

Использование процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния в микросистемных устройствах

© С.К. Лазарук[¶], А.В. Долбик, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

(Получена 28 ноября 2006 г. Принята к печати 15 декабря 2006 г.)

Проведено исследование процессов горения и взрыва в слоях наноструктурированного пористого кремния в зависимости от толщины слоев и времени хранения образцов после операции электрохимического анодирования. Проведена оценка количества водорода, адсорбированного на поверхности пористого кремния после анодной обработки. Количество водорода, аккумулированного в пористом кремнии, составило 4% по массе. Разработаны и изготовлены прототипные микросистемные устройства, использующие энергию исследуемых процессов. Процесс горения пористого кремния может быть использован в качестве источника энергии для кремниевых микроактюаторов, а микровзрыв может быть применен как в самоуничтожающихся кремниевых чипах, так и в технологии изготовления кремниевых интегральных микросхем для разделения кремниевых пластин на отдельные кристаллы.

PACS: 61.43.Gt, 82.40.-q, 85.90.+h

1. Введение

Поиск источников энергии, альтернативных углеводородным видам топлива, является актуальной научной проблемой настоящего времени. Наноструктурированный пористый кремний, полученный методами электрохимического анодирования, при определенных условиях способен гореть и взрываться, при этом энергетический эффект этих процессов выше, чем аналогичная величина для углеводородных материалов [1,2]. Учитывая огромные запасы кремния и соединений на его основе в земной коре, а также технологические достижения кремниевой технологии, можно говорить о наноструктурном кремнии как о перспективном энергоносителе для ряда технических применений, способном конкурировать с углеводородным топливом [3].

В связи с этим в настоящей работе проведено исследование процессов горения и взрыва в слоях пористого кремния, проведена оценка количества водорода, адсорбированного на его поверхности после анодирования, разработаны и изготовлены прототипные микросистемные устройства, использующие энергию исследуемых процессов.

2. Эксперимент

В качестве исходных образцов использовали пластины монокристаллического кремния *p*-типа проводимости, легированные бором до концентрации 10^{16} см⁻³. Пористый кремний формировали на поверхности пластин путем электрохимического анодирования в 48-процентном водном растворе плавиковой кислоты. Площадь области на кремниевой подложке, подвергаемой анодированию, составила 0,8 см². Анодирование проводили при плотностях тока от 10 до 100 мА/см² для управления пористостью формируемых слоев. Время анодирования

выбирали в пределах 10–60 мин для формирования пористых слоев с толщинами от 5 до 100 мкм.

Для оценки объема водорода, выделяемого с поверхности пористого кремния в процессе его хранения после анодирования, часть пластин со свежеприготовленным слоем пористого кремния помещали в наполненный водой замкнутый объем. Таким образом, выделяемый с поверхности пористого кремния водород собирали над поверхностью воды, что позволяло измерять его объем в зависимости от времени, прошедшего после операции анодирования.

После анодирования пористый кремний подвергался пропитке в 10-процентном водном растворе KNO₃ с последующей сушкой на центрифуге при комнатной температуре.

Иницирование процессов горения и взрыва в пористом кремнии осуществляли термически, механически или электрически. Термическое иницирование обеспечивали прикосновением к экспериментальному образцу предмета, нагретого до температуры ~ 900°С. Механическое иницирование обеспечивали царапанием или уколом поверхности пористого кремния металлической иглой. Электрическое иницирование осуществлялось пропусканием импульса тока через исследуемую структуру.

Кинетику реакций горения и взрыва контролировали, регистрируя излучение света из областей пористого кремния, в которых эти реакции были инициированы. Для оптической регистрации использовали кремниевый фотодиод с последующей обработкой его сигнала цифровым осциллографом, а также видеокамеру, фиксирующую протекающие процессы со скоростью 60 кадров в секунду.

Эффективность преобразования энергии горения либо взрыва пористого кремния в кинетическую энергию движения микроактюаторов оценивали по видеосъемке движения летящих частиц, определяя скорость их движения, высоту и дальность полета.

[¶] E-mail: serg@nano.bsuir.edu.by

3. Результаты

Известно, что фундаментальными отличиями реакций горения и взрыва являются величина временного отклика и наличие ударной волны [4]. Так, временной отклик реакций горения находится в миллисекундном и секундном диапазонах, в то время как взрывная реакция развивается в течение нано- и микросекундных временных интервалов. С использованием видеосъемки исследуемых процессов были выявлены условия, обеспечивающие развитие каждого из процессов, горения и взрыва, в наноструктурированном кремнии. Подробно полученные результаты были описаны нами в [2], здесь же будут представлены результаты, касающиеся интенсивности исследуемых процессов в зависимости от времени хранения образцов после их изготовления.

На рис. 1 представлена зависимость размеров вспышки, возникающей при горении и взрыве слоев пористого кремния, пропитанного KNO_3 , от толщины пористого слоя и времени хранения образцов после операции анодирования и пропитки. На этом же рисунке показаны границы между областями, где наблюдались процессы горения и взрыва в исследуемых слоях. Процессы горения наноструктурированного кремния наблюдались в слоях толщиной до 60 мкм, в то время как взрывные процессы происходят при толщинах пористого слоя более 60 мкм. Важно отметить, что размер световой вспышки, наблюдаемый при горении и взрыве пористого кремния, максимален для свежеприготовленных образцов.

Известно, что поверхность свежеприготовленного пористого кремния покрыта группами Si-H_x , причем количество атомов водорода в таких группах (x) может быть больше, чем в группах на поверхности монокристаллического кремния [5]. В процессе хранения пористого кремния группы Si-H_x замещаются группами Si-O_x , т.е. имеет место дегидрирование поверхности. На рис. 2 представлены зависимости объема водорода, выделяемого с поверхности пористого кремния, от времени

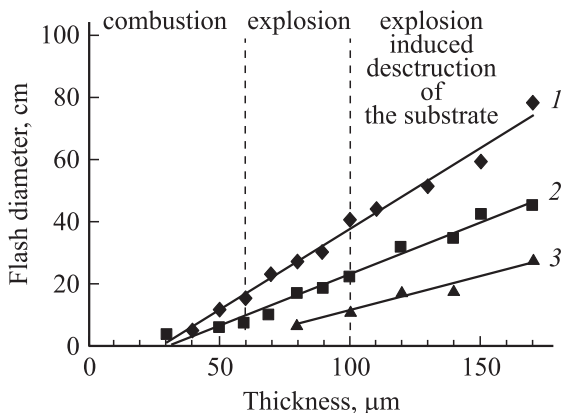


Рис. 1. Зависимость размера вспышки при горении и взрыве пористого кремния, пропитанного KNO_3 , от его толщины: 1 — свежеприготовленные образцы, 2 — образцы после суток хранения, 3 — образцы после 2 суток хранения.

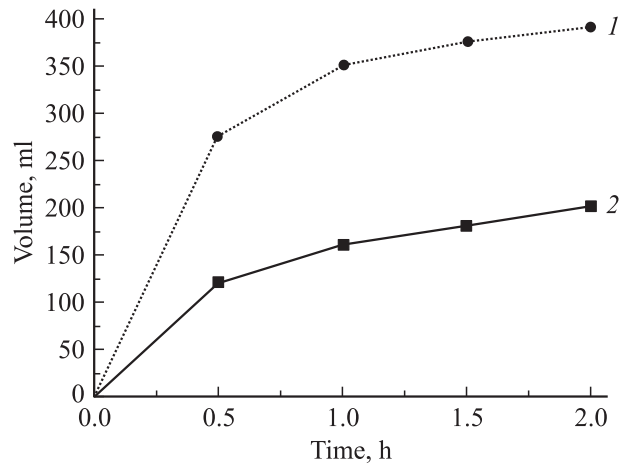


Рис. 2. Зависимость объема водорода, выделяемого поверхностью пористого кремния диаметром 100 мм, от времени хранения после операции анодирования. Толщина пористого слоя, мкм: 1 — 100, 2 — 50.

хранения после операции анодирования. Как видно из рисунка, в течение 2 ч хранения с 1 cm^2 поверхности слоя пористого кремния толщиной 100 мкм выделяется около 5 cm^3 водорода. Несмотря на то что скорость выделения водорода после 2 ч значительно уменьшается, тем не менее этот процесс наблюдался еще и после нескольких суток хранения исследуемых образцов. Таким образом, показана связь между уменьшением энергетической интенсивности процессов горения и взрыва слоев пористого кремния при их хранении и потерей водорода во время хранения. Выполненные нами термодинамические расчеты теплоты сгорания чистого кремния и кремния, покрытого группами Si-H_x , [6] показали, что присутствие водорода на поверхности кремния увеличивает энергетический выход окислительной реакции в несколько раз, что подтверждает преимущество гидрогенизированного кремния как материала — энергоносителя.

Следует отметить, что способность пористого кремния накапливать и отдавать водород является многократно повторяемой при повторных анодных обработках, что особенно важно для аккумуляции водорода в топливных элементах. Расчет количества водорода, аккумулированного в пористом кремнии и отдаваемого в окружающий его водный раствор, дает величину $\sim 4\%$ по массе, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к материалам, аккумулирующим водород в топливных элементах. При этом очевидны преимущества наноструктурного кремния как накопителя водорода. Процесс аккумуляции водорода и его десорбции на кремниевой поверхности не требует высокотемпературного нагрева рабочего материала, как это имеет место при функционировании большинства известных конструкций топливных элементов. Кроме того, изготовление наноструктурированных кремниевых пленок может быть осуществлено на основе кремниевой технологии, используемой при изготовлении интегральных

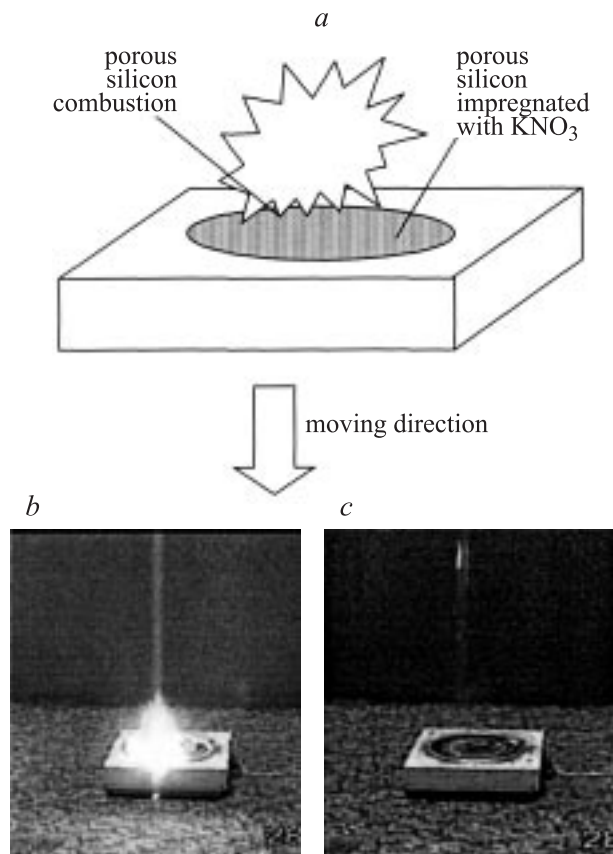


Рис. 3. Кремниевый микроактюатор, использующий энергию горения пористого кремния для перемещения в пространстве: *a* — схематическое изображение микроактюатора, *b, c* — его фотографии в момент инициирования и в движении соответственно.

микросхем, что особенно важно для миниатюрных изделий.

Учитывая особенности процессов горения и взрыва наноструктурированного кремния, мы разработали прототипы микросистемных устройств, использующих энергию этих процессов. На рис. 3 показана конструкция кремниевого чипа с пористым слоем, пропитанным KNO_3 . Так же показана фотография этого чипа в движении, осуществляемом за счет энергии горения пористого кремния. Процесс горения инициировали термически. Изготовленные таким образом кремниевые микроактюаторы способны преодолевать воздушное пространство на расстояние в несколько метров. Оценочные расчеты показывают, что эффективность преобразования энергии горения в кинетическую энергию достигает 50%. При этом следует отметить, что данная конструкция не оптимизирована и ее параметры могут быть улучшены. Однако даже предварительные результаты позволяют говорить о возможности использования процессов горения пористого кремния в микромашинах, изготавливаемых на основе кремниевых технологий.

Как уже отмечалось выше, процессы горения и взрыва различаются величиной энергии, выделяемой в единицу

времени. Более высокая удельная энергия при взрыве открывает принципиально новые возможности для его практического использования. На рис. 4 показаны этапы процесса разделения кремниевой пластины на отдельные чипы при помощи взрыва слоя пористого кремния. По сравнению с традиционными методами лазерного и алмазного разделения кремниевых пластин данный метод имеет ряд преимуществ. В частности, ширина разделительной дорожки может быть уменьшена до 40 мкм. При помощи этого метода можно вырезать кремниевые кристаллы любой формы, в том числе круглые (рис. 4, *d*) и овальные, так как линия разреза формируется при помощи операций фотолитографии.

К другим возможным практическим применениям процесса взрыва пористого кремния следует отнести изготовление самоуничтожающихся кремниевых чипов. В наших экспериментах при толщинах пористого кремния более 100 мкм взрыв приводил к полному разрушению нижележащей кремниевой подложки.

При проведении экспериментов по горению и взрыву наноструктурированного гидрогенизированного кремния нами наблюдалось интересное явление. Шарообразная вспышка, образовавшаяся в результате исследуемых процессов, автономно двигалась в воздушном пространстве в течение временных интервалов, достигающих 1 с

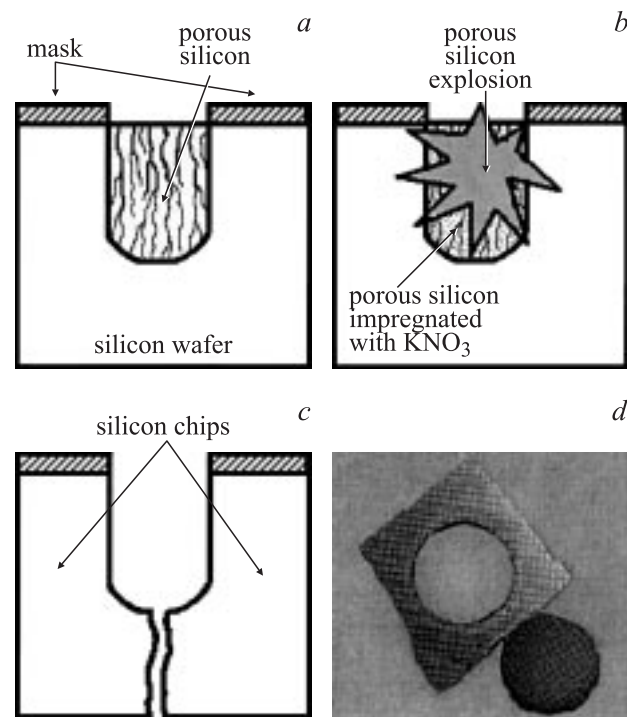


Рис. 4. Использование взрыва пористого кремния для разделения кремниевых пластин на отдельные кристаллы: *a* — формирование пористого кремния при помощи локального анодирования с маской нитрида кремния; *b* — инициирование процесса взрыва в слое пористого кремния, пропитанного KNO_3 ; *c* — разделенные кремниевые чипы; *d* — фотография кремниевого чипа круглой формы, полученного разделением при взрыве пористого кремния.

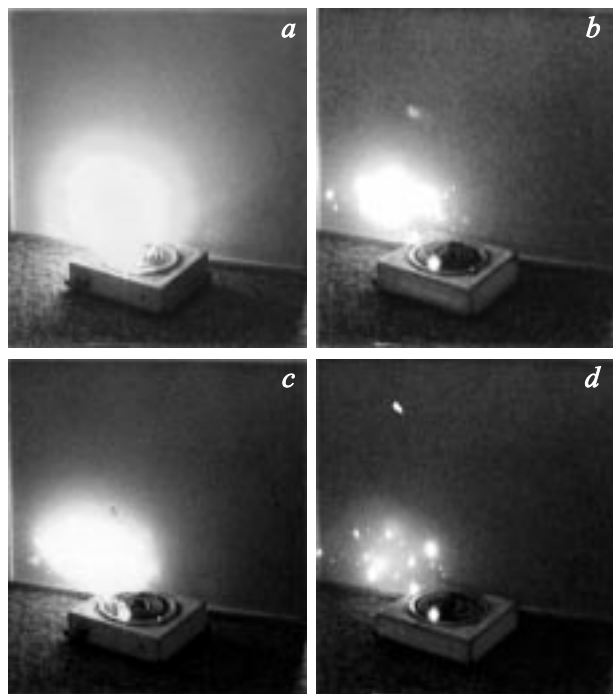


Рис. 5. Фрагменты поведения шарообразной вспышки при взрыве наноструктурированного гидрированного кремния, пропитанного KNO_3 . *a* — фрагмент взрыва в слое наноструктурированного гидрированного кремния; *b* — отделение вспышки от исследуемого образца; *c* — разделение вспышки на несколько светящихся объектов; *d* — движение светящихся образований с последующим затуханием.

(рис. 5). Сравнение поведения наблюдаемого эффекта с поведением известного явления природы — шаровой молнии позволило нам дополнить известный механизм возникновения подобного светящегося образования, основанный на горении и взрыве кремниевых фрактальных кластеров, формирующихся при конденсации кремниевых паров в воздухе после попадания линейной молнии в землю [7]. Суть дополнения заключается в том, что исходным материалом для образования светящегося шара может служить наноструктурированный гидрогенизированный кремний, образующийся за счет конденсации наноразмерных частиц кремния во влажном воздухе [8]. В этом случае энергетический выход при горении и взрыве наноструктурированного гидрогенизированного кремния значительно превышает аналогичную величину для обычного наноструктурированного кремния [6]. Кроме этого, взрыв и горение наноструктурированного кремния могут приводить к образованию гидратированной плазмы, время жизни которой может достигать секунд [9,10], что сравнимо со временем жизни шаровых молний, описанных очевидцами этого явления.

Практическое применение процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния открывает новые возможности по изготовлению экологически безопасных пиротехнических систем. Экологическая

безопасность обеспечивается тем, что продуктами окислительных реакций являются наноразмерные частицы окиси кремния и пары воды.

Отметим и проблему технической безопасности при проведении подобных экспериментов. Она обеспечивается тем, что масса взрывающегося вещества колеблется от сотен мкг до нескольких мг. Поэтому можно говорить о реализации процессов горения и взрыва на микрометровом уровне. Такая локализация исследуемых процессов не вызывает никаких разрушительных процессов в отношении окружающих объектов, включая самих экспериментаторов.

4. Заключение

Изучение процессов горения и взрыва в пленках наноструктурированного пористого кремния показало, что этот материал представляет интерес для практического использования в качестве источника энергии в различных микросистемных устройствах. В частности, процесс горения пористого кремния может быть использован в качестве источника энергии для кремниевых микроактюаторов, а микровзрыв может быть применен как в самоуничтожающихся кремниевых чипах, так и в технологии изготовления кремниевых интегральных микросхем для разделения кремниевых пластин на отдельные кристаллы. Преобразование энергии горения и взрыва в световую энергию может найти применение в различных пиротехнических устройствах.

Особо следует отметить, что наноструктурный кремний является энергоносителем, альтернативным углеводородным видам топлива. В частности, кремний, использовавшийся в древности как источник огня, есть не что иное как наноструктурированное минеральное образование из кварца (SiO_2) и халцедона. Минерал халцедон отличается от кварца нестехиометричностью состава, а именно повышенным массовым содержанием водорода, достигающим нескольких процентов, т. е. этот минерал является „недоокисленным“ по сравнению с кварцем, что и объясняет его необычные свойства, позволяющие его микрочастицам воспламеняться после механического воздействия. Учитывая, что в земной коре кремний составляет $\sim 30\%$, различные кремниевые минералы и силикаты можно рассматривать как потенциальные источники энергии, альтернативные углеводородному топливу. Следовательно, изучение процессов горения и взрыва в наноструктурированном кремнии может помочь в решении энергетической проблемы человечества.

Список литературы

- [1] D. Kovalev, V.Y. Timoshenko, N. Kunzner, E. Gross, F. Koch. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 68 301 (2001).
- [2] С.К. Лазарук, А.В. Долбик, П.В. Жагиро, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко. *ФТП*, **39**, 917 (2005).

- [3] D. Clement, J. Diener, E. Gross, N. Kunzner, V.Yu. Timoshenko, D. Kovalev. *Phys. Status Solidi A*, **202**, 1357 (2005).
- [4] Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. *Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ* (М., Физматлит, 2003).
- [5] L.T. Canham. *Properties of Porous Silicon* (London, INSPEC, 1997).
- [6] А.А. Ковалевский, А.В. Долбик, С.К. Лазарук, В.А. Лабунов. *Докл. НАН РБ*, **49**, 108 (2005).
- [7] J. Abrahamson, J. Dinnis. *Nature*, **403**, 519 (2000).
- [8] С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко. *Письма ЖЭТФ*, **84** (11), 695 (2006).
- [9] А.И. Егоров, С.И. Степанов, Г.Д. Шабанов. *Успехи физ. наук*, **174**, 107 (2004).
- [10] А.И. Егоров, С.И. Степанов. *ЖТФ*, **72**, 102 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Explosion and combustion of nanostructure porous silicon in microsystem devices

*S.K. Lazarouk, A.V. Dolbik, V.A. Labunov,
V.E. Borisenko*

Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

Abstract Combustion and explosion processes in nanostructure porous silicon layers have been studied depending on layer thickness and a storage time after electrochemical anodizing. The weight concentration of hydrogen absorbed on a porous silicon surface after anodic treatment has been estimated. The amount of the hydrogen accumulated in porous silicon was achieved up 4 wt%. Porous silicon combustion can be used as an energy source for silicon microactuators. The explosion energy can be used for self-destroying silicon chips as well as for dividing silicon wafer into chips.