

УДК 621.3-332

МОДИФІКАЦІЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Шевченко В. Б., Макара В.А., Даценко О.І., Вебляя Т.С.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
 e-mail.: shevchenko@univ.kiev.ua

Надійшла до редакції 03.02.2010

В роботі досліджено еволюцію спектрів фотолюмінесценції та складу речовини на поверхні пористого кремнію в результаті його взаємодії з водними розчинами з різними рН. Виявлено, що на першій стадії обробки пористого кремнію водним розчином переважає реакція розчинення кремнію, в той час як на другій стадії відбувається формування стехіометричного оксиду кремнію, після чого властивості пористого кремнію стабілізуються. Ступінь попереднього окислення зразка на повітрі визначає час стабілізації його властивостей та кінцеві параметри фотолюмінесценції. Зміна ж рН розчину в діапазоні 4.0-8.5 впливає лише на темп еволюції спектрів фотолюмінесценції.

Ключові слова: пористий кремній, фотолюмінесценція, водний розчин, оксид кремнію.

ВСТУП

В останні роки завдяки біосумісності пористого кремнію (ПК) активно розробляються методи його використання в біології та медицині. Сьогодні виготовляють макро-, мезо- та мікропористий кремній. Кремній з розмірами пор та кристалітів порядку кількох нанометрів має ряд унікальних властивостей, в числі яких ефективна фотолюмінесценція (ФЛ) [1]. Значний інтерес представляє використання ПК як матеріалу підкладинок для біомолекул, в тому числі активних підкладинок в біосенсоріці, оптичні властивості яких чутливі до молекулярного оточення [2-3]. Отриманий при обробці ультразвуком пористого кремнію нанокристалічний кремній було запропоновано використовувати в якості флуоресцентних проб [4]. Ці та інші біомедичні напрямки використання ПК вимагають його контакту з водним середовищем. Результатом взаємодії поверхні ПК з водою є перетворення, що суттєво впливають на властивості ПК, в тому числі на його люмінесценцію.

В процесі взаємодії поверхні пористого кремнію з водою, згідно літературних даних [5,6], відбуваються як зворотні так і незворотні реакції, серед яких десорбція з поверхні речовин – компонент травника (включаючи водень) або продуктів реакції анодування, а також формування оксиду кремнію на кремнієвій поверхні та травлення ПК з утворенням кремнієвої кислоти. Особливості процесу взаємодії ПК з водою порівняно з монокристалічним кремнієм визначаються його структурою. Мезо- та мікропористий кремній ефективно травиться в водних розчинах завдяки морфології та розміру наноструктури такого матеріалу [6]. Швидкість такого

процесу визначається як властивостями ПК, так і характеристиками водних розчинів. Тому метою нашої роботи було дослідження зміни ФЛ та хімічного складу наноструктурованого пористого кремнію в процесі взаємодії з водними розчинами залежно від ступеню попереднього окиснення зразка та рН водного розчину.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Зразки ПК формували методом електрохімічного анодування пластини орієнтації (111) р-кремнію з питомим опором $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ у суміші 48% водного розчину плавикової кислоти та ізопропилового спирту у співвідношенні 1:1. Густина струму анодного травлення була 10 мА/см^2 , час 10 хвилин. Отримані таким чином зразки характеризувалися ефективною фотолюмінесценцією. Щойно виготовлені зразки, поверхня яких пасивована переважно воднем, були поділені на групи і зберігалися на повітрі протягом різного часу, в результаті чого їх поверхня поступово окиснювалася. Після цього зразки витримували в дистильованій воді або водних розчинах з різним рН, що змінювався в діапазоні 4.0-10.0 додаванням хімічних речовин.

Для дослідження хімічного складу приповерхневого шару ПК застосовувалася ІЧ спектроскопія. Спектри ІЧ-пропускання вимірювали за допомогою двопробного спектрофотометра Spесord IR-80 при кімнатній температурі на повітрі в області хвильових чисел $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$. Спектри фотолюмінесценції зразків реєструвалися при кімнатній температурі, для збудження люмінесценції використовувався імпульсний азотний лазер ИЛГИ-503 з довжиною хвилі лінії генерації 337 нм. Виміри

проводили на повітрі через певні проміжки часу до моменту стабілізації властивостей зразків.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис.1 та 2 показано еволюцію в часі спектрів поглинання ПК в ІЧ області при витримці зразка в розчині з рН 8 (розчин NaOH). Для спектрів вихідного зразка, що попередньо 15 діб перебував на повітрі, та оброблених у водному розчині зразків були характерні смуга валентних коливань ОН-груп ($3400-3500\text{ cm}^{-1}$), а також смуги, що відповідають зв'язкам Si-H_x ($2090, 2115, 2140\text{ cm}^{-1}$) та Si-O-Si ($1030-1100\text{ cm}^{-1}$) [7, 8]. Протягом перших годин витримки зразка в розчині відбувалося зростання інтенсивності смуги валентних коливань ОН-груп (рис.1). При подальшій обробці спостерігалось зменшення інтенсивності смуг Si-H_x груп, та зменшення інтенсивності смуги коливань ОН-груп, а також збільшення інтенсивності смуги, пов'язаної із зв'язками Si-O-Si (рис.1 та 2). Протягом всього періоду взаємодії змінювалась форма смуги коливань зв'язків Si-O-Si, яка згодом наблизилася до форми, що відповідає оксиду кремнію стехіометричного складу [7]. Після формування стехіометричного оксиду значних змін в ІЧ-спектрі зразка не спостерігалось.

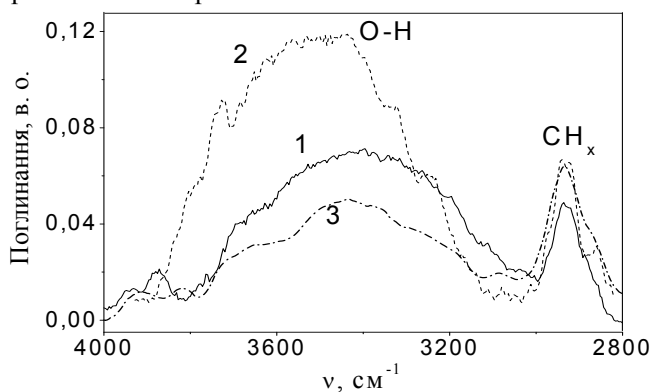


Рис 1. Спектри ІЧ поглинання в області моди розтягу О-Н вихідного зразка (1), що зберігався на повітрі 15 діб, та зразків ПК, що витримувалися у водному розчині (рН 8) при кімнатній температурі 3 (2) та 12 годин (3) відповідно.

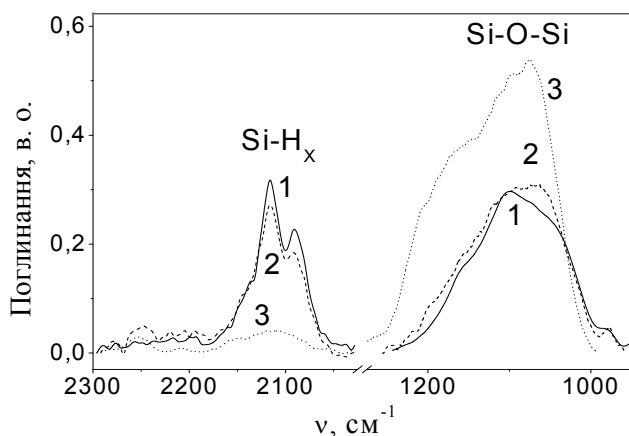


Рис 2. Спектри ІЧ поглинання в області моди розтягу Si-H_x та Si-O-Si для зразків, представлених на рис 1.

Для зразків, що перебували в розчині з рН 4.0 (розчин HCl) та дистильованій воді, нами спостерігалися подібні зміни складу поверхневого шару ПК, однак швидкість перетворень була нижчою: формування стехіометричного оксиду відбувалося протягом 5 та 2 діб, відповідно. Це збігається з відомим фактом, що реакція кремнію з водою відбувається швидше у лужному середовищі [6].

Згідно наших експериментальних даних, модифікація хімічного складу ПК під час взаємодії з водою відбувається в два етапи. На першій стадії переважно відбувається зростання кількості зв'язків Si-OH, а також ймовірна реакція розчинення кремнію з утворенням кремнієвої кислоти. Як відомо, така реакція відбувається через формування ОН зв'язків на поверхні ПК [8]. На другому етапі завдяки реакції конденсації та окисненню кремнію розчиненим у воді киснем відбувається формування стехіометричного оксиду кремнію.

ІЧ дослідження були проведені також для шойно виготовлених зразків ПК та для зразків з високим ступенем окиснення. Для шойно виготовлених зразків були характерні довга тривалість першої стадії, а також дуже повільний процес зростання кількості зв'язків Si-O-Si при контакті ПК з водою. Для сильно окиснених зразків навпаки спостерігалось більш швидко повне окислення поверхні ПК.

Поведінка ФЛ ПК при обробці в водних розчинах виявилась залежною від стану вихідних зразків, що визначався тривалістю їх зберігання на повітрі. Для зразка з низьким ступенем окиснення на повітрі спостерігалась немонотонна залежність інтенсивності ФЛ зразка від часу витримки в водних розчинах (рис.3), в той час як для в більшій мірі окисненого зразка інтенсивність ФЛ тільки збільшувалась до моменту стабілізації його ФЛ характеристик (рис.4). В результаті витримки ПК у водних розчинах спостерігався зсув максимуму спектра ФЛ в короткохвильовий бік (рис.3 та 4).

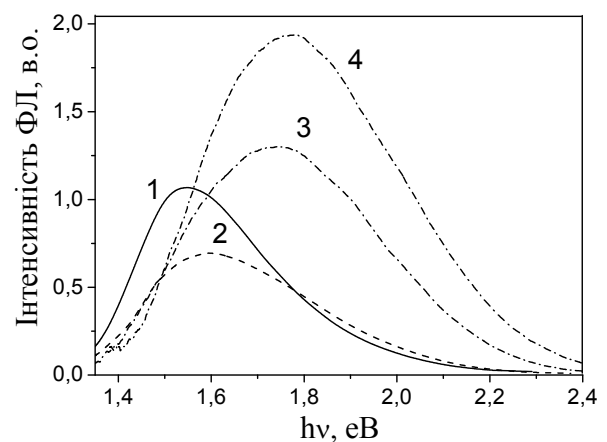


Рис 3. Спектри фотолумінесценції вихідного зразка (1), що зберігався на повітрі 1 добу, та зразків ПК, що витримувалися у водному розчині (рН 8) протягом 1 (2), 8 (3) та 28 годин (4) відповідно.

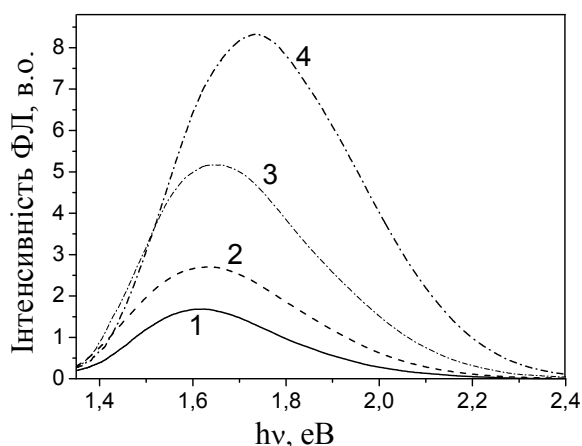


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції вихідного зразка (1), що зберігався на повітрі 15 діб, та зразків ПК, що витримувалися у водному розчині (рН 8) протягом 1 (2), 3 (3) та 12 годин (4) відповідно.

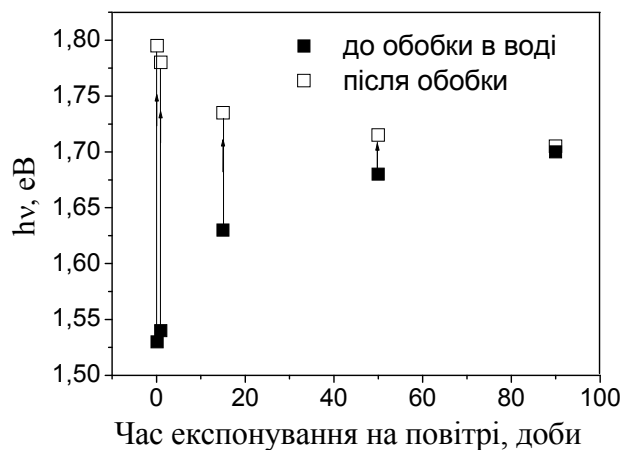


Рис. 5. Залежність зсуву максимуму ФЛ від часу попереднього зберігання ПК на повітрі.

Розглянемо наші результати в термінах квантово-розмірної моделі ФЛ [1, 9], згідно з якою причиною зростання інтенсивності ФЛ є ріст ймовірності випромінювальних переходів зі зменшенням діаметру нанокристалітів. Отже, причиною зростання інтенсивності ФЛ може бути зменшення розмірів нанокристалітів. ІЧ дослідження підтверджують, що воно відбувається в результаті процесу окиснення/розчинення ПК протягом всього часу взаємодії ПК з водою.

Гасіння ФЛ на початковому етапі обробки щойно виготовленого зразка обумовлено зростанням кількості обірваних кремнієвих зв'язків на поверхні, що є центрами безвипромінювальної рекомбінації в ПК. Відмітимо, що для електрохімічно травленої поверхні кремнію характерна високоякісна пасивація воднем [10], що погіршується на початковому етапі взаємодії з водою [11]. Частково ж окиснена на повітрі поверхня кремнію характеризується більшою кількістю обірваних зв'язків [11]. Занурення такого зразка у воду, ймовірно, не приведе до значного зростання їх кількості, отже й інтенсивність ФЛ зменшуватися не буде.

Також, квантово-розмірний ефект приводить до збільшення забороненої зони кристалітів при зменшенні їх розмірів. Отже, зсув максимуму спектра ФЛ в короткохвильовий бік також є результатом зменшення розмірів нанокристалітів кремнію в процесі окиснення/розчинення ПК.

Слід відмітити, що час стабілізації ФЛ характеристик корелює з часом стабілізації хімічного складу зразків, а отже зменшується при збільшенні ступеню попереднього окиснення зразка. На рис. 5 показано кінцевий зсув максимуму спектру ФЛ в результаті обробки у водному розчині для різних часів попереднього старіння зразка на повітрі. Величина зсуву зменшується зі збільшенням ступеню попереднього окиснення ПК. Такий факт можна пояснити тим, що зменшення розмірів наноструктури за рахунок розчинення ПК в більшій мірі відбувається для попередньо слабо окиснених на повітрі зразків.

Для всіх зразків зміна рН розчину в діапазоні 4.0-8.5 впливала лише на темп еволюції спектрів ФЛ. Для зразків, що витримувалися в розчинах з рН вище 9, спостерігалась немонотонна залежність інтенсивності ФЛ від часу обробки. Після невеликого зростання інтенсивності ФЛ така обробка приводила до згасання люмінесценції, що спричинялося стравлюванням окислу і руйнуванням пористого шару.

ВИСНОВКИ

Отже, взаємодія ПК з водними розчинами приводить в основному до зростання інтенсивності ФЛ та зсуву максимуму в бік високих енергій, що пояснюється зменшенням розмірів нанокристалітів в результаті розчинення та окиснення ПК. Причому на першому етапі взаємодії ПК з водою відбувається переважно розчинення ПК. На другому етапі на поверхні наноструктурованого кремнію формується шар стехіометричного оксиду кремнію. Початковий ступінь окиснення ПК впливає на час стабілізації його властивостей та ФЛ параметри стабілізованих зразків. Найбільший зсув максимуму спектра ФЛ реєструється після водної обробки щойно виготовлених зразків, завдяки тому що для них процес розчинення кремнію відбувається більш ефективно. Зміна рН розчину в діапазоні 4.0-8.5 впливала лише на темп взаємодії ПК з водою, але не впливала на хімічний склад та ФЛ ПК. Отже, отримані результати демонструють можливість контролю властивостей ПК у водних розчинах.

Література

1. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // *J.Appl.Phys.*-1997- Vol. 82, № 3.- P.909-965.
2. Steinem C., Janshoff A., Lin V. S.-Y., et al. DNA hybridization-enhanced porous silicon corrosion: mechanistic investigations and prospect for optical interferometric biosensing // *Tetrahedron* – 2004, - Vol. 60, P. 11259–11267.

3. Starodub N.F., Starodub V.M., Dzantiev B.B. Determination of low weight toxic substances by optical immune sensor on porous silicon // Porous semiconductors – science and technology. Materials of the 4-th International Conference, Cullera-Valencia, 14-19 March 2004.
4. Akcakir O., Therrien J., Belomoin G., et al. Detection of luminescent single ultrasmall silicon nanoparticles using fluctuation correlation spectroscopy // Appl. Phys. Lett. – 2000, - Vol. 76. P 1857-1859.
5. Джумаев Б.П. Обратимые и необратимые изменения спектров фотолюминесценции пористого кремния при выдерживании в воде // ФТП.- 1999.- Т. 33, №11.- С.1379-1383.
6. Anderson S.N., Elliot H., Wallis D.J. et al. Dissolution of different forms of partially porous silicon wafers under simulated physiological conditions // Phys. Stat. Sol. (a) - 2003.- Vol. 197, №2.- P.331-335.
7. Pai P.G., Chao S.S., Takagi Y., Lucovsky G. Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition // J.Vac.Sci.Technol. A - 1986. –Vol. 4, №3.- P.689-694.
8. Boonekamp E. P. and Kelly J. J. The chemical oxidation of hydrogen-terminated silicon (111) surfaces in water studied *in situ* with Fourier transform infrared spectroscopy // J. Appl. Phys. – 1994, - Vol. 75 №12. P 8121-8127.
10. Dittrich Th., Schartzkopff M., Hartmann E., and Rappich J. On the origin of the positive charge on hydrogenated Si surfaces and its dependence on the surface morphology // Surf. Sci. - 1999.- Vol. 437.- P. 154-162.
11. Angermann H., Henrion W., Rebiel M., and Roseler A. Wet-chemical preparation and spectroscopic characterization of Si interfaces // Appl.Surf.Sci. – 2004. – Vol. 235. – P.322-339.

МОДИФИКАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Шевченко В. Б., Макара В.А., Даценко А.И., Вебляя Т.С.

В работе изучено эволюцию спектров фотолюминесценции и состава вещества на поверхности пористого кремния в результате его взаимодействия с водными растворами с разными pH. Обнаружено, что на первой стадии обработки пористого кремния водным раствором преобладает реакция растворения кремния, в то время как на второй стадии происходит формирование стехиометрического оксида кремния, после чего свойства пористого кремния стабилизируются. Степень предварительного окисления образца на воздухе определяет время стабилизации его свойств и конечные параметры фотолюминесценции. Изменение pH раствора в диапазоне 4.0.

Ключові слова: пористый кремний, фотолюминесценция, водный раствор, оксид кремния.

MODIFICATION OF THE LUMINESCENT POROUS SILICON IN WATER SOLUTIONS

Shevchenko V. B., Makara V. A., Dacenko O. I., Veblaya T. S.

Modification of the photoluminescence spectra and chemical composition of porous silicon as a result of its interaction with water solutions with different pH is studied. It is found that the reaction of silicon dissolution dominates at the first stage of water treatment, while the formation of the stoichiometric silicon oxide occurs at the second one. Thereafter, the properties of nanoporous silicon are stabilized. The pre-oxidation extent of the sample is found to determine the stabilization time for its properties and the ultimate photoluminescence parameters. Variation of the solution pH from 4.0 to 8.5 affects only the evolution rate of the photoluminescence spectra.

Key words: porous silicon, photoluminescence, water solution, silicon oxide.
