

Поверхность пористого кремния в процессах гидрофилизации и гидролитической деградации

© В.П. Улин, Н.В. Улин, Ф.Ю. Солдатенков[¶], А.В. Семенов^{*+}, А.В. Бобыль

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

* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

+ ООО „НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе“,
194064 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 января 2014 г. Принята к печати 19 февраля 2014 г.)

На основе анализа спектров инфракрасного поглощения прослежены изменения химического состава поверхностных слоев мезопористых кристаллов кремния, происходящие при их гидрофилизации за счет окисления в растворах перекиси водорода, а также в результате опосредованного, через промежуточное бромирование, и прямого нуклеофильного замещения связанного водорода гидроксилом. Выявлен спонтанный процесс атомной перегруппировки с переносом атомов кислорода от адсорбированных ОН-групп в нижележащие слои атомов кристаллического скелета, приводящий к воспроизведению связей Si–H на его поверхности: $-\text{Si}-\text{Si}-\text{OH} \rightarrow -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$. Рассмотрена последовательность элементарных процессов, обеспечивающих гидролитическую деградацию пористого кремния в слабощелочных средах. Отмечена роль деформаций химических связей в пористом кристалле в промотировании процесса гидролиза кремния. Показано, что модифицирование поверхности пористого кремния с помощью бромирования и последующей обработки в воде позволяет существенно повысить скорость его гидролитической деградации в слабощелочных растворах, аналогичных по величине pH биологическим жидкостям.

1. Введение

Отсутствие токсичности и способность к биодеградации пористого кремния создают предпосылки для его широкого применения в биологии и медицине, в частности в качестве контейнерного материала, позволяющего обеспечить целенаправленную доставку лекарственных препаратов и их пролонгированное действие в организме [1–4]. В этом отношении наиболее востребованным оказывается мезопористый кремний с достаточно высокой степенью пористости ($> 50\%$). Такие материалы образуются как продукт самоорганизующегося процесса дискретного анодного травления сильно легированных (с концентрацией свободных носителей заряда $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$) монокристаллов кремния во фторидных электролитах. Формирующиеся при этом однородные массивы наноразмерных каналов (пор), распространяясь в объем кристалла, оставляют за собой систему связанных перегородок, толщина которых сопоставима с толщиной слоя объемного заряда в исходном полупроводнике и составляет единицы нанометров [5]. Поперечные размеры каналов пор в мезопористом кремнии варьируются обычно в пределах от 5 до 30 нм, что позволяет вмещать крупные органические молекулы, а большая удельная поверхность, измеряемая сотнями $\text{м}^2/\text{г}$, и возможность придания материалу как гидрофобных, так и гидрофильных свойств обеспечивают ему высокую адсорбционную емкость и способность к селективной адсорбции [6].

Несмотря на фрагментарное сохранение в пористых кристаллах дальнего порядка, присущего исходным мо-

нокристаллам, физические и химические свойства кремния претерпевают в них значительные изменения, возрастающие с уменьшением поперечных размеров стенок пор и повышением степени пористости материала. Наряду с квантово-размерными эффектами это в значительной мере обусловлено деформациями химических связей, распространяющимися от близко расположенных друг к другу поверхностей на весь объем кремниевого скелета. В таких условиях становится существенным вклад свободной поверхностной энергии в свободную энергию материала в целом, что заметно повышает химический потенциал пористого кремния и его химическую активность в окислительно-восстановительных реакциях. Так, наноструктурированный кремний бурно, со взрывом, реагирует с сильными окислителями (например, с концентрированной азотной кислотой [7]), тогда как обычный кристаллический кремний в этих же условиях лишь покрывается тонкой (в единицы монослоев) пленкой плотного окисла. В отличие от объемного кремния, пористый кремний способен при комнатных температурах подвергаться гидролизу уже в слабощелочных средах (таких, как кровь с $\text{pH} \approx 7.4$), что и делает возможной его биодеградацию в живых организмах.

В то же время, поскольку в процессе прорастания пор на их стенках, контактирующих с HF-содержащим электролитом, формируется сплошной слой из химически связанных атомов водорода, образующийся материал приобретает выраженные гидрофобные свойства. Переход от исходно фторированной поверхности кремния к гидрированной вызывается, по-видимому, обменной реакцией с замещением водородом атомов внешне-

[¶] E-mail: fsoldatenkov@mail.ioffe.ru

го слоя кристалла, $(\text{Si}_n\text{-Si-F}_{4-n}) + n\text{HF} = \text{SiF}_4 + (\text{SiH})_n$, обусловленной чрезвычайно высокой термодинамической стабильностью SiF_4 (в растворе $[\text{SiF}_6]^{-2}$). Отсутствие смачиваемости пористого кремния водными растворами, не содержащими поверхностно-активных компонентов, приводит к его несовместимости с биологическими объектами. Измельченный пористый кремний, оставаясь гидрофобным, не образует взвесей в воде, его трудно ввести в организм и транспортировать с током биологических жидкостей. В кислых и нейтральных средах такой кремний может оставаться неизменным неопределенно долгое время. Гидролиз гидрофобного пористого кремния в слабощелочных растворах начинается с заметной задержкой, вызванной низкой скоростью нуклеофильного замещения гидроксидом водорода поверхностных гидрофобных групп Si-H_n , защищающих кремний от непосредственного контакта с раствором. Время деградации даже субмикрометровых частиц такого пористого кремния с превращением их в биологически инертную кремниевую кислоту в слабощелочных биологических жидкостях обычно измеряется сутками. Заполнение нанопор молекулами лекарственных препаратов, адсорбирующимися их поверхностью, еще больше замедляет скорость ассимиляции кремния организмом. Поэтому гидрофилизация поверхности пористого кремния становится необходимым условием его применения в биомедицинских целях.

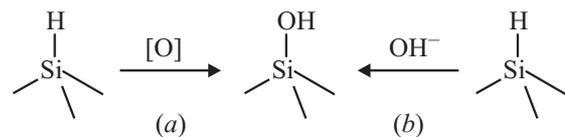
Простейшим способом гидрофилизации пористого кремния является его окисление с формированием сплошных оксидных пленок по всей поверхности пористой структуры. Известны различные варианты получения поверхностного оксида, включающие: экспозицию пористого кремния при повышенных температурах в сухом или влажном воздухе [8], в атмосфере кислорода [9], озона [10,11], обработку в диметилсульфоксиде [12], в горячих концентрированных растворах перекиси водорода [13]. Имеющиеся в литературе данные химического анализа свидетельствуют о том, что при мягком окислении с использованием таких окислителей, как кислород воздуха при температурах $< 350^\circ\text{C}$ или диметилсульфоксид, происходит селективное окисление кремниевого скелета по связям Si-Si , в то время как более прочные связи Si-H сохраняются на поверхности [8,9,12]. Такое окисление обеспечивает лишь умеренную смачиваемость кремниевой поверхности водой, не всегда позволяющую водным растворам проникать в поры. Полное окисление гидрированной поверхности пористого кремния с образованием терминальных групп Si-OH достигается на фоне формирования более толстых слоев объемной оксидной фазы при действии сильных окислителей, таких как газообразный озон [10,11] или перекись водорода, проникающая в поры в виде паров из горячих концентрированных растворов [13]. Недостатком мягких способов окисления пористого кремния, сохраняющих высокую плотность гидридных группировок на его поверхностях, является низкая адсорбционная активность по отношению к различным гидрофильным молекулам

(целевым лекарственным препаратам). Окисление же в более жестких условиях ведет к появлению оксидных слоев, сравнимых по толщине со стенками пор, что создает эффект пассивации поверхности пористого кремния и резко снижает скорость его биодеградации, а сопутствующее увеличение объема скелетной структуры заметно уменьшает размеры пор и их полезный объем.

2. Гидрофилизация пористого кремния и химическое состояние его поверхности

Первоначальной целью настоящей работы была разработка метода селективного замещения гидроксидом водорода на поверхности пористого кремния, что позволило бы обеспечить высокий уровень гидрофильности его поверхности без изменения размерных параметров пористой структуры и повысить скорость гидролитического разложения в слабощелочных растворах, аналогичных по величине pH биологическим жидкостям. Кроме того, непосредственная привязка гидроксидов к поверхности кремния позволила бы расширить возможности прямой химической сшивки кристаллического полупроводника с органическими молекулами, минуя промежуточный слой оксида.

Априори можно представить два подхода к формированию полярных гидроксильных групп Si-OH на исходно гидрированной поверхности пористого кремния — (a) селективное окисление SiH -групп, (b) прямое или опосредованное замещение связанного водорода на гидроксил:



Для осуществления первого варианта модификации поверхности пористого кремния (a) были опробованы разбавленные, 0.3%-е, растворы перекиси водорода в воде с добавлением 15% метанола или 10% ацетона. Органический поверхностно-активный компонент вводился для придания раствору способности смачивать гидрированную поверхность кремния и проникать в объем пор. Обработка в таких растворах свободных слоев пористого кремния толщиной до 300 мкм и пористостью 73–76% проводилась в течение 3 ч.

В результате был получен гидрофильный материал, который после предварительной промывки и вакуумной сушки при комнатной температуре способен практически мгновенно пропитываться водой насквозь при локальном одностороннем смачивании пористой пластинки. Время полного превращения одинаковых по размеру образцов пористого кремния в гель кремниевой кислоты, происходящего в водном растворе NaHCO_3 с

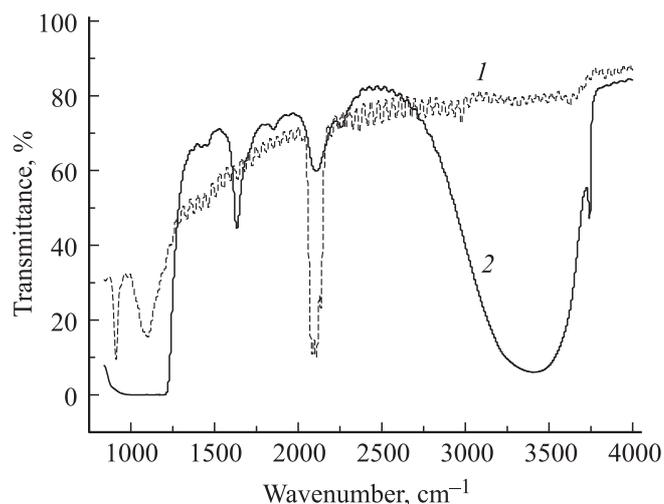


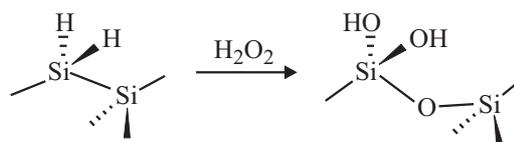
Рис. 1. Спектры ИК поглощения необработанного слоя гидрофобного пористого кремния (1) и прошедшего обработку в 0.3%-м водно-метанольном растворе H_2O_2 (2).

$pH = 8.5$ (соответствует pH сока поджелудочной железы), после проведенной обработки сократилось минимум в 7 раз. (Сравнение проводилось на отделенных пленках пористого кремния толщиной 40 мкм, соответствующие времена для обработанного и исходного образцов составили ~ 3.5 и ~ 26 ч).

Изменение химического состояния пористого кремния в результате обработок отслеживалось по спектрам оптического поглощения в инфракрасной (ИК) области, регистрировавшегося с помощью ИК фурье-спектрометра Shimadzu-FTIR-8400S.

На рис. 1 приведены спектры ИК поглощения необработанных слоев гидрофобного пористого кремния (кривая 1) и прошедших обработку в 0.3%-м водно-метанольном растворе H_2O_2 (кривая 2). Видно, что наряду с резким уменьшением интенсивности полосы валентных колебаний $Si-H$ ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$), доминировавших в ИК спектре гидрофобного образца, в спектре окисленного образца появилась широкая интенсивная полоса, соответствующая совокупности колебаний связей $O-H$ в различных химических комбинациях ($3200-3760 \text{ cm}^{-1}$). Колебаниям $SiO-H$, согласно данным работы [14], должен соответствовать коротковолновый край этой полосы (3680 cm^{-1}). На присутствие в гидрофилизированном образце адсорбированной воды указывает полоса поглощения при 1600 cm^{-1} , соответствующая частоте деформационных колебаний молекул воды. Кроме того, в окисленном образце наблюдается сильное поглощение в районе $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$. Поглощение на этой частоте связывается с колебаниями атомов кислорода в группировках $Si-O-Si$ [14]. Таким образом, перекись водорода даже в низких концентрациях ведет себя в контакте с пористым кремнием как сильный окислитель, неселективно окисляющий поверхностные слои атомов пористого кристалла вместе с терминальными гидрид-

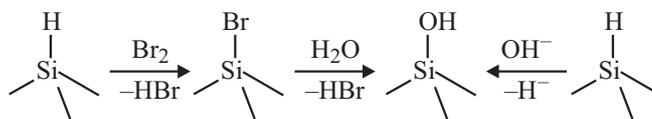
ными группами:



Следует заметить, что поглощение на частоте колебаний $Si-O-Si$ ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) проявляется уже в свежеприготовленных гидрированных образцах пористого кремния, находившихся на воздухе несколько часов, что свидетельствует о высокой реакционной способности кремния в скелетном кристалле (рис. 1, кривая 1).

Второй из рассматриваемых подходов (b), не предполагающий использование специального окислителя, на первый взгляд, должен позволить провести гидрофилизацию кремния без образования окисла на его поверхности.

Замещение связанного с кремнием водорода на гидроксил можно осуществить как в ходе двухстадийного процесса, через промежуточное галогенирование кремниевой поверхности по радикальному механизму, так и непосредственно в результате нуклеофильного замещения гидрид-иона (H^-) анионом гидроксила из щелочного раствора. Оба варианта замещения водорода при атоме кремния известны в химии кремнийорганических соединений [15]:



В настоящей работе использовалось предварительное бромирование пористого кремния в смесях брома с инертным органическим растворителем. В качестве такого растворителя с равным успехом были использованы низшие хлорзамещенные алканы, такие как CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , $C_2H_4Cl_2$. Концентрация брома в растворе варьировалась в пределах 3–5 об%, время обработки составляло 10–20 мин. После промывки в растворителе и высушивания на воздухе образцы обрабатывались в проточной деионизованной воде и сушились под вакуумом. Полученный в результате такой обработки пористый кремний обладает выраженной гидрофильностью, а скорость его гидролитической деградации становится больше, чем для гидрофилизированного окислением в упоминавшихся выше растворах перекиси водорода (для одинаковых по размеру образцов время полного превращения в растворе с $pH = 8.5$ составило соответственно 2.3 и 3.5 ч).

Анализ спектра ИК поглощения обработанного водой бромированного пористого кремния (рис. 2, кривая 1) дал неожиданные результаты. Вместе с ожидаемым появлением поглощения на частотах колебаний групп $SiO-H$ в спектре наблюдаются интенсивные полосы колебаний связей $Si-O-Si$ и $Si-H$. Кроме того, появилась дополнительная полоса поглощения с максимумом

при 2260 см^{-1} , отсутствующая в спектрах исходного гидрофобного пористого кремния и проявляющаяся лишь в виде слабой особенности в спектрах образцов, гидрофилизированных в растворах H_2O_2 (рис. 1). Колебания с этой частотой возникают при селективном окислении пористого кремния, не затрагивающем терминальные связи Si-H , и приписываются валентным колебаниям атомов водорода в группировках $-\text{O-Si-H}$ [14].

Для выяснения происхождения наблюдаемых изменений состава поверхности пористого кремния был изучен спектр ИК поглощения бромированного образца, не обработывавшегося водой (рис. 2, кривая 2). Этот спектр показал, что в составе поверхностных слоев на кремнии после его бромирования и экспозиции на воздухе находятся те же атомные группировки $-\text{O-H}$, $-\text{O-Si-H}$, Si-Si-H и $-\text{Si-O-Si-}$, что и образовавшиеся в результате целенаправленного воздействия воды. Однако интенсивности всех наблюдаемых полос поглощения на соответствующих частотах колебаний в этом случае заметно ниже. Отснятые повторно после месяца пребывания на воздухе ИК спектры бромированных образцов показали явное возрастание интенсивностей обоих типов колебаний Si-H , и в особенности $-\text{O-Si-H}$, при некотором уменьшении поглощения в области коротковолнового края полосы колебаний O-H (рис. 2, кривая 3).

Факт химического связывания брома на поверхности пористого кремния и последующего гидролиза связей Si-Br не вызывает сомнений, поскольку прямо подтверждается наличием HBr в воде, реагировавшей с бромированными и высушенными под вакуумом образцами пористого кремния. Поэтому полученный результат может лишь означать, что гидролиз бромированного кремния активно развивается уже за счет паров воды, находящихся в воздухе, и, что наиболее важно, хими-

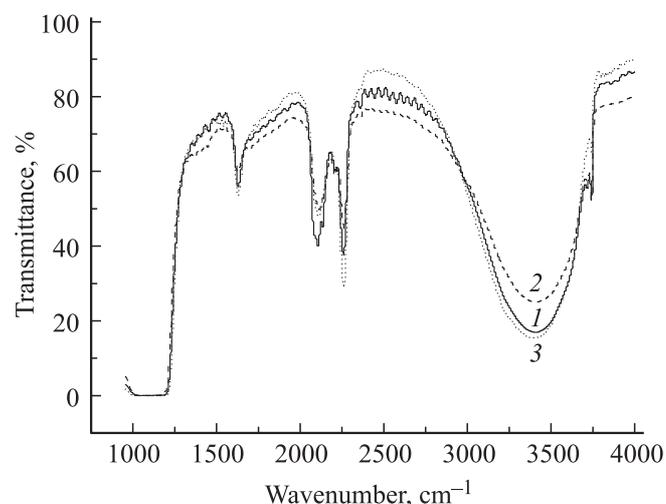


Рис. 2. Спектры ИК поглощения бромированного пористого кремния: после обработки в воде с последующим высушиванием (1), после экспонирования на воздухе в течение нескольких часов (2) и после месяца пребывания на воздухе (3).

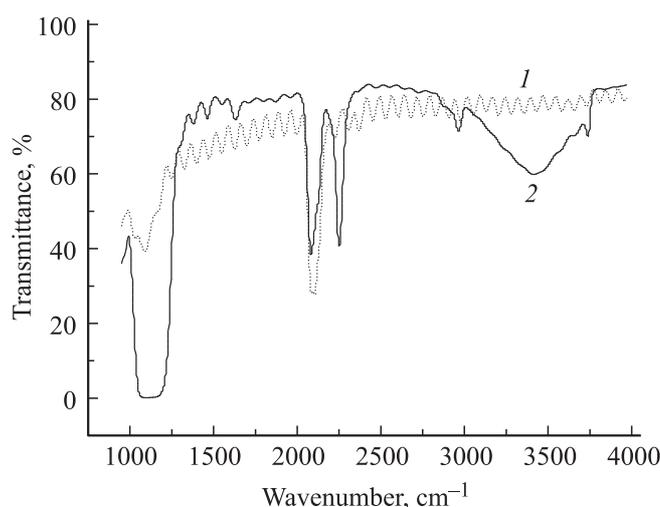


Рис. 3. Спектры ИК поглощения исходного гидрофобного пористого кремния (1) и пористого кремния, обработанного в водно-ацетоновом растворе гидрокарбоната натрия после промывки в воде и высушивания (2).

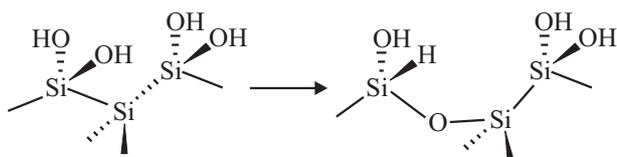
ческие процессы на поверхности пористого кремния не завершаются появлением связанного гидроксила по реакции $(\text{Si-Br}) + \text{H}_2\text{O} = (\text{Si-OH}) + \text{HBr}$.

В этом контексте стало интересно проследить изменения состава поверхностных слоев гидрированного пористого кремния при его непосредственном щелочном гидролизе. Для этого образец исходного гидрофобного пористого кремния был обработан в течение 2 мин в насыщенном растворе гидрокарбоната натрия в воде с добавлением (для обеспечения смачиваемости) 20 об% ацетона. В ходе обработки наблюдалось выделение пузырьков водорода с поверхности пористого кремния. Спектр ИК поглощения образца, полученный после промывки его в воде и высушивания, приведен на рис. 3. Как видно, в этом спектре присутствуют те же характерные полосы колебаний связей в атомных группах $-\text{O-Si-H}$, $-\text{Si-Si-H}$ и $-\text{Si-O-Si-}$.

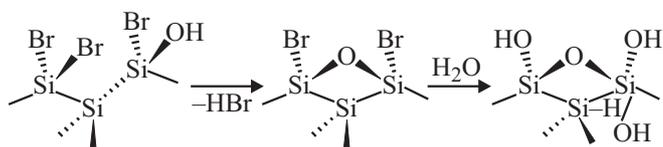
3. Обсуждение результатов

Очевидно, что наблюдаемые изменения химического состава поверхности пористого кремния, как в случае обработанных водой бромированных образцов, так и исходно гидрированных образцов, экспонировавшихся в щелочной среде, определяются процессами, сопровождающими гидролиз кремния. В отличие от окисленных поверхностей, оформленных сетками связей $-\text{Si-O-Si-}$ и гидроксильными группами, на поверхностях, подвергшихся гидролизу, воспроизводятся связи $-\text{Si-H}$. При этом только часть атомов кремния под водородом непосредственно связана с кремниевым скелетом, а значительная, если не большая их часть, отделена атомами кислорода. Этот факт в части появления фрагментов Si-O-Si-H может найти объяснение, если

предположить, что гидроксильная группа неустойчива на поверхности кремния и атом кислорода мигрирует от нее, встраиваясь между нижележащими атомами кремния. Такая перегруппировка ранее наблюдалась только при повышенных температурах (400–600 К) в случае диссоциативной адсорбции молекул воды на дегидрированные поверхности пористого кремния в вакууме [14]. Энергетический выигрыш в результате атомной перегруппировки вида $-\text{Si}(-\text{Si}-\text{OH}) \rightarrow -\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}-\text{H})$ не слишком велик (по грубым оценкам, исходящим из средних значений одинарных химических связей, это ~ 5 кКал/моль). Поэтому наблюдаемое ее протекание при нормальных условиях на сохраняющих кристалличность поверхностях пористого кремния не кажется вполне очевидным. Более того, рассматриваемая перестройка требует преодоления значительных активационных барьеров, обусловленных необходимостью диссоциации в ходе процесса прочных химических связей O–H и Si–Si, и ведет к еще большему повышению уровня растягивающих механических напряжений в решетке кремния:



Дополнительного объяснения требует появление в реакции с водой атомов водорода на несвязанных с кислородом атомах кремния. Можно предположить, что параллельно с обсуждавшимся встраиванием в решетку кремния атомов кислорода из хемосорбированного гидроксидов в адсорбционном слое также происходит образование мостиковых группировок Si–O–Si по реакции „внутримолекулярного“ нуклеофильного замещения, когда появившийся гидроксил атакует стерически доступный атом кремния, связанный с еще не замещенным бромом:



В данном случае формирование мостиков Si–O–Si обуславливает локальное сжатие решетки кремния. Появление множественных локальных деформаций различного знака ослабляет химические связи в поверхностных слоях скелетного кристалла и облегчает диссоциативную адсорбцию молекул воды: $(\text{Si}-\text{Si}) + (\text{H}-\text{O}-\text{H}) = (\text{Si}-\text{H}) + (\text{Si}-\text{OH})$. Таким образом, при обработке водой происходит разрыхление первоначально бромированных поверхностей кремния с форми-

рованием на них атомных группировок $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, $-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ и $\text{Si}-\text{Si}-\text{H}$, проявляющихся в спектрах ИК поглощения. С этим же разрыхлением, по-видимому, связано и уменьшение времени гидролитической деградации обработывавшегося бромом пористого кремния в слабощелочных растворах.

При щелочном гидролизе гидрофобного пористого кремния реакция начинается, очевидно, с замещения связанного водорода гидроксидом, элиминируемый при этом гидрид-ион (H^-) в водной среде мгновенно связывается с протоном, образуя молекулярный водород. Дальнейшие процессы миграции кислорода от терминальных групп OH ведут к деформациям и ослаблению связей в поверхностном слое кристалла, облегчая нуклеофильную атаку на них анионов гидроксидов и диссоциативную адсорбцию молекул воды. Последовательное воспроизведение этих процессов обеспечивает постепенное накопление химически стабильных фрагментов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH}$ и превращение пористого кремния в поликремниевую кислоту, подвергающуюся затем гидратации и переходящую в раствор в форме молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$. С повышением pH среды и увеличением химической активности анионов гидроксидов возрастает скорость всех перечисленных процессов, вызывающих деградацию и растворение пористого кремния.

4. Заключение

Сопоставление полученных в работе данных ИК спектроскопии об изменениях химического состава исходно гидрированных поверхностей мезопористого кремния при окислении его в растворах перекиси водорода, а также в результате производящегося различным путем, без участия окислителя, замещения терминирующей поверхности водорода гидроксидом позволило выявить химическую нестабильность гидроксильной группы на поверхности пористого кристалла. Оказалось, что уже при комнатных температурах образование химической связи гидроксильной группы с кристаллической поверхностью кремния провоцирует процесс атомной перегруппировки с переносом атома кислорода в решетку кремния и формированием более устойчивой последовательности связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$. Этот молекулярный процесс, вызывающий появление локальных деформаций решетки, следует рассматривать как составляющую часть механизма гидролиза пористого кремния, протекающего в слабощелочных средах.

Показано, что использование двухстадийного процесса гидрофилизации пористого кремния, включающего его бромирование и последующую обработку водой, обеспечивает получение пористого материала, способного к ускоренной биодеградации.

Работа выполнена при частичной поддержке программы фундаментальных исследований РАН № 10104-153.

Список литературы

- [1] J. Salonen, L. Laitinen, A.M. Kaukonen, J. Tuura, M. Bjorkqvist, T. Heikkila, K. Vaha-Heikkila, J. Hirvonen, V.-P. Lehto. *J. Controlled Release*, **108**, 362 (2005).
- [2] L. Vaccari, D. Canton, N. Zaffaroni, R. Villa, M. Tormen, E. di Fabrizio. *Microelectron. Engin.*, **83**, 1598 (2006).
- [3] E.J. Anglin, L. Cheng, W.R. Freeman, M.J. Sailor. *Adv. Drug Delivery Rev.*, **60**, 1266 (2008).
- [4] D.S. Kumar, D. Banji, B. Madhavi, V. Bodanapu, S. Dondapati, A. Padma. *Int. J. Pharmacy and Pharmaceutical Sci.*, **1** (2), 8 (2009).
- [5] A. Bobyl, S. Konnikov, D. Sakseev, F. Soldatenkov, G. Terechenko, V. Ulin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2263 (2007).
- [6] О.И. Ксенофонтова, А.В. Васин, В.В. Егоров, А.В. Бобыль, Ф.Ю. Солдатенков, Е.И. Теруков, В.П. Улин, Н.В. Улин, О.И. Киселев. *ЖТФ*, **84** (1), 67 (2014).
- [7] P. McCord, S.L. Yau, A.J. Bard. *Science*, **257**, 68 (1992).
- [8] Y. Ogata, H. Niki, T. Sakka, M. Iwasaki. *J. Electrochem. Soc.*, **142** (5), 1595 (1995).
- [9] D.B. Mawhinney, J.A. Glass, jr., J.T. Yates, jr. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1202 (1997).
- [10] K.-P.S. Dancil, D.P. Greiner, M.J. Sailor. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7925 (1999).
- [11] S.J.P. McInnes, H. Thissen, N.R. Choudhury, N.H. Voelcker. *J. Colloid Interface Sci.*, **332**, 336 (2009).
- [12] J.H. Song, M.J. Sailor. *Inorg. Chem.*, **37**, 3355 (1998).
- [13] B.V. Rama Mohana Rao, P.K. Basu, J.C. Biswas, S.K. Lahiri. *Sol. St. Commun.*, **97** (5), 417 (1996).
- [14] P. Gupta, A.C. Dillon, A.S. Bracker, S.M. George. *Surf. Sci.*, **245**, 360 (1991).
- [15] *Общая органическая химия. Т. 6: Соединения селена, теллура, кремния и бора*, под ред. Д. Бартона, УД. Оллиса (М., Химия, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Surface of the porous silicon under hydrophilization and hydrolytic degradation

V.P. Ulin, N.V. Ulin, F.Yu. Soldatenkov, A.V. Semenov^{*+}, A.V. Bobyl

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

^{*} St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

⁺ „R&D Center of Thin Film Technologies in Energetics under Ioffe Institute“ LLC,
194064 St. Petersburg, Russia

Abstract Surface chemical modification accompanied with hydrophilization of mesoporous silicon was investigated under its oxidation in hydrogen peroxide solutions and at indirect, through intermediate bromine treatment, and direct nucleophilic substitution of surface hydrogen by hydroxyl. Infrared absorption spectroscopy was used for surface composition analysis. Spontaneous atomic rearrangement with oxygen transfer from adsorbed OH groups into underlying atomic layers of Si skeleton was revealed: $-\text{Si}-\text{Si}-\text{OH} \rightarrow -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{H}$. The sequence of elementary processes in the course of porous silicon hydrolysis in low-alkaline solutions is considered. The importance of the chemical bonds deformations in promotion of hydrolysis process is noted. It was shown what successive bromine and water treatment of porous silicon leads to essential rise of its hydrolytic degradation in low-alkaline solutions with pH values corresponded to biological fluids.