

06;11

Нановолокнистый углерод в градиентно-пористой структуре кремния

© В.В. Старков, А.Н. Редькин, С.В. Дубонос

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Московская обл.

E-mail: starka@ipmt-hpm.ac.ru

Поступило в Редакцию 15 сентября 2005 г.

Создана градиентно-пористая структура кремния, на основе которой изготовлены кремниевые мембраны со сквозными отверстиями. Поры в кремнии изменяются с глубиной по сечению и структуре. Для увеличения удельной площади на поверхности макропор сформирован слой углеродных нановолоконных трубок. Созданная структура является основой для последующего формирования интегральной структуры электродов твердополимерных топливных элементов с удельной площадью электропроводящей поверхности по углероду не менее $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

PACS: 61.46.Fg, 81.05.Rm

В настоящее время сформировалось достаточно устойчивое направление фундаментальных и прикладных исследований, связанное с созданием твердополимерных топливных элементов на основе кремния и так называемой кремниевой технологии. Основным отличием нового топливного элемента являются кремниевые электроды (анод и катод). Электроды на основе кремния способны интегрировать в монолитном исполнении функциональные возможности большинства дискретных компонентов, из которых традиционно собираются топливные элементы. В то же время для обеспечения необходимой эффективности кремниевый электрод должен обладать по возможности более низкой электропроводностью, большей проницаемостью для водорода и продуктов реакции, а также возможно более развитой проводящей поверхностью для формирования на ней необходимых каталитических и протонпроводящих слоев [1]. С целью реализации этих задач была разработана градиентно-пористая структура кремниевого электрода с капсулированными в макропоры углеродными нановолокнистыми слоями.

1. Создание градиентно-пористой структуры кремния. Градиентно-пористая структура формировалась с помощью глубокого анодного травления монокристаллического кремния p -типа проводимости с удельным сопротивлением $50\text{--}80\ \Omega \cdot \text{см}$. Исходные пластины имели поверхностную ориентацию (100) и были полированы с обеих сторон, толщина пластин составляла $420\ \mu\text{м}$. Травление осуществлялось по методике, подробно описанной в [2]. Как показано в [3], после формирования затравочной структуры пор изменение плотности анодного тока травления приводит к контролируемому формированию пористой структуры с переменным сечением пор по глубине. В настоящей работе для создания градиентно-пористой структуры была использована другая закономерность, установленная в [2], а именно, зависимость диаметра пор от ингредиентного состава раствора, используемого для глубокого анодного травления кремния. На первом этапе травление осуществлялось в смеси, состоящей из плавиковой кислоты, изопропилового спирта и воды в соотношении 6:9:25. Скорость травления (скорость роста пор по глубине) при комнатной температуре составляет $0.5\text{--}0.6\ \mu\text{м}$ в минуту. На втором этапе осуществлялась замена раствора на раствор, состоящий из смеси плавиковой кислоты с этиловым спиртом в соотношении 1:1. Скорость роста пор в этом растворе составляет $0.6\text{--}0.8\ \mu\text{м}$ в минуту. На обоих этапах процесс осуществлялся при одной и той же плотности тока в режиме генератора тока. После формирования слоев необходимой толщины оставшаяся часть пластины удаляется механической шлифовкой. На рис. 1 представлено изображение скола такой градиентно-пористой структуры. Отчетливо видны два слоя с различной структурой пор. На первом этапе (верхняя часть структуры) формируется равномерная структура пор, расположенных перпендикулярно к плоскости травления. Средний диаметр этих пор около $5\ \mu\text{м}$. На втором этапе формируются поры, являющиеся продолжением вышерасположенных пор, сформированных на первом этапе. Однако поперечное сечение их примерно в три раза меньше, они характеризуются более беспорядочным расположением по объему. Необходимо отметить, что, используя экспериментальные зависимости пористости структуры от параметров процесса анодного травления и удельного сопротивления кремния [2,3], возможно контролируемо изменять структуру пор по глубине. Такие пористые мембраны могут найти применение для решения различных практических задач и, в частности, в качестве электродов топливных элементов.

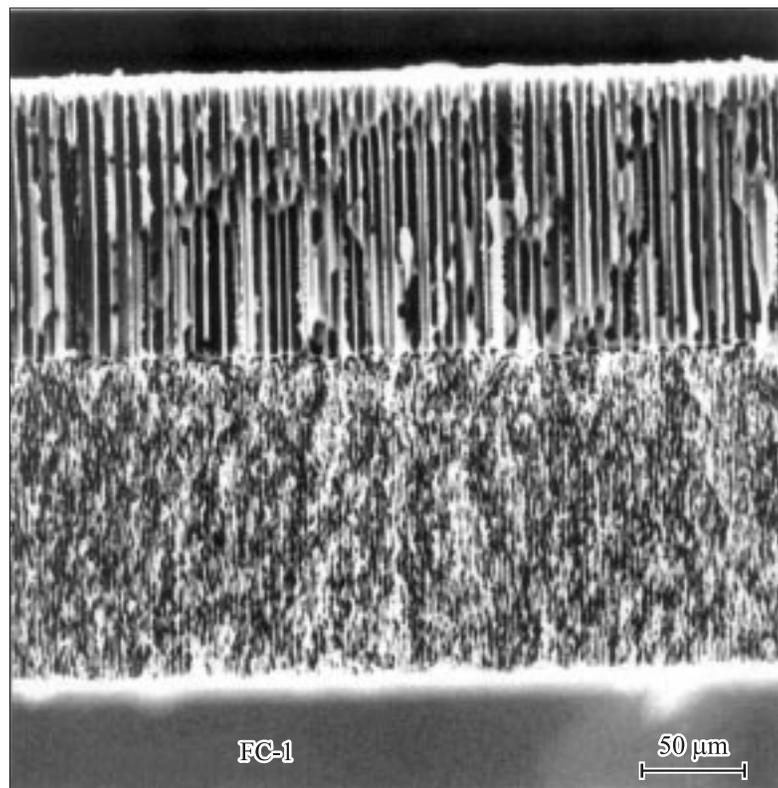


Рис. 1. Изображение скола градиентно-пористой структуры кремния.

2. Формирование слоя нановолокнистых углеродных трубок на поверхности макропор. С целью увеличения удельной поверхности на электропроводности градиентно-пористого кремния разработана технология газофазного пиролитического осаждения слоя углеродного волокнистого наноматериала на поверхности макропор. Для этого была использована ранее разработанная методика каталитического пиролиза паров этанола [4]. В настоящей работе процесс проводили по следующей схеме. Для нанесения катализатора на поверхность пор образцы градиентно-пористого кремния пропитывали 10%-ным водным раствором нитрата никеля. После сушки на воздухе образец помещали

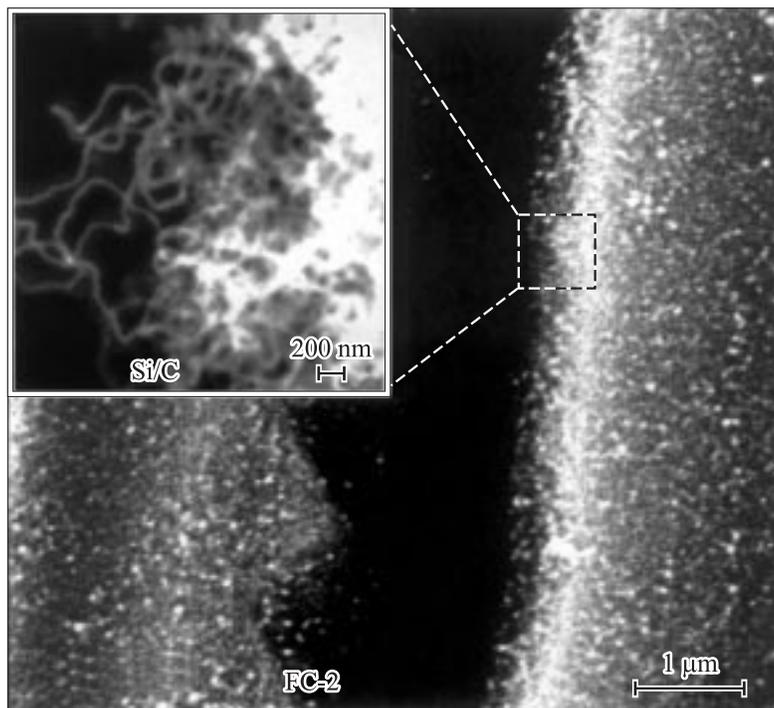


Рис. 2. Изображение углеродной нановолокнистой структуры на внутренней поверхности кремниевых макропор. На вставке изображение, полученное с помощью сканирующего просвечивающего микроскопа.

в кварцевый реактор, в котором проводили пиролитическое осаждение углеродного нанодепозита при давлении 0.1 atm и температуре 600°C в течение 30 min. Расход этанола составлял 5 ml/h. Газом носителем служил аргон с расходом 1 l/h. Как было показано ранее [4], процесс осаждения углеродного волокнистого наноматериала при каталитическом пиролизе паров этанола протекает строго селективно, а получаемый материал практически не содержит сажи. Благодаря этому, при условии равномерного распределения катализатора, на поверхности пор происходит формирование сплошного нановолокнистого слоя углерода (рис. 2). Такие условия синтеза, при которых зарождение углеродного нановолокна происходит непосредственно на поверхности кремния,

обеспечивают хорошую адгезию и электрический контакт между выращенным слоем и кремниевой основой. Согласно предварительным измерениям, удельная поверхность углеродного волокнистого наноматериала, выращенного описанным способом, превышает $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Нановолокнистый слой углерода достаточно однородно расположен на всей поверхности макропор (рис. 2), толщина слоя составляет около $0.1\text{--}0.4 \mu\text{m}$ и зависит в основном от режима осаждения. Слой представляет собой смесь нановолокон и нанотрубок. Толщина волокон колеблется в диапазоне $30\text{--}150 \text{ nm}$, внешний диаметр нанотрубок составляет $20\text{--}50 \text{ nm}$ [4]. Поверхностное сопротивление пористой структуры с толщиной углеродного слоя порядка $0.35 \mu\text{m}$, по крайней мере, в четыре раза ниже, чем аналогичное без наноуглеродного слоя.

Выводы.

1. Разработана методика и изготовлены градиентно-пористые структуры на основе кремния. Пористые мембранные структуры могут с успехом применяться в качестве различных фильтров, капиллярных насосов и т.д. В первую очередь предполагается использовать их в качестве электродов твердополимерных топливных элементов.

2. Впервые экспериментально продемонстрирована возможность формирования однородных нановолокнистых углеродных слоев на поверхности макропористых структур кремния.

3. Нановолокнистые углеродные слои на порядки увеличивают удельную поверхность макропористой структуры кремния и существенно снижают ее поверхностное сопротивление.

Список литературы

- [1] Старков В.В. // Тез. докл. конф. „Физические проблемы водородной энергетики“. 29.11.2004 г., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург. С. 45–46; Сб. тез. IX Международного семинара „Российские технологии для индустрии“. Альтернативные источники энергии и проблемы энергосбережения. 30.05.2005 г., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург. С. 20–21.
- [2] Старков В.В., Цейтлин В.М., Конли И. и др. // Микросистемная техника. 2001. № 7. С. 35–39.
- [3] Старков В.В., Старостина Е.А., Конли И. и др. // Микросистемная техника. 2001. № 8. С. 34–38.
- [4] Редькин А.Н., Маляревич Л.В. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 433–437.