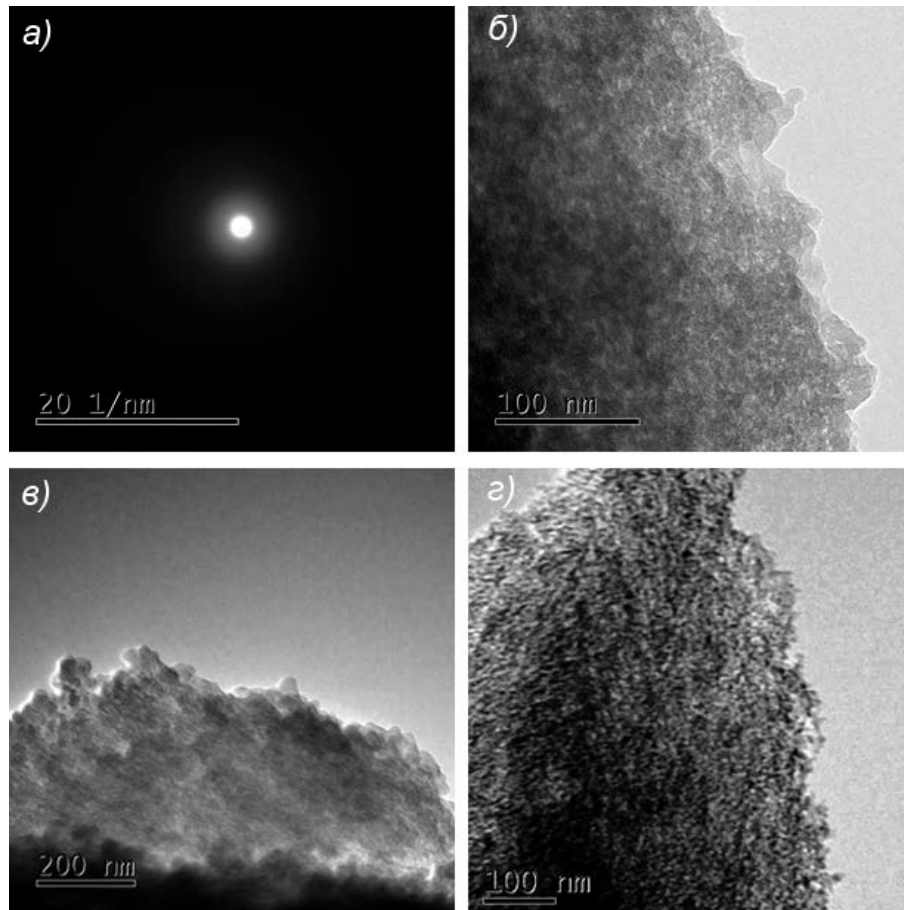


Рисунок 35 – ПЭМ изображение нанопористого слоя : а) микродифракция электронов, подтверждающая что слой аморфный; б) и в) нанопористый слой ГПК-вар структуры со стороны поверхности; г) фрагмент нанопористого слоя ГПК-вар структуры со стороны мезопористого слоя.

Исследование шероховатости поверхности производилось на установке *Talystep* с компьютерной обработкой *Talydate-2000*. Было установлено, что степень изменения шероховатости поверхности после анодного травления зависит от величины шероховатости исходной поверхности пластины Si.

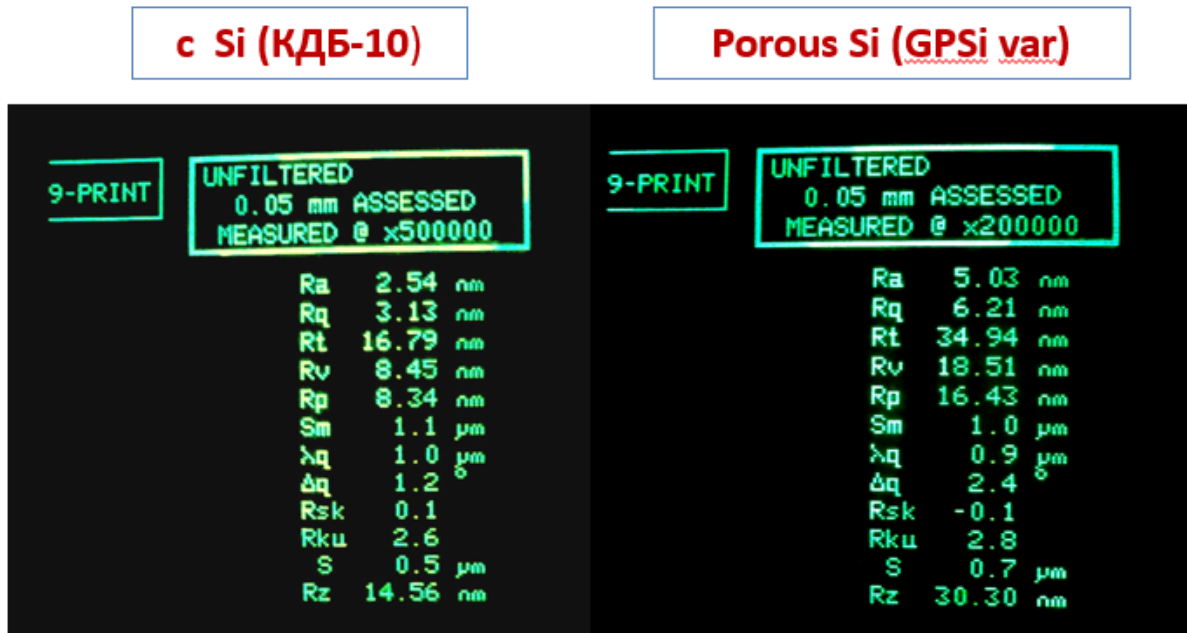


Рисунок 36 – Сравнительные данные по шероховатости исходного *p*-Si и сформированной на его основе ГПК-вар структуры

Параметр R_z для поверхности с исходной величиной $R_{Zsilicon} = 1,85$ нм увеличивается в 8 раз ($R_{Zpore}/R_{Zsilicon} = 14,8/1,85 = 8$).

Для поверхности с исходным значением $R_{Zsilicon} = 20,13$ нм увеличение составило 2,3 раза ($R_{Zpore}/R_{Zsilicon} = 46,29/20,13 = 2,3$).

Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что наличие экспериментально установленной шероховатости поверхности ($R_{Zpore} = 46,3$ нм) не затрудняет формирования на поверхности пористого слоя сплошного слоя металлов толщиной порядка 100-150 нм вне зависимости от выбранного метода вакуумного осаждения. Данный факт позволяет сделать предположение о возможности создания сепарирующих Pd мембран для очистки H_2 . Производительность таких мембран более чем на 1-2 порядка превысит производительность существующих сепарирующих мембран с Pd пленками толщиной от единиц до десятков микрометров, т.к. производительность мембраны обратно пропорциональна толщине сепарирующего слоя Pd. Производительность мембраны или величина потока, прошедшего через сечение мембраны за единицу времени, J находится следующим образом:

$$J = -D \frac{(C_1 - C_2)}{l} F \quad (37)$$

где C_1 и C_2 – концентрация H_2 на входе и выходе из металла

F – площадь сечения мембраны

l – толщина мембраны

D – коэффициент диффузии

При прочих равных условиях величина потока обратно пропорциональна толщине мембраны. При толщине уменьшении толщины Pd пленки до ~ 10 -100 нм производительность сепарирующих мембран возрастает более чем на 1-2 порядка по сравнению с пленками большей толщины.

3.2 Химический состав нанопористого слоя

Анализ состава нанопористого слоя ГПК-вар структуры осуществлялся с помощью ВИМС и ОЖЭ спектроскопии. ВИМС анализ образцов проводился на установке *IMS-4f*. Анализ производился с использованием первичных ионов Cs^+ . Площадь сканирования первичного пучка равнялась 250×250 мкм². Регистрировались вторичные ионы из 40 % центральной зоны всей сканируемой площади. Энергия первичных ионов Cs^+ составляла 5,5 кэВ, ток $4 \cdot 10^{-8}$ А, давление в области исследования $\sim 10^{-8}$ торр, время травления образца составило 80 мин.

Анализ профилей распределения относительной интенсивности ВИМС сигналов (рисунок 37) свидетельствует об высокой концентрации Н в приповерхностном слое наноструктуры, что может служить дополнительным подтверждением механизма анодного травления Si, согласно которому выделяющийся в процессе анодного травления Н пассивирует оборванные связи на стенках пор травящейся поверхности, образуя Si – Н связи.

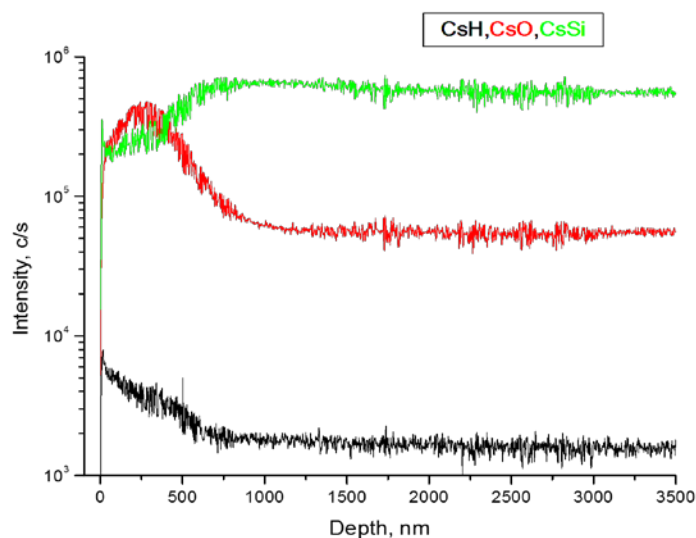


Рисунок 37 – Профиль распределения относительной интенсивности сигналов ВИМС по глубине для ионов Н, О и Si в поверхностном слое ГПК-вар структуры

Таким образом, чем больше площадь удельной поверхности, тем выше концентрация Н в слое. ВИМС профиль распределения Н свидетельствует о том, что чем ближе к поверхности область анализа, тем большей площадью удельной поверхности можно характеризовать слой. Кроме того, на глубине примерно до 1 микрометра наблюдается повышенная концентрация О. Присутствие О в структуре нанопористого ГПК-вар слоя подтверждается также методом оже-спектроскопии, результаты исследования представлены на рисунке 38.

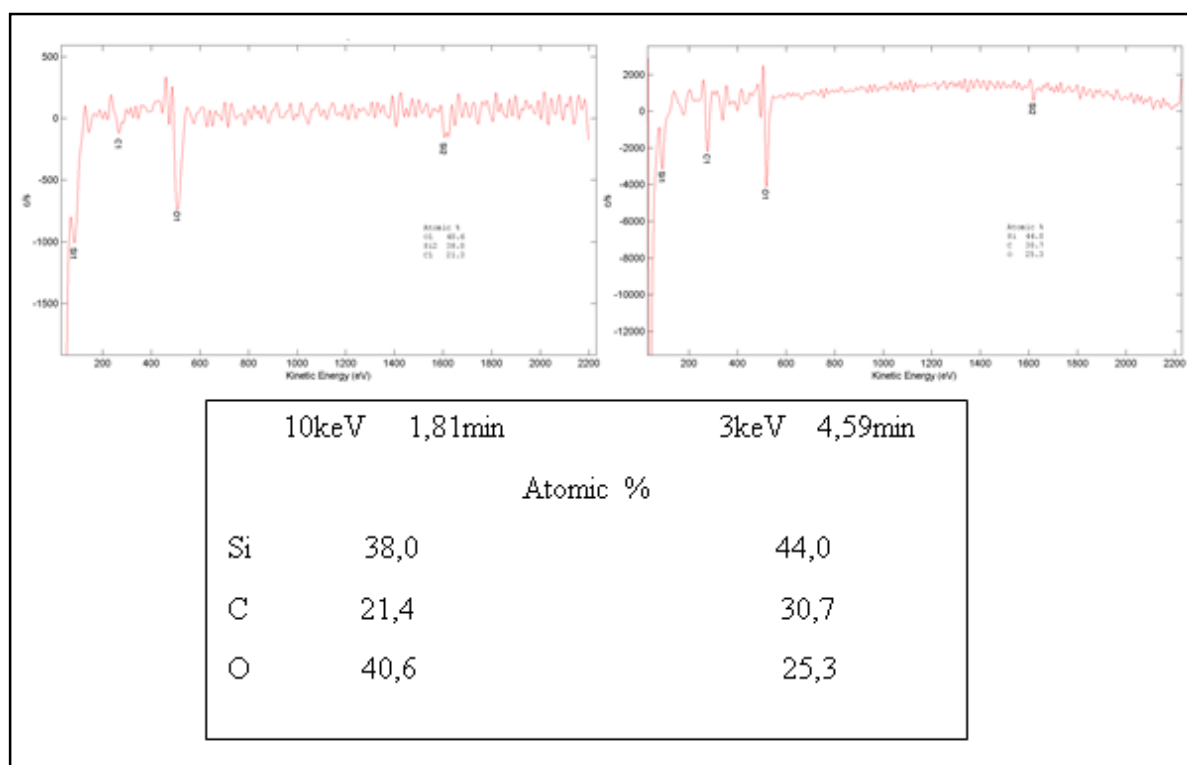


Рисунок 38 – Оже-спектры поверхностного слоя ГПК-вар структур и атомарный состав для двух режимов анализа. В таблице соответствующий этим спектрам атомарный состав

Содержание О может достигать 40,6 % мол. (таблица на рисунке 38). По данным оже-спектроскопии установлено значительное присутствие С (до 30,7 % мол. в наших экспериментах), что связано, прежде всего, с использованием для формирования ГПК-вар структур электролитов на основе спиртов и СТАС.

В результате реакции диспропорционирования в ходе ГАТ на поверхности формируется слой Si с собственной проводимостью, удельная электропроводность которого значительно ниже электропроводности легированного Si. Присутствие в структуре О может свидетельствовать об окислении Si и повышении поверхностного сопротивления пористого слоя (140-190) Ом/□ [34].

Экспериментальные результаты показали, что синтез графеноподобных слоев на внутреннюю пористую поверхность макропористых ГПК-вар структур уменьшает поверхностное сопротивление до (0,12-0,16) Ом/□, что позволяет в конечном итоге значительно улучшить характеристики электродов микротопливных

элементов. В Главе 4 представлены результаты формирования графеноподобных слоев в ГПК-вар структурах с замкнутой мезопористой структурой пор ниже скелетона, расположенного под нанопористым слоем (рисунок 34г).

3.3 Антибликовые свойства пористых структур с различной морфологией

На рисунке 39 показана спектральная зависимость коэффициента отражения R исходных пластин Si и сформированных на них однослойных структур ПК. Формирование пористого слоя на полированной поверхности пластин Si вне зависимости от ее кристаллографической ориентации существенно снижает коэффициент отражения R . При этом наиболее существенно R уменьшается в коротковолновой области спектра (для длины волны $\lambda = 400$ нм $R = 3,7$ %). Наблюдается некоторое различие в спектрах отражения исходных подложек и пористых слоев с разной пористостью, сформированных на подложках Si(100) и Si(111). Также можно наблюдать, что более эффективными (обладающие меньшим коэффициентом отражения R) в коротковолновом диапазоне являются структуры с большим значением пористости.

Анализ спектральной зависимости коэффициента отражения ГПК-вар структур, изображенных на рисунке 39, показывает, что спектральные зависимости коэффициентов отражения R для исходных подложек Si(100) и Si(111) практически совпадают (кривые 1 и 2). В тоже время, различие спектральных зависимостей коэффициентов отражения R для пористых слоев на этих подложках наблюдается с длины волны $\lambda \approx 600$ нм. При увеличении длины волны λ до 1300 нм различие достигает 5-7 %. При этом пористый слой на подложке Si(100) характеризуется меньшим значением коэффициента отражения R . Необходимо также отметить, что для обеих ГПК-вар структур характерно заметно меньшее значение коэффициента отражения R по сравнению с исходными подложками Si и с однослойными пористыми структурами в коротковолновом диапазоне (для длины волны $\lambda = 400$ нм $R \approx 1,2$ %).

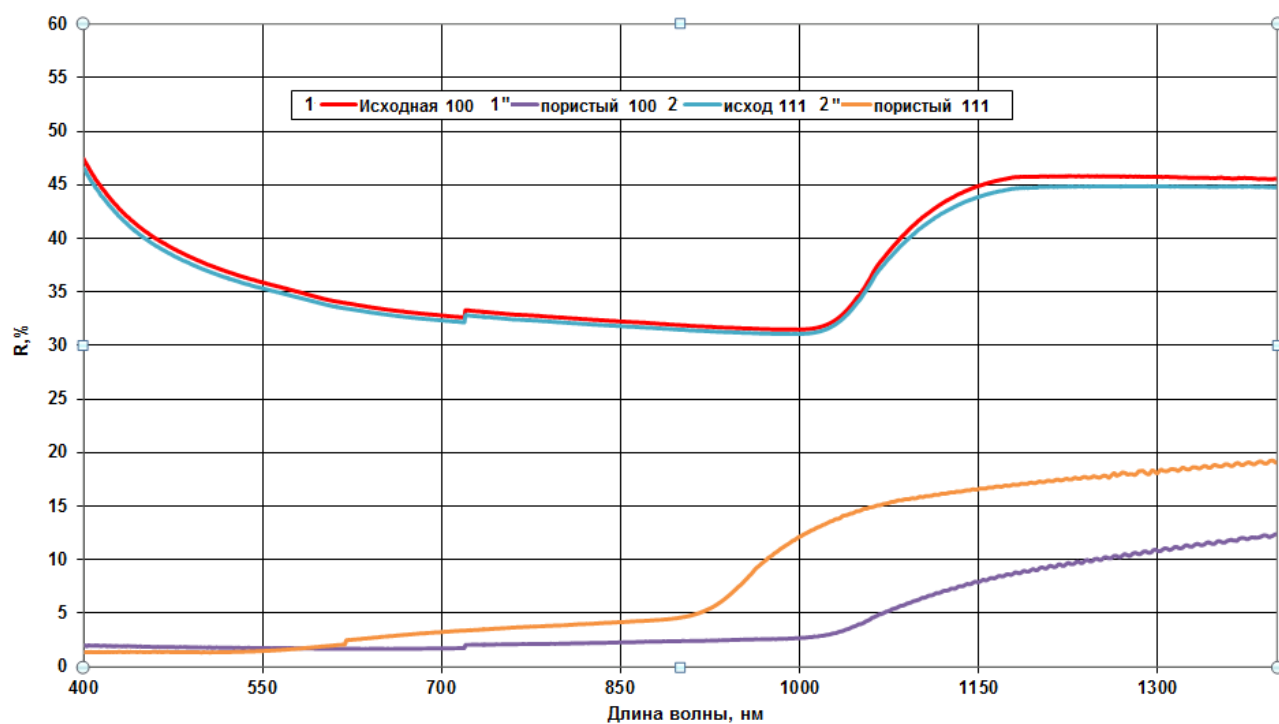


Рисунок 39 – Спектральная зависимость коэффициента отражения ГПК-вар структур, изображенных на рисунке 34

С целью выяснения влияния нанопористого слоя на спектральную зависимость коэффициента отражения R , измерили отражательную способность мембраны с лицевой стороны, содержащей нанопористый слой и с тыльной стороны губчатой пористой структуры без нанопористого слоя.

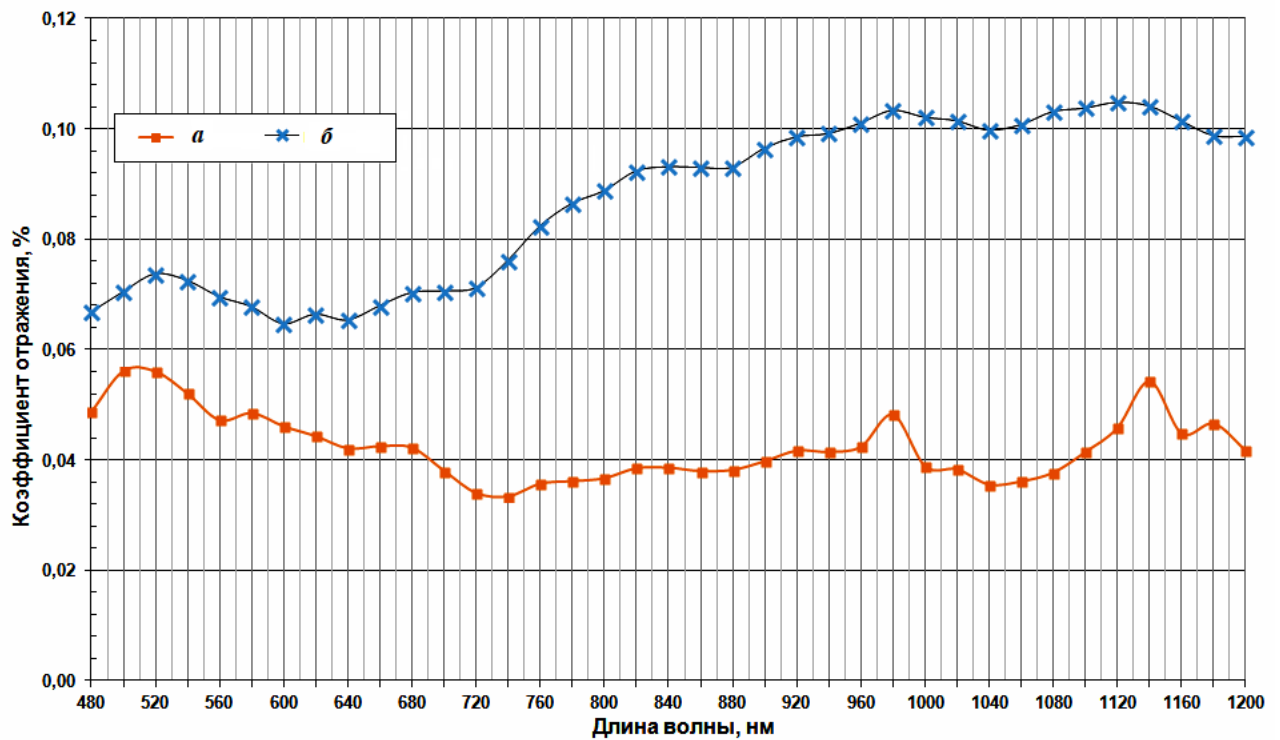


Рисунок 40 – Спектральная зависимость коэффициента отражения R ГПК-вар мембраны с нанопористым слоем (а) и губчатой структуры пор без нанопористого слоя (б)

Результаты анализа полученных спектров сведены в таблицу 3 и показывают, что структура ГПК-вар мембран обладает наилучшими антибликовыми свойствами по сравнению со всеми рассмотренными нами пористыми структурами. Наличие нанопористого слоя в ГПК-вар структурах позволяет примерно вдвое уменьшить коэффициент отражения R в диапазоне длин волн $\lambda = 800-1200$ нм по сравнению с макропористым слоем этой же структуры. При этом величина коэффициента отражения R в рассматриваемом диапазоне длин волн не превышает уровня 0,11 %.

Таблица 3 – Анализ полученных результатов

Характеристика структуры	R для $\lambda = 400$ нм, %	R для $\lambda = 680$ нм, %	R для $\lambda = 1200$ нм, %
КДБ-1 (111), электролит $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$	3,7	9,5	23,8
КДБ-20 (100), электролит $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4 : 1$	7,3	6,1	26,1
КДБ-20 (111), электролит $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4 : 1$	7,1	9,6	28,4
ГПК-вар КДБ-10 (100) электролит $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 200 : 50$	1,5	1,7	18,1
ГПК-вар КДБ-10 (111) электролит $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 200 : 50$	2,1	1,7	12,3
Мембрана ГПК-вар КДБ-10 (100) лицевая сторона, Электролит $\text{HF} : \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 = 6 : 1$	0,048	0,041	0,04
Мембрана ГПК-вар КДБ-10 (100) тыльная сторона, Электролит $\text{HF} : \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 = 6 : 1$	0,068	0,072	0,10

3.5 Выводы по Главе 3

1. Впервые представлен анализ характеристик внешнего нанопористого слоя градиентно-пористой структуры с вариативной морфологией пор.

2. Результаты сканирующей электронной микроскопии позволяют сделать выводы, что внешний нанопористый слой характеризуется относительно плоской, планарной поверхностью, глубина залегания которого составляет 2-3 мкм. В отдельных областях может наблюдаться сквозное распространение фрагментов кремниевого скелетона (стенок пор) через внешний наноструктурированный слой, по результатам исследования методом просвечивающей электронной микроскопии слой является аморфным, оценочный диаметр пор составляет порядка 1 нм.

3. При исследовании шероховатости поверхности было установлено, что степень изменения шероховатости поверхности после анодного травления зависит от величины шероховатости исходной поверхности пластины кремния. Тем не менее шероховатость формируемого слоя не превышает 20 нм, что можно использовать для создания сверхтонких слоев катализатора на поверхности нанопористого слоя, и использовать данную структуру в качестве фильтра с сверхвысокой производительностью.

4. Анализ профилей распределения относительной интенсивности пиков вторичной ионной масс-спектропии свидетельствует об относительно более высокой концентрации водорода в приповерхностном слое структуры эти данные могут служить дополнительным подтверждением механизма анодного травления кремния. Наличие кислорода в структуре на глубине так же является подтверждением того, что механизм формирования поверхностного слоя связан с протеканием реакции диспропорционирования. Данные результаты подтверждает так же результаты электронной оже-спектропии.

5. Проведен анализ спектральных зависимостей величины коэффициента отражения поверхности различных структур пористого кремния. Впервые показано, что наилучшими показателями поглощения света обладают градиентно-пористые структуры с вариативной морфологией пор. Наличие нанопористого слоя, позволяет уменьшить коэффициент отражения в два раза в диапазоне длин волн от 850 до 1200 нм. При этом величина коэффициента отражения в исследуемом диапазоне не превышает 0,06 %.

Глава 4. Получение и свойства графеноподобных слоев в градиентно-пористых структурах кремния

Так как на основе ПК возможно создавать локальные наноразмерные структуры, появляется потенциальная возможность использовать их в качестве монолитных топливных элементов. Одной из основных тенденций в разработке топливных элементов является возможность их миниатюризации, в основе которой лежит «кремниевая» технология микроэлектроники [106]. Важными преимуществами такого рода топливных элементов является высокая энергоэффективность, работа при температуре окружающей среды и возможность запастись значительным объемом топлива без его детонации.

В Главе 4 представлены результаты экспериментов по формированию структур графеноподобный слой/ГПК-вар для создания на их основе электродов микро-топливных элементов. Впервые продемонстрирована возможность формирования на ГПК-вар структуре графеноподобного слоя на всю глубину пористой структуры, который повышает устойчивость топливного элемента к воздействию H_2O , увеличивает механическую прочность образцов и снижает удельное сопротивление поверхностного пористого слоя. Также исследована устойчивость электродов с такой структурой к слабощелочным растворам ($pH = 8$).

В настоящее время большое внимание уделяется созданию микро топливных элементов. Структура МТЭ рассмотрена в Главе 1 [106,107,47]. В процессе работы водородно-кислородного МТЭ на катоде происходит выделение паров H_2O , которые могут конденсироваться в пористой структуре, ограничивая приток кислорода к каталитическому слою и ухудшая тем самым эффективность работы МТЭ. Кроме того, для нанопористой структуры газодиффузионного слоя возможно разрушение структуры из-за химического взаимодействия нанопористого слоя с H_2O .

Таким образом, основной задачей является разработка технологии создания мембран, которые смогут работать в условиях постоянной выработки влаги без потери эффективности.

Для разработки микротопливного элемента необходимо сформировать рабочий элемент на основе НПК, обладающий высокой механической прочностью, низким удельным сопротивлением ρ и не разрушающийся под воздействием влаги. Одним из вариантов решения такой задачи может стать создание композиционной наноструктуры на основе графеноподобных слоев и НПК.

При создании электрода микротопливного элемента целесообразно использовать мембрану на основе ГПК-вар структуры с нанопористым слоем на поверхности. Однако такие слои характеризуются повышенным значением поверхностного сопротивления ρ (140-190 Ом/□). Существенное снижение сопротивления может быть достигнуто в результате осаждения на поверхности пор графеноподобных пленок одновременно создается буферный слой, предотвращающий дальнейшее окисление наноструктуры и, следовательно, повышает устойчивость электрода к воздействию влаги.

4.1 Синтез графеноподобных слоев в градиентно-пористые структуры.

Синтез графеноподобных слоев проводился по методике некаталитического осаждения пленок с помощью газофазного химического осаждения (CVD) при высоких температурах, разработанный для плоских поверхностей [174]. В настоящей работе решалась задача формирования графеноподобного покрытия на всей внутренней поверхности пор с трехмерной конфигурацией.

Эксперименты по формированию графеноподобных слоев выполняли в трубчатой печи в кварцевом реакторе проточного типа, снабженном системой дозированной подачи паров C_2H_5OH и поддержания заданной температуры при давлении (10 мм.рт.ст.) [34].

Откачка реактора производилась с помощью форвакуумного насоса с последующей продувкой Ar качества ВЧ, контролируемый впрыск C_2H_5OH непосредственно в зону испарения осуществлялся при помощи перистальтического насоса.

Температура повышалась до заданного значения (температура осаждения варьировалась от 850 до 1050 °С) и выдерживалась в течение 1-3 часов. По окончании процесса реактор охлаждался в потоке Ar.

Экспериментально установлено, что, при увеличении времени синтеза до 3 часов в диапазоне температур от 850 до 1050 °С, С преимущественно осаждается в приповерхностном слое и не распространяется вглубь пор. На рисунке 41 представлен количественный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На поверхности структуры наблюдается наличие графеноподобной пленки, распространения вглубь не происходит.

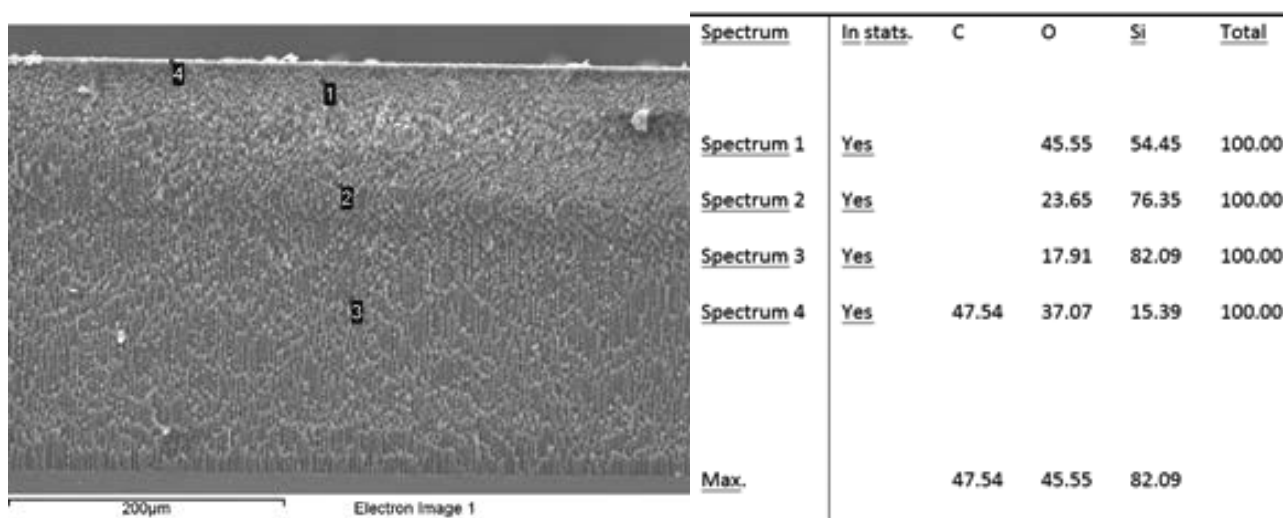


Рисунок 41 – Количественный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Для увеличения глубины проникновения С было предложено во время синтеза циклически отключать форвакуумный насос, поднимая тем самым давление в реакторе до уровня 500 мм.рт.ст. с последующей откачкой до 10 мм.рт.ст. Таким образом, в реакционной зоне создавались резкие перепады давления паров C_2H_5OH (РПД-режим).

Эксперименты показали, что синтез в РПД-режиме, во-первых, способствует более глубокому проникновению паров C_2H_5OH в поры, а во-вторых, обеспечивает

выведение побочных продуктов пиролиза C_2H_5OH из пористых наноструктур мембраны. Установлено также, что при температуре 850 °С графеноподобный слой в порах Si мембраны практически не образуется, в то время как при более высокой температуре синтеза (950-1050 °С) наблюдается ее осаждение на стенках пористой структуры по всей глубине.

Графеноподобные слои, формируемые при температуре 1050 °С, имеют толщину более 2000 слоев, а сквозные поры мембраны оказываются полностью закрытыми. Таким образом, для формирования графеноподобных слоев существенно меньшей толщины в порах мембран макропористой ГПК-вар структуры, наиболее оптимальным является проведение процесса при температуре 950 °С.

Было произведено исследование особенности формирования графеноподобных слоев не только в макропористом слое мембраны (с диаметром пор порядка микрометра), но и в мезопористом поддерживающем слое ГПК-вар структуры с нанометровыми размерами пор. При этом существенным отличием пористых слоев, закрепленных на матрице, от мембраны является наличие замкнутых, несквозных наноразмерных пор. Оптическое изображение скола исследуемых структур представлено на рисунке 42.

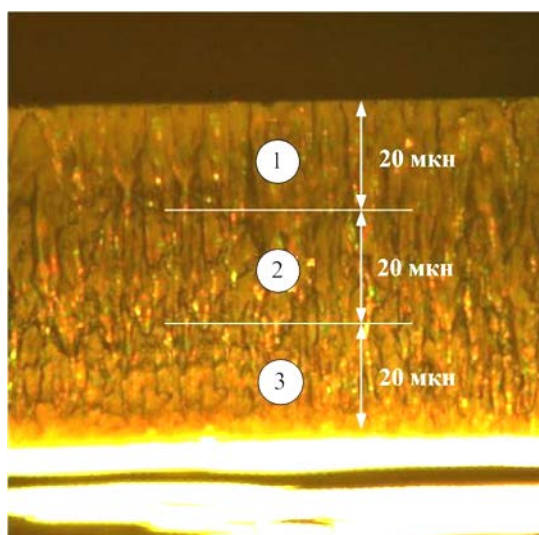


Рисунок 42 – Оптическое изображение скола ГПК-вар структуры с мезопористым несущим слоем (скелетоном) после осаждения графеноподобных слоев

Как видно на рисунке 42, толщина вариативного пористого слоя составила 60 мкм. Синтез графеноподобных слоев производился в циклическом РПД режиме. Нагрев до температуры 950 °С в течении 10 мин в потоке Ar (расход 2 л/ч), насыщенного парами C_2H_5OH (расход жидкого C_2H_5OH – 2 мл/ч). Синтез осуществлялся в течении 24 мин (рисунок 43а) с двумя РПД циклами и 40 мин с четырьмя циклами (рисунок 43б).

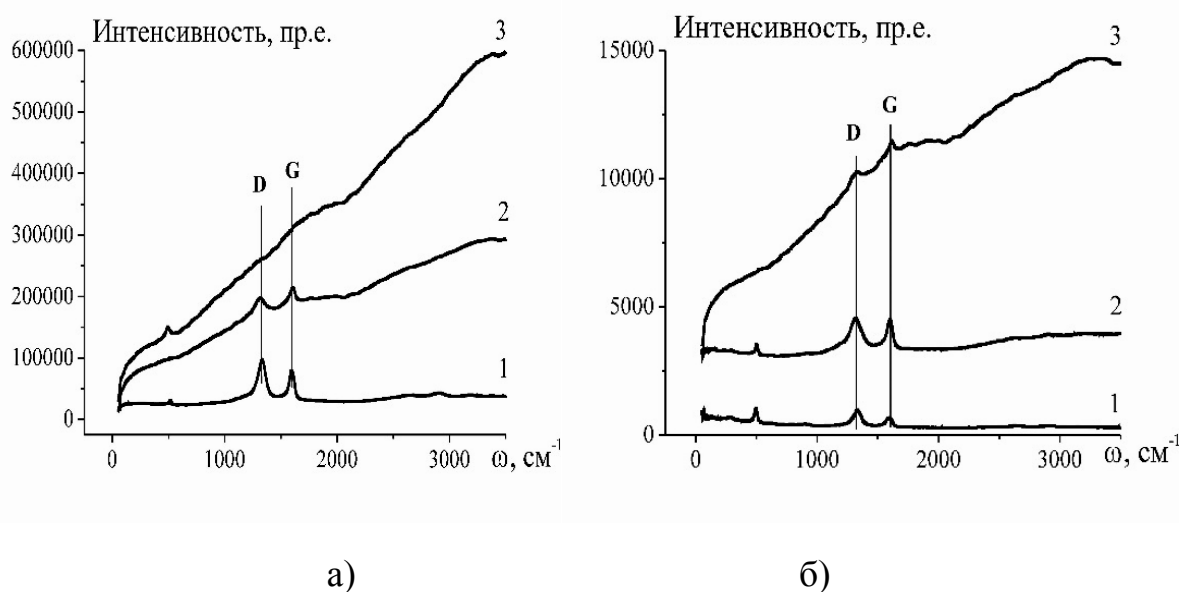


Рисунок 43 – Спектры комбинационного рассеяния структур графеноподобный слой /ГПК-вар, а) после 2х циклов, б) после 4х циклов РПД-синтеза

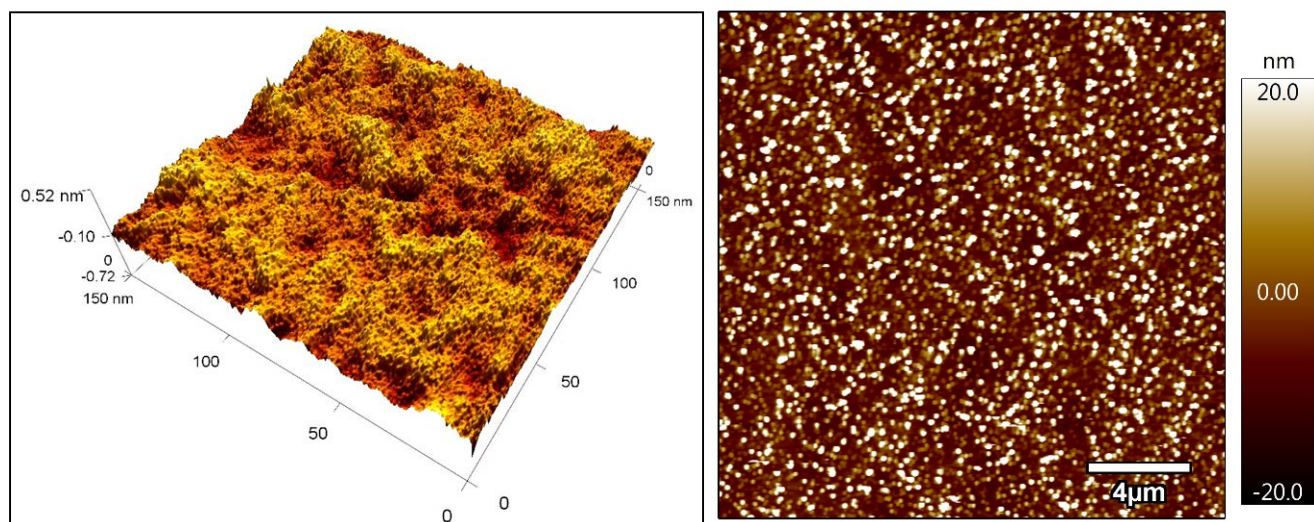
Оценка глубины проникновения и структуры графеноподобных слоев в замкнутые наноразмерные поры проводилась по характерным спектрам комбинационного рассеяния света (КРС). После проведения синтеза графеноподобных слоев, образцы раскалывались и оценивались КРС спектры в трех областях скола, соответствующих цифрами 1,2,3 на рисунке 42.

Спектры КРС нанокристаллических графеноподобных материалов имеют характерные для графена особенности: наиболее интенсивные полосы – D и G пики в области 1350 cm^{-1} и 1590 cm^{-1} , соответственно [174,175]. G пик появляется в результате растяжения C – C связи. D пик отвечает за наличие дефектного C, что в нашем случае вызвано большим количеством дефектов и разориентацией зерен

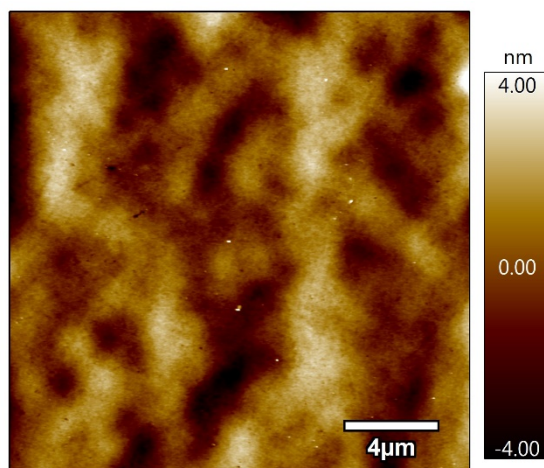
графена в пленке [175]. По присутствию в областях 1,2 и 3 на спектрах (в качестве маркера) пиков D и G можно оценить глубину проникновения графеноподобных слоев в поры.

На рисунке 43 видно, что при проведении двух циклов РПД-синтеза графеноподобные слои формируется в порах на глубине до 40 мкм. У «дна» (область и соответствующий спектр под номером 3, рисунок 43а) пористой структуры, характерный спектр графеноподобных слоев не наблюдается. При увеличении времени синтеза до 40 минут и увеличении циклов РПД-синтеза до четырех, слой с характерными пиками наблюдается в пористой пленке по всей глубине пористого скелетона (до 60 мкм рисунок 43б).

В Главе 3 было показано, что одним из требований, предъявляемых к мембранам является минимизация шероховатости поверхности позволяющего формировать сепарирующий слоя Pd толщиной порядка 100-150 нм. Для оценки влияния процесса формирования графеноподобных слоев на рисунке 44 представлены результаты атомно-силовой микроскопии.



а)



б)

а) ГПК-вар структуры без графеноподобных слоев. ($R_{ms} = 11$ нм)

б) ГПК-вар структура с сформированным графеноподобным слоем. ($R_{ms} = 1,3$ нм)

Рисунок 44 – Сравнительные данные АСМ

4.2 Исследование стойкости градиентно-пористых структур с графеноподобными слоями в водных и слабощелочных растворах

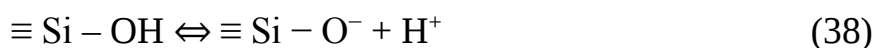
Получение большего количества информации о взаимодействии ПК с H_2O представляется в данный момент достаточно важным по ряду причин.

Во-первых, ПК получают методом анодирования в водных электролитах с последующей отмывкой и просушкой.

Во-вторых, исследуется возможность использования ПК как материал для изготовления адсорбционных сенсоров влажности.

В работах [176,177] проводились исследования сформированных слоев ПК методами колебательной спектроскопии, результат которых можно суммировать следующим образом: сразу после формирования пористого слоя оборванные связи Si на поверхности пор пассивированы H, который со временем заменяется на O.

Процесс оксидирования ПК может протекать длительное время (до месяцев), однако более активно оксидирование происходит в водной среде и состоит как из обратимых, так и необратимых реакций.



Как видно из формулы (38) происходит диссоциация молекул H_2O при прямом взаимодействии H_2O и Si, данная реакция является обратимой. Выход этих реакций определяется концентрацией активных центров на поверхности ПК. Именно это влияет на смещение pH раствора в сторону кислой среды при исследовании взаимодействия (38) ПК с H_2O с помощью pH-метра

Оценка устойчивости пористой ГПК-вар структуры к водным растворам осуществлялась по изменению pH воды. Использовался лабораторный pH-метр, типа *pH-673 M* с диапазоном измерения от -1 до +14 pH. Измерения проводились при комнатной температуре с помощью стеклянного и хлорсеребряного электродов, предварительно откалиброванных в буферных растворах. Измерение pH с точностью до десятых долей позволяет не учитывать влияния возможных колебаний температуры, растворенных в воде газов и т. п.

Для сравнения устойчивости к воздействию H_2O структур графеноподобный слой/ГПК-вар (рисунок 42) с исходными ГПК-вар структурами проводилась оценка величины pH H_2O от времени выдержки в ней образцов. Полученные зависимости представлены на рисунке 45.

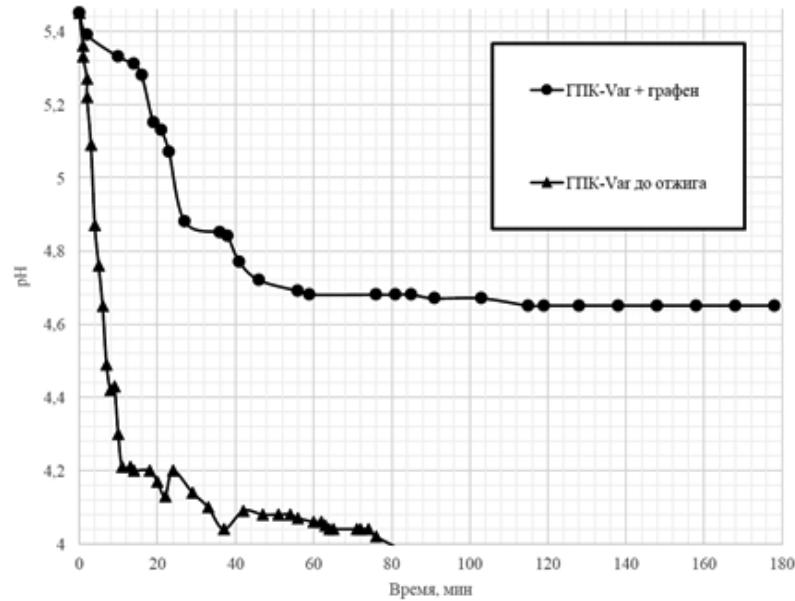


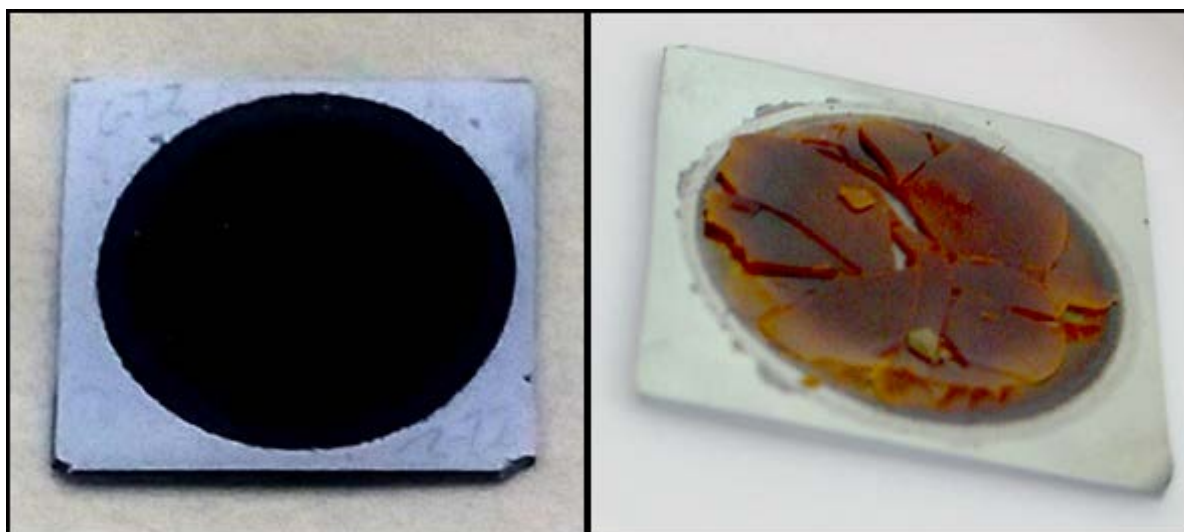
Рисунок 45 – Кривые зависимости изменения рН от времени выдержки ГПК-вар структур в H_2O

После 80 минут выдержки в H_2O образцов ГПК-вар структур без графеноподобного слоя наблюдается механическое разрушение пористой поверхности (рисунок 46а). Образцы структур графеноподобный слой /ГПК-вар, образуют общий скелетон, который демонстрирует большую устойчивость к воздействию H_2O .

С момента разрушения нанопористого слоя ГПК-вар структуры, значительного изменения рН и, тем более разрушения нанопористого слоя, не наблюдается (рисунок 45). Такое поведение связано, прежде всего, с механизмами взаимодействия рассматриваемых нанопористых структур с H_2O .

При отсутствии графеноподобного покрытия стенок пор реализуется механизм «бестокового водного травления» [178]. Согласно этой модели самоформирование ПК в H_2O в основном связано с кулоновским перераспределением зарядов в наноразмерных каналах пор. Взаимодействие поверхности ПК с H_2O сопровождается выделением Н в ионной и атомарной формах [179]. Количество Н в ионной форме определяет величину изменения рН, которая может быть использована для неразрушающей бесконтактной качественной и количественной оценки поверхностной пассивации (степени окисления) ПК [179]. При этом в отсутствии внешнего тока происходит травление Si и, в том числе, стенок между порами вплоть до

их разрушения. На начальных стадиях визуально процесс сопровождается изменением цвета пористого слоя изначального черного, который с увеличением времени выдержки приобретает оранжевые оттенки (рисунок 46б), характерные для фотолюминесценции НПК.



а)

б)

Рисунок 46 – Фотографии образцов а) структуры графеноподобный слой/ГПК-вар после выдержки в воде в течение ~180 минут, б) ГПК-вар структуры, пористый слой которой разрушился при выдержке в воде в течение ~ 80 минут

На рисунке 47 представлены фрагменты СЭМ изображений скола структуры графеноподобный слой/ГПК-вар после экспозиции в H_2O в течение 180 минут, который соответствует образцу с макропористой структурой слоя (размер пор 0,7-15 мкм), сформированному на Si с $\rho = 40 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (рисунок 46а).

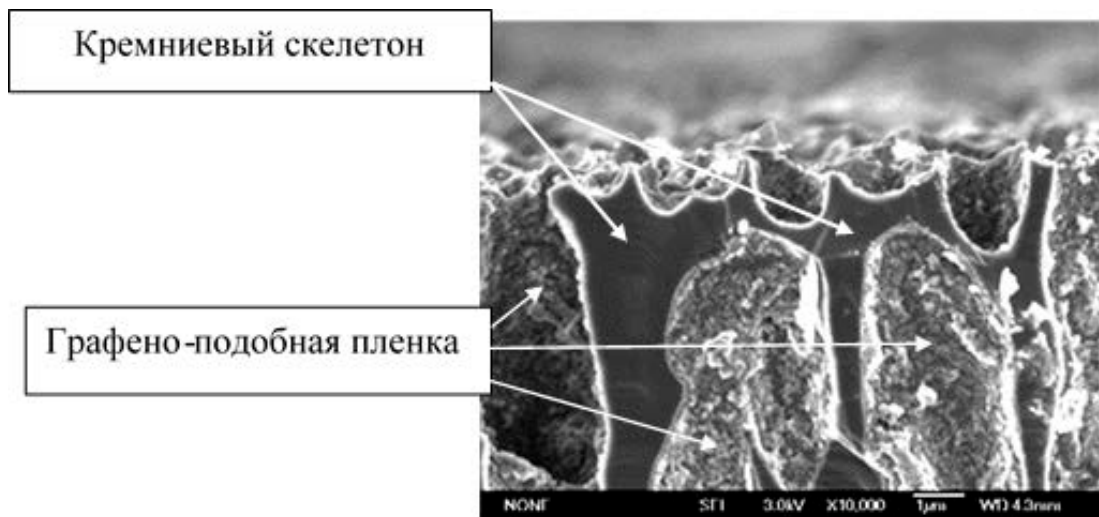


Рисунок 47 – СЭМ изображение скола графеноподобный слой/ГПК-вар структуры, после выдержки в воде при комнатной температуре в течении 180 мин.

На рисунке 47 отчетливо виден кремниевый скелетон, а на поверхности стенок пор графеноподобный слой. В результате эксперимента структура не претерпела заметных изменений. Таким образом, графеноподобный слой наиболее эффективно пассивируют стенки пор Si, а, следовательно, структура скелетона графеноподобный слой/ГПК-вар характеризуются большей устойчивостью к воздействию H_2O .

Был исследован коэффициент отражения R полученных образцов. При сравнении полученных результатов, представленных на рисунках 48 и 49, можно наблюдать, что после выдержки в H_2O , коэффициент отражения R стал существенно меньше, (до 10 раз в некоторых точках). При этом заметной разницы в коэффициентах отражения для различных углов падения и измерения нет.

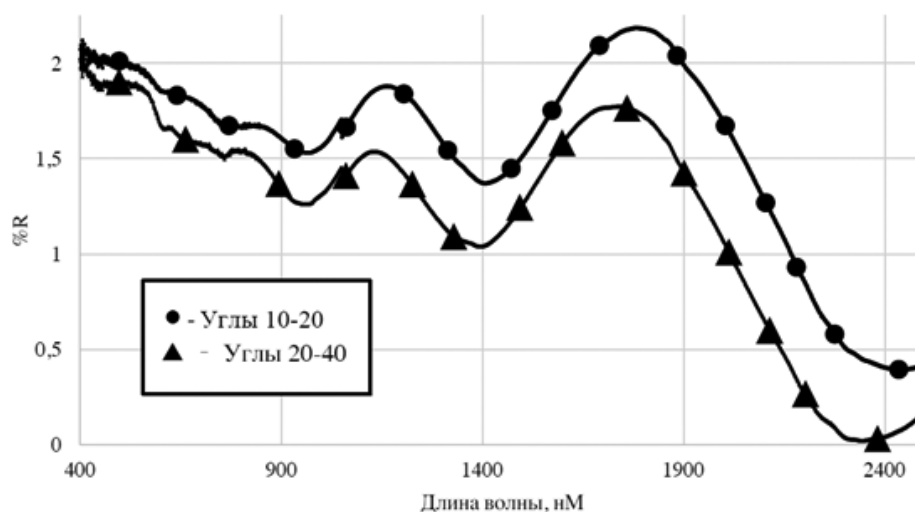


Рисунок 48 – Коэффициенты отражения R образцов до выдержки в H_2O в схеме измерения углов 10-20, 20-40

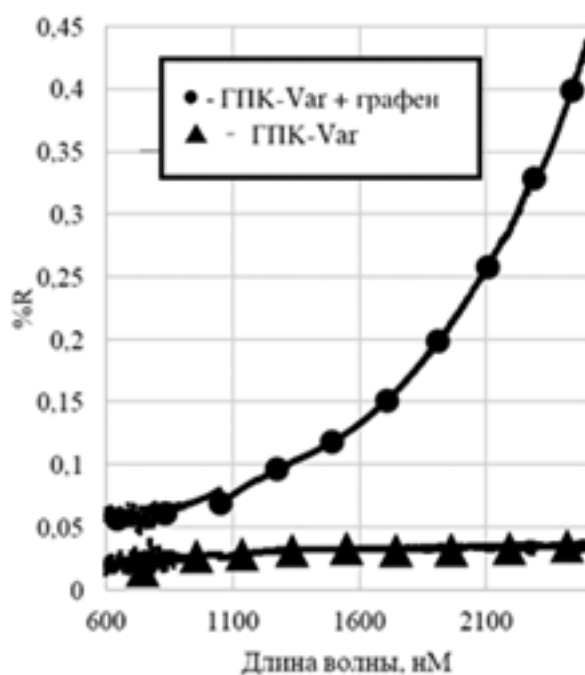


Рисунок 49 – Коэффициенты отражения R образцов после выдержки в H_2O в схеме измерения угол падения и отражения 10-20

Из рисунка 49 следует, что коэффициент отражения образца ГПК-вар структуры не зависит от углов падения и длины волны излучения, исходя из чего можно сделать предположение, что пористая структура образца разрушилась до состояния

аморфного песка. Образец структуры графеноподобный слой/ГПК-вар в свою очередь сохранил зависимость коэффициента отражения от длины волны, что также подтверждает утверждение о сохранности исходных характеристик структур типа графеноподобный слой/ГПК-вар после воздействия H_2O .

Определенный научный и практический интерес представляют исследования влияния слабо щелочных водных растворов на структуру типа графеноподобный слой/ГПК-вар с мезопористым скелетоном. Изображения этих структур показаны на рисунках 41 и 42. Структуры характеризуются замкнутым характером мезопор. Учитывая существенную хрупкость таких структур, они мало пригодны для формирования мембран. Однако, слои графеноподобный слой/ГПК-вар с мезопористым скелетоном также характеризуются наличием на поверхности нанопористого слоя. Кроме того, этот слой более глубоко проникает (располагается) в пористый слой. Именно по этой причине такие структуры были использованы для разработки процесса синтеза графеноподобных слоев в структуру нанопористого слоя. Такие же структуры использованы для оценки их устойчивости к слабощелочным растворам.

Оценка устойчивости пористых структур ГПК-вар и графеноподобный слой/ГПК-вар к воздействию слабощелочных растворов производились следующим образом. Экспериментальные образцы были вырезаны из одной пористой структуры (рисунок 50а). Фрагменты образца после разделения помещались в слабощелочной раствор воды ($pH = 8,15$) и выдерживались при температуре $23-27\text{ }^{\circ}C$ в течение 40 суток. Оптическое изображение фрагментов после этих воздействий представлены на рисунке 50б.

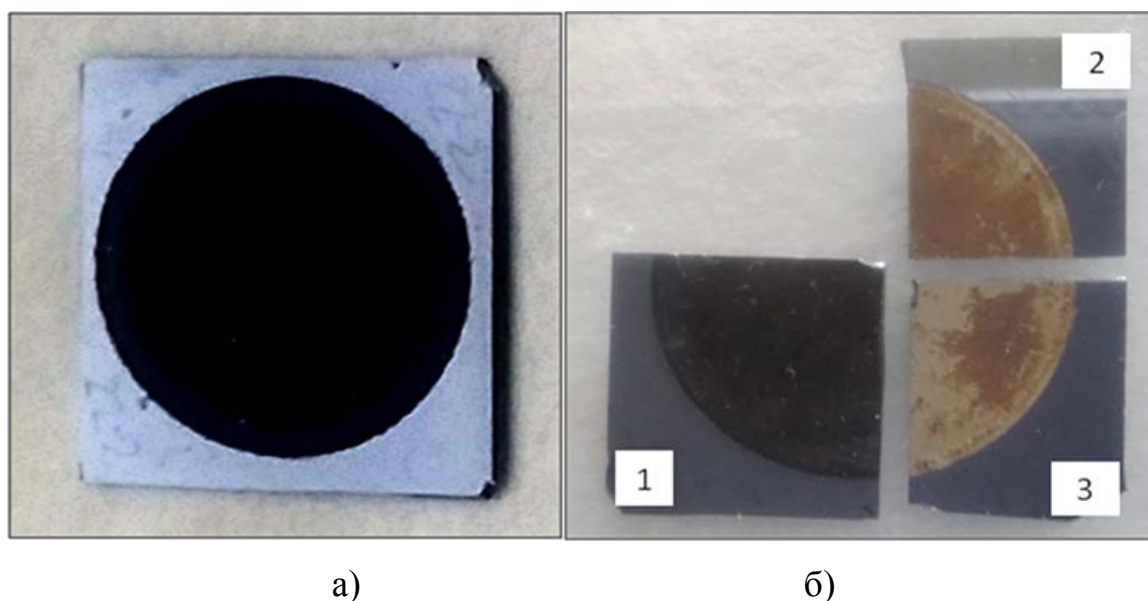


Рисунок 50 – Оптическое изображение поверхностей пористой ГПК-вар структуры а) после формирования пористого слоя и фрагментов этой структуры, б) после 40 суток выдержки в водном растворе КОН ($\text{pH} = 8,15$) фрагменты: 1 – графеноподобный слой/ГПК-вар; 2 – ГПК-вар, отожженный (фотонный отжиг); 3 – элемент сравнения (часть исходной ГПК-вар структуры).

На рисунке 50б (фрагмент 1) представлена структура графеноподобный слой/ГПК-вар. Для пассивации пористой поверхности перед помещением в раствор образец был подвергнут фотонному отжигу на воздухе в течении 9 секунд с использованием галогенных ламп с общей удельной мощностью 45 Вт/см^2 (фрагмент 2). Элемент сравнения (фрагмент 3) представлял собой исходную часть ГПК-вар структуры (рисунок 50а).

Визуальный анализ образцов свидетельствует о том, что даже выдержка в слабо щелочном растворе, не привела к заметному изменению внешнего вида структуры графеноподобный слой/ГПК-вар. В тоже время образец 3 характеризуется наибольшими разрушениями ГПК-вар слоя. Несколько меньшими разрушениями характеризуется образец, предварительно подвергнутый фотонному отжигу (образец 2). Однако, как следует из приведенных данных, предложенный режим термообработки не приводит к существенному повышению устойчивости таких структур.

На рисунке 51 показаны СЭМ изображения, которые позволяют более детально проанализировать результаты эксперимента, описанного выше. На рисунке 51а показано изображение общего вида скола графеноподобный слой/ГПК-вар структуры толщиной 35 мкм после экспозиции в слабощелочном водном растворе с $\text{pH} = 8,15$ при 23-27 °С в течении 40 суток. Наблюдается заметное увеличение дефектности поверхностного нанопористого слоя структуры. Более светлый поверхностный слой с толщиной около 9 мкм по глубине характеризуется почти полным отсутствием нанопористого слоя и кремниевого скелетона мезопористой структуры (рисунок 51б).

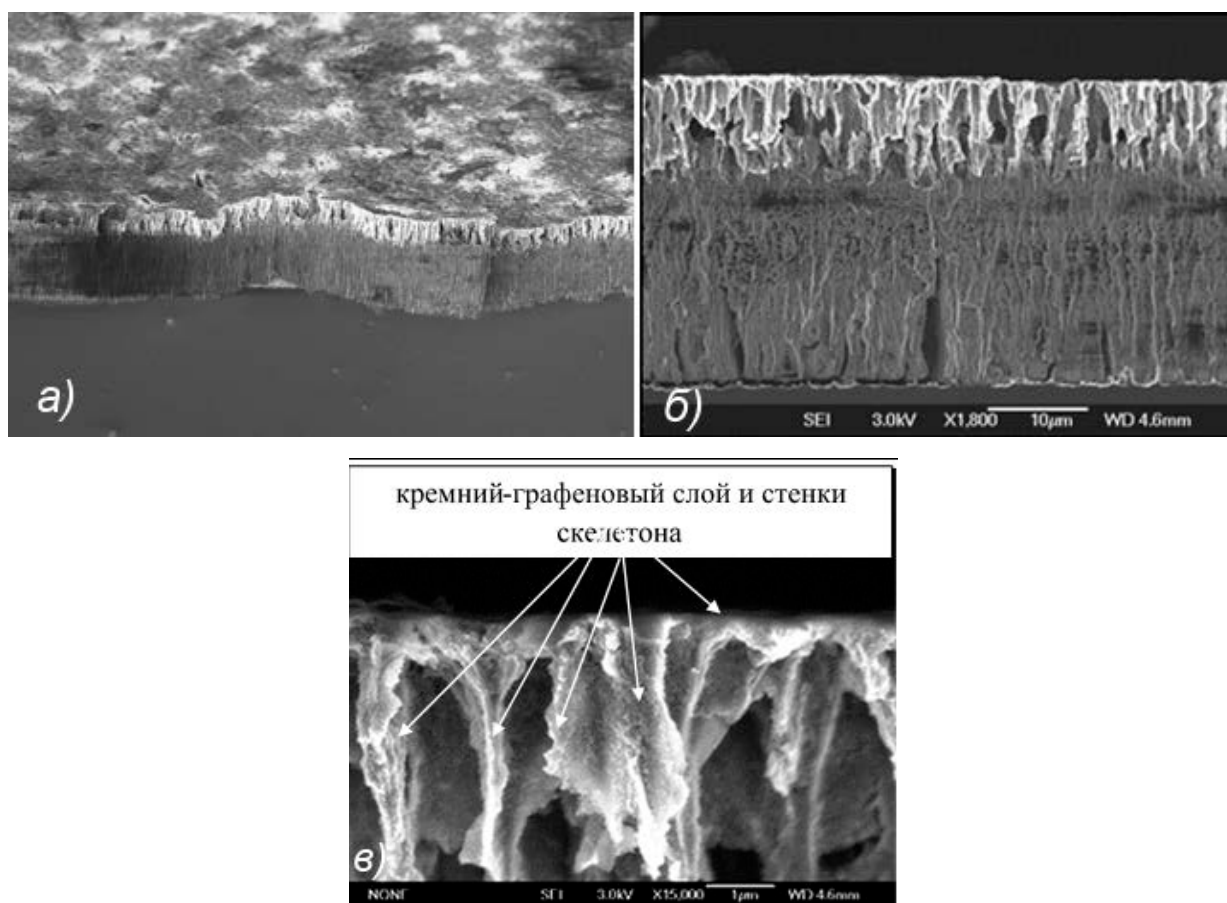


Рисунок 51 – СЭМ изображения фрагментов скола пористого слоя структур графеноподобный слой/ГПК-вар структуры, изображенной на рис. 40, после экспозиции при слабощелочном водном растворе с $\text{pH} = 8,15$ при 23-27 °С в течении 40 суток

Изображение фрагмента на рисунке 51в при большем увеличении, также свидетельствует о наличии поверхностного слоя и некоторого скелетона, который представляет собой стенки, состоящие из остатков кремниевого скелетона и графеноподобных слоев, декорирующих мезопористую ГПК-вар структуру сформированную до синтеза графеноподобных слоев.

4.3 Выводы по Главе 4

1. Экспериментально продемонстрировано, что с уменьшением глубины пористого слоя увеличивается устойчивость образца пористого кремния к воздействию воды или растворов на ее основе.

2. Впервые предложена технология формирования графеноподобных слоев на внутренней поверхности сквозных макропор мембран на основе градиентно-пористых структур с вариативной морфологией пор.

3. Впервые разработана методика формирования графеноподобных слоев на стенках замкнутых пор нанопористого слоя. Отличием от ранее используемых методов осаждения из газовой фазы является цикличность или многократность режима с созданием резких перепадов давления в камере, обеспечивающая осаждение графеноподобных слоев на требуемую глубину замкнутых пор нанопористого слоя.

4. Формирование структур, состоящих из графеноподобных слоев, осажденных в градиентно-пористых структурах с вариативной морфологией пор, позволяет уменьшить поверхностное сопротивление пористого слоя на два-три порядка (со 190 до 0,16 Ом·см), что позволяет создавать электроды микротопливных элементов с высокой электропроводностью.

5. Экспериментально показано, что структуры, состоящие из графеноподобных слоев, осажденных в градиентно-пористых структурах с вариативной морфологией пор, не разрушаются в воде и слабощелочным растворам в отличие от структур на основе пористого кремния.

6. Шероховатость формируемого на поверхности пластин кремния нанопористого слоя не превышает 11 нм, после осаждение графеноподобных слоев шероховатость снижается до 1,3 нм, что позволяет создавать на поверхности сверхтонкие металлические слои (платина и палладий) для изготовления на их основе высокоэффективных мембран.

Заключение

Анализируя представленные данные литературного обзора и практически полученных результатов в работе позволяют сделать ряд выводов, касающихся технологии формирования градиентно-пористых вариативных структур в процессе анодного травления.

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что весомый вклад в формирование градиентной структуры вносят напряжения на исходной подложке и их релаксация в процессе глубокого анодного травления.

Так же весомый вклад вносит состав раствора электролита. Экспериментально удалось установить зависимость формируемой морфологии и разработать режим получения наноструктурированных пористых структур с повторяемостью параметров и постоянством свойств после завершения анодного травления и сушки пластин.

Разработанный процесс анодного травления предполагает использование раствора изопропанола с плавиковой кислотой. Определены характеристики используемого раствора, позволяющие формировать достаточно однородные глубокие (более 300 мкм) ГПК-вар структуры с нанопористым слоем на поверхности. В отличие от растворов на основе этанола, предложенный процесс обеспечивает более воспроизводимые результаты и характеристики. Это позволяет использовать практически всю поверхность нанопористого слоя, сформированного анодным травлением.

Внешний слой мембраны на основе ГПК-вар структуры представляет собой нанопористый слой толщиной в несколько микрон. Он расположен на губчатом скелетоне макропористой структуры, которая является не только продолжением нанопористого слоя по глубине, обеспечивая проницаемость для растворных элементов и газов, но и выступает в качестве механического крепления нанослоя и, соответственно, обеспечивает приемлемую прочность композита. В работе представлены также результаты по формированию графеноподобных слоев на внутренней поверхности пор.

Предложено новое конструктивно-технологическое исполнение мембран, нанопористые слои которых располагаются на поверхности макропористого скелетона кремния. Особенностью этого исполнения является то, что и мембрана и поддерживающий скелетон формируются в едином процессе анодного травления и не требуют дополнительных упрочняющих каркасов для применения в сепарирующих устройствах, а также в качестве электродов МТЭ и электродов других химических устройств.

Особое внимание отводится рассмотрению практических задач не только по сохранению сформированной в результате анодного травления структуры нанопористого слоя на поверхности ГПК-вар мембран, но и процессу формирования в этом слое нанокompозитной структуры пористого кремния с графеноподобными слоями. Исследован ряд характеристик нанокompозитного материала, которые открывают новые возможности для его применения. Кроме того, предложенное конструктивно-технологическое решение позволяет эффективнее использовать всю поверхность нанопористого слоя мембраны, сформированную при глубоком анодном травлении пластин кремния. Более высокая прочность мембраны, не предполагающая последующего крепления нанопористого слоя на упрочняющем держателе, позволяет применять кремниевые мембраны также в качестве монолитных электродов микротопливных элементов (МТЭ), что было экспериментально продемонстрировано в работах [32-34], а также электродов других источников тока.

Данные экспериментов, приведенные в Главе 3 характеризуют свойства получаемых структур, анализ данных по дифракции электронов, свидетельствуют об аморфной структуре этого слоя, элементный состав позволяет делать вывод что формирование наноструктурированного слоя происходит в результате диспропорционирования ионов Si из раствора.

Основные выводы и результаты

1. Разработан метод формирования градиентно-пористых структур с вариативной морфологией пор в пластинах кремния *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением от 10 до 80 Ом·см в растворах электролитов на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта.

2. Установлено, что при использовании растворов электролитов на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта с высокой концентрацией плавиковой кислоты ($C_{\text{HF}} < 75 \%$) возможно формировать градиентно-пористые структуры с вариативной морфологией пор в пластинах кремния глубиной до 500 мкм или в случае необходимости до сквозного протравливания пластины кремния.

3. Однородный по глубине, стабильный во времени нанопористый слой градиентно-пористой структуры с вариативной морфологией пор формируется при использовании растворов электролитов на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта с концентрацией плавиковой кислоты ($C_{\text{HF}} = 75-80 \%$), при меньших концентрациях плавиковой кислоты наблюдается формирование трещин и разрушение поверхностного слоя.

4. Разработана модель самоформирования пористой структуры в процессе анодного травления, роста пор и формирования слоя нанопористого кремния. Показано влияние удельного сопротивления исходных пластин и плотности анодного тока на распределение пор по поверхности и профиль травления поры. Изучено влияние состава электролита на процесс формирования нанопористого слоя и сформулирован механизм его роста.

5. Впервые изучены характеристики нанопористого слоя градиентно-пористой структуры с вариативной морфологией пор. Поверхностный нанопористый слой характеризуется плоской, планарной поверхностью, глубина залегания слоя составляет 2-3 мкм, слой является аморфным, диаметр пор составляет порядка 1 нм.

6. Степень изменения шероховатости поверхности нанопористого слоя после анодного травления прямо пропорциональна величине шероховатости исходной

поверхности пластины кремния. Шероховатость формируемого слоя не превышает 20 нм, что достаточно для создания сверхтонких слоев катализатора на поверхности нанопористого слоя и использования данной структуры в качестве мембран с сверхвысокой производительностью.

7. Впервые показано, что наличие нанопористого слоя на макропористом слое позволяет уменьшить коэффициент отражения до 0,06 % в диапазоне длин волн от 520 до 1200 нм. Продемонстрировано, что с уменьшением глубины пористого слоя увеличивается устойчивость образца пористого кремния к воздействию воды или растворов на ее основе.

8. Впервые разработана методика формирования графеноподобных слоев на стенках пор нанопористого слоя. Отличием от ранее используемых методов осаждения из газовой фазы является цикличность или многократность режима с созданием резких перепадов давления в камере, обеспечивающая осаждение графеноподобных слоев на требуемую глубину пор нанопористого слоя.

9. Экспериментально показано, что формирование структур, состоящих из графеноподобных слоев, осажденных в градиентно-пористых структурах с вариативной морфологией пор, позволяет уменьшить поверхностное сопротивление пористого слоя на два-три порядка (со 190 до 0,16 Ом·см), что позволяет создавать электроды микротопливных элементов с высокой электропроводностью.

10. Сформированные структуры, не разрушаются в воде и слабощелочным растворам в отличие от структур на основе пористого кремния. После осаждения графеноподобных слоев шероховатость верхнего нанопористого слоя снижается с 11 до 1,3 нм, что позволяет формировать на поверхности сверхтонкие металлические слои (платина и палладий) с высокой адгезией для изготовления на их основе высокоэффективных мембран.

Список сокращений и словарь терминов

БИС – большая интегральная схема

ГАТ – глубокое анодное травление

ГПК – градиентно-пористый кремний

ГПК-вар структура – градиентно-пористая структура кремния с вариативной морфологией пор

ДДМ - дефектно-деформационный механизм

МТЭ – микротопливный элемент

НК – нанокристалл

НПК – нанопористый кремний

НХТ – неоднородное химическое травление

ОПЗ – область пространственного заряда

ПК – пористый кремний

РПД – резкие перепады давления

ТД – точечный дефект

ТЭ – топливный элемент

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ФЛ – фотолюминесценция

Список литературы

1. R.P. Cowburn. Where Have All the Transistors Gone? / R.P. Cowburn // Science. – 2014. – V. 311. – P. 183-184.
2. M. Di Ventra. Introduction to nanoscale science and technology / M. Di Ventra, S. Evoy, J.R. Heflin. – Springer Netherlands, – 2004. – 611 p.
3. D.A. Allwood. Magneto-optical Kerr effect analysis of magnetic nanostructures / D.A. Allwood, G. Xiong, M.D. Cooke, R.P. Cowburn // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – V. 36. – P. 2175-2182.
4. G.C. Han. Magnetic Properties of Magnetic Nanowire Arrays / G.C. Han, B.Y. Zong, Y.H. Wu // IEEE Transactions on Magnetics. – 2002. – V. 38. – №. 5. – P. 2562-2564.
5. H. Ouyang. Biosensing using Porous Silicon Photonic Bandgap Structures / H. Ouyang, P.M. Fauchet // Proceedings of SPIE. – 2005. – V. 6005. – P. 600508-1-15.
6. V.V. Tyagi. Progress in solar PV technology: Research and achievement / V.V. Tyagi, N.A.A. Rahim, N.A. Rahim, J.A./L. Selvaraj // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – V. 20. – P. 443-461.
7. S.-S. Sun. Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices / S.-S. Sun, N.S. Sariciftci. – CRC Press, – 2005. – 664 p.
8. N. Asima. A review on the role of materials science in solar cells / N. Asima, K. Sopian, S. Ahmadi, K. Saeedfar et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. – V. 16. – №. 8. – P. 5834-5847.
9. Е.А. Гостева. Антибликовые свойства градиентно-пористых кремниевых структур / Е.А. Гостева, В.В. Старков, Ю.Н. Пархоменко, М.О. Ках и др. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2017. – Т. 231-233. – №. 19-21. – С. 1-10.
10. H. Masuda. Spatially Selective Metal Deposition into a Hole-Array Structure of Anodic Porous Alumina Using a Microelectrode / H. Masuda, M. Yotsuya, M. Ishida // Japanese Journal of Applied Physics. – 1998. – V. 37. – P. L1090-L1092.

- 11.G.F. Grom. Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon / G.F. Grom, D.J. Lockwood, J.P. McCaffrey, H.J. Labbe et al. // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P. 358-361.
- 12.C. Hierold. Carbon Nanotube Devices: Properties, Modeling, Integration and Applications / C. Hierold. – Wiley, – 2008. – 376 p.
- 13.Y.-Y. Song. TiO₂ Nanotubes: Efficient Suppression of Top Etching during Anodic Growth. Key to Improved High Aspect Ratio Geometries / Y.-Y. Song, R. Lynch, D. Kim, P. Roy et al. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2009. – V. 12. – P. C17-C20.
- 14.В.В. Старков. Получение, свойства и применение пористого кремния / В.В. Старков // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2009. – №. 4. – С.13-21.
- 15.J. Oh. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures / J. Oh, H.-C. Yuan, H.M. Branz // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – V. 7. – P. 743-748.
- 16.Y. Wang. Selective nano-emitter fabricated by silver assisted chemical etch-back for multicrystalline solar cells / Y. Wang, Y.P. Liu, T. Lai, H.L. Liang et al. // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3. – P. 15483-15489.
- 17.P. Repo. N-type black silicon solar cells / P. Repo, J. Benick, V. Vahanissi, J. Schon et al.// *Energy Procedia. Energy Procedia*. – 2013. – V. 38. – P. 866-871.
- 18.F. Toor. Multi-scale surface texture to improve blue response of nanoporous black silicon solar cells / F. Toor, H.M. Branz, M.R. Page, K.M. Jones et al. // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 99. – P. 103501-1-3.
- 19.X. Ao. Black silicon with controllable macropore array for enhanced photoelectrochemical performance / X. Ao, X. Tong, D.S. Kim, L. Zhang et al. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 101. – P. 111901-1-4.
- 20.E. Pastor. Influence of porous silicon oxidation on its behaviour in simulated body fluid / E. Pastor, E. Matveeva, V. Parkhutik, J. Curiel-Esparza et al. // *Physica Status Solidi (C)*. – 2007. – V. 4. – №. 6. – P. 2136-2140.

- 21.S.P. Low. The biocompatibility of porous silicon in tissues of the eye / S.P. Low, N.H. Voelcker, L.T. Canham, K.A. Williams. // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30. – P. 2873-2880.
- 22.L. Velleman. Fabrication of self-supporting porous silicon membranes and tuning transport properties by surface functionalization / L. Velleman, C.J. Shearer, A.V. Ellis, D. Losic et al. // *Nanoscale*. – 2010. – V. 2. – P. 1756-1761.
- 23.V.V. Aristov. Short-focus silicon parabolic lenses for hard X-rays / V.V. Aristov, V.V. Starkov, L.G. Shabel'nikov, S.M. Kuznetsov et al. // *Optics Communications*. – 1999. – V. 161. – P. 203-208.
- 24.В.В. Старков. Кремниевые пористые фольги / В.В. Старков, И. Конли, Х. Престинг, У. Кениг и др. // *Микросистемная техника*. – 2002. – №. 2. – С. 34-38.
- 25.D. Bellet. Nanoindentation investigation of the Young's modulus of porous silicon / D. Bellet, P. Lamagnere, A. Vincent, Y. Brechet // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – V. 80. – №. 7. – P. 3772-3776.
- 26.V. Starkov. Gradient-porous structure of silicon. / V. Starkov, E. Gavrilin // *Physica Status Solidi (C)*. – 2007. – V. 4. – №. 6. – P. 2026-2028.
- 27.В.В. Старков. Пористый кремний в портативных топливных элементах / В.В. Старков, Н.В. Лысков, Ю.А. Добровольский. // *Международный Научный Журнал Альтернативная Энергетика и Экология*. – 2009. – №. 8. – С. 78-84.
- 28.В.В. Старков. Нанокompозитные протонпроводящие мембраны для микротопливных элементов / В.В. Старков, Ю.А. Добровольский, Н.В. Лысков, Г.Л. Клименко // *Международный Научный Журнал Альтернативная Энергетика и Экология*. – 2007. – №. 6. – С. 24-30.
- 29.В.В. Старков. Пористые кремниевые мембраны для топливных элементов / В.В. Старков // *Перспективные материалы*. – 2011. – №. 11. – С.73-80.
- 30.Z. Huang. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review / . Huang, N. Geyer, P. Werner, J. de Boer et al. // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – №. 2. – P. 285-308.

- 31.L.T. Canham. Derivatized Porous Silicon Mirrors: Implantable Optical Components with Slow Resorbability / L.T. Canham, M.P. Stewart, J.M. Buriak, C.L. Reeves et al. // *Physica Status Solidi (A)*. – 2000. – V. 182, – №. 1. – P. 521-525.
- 32.V.V. Starkov. Carbon Nanofibers in a Gradient-Porous Silicon Structure / V.V. Starkov, A.N. Red'kin, S.V. Dubonos // *Technical Physics Letters*. – 2006. – V. 32. – №. 1. – P. 82-83.
- 33.V.V. Starkov. Carbon nanofibers encapsulated in macroporous silicon / V.V. Starkov, A.N. Red'kin // *Physica Status Solidi (A)*, – 2007. – V. 204. – №. 5. – P. 1332-1334.
- 34.V.V. Starkov. Composite Electrodes for Current Sources Based on Graphene-Like Films in Porous Silicon / V.V. Starkov, D.M. Sedlovets, M.A. Knyazev, A.N. Red'kin // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2017. – V. 53. – №. 1. – P. 85-87.
- 35.P. Granitzer. Porous silicon - a versatile host material / P. Granitzer, K. Rumpf // *Materials*. – 2010. – V. 3. – P. 943-998.
- 36.B.A. Uhler. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon / B.A. Uhler // *Bell Labs Technical Journal*. – 1955. – V. 35. – №. 2. – P. 333-347.
- 37.D.R. Turner. Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions // *Journal of Electrochemical Society*. – 1958. – V. 105. – №. 7. – P. 402-408.
- 38.V. Lehmann. *Electrochemistry of Silicon* / V. Lehmann. – Wiley, – 2002. – 286 p.
- 39.C. Baratto. A novel porous silicon sensor for detection of sub-ppm NO₂ concentrations / C. Baratto, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri et al. // *Sensors and Actuators*. – 2001. – V. B77. – P. 62-66.
- 40.Z.C. Feng. *Porous silicon* / Z.C. Feng, R. Tsu. – World Scientific Publishing, – 1994. – 488 p.
- 41.V. Lehmann. The Physics of Macropore Formation in Low-Doped p-Type Silicon / V. Lehmann, S. Ronnebeck // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146. – №. 8. – P. 2968-2975.
- 42.L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication / L.T. Canham // *Applied Physics Letters*. – 1990. – V. 57. – P. 1046-1048.

- 43.B. Gelloz. Highly efficient and stable luminescence of nanocrystalline porous silicon treated by high-pressure water vapor annealing / B. Gelloz, A. Kojima, N. Koshida // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 87. – P. 031107-1-3.
- 44.R. SabetDariani. Electroluminescence in porous silicon / R. SabetDariani, N.S. McAlpine, D. Haneman // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – V. 75 – №. 12. – P. 8008-8011.
- 45.N. Koshida. Visible electroluminescence from porous silicon / N. Koshida, H. Koyama // *Applied Physics Letters*. – 1992. – V. 60. – P. 347-349.
- 46.G. Korotcenkov. Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties, Volume One / G. Korotcenkov. – CRC Press, – 2015. – 423 p.
- 47.G. Gautier. Integration of porous silicon in microfuel cells: a review / G. Gautier, S. Kouassi // *International Journal of Energy Research*. – 2015. – V. 39. – P. 1-25.
- 48.A. Ressine. Porous silicon protein microarray technology and ultra-/superhydrophobic states for improved bioanalytical readout / A. Ressine, G. Marko-Varga, T. Laurell // *Biotechnology Annual Review*. – 2007. – V. 13. – P. 149-199.
- 49.H. Foll. Formation and application of porous silicon / H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse // *Materials Science and Engineering R*. – 2002. – V. 39. – P. 93-141.
- 50.V. Lehmann. The limits of macropore array fabrication / V. Lehmann, U. Gruning // *Thin Solid Films*. – 1997. – V. 297. – P. 13-17.
- 51.V. Lehmann. The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon / V. Lehmann // *Journal of Electrochemical Society*. – 1993. – V. 140. – №. 10. – P. 2836-2843.
- 52.V. Lehmann. Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon / V. Lehmann, H. Foll // *Journal of Electrochemical Society*. – 1990. – V. 137. – №. 2. – P. 653-659.
- 53.H. Ouyang. Enhanced control of porous silicon morphology from macropore to mesopore formation / H. Ouyang, M. Christophersen, P.M. // *Physica Status Solidi (A)*. – 2005. – V. 202. – №. 8. – P. 1396-1401.

- 54.V. Parkhutik. Porous silicon – mechanisms of growth and applications / V. Parkhutik // Solid-State Electronics. – 1999. – V. 43. – P. 1121-1141.
- 55.H. Robbins. Chemical Etching of Silicon. I. The System HF, HNO₃ and H₂O / H. Robbins, B. Schwartz // Journal of Electrochemical Society. – 1959. – V. 106. – №. 6. – P. 505-508.
- 56.H. Robbins. Chemical Etching of Silicon. II. The System HF, HNO₃, H₂O, and HC₂H₃O₂ / H. Robbins, B. Schwartz // Journal of Electrochemical Society. – 1959. – V. 107. – №. 2. – P. 108-111.
- 57.B. Schwartz. Chemical Etching of Silicon. III. A Temperature Study in the Acid System / B. Schwartz, H. Robbins // Journal of Electrochemical Society. – 1961. – V. 108. – №. 4. – P. 365-372.
- 58.B. Schwartz. Chemical Etching of Silicon. IV. Etching Technology / B. Schwartz, H. Robbins // Journal of Electrochemical Society. – 1976. – V. 123. – №. 12. – P. 1903-1909.
- 59.V.V. Starkov. Formation of Local Insulating Regions by Stain Mask Etching / V.V. Starkov, E.A. Starostina, V.T. Volkov, A.F. Vyatkin // Russian Microelectronics. – 2001. – V. 30. – №. 2. – P. 88-93.
- 60.M.J. Winton. Observation of competing etches in chemically etched porous silicon / M.J. Winton, S.D. Russell, R. Gronsky // Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 82. – №. 1. – P. 436-441.
- 61.M.T. Kelly. High efficiency chemical etchant for the formation of luminescent porous silicon High efficiency porous silicon chemical of luminescent / M.T. Kelly, J.K. M. Chun, A.B. Bocarsly // Applied Physics Letters. – 2012. – V. 64. – №. 13. – P. 1693-1695.
- 62.E. Vazsonyi. Porous silicon formation by stain etching / E. Vazsonyi, E. Szilagyi, P. Petrik, Z.E. Horvath et al. // Thin Solid Films. – 2001. – V. 388. – P. 295-302.
- 63.M. Barberoglou. Electrowetting Properties of Micro / Nanostructured Black Silicon / M. Barberoglou, V. Zorba, A. Pagozidis, C. Fotakis et al. // Langmuir. – 2010. – V. 26. – №. 15. – P. 13007-13014.

- 64.A.B. Christiansen. Injection moulding antireflective nanostructures / A.B. Christiansen, J.S. Clausen, N.A. Mortensen, A. Kristensen // *Microelectronic Engineering*. – 2014. – V. 121. – P. 47-50.
- 65.M.I.J. Beale. The Formation of Porous Silicon by Chemical Stain Etches / M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 1986. – V. 75. – P. 408-414.
- 66.K.W. Kolasinski. The Stoichiometry of Electroless Silicon Etching in Solutions of V_2O_5 and HF / K.W. Kolasinski, W.B. Barclay // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – V. 52. – P. 6731-6734.
- 67.X. Li. Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon / X. Li, P.W. Bohn // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 77. – №. 16. – P. 2572-2574.
- 68.Y.-T. Lu. Nanopore-type black silicon anti-reflection layers fabricated by a one-step silver-assisted chemical etching / Y.-T. Lu, A.R. Barron // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – P. 9862-9870.
- 69.K. Nishioka. Antireflection subwavelength structure of silicon surface formed by wet process using catalysis of single nano-sized gold particle / K. Nishioka, S. Horita, K. Ohdaira, H. Matsumura // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2008. – V. 92. – №. 8. – P. 919-922.
- 70.S. Yae. Formation of porous silicon by metal particle enhanced chemical etching in HF solution and its application for efficient solar cells / S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro et al. // *Electrochemistry Communications*. – 2003. – V. 5. – №. 8. – P. 632-636.
- 71.S.K. Srivastava. Excellent antireflection properties of vertical silicon nanowire arrays / S.K. Srivastava, D. Kumar, P.K. Singh, M. Kar et al // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2010. – V. 94. – №. 9. – P. 1506-1511.
- 72.S. Koynov. Black nonreflecting silicon surfaces for solar cells / S. Koynov, M.S. Brandt, M. Stutzmann // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 88. – P. 203107-1-3.

- 73.C.-Y. Chen. Tailoring broadband antireflection on a silicon surface through two-step silver-assisted chemical etching / C.-Y. Chen, W.-J. Li, H.-H. Chen // Chem-PhysChem. – 2012. – V. 13. – P. 1415-1420.
- 74.Y. Li. Bioinspired silicon hollow-tip arrays for high performance broadband anti-reflective and water-repellent coatings / Y. Li, J. Zhang, S. Zhu, H. Dong et al. // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – V. 19. – P. 1806-1810.
- 75.W.K. Choi. Synthesis of silicon nanowires and nanofin arrays using interference lithography and catalytic etching / W.K. Choi, T.H. Liew, M.K. Dawood // Nano Letters. – 2008. – V. 8. – №. 11. – P. 3799-3802.
- 76.S.-W. Chang. Densely packed arrays of ultra-high-aspect-ratio silicon nanowires fabricated using block-copolymer lithography and metal-assisted etching / S.-W. Chang, V.P. Chuang, S.T. Boles, C.A. Ross et al. // Advanced Functional Materials. – 2009. – V. 19. – P. 2495-2500.
- 77.C.F. Guo. Conductive black silicon surface made by silver nanonetwork assisted etching / C.F. Guo, T. Sun, Y. Wang, J. Gao et al. // Small. – 2013. – V. 9. – №. 14. – P. 2415-2419.
- 78.Y. Matsui. Optical properties of black silicon formed by catalytic etching of Au/Si(100) wafers / Y. Matsui, S. Adachi // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – P. 173502-1-9.
- 79.S. Koynov. Black thin film silicon / S. Koynov, M.S. Brandt, M. Stutzmann // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 110. – P. 043537-1-11.
- 80.D.T. Jiang. on the surface and bulk luminescence of porous silicon / D.T. Jiang, I. Coulthard, T.K. Sham, J. W. Lorimer et al. // Journal of Applied Physics. – 1993. – V. 74. – №. 10. – P. 6335-6340.
- 81.H. Tamura. Origin of the green / blue luminescence from nanocrystalline silicon / H. Tamura, M. Ruckschloss, T. Wirschem, S. Veprek // Applied Physics Letters. – 1994. – V. 65. – №. 12. C. 1537-1539.
- 82.X. Liu. Environmental Science Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications / X. Liu, P.R. Coxon, M. Peters, B. Hoex et al. // Energy & Environmental Science. – 2014. – V. 7. – P. 3223-3263.

- 83.P. Granitzer. Three-dimensional quasi-regular arrays of Ni nanostructures grown within the pores of a porous silicon layer – magnetic characteristics / P. Granitzer, K. Rumpf, P. Polt, S. Simic et al.// *Physica Status Solidi (C)*. – 2008. – V. 5. – №. 12. – P. 3580-3583.
- 84.D. Hippo. Formation Mechanism of 100-nm-Scale Periodic Structures in Silicon Using Magnetic-Field-Assisted Anodization / D. Hippo, Y. Nakamine, K. Urakawa, Y. Tsuchiya et al. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – V. 47. – №. 9. – P. 7398-7404.
- 85.B. Gelloz. Enhanced Controllability of Periodic Silicon Nanostructures by Magnetic Field Anodization / B. Gelloz, M. Masunaga, T. Shirasawa, R. Mentek et al. // *ECS Transactions*. – 2008. – V. 16. – №. 3. – P. 195-200.
- 86.C. Pacholski. Biosensing Using Porous Silicon Double-Layer Interferometers: Reflective Interferometric Fourier Transform Spectroscopy / C. Pacholski, M. Sartor, M.J. Sailor, F. Cunin et al. // *Journal of American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – P. 11636-11645.
- 87.A. Loni. Porous silicon multilayer optical waveguides / A. Loni, L.T. Canham, M.G. Berger, R. Arens-Fischer et al. // *Thin Solid Films*. – 1996. – V. 276. – P. 143-146.
- 88.T.S. Perova. Tunable one-dimensional photonic crystal structures based on grooved Si infiltrated with liquid crystal E7 / T.S. Perova, V.A. Tolmachev, E.V. Astrova, Yu.A. Zharova et al. // *Physica Status Solidi (C)*. – 2007. – V. 4. – №. 6. – P. 1961-1965.
- 89.R.B. Wehrspohn. Linear and non-linear optical experiments based on macroporous silicon photonic crystals / R.B. Wehrspohn, S.L. Schweizer, V. Sandoghdar // *Physica Status Solidi (A)*. – 2007. – V. 4. – №. 11. – P. 3708-3726.
- 90.V. Kochergin. Porous Semiconductors. Optical Properties and Applications / V. Kochergin, H. Foll. – Springer, – 2009. – 209 p.
- 91.Three-dimensional quasi-regular arrays of Ni nanostructures grown within the pores of a porous silicon layer – magnetic characteristics / P. Granitzer, K. Rumpf,

- P. Polt, S. Simic et al. // *Physica Status Solidi (C)*. – 2008. – V. 5. – №. 12. – P. 3580-3583.
- 92.V. Lehmann. A novel capacitor technology based on porous silicon / V. Lehmann, W. Honlein, H. Reisinger, A. Spitzer et al // *Thin Solid Films*. 1996. – V. 276. – P. 138-142.
- 93.J.M. Lauerhaas. Chemical Modification of the Photoluminescence Quenching of Porous Silicon / J.M. Lauerhaas, M.J. Sailor // *Science*. – 1993. – V. 261. – P. 1567-1568.
- 94.S.R Onnebeck. Crystal Orientation Dependence of Macropore Formation in n-Si With Backside-Illumination in HF-Electrolyte / S.R Onnebeck, S. Ottow, J. Carstensen, H. Foll // *Journal of Porous Materials*. – 2000. – V. 7. – P. 353-356.
- 95.T. Nakagawa. Fabrication of Periodic Si Nanostructure by Controlled Anodization / T. Nakagawa, H. Sugiyama, N. Koshida // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1998. – V. 37. – P. 7186-7189.
- 96.D.I. Kovalev. Fast and slow visible luminescence bands of oxidized porous / D.I. Kovalev, I.D. Yaroshetskii, T. Muschik, V. Petrova-Koch et al. // *Applied Physics Letters*. – 1994. – V. 64. – P. 214-216.
- 97.N. Hadj Zoubir. Natural oxidation of annealed chemically etched porous silicon / N. Hadj Zoubir, M. Vergnat, T. Delatour, A. Burneau et al. // *Thin Solid Films*. – 1995. – V. 255. – P. 228-230.
- 98.P. Allongue. Evidence for hydrogen incorporation during porous silicon formation / P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, L. Pinsard, M.C. Bernard // *Applied Physics Letters*. – 1995. – V. 67. – P. 941-943.
- 99.A.G. Cullis. The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott // *Applied Physics Reviews*. – 1997. – V. 82. – P. 909-965.
100. Y. Kang. Formation Morphological Stability Analysis of Porous Silicon Formation / Y. Kang, J. Jorne // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1993. – V. 140. – №. 8. – P. 2258-2265.

101. M.I.J. Beale. An Experimental and Theoretical Study of the Formation and Microstructure of Porous Silicon / M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 1985. – V. 73. – P. 622-636.
102. Статья 062 067
103. V. Lehmann. Porous silicon formation: A quantum wire effect / V. Lehmann, U. Gijsele // *Applied Physics Letters*. – 1991. – V. 58. – №. 8. – P. 856-858.
104. Yu.E. Makushokt. Morphology of passive films formed during electrochemical anodization of materials / Yu.E. Makushokt, V.P. Parkhutik, J.M. Marther-Duart, J.M. Albella // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1994. – V. 27. – P. 661-669.
105. R.L. Smith. Theoretical Model of the Formation Morphologies of Porous Silicon / R.L. Smith, S-F. Chuang, S.D. Collins // *Journal of Electronic Materials*. – 1988. – V. 17. – №. 6. – P. 533-541.
106. А.Г. Забродский. Физика, микро- и нанотехнологии портативных топливных элементов / А.Г. Забродский // *Успехи физических наук*. – 2006. – Т. 176. – №. 4. – С. 444-449.
107. Е.В. Волков. Водородно-воздушный топливный элемент на основе макропористого кремния / Е.В. Волков, В.В. Старков, Ю.А. Добровольский, Е.Ю. Гаврилин // *Нано - и микросистемная техника*. – 2006. – №. 10. – С. 40-46.
108. The electronic properties of graphene / A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov и др. // *Reviews of Modern Physics*. – 2009. – V. 81. – №. 1. – P. 109-162.
109. Графен: методы получения и теплофизические свойства / А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков // *Успехи Физических Наук*. – 2011. – Т. 181. – №. 3. – С. 233-268.
110. L. Oakes. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors / L. Oakes, A. Westover, J.W. Mares, S. Chatterjee et al. // *Scientific Reports*. – 2013. – P. 03020-1-7.

111. M. Ge. Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes / M. Ge, X. Fang, J. Rong, C. Zhou // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24. – P. 422001-1-10.
112. A. Angelescu. Porous Silicon Matrix for Applications in Biology / A. Angelescu, I. Kleps, M. Mihaela, M. Simion et al. // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2003. – V. 5. – P. 440-449.
113. J. Salonen. Mesoporous Silicon in Drug Delivery Applications / J. Salonen, A.M. Kaukonen, J. Hirvonen, V.-P. Lehto // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2008. – V. 97. – №. 2. – P. 632-653.
114. C. Chiappini. Biodegradable Porous Silicon Barcode Nanowires with Defined Geometry / C. Chiappini, X. Liu, J.R. Fakhoury, M. Ferrari // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – V. 20. – P. 2231-2239.
115. S.D. Alvarez. Biomaterials The compatibility of hepatocytes with chemically modified porous silicon with reference to in vitro biosensors / S.D. Alvarez, A.M. Derfus, M.P. Schwartz, S.N. Bhatia et al. // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30. – P. 26-34.
116. M. Kilpelainen. In vivo delivery of a peptide, ghrelin antagonist, with mesoporous silicon microparticles / M. Kilpelainen, J. Riikonen, M.A. Vlasova, A. Huotari et al. // *Journal of Controlled Release*. – 2009. – V. 137. – P. 166-170.
117. S.P. Low, K.A. Williams, L.T. Canham, N.H. Voelcker. Evaluation of mammalian cell adhesion on surface-modified porous silicon / S.P. Low, K.A. Williams, L.T. Canham, N.H. Voelcker // *Biomaterials*. – 2006. – V. 27. – P. 4538-4546.
118. T. Laaksonen. Failure of MTT as a Toxicity Testing Agent for Mesoporous Silicon Microparticles / T. Laaksonen, H. Santos, H. Vihola, J. Salonen et al. // *Chemical Research in Toxicology*. – 2007. – V. 20. – P. 1913-1918.
119. D. Clement. Highly explosive nanosilicon-based composite materials / D. Clement, J. Diener, E. Gross, N. Kunzner et al. // *Physica Status Solidi (A)*. – 2005. – V. 202. – №. 8. – P. 1357-1364.

120. J.L. Vivero-Escoto. Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Controlled Drug Delivery / J.L. Vivero-Escoto, I.I. Slowing, B.G. Trewyn, V.S.-Y. Lin // *Small*. – 2010. – V. 6. – №. 18. – P. 1952-1967.
121. S.M. Haidary. Nanoporous Silicon as Drug Delivery Systems for Cancer Therapies / S.M. Haidary, E.P. Corcoles, N.K. Ali // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – V. 2012. – P. 830503-1-15.
122. M. Hernandez. Development of drug delivery systems based on nanostructured porous silicon loaded with the anti-tumoral drug emodin adsorbed on silver nanoparticles / M. Hernandez, G. Recio, P. Sevilla, V. Torres-Costa et al. // *Proceedings of SPIE*. – 2012. – V. 8465. – P. 846509-1-5.
123. S.L. Tao, T.A. Desai. Microfabricated drug delivery systems: from particles to pores / S.L. Tao, T.A. Desai. // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2003. – V. 55. – P. 315-328.
124. Y. Shang. FTRIFS biosensor based on double layer porous silicon as a LC detector for target molecule screening from complex samples / Y. Shang, W. Zhao, E. Xu, C. Tong et al. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2010. – V. 25. – P. 1056-1063.
125. M.P. Stewart, J.M. Buriak. Chemical and Biological Applications of Porous Silicon Technology / M.P. Stewart, J.M. Buriak // *Advanced Materials*. – 2000. – V. 12. – №. 12. – P. 859-869.
126. E. Tasciotti. Mesoporous silicon particles as a multistage delivery system for imaging and therapeutic applications / E. Tasciotti, X. Liu, R. Bhavane, K. Plant et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – V. 3. – P. 151-157.
127. В.Ю. Тимошенко. Кремниевые нанокристаллы как фотосенсибилизаторы активного кислорода для биомедицинских применений / В.Ю. Тимошенко, А.А. Кудрявцева, Л.А. Осминкина, А.С. Воронцов и др. // *Письма в ЖЭТФ*. – 2006. – Т. 83. – №. 9. – С. 492-495.
128. M. Arruebo. Drug delivery from structured porous inorganic materials / M. Arruebo // *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*. – 2012. – V. 4. – P. 16-30.

129. L. Xiao. Porous Silicon Nanoparticle Photosensitizers for Singlet Oxygen and Their Phototoxicity against Cancer Cells / L. Xiao, L. Gu, S.B. Howell, M.J. Sailor // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – №. 5. – P. 3651-3659.
130. F.L. Li. Beta- ^{90}Sr irradiation treatment of silicon wafer coated with extracellular matrix protein to mimic the beta- ^{32}P radiation application in intravascular brachytherapy / F.L. Li, J.Y. Xu, X.H. Xia // International Journal of Cardiology. – 2012. – V. 158. – №. 3. – P. 473-474.
131. A.S.-W. Goh. A novel approach to brachytherapy in hepatocellular carcinoma using a phosphorous 32 (^{32}p) brachytherapy delivery device – a first-in-man study / A.S.-W. Goh, A.Y.-F. Chung, R.H.-G. Lo, T.-N. Lau, et al. // International Journal of Radiation Oncology, Biology, Physics. – 2007. – V. 67. – №. 3. – P. 786-792.
132. M.J. Sailor. Photoluminescence-Based Sensing with Porous Silicon / M.J. Sailor, E.C. Wu // Advanced Functional Materials. – 2009. – V. 19. – P. 3195-3208.
133. S. Kumar. Nanostructured porous silicon – a novel biomaterial for drug delivery / S. Kumar, D. Banji, B. Madhavi, V. Bodanapu et al. // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. – 2009. – V. 1. – №. 2. – P. 8-16.
134. S.I. Ranganathan. Shaping the micromechanical behavior of multi-phase composites for bone tissue engineering / S.I. Ranganathan, D.M. Yoon, A.M. Henslee, M.B. Nair et al. // Acta Biomaterialia. – 2010. – V. 6. – P. 3448-3456.
135. M. Colilla. Novel biomaterials for drug delivery / M. Colilla, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí // Expert Opinion on Therapeutic Patents. – 2008. – V. 18. – P. 639-656.
136. E.C. Wu. Real-time monitoring of sustained drug release using the optical properties of porous silicon photonic crystal particles / E.C. Wu, J.S. Andrew, L. Cheng, W.R. Freeman et al. // Biomaterials. – 2011. – V. 32. – P. 1957-1966.
137. T. Linnell. Surface chemistry and pore size affect carrier properties of mesoporous silicon microparticles / T. Linnell, J. Riikonen, J. Salonen, A.M. Kaukonen et al. // International Journal of Pharmaceutics. – 2007. – V. 343. – P. 141-147.

138. L. Cheng. Intravitreal properties of porous silicon photonic crystals: a potential self-reporting intraocular drug- delivery vehicle / L. Cheng, E. Anglin, F. Cunin, D. Kim et al. // *British Journal of Ophthalmology*. – 2008. – V. 92. – P. 705-711.
139. A.B. Foraker. Microfabricated Porous Silicon Particles Enhance Paracellular Delivery of Insulin across Intestinal Caco-2 Cell Monolayers / A.B. Foraker, R.J. Walczak, M.H. Cohen, T.A. Boiarski et al. // *Pharmaceutical Research*. – 2003. – V. 20. – №. 1. – P. 110-116.
140. V. Ravaine. Chemically controlled closed-loop insulin delivery / V. Ravaine, C. Ancla, B. Catargi // *Journal of Controlled Release*. – 2008. – V. 132. – P. 2-11.
141. M.Z. Aj. Implantable Drug Delivery System: A Review / M.Z. Aj, S.K. Patil, D.T. Baviskar, D.K. Jain // *International Journal of PharmTech Research*. – 2012. – V. 4. – №. 1. – P. 280-292.
142. T.A. Desai. Characterization of micromachined silicon membranes for immunoisolation and bioseparation applications / T.A. Desai, D. Hansford, M. Ferrari // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – V. 159. – P. 211-231.
143. T.A. Desai. Micromachined interfaces: new approaches in cell immunoisolation and biomolecular separation / T.A. Desai, D. Hansford, M. Ferrari // *Biomolecular Engineering*. – 2000. – V. 17. – P. 23-36.
144. S. Kim, B. Feinberg, R. Kant, B. Chui et al. Diffusive Silicon Nanopore Membranes for Hemodialysis Applications / S. Kim, B. Feinberg, R. Kant, B. Chui et al. // *PLoS ONE*. – 2016. – V. 11. – P. 0159526-1-20.
145. N. To. Water-permeable dialysis membranes for multi-layered microdialysis system / N. To, I. Sanada, H. Ito, G.S. Prihandana et al. // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2015. – V. 3. – P. 00070-1-7.
146. J. Saliba. Nanostructured Porous Silicon Membrane for Hemodialysis / J. Saliba, J. Charara, M.H. Hassan // *2nd International Conference on Advances in Biomedical Engineering, Beirut, Lebanon, 11-13 Sep.* – 2013. – P. 145-147.

147. В.И. Соколов. Влияние механических напряжений на диффузию бора в кремнии / В.И. Соколов, А.С. Трегубова, Н.А. Федорович, В.А. Шеленкевич и др. // Физика Твёрдого Тела. – 1979. – Т. 21. – №. 5. – С. 1411-1415.
148. Н.П. Захаров. Механические явления в интегральных структурах / Н.П. Захаров, А.В. Багдасарян – М.: Радио и Связь. – 1992. – 144 с.
149. В.А. Юзова. Формирование сквозных структур с различной пористостью на толстых пластинах монокристаллического кремния / В.А. Юзова, Ф.Ф. Меркушев, Е.А. Ляйком // Известия Высших Учебных Заведений. Материалы Электронной Техники. – 2014. – Т. 65. – №. 1. – С. 8-12.
150. Д.С. Гаев. Кинетика образования трещин в пористом кремнии / Д.С. Гаев, С.Ш. Рехвиашвили // Физика и техника полупроводников. 2012. – Т. 46. – №. 2. – С. 145-149.
151. В.В. Старков. Неупорядоченное формирование макропор в кремнии р-типа / В.В. Старков, В.М. Цейтлин, И. Конли, Х. Престинг и др. // Микросистемная техника. – 2001. – №. 7. – С. 35-39.
152. E.A. Starostina. Porous-Silicon Formation in $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ Etchants / E.A. Starostina, V.V. Starkov, A.F. Vyatkin // Russian Microelectronics. 2002. – V. 31. – №. 2. – P. 88-96.
153. V.V. Aristov. Short-focus silicon parabolic lenses for hard X-rays / V.V. Aristov, V.V. Starkov, L.G. Shabel'nikov, S.M. Kuznetsov et al. // Optics Communications. – 1999. – V. 161. – P. 203-208.
154. M.D. Mason. Correlation between bulk morphology and luminescence in porous silicon investigated by pore collapse resulting from drying / M.D. Mason, D.J. Sirbulu, S.K. Buratto // Thin Solid Films. – 2002. – V. 406. – №. 1-2. – P. 151-158.
155. В.В. Старков. Кремниевые пористые фольги / В.В. Старков, И. Конли, Х. Престинг, У. Кениг и др. // Микросистемная Техника. – 2002. – №. 2. – 34-38.

156. В.В. Старков. Исследование возникающих при формировании градиентно-пористой структуры кремния / В.В. Старков, Д.В. Иржак, Д.В. Рощупкин // Деформация и разрушение материалов. – 2008. – №. 10. – С. 34-38.
157. V.I. Emel'yanov. Defect-Deformational Mechanism of Nucleation of Ensemble of Pores in Semiconductors and Metals / V.I. Emel'yanov, K.I. Eriomin, V.V. Starkov // Laser Physics. – 2002. – V. 12. – №. 12. – P. 1432-1436.
158. N.N. Gerasimenko. On the nature of cracks using single-crystalline silicon subjected to anodic etching as an example / N.N. Gerasimenko, K.B. Tynyshtykbaev, V.V. Starkov, N. A. Medetov et al. // Semiconductors. – 2014. – V. 48. – №. 8. – P. 1088-1093.
159. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / T.N. Veziroglu, S.Y. Zaginaichenko, D.V. Schur, B. Baranowski et al. – Springer Netherlands, – 2007. – 831 p.
160. D.V. Irzhak. Investigation of Silicon Structures with Periodically Porosity Variation by X-Ray Diffraction Technique / D.V. Irzhak, D.V. Roshchupkin, V.V. Starkov, R.R. Fakhrtidinov // Journal of Surface Investigation X-ray Synchrotron and Neutron Techniques. – 2010. – №. 11. – P. 82-86.
161. E.A. Cho. Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells / E.A. Cho, U.-S. Jeon, H.Y. Ha, S.-A. Hong et al // Journal of Power Sources. – 2004. – V. 125. – №. 2. – P. 178-182.
162. В.В. Старков. Неупорядоченное формирование макропор в кремнии р-типа / В.В. Старков, В.М. Цейтлин, И. Конли и др. // Микросистемная техника. – 2001. – №. 7. – С. 35-39.
163. D. Hamm. Silicon Anodization in HF Ethanoic Solutions. Competition Between Pore Formation and Homogeneous Dissolution / D. Hamm, J. Sasano, T. Sakka, Y.H. Ogata // Journal of Electrochemical Society. – 2002. – V. 149. – №. 6. – P. C331-C337.
164. D. Hamm. Porous Silicon Formation under Constant Anodization Conditions: Homogeneous Regime or Transition? / D. Hamm, T. Sakka, Y. H. Ogata // Journal of Electrochemical Society. – 2004. – V. 151. – №. 1. – P. C32-C37.

165. Патент – 2373990 РФ Композитная протонпроводящая мембрана и способ ее изготовления / В.В. Старков, С.М. Алдошин, Ю.А. Добровольский, Н.В. Лысков, и др.; ИПТМ РАН – № 2007137427; Заяв. 10.10.2007; Опубл. 27.11.2009
166. Е.В. Волков. Водородно-воздушный топливный элемент на основе макропористого кремния / Е.В. Волков, В.В. Старков, Ю.А. Добровольский, Е.Ю. Гаврилин // Нано- и Микросистемная Техника. – 2006. – №. 10. – С. 40-46.
167. И.И. Бардышев. Нанопоры в макропористом кремнии / И.И. Бардышев, А.Д. Мокрушин, Т.П. Пуряева, Н.В. Серебрякова и др. // Неорганические Материалы. – 2004. – Т. 40. – №. 11. – С. 1287-1292.
168. A. Mokrushin. Positron annihilation and infrared spectroscopy studies of porous silicon / A. Mokrushin, I. Bardyshev, N. Serebryakova, V. Starkov // Physica Status Solidi (A). – 2003. – V. 197. – №. 1. – P. 212-216.
169. O. Belmont. About the origin and the mechanisms involved in the cracking of highly porous silicon layers under capillary stresses / O. Belmont, C. Faivre, D. Bellet, Y. Brechet // Thin Solid Films. – 1996. – V. 276. – №. 1-2. – P. 219-222.
170. G.Y. Gor. Elastic Response of Mesoporous Silicon to Capillary Pressures in the Pores / G.Y. Gor, L. Bertinetti, N. Bernstein, T. Hofmann et al. // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 106. – P. 261901-1-6.
171. V.V. Starkov. Investigation into deformations arisen during formation of gradient-porous structure of silicon. / V.V. Starkov, D.V. Irzhak, D.V. Roshchupkin // Deformatsiya i Razrushenie materialov. – 2008. – №. 10. – P. 6-11.
172. В.И. Емельянов. Нелинейная динамика самоорганизации гексагональных ансамблей пор при окислении и травлении металлов и полупроводников / В.И. Емельянов, В.В. Старков // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2006. – №. 11. – С. 53-68.
173. A. Vyatkin. Random and Ordered Macropore Formation in p-Type Silicon / A. Vyatkin, V. Starkov, V. Tzeitlin, H. Presting et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2002. – V. 149. – №. 1. – P. G70-G76.

174. D.M. Sedlovets. Applied Surface Science Electrical conductivity and optical properties of thin carbon films grown by pyrolysis of ethanol – water mixture vapor / D.M. Sedlovets, A.N. Redkin, V.I. Korepanov // Applied Surface Science. – 2013. – V. 275. – P. 278-281.
175. A.C. Ferrari. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers / A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi et al. // Physical Review Letters. – 2006. – V. 97. – P. 187401-1-4.
176. J. Salonen. The room temperature oxidation of porous silicon / J. Salonen, V.-P. Lehto, E. Laine // Applied Surface Science. – 1997. – V. 120. – P. 191-198.
177. T. Wadayama. Real-time photoluminescence and Raman spectral study of porous Si during F₂ and H₂O exposure / T. Wadayama, T. Arigane, K. Fujine, A. Hatta // Journal of Luminescence. – 1998. – V. 78. – P. 111-116.
178. М.Е. Копман. О механизме самоформирования наноразмерных структур пористого кремния при бестоковом водном тпавлении / М.Е. Копман, И.Ю. Шабанов // Физика и Техника Полупроводников. – 1995. – Т. 29. – №. 10. – С. 1859-1869.
179. Е.А. Тутов. Гетерофазные процессы при взаимодействии пористого кремния с водой / Е.А. Тутов // Сорбционные и Хроматографические Процессы. – 2009. – Т. 9. – №. 1. – С. 131-136.