

Магнитно-резонансная спектроскопия пористых квантово-размерных структур

© А.И. Мамыкин, В.А. Мошников, А.Ю. Ильин

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

(Получена 9 сентября 1997 г. Принята к печати 2 октября 1997 г.)

Представлены результаты исследования ядерного магнитного резонанса протонов воды в пористом кремнии. Показано, что магнитно-резонансная спектроскопия с использованием "гибкого зонда" из молекул воды является эффективным методом анализа пористых квантово-размерных структур со сложной пространственной конфигурацией пор. Приведены и обсуждаются "ЯМР изотермы" гидратированных слоев пористого кремния, полученного в различных технологических режимах. Изучены процессы сорбции и предложена модель формирования монослоев воды на пористой поверхности. Установлено наличие в слоях тонкой структуры пор со средним диаметром 1.4 нм.

Возросший в последние годы интерес к квантово-размерным структурам, в частности к пористым слоям, сформированным в кристаллическом кремнии, стимулировал интенсивный поиск методов исследования подобных объектов. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), использованный для детектирования сорбированных в пористом слое кремния молекул воды [1], позволяет создать своеобразный "гибкий зонд", проникающий в поры атомных размеров, имеющих сколь угодно сложную конфигурацию. Особенности и характер экспериментальных ЯМР спектров гидратированных слоев пористого кремния, используемого для датчиков влажности, обсуждались в [2].

В настоящей работе представлены результаты магнитно-резонансной спектроскопии слоев пористого кремния в связи с технологическими условиями его получения и предложена модель формирования сорбированных пористой поверхностью монослоев воды. Предварительно дегидратированные образцы (3 ч прокаливания при 600 К) насыщались во влажной среде в диапазоне относительной влажности 14–98% при температуре 300 К. Спектры ЯМР насыщенных влагой образцов, полученные на спектрометре широких линий с рабочей частотой 37 МГц, имели вид одиночных узких (около 0.02 мГл) линий с соотношением сигнал/шум более 70. Опытные данные представлены в виде изотермических зависимостей интенсивности линии протонов воды в спектрах ЯМР от парциального давления водяного пара для процессов сорбции и десорбции.

Экспериментальные "ЯМР изотермы" для образцов пористого кремния, сформированных методом анодирования при различных плотностях тока, показаны на рисунке. Здесь же представлена изотерма для образца монокристаллического кремния, подвергнутого электрополировке. В последнем случае интенсивность линии ЯМР остается практически неизменной в широком интервале давлений. Изотермы пористого кремния демонстрируют ряд особенностей, в том числе явно выраженный гистерезис, указывающий на капиллярную конденсацию. Это свидетельствует о том, что кроме

известных из электронно-микроскопических измерений нанопор со средним диаметром 10–30 нм, в пористом кремнии имеются поры существенно меньших размеров (субнанопоры) [3].

С учетом существования в пористом кремнии субнанопор рассмотрим простую модель процесса установления динамического равновесия между газовой фазой и образцом, а также особенности формирования слоев сорбированной воды. При поверхностной адсорбции полная поверхность S_t образца складывается из активной поверхности S_a , включающей поверхность нанопор и наружную непористую поверхность (она находится в постоянном равновесии с газовой фазой вследствие быстрого обмена частицами), а также поверхности субнанопор S_c (она заселяется существенно медленнее в процессе самодиффузии сорбированных молекул, сдвигаясь подобно классическому двумерному газу Ленгмюра).

Кинетика заселенности активной поверхности подчиняется уравнению

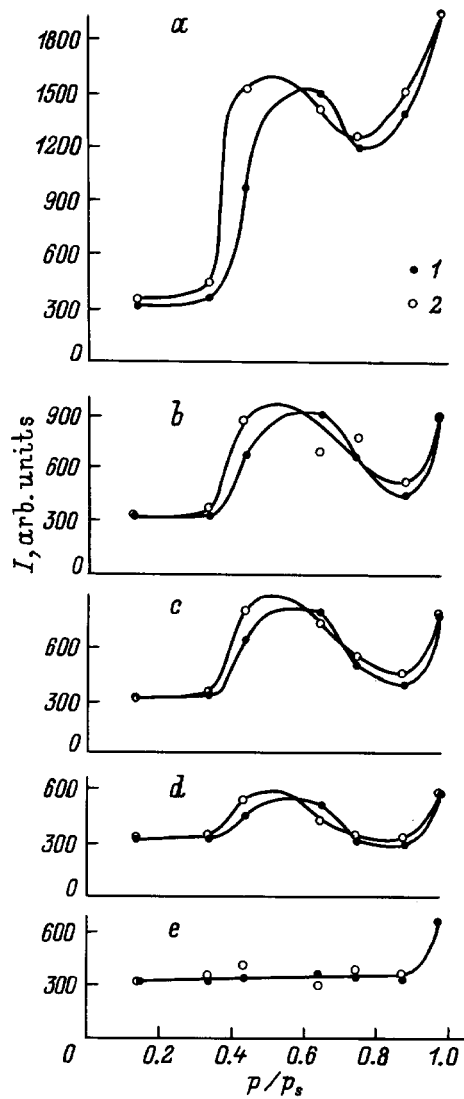
$$\frac{dN_a}{dt} = \frac{1}{6} \alpha \frac{p}{kT} \langle v \rangle S_a (N_{a0} - N_a) - \frac{N_a}{\tau}, \quad (1)$$

где α — вероятность захвата молекулы адсорбционным центром; p — парциальное давление паров воды; $\langle v \rangle$ — средняя тепловая скорость молекул в газовой фазе; N_{a0} — число адсорбционных центров на активной поверхности; τ — время нахождения молекулы на поверхности; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Скорость изменения числа частиц на поверхности субнанопор выражается уравнением

$$\frac{dN_c}{dt} = \beta N_a \left(1 - \frac{N_c}{N_{ce}} \right), \quad (2)$$

где β — коэффициент, учитывающий вероятность ухода молекулы в субнанопоры; N_{ce} — равновесное число молекул в субнанопорах.



ЯМР изотермы сорбированной воды в пористом кремнии, полученном при различной плотности тока j_a (a-d), и в монокристаллическом кремнии (e). j_a , mA/cm²: a — 20, b — 15, c — 10, d — 5. 1 — сорбция, 2 — десорбция.

Поскольку механизмы сорбции на активной поверхности и на поверхности субнанопор различны, причем

$$\frac{dN_c}{dt} \ll \frac{dN_a}{dt},$$

общее число сорбированных на поверхности молекул равно

$$N_{ae} + N_{ce} = N_{a0} \left(1 + \frac{S_c}{S_a} \right) \frac{p/p_s}{p/p_s + A/\tau p_s}, \quad (3)$$

где p_s — парциальное давление насыщенного пара над плоской поверхностью при 300 К, A — число Авогадро. Полученное выражение соответствует изотерме Ленгмюра.

При поверхностной адсорбции сорбционная емкость образца, как следует из выражения (3), насыщается

уже при малых давлениях (меньше 1% относительной влажности). При этом образуется монослой подвижных молекул, практически не взаимодействующих друг с другом. Свойства его остаются неизменными при изменении давления. Не изменяется и интенсивность линии поглощения ЯМР. На изотермах поверхностной адсорбции отвечает горизонтальный (или близкий к нему) участок, наблюдающейся для всех исследованных образцов. В случае монокристаллического кремния горизонтальный участок занимает большую часть кривой — изотерма описывается законом Ленгмюра практически на всем своем протяжении, а монослой существует в широком интервале давлений. Для пористого кремния складывается иная ситуация — изотерме Ленгмюра соответствует только начальная часть кривой, а монослой сохраняется лишь до давлений, меньших $0.35p_s$. Выше этого значения имеет место скачок интенсивности линии ЯМР, что свидетельствует о начале капиллярной конденсации.

При капиллярной конденсации в зависимости от поперечных размеров пор агрегация молекул воды может начинаться как на дне, так и на стенках пор [4]. Можно показать, что для субнанопор более вероятен второй механизм, протекающий с образованием цилиндрического мениска при адсорбции и полусферического — при десорбции. Давление насыщенного пара над цилиндрическим и полусферическим менисками определяется формулами Кельвина, соответственно как

$$\frac{p}{p_s} = \exp \left\{ -\frac{\sigma v_m}{rRT} \right\} \quad \text{и} \quad \frac{p}{p_s} = \exp \left\{ -\frac{2\sigma v_m}{rRT} \right\}, \quad (4)$$

где σ — поверхностное натяжение воды, v_m — мольный объем воды, r — радиус поры, R — универсальная газовая постоянная.

Заполнению субнанопор отвечает резкий изгиб изотермы, наклон которой определяется распределением пор по размерам. При этом различие форм мениска при адсорбции и десорбции приводит к появлению на изотерме петли гистерезиса. Как видно, петля гистерезиса характерна для всех изученных образцов пористого кремния и проявляется сильнее по мере увеличения плотности анодного тока, а область капиллярной конденсации остается одинаковой во всех случаях. Простой расчет по формулам (4) позволяет произвести количественную оценку размеров субнанопор. Определенный таким образом их средний диаметр равен 1.4 нм, что коррелирует с описанием кристаллической матрицы пористого кремния как системы квантовых нитей со средним диаметром от 1.4 до 8 нм [5,6].

В области средних давлений наблюдается уменьшение интенсивности линии ЯМР при росте относительной влажности. Спад изотерм на этом участке можно объяснить, принимая во внимание, что в измерениях регистрируется только узкая компонента ЯМР спектра, обусловленная подвижными молекулами воды. Поэтому уменьшение интенсивности свидетельствует о снижении не общего количества сорбированных частиц, а лишь числа подвижных молекул. Учет этого положения приводит

к следующей предположительной картине формирования адсорбированного слоя. Образовавшиеся в результате конденсации вогнутые мениски на открытых концах субнанопор играют роль центров адсорбции, связывая мигрирующие по поверхности молекулы воды посредством водородных связей, параллельных поверхности. Таким образом на поверхности пористого кремния вблизи выходов субнанопор возникают островки молекул с ограниченной подвижностью. Этот процесс ведет к образованию координационно насыщенного мономолекулярного слоя при соответствующем увеличении влажности.

При высоких давлениях интенсивность линии ЯМР снова возрастает. Этому участку изотермы отвечает, по нашему мнению, капиллярная конденсация в нанопорах. Поскольку размеры нанопор значительно больше межпротонного расстояния в молекуле воды, заполнение нанопоры (в отличие от субнанопоры) начинается со дна поры и идет с образованием полусферического мениска. При давлении паров, близком к насыщению, возможна также полимолекулярная конденсация на координационно насыщенном монослое.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что магнитно-резонансная спектроскопия является эффективным методом исследования как структуры, так и поверхностных свойств пористого кремния и других подобных квантово-размерных структур, обеспечивающим возможность получения информации о размерах пор, механизмах процессов сорбции, идентификации адсорбированных поверхностью монослоев воды.

Список литературы

- [1] А.И. Мамыкин, А.Ю. Ильин, В.А. Мошников, А.И. Першин. *Abstracts of EENC-94* (Oulu, Finland, 1994) p. 93.
- [2] А.И. Мамыкин, А.Ю. Ильин, В.А. Мошников, А.А. Мамыкин, Н.Е. Мокроусов. *ФТП*, **29**, 1874 (1995).
- [3] А.И. Мамыкин, А.Ю. Ильин, А.И. Горелик, А.В. Мошников. *Тез. докл. I Всерос. конф. "Кремний-96"* (М., 1996).
- [4] С. Грет, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (М., Мир, 1970).
- [5] И.И. Решина, Е.Г. Гук. *ФТП*, **27**, 728 (1993).
- [6] М.С. Бреслер, И.Н. Ясиевич. *ФТП*, **27**, 871 (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

Magnetic resonance spectroscopy of porous quantum-dimensional structures

A.I. Mamykin, V.A. Moshnikov, A.J. Iljin

Abstract Here the results of nuclear magnetic resonance study of sorbed water protons in porous silicon are presented. There has been shown that magnetic resonance spectroscopy can use water molecules as a sort of a "flexible probe" and serve as an efficient method of analysis of quantum-dimensional structures with complex spatial distribution of pores. "NMR-isotherms" of hydrated layers in porous silicon, formed in different technological modes, are demonstrated and discussed. The processes of sorption have been studied and a model of water layers formation on porous surface is suggested. The presence of fine structures with the average pore diameter 1.4 nm is confirmed in all explored samples of porous silicon.