

## Особенности взаимодействия пористого кремния с тяжелой водой

© Д.Н. Горячев, Г. Полисский\*, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Технический университет, Мюнхен,  
D-85747 Гархинг, Германия

(Получена 23 марта 1998 г. Принята к печати 24 марта 1998 г.)

Методами время-разрешенной фотолюминесценции и инфракрасной фурье-спектроскопии исследовано взаимодействие пористого кремния (*por-Si*) с тяжелой водой ( $D_2O$ ). Показано, что контакт *por-Si* с  $D_2O$  приводит к аномально быстрому окислению его поверхности — со скоростью, по крайней мере на порядок превышающей скорость окисления *por-Si* в обычной (протиевой) воде. Процесс окисления приводит к трансформации химического состава поверхности *por-Si* и сопровождается резкими изменениями спектральных и временных характеристик фотолюминесценции. Высказаны предположения о природе взаимодействия пористого кремния с тяжелой водой.

Среди большого числа работ, посвященных оптическим свойствам пористого кремния (*por-Si*), можно выделить направление, связанное с изучением влияния окружающей среды на характер его фотолюминесценции (ФЛ). Эти исследования представляют значительный теоретический интерес. Кроме того, они непосредственно связаны с проблемами стабильности поверхности *por-Si* и с использованием *por-Si* в качестве газовых сенсоров.

Известно, что *por-Si*, благодаря его сильно развитой поверхности, весьма восприимчив к различным химическим воздействиям [1]. При этом существенно изменяются оптические свойства *por-Si* и, в частности, характер ФЛ. Заметный вклад в понимание происходящих при этом процессов внесли работы по изучению взаимодействия *por-Si* с водой [2–5].

К этой же серии исследований можно отнести и работы [6,7], в которых изучалась ФЛ *por-Si*, приготовленного по общепринятой электролитической методике, но с заменой всех компонентов электролита ( $HF$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $H_2O$ ) на соответствующие дейтерийсодержащие соединения. При этом был обнаружен заметный (на  $\sim 70$  нм) "голубой" сдвиг максимума спектра ФЛ и существенное замедление ее деградации. Авторы пришли к выводу, что основное влияние на характер ФЛ оказывают изменения в поверхностной структуре *por-Si*, связанные с адсорбцией дейтерия и с влиянием адсорбата на квантово-размерные эффекты в *por-Si*.

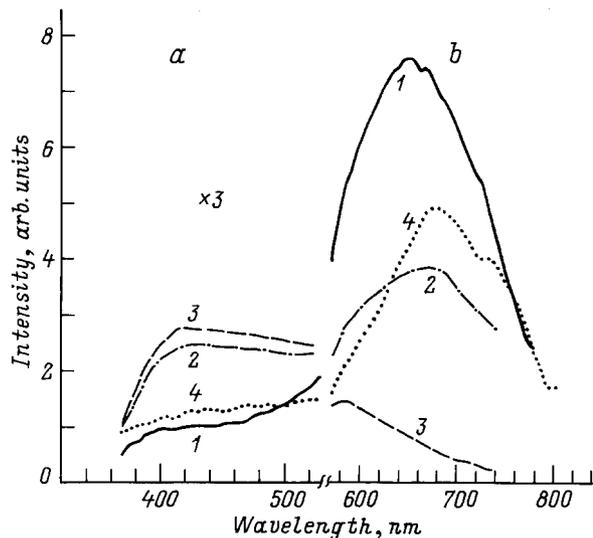
Образование *por-Si* в дейтерийсодержащей среде может повлиять не только на его поверхностные свойства, но и в определенной степени изменить морфологию всего объема *por-Si*. В [7] показаны, например, различия в среднестатистических диаметрах нанокристаллитов. С тем чтобы полностью исключить возможность подобных изменений, в настоящей работе исследовалось взаимодействие с тяжелой водой ( $D_2O$ ) *por-Si*, приготовленного в обычном электролите.

Образцы *por-Si* изготавливались путем анодирования компактного кремния в "протиевом" электролите. В качестве исходного материала использовался монокристаллический кремний (100), *p*- и *n*-типа проводимости, удельное сопротивление  $\rho = 2 \div 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Элек-

тролит — смесь  $HF$  с этанолом (1:1). Плотность тока  $10 \div 30 \text{ mA/cm}^2$ . Продолжительность электролиза  $5 \div 10$  мин. Образцы просушивались на воздухе при температуре  $40 \div 50^\circ C$ . Толщина *por-Si* составляла около  $4 \div 5 \text{ мкм}$ . С целью стабилизации оптических свойств образцы выдерживались на воздухе не менее суток и потом погружались на определенное время в тяжелую воду. Затем образцы вновь просушивались в течение  $10 \div 15$  мин и снимались спектры пропускания в инфракрасной области (FTIR-спектры) и спектры ФЛ. Параллельно аналогичные образцы выдерживались в обычной воде, из которой предварительно тщательно удалялся растворенный в ней кислород. FTIR-спектры регистрировались на инфракрасном фурье-спектрометре BOMEM-DA3.02 в диапазоне  $400 \div 4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$ . Спектры ФЛ снимались на компьютеризированной установке на базе монохроматора МДР-2 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79 при импульсном возбуждении ФЛ (длина волны излучения  $\lambda = 337.1 \text{ нм}$ , длительность импульса  $\tau = 10 \text{ нс}$ ) в двух режимах: в максимуме лазерного импульса (так называемая быстрая ФЛ) и с задержкой  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Во втором случае спектры ФЛ можно считать квазистационарными.

Пребывание образцов *por-Si* в  $D_2O$  быстро изменяет характер их свечения, из красного оно становится белоголубым. Из рис. 1 видно, что с увеличением времени пребывания *por-Si* в  $D_2O$  длинноволновая часть квазистационарного спектра уменьшается по амплитуде (*b*, кривые 1–3), но одновременно возрастает интенсивность быстрой коротковолновой составляющей (*a*, кривые 1–3). Подобные изменения спектров ФЛ характерны для процесса окисления поверхности как термического [8], так и жидкостного [2]. Из рис. 1 следует также, что в тяжелой воде эти процессы проходят значительно быстрее, чем в обычной воде. Двухчасовое пребывание в  $D_2O$  изменяет спектр ФЛ сильнее, чем 18-часовое в  $H_2O$  (кривые 2 и 4).

На рис. 2 приведены FTIR-спектры образца до (кривая 1) и после (кривая 2) пребывания в тяжелой воде с течение 18 ч. Для сравнения часть того же образца выдерживалась в течение того же времени в обычной



**Рис. 1.** Спектры быстрой (а) и квазистационарной (b) фотолюминесценции *por*-Si. Время выдержки в D<sub>2</sub>O, ч: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 18. 4 — выдержка в H<sub>2</sub>O 18 ч.

воде (кривая 3). Если на кривой 1 видно поглощение на различных колебаниях связей Si–H, Si–H<sub>2</sub> и Si–H<sub>3</sub> (триплеты в областях 2100, 910 и 650 см<sup>-1</sup>), характерное для водородной пассивации поверхности кремния, то после пребывания в тяжелой воде наиболее яркими становятся линии, вызванные поглощением на связях Si–O–Si (450, 800 и 1100 см<sup>-1</sup>). Такая трансформация спектров свидетельствует об окислении поверхности *por*-Si.

Были проделаны также контрольные эксперименты по выдерживанию образцов в обычной воде, но предварительно насыщенной кислородом. Заметной разницы в скорости окисления *por*-Si по сравнению с водой без свободного кислорода при этом не обнаружено, что позволяет исключить из рассмотрения возможность быстрого окисления *por*-Si растворенным в D<sub>2</sub>O кислородом.

Таким образом, наблюдается резкое, более чем на порядок, различие в скоростях окисления *por*-Si в тяжелой и обычной воде. О быстром окислении *por*-Si в D<sub>2</sub>O свидетельствует также значительно более энергичное, чем в H<sub>2</sub>O, видимое на глаз выделение газообразного водорода. Отсюда следует, что окисляющим агентом являются именно ионы водорода (дейтерия), а не какие-либо другие окислители.

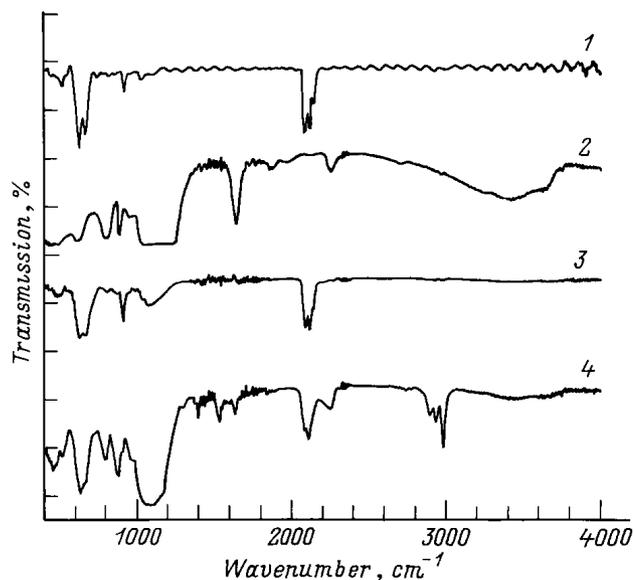
Неожиданным результатом экспериментов оказалось отсутствие во FTIR-спектрах линий, обусловленных связями кремний–дейтерий. Было естественным ожидать, что в результате дейтерий-противного обмена, скорость которого в наших условиях должна быть достаточно велика [9], произойдет замещение поверхностных структур типа SiH<sub>x</sub> на соответствующие дейтериевые структуры. Ожидалось, в частности, появление триплета SiD<sub>x</sub> в области 1530 ÷ 1540 см<sup>-1</sup> [7]. Вместо этого на кривой 2 рис. 2 мы видим новые линии — 1638 и 2254 см<sup>-1</sup>. Последнюю из них наблюдали раньше [10], приписывая ее связям O–Si–H или O<sub>3</sub>–Si–H. Линия 1638 см<sup>-1</sup> может

быть "дейтериевым" аналогом линии 2254 см<sup>-1</sup>. Известно, что спектральные положения линий Si–OH и Si–OD соотносятся как ~ 1.38 [11]. В нашем случае отношение 2254/1638 = 1.376, что подтверждает сделанное выше предположение.

Приходится признать, что скорость окисления *por*-Si в тяжелой воде значительно превышает скорость изотопного обмена между тяжелой водой и поверхностными атомами водорода.

В пользу этих выводов свидетельствуют эксперименты по взаимодействию *por*-Si с дейтерированным этанолом (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD) (рис. 2, кривая 4). Этанол в сравнении с водой является более слабым окислителем. Поэтому на фоне более медленного окисления *por*-Si отчетливо видны результаты изотопного обмена между атомами водорода и дейтерия — линии 1534, 1634 см<sup>-1</sup>. Первая из них приписывается связям Si–D<sub>x</sub>, а вторая, как уже отмечалось выше, O–Si–D. Пики в областях 2900 ÷ 3000 и 1360 ÷ 1400 см<sup>-1</sup> вызваны взаимодействием с углеродом.

В настоящее время можно высказать только некоторые предположения о причинах столь энергичного окисления *por*-Si в тяжелой воде. Известно, что сильно развитая поверхность кремния способна бурно реагировать с водой за счет окисления ее ионами водорода (точнее, ионами H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> или D<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Однако свежеприготовленные слои *por*-Si защищены от окисления так называемой водородной пассивной пленкой, состоящей из атомов водорода, непосредственно связанных с атомами кремния (связи Si–H<sub>x</sub>), и из монослоя молекул воды, удерживаемых у поверхности *por*-Si силами электростатического притяжения [12]. Логично предположить, что изотопный обмен в первую очередь затрагивает именно эту гидратную оболочку, а не атомы водорода, непосредственно связанные с кремнием.



**Рис. 2.** FTIR-спектры *por*-Si. Образцы: 1 — исходный; (2–4) — после пребывания в течение 18 ч в D<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O и в дейтерированном этаноле соответственно.

По-видимому, именно такой обмен, за счет различий в эффективных радиусах ионов протия и дейтерия или в колебательных свойствах их связей с другими атомами, приводит к "разрыхлению" защитной пассивной пленки и к быстрому окислению *por-Si*. При этом ионы дейтерия, восстанавливаясь, не образуют новые связи с кремнием, а ассоциируются в молекулы газообразного водорода, выделяющегося на поверхности *por-Si*. Поэтому в соответствующих FTIR-спектрах (рис. 1, кривая 2) практически отсутствуют линии, ответственные за связи типа Si-D<sub>x</sub>.

Таким образом, обнаружен эффект аномально быстрого окисления *por-Si* в тяжелой воде. Показано, что контакт *por-Si* с тяжелой водой приводит к окислению поверхности *por-Si* со скоростью, по крайней мере на порядок превышающей скорость окисления *por-Si* в обычной (протиевой) воде. Процесс приводит к трансформации химического состава поверхности *por-Si* и сопровождается резкими изменениями спектральных и временных характеристик ФЛ.

Высказаны предположения о природе аномального взаимодействия *por-Si* с тяжелой водой, не связанного с дейтерий-протиевым обменом тяжелой воды с атомами водорода, гемисорбированными поверхностью *por-Si*.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 96-02-17903), INTAS (93-3325-ext) и программы Министерства науки "Физика твердотельных наноструктур" (проекты 96-1012 и 97-1035).

## Список литературы

- [1] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 909 (1997).
- [2] X.X. Hou, G. Shi, W. Wang, F.L. Zhang, P.N. Hao, D.M. Huang, X. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1097 (1992).
- [3] T. Tamura, A. Takazawa, M. Yamada. *J. Appl. Phys.*, **32**, L322 (1993).
- [4] S. Zangoie, R. Bjorklund, H. Arwin. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4027 (1997).
- [5] P. Gupta, A.C. Dillon, A.S. Bracker, S.M. George. *Surf. Sci.*, **245**, 360 (1991).
- [6] T. Matsumoto, Y. Masumoto, N. Koshida. *Mater. Res. Soc. Proc. (Pittsburg, PA, USA, 1997) v. 452, p. 449.*
- [7] T. Matsumoto, Y. Masumoto, S. Nakashima, N. Koshida. *Thin Sol. Films.*, **297**, 31 (1997).
- [8] D.I. Kovalev, I.D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-Koch, F. Koch. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 214 (1994).
- [9] Л. Меландер, У. Сондерс. *Скорости реакций изотопных молекул* (М., Мир, 1983). [Пер. с англ.: L. Melander, W.H. Saunders. *Reaction Rates of Isotopic Molecules* (N. Y., 1980)].
- [10] N. Ookubo, H. Ono, Y. Ochiai, Y. Mochizuki, S. Matsui. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 940 (1992).
- [11] А.В. Киселев, В.И. Лыгин. *Инфракрасные спектры поверхностных и адсорбированных веществ* (М., Наука, 1972).

- [12] А.И. Мамыкин, А.Ю. Ильин, В.А. Мошников, Н.Е. Мокроусов, А.А. Мамыкин, А.И. Першин. *ФТП*, **29**, 1874 (1995); A.I. Mamykin, A.Yu. Il'in, V.A. Moshnikov, A.A. Mamykin, A.I. Pershin, N.E. Mokrousov. *Semiconductors*, **29**, 979 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

## Features of the porous silicon interaction with heavy water

D.N. Goryachev, G. Polisski\*, O.M. Sreseli

A.F.Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia  
\* Technical University, Munich,  
D-85747 Germany

**Abstract** Interaction of porous silicon (*por-Si*) with heavy water (D<sub>2</sub>O) is investigated by methods of time-resolved photoluminescence and infrared Fourier spectroscopy. Contact of *por-Si* with D<sub>2</sub>O is shown to produce an anomalous fast oxidation of *por-Si* surface — with a velocity, at least on an order exceeding a velocity of the *por-Si* oxidation in usual water. The process of oxidation reduces in transformation of chemical structure of the *por-Si* surface and is accompanied by sharp modifications of spectral and temporal photoluminescence spectra.

Mechanisms of interaction of porous silicon with heavy water are discussed.

E-mail: dng@olgas.ioffe.rssi.ru