

## Влияние воды и биологически активной среды на различные модификации кремния

© Д.И. Биленко<sup>¶</sup>, О.Я. Белобровая, В.В. Галушка, Я.Д. Карсакова, Т.Е. Мельникова,  
И.Б. Мысенко, В.П. Полянская, Д.В. Терин

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012 Саратов, Россия

(Получена 30 апреля 2014 г. Принята к печати 25 августа 2014 г.)

Проведено сопоставительное изучение оптических свойств и морфологии различных модификаций кремния и их растворения в процессе взаимодействия с дистиллированной водой и биологически активной средой. В качестве возможной биологической среды выбраны непатогенные пекарские дрожжи (*Saccharomyces cerevisiae*). Показано, что вода и биологически активная среда воздействуют на поверхность исследуемых материалов, меняя ее морфологию и создавая модифицированный слой. Степень влияния на наночастицы, структуры на их основе (пористый кремний), монокристаллический кремний различного типа и уровня легирования отличается.

### 1. Введение

Кремний является одним из наиболее распространенных материалов по применению в различных отраслях науки и их практических приложениях [1–12]. Несмотря на многочисленные исследования, вопрос о взаимодействии кремния с водой и биологически активной средой (БАС) в основном рассмотрен для образцов пористого кремния (PSi) [2,6–11]. Применение кремния, например, в медицине, биологии [4,11,13] ограничено отсутствием знания о селективности растворения различных форм кремния в средах, приближенных к живым организмам. Отсутствуют сведения о количестве перехода кремния в воду и БАС и зависимости этой величины от типа проводимости, удельного сопротивления и структурной модификации кремния. Такие сведения могут представить интерес для выяснения механизмов взаимодействия кремния с биологическими объектами.

Проведено сопоставительное изучение оптических свойств и морфологии различных модификаций кремния и их растворения в процессе взаимодействия с дистиллированной водой и БАС. В качестве возможной биологически активной среды выбраны непатогенные пекарские дрожжи (*Saccharomyces cerevisiae*).

### 2. Получение и подготовка образцов и сред

В качестве образцов использовались: пластины монокристаллического кремния дырочной проводимости КДБ-0.03(111), КДБ-10(111), КДБ-4.5(100), пластины монокристаллического кремния электронной проводимости КЭФ-4.5(100) и КЭС-0.01(111), пористый кремний (PSi), полученный на КДБ-0.03 с толщиной 10 мкм и пористостью 70–75%, наночастицы кремния с площадью поверхности  $S = 67\text{ м}^2/\text{г}$ .

Пористый кремний получался методом электрохимического травления кремния. В качестве исходного материала использовался монокристаллический кремний КДБ-0.03 ориентации (111). Технология получения отрабатывалась на основе разработанного метода контроля *in situ* толщины и пористости образующегося слоя [13,14]. Толщина и пористость слоев находились в пределах  $\sim 10\text{ мкм}$  и 70–80% соответственно. Диаметр кремниевых нитей находился в пределах 10 нм по измерениям растровой электронной микроскопии. Образцы хранились на воздухе в течение одного месяца.

Наночастицы кремния (*nc*-Si) были получены методом плазменной технологии путем переконденсации ультрадисперсных материалов в лаборатории ГНИИХТЭОС.

БАС представляла собой водный раствор 0.1 г сахара, 0.1 г *Saccharomyces cerevisiae* в 10 мл дистиллированной воды сопротивлением несколько мега Ом-см, *pH* воды и раствора дрожжей нейтрален.

### 3. Методы исследования

При изучении растворимости исследуемых образцов в качестве меры растворимости была принята массовая концентрация кремния в воде  $X$  в мг/дм<sup>3</sup>. Растворенные формы кремния при  $pH = 7.0$  представлены главным образом кремниевой кислотой  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , имеющей мономерно-димерную форму [15]. Это определило выбор фотометрического метода измерений массовой концентрации кремния в воде  $X$  в мг/дм<sup>3</sup>, основанного на взаимодействии мономерно-димерных форм кремниевой кислоты с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдокремниевой гетерополикислоты желтого цвета. Максимум в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 410 нм. Измерения  $X$  проводились в соответствии с РД 52.24.433-2005 „Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты“ в диапазоне от 0.5 до 15.0 мг/дм<sup>3</sup> в пересчете на кремний фотометрическим

<sup>¶</sup> E-mail: bil@sgu.ru, lab32@mail.ru

методом [15,16]. Значения  $X$  определялись по измерениям оптической плотности раствора на спектрофотометре СФ-56 при  $\lambda = 410$  нм в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см относительно дистиллированной воды. Градуировочная зависимость оптической плотности от массовой концентрации кремния рассчитывалась методом наименьших квадратов при использовании градуировочного раствора из стандартного образца (ГСО) с массовой концентрацией кремния  $1.00$  мг/см<sup>3</sup>. Для БАС градуировочная зависимость получена аналогично описанной выше с введением значения оптической плотности анализируемого дрожжевого раствора.

Оптические свойства образцов до и после их обработки дистиллированной водой или БАС изучались методом спектральной эллипсометрии с использованием эллипсометрического комплекса „Эллипс-1000 АСГ“ [13,17,18].

Измеряемые эллипсометрические углы  $\Psi(\lambda)$  и  $\Delta(\lambda)$  связаны с френелевскими коэффициентами отражения  $r_p$  и  $r_s$  для  $p$ - и  $s$ -поляризованного света как отношение  $\rho = r_p/r_s = \text{tg } \Psi \cdot \exp(i\Delta)$ . Комплексная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda)$  определяется значением  $\rho$  и углом падения излучения  $\theta$  по известному соотношению [17]:

$$\varepsilon = \sin^2 \theta + \sin^2 \theta \cdot \tan^2 \theta [(1 - \rho)/(1 + \rho)]^2. \quad (1)$$

Морфология и элементный состав исследуемых образцов изучались методами сканирующей электронной микроскопии, элементного энергодисперсионного микроанализа на СЭМ MIRA II LMU до и после взаимодействия с водой и БАС [19,20].

#### 4. Результаты и их обсуждение

При изучении растворимости исследуемых образцов в качестве среды в первой серии экспериментов была использована дистиллированная вода при температуре  $26.5^\circ\text{C}$ . Нагрев осуществлялся в термостате в течение 24 ч. Во второй серии экспериментов образцы находились в БАС при тех же условиях. При комнатной температуре растворение всех форм кремния не приводило к изменению  $pH$  среды в пределах 0.2. Анализировались отношения растворимости к массе  $X/m$  и площади поверхности  $X/S$  модификации кремния. Для монокристаллов кремния всех типов при расчете массы слоя толщина принималась равной 100 нм, исходя из значений возможного применения в медицине. Для пористого кремния масса и поверхность слоя рассчитывались по формулам, связывающим пористость и диаметр кристаллитов. Полученные данные по растворимости различных модификаций кремния в воде приведены на рис. 1, 2.

Установлено влияние типа проводимости и уровня легирования на растворение монокристаллического кремния в дистиллированной воде. Кремний электронной проводимости независимо от проводимости и легирующей примеси слабо растворим в воде. Отношение

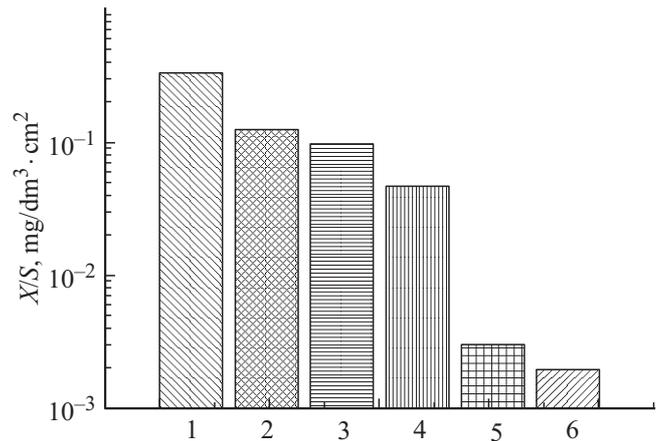


Рис. 1. Растворимость  $X/S$  различных модификаций кремния в воде: 1 — КДБ-0.03, 2 — КЭС-0.01, 3 — КДБ-10, 4 — КЭФ-4.5, 5 — PSi, 6 — nc-Si.

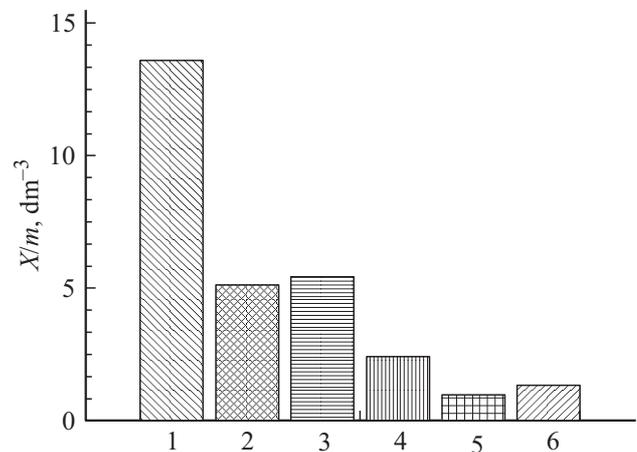


Рис. 2. Растворимость  $X/m$  различных модификаций кремния в воде: 1 — КДБ-0.03, 2 — КЭС-0.01, 3 — КДБ-10, 4 — КЭФ-4.5, 5 — PSi, 6 — nc-Si.

растворимости к массе  $X/m$  кремния дырочной проводимости КДБ-0.03 является максимальным среди аналогичных параметров для других исследуемых модификаций кремния. Пористый кремний и наночастицы кремния при  $26.5^\circ\text{C}$  растворяются одинаково. Повышение температуры до  $30^\circ\text{C}$  сопровождается ростом растворимости. Так,  $X$  КДБ-0.03 возрастало в 3 раза.

Установлено, что в БАС растворимость сильно легированного кремния  $p$ -типа превышает аналогичную в воде. Наблюдаемый эффект может быть связан с уходом кислорода с поверхности образцов за счет хемосорбции дрожжей. Это обуславливает лимитирование процесса окисления, что приводит к росту растворения кремния.  $X/m$  КДБ-0.03 в БАС также максимально. Анализировались отношения растворимости  $X$  к массе  $X/m$  и площади поверхности  $X/S$  nc-Si и PSi. Полученные значения приведенной растворимости различных форм кремния в воде и БАС представлены на рис. 3, 4.

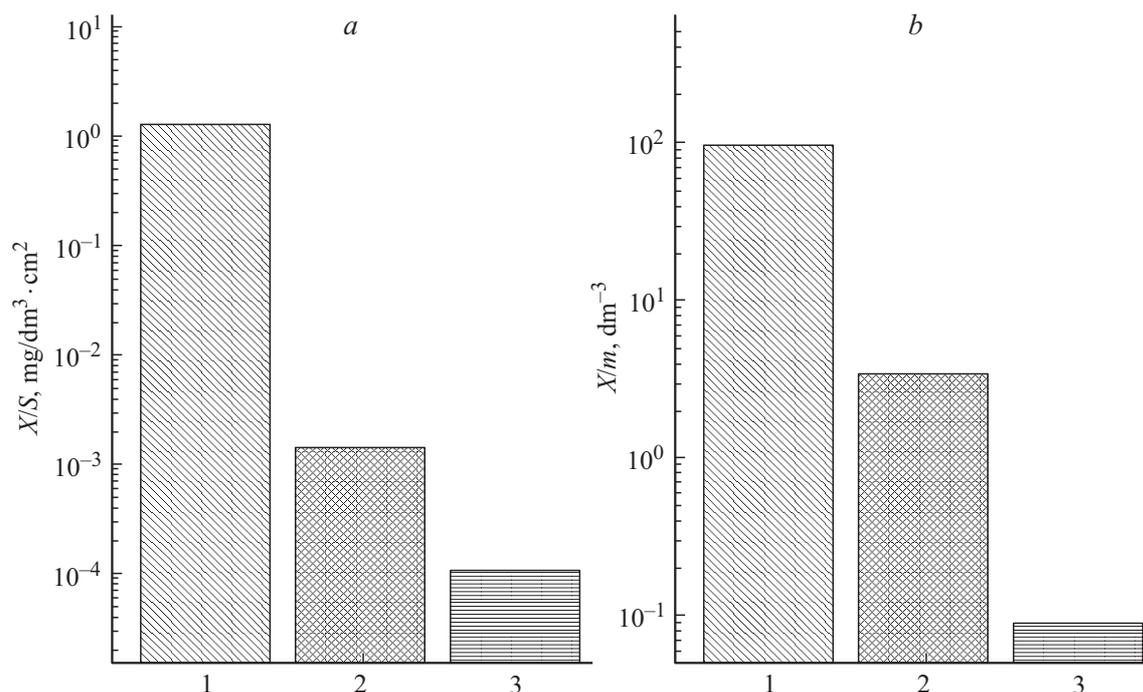


Рис. 3. Растворимость  $X/S$  (a) и  $X/m$  (b) различных модификаций кремния в БАС: 1 — КДБ-0.03, 2 — PSi, 3 — nc-Si.

Количественный элементный анализ образцов кремния, выдержанных в течение 24 ч в дистиллированной воде и в исследуемой БАС, растровой электронной микроскопией обнаружил, что в пределах погрешности измерений образцы по элементному составу практически одинаковы.

Установлено, что пористый кремний и наночастицы кремния в воде растворяются практически одинаково.

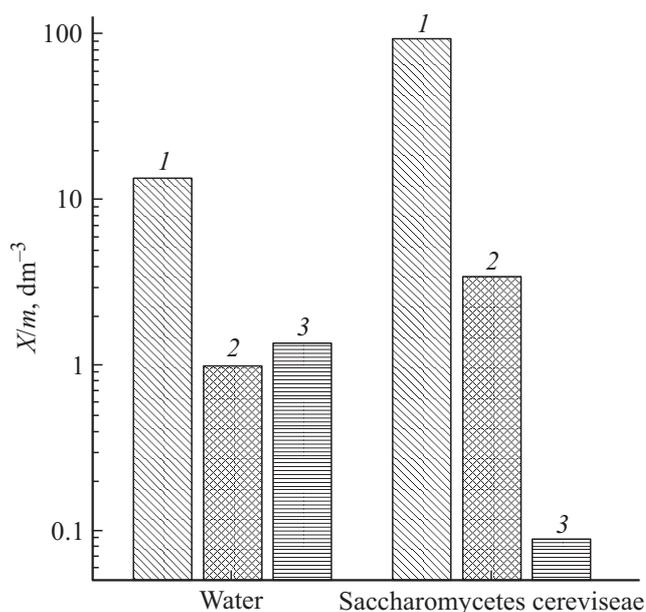


Рис. 4. Растворимость  $X/m$  различных модификаций кремния в воде и БАС: 1 — КДБ-0.03, 2 — PSi, 3 — nc-Si.

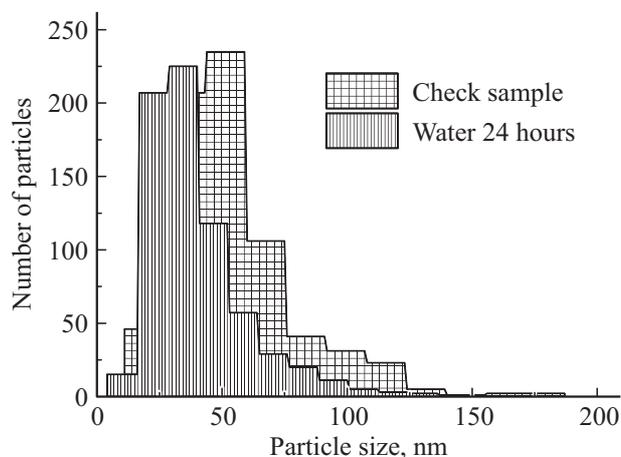
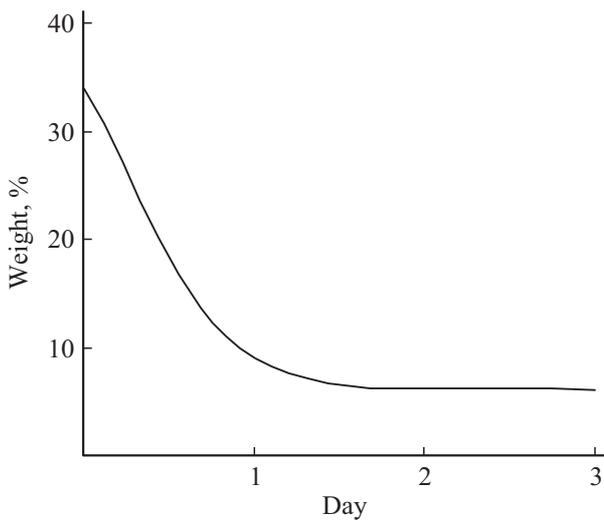


Рис. 5. Изменение распределения размеров nc-Si до и после взаимодействия с водой.

В то время как растворимость nc-Si по  $X$  в БАС резко падает по сравнению с водой, растворимость PSi по  $X$  в БАС существенно растет. Взаимодействие наночастиц кремния с водой и биологически активной средой приводит к существенному изменению их состава и размеров. Данные морфологии наночастиц кремния после пребывания в воде, полученные с помощью СЭМ, обрабатывались гистограммным методом. Результаты приведены на рис. 5. Средний размер наночастиц уменьшился с 54 нм (до взаимодействия с водой) до 39 нм (после 24 ч взаимодействия с водой), что согласуется с полученными данными по растворимости.



**Рис. 6.** Изменение содержания кремния в *nc*-Si при пребывании в БАС.

Пребывание в БАС приводит к существенному изменению морфологии наночастиц. По изменению размеров наночастиц можно было судить об уходе кремния при пребывании в БАС. Полученные результаты представлены на рис. 6.

Анализ данных, полученных с помощью СЭМ, указывает на изменение элементного состава наночастиц. Наиболее существенно изменяется отношение материала ядра наночастицы кремния к кислороду, входящему в оболочку. Отношение кремния к кислороду  $\eta$  в исходном состоянии равно 2 с учетом содержания кремния в ядре и оболочке. Выдержка в дистиллированной воде приводит к понижению  $\eta$  до 1.2 (в случае  $\text{SiO}_2$   $\eta = 1$ ), а в БАС к повышению  $\eta$  до 3.48. Это согласуется с возможным окислением кремния при выдержке в воде [21] и указывает на раскисление наночастиц в БАС.

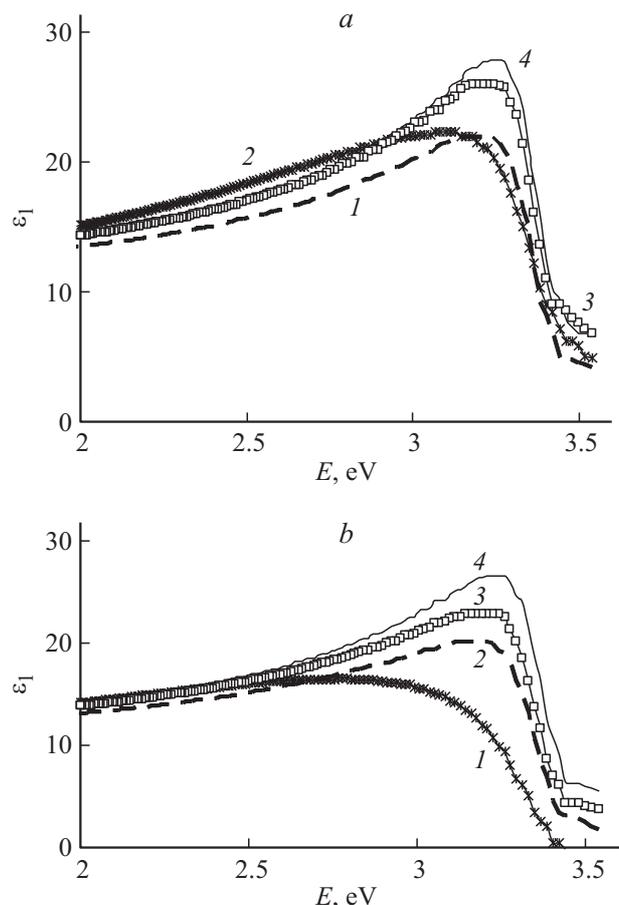
Морфология пористого кремния после воздействия воды и БАС изменяется. Характерным является уменьшение размеров нанослоев пористого кремния после пребывания в БАС от 80–130 до 60–80 нм. Воздействие воды и БАС приводит к изменению состава пористого кремния. Развитая поверхность P*Si* в исходном состоянии окислена, что соответствует отношению кремния к кислороду в весовых процентах  $\eta = 1$ . После пребывания в воде  $\eta$  падает до 0.81–0.82, а после воздействия БАС приближается к исходному состоянию (1–1.03).

Кинетика воздействия дистиллированной воды и БАС на оптические свойства кремния различной модификации проводилась методом спектральной эллипсометрии в диапазоне длин волн 350–1000 нм, угол падения излучения  $70^\circ$ .

В качестве примера на рис. 7 и 8 приведены полученные зависимости действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей эффективной диэлектрической проницаемости пластин кремния различного типа и удельного сопротивления,

полученных с помощью соотношения (1). Время воздействия 1 и 24 ч.

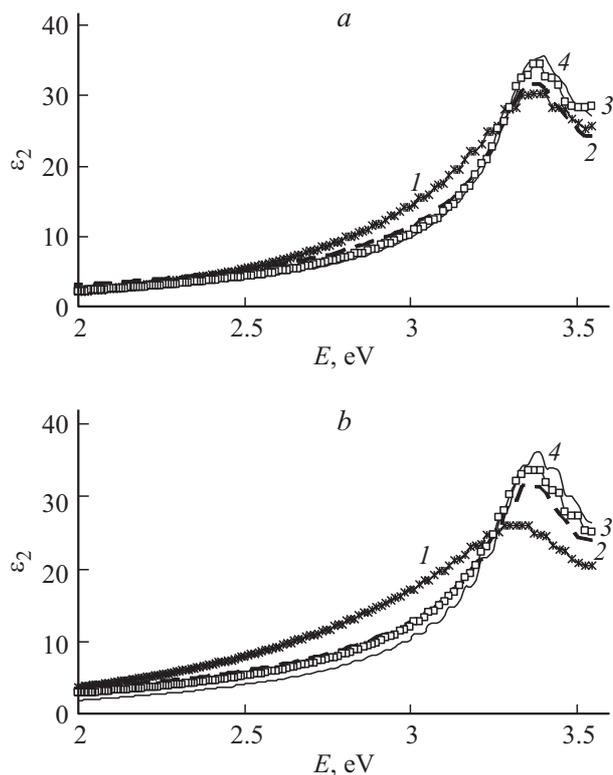
Воздействие дистиллированной воды изменяет эффективные параметры исследуемых пластин Si (рис. 7, 8). Увеличение времени обработки водой ведет к уменьшению величины и размытию пиков  $\epsilon_1$  кремниевых пластин обоих типов проводимости. Воздействие воды на сильно легированный кремний более существенно, чем на низко легированный (рис. 7*a, b*). Моделирование показало, что это изменение может определяться наличием на поверхности пластин тонкого модифицированного слоя, возникающего после воздействия воды. Его толщина порядка единиц нанометров, что создает определенные трудности при исследовании его свойств. Сделана попытка определить свойства этих слоев в предположении модели однородный слой на подложке [13,16,17]. Оптические постоянные тонкого слоя и его толщина подбирались решением обратной задачи эллипсометрии методом итерации толщины слоя и полученных свойств вплоть до достижения минимальных значений невязок. Установлено, что погрешность в показателе преломления не более 5% (0.01–0.07) во всем спектральном диа-



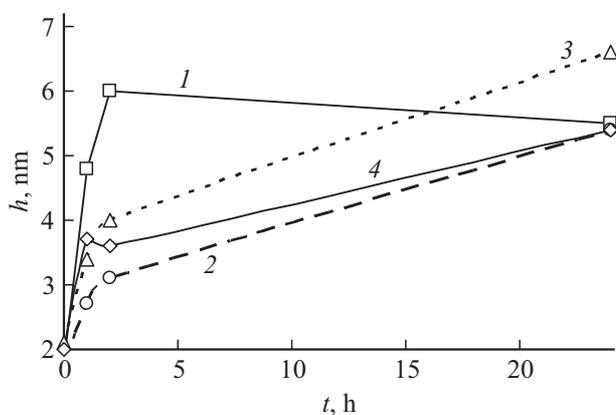
**Рис. 7.** Зависимости действительной части эффективной диэлектрической проницаемости при пребывании в воде: *a* — 1 ч, *b* — 24 ч (1 — КЭС-0.01, 2 — КДБ-0.03, 3 — КЭФ-4.5, 4 — КДБ-10).

пазоне при погрешностях в  $\Psi$  и  $\Delta$  не более 0.01, 0.02 соответственно. Погрешность в показателе поглощения не более 0.006. Погрешность измерения толщин составляет доли нанометров и доходит до 1–2 нм в зависимости от толщины слоя. Так, для толщин порядка 5 нм она не превышает 10%.

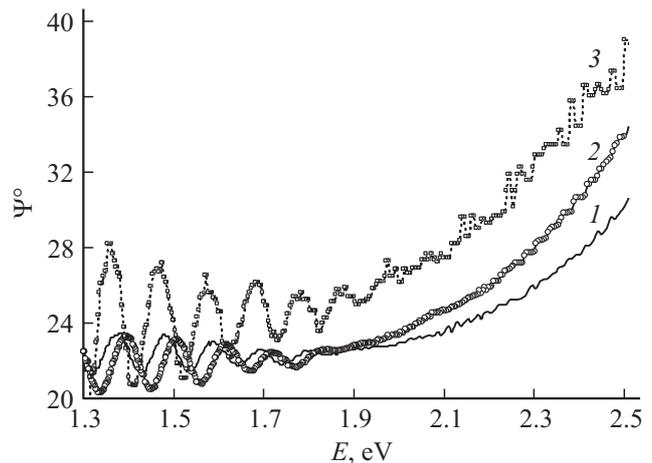
На рис. 9 приведены изменения толщин модифицированного слоя кремниевых пластин в зависимости от времени воздействия воды. Толщины слоев различны для



**Рис. 8.** Зависимости мнимой части эффективной диэлектрической проницаемости при пребывании в воде: *a* — 1 ч, *b* — 24 ч (*1* — КЭС-0.01, *2* — КДБ-0.03, *3* — КЭФ-4.5, *4* — КДБ-10).



**Рис. 9.** Изменения толщины модифицированного слоя при взаимодействии с водой (*1* — КЭС -0.01, *2* — КЭФ-4.5, *3* — КДБ-0.03, *4* — КДБ-10).



**Рис. 10.** Спектральные зависимости  $\Psi$  до и после воздействия с БАС (*1* — исходная, *2* — 24 ч, *3* — 1 ч).

разных модификаций кремния и их значения увеличиваются по мере увеличения времени воздействия воды, чем более длительное воздействие, тем меньше их различие.

Воздействию БАС подвергались образцы  $\text{PSi}$ . Пористый кремний изменяет свои свойства, что видно по изменению спектральных зависимостей эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$ . В качестве примера на рис. 10 приведены спектральные зависимости  $\text{PSi}$  до и после воздействия дрожжей. После одночасового воздействия глубина модуляции резко увеличивается, начало интерференции смещается в коротковолновую область спектра (верхняя кривая рис. 10). Это указывает на уменьшение поглощения, сглаживание границы раздела поверхность  $\text{PSi}$ –внешняя среда и аморфизацию  $\text{PSi}$ . Воздействие БАС в течение более длительного времени (24 ч) приводит как бы к возвращению свойств слоя к исходному состоянию. Результаты эллипсометрии находятся в соответствии с данными, полученными при моделировании структуры композитом, содержащим долю аморфизированной фазы. Это подтверждается измерениями СЭМ и растворимости.

Вычислительный эксперимент, в котором „из первых принципов“ использованием программы Quantum Wise рассчитывались зонная структура и спектры диэлектрической проницаемости модельных структур — нанослой кремния с и без покрывающих их монослоев воды, демонстрирует существенные различия зонной структуры и оптических свойств моделируемых структур.

## 5. Заключение

Совокупность полученных результатов показывает, что вода и БАС воздействуют на поверхность исследуемых материалов, меняя ее морфологию и создавая модифицированный слой. По-видимому, впервые измерениями растворимости и эллипсометрическими исследованиями установлено влияние типа проводимости и

уровня легирования на растворение монокристаллического кремния в дистиллированной воде. Полученные результаты требуют дальнейшего изучения вопроса выведения исследуемых материалов из живых систем. В наночастицах повышается адсорбционная способность в БАС, что согласуется с литературными данными по их применению в медицине [11,12]. Обогащение кремнием воды и БАС является общим эффектом при взаимодействии с PSi. Полученные результаты могут служить объяснению различного протекания процессов в живой среде при воздействиях разных наночастиц одного и того же материала.

## Список литературы

- [1] S. Sripanyakorn, R. Jugdaohsingh, R.P.H. Thompson, J.J. Powell. *Nutrition Bull.*, **30**, 222 (2005).
- [2] Б.Р. Джумаев. *ФТП*, **33**, 1379 (1999).
- [3] Е.А. Тутов. Сорбционные и хроматографические процессы, **9**, 131 (2009).
- [4] Н.О. Бессуднова, Д.И. Биленко и др. *Медицинская физика*, **2**, 83 (2012).
- [5] М.А. Королев, Т.Ю. Крупкина, М.А. Ревелева. *Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем* (М., Бином. Лаборатория знаний, 2009) ч. 1, с. 400.
- [6] J. Salonen, V.P. Lehto, E. Laine. *Appl. Surf. Sci.*, **120**, 191 (1997).
- [7] Е.Н. Лукьянова, С.Н. Козлов, А.И. Ефимова, Г.Б. Демидович. *Матер. VII Всерос. конф. „Структура и динамика молекулярных систем“* (Йошкар-Ола–Казань–Москва, Россия, 2003) с. 41.
- [8] А.М. Орлов, А.А. Скворцов, А.Г. Клементьев, А.В. Синдяев. *Письма ЖТФ*, **27**, 76 (2001).
- [9] Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, И.В. Протасова, В.М. Кашкаров. *Письма ЖТФ*, **28**, 45 (2002).
- [10] S.H. Anderson, H. Elliott et al. *Phys. Status. Solidi A*, **197**, 331 (2003).
- [11] Д.И. Биленко, Г.А. Кутузова, Н.С. Назарова. *Вестн. Саратов. агроун-та им. Н.И. Вавилова*, **10**, 31 (2009).
- [12] B. Mossman, P. Borm, V. Castranova et al. *Particle and Fiber Toxicology*, **4**, 4 (2007).
- [13] D.I. Bilenko, O.Ya. Belobrovaya et al. *Proc. 21st Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology* (St. Petersburg, Russia, 2013) p. 124.
- [14] D.I. Bilenko, O.Ya. Belobrovaya et al. *Sensors Actuators*, **A79**, 147 (2000).
- [15] РД 52.24.433-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты.
- [16] D.I. Bilenko, O.Ya. Belobrovaya et al. *Proc. APEDE 2012* (Saratov, Russia, 2012) p. 438.
- [17] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллипсометрия и поляризованный свет* (М., Мир, 1981) с. 583.
- [18] В.А. Швец, Е.В. Спесивцев и др. *Рос. нанотехнологии*, **4** (3–4), 72 (2009).
- [19] Дж. Голдстейн, Д. Ньюбери и др. *Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ* (М., Мир, 1984) кн. 1, с. 303.
- [20] С. Рид. *Электронно-зондовый микроанализ* (М., Мир, 1979) с. 423.
- [21] David J. Norris. *Nature*, **446** (8), 146 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

## Influence of water and biology active media on various modifications silicon

D.I. Bilenko, O.Ya. Belobrovaya, V.V. Galushka, Ya.D. Karsakova, T.E. Mel'nikova, I.B. Mysenko, V.P. Polyanskaya, D.V. Terin

Saratov State University,  
410012 Sarstov, Russia

**Abstract** Comparative studying of optical properties and morphology of various modification of silicon and their dissolution is lead during interaction with distilled water and the biology active medium (BAM). Not pathogenic baking yeast (*Saccharomycetes cereviseae*) are chosen as the possible biological medium. It is shown, that water and BAM influence on a surface of researched materials, changing their morphology and creating the modified layer. The degree of influence on nanoparticles, structures on their basis (porous silicon), monocrystal silicon of various type and a level of doping differs.