

## АНДАТПАСЫ

«6D071000 – Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (Ph.D.) ғылыми дәрежесін алу үшін Ермұхамед Дананың «Метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен алынған микроқұрылымды кремнийдің оптикалық және құрылымдық қасиеттері» тақырыбындағы диссертациясының

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы.** Материалдар жайындағы заманауи ғылым дамуының түйінді басым бағыттарының бірі болып баламалы энергетикада қолдану үшін микроқұрылымды материалдардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу және оларды қолдану саналады. PhD доктор дәрежесін алуға арналған бұл диссертациялық жұмыс сутегі энергетикасында қолдану үшін микроқұрылымды кремнийдің құрылымдық және оптикалық қасиеттерінің корреляциясын зерттеуге арналған. Жұмыста метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен алынған кремний микроқұрылымдары морфологиясы мен оптикалық қасиеттерінің сутегінің генерациялану эффективтілігіне, олардың сумен және су-спирттік ерітінділермен әрекеттесуі кезіндегі әсері қарастырылады. Практикалық тұрғыдағы қолданысы ретінде зерттелінетін құрылымдар беті тотығуының химиялық реакциясы есебінен де, сонымен қатар тотығатын беттегі фотокаталитикалық реакциялар есебінен де сутегінің эффективті генерациялау үшін сәтті қолданыла алатындағы көрсетілді.

**Тақырыптың өзектілігі.** Көлемді материалдардан ерекшеленетін наноқұрылымды материалдарда сипатты емес физикалық қасиеттердің болуы оларды әр түрлі қолданыстар үшін перспективті материал етеді. Зерттеушілердің жартылайөткізгіш наноматериалдарға олардың заманауи электрониканың негізгі материалы болуына байланысты ерекше назары аударылуда, аталған материалдардың заманауи электроникаға интеграциялануы көптеген бағыттарда оларды сәтті қолданудың ажырамайтын бөлігі болып табылады. Жартылайөткізгіш материалдардың арасында кремний микро- және наноқұрылымдары жиі зерттелінетін материалдардың бірі болып есептеледі, оларды қолдану облысы наноэлектроникадан биомедицинаға дейін қамтиды. Бүгінгі күні кремний микро- және наноқұрылымдарының әр түрлі қасиеттерін сипаттайтын мыңдаған түрлі шолулар сенімді ғылыми басылымдарда жарияланғанымен, әр түрлі қолдануларда прецензионды басқару мақсатымен олардың құрылымдық ерекшеліктерінің физикалық қасиеттерімен корреляциясына қатысты сұрақтар әлі де ашық болып табылады.

Тағы да кремний микро- және наноқұрылымдары қымбат емес, қарапайым метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен алына алынатындығын атап өту керек, оған деген соңғы жылдары зерттеушілердің назары артуда. Метал енгізілген химиялық жеміру әдісі өндірістік масштабтарда пайдалануға жарамды кремний материалдарының өлшемін кішірейту әдістерінің бірі болып

табылады, бұл осы әдіспен алынған материалдарды практикалық көзқарас тұрғысынан одан сайын тартымды етеді.

Отын ретінде молекулярлық сутекті қолдануға негізделген сутегі энергетикасы кремний микро- және нанокұрылымдарының перспективті қолданысының бірі болып есептеледі. Тұтынатын электр энергиясының өндірісінде баламалы энергетиканың үлесі жыл сайын артуына байланысты қол жетімді энергияны алу үшін жаңа материалдарды іздеумен қатар қолданыстағы технологияларды тиімдендіру үнемі жүргізіледі. Бірқатар сутегі технологияларын (отын элементтері, сутегі негізіндегі көлік жүйелері, металгидридтік және көптеген басқалары сияқты) дамытудағы жетістіктер сутегіні бірнеше жағдайларда қолдану экономикалық тұрғыдан бүгін дұрыс екенін көрсетеді. Сутегі энергетикасы үшін перспективті материал ретінде микроқұрылымды кремний де бола алады, бұл аталған материалдың қымбат еместігімен, химиялық белсенділігімен және бірқатар басқа әмбебап қасиеттерге ие болуына байланысты. Қазіргі таңда кремний микро- және нанокұрылымдарының фотокаталитикалық қасиеттерін зерттеуге және оларды суды ыдырату мен осындай тәсілмен молекулярлы сутегіні генерациялау үшін қолдануға байланысты жұмыстар белсенді атқарылуда. Сондай-ақ ішуге және суаруға жарамсыз суды құрамдас сутегі мен оттегі газдарына фотоыдырату көмегімен, және кейін сұйық фазада тотықсыздандыру арқылы суды тазалауға арналған қымбат емес химиялық реакторларды техникалық тұрғыдан жасауға болады.

Жоғарыда келтіргенді есепке ала отырып, құрылымдық қасиеттерді егжей-тегжейлі білуге және сутегіні генерациялау мақсатында қолдану үшін олардың кремний микроқұрылымдарының басқа физикалық қасиеттеріне әсеріне байланысты зерттеулерді жүргізу бүгінгі күні заманауи материалтану үшін де, жалпы алғанда сутегі энергетикасы үшін де өзекті тапсырма екендігі анық.

**Жұмыстың мақсаты** кремний микроқұрылымдарын қалыптастырудың тиімді шарттарын анықтау және зерттелінетін микроқұрылымдардың құрылымдық пен оптикалық қасиеттерінің сутегі энергетикасында пайдалану үшін олардың сумен және сулы ерітінділермен әрекеттесу реакциялары кезінде сутегі генерациялану эффективтілігіне әсер ету заңдылықтарын анықтау болып табылады.

**Зерттеудің міндеттері.** Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

- метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен р- және n-типті өткізгіштігі бар монокристалды кремний пластиналарының бетінде кремний микроқұрылымдарының қалыптасу ерекшеліктерін зерттеу;

- кремний микроқұрылымдарының құрылымдық қасиеттерін, олардың бетінің морфологиясын және бет үсті қабаттарының химиялық құрамын зерттеу;

- кремний микроқұрылымдарының оптикалық қасиеттерін және олардың құрылымдық ерекшеліктермен өзара байланысын зерттеу;

- сутегінің генерациялану эффективтілігінің кремний микроқұрылымдарының морфологиясына және оптикалық қасиеттеріне тәуелділігін зерттеу.

**Зерттеу нысаны** кремний микроқұрылымдары болып табылады.

**Зерттеу пәні** кремний микроқұрылымдарының морфологиясы мен оптикалық қасиеттерінің олардың сумен және сулы ерітінділермен әрекеттесуі кезінде сутегі генерациялану эффективтілігіне әсер ету заңдылықтары болып табылады.

**Зерттеу әдістері.** Метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен алынған кремний микроқұрылымдарының физика-химиялық қасиеттері келесі әдістер көмегімен зерттелінді: сканерлеуші электрондық микроскопия, спектрофотометрия, ИҚ-спектроскопиясы, жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопиясы, рентген сәулесінің шектік жұтылу спектроскопиясы. Зерттелінетін кремний микроқұрылымдарының сумен және сулы ерітінділермен әрекеттесуі кезіндегі генерацияланатын сутегінің мөлшері газдық хроматография әдісінің көмегімен өлшенді.

**Жұмыстың ғылыми жаңалығы:**

- алғаш рет жоғары легирленген n-типті кремний микроқұрылымдарының түбінде кеуекті қабат пайда болатындығы тәжірибелік түрде көрсетілді, оның болуы сутегі генерациясының эффективтілігінің орташа есеппен белсенді пассивацияланған беттің меншікті ауданының ұлғаюы есебінен төмен легирленген n- және p-типті өткізгішті микроқұрылымдарды қолданумен салыстырғанда 2 есе артуына әкеледі.

- алғаш рет рентген сәулесінің шектік жұтылу спектроскопиясы әдісі метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен алынған кремний микроқұрылымдарының бүкіл ұзындығы бойынша кремнийдің  $L_{2,3}$  және оттегінің K жұтылу шетіне жақын рентгендік синхротронды жұтылу спектрлерін өлшеу үшін қолданылды, бұл 10 нм тереңдікте кремний микроқұрылымдарының беткі қабаттарының элементтік және фазалық құрамын дәлірек анықтауға мүмкіндік берді.

- тігінен орналасқан кремний талшық тәрізді микроқұрылымдарының құрылымдық және оптикалық қасиеттерінің өзара байланысына егжей-тегжейлі зерттеу жүргізілді, метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен алынатын кремний микроқұрылымдары қабаттарының геометриялық параметрлерінен 250-2200 нм кең спектралдық диапазонда толық шағылу коэффициентінің тәуелділігі зерттелінді және түсіндірілді.

- алғаш рет тігінен орналасқан кремний микроқұрылымдарының ақ жарық жарық диоды көзімен жарықтандырылған кезде сумен өзара әрекеттесуі кезінде сутектің пайда болу механизмдері қарастырылды. Сутегі генерациясы негізінен кремний микроқұрылымдарының беткі қабатының тотығуынан және  $SiO_x$  субоксидті топтарындағы су молекулаларының параллельді фотоықпалды ыдырауынан тұратын күрделі процестің нәтижесінде пайда болатындығы тәжірибелік түрде анықталды (мұндағы  $1.3 < x < 1.7$ ).

**Қорғауға шығарылатын негізгі тұжырымдар**

1. n- типті ( $n \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) жоғары легирленген монокристалды кремний пластиналарына 5М HF: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) ерітіндісінде (10:1) көлемдік қатынасында 10 минут метал енгізілген химиялық жеміру процесін жүргізу барысында синтезделетін тігінен орналасқан кремний микроқұрылымдары мен берілген төсеніш арасында қалыңдығы  $2.8 \pm 0.1$  мкм қосымша кеуекті кремний қабаты пайда болады, оның болуы қосымша кеуекті қабат қалыптаспайтын төмен легирленген микроқұрылымдармен салыстырғанда 2 есе көп сутегінің генерациялауына әкеледі.

2. Ең алғаш рентген сәулесінің шектік жұтылу спектроскопиясы әдісі арқылы метал енгізілген химиялық жемірумен алынған тігінен орналасқан кремний микроқұрылымдарының құрылымы мен фазалық құрамы зерттелінді, бұл SiO<sub>1.3</sub> және SiO<sub>1.7</sub> белсенді субоксидті топтарының болуына анықтауға мүмкіндік берді, олардың болуы мұндай құрылымдардың сумен әрекеттесуі кезінде сутегінің фотоықпалды шығу эффективтілігінің өсуіне әкеледі.

3. Метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен алынған кремний микроқұрылымдары спектрдің УК облысында (250-400 нм) толық шағылу коэффициентінің төмен мәндерімен (R) 1-6% сипатталады, бұл тігінен орналасқан КМ қабырғаларынан жарықтың көп ретті шағылу эффектісімен және құрылымда ары қарай жұтылумен, ал ИҚ облыстағы (900-2000 нм) R жоғары мәндері (80-90%) толық шағылу коэффициентінің жоғары мәндері Ми шашырауына үлес қосумен түсіндіріледі.

4. Жоғары легирленген өткізгіштігі n-типті кремний микроқұрылымдарының қуаты 20 мВт/см<sup>2</sup> ақ жарық жарық диоды көзімен жарықтандырған кезде сумен өзара әрекеттесуі барысында молекулалық сутегінің генерациялануы реакциялар кешенінің есебінен жүреді: микроқұрылымдар бетінің тотығуы және SiO<sub>x</sub> кремний субоксидінің қабатымен катализденетін су молекулаларының фотоықпалды ыдырауы (мұндағы  $1.3 < x < 1.7$ ).

**Жұмыстың теориялық және практикалық маңыздылығы** жұмыста көрсетілген кремний микроқұрылымдарының құрылымдық және оптикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері микроқұрылымды жартылайөткізгіш материалдардағы физикалық процесстер туралы түсініктің дамуына маңызды үлес қосатындығында болып табылады. Зерттеудің практикалық маңыздылығы кремний микроқұрылымдарын сутегі энергетикасында, сондай-ақ лас суды тазалауда қолдану үшін сутегіні генерациялау процесстерінде қолдану мүмкіндігінде болып табылады.

**Автордың жеке қосқан үлесі.** Зерттеу жұмысының барлық кезеңдеріне қатысты: метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен кремний микроқұрылымдарын алу тәжірибелерін жасады, спектроскопиялық өлшеулерді, зерттелінетін құрылымдар мен сулы ерітінділер арасындағы химиялық реакциялар кезіндегі бөлінетін сутегін өлшеу және мөлшерін анықтау бойынша тәжірибелер, мәліметтерге талдау мен өңдеу жүргізді. Өлшеулер әл-Фараби атындағы ҚазҰУ-дың физика-техникалық факультетінде,

сонымен қатар Фотондық технологиялардың Лейбниц институтындағы (Йена қ., Германия) тағылымдама кезінде жүргізілді.

**Жұмысты апробациялау.** Берілген жұмыста келтірілген зерттеу нәтижелері «Физиканың заманауи жетістіктері және іргелі физикалық білім беру» (Алматы, Қазақстан, 2016), 17<sup>th</sup> International multidisciplinary scientific geoconference SGEM-2017 «Nano, bio, green and space-technologies for a sustainable future». (Albena, Bulgaria 2017), “Заманауи жаһандық трендтер: Орталық Азия үшін сын-тегеуріндер және қауіптер” X Халықаралық студенттік конференциясы (Алматы, 2018), “Конденсирленген күй физикасының, нанотехнология және наноматериалдардың заманауи мәселелері” V Халықаралық ғылыми конференциясы (Алматы, 2018), 19<sup>th</sup> International multidisciplinary scientific geoconference SGEM-2019 «Nano, bio, green and space-technologies for a sustainable future» (Albena, Bulgaria 2019) халықаралық конференцияларында баяндалды.

**Нәтижелердің сенімділігі** ҚР БҒМ білім және ғылым саласындағы бақылау бойынша Комитетімен ұсынылған және жақын мен алыс шетел халықаралық ғылыми конференцияларының еңбектеріндегі басылымдардың жарияланымдарымен расталады.

**Жарияланымдар.** Жұмыстың негізгі нәтижелері 13 ғылыми жарияланымдарда жарық көрді, оның ішінде 3 мақала халықаралық рецензияланған журналдарда (Scientific reports IF-4.011; Materials Research Express IF-1.449; ФИАН Физика бойынша қысқа хабарламалар IF-0,325.); 3 мақала ҚР БҒМ БҒСБК ұсынған журналдарда – «ҚР ҰҒА хабарлары», «физика-математикалық» сериясы, «химия және технологиялар» сериясы және «Ашық жүйелер эволюциясы мәселелері журналы»; 7 жұмыс халықаралық конференциялар еңбектерінде.

**Диссертация тақырыбының ғылыми жұмыстар жоспарларымен байланысы.** Диссертациялық жұмыс жартылай 2018-2020 жж. ҚР БҒМ ҒК-мен қаржыландырылған «Нанотехнологиялардың қолданбалы тапсырмаларының кең классына бағытталған тиімдендіру әдісін дамыту», ЖТН № АР05133366 ғылыми-зерттеу грантының жоспарларына сәйкес жазылды.

**Диссертацияның құрылымы мен көлемі.** Диссертация машинамен басылған мәтіннің 101 бетінде жазылған және кіріспеден, үш бөлімнен, қорытынды мен пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады және онда 57 сурет пен 1 кесте бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 123 сілтемеден тұрады.

Диссертацияның бірінші бөлімі әдеби шолуға және негізгі ғылыми міндетті қоюға арналған. Мұнда кремний микро- және наноқұрылымдарының жалпы сипаттамалары, олардың физикалық қасиеттері, «жоғарыдан-төмен» мен «төменнен-жоғары» принциптері бойынша алу әдістері, сонымен қатар оларды сутегі энергетикасы үшін материал ретінде қолдану бойынша мәліметтер келтіріледі. Сондай-ақ сутегі энергетикасының заманауи жағдайы мен мәселелері сипатталады, сутегі жүйелері жұмыс істеуінің негізгі принциптеріне сипаттама беріледі.

Диссертацияның екінші бөлімінде зерттелінетін кремний микроқұрылымдары үлгілерін алу әдісі, сонымен қатар зерттеу барысында қолданылған өлшеу әдістемелері сипатталған. Атап айтқанда, монокристалды кремнийді метал енгізілген химиялық жеміру арқылы кремний микроқұрылымдарын қалыптастыру технологиясы сипатталған. Сондай-ақ екінші бөлімде өткізу, шағылу спектрлерін, жарықтың комбинациялық шашырау спектрлерін зерттеудің өлшеу әдістемелері және сканерлеуші электрондық микроскопия, рентген сәулесінің шектік жұтылу спектроскопиясы мен газдық хроматография әдістері сипатталған.

Үшінші бөлім алынған негізгі тәжірибелік нәтижелерді талқылауға және оларды талдауға арналған.

Диссертациялық жұмыста кремний микроқұрылымдарын қалыптастырудың тиімді шарттары тәжірибе жүзінде анықталды және зерттелінетін микроқұрылымдардың құрылымдық пен оптикалық қасиеттерінің сутегі генерациясы эффективтілігіне сутегі энергетикасында қолдану үшін олардың сумен және сулы ерітінділермен әрекеттескендегі реакциялар кезінде әсер ету заңдылықтары анықталды және келесі негізгі нәтижелер алынды:

1. Метал енгізілген химиялық жеміру арқылы қалыптастыру шарттарының алынатын кремний микроқұрылымдарының құрылымына және олардың бетінің морфологиясына әсер етуі егжей-тегжейлі зерттелінді. n-типті төсеніштегі КМ-ның өсу жылдамдығы р-типті монокристалды кремний төсенішіндегі жеміру жылдамдығынан 3,5 есе артық екендігі анықталды. Ол сәйкесінше 15 және 30 секунд бойы күмісті тұндыру барысында алынған КМ үшін  $0,8-0,9 \pm 0,01$  мкм/мин мен  $1,1-1,4$  мкм/мин  $\pm 0,01$  диапазонында өзгереді.

2. 5М HF және  $H_2O_2(30\%)$  үшін 10:1 көлемдік арақатынас МЕХЖ үшін электролиттің оңтайлы құрамы екендігі анықталды, оның жемірілуі кезінде кремнийдің қарқынды еруі жүріп, реттелген тік микроқұрылымдар пайда болады.

3. n-типті кремнийде алынған КМ үшін жемірілу уақытының ұлғаюына байланысты кеуектіліктің жоғарылауы байқалатындығы анықталды. КМ үлгілерінің кеуектілігі МЕХЖ уақыты 5 минут кезінде  $40 \pm 4\%$ -дан 10 минут жеміру ұзақтығы кезінде  $50 \pm 5\%$ -ға дейін артады. n-типті кремнийде КМ алу үшін күміс нанобөлшектерді тұндырудың тиімді уақыты 15 секунд болып белгіленген.

4. МЕХЖ әдісімен алынған КМ-да спектрдің УК аймағында жарықтың толық шағылу коэффициенті барлық үлгілер үшін төмен мәндерді 5-7% диапазонында сақтайтындығы көрсетілген, ал көрінетін аймақта шағылудың диффузды құраушысының өсуіне байланысты коэффициенттің көбеюі байқалады. Бұл тігінен орналасқан КМ қабырғаларынан көп ретті шағылуға және құрылымға одан әрі сіңірілуіне байланысты жарықтың локализациясы эффектiсіне қатысты болады. ИҚ аймағында шағылудың өсуі Ми шашырауының үлесімен түсіндіріледі.

5. КМ ЖКШ спектрлерін талдаудан КМ ұзындығының өсуімен кремнийдің негізгі шыңының төмен жиілікті аймаққа,  $520\text{ см}^{-1}$  -ден  $500\text{ см}^{-1}$ -ге дейін жылжуы байқалатындығы анықталды, бұл беттің пассивациясына байланысты құрылымдардың бетінде жаңа химиялық байланыстардың болуын көрсетеді. Сондай-ақ, КМ қабатының қалыңдығымен ЖКШ негізгі шыңның жарты енінің өсуі КМ құрылымында аз реттелген фазаның пайда болуын көрсетеді. ЖКШ спектріндегі квази-аморфты фазаны бақылау КМ бетінің кремний диоксидіне дейін тотығу процестерімен байланысты. Орташа алғанда, бұл процесс барлық зерттелген тәжірибелік үлгілер үшін шамамен бірдей жылдамдықта жүреді.

6. Жоғары легирленген n-типті төсеніштердің бетінде КМ өсіру кезінде КМ массиві мен кремний төсенішінің арасында қосымша кеуекті кремний қабаты пайда болатындығы тәжірибелік түрде көрсетілген. Осылайша, кремний микроқұрылымының белсенді бетінің меншікті ауданы артады. Жоғары легирленген кремний микроқұрылымдарында осындай дамыған беттің болуы КМ-ның сумен өзара әрекеттесуі кезінде n-типті төмен легирленген кремний бетіндегі КМ-на қарағанда генерацияланатын сутегі мөлшерінің  $\sim 2$  есе ұлғаюына әкеледі. Сутегінің көбірек шығуы КМ бетіндегі пассивті Si-H байланыстарының үзілуіне байланысты болады.

7. XANES әдісімен КМ бетін зерттеу нәтижелеріне сәйкес кремний мен оттегі атомдарының локальді орналасуы КМ жоғарғы қабатының бетінде және төсенішке жақын құрылымдардың төменгі бөлігінде қалыңдығы 10 нм аспайтын кремний субоксидінің ( $\text{SiO}_x$ ) біртекті қабықшасының болуын көрсетеді. Бұл КМ-ның сумен әрекеттесуі кезінде сутегі генерациясы  $\text{SiO}_x$  бетіндегі судың фотоықпалды ыдырау реакциясы арқылы жүзеге асырылады деген болжамды растайды.  $\text{SiO}_x$  кремний субоксидінің болуына байланысты судың фотокаталитикалық ыдырауының қосқан үлесі сутегі генерациясы процесінде бетінің тотығу процесіне қарағанда төмен, өйткені кремний субоксиді тұрақсыз және уақыт өте келе  $\text{SiO}_2$  тұрақты стехиометриялық түрін қабылдап алады.

8. Күміс айна реакциясын метал енгізілген химиялық жемірумен алынған кремний микроқұрылымдарының дамыған бетін максималды жабу үшін сәтті қолдануға болатындығы көрсетілген.

9. МEXЖ-ден кейін кремний микроқұрылымдарының массивтерінде күмістің қалдық бөлшектері бар екендігі анықталды, олардың болуы ақ жарықпен жарықтандырылған кезде сутегі генерациясын  $\sim 10\%$  арттырады. Бұл жағдайда күміс нанобөлшектері қосымша шашырау орталықтарының рөлін атқарады. Қараңғыда КМ-ның сумен әрекеттесуі кезінде сутегінің генерациясы КМ бетінің тотығуына байланысты, ал жарықтандыру кезінде тек тотығу арқылы ғана емес, зарядтардың тасымалдану процесіне байланысты болатындығы тәжірибелік түрде көрсетілген.