

## **ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОСВЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОРИСТЫХ СЛОЕВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ТРАВЛЕНИИ КРЕМНИЯ**

**Меркушев Ф.Ф., Герасимова М.А., Крум А.Е., Машуков И.Н.**  
**научный руководитель канд. техн. наук, профессор Юзова В.А.**  
*Сибирский федеральный университет*

Одним из путей решения энергетических проблем является создание новых эффективных источников энергии. В связи с этим, в настоящее время большое внимание уделяется топливным элементам. В отличие от тепловых электростанций, которые химическую энергию топлива вначале преобразуют в тепло, а уж затем в электроэнергию, в топливном элементе (ТЭ) происходит непосредственное преобразование химической энергии в электрическую. Хотя то же самое происходит в электрических аккумуляторах, топливные элементы имеют два важных отличия: 1) они функционируют до тех пор, пока топливо и окислитель поступают из внешнего источника; 2) химический состав электролита в процессе работы не изменяется, т.е. топливный элемент не нуждается в перезарядке. Бурно развивающаяся портативная электроника диктует необходимость разработки микротопливных элементов (МТЭ), которые могут обеспечивать в 2–3 раза большую длительность автономной работы по сравнению с литий-ионными аккумуляторами.

Перспективность использования кремния для МТЭ подтверждена многими работами, например [1, 2]. Наиболее интересен в этом отношении пористый кремний, получаемый с помощью электрохимического травления в растворах, содержащих плавиковую кислоту [1]. В этой работе была высказана идея получения монолитного каркаса электродного блока МЭТ на основе слоев кремния различной пористости, формируемых на пластинах монокристаллического кремния стандартных толщин. Однако, изготовление такого блока включает в себя трудно контролируемые операции удаления монокристаллического слоя. В работах [3, 4] описывалась разработанная нами технология создания толстых пористых трехслойных структур, занимающих всю толщину пластины кремния, и показывалась возможность формирования на таких структурах монолитных каркасов электродного блока МЭТ. Основой этой технологии является двухстороннее электрохимическое травление пластин монокристаллического кремния n-типа.

Известно, что травление кремния n-типа сопровождается необходимостью принудительного освещения образца для инъекции в его приповерхностную зону неосновных носителей (дырок), без которых образование пористого кремния невозможно. При этом некоторые экспериментаторы, например [1], инжeksiруют дырки из тыльной (не травящейся) поверхности образца. Другие исследователи освещают травящуюся поверхность, применяя электрод в камере травления в виде проволоки, сетки, беспрепятственно пропускающие свет на образец [5]. Иногда образец освещается с торца [4]. Нам не удалось найти в доступных нам литературных источниках сведений о влиянии способа освещения травящегося образца на структуру получаемых пористых слоев. Данное обстоятельство стимулировало потребность в проведении таких исследований.

Пористые слои формировали на пластинах (100) монокристаллического кремния толщиной 500 мкм n-типа проводимости с удельным сопротивлением 10 Ом·см одновременно с двух сторон в ячейке, конструкция которой представлена на рис.1.

Травление проводили в водном растворе 48% плавиковой кислоты ( $H_2O:HF=1:1$  по объему) в течение 120 мин при постоянной плотности тока, равной  $10 \text{ mA/cm}^2$ , при комнатной температуре. Освещали образец в течение всего времени травления с расстояния 20 см лампой накаливания мощностью 60 Вт через прозрачное окно в ячейке. Свет падал на поверхность стороны А образца. Для беспрепятственного прохождения света через металлический электрод в нем вырезали круглое отверстие диаметром, равным диаметру пятна травления. Другую сторону В не освещали.

Для изучения структуры пористых слоев как со стороны А, так и со стороны В образцов использовали растровый электронный микроскоп HITACHI TM-1000. Спектры фотолюминесценции получали на спектрофлуориметре Fluorolog 3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция) при использовании ксеноновой дуговой лампы (450 Вт) в непрерывном режиме со свечением в диапазоне 300–900 нм. Измерение спектров производилось при освещении образца под углом  $60^\circ$  и ширине щели 3 мм.

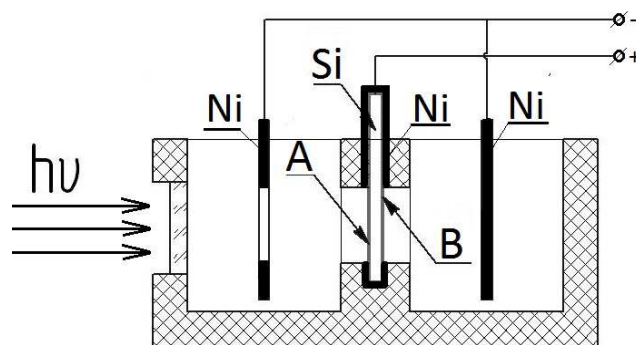


Рис. 1 Схема электрохимической ячейки с указанием сторон образца:  
А – освещаемая, В – тыльная (не освещаемая)

На рис. 2 и рис. 3 представлены микрофотографии поверхностей А (рис. 2а) и В (рис. 2б), а также скола (рис. 3а) образца после травления с принудительным освещением поверхности А белым светом. На рис. 3б показана типичная поверхность пористого кремния, полученного в темноте.

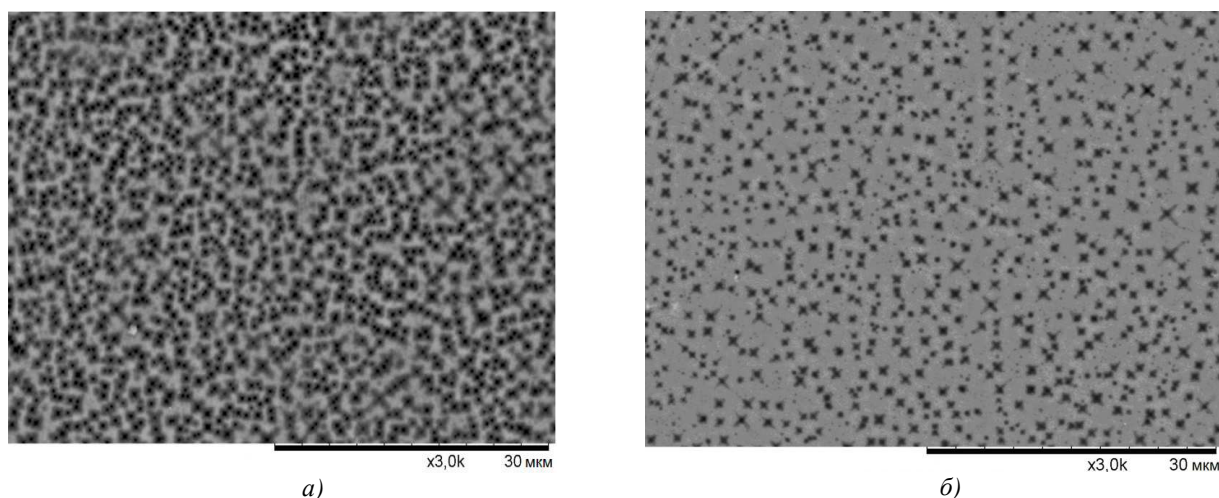


Рис. 2 Микрофотографии поверхностей пористого кремния: а – со стороны А; б – со стороны В

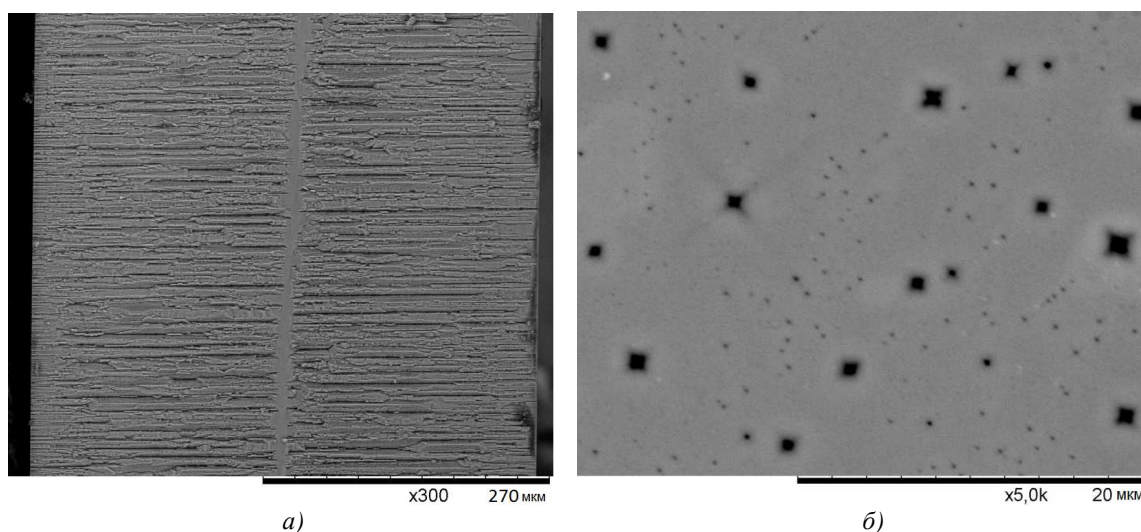


Рис. 3 Микрофотографии: *а* – скола пористого образца (слева – поверхность А, справа – поверхность В) и *б* – поверхность пористого кремния, полученного при травлении в темноте при тех же режимах:

Микрофотографии показали различную структуру пористых слоев, полученных в неодинаковых условиях освещения. На освещаемой стороне А пористость выше, поры часто соединяются друг с другом. Можно сделать предположение, что поверхности пор более окислены. На сколе (рис. 3*а*) со стороны А отмечена четко выраженная двухслойная структура. Вблизи поверхности поры имеют меньший диаметр, чем в глубине. Однако потом их размер становится таким же, как на стороне В. Следует отметить, что равномерность распределения пор по поверхности в обоих случаях одинакова (рис. 2, *а* и рис. 2, *б*). На поверхностях пористых слоев, полученных в темноте, наблюдаются неравномерно распределенные по поверхности поры разного поперечного размера.

На спектрах фотолюминесценции (рис. 4) присутствуют полосы в диапазоне длин волн 650–750 нм (1,9–1,7 эВ), характерные для пористого кремния (ПК). Полосы имеют сложную форму и отличаются от формы Гауссиана. Это свидетельствует как о неоднородности размеров нанокристаллов в слоях ПК, так и о более сложных процессах излучательной и безизлучательной рекомбинации на поверхности. Увеличение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) на стороне А образца, которая при травлении освещалась белым светом, без изменения формы полосы может свидетельствовать, как отмечалось в [6], о большем разупорядочивании структуры и возросшем содержании кислорода в слое. Данное утверждение становится понятным, если учесть, что освещение поверхности А образца увеличивает электрический потенциал на этой поверхности на величину фотоэдс и, как следствие, ускоряет процессы взаимодействия слоя ПК с электролитом. Кроме того, при освещении происходит фотоиндуцированное окисление и ускоренное растворение ПК, что приводит к увеличению поперечных размеров пор и уменьшению промежутков между ними. Это наглядно демонстрирует рис. 2, *а*.

Таким образом, подтверждено наблюдаемое многими исследователями влияние света на равномерность распределения пор по поверхности ПК. Однако, при анодировании кремния с принудительным освещением образца следует иметь в виду способ его освещения. Способ освещения образца кремния влияет на структуру полученных пористых слоев.

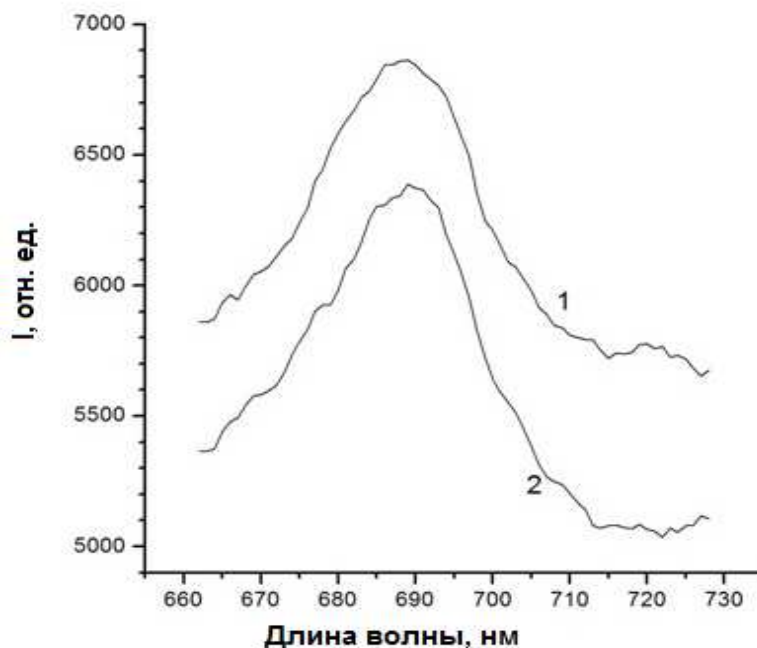


Рис. 4. Спектры ФЛ образца со стороны А (1) и со стороны В (2)

При освещении в процессе травления поверхности кремния, граничащей с электролитом, верхние слои ПК обладают более интенсивной ФЛ, имеют большую пористость и окислены по сравнению со слоями, сформированными при освещении тыльной стороны образца.

#### Литература

1. Астрова Е. В., Нечитайлов А. А, Забродский А. Г. Кремниевые технологии для микротопливных элементов. // Альтернативная энергетика и экология. 2007, № 2, С.60–65.
2. Гринберг В. А., Скундин А. М. Микротопливные элементы: современное состояние и перспективы развития (Обзор). //Электрохимия. 2010, т. 46, № 9, С. 1027-1043.
3. Ляйком Е. А., Кожурин А. Н., Крум А. Е., Юзова В. А. Создание трехслойной пористой кремниевой структуры для монолитных микротопливных элементов. / Сб. науч. трудов. «Современные проблемы радиоэлектроники». /ред.: Г.Я. Шайдуров. – Красноярск: ИПК СФУ, 2012, с. 401- 404.
4. Юзова В. А., Меркушев Ф. Ф., Ляйком А. А. Формирование сквозных мембран с различной пористостью на толстых пластинах монокристаллического кремния. //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014, №1 (в печати).
5. Горячев Д. Н., Беляков Л. В., Сресели О. М. Формирование толстых слоев пористого кремния при недостаточной концентрации неосновных носителей. // ФТП. 2004, т.38, вып.6, С.739-744.
6. Астрова Е. В., Ратников В. В., Витман Р. Ф., Лебедев А. А., Ременюк А. А., Рудь Ю. В. Структура и свойства пористого кремния, полученного фотоанодированием. //ФТП, 1997, т.31, № 10, С.1261-1268.