

# ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СЛОИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

EPITAXIAL LAYERS AND MULTILAYERED COMPOSITIONS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 4. С. 268–277.  
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-4-268-277

УДК 621.315.592

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ФОТОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© 2014 г. К. Б. Тыныштыкбаев, В. Б. Глазман, Д. А. Муратов,  
Б. А. Рахметов, Н. С. Токмолдин, С. Ж. Токмолдин  
Физико-технический институт,  
ул. Ибрагимова, д. 11, Алматы, 050032, Республика Казахстан

Использование пор–Si способствует разделению молекул воды внутри нанопор пор–Si и эффективному выделению водорода при электролизе воды. Гетероструктура пор–Si/c–Si (пористый кремний/кристаллический кремний) позволяет решить основную проблему фотоэлектролиза воды на кремниевых электродах — их энергетическую недостаточность. Комбинированное нанесение Ni электрохимическим и физическим способом на поверхность пор–Si, формирование силицидовых покрытий (NiSi) поверхности пор и создание фотоэлектродов на основе пор–Si в виде гетероструктуры NiSi/por–Si/c–Si/Al позволяет улучшить их коррозионную стойкость к окислению и анодному растворению, увеличить эффективность выделения водорода, повысить срок работы фотоэлектродов.

**Ключевые слова:** пористый кремний, гетероструктура, фотоэлектрод, электролиз воды, водород.

### Введение

Основной проблемой, сдерживающей развитие водородной энергетики, является снижение себестоимости получения водорода существующими в настоящее время методами электролиза воды, паровой конверсии природного газа и метана, газификации угля. Современный традиционный электролизный метод не является эффективным, поскольку для получения 1 м<sup>3</sup> водорода из воды требуется 4 кВт·ч электроэнергии при выработке из этого же количества водорода не более 3 кВт·ч полезной электроэнергии. Повышение эффективности этого метода получения водорода связывают с фотоэлектродокаталитическими процессами разложения воды.

В этом плане перспективно использование гетероструктуры пор–Si/c–Si (пористый кремний/кристаллический кремний). Использование гетероструктуры пор–Si/c–Si для фотоэлектролиза

воды в качестве фотоэлектродов позволяет решить следующие задачи.

1. Основную проблему — энергетическую недостаточность кремниевых электродов для фотоэлектролиза воды:

$$E_g(\text{c-Si}) = 1,1 \text{ эВ} < E_{\text{c,b}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ эВ},$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны;  $E_{\text{c,b}}$  — энергия связи молекул воды.

2. Повышение эффективности фотоэлектролиза воды за счет развитой поверхности пор и каталитической активности силицидовых покрытий пор и расширения используемого спектрального диапазона солнечного света.

3. Повышение срока длительности работы электродов за счет силицидосодержащих покрытий пор.

Основная проблема использования кремния в качестве электродов для фотоэлектролиза воды —

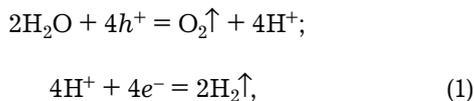
**Тыныштыкбаев Курбангали Байназарович** — доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: kt011@sci.kz; **Глазман Владимир Борисович** — научный сотрудник; **Муратов Даурен** — инженер; **Рахметов Багдат** — инженер; **Токмолдин Нурлан Серекболович** — доктор PhD, заведующий лабораторией ЭПР-спектрометрии имени Ю. В. Горелкинского; **Токмолдин Серекбол Жарылгапович** — доктор физ.-мат. наук, директор.

это энергетическая недостаточность его оптической зоны, узкая ширина запрещенной зоны ( $E_g = 1,1$  эВ) по сравнению с  $E_{c,b} = 1,23$  эВ. Эта проблема решается за счет использования пористого кремния, у которого в зависимости от пористости ширина запрещенной зоны меняется от 1,84 до 3,04 эВ. При образовании пор на поверхности монокристаллического кремния формируется гетероструктура  $por-Si/c-Si$ , у которой энергетические уровни потенциала плоских зон  $F_{f,b}$   $por-Si$  расположены выше энергетических уровней выделения водорода ( $F(H_2/H_2O) = -0,42$  эВ) и кислорода ( $F(H_2O/O_2) = +0,81$  эВ) относительно нормального водородного электрода (н.в.э.) при электролизе воды (рис. 1). Таким образом, должны выполняться условия для чистого электролиза воды  $F_k < F(H_2/H_2O)$ ,  $F_a > F(H_2O/O_2)$ . Диаграмма энергетических уровней гетероструктуры  $por-Si/p-Si$  относительно потенциалов выделения водорода и кислорода при электролизе воды составлена для pH7. Наиболее подходящими электродами для электролиза воды являются:

- для катода ( $F_k < 4,03$  эВ) — Ti (3,98 эВ);
- для анода ( $F_a > 5,31$  эВ) — Pt (5,5 эВ).

Варьируя pH раствора, можно подобрать электроды с оптимальными окислительно-восстановительными потенциалами для разложения воды. Так, при pH = 4 в качестве катода можно использовать Fe (4,3 эВ), Ni (4,5 эВ), Pt (5,5 эВ). Однако для проведения эффективного процесса фотоэлектролиза воды необходимо, чтобы избыточное повышение потенциала (перенапряжение) на катоде составляло порядка 100 мВ, а на аноде — порядка 200 мВ. Таким образом, для осуществления в рассматриваемой системе реакции фотокаталитического расщепления воды энергия света, поглощаемого на фотокатоде, а следовательно, и ширина запрещенной зоны фотокатода должны превышать 1,53 эВ. При таких условиях монокристаллический кремний  $n-Si$  ( $F_{f,b} < 4,0$  эВ) может быть использован только в качестве катодного материала,  $F_{f,b}(n-Si) < F_k(H_2/H_2O)$ , а  $p-Si$  ( $F_{f,b} < 5,1$  эВ) будет анодно растворяться.

Энергетика фотоэлектролиза воды для анодного выделения кислорода является более сложной, чем для катодного выделения водорода:



так как на одну молекулу  $O_2$  требуется 4 дырки ( $h^+$ ) против двух электронов ( $e^-$ ) для выделения одной

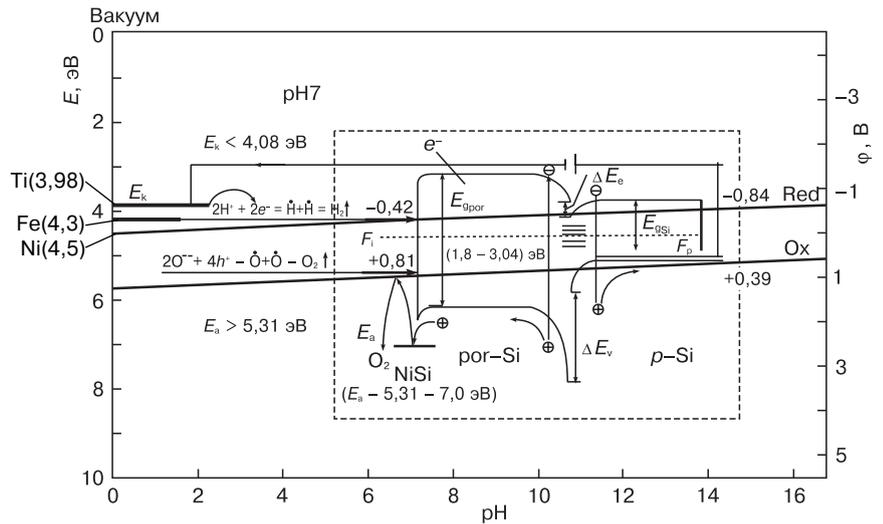


Рис. 1. Энергетическая диаграмма окислительно-восстановительных (Red-Ox) уровней выделения водорода и кислорода при электролизе воды для различных металлов в зависимости от pH водного раствора электролита. Пунктир — энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры  $por-Si/p-Si$  относительно нормального водородного электрода (pH7)  
 Fig. 1. Energy Diagram of Reduction-Oxidation (Red-Ox) Hydrogen and Oxygen Emission Levels during Water Electrolysis for Different Metals as a Function of Electrolyte Water Solution pH.  
 Dashed line: energy diagram of  $por-Si/p-Si$  heterostructure relative to normal hydrogen electrode (pH7)

молекулы  $H_2$ , что и определяет большую скорость выделения водорода на катоде. Следовательно, эффективность электролиза воды определяется анодной реакцией выделения кислорода, сопряженной с катодной реакцией выделения водорода. Поэтому основной задачей для фотоэлектролиза воды является подбор анодного материала. Обычно используют широкозонные ( $E_g > 3,0$  эВ) оксидные полупроводники  $TiO_2$  (3,0 эВ),  $SrTiO_3$  (3,2 эВ),  $BaTiO_3$  (3,3 эВ),  $KTaO_5$  (3,5 эВ), но они fotocувствительны только к ультрафиолетовому спектру солнечного излучения (менее 3 %) и поэтому эффективность их мала (< 0,1 %) [1]. Более чувствительные к спектру видимого света узкозонные оксидные  $WO_3$  (2,7 эВ),  $Fe_2O_3$  (2,2 эВ),  $FeTiO_3$  (2,2 эВ) [2] и нитридные  $Ta_3N_5$  (2,1 эВ) [3] полупроводники подвержены анодному растворению и химически нестабильны.

Для предотвращения анодного фоторазложения материала электрода и проведения стабильного фотоэлектролиза воды требуется или приложение большего внешнего напряжения (>0,5 В), или необходимо перенести fotocувствительный электрод с анода на катод. Однако для этих оксидных фотоэлектродов это не дало положительных результатов, поскольку протекающие фотоэлектрохимические реакции сопровождаются значительными перенапряжениями на электродах.

Вторая проблема, связанная с протеканием реакции фотоэлектролиза воды только на пористой поверхности окисленных пор и невозможностью использования всей высокоразвитой пористой поверхности, решена авторами путем предотвращения процессов окисления пор и продвижения реакции

фотоэлектролиза в глубь пор. Это достигается путем непрерывного электрохимического процесса осаждения силицидообразующих металлов после завершения анодного процесса порообразования в кремнии  $p$ -Si.

И третья проблема — повышение срока длительности работы фотоэлектродов — решается за счет нанесения на них каталитически активных металлов для выделения водорода и кислорода и формирования на поверхности пор силицидовых связей при сохранении оптической активности поглощения и прозрачности пористого слоя для проникновения света в кристаллическую кремниевую матрицу.

Все эти три проблемы решены на примере использования гетероструктуры  $por$ -Si/ $p$ -Si, пористая поверхность которой покрыта тонким слоем силицида никеля.

Ранее авторами были предложены фотокатоды из кремния  $p$ -типа проводимости [4], поверхности которых были модифицированы облучением низкоэнергетическими протонами для создания  $n$ -типа проводимости слоя за счет дефектов, содержащих гидридные связи кремния [5], с чередующимися силицидосодержащими и оксидными покрытиями-островками [6], способными эффективно выделять водород из водных растворов электролитов.

Однако недостаток таких фотокатодов на основе кремния — это низкая эффективность фотоэлектролиза воды из-за использования низкоэнергетичной части спектра солнечного излучения и нестабильности электродов.

Ниже рассмотрены результаты исследования электрохимических характеристик кремниевого фотоэлектрода, выполненного из пористого кремния  $p$ -типа проводимости с силицидосодержащими покрытиями поверхностей пор. Повышенный интерес

к использованию пористого кремния (ПК) в качестве электродного материала связан с высокоразвитой поверхностью и контролируемо получаемых размеров пор (от нанопор до микропор [7]), а также с высокой каталитической активностью кремниевых нанопор (<10 нм) при реакции выделения водорода из воды [8]. Для применения ПК в качестве электродов выделения водорода необходимы электроды с высокой проводимостью. Нанопористые слои формируются на кремнии с наименьшим удельным сопротивлением и используются в виде тонких слоев (с толщинами до нескольких десятков микрометров [9]).

### Образцы и методы исследования

В качестве образцов в эксперименте использовали низкоомные (0,01 и 10 Ом·см) образцы  $p$ -Si (100). Поры формировали путем анодного травления в электролитах  $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{HF} : (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  и  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2$  с использованием никеля в качестве противоиэлектрода. Омический Al-контакт к  $p$ -Si получали путем термического напыления алюминия на тыльную сторону образцов и отжига при 300 °С в течение 30 мин в вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  торр (1 торр = 133,322 Па). Плотность тока травления варьировали в пределах 1,7—10,0 мА/см<sup>2</sup> в зависимости от плотности получаемых пор и электрического сопротивления образца. Травление пор в  $p$ -Si в электролите  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2$  происходило без внешнего источника тока, за счет установления внутренней разности потенциалов ЭДС в процессе травления [10]. Время травления меняли в пределах 60—240 мин в зависимости от глубины травления пор. Образцы после травления промывали в этаноле и в дистиллированной воде. Диаметр пористой поверхности во всех случаях составлял 20 мм, площадь рабочего окна электродов —  $S = 2,2 \text{ см}^2$ .

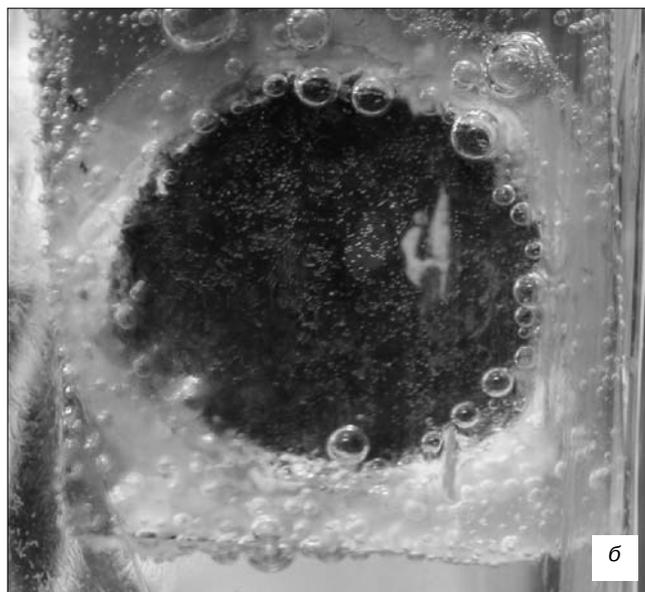
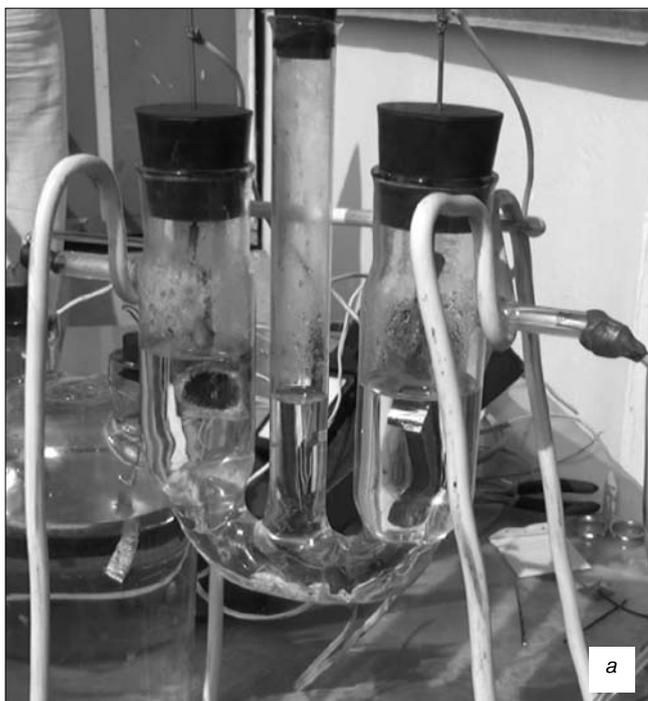


Рис. 2. Изображение двухкамерной фотоэлектрохимической ячейки (а) и момента выделения водорода на катоде (б)  
Fig. 2. (a) Two-Chamber Photoelectrochemical Cell and (b) Hydrogen Emission on Cathode

Осаждение пленок Ni и Fe на поверхность por-Si осуществляли двумя методами: электрохимическим из водных растворов электролитов 0,1M NiCl<sub>2</sub>(6H<sub>2</sub>O) : H<sub>2</sub>O и 0,1M Fe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(6H<sub>2</sub>O) : H<sub>2</sub>O соответственно, и физическим, путем ионного распыления никелевой или железной мишени ионами Ar<sup>+</sup> с энергией E = 2,5 кэВ при давлении 4 · 10<sup>-4</sup> торр, плотности тока j(Ni, Fe-мишени) = 0,2 мА/см<sup>2</sup>. Толщину осаждаемой пленки варьировали временем осаждения t<sub>etch</sub>. Так, при t<sub>etch</sub> = 60 мин толщина осаждаемой пленки d<sub>Ni</sub> = 600 нм.

После осаждения Ni- и Fe-пленок образцы ПК отжигали в вакууме 5 · 10<sup>-5</sup> торр, при T = 300 и 400 °C в течение 30 мин с целью формирования силицидных связей NiSi и FeSi.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов электродов со структурами NiSi/por-Si/c-Si/Al и FeSi/por-Si/c-Si/Al снимали в рабочих электролитах водного раствора 0,1M HCl (pH6) в двухкамерной стеклянной электрохимической ячейке (рис. 2) без освещения (темновая ВАХ) и при освещении естественным солнечным светом (световая ВАХ). Уровень освещенности измеряли с помощью люксметра Ю16 Lx (фотоэлемент Ф106). В качестве внешнего источника питания использовали солнечные элементы марки БС-Лель 2 × 1,5 × 50.

В отдельных случаях для модификации поверхности кремния перед травлением на рабочую поверхность образцов наносили или сплошной слой никеля, или несплошной слой никеля в виде шахматного чередования слоя Ni/SiO<sub>2</sub> путем термического напыления Ni на модифицированной установке ВУП-5 (рис. 3). В последнем случае на предварительно термически (1000 °C) окисленной поверхности кремния методом маскирования вскрывали окна, свободные от оксида SiO<sub>2</sub>, размером 100 × 100 мкм<sup>2</sup> (оптическая литография) (см. рис. 3, а) и 2 × 2 мм<sup>2</sup> (липкая лента) (см. рис. 3, б). На вскрытые окна Si или внедряли ионы Ni<sup>+</sup> с энергией 100 кэВ и дозой 10<sup>16</sup> ионов/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе «Везувий-32», или термически напыляли пленки Ni с последующим отжигом в течение 30 мин при 300—400 °C в вакууме 5 · 10<sup>-5</sup> торр, для формирования силицидов NiSi. В итоге получили три разновидности электродов:

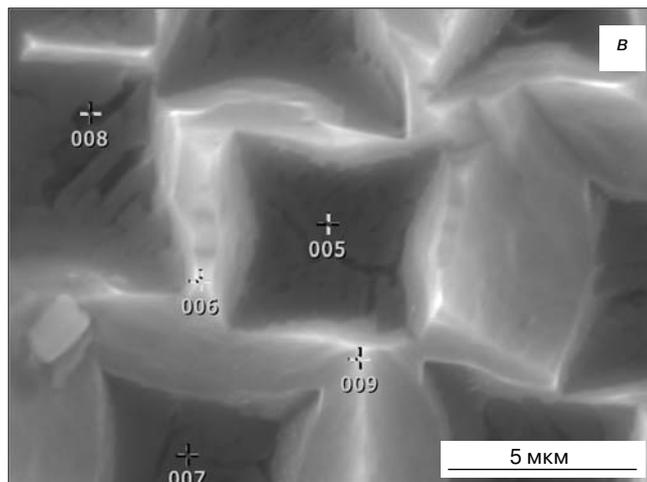
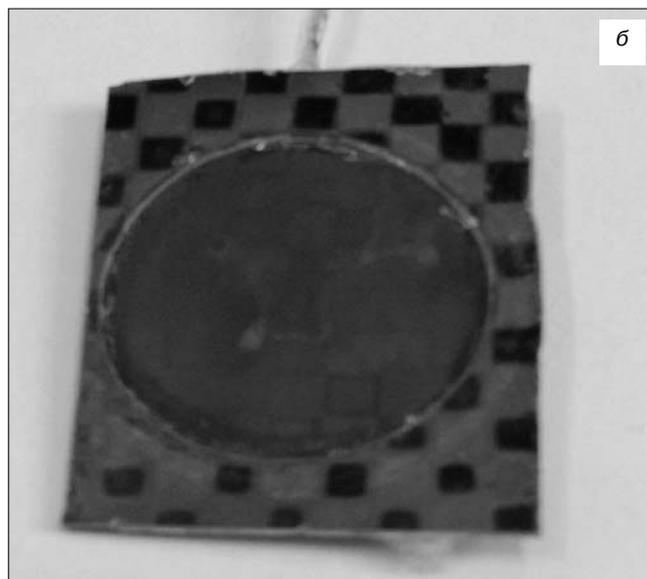
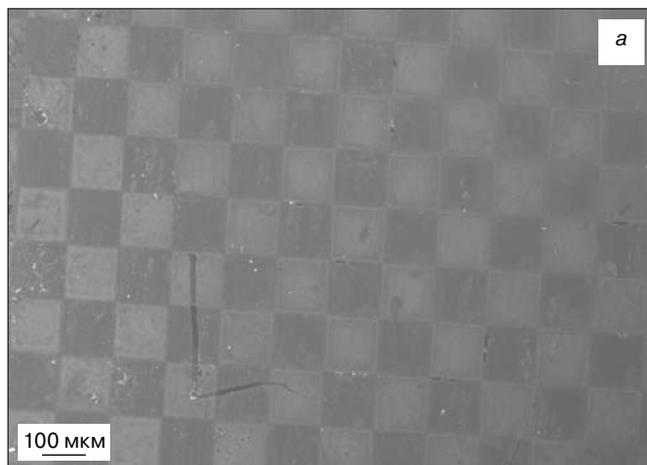


Рис. 3. Изображения поверхности кремния (а, б) и por-Si (в), полученные с помощью растрового электронного микроскопа:

а, б — с предварительно нанесенным на исходную поверхность пластин кремния слоем никеля с помощью ионной имплантации и ионного распыления никеля соответственно;  
в — с предварительно (до травления пор) напыленным слоем никеля и последующим анодным вытравлением пор; г — результаты элементного анализа поверхности (см. рис. 3, в) на энергодисперсионном анализаторе

Fig. 3. (a, b) Silicon Surface and (c) por-Si SEM Images: (a, b) with preliminary nickel layer deposition on the source silicon wafer surface by ion implantation and ion beam sputtering, respectively; (c) with preliminary (before pore etching) nickel layer deposition followed by anodic pore etching, (d) energy dispersion element surface analysis data (see Fig. 3, c)

№ метки	C	F	Si	Ni
005	—	2,33	89,72	7,96
006	—	—	100	—
007	—	—	88,11	11,89
008	—	—	100	—
009	25,76	1,46	72,78	—

- I — por-Si/p-Si/Al;
- II — модифицированная por-Si/p-Si/Al;
- III — NiSi/por-Si/p-Si/Al с силицидовыми покрытиями пор.

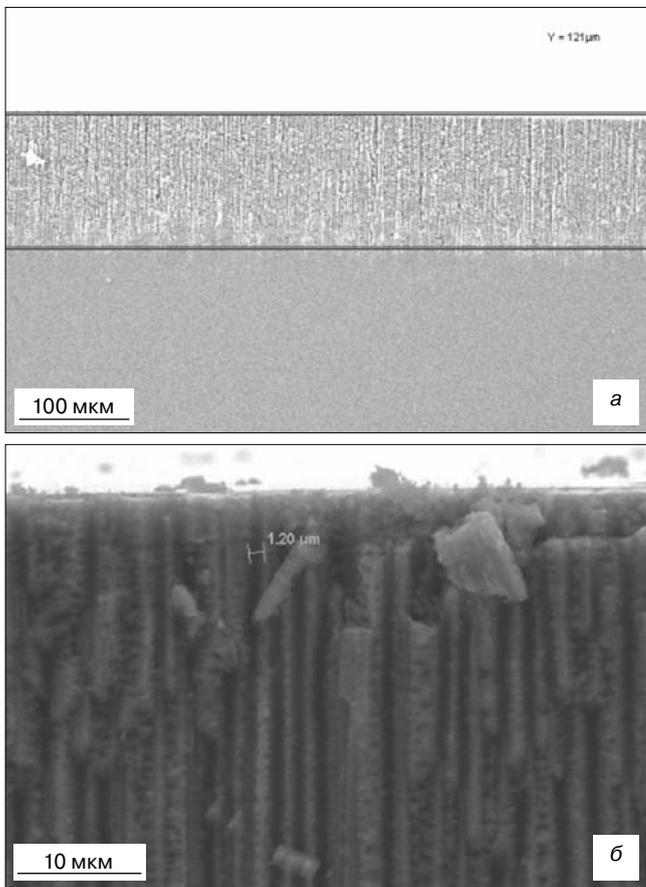


Рис. 4. РЭМ-изображения поперечного сечения образца por-Si, полученного при травлении p-Si (100) с удельным электрическим сопротивлением 0,01 Ом·см в электролите HF : (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH при  $t_{\text{etch.}} = 60$  мин: а —  $\times 200$ ; б —  $\times 2500$

Fig. 4. Cross Cut SEM Images of por-Si Specimen Obtained by Etching of p-Si (100) with an Electrical Resistivity of 0.01 Ohm.cm in HF : (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH Electrolyte for  $t_{\text{etch.}} = 60$  min: (a)  $\times 200$ ; (b)  $\times 2500$

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образцы por-Si/p-Si, полученные при анодном травлении, в зависимости от условий и режима травления имели различную пористость и разную глубину нитевидных пор (рис. 4). Предварительная модификация поверхности образцов por-Si с помощью нанесения никеля видоизменяла процесс травления. В случае сплошного слоя пленки Ni поры получались прямоугольные (см. рис. 3, в). Отметим, что с помощью элементного анализа на дне пор обнаружено наличие никеля. В случаях несплошного слоя Ni с чередующимися слоями SiO<sub>2</sub> поры получались круглыми, но с сохранением морфологии исходной чередующейся Ni/SiO<sub>2</sub> поверхности (см. рис. 3, б).

Наличие силицидовых связей на поверхности por-Si после соответствующего нанесения слоя Ni и отжига установлено с помощью рентгенофазового

анализа. На рентгеновских дифрактограммах образцов NiSi/por-Si/p-Si (рис. 5) выявлено наличие силицидовых фаз Ni<sub>3</sub>Si и Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>, обогащенных атомами никеля.

ВАХ образцов por-Si/p-Si, измеренные в водном растворе 0,1M HCl относительно платинового противоэлектрода, показывают, что гетероструктура por-Si/p-Si ведет себя как фотокатод (рис. 6). Катодный процесс выделения водорода начинает протекать при положительных напряжениях  $V < +0,46$  В (см. рис. 6, а). При достижении напряжения  $V = -2,2$  В начинается видимое выделение газа, при  $V = -3,06$  В наблюдается устойчивое выделение водорода на катоде и кислорода на аноде.

ВАХ образцов por-Si/p-Si с предварительно модифицированными поверхностями исходного кремния в виде SiO<sub>2</sub>/Ni показывают усиление эффективности протекания реакции электролиза воды как в катодной области выделения водорода, так и в анодной области выделения кислорода. Наблюдается сдвиг начала порога катодного выделения водорода в сторону более положительного напряжения:  $V = +0,55$  В для SiO<sub>2</sub>/Ni размером  $2 \times 2$  мм<sup>2</sup> и  $V = +1,0$  В для SiO<sub>2</sub>/Ni размером  $\sim 100 \times 100$  мкм<sup>2</sup>. Резкое усиление ВАХ наблюдается у por-Si/p-Si-электродов с модифицированными при ионной имплантации поверхностями Ni/SiO<sub>2</sub> (см. рис. 6, б). Ниже приведены значения катодного тока выделения водорода  $I_k(\text{H}_2)$  при напряжении  $V = -1,0$  В для исследованных образцов:

- por-Si/p-Si  $I_k(\text{H}_2) \sim 0,75$  мА/С;
- por-Si/p-Si с Ni/SiO<sub>2</sub> ( $2 \times 2$  мм<sup>2</sup>)  $I_k(\text{H}_2) = 3,8$  мА/С;
- por-Si/p-Si с Ni/SiO<sub>2</sub> ( $100 \times 100$  мкм<sup>2</sup>)  $I_k(\text{H}_2) = 37$  мА/С.

ВАХ NiSi<sub>экс.</sub>/por-Si/p-Si/Al-электродов (рис. 7) с NiSi-покрытием, полученным электрохимическим (ЭХ) осаждением Ni из раствора 0,1M NiCl<sub>2</sub>(6H<sub>2</sub>O) на не модифицированную поверхность por-Si, ведут

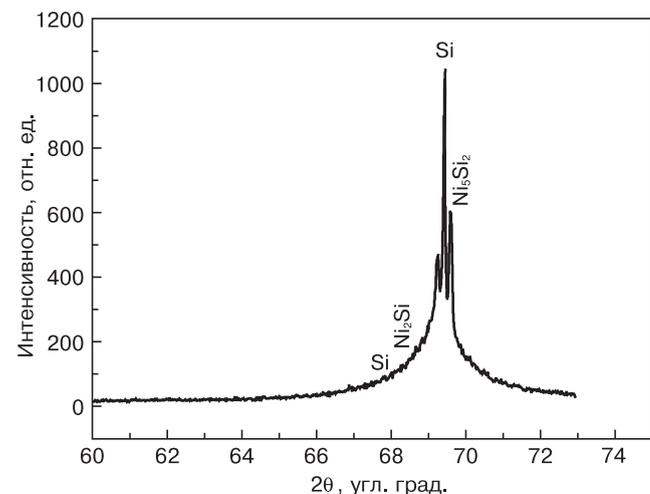


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма образца пористого кремния с NiSi покрытием

Fig. 5. X-Ray Diffraction Pattern of Porous Silicon with NiSi Silicide Coating

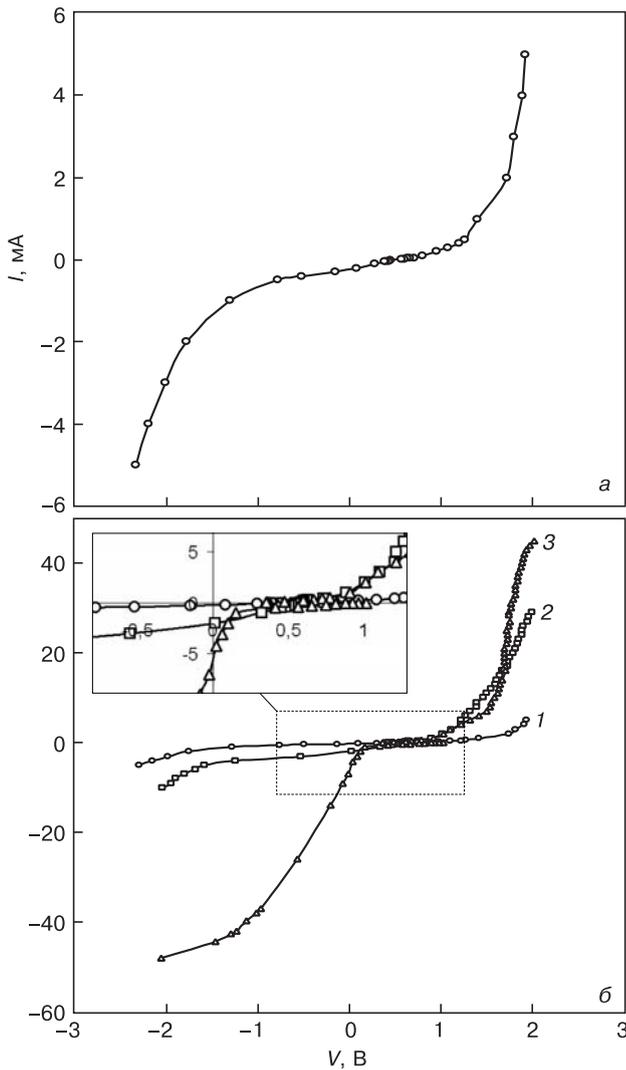


Рис. 6. ВАР образцов  $\text{por-Si}$ , измеренные в водном растворе  $0,1\text{M HCl}$  относительно платинового противозэлектрода:  
 а —  $\text{por-Si}$ ;  
 б: 1 —  $\text{por-Si}$ ; 2 —  $\text{por-Si (SiO}_2/\text{Ni, } 2 \times 2 \text{ мм}^2\text{)}$ ;  
 3 —  $\text{por-Si (SiO}_2/\text{Ni, } 100 \times 100 \text{ мкм}^2\text{)}$

Fig. 6. CV Curves of  $\text{por-Si}$  Specimens Measured in  $0.1\text{M HCl}$  Water Solution Relative Platinum Counter-Electrode:  
 (a)  $\text{por-Si}$ ;  
 (b): (1)  $\text{por-Si}$ ; (2)  $\text{por-Si (SiO}_2/\text{Ni, } 2 \times 2 \text{ mm}^2\text{)}$ ;  
 (3)  $\text{por-Si (SiO}_2/\text{Ni, } 100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2\text{)}$

себя по-разному относительно исходного  $\text{por-Si/p-Si}$ , непокрытого силицидовыми связями (см. рис. 6). С увеличением пористости и толщины осажденного слоя никеля (время травление пор равно времени осаждения  $\text{Ni}$ ,  $t_{\text{э.х.}} = t_{\text{осажд.}}$ ) значение  $I_k(\text{H}_2)$  увеличивается при снижении порогового катодного напряжения  $V_k$ . Так, при  $V_k = -1,0 \text{ В}$  для различных образцов получены следующие значения  $I_k$ :

- $\text{NiSi}_{\text{э.х.}}/\text{por-Si/p-Si/Al}$ -электродов ( $t_{\text{осажд.}} = 1 \text{ ч}$ )  $I_k(\text{H}_2) \sim 0,75 \text{ мА/С}$ ;
- $\text{NiSi}_{\text{э.х.}}/\text{por-Si/p-Si/Al}$ -электродов ( $t_{\text{осажд.}} = 2 \text{ ч}$ )  $I_k(\text{H}_2) = 4,5 \text{ мА/С}$ ;
- $\text{NiSi}_{\text{э.х.}}/\text{por-Si/p-Si/Al}$ -электродов ( $t_{\text{э.х.}} = 1 \text{ ч}$ )  $I_k(\text{H}_2) = 18 \text{ мА/С}$ .

ВАХ  $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si/p-Si/Al}$ -электродов с  $\text{NiSi}$ -покрытием, полученным ионным распылением  $\text{Ni}$  и отжигом при  $300\text{—}400 \text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме (физический

метод) также на не модифицированную поверхность  $\text{por-Si}$ , показали значительно худшие параметры (рис. 8). Наблюдается сдвиг порога начала катодного выделения водорода в сторону более отрицательного напряжения в зависимости от времени травления пор (время ионного распыления  $\text{Ni}$ -мишени во всех случаях было постоянным,  $t_{\text{распыл.}} = 45 \text{ мин}$ ):  $V = +0,1 \text{ В}$  для  $t_{\text{травл.}} = 1 \text{ ч}$ ;  $V = +0,2 \text{ В}$  для  $t_{\text{травл.}} = 2 \text{ ч}$ ;  $V = +0,55 \text{ В}$  для  $t_{\text{травл.}} = 4 \text{ ч}$ . При напряжении  $V = -1,0 \text{ В}$  наблюдаются следующие значения катодного тока  $I_k(\text{H}_2)$ :  $I_k(t_{\text{травл.}} = 1 \text{ ч}) = 0,28 \text{ мА/С}$ ;  $I_k(t_{\text{травл.}} = 2 \text{ ч}) = 0,52 \text{ мА/С}$ ;  $I_k(t_{\text{травл.}} = 4 \text{ ч}) = 1,02 \text{ мА/С}$ . Катодная часть ВАХ  $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si/p-Si/Al}$ -электродов не зависит от пористости (времени травления пор,  $t_{\text{травл.}}$ ) и имеет одинаковое значение  $I_k(\text{H}_2)$  для всех случаев травления пор:  $I_k = 10 \text{ мА/С}$  при  $V_k = -2,0 \text{ В}$ . Для анодной части ВАХ  $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si/p-Si}$  наблюдается небольшое различие от времени травления и существенное снижение выпрямляющих свойств электрода при контакте с электролитом по сравнению с анодной частью ВАХ  $\text{NiSi}_{\text{э.х.}}/\text{por-Si/p-Si/Al}$ -электродов (см. рис. 7).

Тот факт, что ВАХ  $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si/p-Si/Al}$ -электродов не зависит от пористости исходного образца  $\text{por-Si}$ , свидетельствует о том, что силицидовые слои при физическом методе формируются только на поверхности  $\text{por-Si}$  и не распространяются в глубь пор. При электрохимическом осаждении никель проникает в поры на большую глубину, чем при ионном распылении и осаждении никеля, и этот процесс зависит от пористости. Причем возможно образование более стехиометрического слоя никелевого покрытия на поверхности  $\text{por-Si}$ , чем в случае физического осаждения  $\text{Ni}$  ионным распылением.

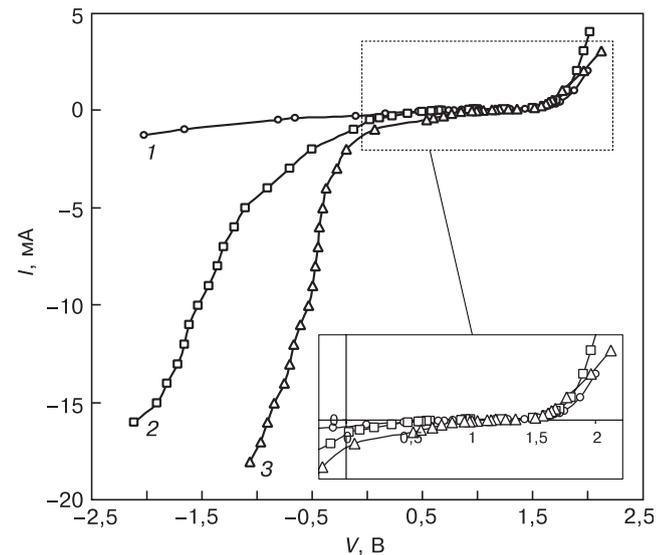


Рис. 7. ВАХ образцов  $\text{NiSi}_{\text{э.х.}}/\text{por-Si/p-Si}$ -электродов с  $\text{NiSi}$ -покрытиями, полученными электрохимическим методом, при различном времени осаждения слоя никеля, соответствующем времени травления пор, ч:  
 1 — 1; 2 — 2; 3 — 4

Fig. 7. CV Curves of  $\text{NiSi}_{\text{ech}}/\text{por-Si/p-Si}$  Electrodes with  $\text{NiSi}$  Coatings Obtained by Electrochemical Method for Different Nickel Layer Deposition Time and Respective Pore Etching Time, h: (1) 1, (2) 2, (3) 4

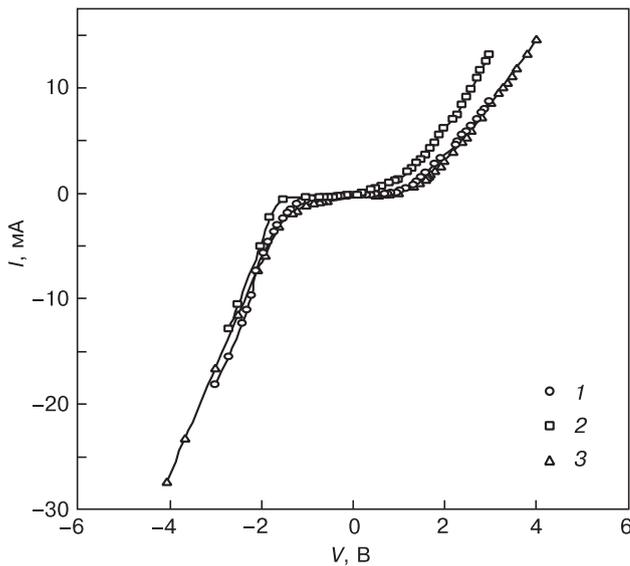


Рис. 8. BAX  $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов с  $\text{NiSi}$  покрытиями, полученными физическим методом, в зависимости от пористости исходных образцов  $\text{por-Si}$ :

1 –  $t_{\text{равл.}} = 1$  ч; 2 – 2; 3 – 4

Fig. 8. CV Curves of  $\text{NiSi}_{\text{phys.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$  Electrodes with  $\text{NiSi}$  Coatings Obtained by Electrochemical Method Depending on Initial  $\text{por-Si}$  Specimen Porosity:

(1)  $t_{\text{etch}} = 1$  h, (2) 2 h, (3) 4 h

Таким образом, электрохимическое формирование  $\text{NiSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов лучше  $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов и BAX  $\text{NiSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов лучше BAX  $\text{NiSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов при электролизе водного раствора.

Также были исследованы BAX  $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов на поверхности  $\text{por-Si}$  у образцов  $\text{por-Si}$  с  $\text{FeSi}$ -покрытиями, полученными различными методами (рис. 9). Так же, как и в случае  $\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов с  $\text{NiSi}$ -покрытиями, наблюдается зависимость BAX  $\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов с  $\text{FeSi}$ -покрытиями от методов нанесения слоя  $\text{Fe}$  на поверхность  $\text{por-Si}$ . В случае электрохимического осаждения  $\text{Fe}$  на поверхность  $\text{por-Si}$  из раствора  $0,1\text{M FeCl}_3 : 6\text{H}_2\text{O}$  наблюдается зависимость BAX  $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов от пористости исходного образца  $\text{por-Si}$  и времени осаждения железа на поверхность  $\text{por-Si}$ . Катодная реакция выделения водорода на  $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродах и  $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродах происходит при меньших напряжениях, чем в случае  $\text{NiSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов. При этом катодная часть BAX  $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов в отличие от анодной части BAX  $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов зависит от метода осаждения. BAX  $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов более предпочтительна для выделения водорода, чем BAX  $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов — выделение водорода происходит более эффективно при меньших напряжениях (см. рис. 9). Как и в случае  $\text{NiSi}$ -покрытий, полученных физическим методом, в случае физического осаждения  $\text{Fe}$ -пленок и последующего формирования  $\text{FeSi}$ -силицидов при отжиге, BAX  $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов не зависит от пористости исходного образца  $\text{por-Si}$ . BAX  $\text{FeSi}/\text{por-Si}$  на образцах с малой пористостью совпадает с BAX  $\text{FeSi}/\text{por-Si}$  на образцах с большей пористостью исходного  $\text{por-Si}$ . То есть, как было отмечено выше, при физическом методе формирования силицидового слоя происходит на поверхности пористого слоя и не распространяется в глубь пор, и поэтому не зависит от пористости и глубины пор.

Результаты исследования темновой и световой BAX  $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов (см. рис. 9) у образцов  $\text{por-Si}$  с  $\text{FeSi}$ -покрытиями, полученными различными методами, показывают различное смещение энергетических уровней гетероструктуры  $\text{FeSi}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$  относительно  $\text{Red-Ox}$  уровней электролита в зависимости от метода получения. В случае освещения образцов  $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов наблюдается смещение BAX в сторону больших напряжений, BAX  $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов. То есть при освещении происходит обратное смещение энергетических уровней границы раздела (ГР)  $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов относительно  $\text{Red-Ox}$  уровней электролита, что свидетельствует об увеличении энергетического барьера при обратном смещении на ГР  $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электрод/электролит. Возможной причиной такого смещения BAX  $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электродов при освещении может быть образование дополнительного непроводящего диэлектрического слоя на ГР  $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}/\text{Al}$ -электрод/электролит, каким может быть слой оксида на поверхности  $\text{por-Si}$ , образованного за время хранения на воздухе между процессами травления пор и нанесения слоя никеля методом ионного распыления.

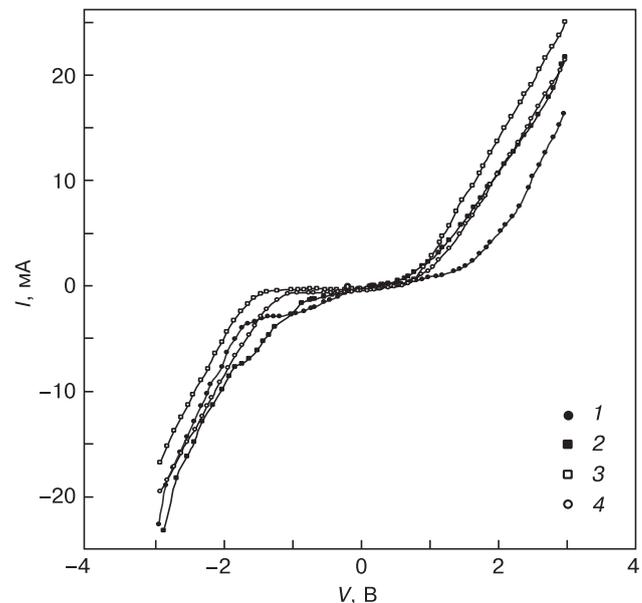


Рис. 9. Световые (1, 3) и темновые (2, 4) BAX образцов  $\text{FeSi}_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов (1, 2) и  $\text{FeSi}_{\text{эх.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$ -электродов (3, 4) с  $\text{FeSi}$ -покрытиями, полученными электрохимическим методом

Fig. 9. (1, 3) Light and (2, 4) Dark CV Curves of (1, 2)  $\text{NiSi}_{\text{phys.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$  Electrodes and (3, 4)  $\text{NiSi}_{\text{etch.}}/\text{por-Si}/\text{p-Si}$  Electrodes with Electrochemically Deposited  $\text{FeSi}$  Coatings

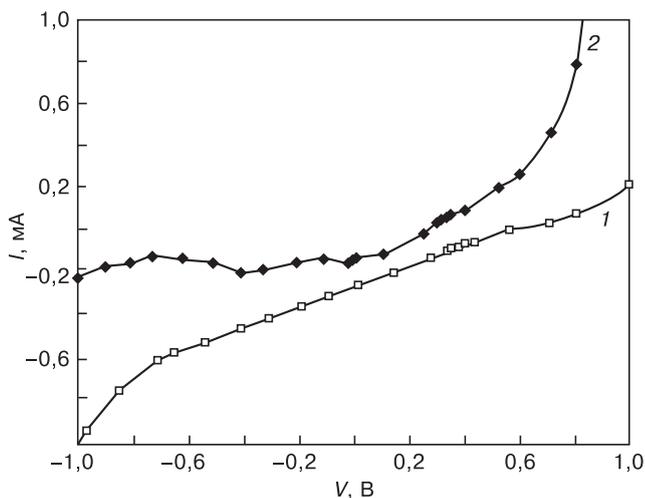


Рис. 10. Сравнительные ВАХ образцов  $NiSi_{\text{э.х.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}$  и  $FeSi_{\text{э.х.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}$  электродов с  $NiSi$ - (1) и  $FeSi$ - (2) покрытиями  
 Fig. 10. Comparison between CV Curves of  $NiSi_{\text{э.х.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}$  and  $NiSi_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}$  Electrodes with (1)  $NiSi$  and (2)  $FeSi$  Coatings

Сравнение ВАХ у образцов  $\text{por-Si}$ , покрытых силицидами  $NiSi$  и  $FeSi$ , показало, что наилучшие параметры выделения водорода наблюдаются у  $NiSi_{\text{эл.хим.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}/Al$ -электродов с  $NiSi$ -покрытиями, полученными электрохимическим методом (рис. 10). Это находится в соответствии с энергетической диаграммой Red-Ox уровней электролиза воды (см. рис. 1), когда при рН6 наблюдается наименьшее перенапряжение у  $Ni$ -электрода, затем у  $Fe$ - и  $Ti$ -электродов. Таким образом, полученные результаты показывают, что  $NiSi_{\text{эл.хим.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}/Al$ -электроды лучше, чем  $FeSi_{\text{физ.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}/Al$ -электроды.

Из этих результатов видно, что  $NiSi_{\text{э.х.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}/Al$ -электроды с  $NiSi$  силицидовыми покрытиями пор не уступают по эффективности выделения водорода образцам пористого кремния с предвари-

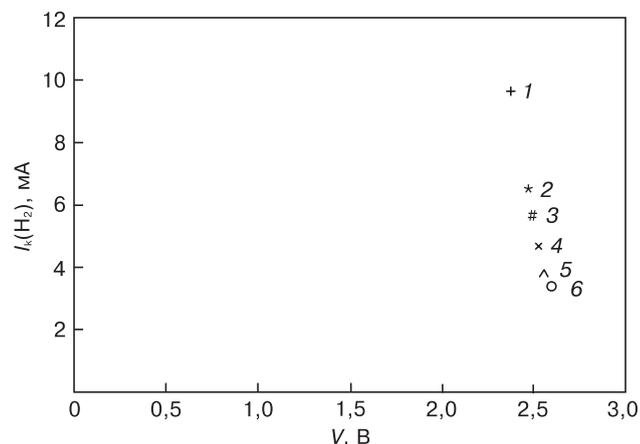


Рис. 11. Катодный ток выделения водорода для различных электродных пар:  
 1 —  $NiSi/\text{por-Si}-Pt$ ; 2 —  $Pt-Pt$ ; 3 —  $Ni-Pt$ ;  
 4 —  $\text{por-Si}/p\text{-Si}-Pt$ ; 5 —  $Ti-Pt$   
 Fig. 11. Cathodic Hydrogen Emission Current for Different Electride Pairs:  
 (1)  $NiSi/\text{por-Si}-Pt$ ; (2)  $Pt-Pt$ ; (3)  $Ni-Pt$ ;  
 (4)  $\text{por-Si}/p\text{-Si}-Pt$ ; (5)  $Ti-Pt$

тельной модификацией поверхности исходного кремния слоями никеля, за исключением случая ионной модификации поверхности  $s\text{-Si}$ .

Для всех электродов, полученных при указанных выше условиях формирования пор и силицидовых покрытий, в процессе электролиза водного раствора электролита  $0,1M HCl$  наблюдается растворение никелевых покрытий поверхности  $\text{por-Si}$ , несмотря на формирование силицидов при  $T = 300$  и  $400\text{ }^\circ C$  в течение 60 и 120 мин отжига в вакууме.

Данная проблема была решена авторами при использовании непрерывного процесса электрохимического осаждения никеля на свежетравленный пористый слой, сразу после слива раствора  $NF$ -электролита и замены на раствор осаждения никеля  $0,1M NiCl_2(6H_2O) : H_2O$ . И только при таком способе нанесения никеля из раствора в течение длительного времени от 60 до 240 мин наблюдается устойчивое к химическому растворению образование поверхностного покрытия из никеля. После такого непрерывного осаждения никеля осуществляли последующее осаждение никеля и формирование силицидовых связей при отжиге в вакууме, в итоге получали гетероструктуру  $NiSi/\text{por-Si}/p\text{-Si}$ -электрод (непрерывный).

ВАХ образцов  $\text{por-Si}$  с  $NiSi$ -покрытиями, полученными при непрерывном нанесении никеля,  $NiSi/\text{por-Si}/p\text{-Si}/Al$ -электрод (непрерывный), значительно лучше ВАХ образцов  $\text{por-Si}$  с  $NiSi$ -покрытиями, полученными обычным методом, когда осуществляется последовательно сначала вытравливание пор, затем нанесение никелевого слоя после выдержки на воздухе. То есть в этом непрерывном процессе нанесения никеля исключается процесс окисления поверхностей нанокристаллитов  $\text{por-Si}$ .

На рис. 11 показаны ВАХ  $NiSi_{\text{эл.хим.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}/Al$ -электродов с непрерывным и комбинированным нанесением никелевого покрытия. Самые лучшие параметры выделения водорода при электролизе водного раствора электролита  $0,1M HCl$  с помощью внешнего напряжения от солнечного элемента были получены у электродной пары « $NiSi_{\text{э.х.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}$  (непрерывный)— $Pt$ » по сравнению с платиновыми электродами  $Pt-Pt$ . Также для сравнения приведены катодные токи выделения водорода в том же электролите с использованием металлических электродов  $Ni-Pt$ ,  $Fe-Pt$ ,  $Ti-Pt$ . Значение катодного тока выделения водорода у электродной пары « $NiSi_{\text{эл.хим.}}/\text{por-Si}/p\text{-Si}$ -электрод— $Pt$ » практически в два раза выше, чем у  $Pt-Pt$  при одинаковых условиях электролиза водного раствора электролита  $0,1M HCl$ . Несмотря на то, что процесс электролиза воды лимитируется в основном окислением кислорода, и для устранения этого ограничения должен использоваться платиновый анод, у которого электрохимический потенциал  $F(Pt) = 5,32\text{ В}$  выше  $F(H_2O/O_2)$ , в качестве фотокатода использовали образцы  $\text{por-Si}$  с  $NiSi$ -покрытиями на  $Si\text{ }p$ -типа проводимости, а в качестве анода —  $Pt$ . Катодный ток выделения водо-

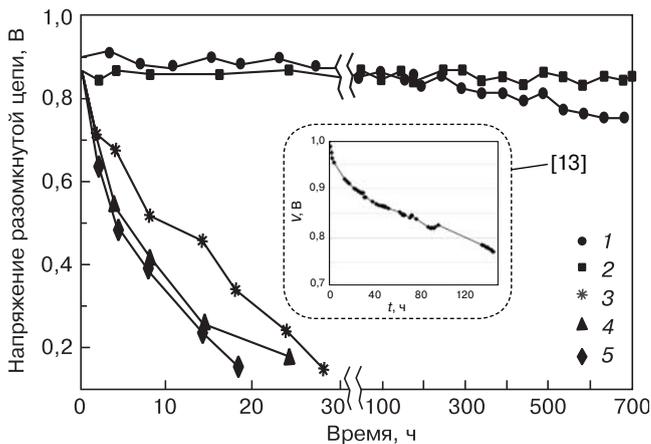


Рис. 12. Зависимость напряжения холостого хода микротопливного элемента с различными электродами на основе композитной протонпроводящей мембраны от времени работы:  
 1 — Pt/NiSi<sub>3x</sub>/por-Si/p-Si [11]; 2 — Pt/Au/por-Si/Si [12];  
 3 — Pt/por-Si/Si [12]; 4 — Pt/InO<sub>2</sub>/Si [12]; 5 — Pt/SnO<sub>2</sub>/Si [12]

Fig. 12. Idle Voltage of Micro Fuel Cell with Different Electrodes Based on Proton Transparent Membrane as a Function of Operation Time:  
 (1) Pt/NiSi<sub>ech</sub>/por-Si/p-Si [11]; (2) Pt/Au/por-Si/Si [12];  
 (3) Pt/por-Si/Si [12]; (4) Pt/InO<sub>2</sub>/Si [12]; (5) Pt/SnO<sub>2</sub>/Si [12]

рода ( $I_k(\text{H}_2)$ ) у электродной пары «NiSi/por-Si/p-Si (комбинированный)—Pt» выше, чем у стандартных металлических электродов Ti—Pt, Fe—Pt, но ниже чем у «Ni (катод)—Pt (анод)» (см. рис. 11). Но при замене NiSi/por-Si/p-Si (комбинированный) на NiSi<sub>3x</sub>/por-Si/p-Si/Al-электрод (непрерывный) катодный ток  $I_k(\text{H}_2)$  становится практически в два раза выше, чем при использовании платиновой электродной пары, являющейся катализатором выделения водорода. Анодное растворение никеля отсутствует, так как прикладывается дополнительное внешнее напряжение от солнечного элемента в режиме двухступенчатого электролиза воды.

Этот эффект нельзя объяснить дополнительным воздействием света на процесс выделения водорода на гетероструктуре из широкозонного пористого кремния и относительно узкозонной кремниевой подложки, монокристаллического p-Si. Стекло, из которого выполнена электрохимическая ячейка, непрозрачно для коротковолновой части солнечного спектра, необходимой для генерации носителей заряда в широкозонных кристаллитах por-Si. Поэтому наблюдаемый фотоотклик выделения водорода при освещении (см. рис. 8) связан с видимой частью солнечного спектра, оптимальной для c-Si.

Основной рост скорости выделения водорода на гетероструктуре NiSi/por-Si/p-Si, по-видимому, связан с воздействием нанопор Si на процесс разложения молекул воды. В работе [8] показано, что наноразмерные ограничения молекул воды в углеродных нанотрубках (УНТ) приводят к снижению энергии их межмолекулярного взаимодействия. При этом молекулы воды внутри УНТ выстраиваются в цепочку, и это приводит к уникальному явлению — ультраэффективной транспортировке молекул воды через

нанотрубки. Возможно, подобное имеет место и в случае разложения молекул воды в нанопорах por-Si. В нанопорах происходит снижение химического потенциала межмолекулярного взаимодействия молекул воды, снижение свободной энергии. И это способствует эффективному выделению водорода на нанопорах por-Si. На поверхности макро- или микропористого Si, как правило, помимо основных пор, имеются нанопоры [7]. Концентрация нанопор в por-Si регулируется условиями травления. Для выделения электролиза воды необходимо наличие макро- и микропор, обеспечивающих проникновение молекул через них на нанопоры, как это наблюдается в нашем случае.

Кроме того, макро- и микропоры por-Si дают возможность оседать на их поверхностях тонкому слою металла и тем самым экранировать поверхность кристаллитов от окисления.

О высокой химической стабильности полученных NiSi<sub>3x</sub>/por-Si/p-Si-электродов свидетельствуют результаты испытания опытного образца микротопливного элемента на основе предложенной композитной протонпроводящей мембраны Pt/NiSi/por-Si/p-Si с Pt-покрытием в качестве мембран-электродов [11]. Результаты показали высокие параметры энергоэффективности и стабильности рабочих характеристик в процессе длительного испытания (рис. 12). Длительные испытания Pt/NiSi/por-Si/p-Si-электродов в ячейке микротопливного элемента в течение 700 ч показали их высокую энергоэффективность, сравнимую с Pt/Au/por-Si/p-Si/Al-электродами [12] и намного превышающую традиционные мембраны-электроды, используемые в современных микротопливных элементах [13].

В заключение хотелось бы отметить низкую энергоэффективность получения водорода из воды с использованием пористых кремниевых фотоэлектродов в виде гетероструктуры NiSi/por-Si/p-Si, так как получение кремния является энергозатратным процессом (более 12—36 кВт·на 1 кг Si). Показана принципиальная возможность создания высокоэффективного пористого кремниевого фотоэлектрода на основе гетероструктур NiSi/por-Si/p-Si по сравнению с традиционными электродными материалами для электролиза воды.

## Заключение

Показано, что использование гетероструктуры por-Si/c-Si позволяет решить основную проблему фотоэлектролиза воды на кремниевых электродах — их энергетическую недостаточность.

Установлено, что применение por-Si способствует разделению молекул воды внутри нанопор por-Si и эффективному выделению водорода при электролизе воды.

Предварительная модификация поверхности исходного кремния ионами никеля улучшает эф-

фективность протекания реакции электролиза воды как в катодной области выделения водорода, так и в анодной области выделения кислорода.

#### Библиографический список

1. Гуревич, Ю. Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю. Я. Гуревич, Ю. В. Плесков. – М.: Наука, 1983. – 312 с.
2. Кулак, А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур / А. И. Кулак. – Минск: БГУ, 1986. – 191 с.
3. Su Su Khine Ma. Enhanced water oxidation on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> photocatalysts by modification with alkaline metal salts / Su Su Khine Ma, Takashi Hisatomi, Kazuhiko Maeda, Yosuke Moriya, Kazunari Domen // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 19993–19996.
4. Тыныштыкбаев, К. Б. Способ модифицирования поверхности кремниевого фотокатода для получения водорода из воды и водных растворов электролитов / К. Б. Тыныштыкбаев. А. С. РК, № 21396 от 03.02.97. Булл. Изобр. № 4, 15.04.1999.
5. Герасименко, Н. Н. Дефектные центры в кремнии, облученном протонами / Н. Н. Герасименко, Л. С. Смирнов, В. Ф. Стась, К. Б. Тыныштыкбаев // *ФТП.* – 1981. – Т. 15, вып. 10. – С. 1934–1937.
6. Тыныштыкбаев, К. Б. Кремниевый фотозлектрод / К. Б. Тыныштыкбаев. А. С. РК, № 20299 от 14.02.97. Булл. Изобр. № 4, 15.04.1999.
7. Старков, В. В. Получение, свойства и применение пористого кремния / В. В. Старков // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2009. – № 4. – С. 13–22.

8. Erogbogbo, F. On-demand hydrogen generation using nanosilicon: splitting water without light, heat, or electricity / F. Erogbogbo, Tao Lin, P. M. Tucciarone, K. M. Lajoie, L. Lai, G. D. Patki // *Nano Lett.* – 2013. – V. 13. – P. 451–456.

9. Герасименко, Н. Н. О природе трещин на примере монокристаллического кремния, подвергнутого анодному травлению / Н. Н. Герасименко, К. Б. Тыныштыкбаев, В. В. Старков, Н. А. Медетов, С. Ж. Токмолдин, Е. А. Гостева // *ФТП.* – 2014. – Т. 48, вып. 8. – С. 1117–1122.

10. Горячев, Д. Н. Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // *ФТП.* – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 494–498.

11. Tynyshtybaev, K. B. Proton-conducting membranes and electrodes for the  $\mu$ -fuel cell portable current sources based on porous silicon. Proc. of III International Symposium of Kazakhstan, Russia, USA «Nanotechnology, Energy, and Space» / Starkov V. V., Tynyshtybaev K. B. – Almaty, 2013. – P. 99.

12. Старков, В. В. Электродокатализатор для кремниевых электродов микропливных элементов / В. В. Старков, А. В. Тертерский, О. В. Трофимов // *Физика и химия обработки материалов.* – 2011. – № 3. – С. 71–77.

13. Taehee Kim. Degradation of proton exchange membrane by Pt dissolved/deposited in fuel cells / Taehee Kim, Ho Lee, Woojong Sim, Jonghyun Lee, Saehoon Kim, Taewon Lim, and Kwonpil Park // *Korean J. Chem. Eng.* – 2009. – V. 26, N 5. – P. 1265–1271.

Статья поступила в редакцию 26 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics.* 2014, vol. 17, no. 4, pp. 268–277.

### Porous Silicon Based High Efficiency Photoelectrodes

**Kurbangali Baynazarovich Tynyshtykbayev** — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher, (kt011@sci.kz); **Glazman Vladimir Borisovich** — Researcher; **Dauren Muratov** — Engineer; **Bagdat Rakhmetov** — Engineer; **Nurlan Serekbolovich Tokmoldin** — PhD, Head of the Laboratory; **Serekbol Zharykapovich Tokmoldin** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Director.

*Institute of Physics and Technology,  
050032, Kazakhstan, Almaty, Ibragimov Str. 11*

**Abstract.** The use of por–Si electrodes promotes the separation of water molecules inside por–Si nanopores and efficient evolution of hydrogen during water electrolysis. The por–Si/c–Si heterostructure allows solving one of the problems of water photoelectrolysis on silicon electrodes, i.e. their energetic insufficiency. Combined electrochemical and physical deposition of Ni on the surface of por–Si, formation of NiSi–silicide coatings on the surface of the pores and subsequent production of por–Si photoelectrodes based on the NiSi/por–Si/c–Si/Al heterostructure results in an improvement of their corrosion resistance to oxidation and anodic dissolution, an increase in efficiency of hydrogen generation and enhancement of the photoelectrodes' lifetime..

**Keywords:** porous silicon, heterostructure, photoelectrodes, water photoelectrolysis, hydrogen.

#### References

1. Gurevich Yu.Ya., Pleskov Yu. V. *Fotoelektrokimiya poluprovodnikov* [Photoelectrochemistry semiconductors]. Moscow; Nauka, 1983. 312 p. (In Russ.)
2. Kulak A. I. *Elektrokimiya poluprovodnikovykh geterostuktur* [Electrochemistry semiconductor heterostructures]. Minsk: BGU, 1986. 191 p. (In Russ.)
3. Su Su Khine Ma, Takashi Hisatomi, Kazuhiko Maeda, Yosuke Moriya, Kazunari Domen. Enhanced water oxidation on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> photocatalysts by modification with alkaline metal salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2012, vol. 134, pp. 19993–19996.
4. Tynyshtybaev K. B. *Sposob modifitsirovaniya poverkhnosti kremnievogo fotokatoda dlya polucheniya vodoroda iz vody i vodnykh rastvorov elektrolitov* [Method of modifying the surface of a silicon photocathode to produce hydrogen from water and aqueous

electrolyte solutions]. A.S. RK, N 21396 от 03.02.97. Byull. Izobr. N 4, 15.04.1999. (In Russ.)

5. Gerasimenko N. N., Smirnov L. S., Stas' V. F., Tynyshtybaev K. B. Defect centers in silicon irradiated by protons. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors.* 1981, vol. 15, iss. 10, pp. 1934–1937. (In Russ.)

6. Tynyshtybaev K. B. *Kremnievyi fotoelektrod* [Silicon photoelectrode]. A. S. RK, N 20299 от 14.02.97. Byull. Izobr. N 4, 15.04.1999. (In Russ.)

7. Starkov V. V. Poluchenie, svoistva i primeneniye poristogo kremniya [Preparation, properties and applications of porous silicon]. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik.* 2009, no. 4, pp. 13–22. (In Russ.)

8. Erogbogbo F., Tao Lin, Tucciarone P. M., Lajoie K. M., Lai L., Patki G. D. On-demand hydrogen generation using nanosilicon: splitting water without light, heat, or electricity. *Nano Lett.* 2013, vol. 13, pp. 451–456.

9. Gerasimenko N. N., Tynyshtybaev K. B., Starkov V. V., Medetov N. A., Tokmoldin S. Zh., Gosteva E. A. On the common nature of cracks on the example of monocrystalline silicon subjected to anodic etching. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors.* 2014, vol. 48, iss. 8, pp. 1117–1122. (In Russ.)

10. Goryachev D. N., Belyakov L. V., Sreseli O. M. Electrolytic method of porous silicon fabrication using internal current source. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Semiconductors.* 2003. vol. 37, iss. 4, pp. 494–498. (In Russ.)

11. Starkov V. V., Tynyshtybaev K. B. Proton-conducting membranes and electrodes for the  $\mu$ -fuel cell portable current sources based on porous silicon. Proc. III International Symposium of Kazakhstan, Russia, USA «Nanotechnology, Energy, and Space». Almaty, 2013. P. 99.

12. Starkov V. V., Teterskiy A. V., Trofimov O. V. Electrolytic method of porous silicon electrodes of microfuel cells. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment.* 2011, no. 3, pp. 71–78. (In Russ.)

13. Taehee Kim, Ho Lee, Woojong Sim, Jonghyun Lee, Saehoon Kim, Taewon Lim, Kwonpil Park. Degradation of proton exchange membrane by Pt dissolved/deposited in fuel cells. *Korean J. Chem. Eng.* 2009, vol. 26, no. 5, pp. 1265–1271.

Received August 26, 2014