

**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 мА/см², 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 НІТАСНІ ТМ-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° и ширине щели 3 мм.

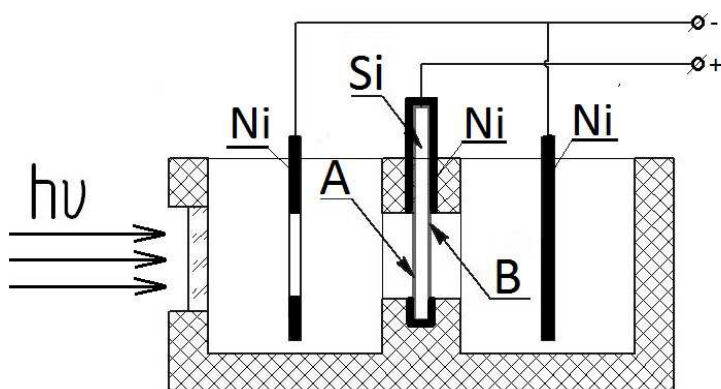


Рис. 1 Схема электрохимической ячейки с указанием сторон образца: А – освещаемая, В – тыльная (не освещаемая)

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.

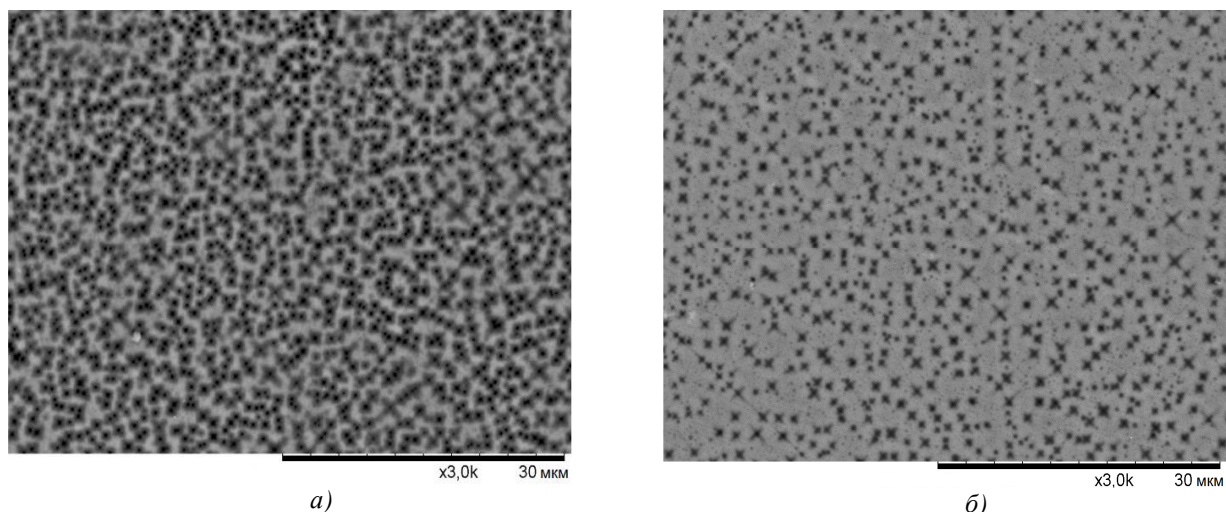


Рис. 2 Микрофотографии поверхностей пористого кремния: а – со стороны А; б – со стороны В

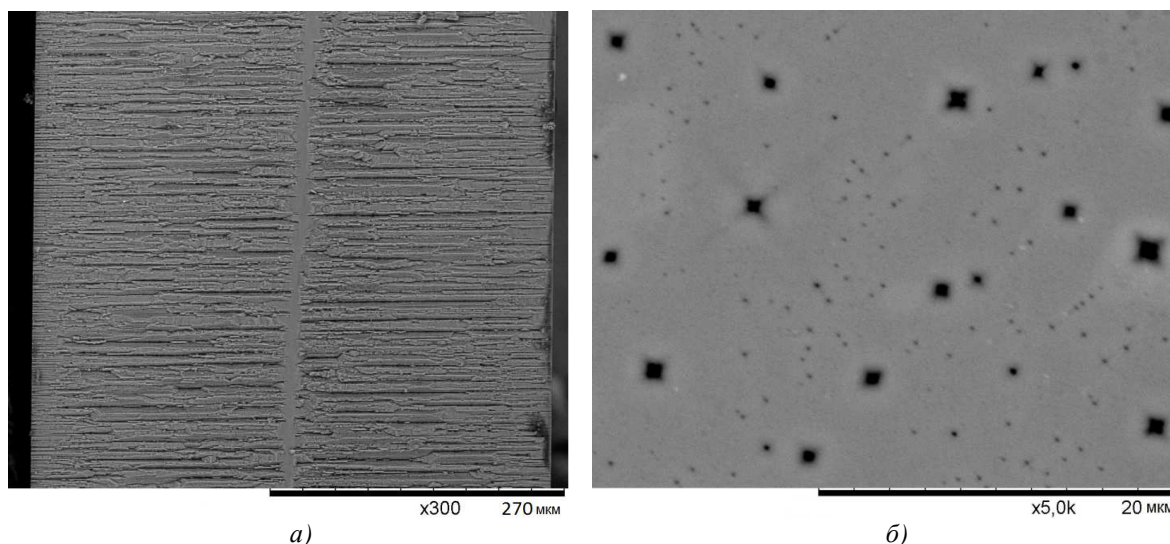


Рис. 3 Микрофотографии: *a* – скола пористого образца (слева – поверхность А, справа – поверхность В) и *б* – поверхность пористого кремния, полученного при травлении в темноте при тех же режимах:

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*a*) 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*a* 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*a*.

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.

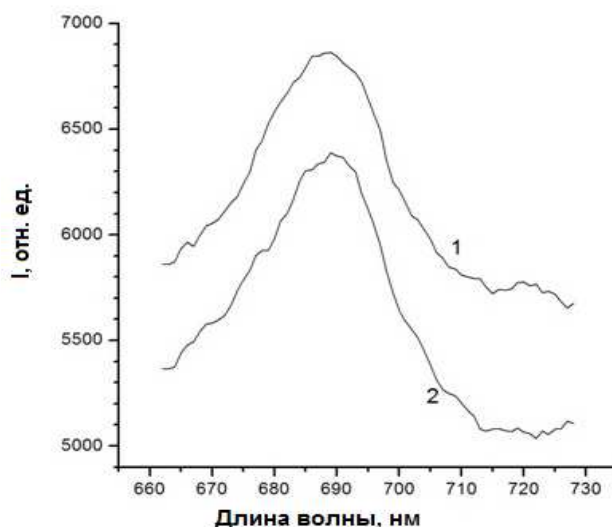


Рис. 4 Спектры ФЛ образца со стороны А (1) и со стороны В (2)

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 монокристаллических 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.