

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

На правах рукописи

УДК 539.23

Невзоров
Станислав Андреевич

**ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-
ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ
магистерской диссертации на соискание степени
магистра технических наук

по специальности 1-41 80 04 «Нанотехнологии и наноматериалы (в электро-
нике)»

Научный руководитель
канд. техн. наук
БОНДАРЕНКО Анна Витальевна

Минск 2016

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Бондаренко Анна Витальевна,
кандидат технических наук, заместитель проректора по научной работе учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент:

Насонова Наталья Викторовна,
кандидат технических наук, доцент кафедры защиты информации учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Защита диссертации состоится «22» июня 2016 г. года в 9⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч.корп., ауд. 114, тел.: 293-89-92, e-mail: kafei@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

На данный момент существует необходимость повышения стабильности, емкости и времени жизни источников питания, обеспечивающих длительное функционирование портативных электронных устройств. В течение последнего десятилетия наблюдается значительный рост количества публикаций по разработке новых материалов, которые могли бы стать эффективной заменой углеродосодержащих материалов, используемых в настоящее время для изготовления коммерчески доступных литий-ионных источников питания.

Верхний предел теоретической емкости кремния по отношению к литию составляет 4200 мАч/г, что более чем в 10 раз превышает значение для графита (372 мАч/г), который традиционно используется в анодах литий-ионных источников питания. Однако, многократно повторяющиеся процессы зарядки-разрядки приводят к быстрому разрушению кристаллической решетки кремния и выходу источника питания из строя. Использование наноструктурированного кремния, в частности, пористого кремния (ПК) и его разновидностей таких, как кремниевые нанонити (КН), можно избежать их быстрого разрушения. Кремниевые кристаллиты имеют размеры нанометрового диапазона, что создает меньшие напряжения в кристаллической решетке при литировании (насыщении литием) и делитировании (обеднении литием). Кроме того, большая удельная площадь поверхности наноструктурированного кремния способствует увеличению зарядной емкости. Именно по этим причинам наноструктурированный кремний рассматривается в качестве перспективного материала для анода литий-ионных источников питания.

К настоящему времени исследовано и разработано большое количество методик для получения наноструктурированного кремния. Наибольшее распространение среди методов формирования ПК получило электрохимическое анодное травление (анодирование), принцип которого заключается в создании наноструктур по технологии «сверху-вниз». С другой стороны, для получения слоев КН, которые во многих представляют собой разновидность ПК, чаще используют подход «снизу-вверх», заключающийся в последовательном наращивании наноструктур путем газофазного осаждения. Однако в последнее время достаточно большое внимание уделяется формированию КН методом металл-стимулированного химического травления (МСХТ), благодаря которому в значительной степени повышается качество нанонитей и снижается стоимость процесса их приготовления.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Литий-ионные аккумуляторы на основе углеродосодержащих материалов (графита) уже широко используются на практике. Тем не менее, требования улучшения характеристик источников питания, в частности, для портативных устройств обуславливает продолжение активных исследований в этой области.

Использование КН и ПК в значительной степени позволит увеличить показатель емкости литий-ионных источников питания, так как теоретическая емкость кремния больше, чем в 11 раз превышает теоретическую емкость графита по отношению к литию. Кроме того, благодаря низкой толщине кремниевых кристаллитов, такая структура способна выдерживать большее количество циклов зарядки и разрядки. Таким образом, повышается время жизни источника питания и, следовательно, время работы портативного устройства.

Степень разработанности проблемы

Использование наноструктурированного кремния в качестве замены современным углеродосодержащим материалам в литий-ионных источниках питания отражено в ряде патентов и научных работ. Многими авторами предложено использовать наноструктурированный кремний в виде ПК, КН, а также иных модификаций и использованием литографических процессов. Также, для повышения износостойкости структуры при циклировании, было предложено покрывать структуры углеродными материалами, медью и пр.

На данный момент нет результатов по тестированию массивов КН с небольшой толщиной слоя при низких плотностях тока.

Цель и задачи исследования

Цель данной работы заключается в исследовании закономерностей формирования ПК и КН методами электрохимического и химического травления, процессов литирования/делитирования и изучении свойств полученных структур для применения в качестве электродов литий-ионных источников питания.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулированы следующие задачи:

- 1) провести анализ современного состояния научных исследований по методам формирования, свойствам и применению ПК и КН в качестве материалов анодов литий-ионных источников питания;
- 2) разработать методики формирования ПК и КН;
- 3) разработать методики литирования/делитирования ПК и КН;

- 4) исследовать закономерности процессов формирования ПК и КН;
- 5) исследовать закономерности литирования/делитирования ПК и КН;
- 6) изучить влияние процесса литирования/делитирования на морфологию ПК и КН;
- 7) на основании полученных результатов разработать рекомендации по дальнейшим исследованиям ПК и КН для применения в литий-ионных источниках питания.

Объектом исследования является наноструктурированный кремний, а именно, структуры ПК и КН.

Предметом работы являются закономерности процессов электрохимического и химического формирования ПК и КН и их тестирования методом литирования/делитирования.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)».

Теоретическая и методологическая основа исследования

В основу диссертации легли результаты зарубежных исследований по формированию и изучению особенностей формирования КН и ПК, а также по их тестированию для применения в качестве материала анода для литий-ионных источниках питания.

Для получения экспериментальных образцов КН и ПК был использован метод металл-стимулированного химического травления и электрохимического анодирования соответственно.

Информационная база для анализа морфологических особенностей структур методом сканирующей электронной микроскопии и электрохимического тестирования методом литирования/делитирования была сформирована на основе статистических данных.

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке метода металл-стимулированного химического травления с целью формирования КН, тестировании полученных структур методом литирования/делитирования при различных плотностях тока.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Двухэтапное металл-стимулированное химическое травление сильно легированного кремния дырочного типа проводимости, заключающееся в иммерсионном осаждении наночастиц серебра из раствора, содержащего 10 мМ AgNO_3 и 2,5 М HF , и последующем травлении кремния в растворе 5 М HF и 0,3 М H_2O_2 позволяет формировать высокоупорядоченный массив вертикальных КН, диаметр которых варьируется в пределах 20 – 200 нм.

2. Литирование и делитирование кремниевых нанонитей диаметром 2,5 нм в растворе 1 М хлорида лития в диметилсульфоксиде позволяет достигнуть величины разрядной емкости 2260 мАч/г, что на порядок выше, чем емкость экспериментальных наноструктур на основе углерода.

3. Литирование и делитирование пористого кремния и кремниевых нанонитей в растворах на основе хлорида лития и диметилсульфоксида при плотности тока 1 мА/см² позволяет свести к минимуму эффект деградации кремниевых наноструктур, что обеспечивает проведение 3 – 25 циклов зарядки-разрядки.

Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что в ней предложен двухэтапный метод металл-стимулированного химического травления. Также предложен метод электрохимического литирования/делитирования кремниевых наноструктур при различных плотностях тока. Представлены результаты формирования КН, выявлена зависимость изменения структуры от морфологии серебряной пленки. Также представлены результаты формирования пористого кремния методом электрохимического анодирования. Полученные структуры протестированы методом литирования/делитирования с целью регистрации максимального времени удержания ими заряда.

Практическая значимость диссертации состоит в том, что на основе предложенных методик можно сформировать структуры ПК и КН для их практического применения в качестве материалов анодов для литий-ионных источников питания.

Апробация и внедрение результатов исследования

Результаты исследования были представлены на 52-й научной конференции студентов БГУИР, «Porous Semiconductors–Science and Technology 2016» (Таррагона, Испания), E-MRS 2015 Fall Meeting (Варшава, Польша). Помимо этого, был подан тезис на международную научную конференцию «Advanced Materials and Technologies», 2016 (Паланга, Литва).

Результаты формирования кремниевых нанонитей были апробированы

на Республиканском конкурсе научных работ студентов 2015. Работа в соавторстве была удостоена награды лауреата конкурса.

Публикации

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в семи опубликованных работах.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения, библиографического списка и графического материала. Общий объем диссертации – 82 страницы. Работа содержит 38 рисунков. Библиографический список включает 59 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы формирования кремниевых нанонитей и пористого кремния, необходимость их использования в качестве материалов анода литий-ионных источников питания, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** рассматриваются существующие методики формирования пористого кремния методом электрохимического анодирования и кремниевых нанонитей методом металл-стимулированного химического травления. Также проанализирован ряд публикаций, направленных на исследование электрохимического тестирования наноструктурированного кремния с целью применения в литий-ионных источниках питания.

Во **второй главе** приведено описание методик электрохимического анодирования и металл-стимулированного химического травления. Также приведено описание методик исследования сформированных структур. Помимо этого рассмотрено оборудование, необходимое для проведения литирования/делитирования и исследования свойств полученных структур.

В **третьей главе** представлены результаты иммерсионного осаждения наночастиц серебра на поверхность монокристаллического кремния, химического травления полученных структур серебро/кремний с целью получения

упорядоченного массива кремниевых нанонитей, зависимостей формирования кремниевых нанонитей и пористого кремния.

В четвертой главе представлены результаты электрохимического тестирования пористого кремния и кремниевых нанонитей с целью регистрации максимального времени удержания заряда. Представлены основные емкостные показатели протестированных структур, а также степень их деградации по результатам литирования/делитирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы был изучен метод МСХТ, а также детально рассмотрено влияние различных факторов на процесс осаждения металла на монокристаллический кремний, который имеет место на первом этапе МСХТ. В частности, изучено влияние типа металла, концентрации нитрата серебра и HF в растворе на процессы химического осаждения серебра и химического травления кремния, а также влияние времени осаждения серебра на процесс формирования наночастиц на поверхности кремниевой подложки и времени химического травления на формирование массива КН. Кроме того, были отмечены отдельные морфологические особенности полученных структур. Установлены зависимости формирования ПК методом электрохимического анодирования.

Сформированные структуры ПК и КН были протестированы в качестве материала анода для литий-ионных источников питания. Экспериментально было установлено, что циклирование при низких плотностях тока позволяет увеличить время удержания заряда материалом, а также уменьшить количество побочных продуктов электрохимических реакций. Выявлено, что обе разновидности наноструктурированного кремния являются перспективными материалами, обладающими необходимыми свойствами для литирования/делитирования с целью их практического применения в литий-ионных источниках питания. Использование таких структур позволит увеличить время жизни и емкость аккумуляторов, например, для портативных электронных устройств, в том числе и современных электромобилей.

Список опубликованных работ

1. Formation of porous silicon nanostructures by metal-assisted chemical etching / S. Niauzorau, K. Girel, V. Bondarenko – Advanced Materials and Technologies 2015.
2. Fabrication of nanocomposites based on silicon nanowires and study of their optical properties / S. Niauzorau, K. Girel, A. Sherstnyov, E. Chubenko, H.

Bandarenka, V. Bondarenko // *Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics*, 2016. DOI: 10.1002/pssc.201510219.

3. Formation of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching and study of their optical properties / H. Bandarenka, K. Girel, S. Niauzorau, K. Gonchar, V. Timoshenko // *Reports BSUIR*. – 2015. – Vol. 8 (95). (in russian).

4. Silicon nanowires formed by metal-assisted chemical etching as templates for SERS-active substrates / S. Niauzorau, K. Girel, I. Kashko, H. Bandarenka / *Porous Semiconductors – Science and Technology*, 6-11 March 2016, Tarragona, Spain.

5. Raman spectroscopy of silico nanowires formed by metal-assisted chemical etching / S. Niauzorau, L. Golovchyts, K. Girel, H. Bandarenka // *Advanced Materials and Technologies 2016* (in press).

6. Литиевая интеркаляция массива кремниевых нанонитей / С. А. Невзоров, К. В. Гирель, А. В. Бондаренко // *Сборник тезисов БГУ*. – 2016 (в печати).

7. Структурные и оптические свойства кремниевых нанонитей и нанокomпозитов на их основе / С. А. Невзоров, А. И. Шерстнев, К. В. Гирель, В. П. Бондаренко / *Сборник научных трудов студентов Республики Беларусь «НИРС-2016»* (в печати).