

Лекция по „Наноматериали“

Порест и нанопорест силиций

доц. Боряна Цанева

Силиций (Si) – структури

Монокристален – основне материал за полупроводниковите прибори (90%) и интегрални схеми (95%)

Микрокристален – слънчеви батерии, фотосензори, тънкослойни транзистори

Нанокристален – излъчващи структури, елементи за наноелектроника

Поликристален – резистори и проводници в интегрални схеми

Аморфен – слънчеви батерии с КПД 15%

Порест

Монокристален силиций

Предимства:

- Широко разпространен в природата химичен елемент (29,5% в земната кора) и производство над 3 000 тона/година;
- Технологичен, инертен при обикновени работни температури;
- Устойчив на високи температури,
- Лесно формира собствен диелектричен слой (SiO_2) като изолация или маска;
- Ниска плътност (за Si е $2,32 \text{ g/cm}^2$, за Ge е $5,35 \text{ g/cm}^3$)]
- Лесно се легира с елементи от III и IV група поради големите междуатомни пространства в кристалната решетка (75%). Легиращите елементи имат висок коефициент на дифузия в Si
- Възможност за лесно и прецизно контролиране на проводимостта на Si чрез легиране;
- Много добри механични свойства - висока твърдост (8,5 GPa срещу 6,5 GPa за стомана, по Кноор), но много крехък (якост на счупване около 1 Mpa и границата на провлачване от 7 GPa (при 2-4 GPa за стомана)).

Монокристален силиций

Недостатъци:

- Бавнодействие - сравнително ниска подвижност на заряди ($1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ за електрони и $600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ за дупки). За тези цели се използват други полупроводници ($8500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ за GaAs);
- Не се използва за създаване на светоизлъчващи прибори

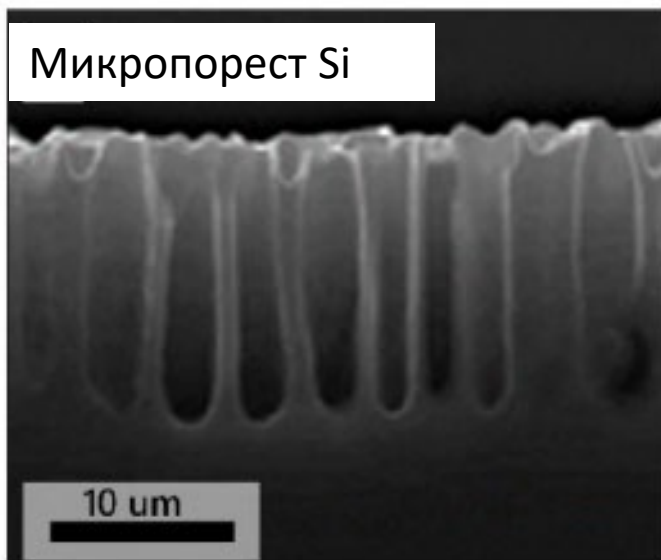
Порестият силиций е монокристален силиций, прорязан с мрежа от пори.

Кристалографската ориентация на първоначалния силиций определя посоката на растеж на порите. Променяйки морфологията на порите, можете да се контролират структурните, механичните, оптичните, електрическите и други свойства на P-Si, които се различават от тези на твърдия кристален силиций=

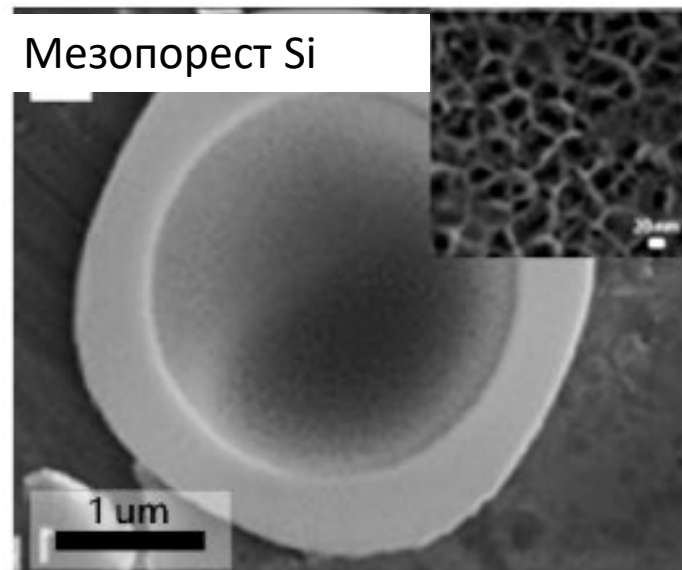
Порест силиций

Според размера на порите:

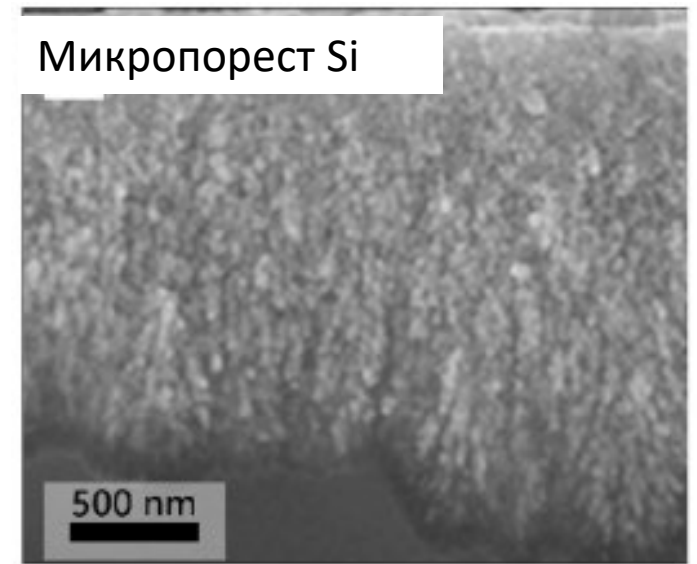
- микропорест Si - от 10 до 100 m^2/cm^3 ;
- мезопорест Si – от 100 до 300 m^2/cm^3 ;
- микропорест Si - от 300 до **800 m^2/cm^3 = лента със страна 1 cm и дължина 80 km!!!**



<https://doi.org/10.1039/c6tc00309e>



<https://doi.org/10.1002/adfm.201100403>



<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-330>

Порест силиций

Основни параметри:

- Пористост $p = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}$ ρ – плътност на получения порест материал
 ρ_0 – плътност на изходния материал

Пористостта може да варира от 5 до 95 % и определя свойствата на получения материал – от типични за кристалния Si до голямо разнообразие в оптичните, електричните и механичните свойства.

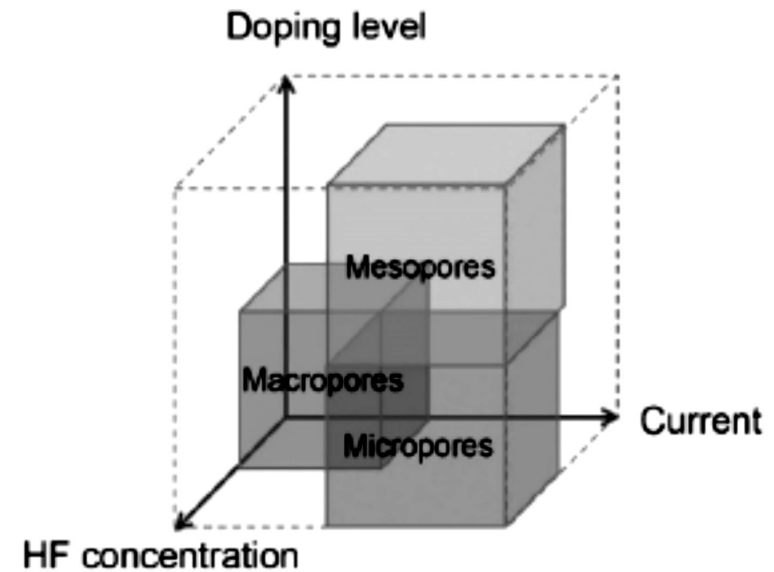
- Размер на порите
- Дебелина на слоя или мембраната
- Тип проводимост – n- или p-проводимост

Методи за получаване

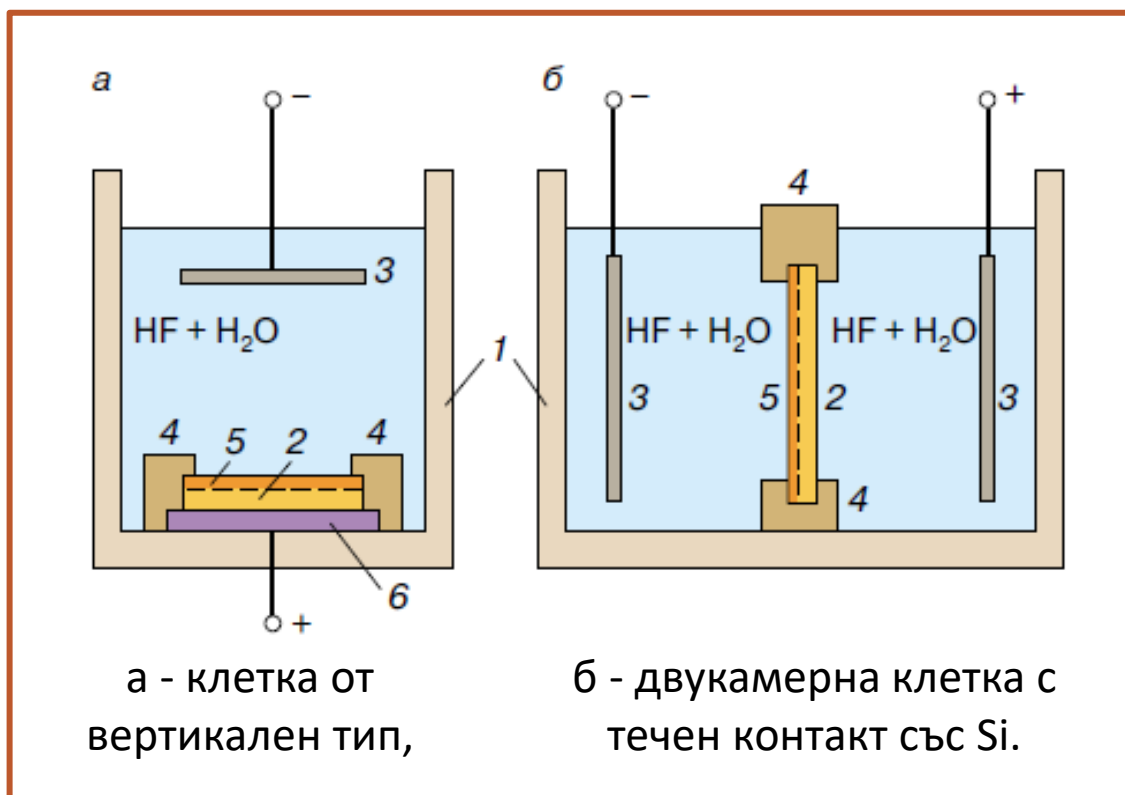
(1) Електрохимична анодна обработка
(ецване, разтваряне)

(2) Физични методи с и без използване на
литографски маски

(3) Химично ецване с помощта на метал
(Metal-assisted chemical etching)



Електрохимично получаване на порест Si



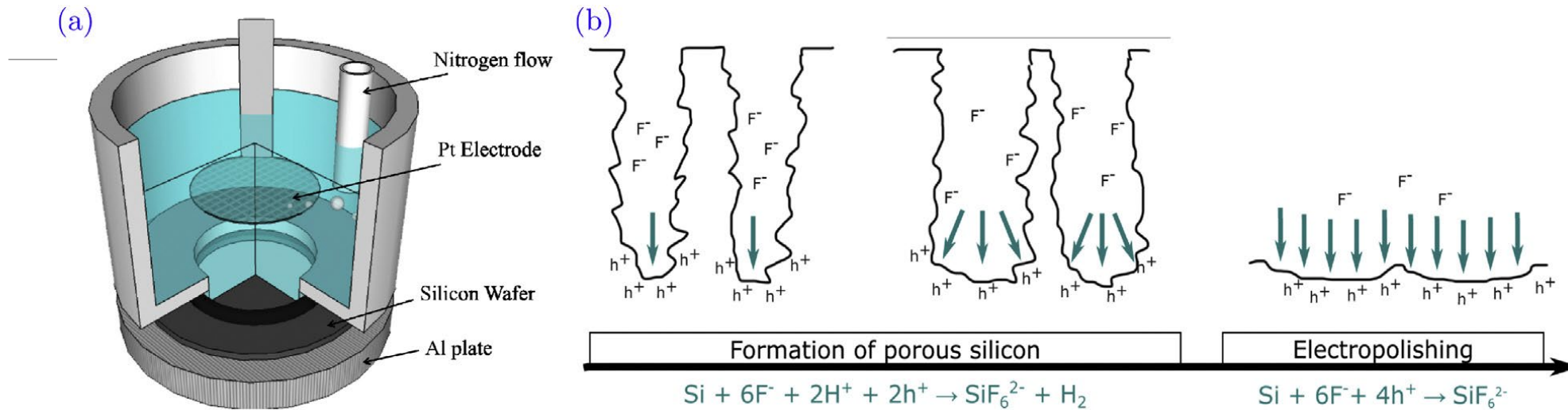
Електрохимични клетки за формирана слоеве от порест силиций:

- 1 – тефлонова вана,
- 2 – силициева пластина,
- 3 - платинен електрод (катод),
- 4 - уплътнения,
- 5 - слой от порест силиций,
- 6 – метален токовод към анода.

Диаметърът на порите се определя от:

- Плътноста на анодния ток
- Състава на електролита
- Количество и вид на легиращите добавки
- Количество светлина

Електрохимично получаване на порест Si



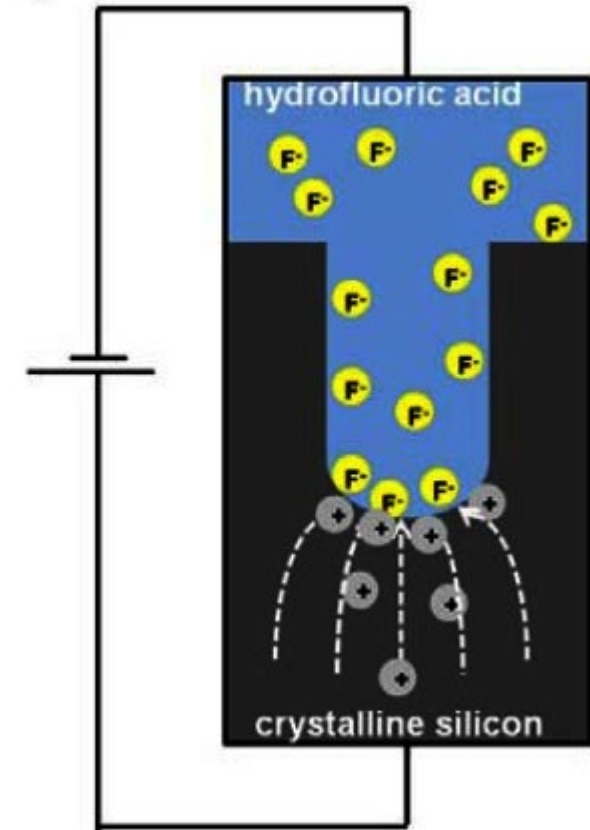
Електрохимична обработка на повърхността на Si:

- **полиране** - при високи плътности на анодния ток и висока концентрация на HF. В кисел воден разтвор повърхността на Si се насища с водород и става химически инертна. При подаване на положителен потенциал, дупките мигрират към границата Si-електролит, повърхностните атоми Si се освобождават от блокиращия ги водород и започват да взаимодействат с електролита и да се разтварят в него. При високи плътности на тока се осигурява висока реактивност на цялата повърхност, като микроиздатините имат по-голяма контактна площ и се разтварят по-бързо.

Електрохимично получаване на порест Si

Електрохимична обработка на повърхността на Si:

- **формиране на порест слой** – при ниски плътности на анодния ток и висока концентрация на HF количеството дупки не е достатъчно за формиране на непрекъснат фронт и разтварянето е локално, съсредоточено в микровдълбините, дефекти в структурата и участъци с механични напрежения. Разтварянето е локално. С течение на времето появилите се пори продължават да нарастват в дълбочината на електрода поради дрейфа на дупките към края на порите, където силата на електрическото поле е по-висока.

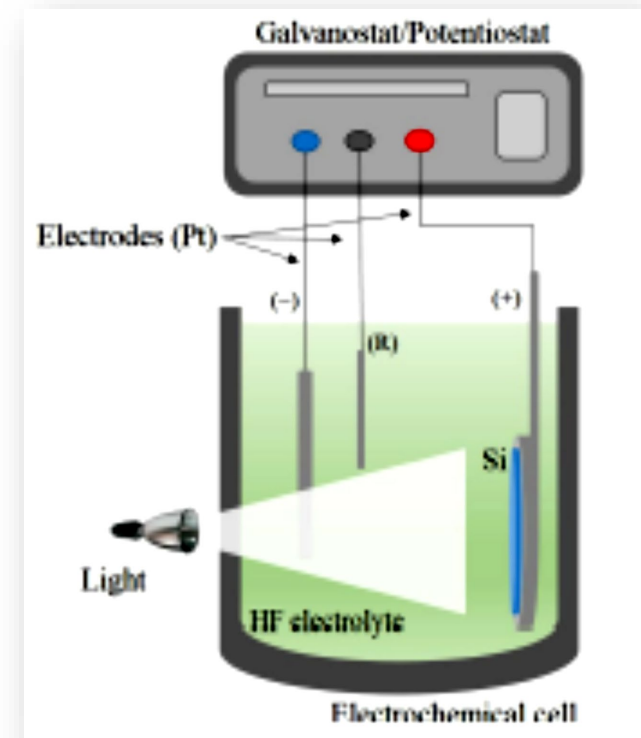


Електрохимично получаване на порест Si

Очевидно в n- и p-тип силиций количеството на дупките са различни и следователно процесите на образуване на пори в n-Si и p-Si имат свои собствени характеристики.

В p-Si дупките са основни носители на заряд и тяхната концентрация е 10^{14} – 10^{18} cm^{-3} . В този случай, като правило, се образуват наноразмерни пори. Фина, силно порьозна структура, подобна на гъба.

В n-Si, където електроните са основни носители на заряд, концентрацията на дупките е изключително ниска (10^2 – 10^6 cm^{-3}). Необходимият минимален брой дупки може да се получи чрез фотогенериране (когато Si-електрод е осветен) или чрез лавинно генериране (при анодиране при високо напрежение). Получената структура на порите се различава значително от предишната и се характеризира с наличието на пори с по-голям диаметър.

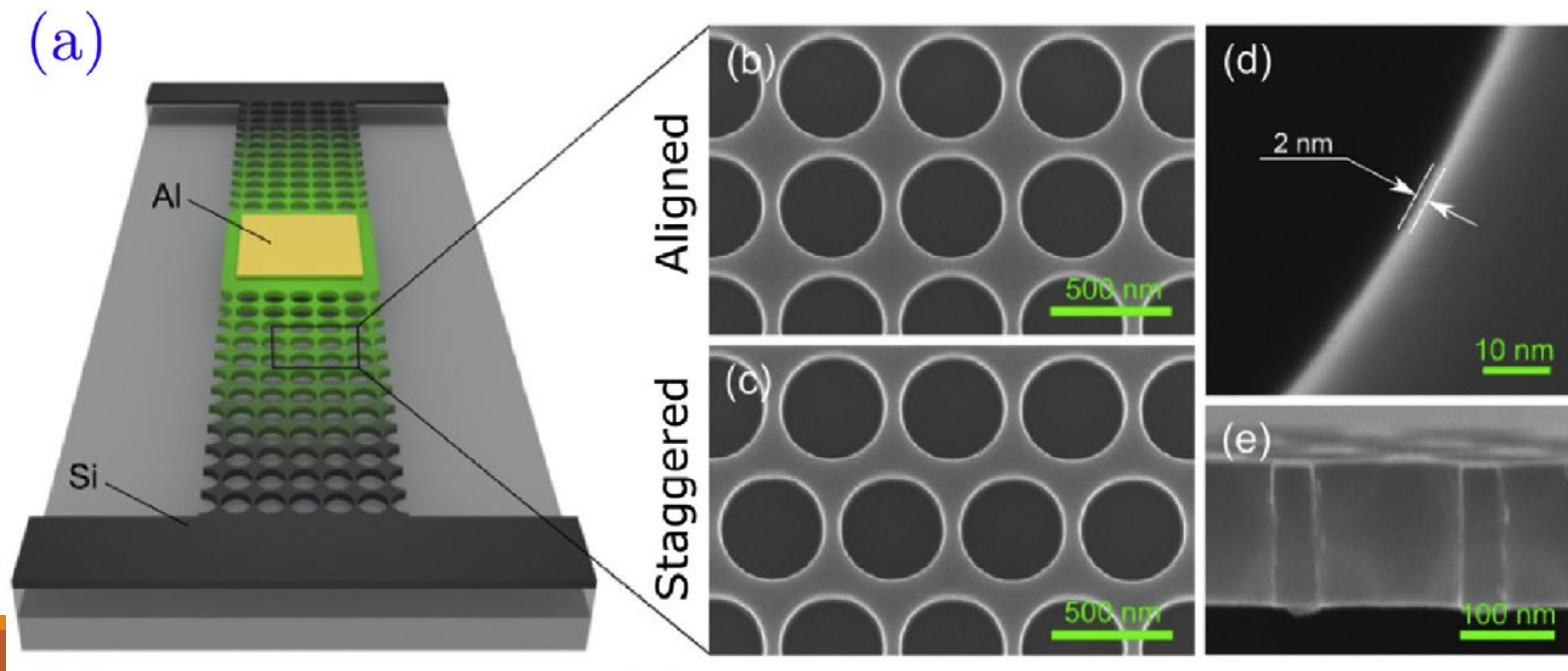


Физични методи за получаване на порест Si

Реактивно йонно ецване през маска (минимален диаметърът на порите от 130 nm).

Предимства – размерът на порите и периодичността им може да се контролира от фотолитографския десен – маска или защитни наноточки.

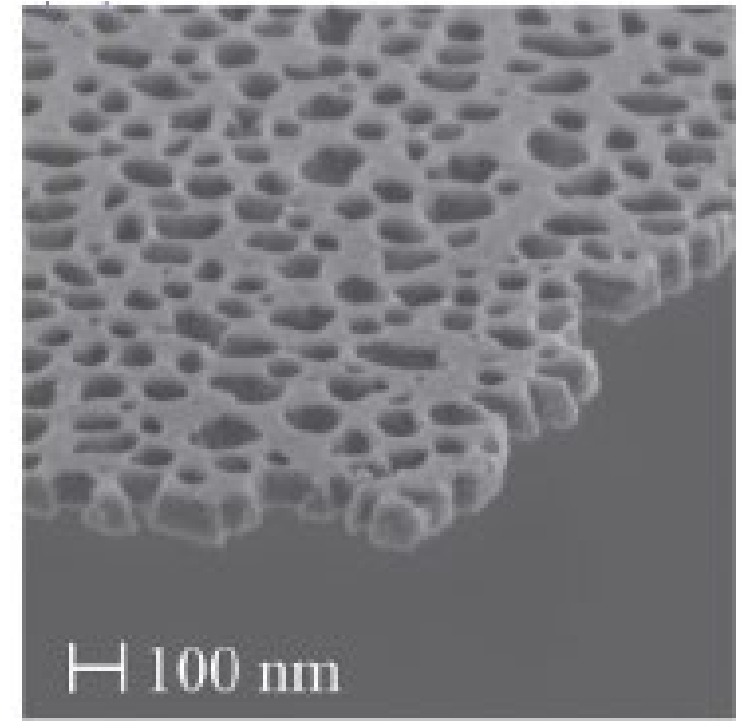
Недостатъци – голяма продължителност, особено когато се използва електронно-лъчева литография



Физични методи за получаване на порест Si

Бързо термично отгряване на аморфен Si, което води до спонтанно образуване на наноразмерни пори. Те се пораждат от зародишообразуване на нанокристали в аморфния силиций (т.нар. нанокристални силициеви мембрани).

Лазерна аблация - лазерно разпрашване на силиций и отлагането му върху подложка.



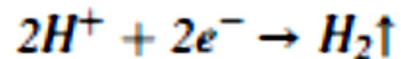
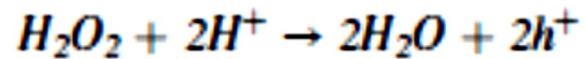
[Thin Solid Films. 631 (2017) 152–160]

Химично ецване с помощта на метал (MACE*)

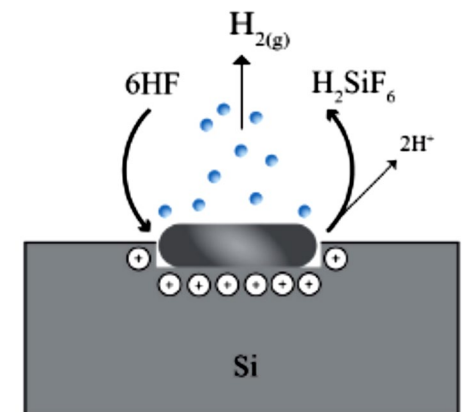
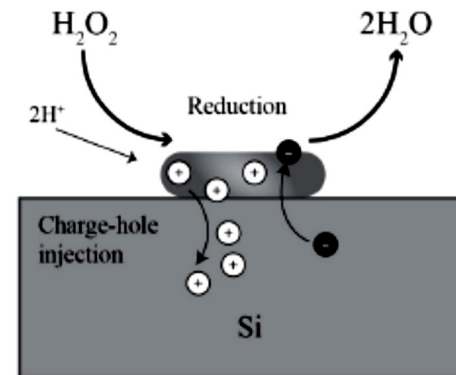
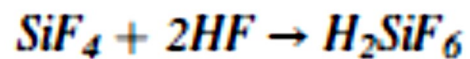
Самокаталитично ецване, базирано на локални едновременно протичащи окислително-редукционни реакции и ецване, осигуряващи образуването на порите.

Отлагане на метални наноструктури върху повърхността на силициевата пластина и окисляване. Окислително-редукционната реакция се разделя на:

(1) Катодна, при която металът играе роля на катод



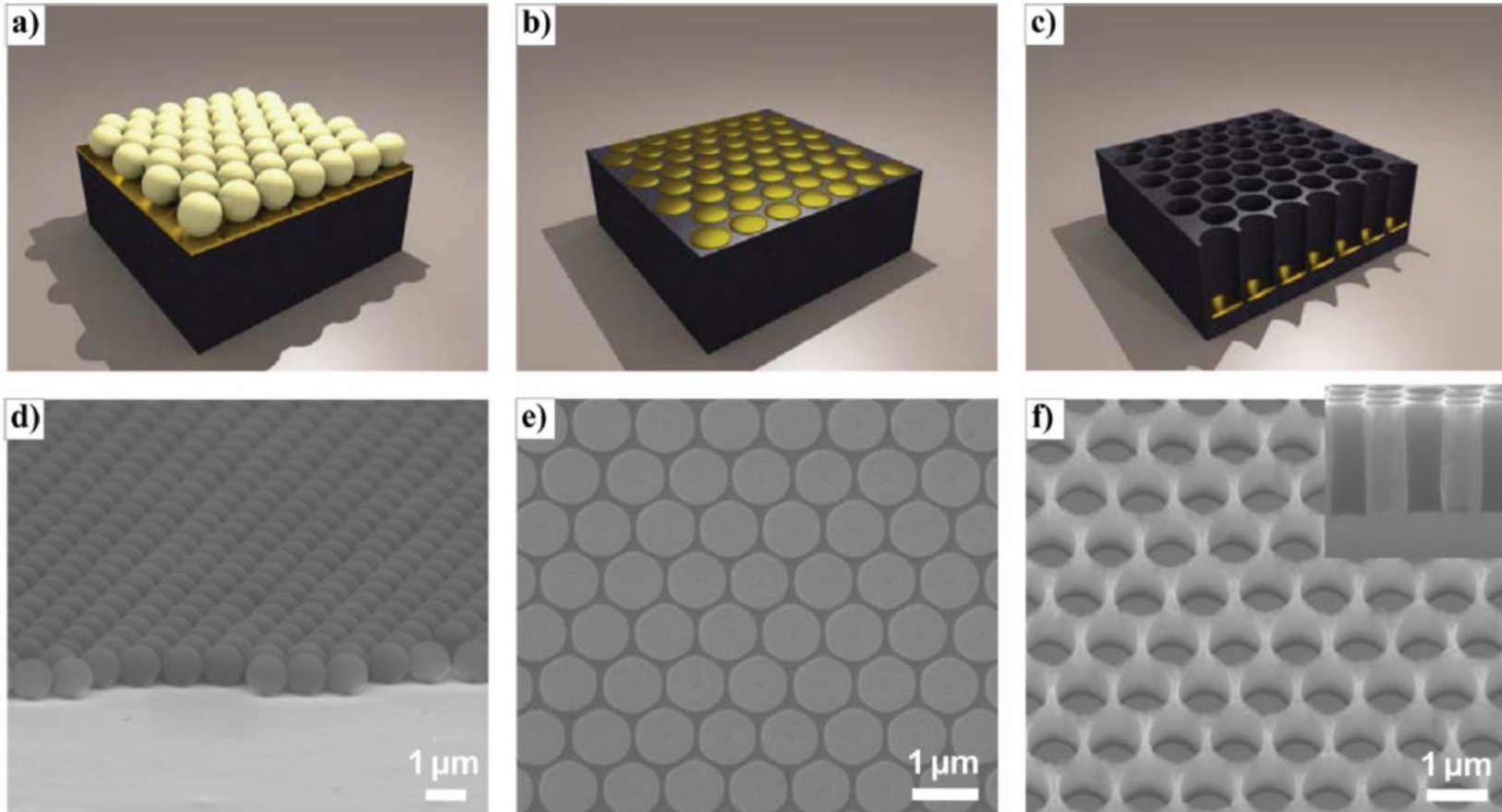
(2) анодна реакция – разтваряне на Si атоми:



Достига се порестост до 90%

Химично ецване с помощта на метал (МАСЕ)

Моделиране на базата на частици и МАСЕ



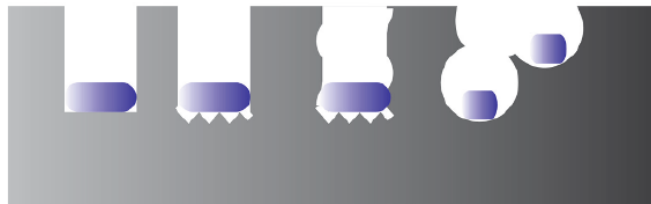
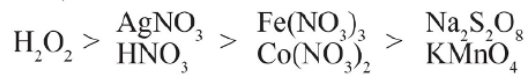
- (a) Отлагане на полистиренови сфери върху покрита с Au силициева повърхност.
(b) Au-дискове, получени след ецване с разпрашване. (c) Подредени дупки след МАСЕ.
SEM микроснимки на (d) монослоя от полистиренови частици, (e) гравирани Au дискове и
(f) поръчах дупки в силиций след МАСЕ.

Химично ецване с помощта на метал (МАСЕ)

Схематични диаграми на параметри, които влияят на анизотропията и скоростта на ецване.

Различните окислителни водят до различни нива на анизотропия

Anisotropy



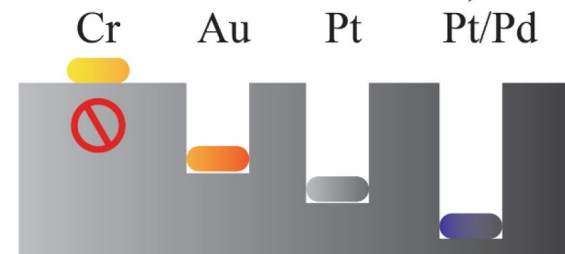
Ниските C_{ox} стимулира ецване на (100), а $\uparrow C_{ox}$ стимулира ецване перпендикулярно на повърхността

[Oxidizer]



Различните метали на катализатора водят до различни скорости на ецване

Etch rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)



Видът на дотиращата добавка определя скоростта на ецването и анизотропията.

Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)/Anisotropy

Etch rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)



Химично ецване с помощта на метал (MACE)

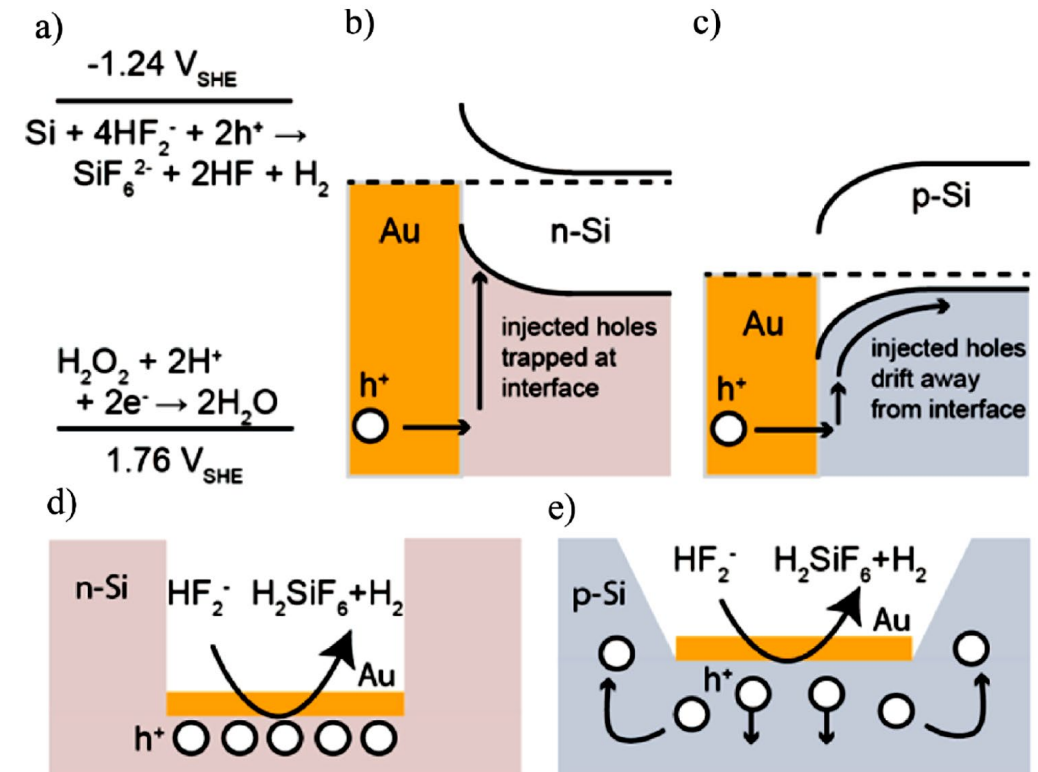
Схематична диаграма на електрохимичните потенциали по време на MACE.

(a) Схематично представяне на редукционните потенциали за двете полуреакции на MACE.

(b и c) показват енергийните диаграми на границата силиций-метал върху n-тип (b) и p-тип (c) силиций.

Докато n-тип силиций задържа зарядите върху границата, p-тип силиция им позволява да се отдалечат от границата към по-благоприятно енергийно състояние.

(d и e) Профили на ецване, получени съответно за n-тип и p-тип, където (d) показва анизотропен профил на ецване, плътно следващ границите и размерите на металния слой, докато профилът в (e) е с малко по-голяма степен на изотропност, тъй като реакцията на ецване е насочена и към страничните стени, като се катализират по-отдалечено окисление и разтваряне от металния слой.



Свойства и предимства на порестия Si

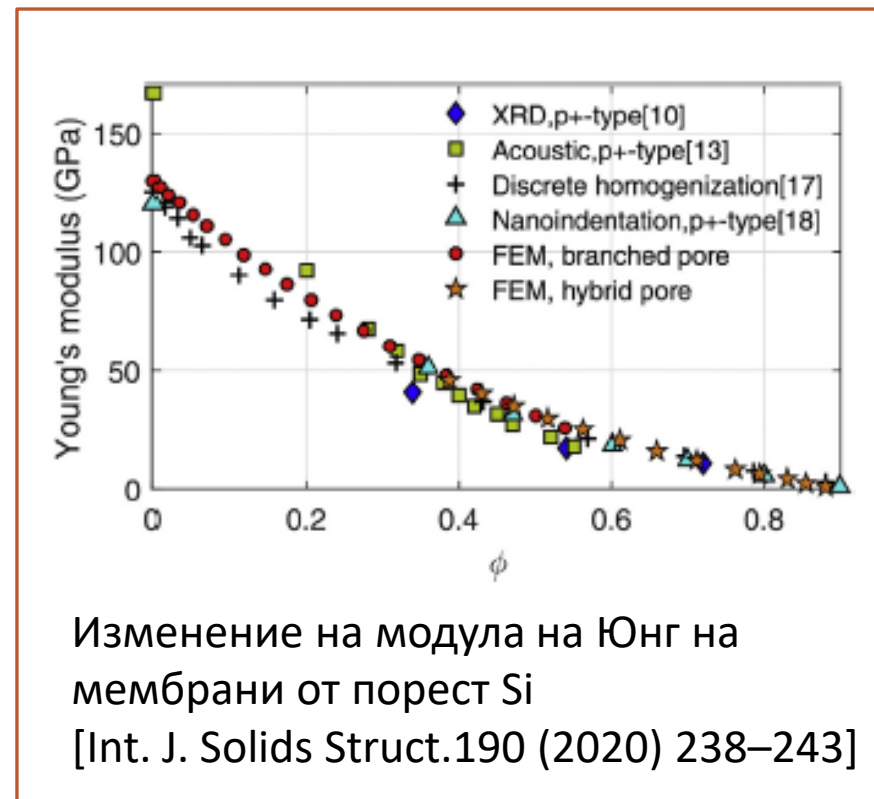
Интересът към порестия силиций се корени във възможността за промяна на свойствата на силиция чрез въвеждането на нано- и микромащабна порьозност в материала. Освен това, тези свойства са силно регулируеми, най-вече чрез фина настройка на структурните характеристики на порестата матрица. Чрез внимателно подбиране на определени морфологични параметри, като порестост, размер на порите или дебелина на слоя, учените са успели да настроят механичните, електрическите, термичните и биохимични свойства на порестия Si.

Свойства

(1) Механични свойства – зависят от трите основни морфологични характеристики: дебелина, порьозност и среден размер на порите. Разбирането и оптимизирането на механичните свойства е важно за производството на устройства, базирани на порест Si, тъй като деформациите на вътрешната структура влияят на химическата реактивност и физичните свойства, а напукването на мембраната влияе върху издръжливостта и работоспособността на устройствата.

Модулът на Юнг намалява с увеличаване на пористостта и се влияе от формата на порите, особено при наличие на разклонения в тях.

Електрохимично формираните порести слоеве са с повишени напрежения на опън.



Свойства

(2) Широк интервал на основните електрически показатели – от полупроводникови (слоеве от порест Si) до диелектрични слоеве (мембрани от порест Si) в приборите и интегралните схеми.

- специфично съпротивление – от 10^{-2} до 10^{11} $\Omega \cdot \text{cm}$ (за монокристален Si 10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$)
Съпротивлението нараства с увеличаване на порьозността и дебелината
- диелектрична проницаемост – от 1,75 до 12 (при порьозност от над 70 % до 5%)

Благодарение на своята висока стойност на ефективно съпротивление и ниска проницаемост, PSi е полупроводников субстрат, който въвежда ниски електромагнитни загуби, намалено паразитно свързване (кръстосани смущения) и премахва изкривяването на хармониците на сигнала (намаляване с повече от 100 dB).

Свойства

(3) Транспортни процеси в порестия Si – определят се от физичните свойства (размер на порите, дебелина на мембраната и порьозност). Транспортните процеси са значително подобри при самостоятелна (проходна) мембрана от порест Si (PSiM) в сравнение с порест слой (PSi). Следователно за сензорни приложения с дифузионно ограничени процеси не се използват слоеве, а мембрани.

(4) Топлинни свойства - до 10 пъти по-ниска топлопроводност за мембрани в сравнение с порести слоеве.

Топлопроводимостта се подобрява с намаляване на порьозността (с един порядък или повече), при преминаване към по-правилни и по-подредени пори.

Чрез внимателно подбиране на морфологията на PSiMs може да се постигне топлопроводимост от $\sim 0,9$ W/m.K и висока до ~ 55 W/m.K. Това представлява намаление с до два порядъка в сравнение с топлопроводимостта на компактен Si (150 W/m.K при стайна температура).

Свойства

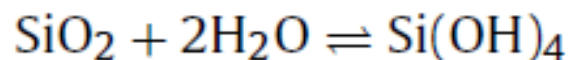
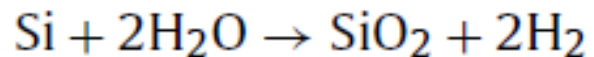
- (5) Оптични свойства – могат да бъдат настроени според размера на порите и дълбочината
- индекс на пречупване – от 1,2 до 3,5
 - фотолуминесценция
 - Установена е връзка между диелектричната проницаемост и спектрите на преминаване и поглъщане.
 - Мембраните от порест Si имат висока прозрачност в средните дължини на вълната на инфрачервения (MWIR) спектър, като същевременно е силно абсорбират по-къси и по-дълги дължини на вълната. Абсорбционните свойства са свързани с вибрационния режим от повърхностни примеси.
 - При външно оптично въздействие пропускливостта на порестите слоеве намалява (до 50% за $n.10 - n.100 \text{ ps}$) поради увеличаване на възбудените свободни носители, които гасят светлината. – при външно възбуждане на свободни носители

Свойства

(6) Биохимични свойства

Порестият силиций е биосъвместим.

Прясно полученият Psi е естествено биоразградим във физиологични разтвори. Повърхността е силно реактивоспособна и бързо се окислява в присъствие на вода. В зависимост от рН, този оксид може да реагира с вода до образуване на силициева киселина:



Тази реакция протича бавно в кисели разтвори (рН<7), но е силно разяждаща в алкална среда.

Във физиологично рН разтварянето е много бавно.

Химичната устойчивост се подобрява чрез термично окисление, хидросиланизиране (създаване на Si-H връзки), послойно атомно отлагане (ALD) и термично хидрокарбониране.

Приложения на порестия силиций



Основни предимства

- Съвместимост с технологичните операции на силициевата микроелектроника за разнообразни електронни и оптични устройства, базирани на слоеве с ниска, средна, висока порьозност и макропорьозни регулярни структури.
- Възможност за създаване на светодиоди, фотодетектори и светловоди от Si, които в една твърдотелна верига могат да се обединят в единен комплексен излъчвател – оптична среда за предаване на информация – приемник.
- В рамките на един процес на електрохимично ецване чрез вариране на режимите (плътност на тока на анодиране, засветяване) може да се получат многослойни структури, при които всеки слой притежава зададена пористост и геометрия на порите.

Приложения на порестия силиций

(1) Електроника

	Вид порест Si/дебелина	Приложения
F	мезопорест 46 μm	RF изолираща и носеща основа за микропроизводни индуктори
S	мезопорест 10 μm	MEMS-базирани прегрети контурни топлинни тръби
M	макропорест 600 nm	устройство за управление на топлината
S	мезопорест 300 μm	Топлоизолационен слой за високотемпературни микронагреватели
F	макропорест 2,46 μm	Гъвкаво оптоелектронно устройство
F	мезопорест 1,92 μm	Модулятор за фотодетектор
FT	мезопорест 380 μm	CMOS съвместима RF изолираща основа

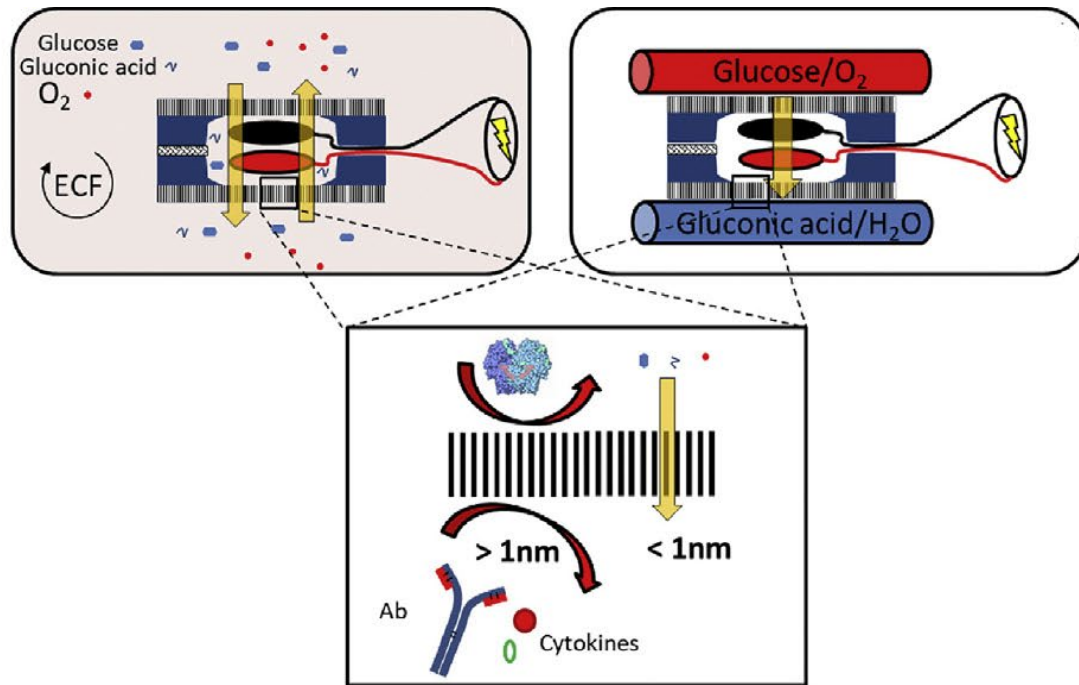
C - търговски, F - свободностоящ, FT - пълна дебелина, L - страничен, M – microfabricated (неелектрохимични), S – слоеве върху Si.

Приложения на порестия силиций

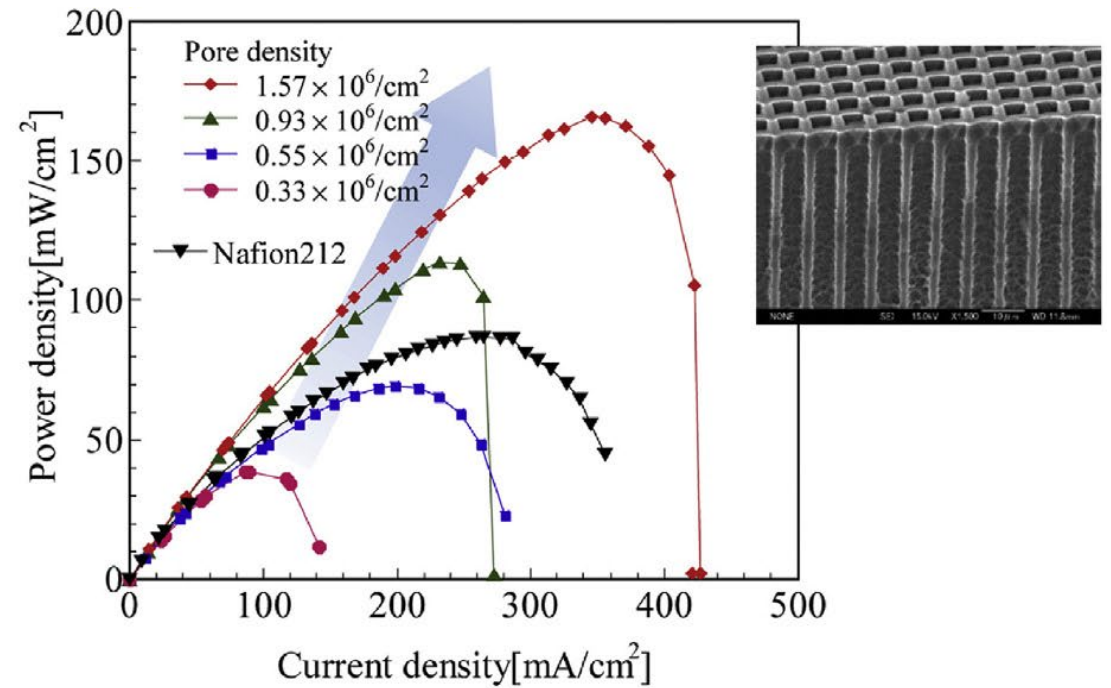
(2) Преобразуване на енергия

	Вид порест Si/дебелина	Приложения
F	микро/макропорест 10–30 μm	абсорбатор с широка междина за слънчеви клетки
S	мезопореста $\sim 70 \mu\text{m}$	имплантируема глюкозна биогоривна клетка
S	мезопореста 5–20 μm	йонообменна мембрана за микро горивни клетки
S	мезопореста 50 μm	анионообменна мембрана за глюкоза/O ₂ микро горивна клетка
S	макропорест 125 μm	мембранно-електроден комплект за H ₂ /въздушно хранвани микрогоривни клетки
S	макропорест 230 μm	микрофлуиден електрически генератор
S	мезопорест 13 μm	монолитен Si електрод за микро горивни клетки
F	макропорест 50 μm	Анод за литиево-йонни батерии
F	мезопорест 200 μm	Анод за литиево-йонни батерии
M	макропорести 5 μm	Електродни решетки за микро горивни клетки
S	микро/макропорести 210 μm	Електроди с висока проводимост за микро горивни клетки
M	макропореста 280 μm	йонообменна мембрана за фотоелектрохимична клетка
S	макропорест 50 μm	Електрод за метанол микро горивна клетка
S	макропорест 60 μm	катод за самодишащи микрогоривни клетки
FT	мезо/макропористи 500 μm	мембранно-електроден монтаж за водород/кислород микро горивни клетки
S	мезопореста 100 μm	протонна обменна мембрана за метанолни микро горивни клетки
S	мезо/макропреста 80-100 μm	первапорационна мембрана за микрогоривни клетки, хранвани с метанол

Примери за микро горивни клетки и тяхната производителност:



Глюкозни микроторивни клетки за захранване на имплантирани медицински устройства,



изпълнение на базирано на мембрана от порест Si във водородна микроторивна клетка

Приложения на порестия силиций

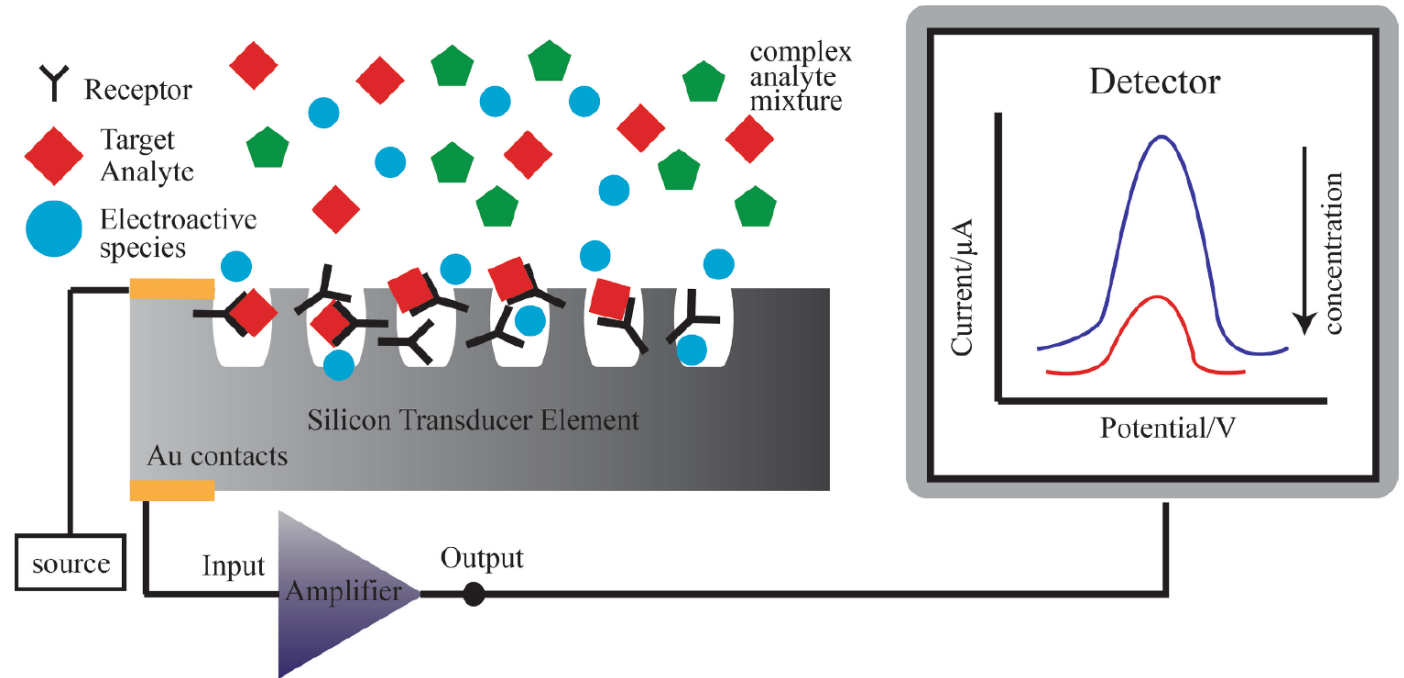
(3) Сензорни устройства

	Вид порест Si/дебелина	Приложения
S	макропорест ~50 μm	електрофизичен детектор на NO_2 газ
F	мезопорест 1,7 μm	Сребърно модифициран сензор за SERS-базирано откриване на RNA
L, S	мезопорест 10-20 μm	интерферометричен преобразувател за откриване на разтворители
F	мезопореста 1,6 μm	Оптична детекция на етанолни пари
S	мезопореста 2,5 μm	импедансна спектроскопия на образуването на липидна мембрана
F	мезопорест 29 μm	Електростатичен сензор за пари на изопропанол
F, M	мезомакропорен 5,5 μm и мезопореста 15 nm	оптично откриване на говежди серумен албумин
F	мезопореста 17-21 μm	оптично откриване на концентрации на разтворен газ в течности
M, S, C	мезопореста 50 nm	базирана на нанопори отчитане на ДНК транслокация
F	мезопореста 870 nm	сензори дотирани със сребро за мултидетекция
F	мезомакропорен 4,5 μm	електрохимично откриване на MS_2 бактериофаг
F	мезомакропорен 4,5 μm	електрохимично откриване без етикети на бактериален токсин
C	макропореста 475 μm	3D сензорна матрица с течна сърцевина
M	макропореста 50 μm	имуноанализ за специфични подгрупи левкоцити
S	макропорест 1-3 μm	трансмембранно отчитане на протеини
S	мезопореста 4-15 μm	оптично откриване на ензимна адсорбция

Приложения на порестия силиций

(3) Сензорни устройства

Схематично представяне на основен биосензор от наноструктуриран силиций. Силицият е модифициран с биохимични рецептори, които свързват мишената селективно. Анализът блокира електроактивен вид да достигне повърхността и измереният ток намалява.



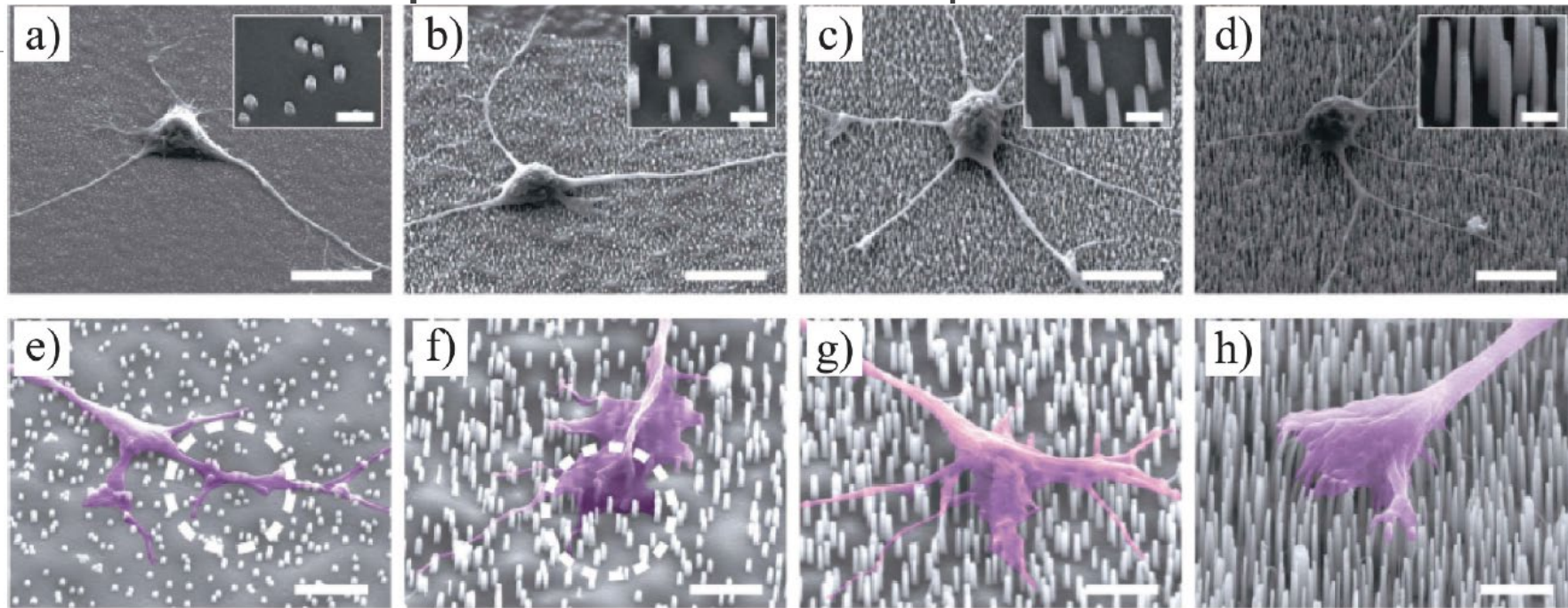
Приложения на порестия силиций

(4) Медицина

	Вид порест Si/дебелина	Приложения
F	макропорест 4,29 μm	пластир за доставяне на лекарство и оптичен мониторинг на освобождаването на лекарството
M	макропореста 50-60 nm	култивиране на съдови ендотелни клетки на човешка пъпна вена
M	макропореста 500 nm	реконструкция на чревна преграда чрез клетъчна култура
M	мезопореста 75 nm	хемодиализна мембрана с висока способност за елиминиране на токсини
M	макропорест 30 μm	трансмиграционен анализ за ракови клетки
F	мезопорест 276 μm	скеле за култура на епителни клетки на устната лигавица
C	макропорест 1–10 μm	помощен материал при изследване на липидни мембрани, обхващащи пори
M	мезопореста 30 nm	клетъчна култура на ендотелни клетки
F	макропорест 12–15 μm	тъканно скеле, интегрирано с хидрогелни клетки
M	макропоресто 5 μm	микрофлуидно устройство в белия дроб
M	макропореста 10 μm	култура на чревни епителни клетки
S	Макропореста 130–150 μm	механичен клетъчен лизис и изолиране на ДНК
F	мезопореста 4–5 μm	имплантируемо скеле за клетъчна култура

Приложения на порестия силиций

(4) Медицина



Растеж на неврони върху SiNW масиви, получени чрез MACE.

(a-h) представят SEM микрографии на ембрионални (E18) хипокампални клетки на плъх, отгледани върху силициеви наноколони с фиксиран диаметър и различна дължина от 300 nm (a, e), 900 nm (b, f), 1300 nm (c, g) и 2000 nm (d, h). Вметките в (a-d) показват увеличени изгледи на наноколоните. Снимките (e-h) показват увеличени изгледи и оцветени върховете на невритни израстъци от клетките, изобразени на (a-d).

Приложения на порестия силиций

(5) Микрофлуидни системи

	Вид порест Si/дебелина	Приложения
M	мезопореста 15 nm	селективна филтрация по размер и заряд
S	мезопореста 5 m	филтриране на малки биологични молекули от смеси
L	мезопореста 10–20 m	селективна филтрация по размер и заряд
S	макропореста 215 m	електро-осмотична помпа