



УДК 539.217; 544.723

Гетерофазные процессы при взаимодействии пористого кремния с водой

Тутов Е.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила 2.02.2009 г.

Аннотация

Методами рН-метрии и хемографии показано, что взаимодействие пористого кремния с водой сопровождается выделением водорода в ионной и атомарной формах. Измерен электродный потенциал и установлен ступенчатый характер процесса катодной поляризации пористого кремния в водных электролитах.

Ключевые слова: пористый кремний, электродный потенциал, катодная поляризация

The electrode potential of porous silicon (por-Si) in aqueous electrolytes of variable acidity has been measured. It is shown that interactions of water and por-Si leads to hydrogen desorption in H^+ and H^0 forms.

Key words: porous silicon, electrode potential, cathode polarization.

Введение

Исследование взаимодействия пористого кремния с водой представляется достаточно важным по нескольким причинам. Во-первых, пористый кремний для полупроводниковой электроники получают анодированием в водных электролитах, последующая отмывка и хранение также связаны с действием воды и водяного пара. Во-вторых, пористый кремний активно изучается как материал для адсорбционных сенсоров влажности, причем возможность анализа газов, растворенных в капиллярно-конденсированной воде [1], перебрасывает мостик от газовых сенсоров к жидкостным, т.е. от "электронного носа" к "электронному языку". В-третьих, анализ такого взаимодействия позволяет определять некоторые физико-химические характеристики пористого кремния и их временные изменения [2, 3].

Результаты проведенных в этом направлении исследований, полученные в основном методами колебательной спектроскопии [4, 5], сводятся к следующему. Сразу после формирования пористого слоя оборванные связи кремния на поверхности пор пассивированы главным образом водородом, который со временем заменяется кислородом. Процесс изменения поверхностных фаз в por-Si протекает достаточно длительное время (месяцы) [3], более интенсивно в водной среде, чем в воздушной, и включает как обратимые, так и необратимые реакции [2].

Изменение морфологии и химического состава поверхностных фаз при гетерогенных реакциях в термодинамически неравновесных системах (к которым относится пористый кремний) может сопровождаться эмиссией активных частиц (атомов, радикалов, ионов), получающих энергию для десорбции за счет химических реакций и/или релаксации механических напряжений в поверхностных слоях разупорядоченного материала. Для исследования таких процессов широко применяется метод полупроводниковых сенсоров, отличающийся уникальной чувствительностью.

Менее известен метод изучения (и визуализации) окислительно-восстановительных реакций в водной среде, называемый хемографическим или хемографией [6, 7]. Суть эффекта заключается в регистрации на фоточувствительном материале (фотопленке или фотобумаге) пространственной картины выделения химически активных продуктов таких реакций, вызывающих восстановление галогенидов серебра (AgHal), подобно оптическому излучению, и почернение фотоматериала (сразу или после проявления). Отметим, что достаточно давно был известен аналогичный электрофотографический метод оценки пористости и маскирующей способности SiO_2 [8], который можно назвать электрохемографией.

Методика эксперимента

Получение пористого кремния (В.М. Кашкаров, ВГУ) проводилось по следующей технологии: пластина монокристаллического кремния марки КЭФ-0,3 ориентации (100) или марки КЭС-0,01 ориентации (111) промывалась в дистиллированной воде, затем протравливалась в растворе $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ для очистки поверхности. Электрохимическое анодирование проводили в электролите $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 2:2:1$ при плотности тока $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ в течение 5-10 мин. После травления образцы промывались в бутиловом спирте и просушивались. Из электронной микрофотографии поперечного скола пластины кремния определена толщина слоя por-Si (около 10 мкм).

Мы исследовали реакцию катодного выделения водорода на пористом кремнии в динамическом и потенциостатическом режимах, а также изучали влияние освещения на этот процесс.

Поскольку взаимодействие por-Si с водой и растворенным в ней кислородом представляет собой окислительную реакцию и может сопровождаться выделением водорода в виде иона, атома или молекулы, мы наряду с исследованием хемографической активности por-Si фиксировали также изменение водородного показателя (рН).

Измерения рН проводили с помощью стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения с предварительной калибровкой в стандартных буферных растворах. Измерение рН с точностью до десятых долей позволяет не учитывать влияния возможных колебаний температуры, растворенных в воде газов и т. п.

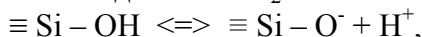
Обсуждение результатов

Результаты проведенного нами исследования относятся к пористому кремнию с объемной пористостью 50-70% и величиной удельной поверхности $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, что (при толщине пористого слоя 10 мкм) в 2000 раз больше видимой

площади [9,10]. Это значение достаточно хорошо согласуется с литературными данными [4].

Исходя из значения средней поверхностной плотности атомов кремния $8 \cdot 10^{14}$ см⁻² и принимая для оценки, что каждый атом кремния на поверхности стенок пор имеет одну оборванную связь, пассивированную водородом, можно рассчитать верхний предел изменения рН, если весь этот водород перейдет в воду в форме иона Н⁺ (точнее, Н₃О⁺). Для использованного образца пор-Si площадью 1,58 см² и объема бидистиллированной воды (рН = 7,0 при 300 К) 7 см³ водородный показатель при помещении образца в этот объем не должен уменьшиться ниже, чем до 3,2 (кислая среда). В эксперименте величина рН бидистиллированной воды, в которую поместили образец пор-Si, за время ~ 15 минут уменьшилась до значения 5,6.

Изменение рН возможно также за счет диссоциации молекул воды при прямом взаимодействии Н₂О и Si или диссоциации силанольных групп:



причем последняя реакция является обратимой. Однако выход этих реакций будет определяться концентрацией активных центров на поверхности пор-Si, которая в конечном счете не превышает концентрации поверхностных атомов кремния. О частичной обратимости состояния водородной пассивации поверхности пористого кремния при внешних воздействиях свидетельствуют также результаты некоторых исследований его электропроводности.

На величину смещения рН влияют степень начального окисления пористого кремния, разрядка ионов Н⁺ с образованием атомарного и молекулярного водорода, диффузионные ограничения на транспорт в порах и другие процессы, поэтому мы считаем полученный результат имеющим хорошее согласие с исходными предположениями и оценками.

Таким образом, окисление пористого кремния в воде (и водных растворах) сопровождается освобождением хемосорбированного на стенках пор водорода, в том числе и в форме ионов Н⁺, приводя к смещению рН в сторону кислой среды.

Увеличение концентрации положительно заряженных ионов водорода в воде компенсируется появлением избыточного отрицательного заряда на пор-Si, экспериментально обнаруживаемого по изменению его электродного потенциала.

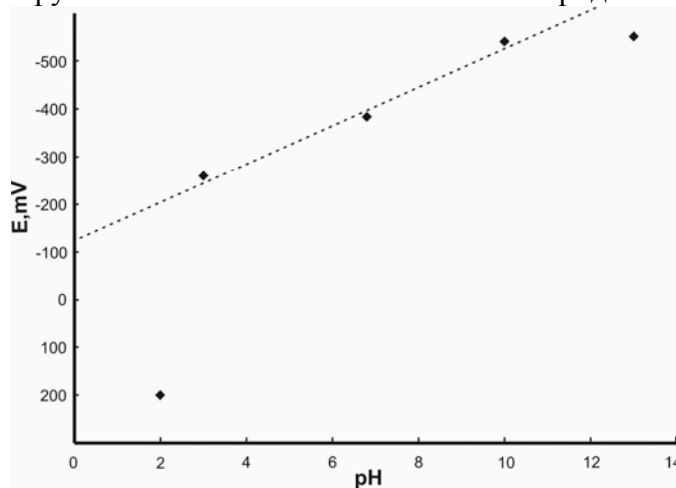


Рис. 1. Зависимость стационарного потенциала пористого кремния в водных электролитах от величины водородного показателя рН.

В области обратимых реакций ($3 \leq \text{pH} \leq 10$) зависимость электродного потенциала от рН описывается уравнением: $E = -[(125 + 40,5 \cdot \text{pH}) \pm 5]$ мВ.

На рис. 1 представлены результаты измерения электродного потенциала пористого кремния в водных электролитах в зависимости от изменения водородного показателя в диапазоне от 2 до 13.

Измерения стационарного потенциала por-Si в водных электролитах в достаточно широком интервале изменения pH от 3 до 10 показали стабильную и воспроизводимую работу структуры с пористым кремнием как pH-сенсора с удовлетворительной кинетикой, но более низкой чувствительностью относительно определяемой законом Нернста для однозарядных ионов.

Скорость реакции катодного выделения водорода на пористом кремнии на порядок ниже, чем на монокристаллическом кремнии (рис. 2). Освещение поверхности por-Si естественным светом, стимулирующее электродные реакции с участием неосновных неравновесных носителей (дырок), существенно затормаживает процесс восстановления водорода, тогда как для монокристаллического кремния этот процесс от освещения зависит гораздо слабее. Эта скорость возрастает (для por-Si) с увеличением pH электролита по закону $d\lg(i)/d(\text{pH}) \approx 0,4$.

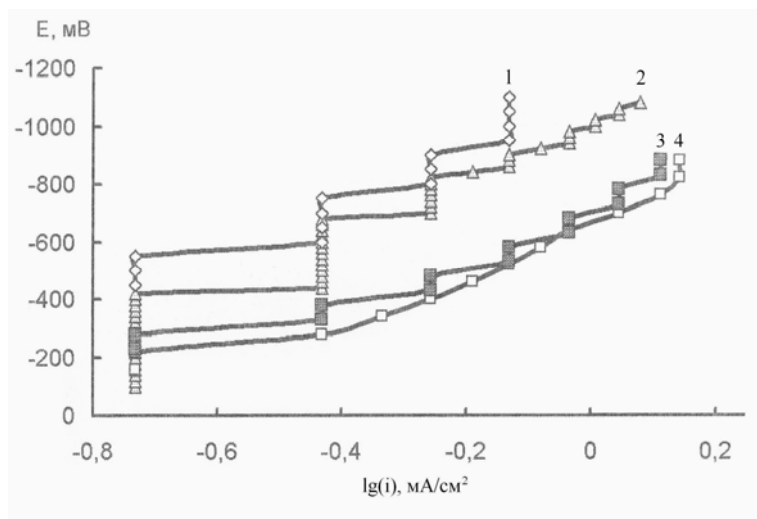


Рис. 2. Потенциостатические (3 мин.) кривые катодной поляризации монокристаллического и пористого кремния в 0,1 М KCl водном электролите: 1 – por-Si с освещением; 2 – por-Si в темноте; 3 – c-Si с освещением; 4 – c-Si в темноте

В отличие от монокристаллического кремния, потенциостатические поляризационные кривые для пористого кремния имеют явно выраженный ступенчатый характер. Это может быть связано с более значительным ростом эффективной толщины поверхностной оксидной фазы на por-Si и существованием "инкубационного периода" накопления дефектов и механических напряжений, после которого происходит самопроизвольный переход поверхностных структур в новое состояние.

Выделение частиц-восстановителей при взаимодействии por-Si с водой было исследовано с помощью хемографии. Позитивное изображение получено на фотобумаге при экспозиции в течение 15 минут, причем почернение было заметно даже до процесса проявления. На хемографическом изображении были видны границы кремниевой подложки и интенсивное однородное потемнение фотоматериала напротив области со слоем пористого кремния [9].

Характер полученного изображения, а именно диффузное потемнение, выходящее за границы подложки с пористым кремнием, которое вызвано, по-видимому, потоком хемографически активных частиц, позволяет исключить из

обсуждения возможных причин и механизмов наблюдаемого явления оптическую засветку фотоматериала за счет хемилюминесцентного излучения por-Si.

Данный эксперимент не предполагал количественных оценок. Тем не менее очевидно, что метод хемографии отличается уникальной для физико-химических исследований наглядностью и большими потенциальными возможностями. В отличие от рН-метрии, показавшей выделение иона H^+ при взаимодействии пористого кремния с водой, хемографический эксперимент свидетельствует, по-видимому, о присутствии в водной среде атомарного водорода, являющегося в данном случае наиболее вероятным восстановителем галогенидов серебра в эмульсионном слое фотоматериала (что согласуется с заключением работы [7]).

Кроме того, молекулярный водород может атомизироваться на каталитически активных микрочастицах серебра, выделившихся в результате первичного восстановления атомарным водородом, и по хорошо известному механизму спилловер-эффекта вызывать дальнейшее восстановление серебра из $AgHal$.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что взаимодействие поверхности пористого кремния с водой сопровождается выделением водорода в ионной и атомарной формах. Величина ΔpH может быть использована для неразрушающей бесконтактной качественной и количественной оценки поверхностной пассивации por-Si (степени окисления).

Измерение водородного показателя водной вытяжки пористого кремния позволило установить, что вода в por-Si находится в форме протонного электролита.

Исследование хемографической активности пористого кремния дает возможность визуализировать пространственную (латеральную) картину этого состояния и интенсивности взаимодействия por-Si и H_2O . Большая удельная поверхность пористого кремния обеспечивает высокую скорость гетерогенных реакций и значительные величины наблюдаемых эффектов.

Наряду с этим отметим обнаруженную нами дополнительную возможность регистрации частиц-окислителей по просветлению "вуали" фотоматериала.

Список литературы

1. Подлепецкий Б.И. Микроэлектронные датчики влажности / Б.И. Подлепецкий, А.В. Симаков // Зарубежная электронная техника. – 1987. – Вып. 2. – С. 64-97.
2. Джумаев Б.Р. Обратимые и необратимые изменения спектров фотолюминесценции пористого кремния при выдерживании в воде / Б.Р. Джумаев // ФТП. – 1999. – Т. 33, № 11. – С. 1379-1383.
3. Адсорбционные изменения на поверхности пористого кремния в процессе естественного и высокотемпературного старения / А.М. Орлов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27, вып. 2. – С. 76-83.
4. Salonen J. The room temperature oxidation of porous silicon / J. Salonen, V.-P. Lehto, E. Laine // Applied Surface Science. – 1997. – V. 120. – P. 191-198.
5. Real-time photoluminescence and Raman spectral study of porous Si during F_2 and H_2O exposure / T. Wadayama [et al.] // J. of Luminescence. – 1998. – V. 78. – P. 111-116.

6.Елизаров А.И. Исследование эффекта взаимодействия поверхности твердых тел с фотоэмульсией в системе кристалл-жидкость-фотопленка / А.И. Елизаров, В.Л. Терещенко // Конденсированные среды и межфазные границы. - 1999. - Т. 1, № 2. – С. 129-132.

7.Богобоящий В.В. Десорбция атомарного водорода при окислении Si и его диффузия в водной среде // В.В. Богобоящий, М.А. Елизаров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2004. – Т. 6, № 2. – С. 133 -139.

8.Гурский Л.И. Зарядовые свойства МОП-структур / Л.И. Гурский, Н.В. Румак, В.В. Куксо. – Минск : Наука и техника, 1980. – 200 с.

9.Взаимодействие пористого кремния с водой: хемографический эффект / Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, И.В. Протасова, В.М. Кашкаров // Письма в ЖТФ. - 2002. - Т. 28, вып. 17. - С. 45-50.

10. Равновесные и неравновесные электродные процессы на пористом кремнии / Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, Е.Е. Тутов, И.В. Протасова, Е.Н. Бормонтов // Письма в ЖТФ. - 2006. - Т. 32, вып. 13. - С. 6-11.

Тутов Евгений Анатольевич – кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208-363

Tutov Evgeniy A. – Ph.D.(Physics), Associated professor of Solid State Physics and Nanostructures Dept., Voronezh State University, e-mail: ssd126@phys.vsu.ru