

©1995 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*А.И.Мамыкин, А.Ю.Ильин, В.А.Мошников,  
Н.Е.Мокроусов\*, А.А.Мамыкин, А.И.Першин*

Санкт-Петербургский электротехнический университет  
197376, Санкт-Петербург, Россия

\* Институт микроэлектроники Российской академии наук,  
150007, Ярославль, Россия  
(Получена 18 января 1995 г. Принята к печати 6 марта 1995 г.)

Методом ядерного магнитного резонанса исследованы процессы сорбции молекул воды в слоях пористого кремния для датчиков влажности. Показано, что молекулы воды могут служить чувствительным зондом при изучении структуры и поверхностных свойств пористого кремния. Установлено, что наряду с нанопорами, средний диаметр которых (10–30) нм, слои пористого кремния пронизаны сетью субнанопор со средним диаметром 1.4 нм. Идентифицировано два типа сорбированных пористой поверхностью монослоев воды, в формировании которых доминирующую роль играют субнанопоры.

Возросший в последние годы интерес к пористому кремнию (ПК) стимулировал интенсивное исследование его свойств с применением различных методик. Среди них особое место занимает ядерный магнитный резонанс (ЯМР), обеспечивающий получение уникальной информации, особенно в области динамических аспектов процессов сорбции [1].

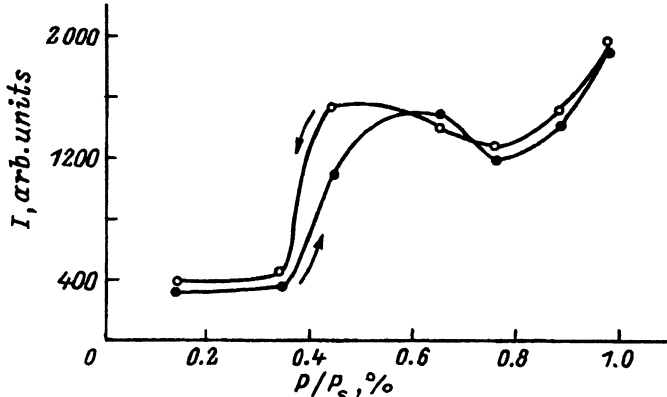
В настоящей работе представлены и обсуждаются результаты по ЯМР при исследовании сорбции воды в ПК, предназначенном для использования в датчиках влажности. Для исследования ПК использовался ЯМР спектрометр широких линий с рабочей частотой 37 МГц [2]. Слои ПК были сформированы на ориентированных пластинах  $p$ -Si (концентрация бора  $N_B = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) методом анодирования в смеси HF (48%-водный раствор) и 2'-изопропанола (объемное отношение 1:1) в электрохимической ячейке с платиновыми электродами в течение  $30 \div 50$  мин при плотностях тока  $5 \div 20 \text{ мА/см}^2$ .

Измерения на электронном микроскопе показали наличие в слоях ПК развитой системы пор в виде параллельных каналов со средним диаметром  $10 \div 30$  нм, растущих нормально к поверхности. Поверхностная пористость образцов составляла (50–60)%. Указанные значения пористости оказываются достаточными для наблюдения узких линий ЯМР с удовлетворительным отношением сигнал/шум. По данным ЯМР, пористость образца составляла  $200 \div 400 \text{ м}^2/\text{см}^3$ .

Дегидратированные образцы ПК (3 ч при температуре 600 К) демонстрировали спектры ЯМР в виде одиночных широких линий (0.6 мТл между пиками производной сигнала поглощения), что трактовалось нами как сигнал резонансного поглощения протонов, структурированных в слоях ПК в процессе их формирования. Глубокая дегидратация существенно улучшила сорбционную способность пористых слоев. Такие образцы, сильно насыщенные влагой, дают узкую (около 0.02 мТл) линию в спектре ЯМР с отношением сигнал/шум больше 70. Узкая линия сорбированной влаги наблюдается вплоть до температуры 190 К без каких-либо изменений в ширине и интенсивности (площадь под кривой поглощения). Эти данные указывают, что в отличие от хорошо изученных методом ЯМР пористых материалов, в частности цеолитов [1], в ПК молекулы сорбированной воды обладают всеми видами поверхностной подвижности, когда трансляционные и вращательные степени свободы не заморожены. Оценка коэффициента диффузии  $D_s$  и энергии активации  $E_a$  дает  $D_s = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  со временем корреляции  $\tau = 10^{-10}$  с и  $E_a < 1.4$  кДж/моль соответственно. Таким образом, поведение молекул сорбированной воды в ПК соответствует модели подвижной молекулы на энергетически однородной поверхности адсорбента, где из ее четырех возможных водородных связей задействовано не более двух.

Как известно, ПК перспективен для датчиков влажности, однако отмеченная в работе [3] быстрая реакция проводимости датчика на изменение влажности не согласуется с результатами эксперимента по ЯМР, который показывает, что равновесие между предварительно дегидратированным образцом и газовой фазой наступает в течение времени не менее  $10^5$  с. Учитывая это обстоятельство, можно полагать, что при адсорбции из газовой фазы имеют место по меньшей мере два процесса с существенно различными временами корреляции, а чувствительность датчика не определяется полной поверхностью пористого слоя. Дальнейшие эксперименты подтвердили это предположение.

Для исследования процессов сорбции воды предварительно дегидратированные образцы ПК насыщались в газовой среде в диапазоне относительной влажности (14–98)% при температуре 300 К. Экспериментальные данные представлялись в виде изотермических зависимостей интенсивности линии протонов воды в спектрах ЯМР от парциального давления водяного пара для процессов сорбции и десорбции. Отметим, что образцы, полученные в различных технологических режимах, в частности при различной плотности тока, имели идентичный вид зависимостей. Типичная экспериментальная «ЯМР-изотерма» для образца, сформированного при плотности тока  $15 \text{ мА}/\text{см}^2$ , показана на рисунке. Изотерма демонстрирует уменьшение интенсивности линии ЯМР с ростом относительной влажности в области средних давлений  $P$ , а также явный гистерезис, указывающий на капиллярную



ЯМР изотерма сорбированной воды в пористом кремнии.

конденсацию. Эти особенности характерны для всех изученных образцов. Изотермы различаются по величине снижения интенсивности и по интервалу давлений, где наблюдается спад интенсивности, однако область капиллярной конденсации остается одинаковой во всех случаях. Такое положение свидетельствует о том, что кроме известных из электронно-микроскопических измерений нанопор со средним диаметром  $10 \div 30$  нм, слои ПК пронизаны также сетью субнанопор с существенно меньшими размерами [4]. Их средний диаметр по данным ЯМР составляет 1.4 нм. Сравнение результатов измерений на различных образцах показывает, что удельная поверхность субнанопор зависит от режима анодирования и при определенных условиях может давать заметный вклад в общую свободную поверхность пористого слоя. Наличие тонкой структуры пор коррелирует с описанием кристаллической матрицы ПК как системы квантовых нитей со средним диаметром от 1.4 до 8.0 нм [5,6].

С учетом существования в ПК субнанопор рассмотрим процессы установления динамического равновесия между газовой фазой и пористой поверхностью, а также особенности формирования мономолекулярных слоев сорбированной воды. Процессы сорбции, которые протекают при парциальных давлениях, меньших величины, соответствующей капиллярной конденсации, хорошо объясняются в рамках классической статистической теории [7]. В этом случае можно полагать, что поверхность субнанопор заселяется в процессе самодиффузии сорбированных молекул, ведущих себя подобно классическому двумерному идеальному газу, тогда как поверхность нанопор находится в постоянном равновесии с газовой фазой вследствие быстрого обмена частиц.

Простой расчет, использующий приведенные выше значения коэффициента самодиффузии и времени корреляции, показывает, что адсорбционная емкость пористой поверхности насыщается при давлении, много меньшем давления, соответствующего капиллярной конденсации (меньше 1% относительной влажности). При этом образуется монослой подвижных молекул, практически не взаимодействующих между собой. Естественно, свойства этого монослоя не меняются с изменением относительной влажности; не меняется и интенсивность линии ЯМР.

Капиллярная конденсация сопровождается отчетливо регистрируемым скачком интенсивности линии ЯМР. Образовавшиеся в результате конденсации вогнутые мениски на открытых концах субнанопор играют роль центров адсорбции, связывая диффундирующие по поверхности молекулы воды посредством водородных связей, параллельных поверхности адсорбента. Таким образом на поверхности ПК вблизи выходов субнанопор формируются островки молекул с ограниченной подвижностью. Этот процесс ведет к образованию координационно насыщенного мономолекулярного слоя при соответствующем увеличении влажности. Линия ЯМР молекул с ограниченной подвижностью существенно уширяется, что ведет к уменьшению интенсивности узкой компоненты спектра.

Таким образом, результаты исследования спектров ЯМР протонов в ПК показывают, что молекулы воды могут служить чувствительным зондом для определения размеров пор, получения информации об энергетических параметрах пористого слоя, идентификации сорбированных на поверхности ПК монослоев воды.

### Список литературы

- [1] H. Pfeifer. *Phys. Rep.*, **26**, 293 (1976).
- [2] Б.Ф. Алексеев, Ю.Ф. Анисимов, А.И. Мамыкин. ПТЭ, № 4, 245 (1985).
- [3] В.В. Чистяков, В.Н. Палашов, Н.Е. Мокроусов. *Тр. ИМ РАН* (Ярославль, 1992) с. 100.
- [4] A.I. Mamykin, A.J. Pjin, V.A. Moshnikov, A.I. Pershin. *Abstracts of E-MRS 1994 Spring Meeting* (Strasbourg, France, 1994) F-V/P14.
- [5] И.И. Речина, Е.Г. Гук. ФТП, **27**, 728 (1993).
- [6] М.С. Бреслер, И.Н. Ясиевич. ФТП, **27**, 871 (1993).
- [7] A.I. Mamykin, A.J. Pjin, V.A. Moshnikov, A.I. Pershin. *Abstracts of EENC-94* (Oulu, Finland, 1994) p. 93.

Редактор Т.А. Полянская

### Study of surface structure of porous silicon by a nuclear magnetic resonance method

*A.I. Mamykin, A. Yu. Il'in, V.A. Moshnikov, N.E. Mokrousov\*,  
A.A. Mamykin, A.I. Pershin*

St. Petersburg Electrotechnical University, 197376 St. Petersburg, Russia  
\* Institute for Microelectronics, Russian Academy of Sciences, 150007 Yaroslavl, Russia