

На правах рукописи



Гостева Екатерина Александровна

ГРАДИЕНТНО-ПОРИСТЫЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЯ С ГРАФЕНОПОДОБНЫМИ СЛОЯМИ

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2018

Работа выполнена на кафедре материаловедения полупроводников и диэлектриков Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Пархоменко Юрий Николаевич
(НИТУ «МИСиС»)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, доцент
Форш Павел Анатольевич
(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова)
кандидат физико-математических наук, доцент
Спивак Юлия Михайловна
(Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина))

Ведущая организация: Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. С.-Петербург

Защита состоится «10» мая 2018 г. В 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 в НИТУ «МИСиС» по адресу 119049, г. Москва, Крымский вал, д.3, корпус «К», ауд. К-212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>

Автореферат разослан « » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.132.06,
Доктор физико-математических
наук, профессор



Костишин Владимир Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время все больше внимания уделяется развитию технологий альтернативной энергетики. Одним из направлений является разработка портативных топливных элементов (микротопливных элементов), обладающих большой энергоемкостью и высоким КПД, для питания разного рода автономных электронных устройств. Основой каждого топливного элемента является электролитическая мембрана, которая должна иметь минимальную толщину, но при этом обладать необходимыми механическими свойствами и как можно большим сроком службы, что определяется химической стойкостью мембраны к раствору электролита и продуктам реакции.

Для достижения высокой производительности мембрана должна обладать большой удельной площадью, что может быть достигнуто путем формирования в объеме материала развитой поверхности. Одним из методов формирования в объеме материала большой удельной площади является анодное травление, в ходе которого начинает формироваться пористая структура, при этом ее морфология и свойства зависят от параметров эксперимента. Одними из наиболее известных материалов, полученных таким способом, являются пористые матрицы на основе оксида алюминия или пористого кремния [1,2].

Кремний является самым распространенным материалом, используемым в полупроводниковой микроэлектронике. Технология получения монокристаллического кремния с необходимыми электрофизическими свойствами хорошо изучена и отработана, что делает его наиболее перспективным материалом для формирования на его основе пористых мембран.

Процесс создания мембран на основе пористого кремния включает несколько этапов. На первом этапе осуществляется формирование в пластине кремния пористого слоя с контролируемой морфологией пор. В работе [3] продемонстрирована возможность формирования слоев ПК с разбросом пор по диаметру от 2 до 20 нм при среднем значении ~ 12 нм. На втором этапе необходимо осуществить отделение пористого слоя от пластины. Диаметр формируемых пор зависит от состава электролита и плотности анодного тока в процессе травления [4,5]. Подбирая условия, при которых диаметр поры на дне увеличивается, таким образом, что происходит перекрытие смежных пор, можно осуществить отделение пористого слоя от подложки [5].

Увеличение удельной площади мембран на основе пористого кремния было достигнуто за счет формирования градиентно-пористых структур кремния, состоящих из чередующихся пористых слоев с различной морфологией (губчатый, столбчатый, дендритный и т.д.) [6]. Чередование слоев и выбор их толщины позволили сформировать мембраны толщиной 200-400 микрон, что давало возможность применить эти мембраны в

структуре микротопливных элементов [7-9]. Диаметр губчатых или столбчатых пор, формирующих послойную структуру мембран, составлял от 0,5 до 2,5 мкм, что недостаточно для сепарации, например, молекул со значительно меньшими размерами.

В работе [6] представлена структура градиентно-пористых слоев с вариативной морфологией пор (ГПК-вар), сформированная в кремниевых подложках. Было продемонстрировано, что при анодном травлении вплоть до глубины травления 217 мкм на внешней поверхности наблюдалось образование нанопористого слоя, который распложен на макропористой поддерживающей структуре. Подобная мембрана может использоваться в качестве фильтра без дополнительного закрепления нанопористого слоя на опорном каркасе, обеспечивающим необходимую механическую жесткость. В литературе отсутствует модель, объясняющая формирование структур с такими морфологическими особенностями. В частности, не рассмотрены механизмы формирования сплошного нанопористого слоя на поддерживающей макропористой основе.

Отдельной задачей является повышение стабильности полученных мембран. В процессе работы топливного элемента, на катодной стороне происходит образование молекул воды, которая при взаимодействии с нанопористым кремнием приводит к его окислению и деградации. Для предотвращения окисления поверхности необходимо сформировать на ней защитное покрытие, которое не будет препятствовать свободному проникновению компонентов и продуктов реакции. Вместе с тем покрытие должно обладать как можно меньшим удельным сопротивлением для эффективного съема заряда.

В работах [10-12] предложены некоторые способы модификации ГПК-вар структур. Так, для снижения удельного сопротивления ГПК-вар мембран использовано формирование на стенках кремниевых пор графеноподобных слоев.

Однако, до настоящего времени остаются не исследованными процессы формирования графеноподобных слоев в ГПК-вар структурах включая нанопористый слой, а также не изучены их свойства.

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, величина 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 (формой, диаметром и глубиной) 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, величину шероховатости поверхности и удельное сопротивление пористого слоя.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Метод формирования градиентно-пористых структур кремния с заданной морфологией пор (формой, диаметром и глубиной) 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, величины шероховатости поверхности и удельного сопротивления пористого слоя).

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- IV Международная научная конференция для молодых ученых, студентов и школьников «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы». Саратов, Россия, 27-28 мая 2015 г.;
- II Всероссийская конференция «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики 3-го поколения». Чебоксары, Россия, 19-20 июня 2015 г.;
- Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2016». Москва, Россия, 11-15 апреля 2016 г.;
- IV Всероссийская конференция «Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики 3-го поколения» Чебоксары, Россия, 29-30 сентября 2016 г.;
- Молодежный научный форум «OPEN SCIENCE 2016». Гатчина, Россия, 16-18 ноября 2016 г.;
- 12-ая российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». Санкт-Петербург, Россия, 21-23 ноября 2016 г.;
- 4th International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2017». Санкт-Петербург, Россия, 3-6 апреля 2017 г.;
- 13-ая российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» Санкт-Петербург, Россия, 20-22 ноября 2017 г.;
- II Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение». Тамбов, Россия, 15-17 ноября 2017 г.;

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи, подана 1 заявка на получение патента.

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 пленок 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 пленок 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 работы

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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы задачи работы, ее научная новизна и выдвигаемые на защиту положения.

Глава 1 представляет собой аналитический обзор литературы, посвященный способам получения пористого кремния. Наиболее технологичным является метод анодного травления, при использовании которого появляется возможность контролировать процессы каждого этапа травления и формировать как простые однослойные структуры, так и сложные многослойные структуры с заданными характеристиками и свойствами.

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. Проведен анализ влияния параметров анодного травления (со-

става электролита, плотность тока, исходные параметры пластин кремния) на морфологию пористого слоя. Описаны различные варианты формирования упорядоченных макропористых структур.

Особое внимание уделено работам, направленным на изучение возможности формирования пористых структур глубиной до 500 мкм, которые возможно использовать в оптике, в качестве сенсоров, альтернативной энергетике, биомедицине и других областях, описаны механизмы формирования таких структур. 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 графена 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.

Для использования мембран на основе нанопористого кремния и графеноподобных слоев в конструкции топливных элементов структура должна обладать высокими прочностными характеристиками, низкой шероховатостью поверхности для дальнейшего нанесения слоя катализатора минимальной толщины, высокой электропроводностью и контролируемым диаметром пор.

В **Главе 2** представлены результаты экспериментов по формированию ГПК-вар структур с использованием электролитов на основе изопропилового спирта. Экспериментально показано, что использование подобных электролитов позволяет формировать ГПК-вар структуру с плоскопараллельной границей пористого слоя, при этом полученный пористый слой не разрушается и пригоден для дальнейшего использования, а также предложена модель самоформирования на поверхности центров травления, формирования градиентно-пористой структуры и образования в процессе травления нанопористого слоя.

Применение различных растворов электролитов при анодном травлении позволяет формировать как макропористые, так и мезопористые структуры с использованием пластин кремния с одинаковыми физическими параметрами (тип проводимости, величина удельного сопротивления ρ и т.д.). Исходя из необходимости формирования максимально большой удельной площади поверхности мембран актуально исследовать возможность

создания пористых мембран на основе ГПК-вар структур, внешний слой которых представляет собой слой нанопористого кремния. Толщина слоя нанопористого кремния составляет несколько микрометров, при этом слой обладает величиной удельной площади поверхности близкой к предельной для пористого кремния.

Формирование ГПК-вар структуры является сложным гетерогенным процессом, состоящим из нескольких конкурирующих механизмов, включающихся на разных стадиях травления, чем обусловлена разная морфология пористых слоев по глубине формируемой структуры.

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^+ . В результате возникновения электрического потенциала ϕ , в соответствии с моделью Дебая, в полупроводнике формируется область пространственного заряда радиусом R_D :

$$R_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{e^2 N_a}} \quad (1)$$

где k – константа Больцмана

ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника

ε_0 – диэлектрическая постоянная

e – заряд электрона

N_a – концентрация акцепторной примеси

В свою очередь отклонение от электронейтральности обедненной области нестабильно и будет компенсироваться за максвелловское время релаксации $\tau_M = \varepsilon \varepsilon_0 \rho$, которое зависит от электрофизических параметров полупроводника.

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

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

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. Наиболее выгодной пространственной организацией центров зарождения пор будет являться подобие сотовой структуры с расстоянием между центрами диаметров пор равным $2R_D$ (рисунок 1). Факт подобной самоорганизации неоднократно подтвержден в литературе как для процесса порообразования, так и для других самоорганизовывающихся систем.

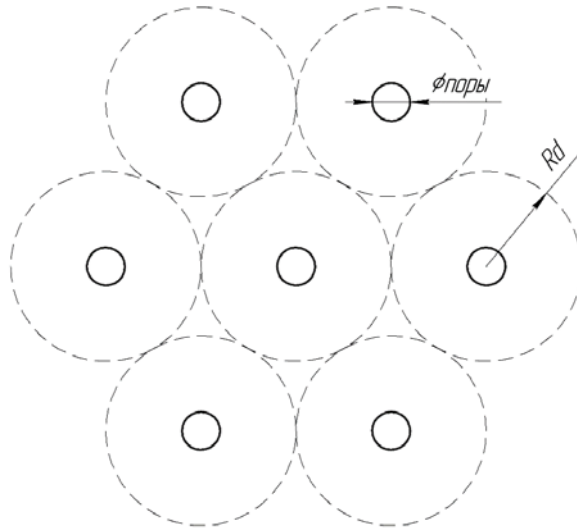


Рисунок 1 – Самоорганизация пор на поверхности пластины в ходе анодного травления

После завершения самоформирования квазиупорядоченной структуры пористого кремния следующей стадией процесса анодного травления является формирование ГПК-вар структуры. В общем случае процесс травления можно описать моделью Лемана:

$$\left(\frac{d}{a}\right)^2 = \frac{j}{j_{\text{ПС}}} \quad (3)$$

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. В свою очередь

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

$$j_{\text{ПС}} = C \cdot c^{1.5} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (4)$$

где k – константа Больцмана

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

C – константа, 3300 A/cm^2

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 $\rho_{\text{п-п}} < \rho_{\text{р-р}}$ и отсутствие в фиксированный момент времени изменения максимального приложенного потенциала φ_{max} можно описать систему следующим образом (рисунок 2). Минимальный потенциал φ_{min} системы будет локализован на поверхности пластины полупроводника толщиной h и в этом случае будет равен:

$$\varphi_{\text{min}} = \varphi_{\text{max}} - j\rho_{\text{п-п}}h \quad (5)$$

где φ_{max} – анодный потенциал

j – плотность анодного тока

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

h – толщина пластины

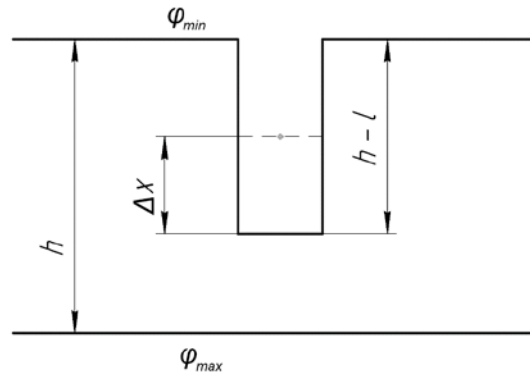


Рисунок 2 – Схема процесса формирования поры

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 $\rho_{\text{п-п}}$. В произвольной точке на расстоянии Δx от дна поры, выбранной в объеме поры, потенциал φ_x по закону Кирхгоффа будет складываться из суперпозиции потенциалов:

$$\begin{cases} \varphi(x)_{п-п} = \varphi_{max} - j\rho_{п-п}(h-l) - j\rho_{п-п}\Delta x \\ \varphi(x)_{р-р} = \varphi_{max} - j\rho_{п-п}(h-l) - j\rho_{р-р}\Delta x \end{cases} \quad (6)$$

В таком случае в процессе формирования поры по глубине должно выполняться условие $\varphi_{р-р} < \varphi_{п-п}$, 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 $\varphi_{min} - \varphi_{дн}$.

В процессе травления толщина подложки 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 2).

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.

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.

Напряженность электрического поля E_x определяется внешним напряжением, приложенным на рабочую ячейку, диэлектрической проницаемостью $Si \ \varepsilon_{Si}$ и электролита $\varepsilon_{р-р}$.

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.д.) внутри электролита.

Форму поры определяет 2 фактора: скорость химической реакции и подвод реагентов под действием внешнего электрического поля. 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, 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 рисунке 3 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.

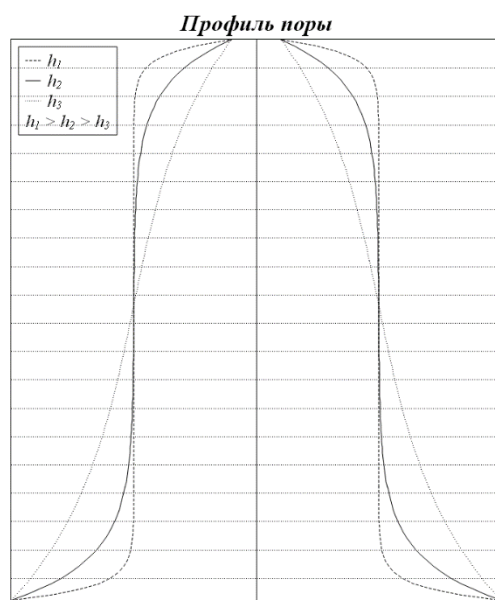


Рисунок 3 – Модель профиля поры в зависимости от толщины подложки

ГПК-вар структуры могут быть сформированы как без, так и заполненные нанопористым аморфным кремнием. Формирование нанопористого кремния в общем случае идет за счет переосаждения атомов кремния из раствора электролита путем реакции диспропорционирования, которую можно представить в ионном виде:



Используя 1-й и 2-й законы Фарадея, скорость убыли массы на 1 см^2 исходной пластины при плотности тока $j = 10 \text{ мА/см}^2$ составит $1,46 \cdot 10^{-6} \text{ г/с}$ или $3,12 \cdot 10^{16} \text{ атомов/с}$.

Если принять, что только 1 % образовавшихся ионов Si^{2+} прореагируют согласно реакции (7), то на 1 см^2 поверхности в секунду образуется $3,12 \cdot 10^{14}$ атомов, формирующих слой нанопористого кремния. Зная параметр решетки a , поверхностная концентрация атомов n_0 составляет порядка $1,7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, число атомов, осаждающихся за одну секунду из раствора на 1 см^2 произвольной поверхности кремния, сопоставимо или превышает поверхностную концентрацию атомов n_0 . В условиях процесса анодного травления осаждающиеся атомы не имеют реальной возможности равномерно достраивать исходную кристаллическую решетку, вероятным становится хаотическое распределение осаждаемых атомов с образованием агрегатов, формирующих слой нанопористого кремния.

Процесс осаждения атомов кремния 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 можно лишь путем проведения исследований структуры сформированного слоя.

Анализ полученных ГПК-вар структур показал, что при низких концентрациях HF (~ 30 % мол) в процессе травления происходит растрескивание слоя нанопористого кремния. Аналогичное поведение наблюдалось ранее в процессе десорбции или адсорбции воды на поверхности образца в процессе сушки после промывки в воде или выдержки мембран во влажной воздушной среде.

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 $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. На рисунке 4 представлено СЭМ изображение произвольного скола ГПК-вар структуры глубиной $\sim 342 \text{ мкм}$. Образцы изготавливались из пластин $p\text{-Si}(100)$, $\rho = 80 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ в растворе $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} = 200 : 50 : 1$ при плотности анодного тока $j = 10 \text{ мА/см}^2$.

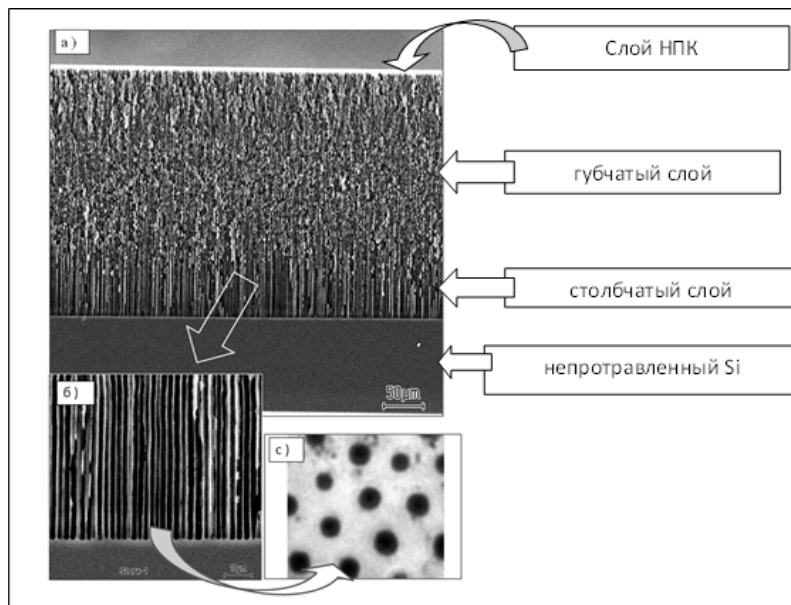


Рисунок 4 – СЭМ изображение поперечного скола градиентно-пористой структуры. На вставке представлено оптическое изображение, характеризующее топологическое расположение столбчатых пор на дне пористой мембраны после удаления непротравленного кремния

Поверхностный слой представлял собой слой нанопористого кремния, который с увеличением глубины травления плавно переходил в губчатую структуру, состоящую из макропор и разделяющих их стенок монокристаллического скелетона (рисунок 4а). Поры на дне слоя в процессе последующего травления самоорганизуются в столбчатую структуру (рисунок 4б) с квазигексагональным топологическим расположением. На рисунке 4с показано оптическое изображение поверхности мембраны, сформированной после удаления механической шлифовкой нижерасположенного непротравленного слоя кремния.

Показана возможность 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.

Экспериментально показано, что использование растворов электролитов на основе плавиковой кислоты и изопропилового спирта с высокой концентрацией плавиковой кислоты ($C_{\text{HF}} < 75\%$) 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.

Получены экспериментальные зависимости скорости анодного травления от массовой доли HF в растворах спиртов. Зависимость глубины и скорости травления от концентрации HF в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ для пластин *p*-типа имеет линейный характер, однако, использование подобных электролитов не обеспечивает получение однородного по глубине слоя ПК на больших площадях травления при глубине ГАТ > 100 мкм. Для растворов электролитов HF : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ линейность не наблюдается, тем не менее данный раствор

позволяет получать однородные структуры нанопористого кремния, не разрушающиеся в процессе роста и последующей сушки.

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 ($C_{HF} = 75-80\%$), при меньших концентрациях плавиковой кислоты наблюдается формирование трещин и разрушение поверхностного слоя.

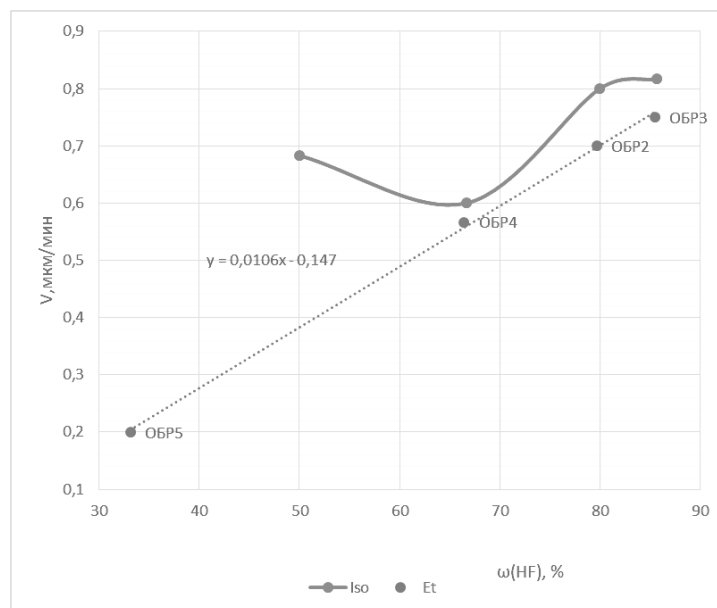


Рисунок 5 – Зависимость скорости анодного травления от массовой доли HF в растворах спиртов

В Главе 3 впервые представлены результаты анализа характеристик нанопористого слоя мембраны на основе градиентно-пористой структуры с вариативной морфологией пор. Нанопористый слой расположен на губчатом скелетоне макропористой структуры, которая являются 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 мембраны, и имеет толщину в несколько микрометров. Предложенное конструктивно-технологическое решение позволяет использовать всю поверхность нанопористого слоя мембраны, при этом обеспечивается прочность мембраны, что не требует последующего крепления нанопористого слоя на упрочняющем держателе.

Анализ результатов СЭМ (рисунок 6) позволяют сделать выводы что внешний нанопористый слой характеризуется относительно плоской, планарной поверхностью. Для ГПК-вар структур, сформированных в пластинах с высоким удельным сопротивлением, в отдельных местах наблюдается сквозное распространение фрагментов кремниевого скелетона (стенок пор) через внешний наноструктурированный слой. Для образцов

кремния с низким удельным сопротивлением наблюдается более тонкая и однородная по толщине нанопористая структура.

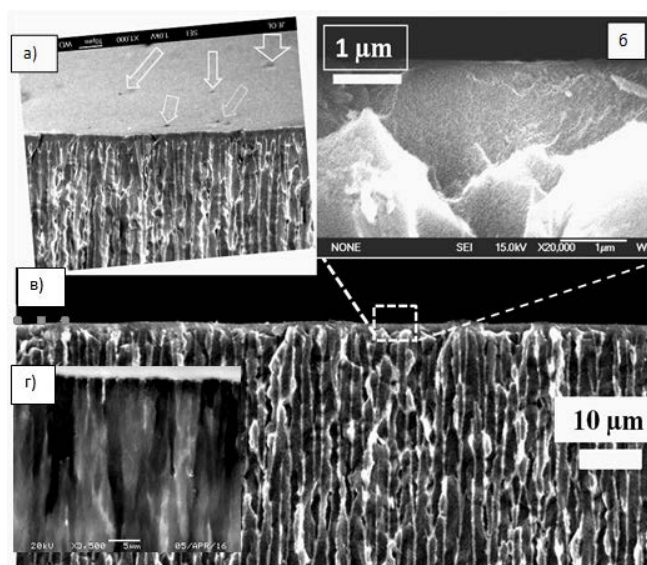


Рисунок 6 – СЭМ изображение нанопористого слоя на произвольном сколе ГПК-вар структуры, пластины p -Si(100), а, б, в) $\rho = 40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, г) $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

Исследование области, показанной на рисунке 6б, методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), свидетельствуют об аморфной структуре слоя, в котором не наблюдается скелетон подложки (рисунок 7). Структура характеризуется низкой плотностью и наличием пор с диаметром $\sim 20 \text{ \AA}$. Отсутствие в структуре внешнего нанопористого слоя скелетона подложки свидетельствует о том, что слой формируется преимущественно за счет переосаждения кремния. Структура является аморфной, слой является нанопористым с размером отверстий порядка 1 нм.

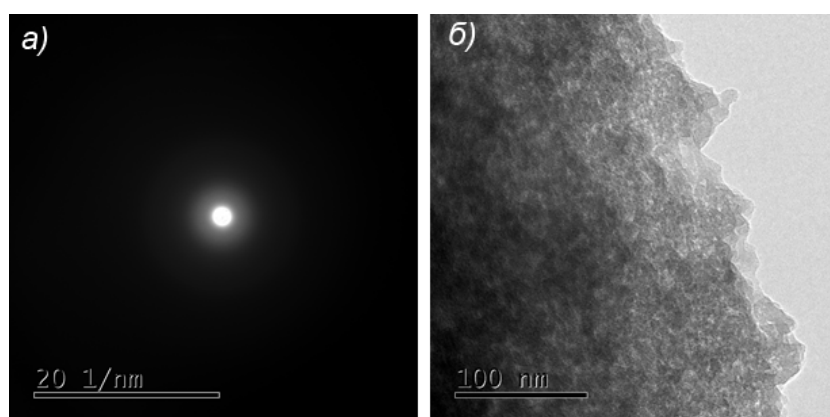


Рисунок 7 – ПЭМ изображение нанопористого слоя ГПК-структуры

Степень изменения шероховатости поверхности после анодного травления зависит от величины шероховатости исходной поверхности пластины. Шероховатость формируемого слоя не превышает 20 нм, что позволяет создавать сверхтонкие слои катализатора на поверхности нанопористого слоя, и использовать данную структуру в качестве палладиевого фильтра со сверхвысокой производительностью фильтрации водорода.

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.

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 %.

Анализ отражающих характеристик этих структур в сравнении со стандартными антибликовыми покрытиями, свидетельствует о более высокой эффективности использования пористого кремния в качестве антибликового покрытия.

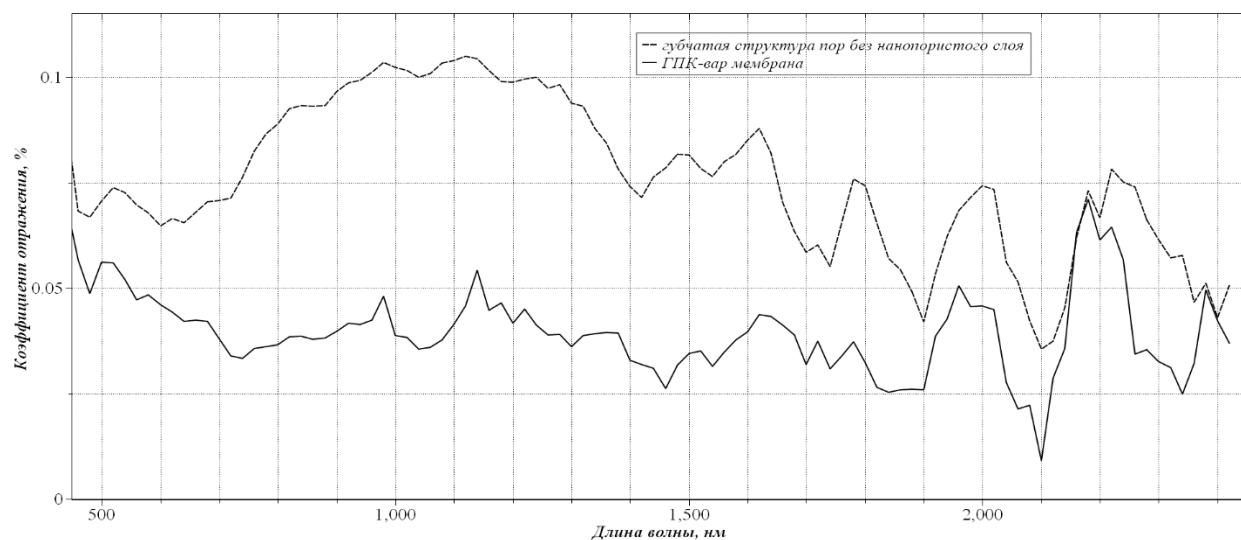


Рисунок 8 – Спектральная зависимость коэффициента отражения R ГПК-вар мембраны с нанопористым слоем (на лицевой стороне) и та же структура без нанопористого слоя с тыльной стороны мембраны.

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

В процессе работы водородно-кислородного микротопливного элемента на катоде происходит выделение паров воды, которые могут конденсироваться в пористой структуре, ограничивая приток кислорода к каталитическому слою и ухудшая тем самым эффективность работы. Кроме того, для нанопористой структуры газодиффузионного слоя возможно разрушение структуры из-за химического взаимодействия нанопористого слоя с водой.

Для разработки микротопливного элемента необходимо сформировать рабочий элемент на основе нанопористого кремния, 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 пленок и нанопористого кремния.

Однако, слои нанопористого кремния характеризуются повышенным значением поверхностного сопротивления ρ (140-190 Ом/□). Существенное снижение сопротивления может быть достигнуто в результате осаждения на поверхности пор слоев графеноподобных пленок, одновременно создается буферный слой, предотвращающий дальнейшее окисление наноструктуры и повышающий устойчивость электрода к воздействию влаги.

Впервые разработана методика формирования графеноподобных слоев на стенках пор нанопористого слоя. Отличием от ранее используемых методов осаждения из газовой фазы является цикличность процесса с созданием резких перепадов давления в камере, обеспечивающая осаждение графеноподобных слоев на требуемую глубину пор. Нагрев производился до температуры 950 °С в течении 10 мин в потоке Ar (расход 2 л/ч), насыщенного парами $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (расход жидкого $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 2 мл/ч). Синтез осуществлялся в течении 24 мин (рисунок 9а) с двумя циклами и 40 мин с четырьмя циклами (рисунок 9б).

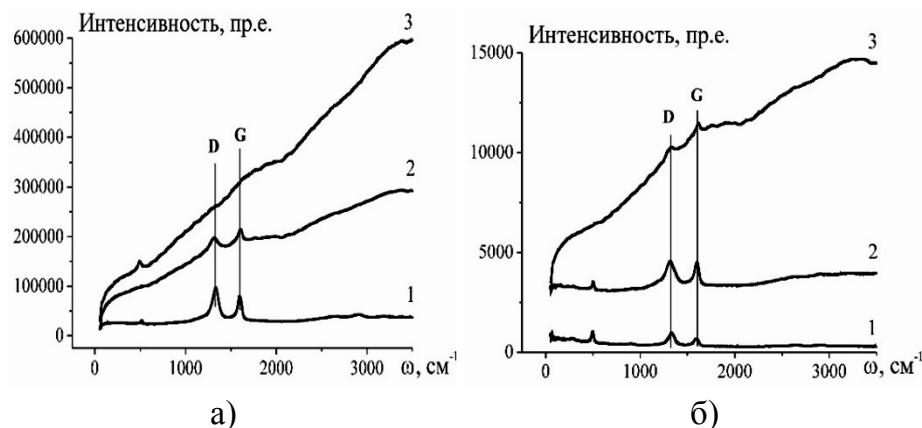


Рисунок 9 – Спектры комбинационного рассеяния структур графеноподобный слой/ГПК-вар

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 (от 190 до 0,16 Ом/□), что позволяет создавать электроды микротопливных элементов с высокой электропроводностью. 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.

Оценка устойчивости пористых структур ГПК-вар и графеноподобная пленка/ГПК-вар к воздействию слабощелочных растворов производились следующим образом. Экспериментальные образцы были вырезаны из одной пористой структуры (рисунок 10а). Фрагменты образца после разделения помещались в слабощелочной раствор воды (pH = 8,15) и выдерживались при температуре 23-27 °С в течение 40 суток. Оптическое изображение фрагментов после этих воздействий представлены на рисунке 10б.

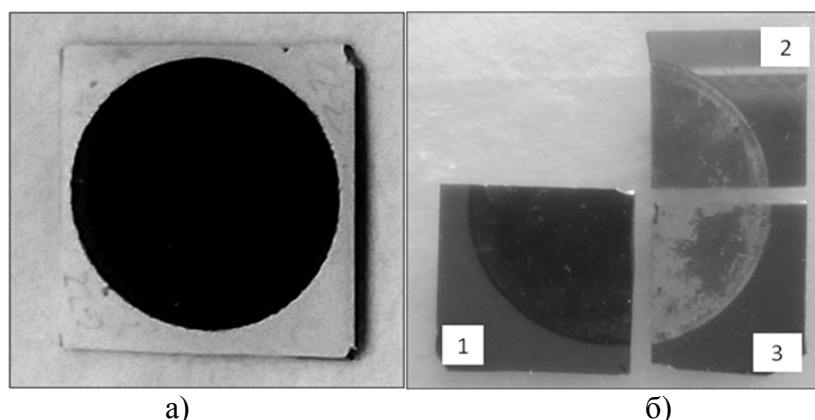


Рисунок 10 – Оптическое изображение поверхностей пористой ГПК-вар структуры а) после формирования пористого слоя и фрагментов этой структуры, б) после 40 суток выдержки в водном растворе КОН (pH = 8,15) фрагменты: 1 – графеноподобная пленка/ГПК-вар; 2 – ГПК-вар, отожженный (фотонный отжиг); 3 – элемент сравнения (часть исходной ГПК-вар структуры).

На рисунке 10б (фрагмент 1) представлена структура графеноподобная пленка/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 10а).

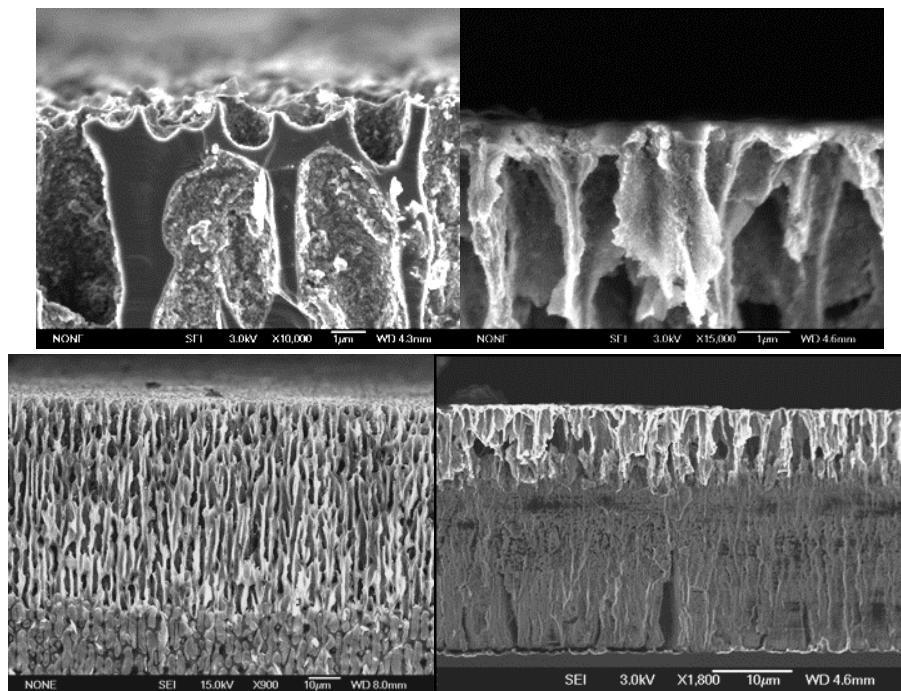


Рисунок 11 – СЭМ изображения фрагментов скола пористого слоя структур графеноподобный слой/ГПК-вар после экспозиции в воде а) и водном растворе КОН с $\text{pH} = 8,15$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 слабощелочном растворе в отличие от структур на основе пористого кремния. После осаждения графеноподобных слоев шероховатость верхнего нанопористого слоя снижается с 20 до 3 нм, что позволяет формировать на поверхности сверхтонкие металлические слои (платина и палладий) с высокой адгезией для изготовления на их основе высокоэффективных мембран.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. В.В. Старков. Кремниевые пористые фольги / В.В. Старков, И. Конли, Х. Престинг, У. Кениг и др. // Микросистемная техника. – 2002. – №. 2. – С. 34-38.
6. V. Starkov. Gradient-porous structure of silicon. / V. Starkov, E. Gavrilin // Physica Status Solidi (C). – 2007. – V. 4. – №. 6. – P. 2026-2028.
7. 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.
8. 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.
9. В.В. Старков. Пористые кремниевые мембраны для топливных элементов / В.В. Старков // Перспективные материалы. – 2011. – №. 11. – С.73-80.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Публикации в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ

1. On the nature of cracks using single-crystalline silicon subjected to anodic etching as an example / N.N. Gerasimenko, K.B. Tynyshytkbaev, V.V. Starkov, N.A. Medetov, S.Zh. Tokmoldin, **Е.А. Гостева** // Semiconductors. – 2014. – V. 48. – №. 8. – P. 1088-1093.
2. Разложение воды под действием солнечного света при помощи электродов на основе пористого кремния / **Е.А. Гостева** // Международный Научный Журнал Альтернативная Энергетика и Экология. – 2015. – Т. 183. – С. 14-19.
3. Антибликовые свойства градиентно-пористых кремниевых структур / **Е.А. Гостева**, В.В. Старков, Ю.Н. Пархоменко, М.А. Ках, И.А. Иве // Международный Научный Журнал Альтернативная Энергетика и Экология. – 2017. – Т. 19-21. – С. 16-25.
4. Напряжения в пластинах кремния, возникающие в результате локального фотонного отжига / В.В. Старков, **Е.А. Гостева**, Д.В. Иржак, Д.В. Рощупкин // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2017. – Т. 20. – №. 2. – С. 142-148.

Патенты

1. Способ синтеза графено-подобных слоев по заданной глубине пористых кремниевых структур (Заявка № 2018106508 от 21.02.2018)) В.В. Старков, **Е.А. Гостева**, Д.М. Седловец, А.В. Дружинин.