

03;05

Взаимодействие пористого кремния с водой: хемографический эффект

© Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, И.В. Протасова, В.М. Кашкаров

Воронежский государственный университет
E-mail: phssd2@main.vsu.ru

Поступило в Редакцию 27 марта 2002 г.

Методами рН-метрии и хемографии впервые показано, что окисление пористого кремния водой сопровождается выделением водорода в ионной и атомарной формах.

Исследование взаимодействия пористого кремния с водой представляется достаточно важным по нескольким причинам. Во-первых, пористый кремний (por-Si) для полупроводниковой электроники получают анодированием в водных электролитах [1], последующая отмывка и хранение также связаны с действием воды и водяного пара. Во-вторых, пористый кремний активно изучается как материал для адсорбционных сенсоров влажности [2–5], причем возможность анализа газов, растворенных в капиллярно-конденсированной воде [6], 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 [2,4] и их временные изменения [7,8].

Результаты проведенных в этом направлении исследований, полученные в основном методами колебательной спектроскопии, сводятся к следующему. Сразу после формирования пористого кремния оборванные связи на поверхности пор пассивированы главным образом водородом, который со временем заменяется кислородом. Процесс изменения поверхностных фаз в por-Si происходит достаточно длительное время (месяцы) [8], более интенсивно в водной среде, чем в воздушной [7,9], и включает как обратимые, так и необратимые реакции [7].

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 [11–13], отличающийся уникальной чувствительностью и достаточной селективностью.

Менее известен метод изучения (и визуализации) окислительно-восстановительных реакций в водной среде, называемый хемографическим или хемографией [14–16]. Суть эффекта заключается в регистрации на фоточувствительном материале (фотопленке или фотобумаге) пространственной картины выделения химически активных продуктов таких реакций, вызывающих восстановление галогенидов серебра, подобно оптическому излучению [17], и почернение фотоматериала (сразу и после проявления).

Наряду с этим отметим дополнительную возможность регистрации частиц-окислителей по просветлению „вуали“ фотоматериала.

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, в данной работе мы наряду с исследованием хемографической активности por-Si фиксировали также изменение водородного показателя (рН) [18].

Объект исследования — пористый кремний, полученный электрохимическим анодированием монокристаллического кремния марки КЭФ с концентрацией электронов $1.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ориентации (100) в электролите $\text{HF/H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 2:2:1$ при плотности тока 15 mA/cm^2 в течение 5 min (пористость $50 \div 70\%$ [2]). Применение методики адсорбционно-емкостной порометрии [4] позволило нам оценить величину удельной поверхности por-Si . Она составила $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, что (при толщине пористого слоя $10 \mu\text{m}$) в 2000 раз больше видимой площади. Это значение достаточно хорошо согласуется с литературными данными.

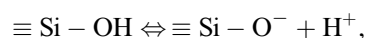
Исходя из значения средней поверхностной плотности атомов кремния $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [19] и принимая для оценки, что каждый атом кремния на поверхности стенок пор имеет одну оборванную связь, пассивированную водородом, можно рассчитать верхний предел изменения рН, если весь этот водород перейдет в воду в форме иона H^+ (точнее, H_3O^+). Для использованного образца por-Si площадью 1.58 cm^2 и объема биди-

стиллированной воды ($\text{pH}=7.0$ при 300 K) 7 cm^3 водородный показатель при помещении образца в этот объем не должен уменьшиться ниже, чем до 3.2 (кислая среда).

Измерения pH проводили с помощью стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения с предварительной калибровкой в стандартных буферных растворах. В эксперименте pH бидистиллированной воды, в которую поместили образец por-Si , за время $\sim 15\text{ min}$ уменьшился до значения 5.6. Измерение pH с точностью до десятых долей позволяет не учитывать влияния возможных колебаний температуры, растворенных в воде газов и т. п.

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

Изменение pH возможно также за счет диссоциации молекул воды при прямом взаимодействии H_2O и Si [10] и при диссоциации силанольных групп:

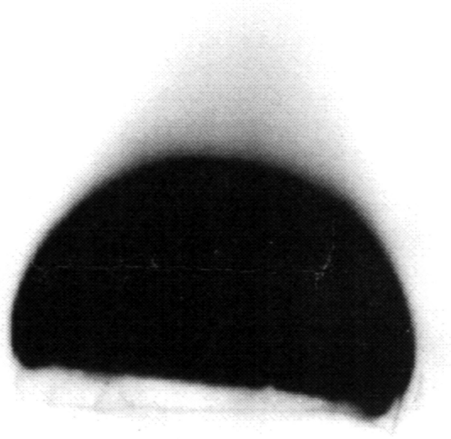


причем последняя реакция является обратимой. Однако выход этих реакций будет определяться концентрацией активных центров на поверхности por-Si , которая в конечном счете не превышает концентрации поверхностных атомов кремния.

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

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

Эти результаты отчасти противоречат формулировке авторов работы [9] об окислении кремния ионами водорода (H_3O^+ или D_3O^+), так как эти ионы фактически являются одними из продуктов реакции окисления por-Si .



Хемографическое изображение пленки пористого кремния (диаметр пластины 30 mm).

Выделение частиц-восстановителей при взаимодействии por-Si с водой было исследовано с помощью хемографии (см. рисунок). Позитивное изображение получено на фотобумаге при экспозиции в течение 15 min (в отличие от работ [14–16], где использовалась более чувствительная фотопленка), причем почернение было заметно даже до процесса проявления. На хемографическом изображении заметны границы кремниевой подложки и интенсивное однородное потемнение фотоматериала напротив области со слоем пористого кремния.

Характер полученного изображения, а именно диффузное потемнение в верхней его части, 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 . Подобное заключение согласуется с наблюдениями хемографической активности воды, из которой был извлечен образец [14].

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 наиболее вероятным восстановителем галогенидов серебра в эмульсионном слое фотоматериала (что согласуется с заключением работы [16]). 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 [13,20] вызывать дальнейшее восстановление серебра из $AgHal$. В этом смысле можно говорить об автокаталитическом процессе химической сенсibilизации фотоматериала [17]. Большая удельная поверхность пористого кремния обеспечивает высокую скорость гетерогенных реакций и значительные величины наблюдаемых эффектов.

Таким образом, в работе показано, что взаимодействие пористого кремния с водой сопровождается выделением водорода в ионной и атомарных формах. Величина первого эффекта (ΔpH) при определенных условиях может быть использована для неразрушающей бесконтактной качественной и количественной оценки поверхностной пассивации $por-Si$ (степень окисления). Второй эффект — хемография — дает возможность визуализировать пространственную (латеральную) картину этого состояния и интенсивности взаимодействия $por-Si$ и H_2O .

Список литературы

- [1] Бондаренко В.П., Борисенко В.Е., Глиненко Л.Н., Райко В.А. // ЗЭТ. 1989. № 9. С. 55–84.
- [2] Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Кашикарров В.М. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 7. С. 1071–1074.
- [3] Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Рябцев С.В. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 17. С. 53–58.
- [4] Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Бормонтов Е.Н. // ФТП. 2001. Т. 35. В. 7. С. 850–853.

- [5] Тутов Е.А., Рябцев С.В., Андрюков А.Ю. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 1 (в печати).
- [6] Подлепецкий Б.И., Симаков А.Б. // ЗЭТ. 1987. № 2. С. 64–97.
- [7] Джумаев Б.Р. // ФТП. 1999. Т. 33. В. 11. С. 1379–1383.
- [8] Орлов А.М., Скворцов А.А., Клементьев А.Г., Синдяев А.В. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 2. С. 76–83.
- [9] Горячев Д.Н., Полицкий Г., Сресели О.М. // ФТП. 1998. Т. 32. В. 8. С. 1016–1018.
- [10] Salonen J., Lehto V.P., Laine E. // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 120. P. 191–198.
- [11] Wadayama T., Arigane T., Fujine K., Hatta A. // J. of Luminescence. 1998. V. 78. P. 111–116.
- [12] Костишко Б.М., Нагорнов Ю.С. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 7. С. 60–66.
- [13] Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
- [14] Елизаров А.И., Терещенко В.Л. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 129–132.
- [15] Елизаров А.И., Богобоцкий В.В., Сукачев А.В., Глыбин А.Ю. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 3, 4. С. 250–255.
- [16] Елизаров А.И., Богобоцкий В.В., Глыбин А.Ю. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2000. Т. 2. № 4. С. 342–347.
- [17] Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
- [18] Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия, 1968. 400 с.
- [19] Боонстра А. Поверхностные свойства германия и кремния. М.: Мир, 1970. 176 с.
- [20] Розанов В.В., Крылов О.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. В. 2. С. 117–130.