

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В РАСТВОРЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ЕГО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2012 г. В. М. Кашкаров, А. С. Леньшин, П. В. Середин,
Д. А. Минаков*, Б. Л. Агапов, В. Н. Ципенюк
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»,

*ФГКВООУ ВПО «Военно–воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»

Пористый кремний обладает уникальным набором физико–химических характеристик — развитой поверхностью и, как следствие, существенной сорбционной активностью. В зависимости от технологии изготовления в нем можно сформировать поры и кластеры нанометровых размеров, что делает этот материал перспективным для разработок в области оптоэлектроники и сенсорики. Однако высокая активность поверхности обуславливает нестабильность пористого кремния при его контакте с атмосферой. Исследовано влияние обработки поверхности пористого кремния в водном растворе полиакриловой кислоты на состав и фотолюминесценцию материала. Установлено, что такая обработка, в зависимости от технологии получения пористого кремния, может усиливать и стабилизировать фотолюминесценцию этого материала или изменять положение полосы фотолюминесценции и значительно увеличивать ее интегральную интенсивность.

Ключевые слова: пористый кремний, наноматериалы, электронное строение, фотолюминесценция.

Введение

Пористый кремний (**por–Si**) представляет собой материал с уникальными физико–химическими характеристиками. Он пронизан многочисленными порами и характеризуется хорошо развитой поверхностью, удельная площадь которой достигает 400—600 м²/см³ [1]. Поперечный размер пор составляет от нескольких нанометров до нескольких микрометров, а толщина пористого слоя может достигать до нескольких десятков микрометров в зависимости от длительности обработки. Пористый слой, сформированный на поверхности монокристаллической пластины кремния, обычно содержит кластеры и квантовые нити кремния нанометровых размеров, поверхность которых частично окислена, частично покрыта атомами водорода и гидроксильными группами. Наличие таких комплексов в пористом слое, вероятно, обуславливает достаточно интенсивную фотолюминесценцию (**ФЛ**) этого материала в видимой области спектра, в отличие от монокри-

сталлического кремния [2]. Высокая удельная поверхность **por–Si** обеспечивает его значительную сорбционную способность, что весьма привлекательно с точки зрения создания различных сенсоров на его основе [3, 4].

Пористый слой на монокристаллическом кремнии сравнительно легко получить методом электрохимического травления в спиртовых растворах на основе плавиковой кислоты. В этом процессе можно контролировать размер и глубину пор, пористость слоя (отношение объема, занимаемого порами, к общему объему пористого слоя), а при изменении состава электролита можно в определенной степени управлять составом поверхности пор. В то же время наличие слабых кремний–водородных связей на поверхности пор обуславливает нестабильность свойств **por–Si** во времени [5]. Постепенное окисление пористого слоя при его хранении на воздухе за счет разрушения связей **Si–H** и их замена кремний–кислородными связями, а также гидроксильными группами приводят к

снижению ФЛ, ухудшают сорбционные характеристики материала и не позволяют создавать качественные сенсоры на основе por-Si [6].

В связи с этим в последнее время ведутся активные поиски способов пассивации поверхности por-Si . Это позволяет подавить деградацию поверхностных слоев в порах. С другой стороны, модификация поверхности por-Si позволяет получить определенные параметры этого материала, которые важны при разработке сенсорных устройств, а также подложек, используемых для фиксации биологических объектов микро- и субмикрометровых размеров: бактерий, вирусов и даже фрагментов ДНК [7]. Для предотвращения деградации поверхности при хранении por-Si на воздухе были предложены различные варианты пассивации поверхности. Они включают быстрое окисление образцов в кислородной среде, покрытие поверхности тонкими полимерными пленками малой толщины и другие [8, 9].

Однако все указанные способы требуют проведения непростых технологических операций с учетом относительно невысокой механической прочности и химической стойкости por-Si по отношению к нагреву и нанесению покрытий на поверхность пор. В работах [10, 11] было предложено обрабатывать поверхность por-Si в различных органических соединениях. Тогда, по мнению авторов, непосредственно на поверхности пор будет формироваться слой, обогащенный связями Si-C , которые являются стабильными во времени и не ухудшают фотолуминесцентные свойства материала [10]. Более того, в работе [12] было показано, что нанокристаллы por-Si , обработанные в акриловой кислоте, обладают устойчивой ФЛ в течение достаточно длительного времени.

Цель работы — исследование электронного строения и морфологии por-Si , полученного электрохимическим травлением при разных условиях процесса до и после обработки в растворе полиакриловой кислоты.

Образцы и методы исследования

Состав и морфология поверхности por-Si , направление роста пор и толщина пористого слоя зависят от типа легирования и кристаллической ориентации монокристаллической пластины Si , состава раствора и режима травления. Por-Si получали электрохимическим травлением пластин Si с ориентацией [100], легированных фосфором, с удельным сопротивлением $0,35 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. При получении por-Si использовали два разных раствора на основе плавиковой кислоты. В первом варианте применяли стандартный раствор на основе плавиковой кислоты, изопропилового спирта и перекиси водорода [13, 14]. Травление образцов проводили в течение 10 мин при плотности тока 15 мА/см^2 . Полученный кремний (серия 1) имел достаточно четкую систему пор, направленных вдоль оси [100] перпендикулярно к гра-

нице раздела, а на боковых стенках пор наблюдали ответвления, преимущественно направленные вдоль оси [111]. Средний поперечный размер пор составлял менее 50 нм, а толщина пористого слоя — $\sim 10 \text{ мкм}$.

Во втором варианте раствор для травления готовили из смеси плавиковой кислоты и диметилформамида (ДМФА), который обладает слабым окисляющим действием по отношению к кремнию, при минимальной добавке перекиси водорода. Травление проводили при плотности тока 50 мА/см^2 в течение 10 мин. В результате был получен пористый слой толщиной $\sim 20 \text{ мкм}$, причем на поверхности образца присутствовали поры размером порядка $1-2 \text{ мкм}$, а также поры меньшего размера (серия 2).

После травления все образцы промывали в изопропиловом спирте, затем одну половину приготовленных образцов высушивали на воздухе, а на остальные образцы наносили водный раствор полиакриловой кислоты (соотношение воды и кислоты составляло $4 : 1$). В дальнейшем образцы высушивали на воздухе.

Анализ образцов проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии рентгеновского поглощения (XANES — *X-ray adsorption near edge structure*). Изображения поверхности образцов были получены на растровом электронном микроскопе JEOL-JSM 6380LV, спектры рентгеновского поглощения — на канале MARK V синхротрона SRC Университета Мэдисон (Висконсин, США) в режиме измерения тока полного квантового выхода. Энергетическое уширение указанных спектров составляло $0,1 \text{ эВ}$, глубина анализа методом XANES — $\sim 5 \text{ нм}$.

Также были проведены исследования ФЛ для всех образцов. Измерения спектров ФЛ выполняли на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе на основе монохроматора МДР-4.

Для исключения второго порядка излучения применяли фильтры КС10 и КС11. Для возбуждения ФЛ использовали лазер с длиной волны излучения 445 нм , что соответствует энергии $2,79 \text{ эВ}$. Оценочная глубина возбуждения ФЛ указанным источником составляет $\sim 30 \text{ нм}$, что сопоставимо с глубиной анализа состава поверхности пористого кремния (ПК).

Результаты и их обсуждение

Анализ спектров рентгеновского поглощения (рис. 1) показал, что в исходном образце кремния (серия 1), который был выдержан на воздухе в течение 7 мес., наблюдается основной край поглощения в области $103,6 \text{ эВ}$, отвечающий оксиду кремния, и узкий пик поглощения с энергией 106 эВ . Помимо этого, присутствует пик меньшей относительной интенсивности с энергией $108,4 \text{ эВ}$, а также замечен слабовыраженный край поглощения в области энергий $\sim 100 \text{ эВ}$, в котором практически отсутствует тонкая структура спектра. Этот край соответствует

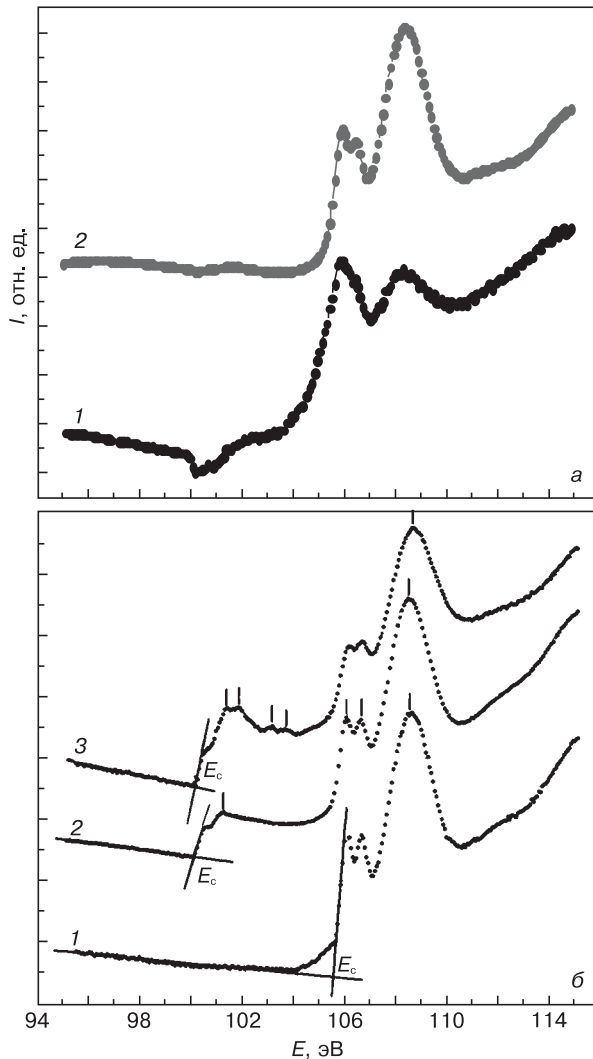


Рис. 1. XANES-спектры образцов серии 1 (а) и спектры эталонных образцов (б):
а: 1 — без обработки; 2 — после обработки в полиакриловой кислоте;
б: 1 — SiO₂; 2 — a-Si : H; 3 — c-Si

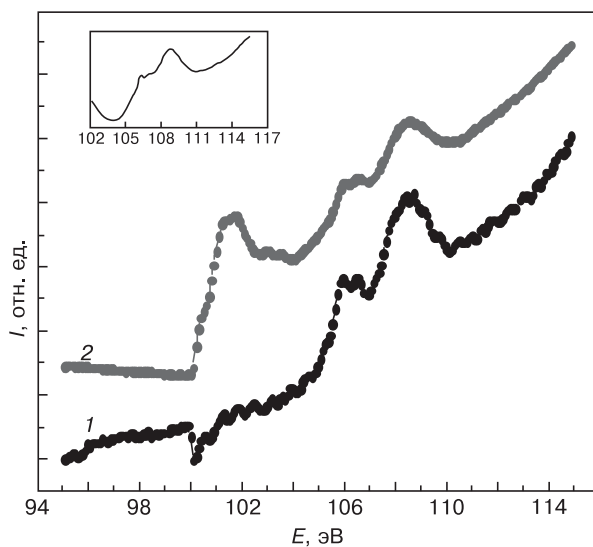


Рис. 2. XANES-спектры образцов серии 2:
1 — без обработки; 2 — после обработки в полиакриловой кислоте.
Вставка — спектр водной дисперсии нанокристаллов карбида кремния

существенно разупорядоченному кремнию [15]. Пик поглощения с энергией 106 эВ имеет слабый «наплыв» с энергией 106,5 эВ, что примерно соответствует величине спин-орбитального расщепления $L_{2,3}$ -уровня в атоме кремния. Соотношение интенсивностей пиков 106 и 108,4 эВ свидетельствует о присутствии большой доли дефектного оксида кремния на поверхности пор в por-Si .

Наиболее характерной особенностью образца нанопористого кремния, обработанного в растворе полиакриловой кислоты, является существенное изменение формы спектра с перераспределением интенсивности двух наиболее интенсивных максимумов, а также почти полное исчезновение края поглощения в области ~100 эВ. По форме и положению полос поглощения, а также по соотношению интенсивностей пиков спектр поглощения указанного образца становится похожим на спектр совершенного оксида кремния SiO₂ [15], а край поглощения в области кристаллического кремния практически полностью исчезает.

Можно предположить, что разупорядоченный кремний образует малые кластеры нанометрового размера, поверхность которых покрыта водородом. Более того, анализ воздействия раствора полиакриловой кислоты на поверхность нанокристаллов кремния и пористого диоксида кремния показал, что карбоксильная кислота, представляющая собой анионный полиэлектролит, может связываться с поверхностью кремния [16] и переводить оксид кремния на поверхности в гелеобразное состояние [16, 17]. Вероятно, в процессе промывания образцов в дистиллированной воде для удаления остатков акриловой кислоты нанокристаллы кремния на поверхности пористого слоя, погруженные в оксид кремния, находящийся в гелеобразном состоянии, удаляются с поверхности. Оставшиеся связи типа SiO_x на поверхности слоя доокисляются при контакте с атмосферой. В результате этого в данном образце наблюдается спектр поглощения, близкий к спектру SiO₂. Удаление нанокристаллического кремния при промывке происходит не до конца, поэтому в спектре присутствует весьма слабый край разупорядоченного кремния.

В исходных образцах серии 2 происходит формирование оксида кремния на стенках пор, который по составу близок к SiO₂ из-за содержания в составе травителя диметилформамида ((CH₃)₂NC(O)H), обладающего слабой окисляющей способностью по отношению к кремнию. Выдержка образцов кремния из серии 2 в водном растворе полиакриловой кислоты приводит к частичному удалению слоя оксида кремния с поверхности пор. В результате на поверхности появляется неокисленный кристаллический кремний. Его появление сопровождается четко наблюдаемым краем рентгеновского поглощения в области 100 эВ с резко выраженной тонкой структурой (рис. 2).

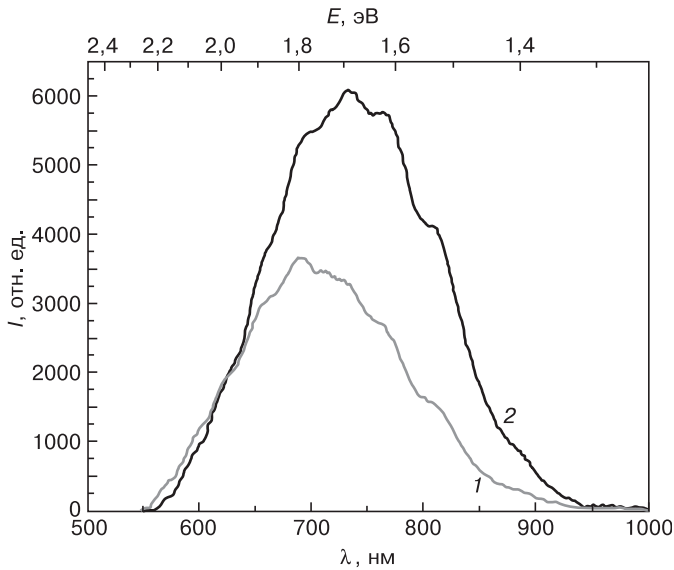


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов серии 1 до (1) и после (2) обработки в растворе полиакриловой кислоты

Оксид кремния удаляется с поверхности пор при его взаимодействии с акриловой кислотой и последующей промывке. Отметим, что подобная форма спектра поглощения в области 105—106 эВ (см. рис. 2) может соответствовать не только полосе, характерной для связей Si—O, но и связям типа Si—C—O. Можно предположить, что при обработке образцов в акриловой кислоте атомы кремния на поверхности образуют связи с молекулами кислоты, с заменой связей типа Si—H и Si—O на связи типа Si—C—O или Si—O—C (так называемая реакция силилирования) [18].

На рис. 3 представлены спектры ФЛ образцов пор-Si серии 1 как до, так и после обработки в растворе полиакриловой кислоты при возбуждении источником с длиной волны 445 нм. Спектры ФЛ были зарегистрированы через 2 нед. после получения образцов.

Полоса ФЛ образцов пористого кремния серии 1 имеет сложную форму. В ней выделяется ряд особенностей, которые могут соответствовать как люминесценции нанокристаллов различного размера в пористом слое, так и более сложным процессам излучательной/безызлучательной рекомбинации на поверхности [19, 20]. Увеличение интенсивности ФЛ образцов после обработки в полиакриловой кислоте

может быть объяснено уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации при доокислении дефектного субоксида SiO_x до SiO_2 [20].

При одинаковой ширине и форме полосы ФЛ до и после обработки в полиакриловой кислоте положение максимума ФЛ для обработанных образцов смещено относительно необработанных в сторону больших длин волн, что также свидетельствует о сложном влиянии обработки поверхности на центры люминесценции в поверхностном слое.

Для спектров ФЛ образцов серии 1, выдержанных на воздухе в течение 1 мес., наблюдается такая же ситуация, как и для спектров образцов, выдержанных в течение двух недель: сохраняется форма, ширина полосы и соотношение интенсивностей ФЛ образцов пор-Si до и после обработке в полиакриловой кислоте. При этом происходит общее снижение интенсивности ФЛ образцов и незначительный сдвиг максимума ФЛ (~0,1 эВ) в сторону больших длин волн. Подробные данные представлены в таблице.

Образцы серии 2, полученные с ДМФА, до обработки не проявляли выраженной ФЛ при возбуждении источником с длиной волны излучения 370—445 нм. После обработки образцов в полиакриловой кислоте при возбуждении тем же источником

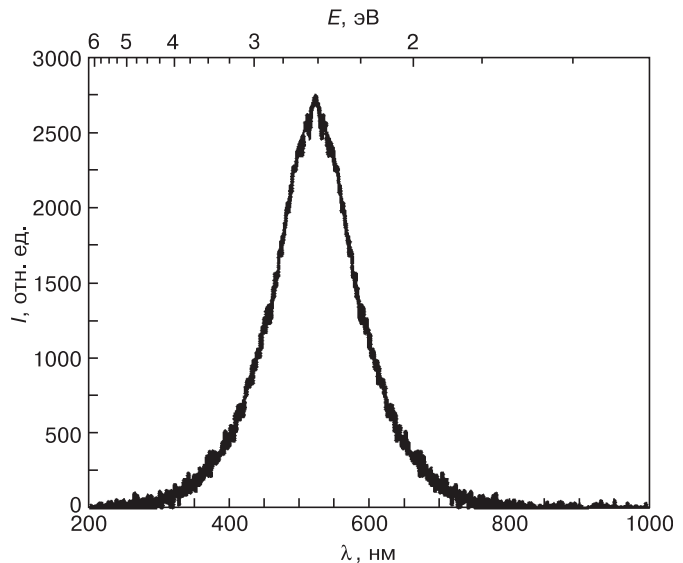


Рис. 4. Спектр ФЛ образцов серии 2 после обработки в растворе полиакриловой кислоты. Длина волны возбуждающего излучения составляет 445 нм. Выдержка на воздухе более 1 мес.

Сравнительные характеристики образцов

Образец	I , отн. ед.			$I_{\text{ФЛ}}$, усл. ед.	Полуширина пика ФЛ, эВ	Пик ФЛ E , эВ
	101,5 эВ	106 эВ	108,5 эВ			
Мезопористый Si	0,08	0,8	0,7	3600 (2 нед.) 600 (4 нед.)	0,4	1,8(1) 1,7(2)
Мезопористый Si + ПАК*	~0	0,55	0,95	6000 (2 нед.) 1000 (4 нед.)	0,4	1,7(1) 1,6(2)
Макропористый Si	0,05	0,45	0,7	—	—	—
Макропористый Si + ПАК	0,5	0,63	0,8	2900	0,46	2,36

*ПАК — полиакриловая кислота.

была зарегистрирована достаточно яркая ФЛ образцов (рис. 4) с максимумом в районе длины волны $\lambda = 520$ нм (зеленый). Учитывая данные XANES, появление ФЛ может быть вызвано удалением оксида кремния с поверхности por-Si и появлением на ней нанокристаллического кремния.

Заключение

Показано, что обработка por-Si в водном растворе полиакриловой кислоты является достаточно интересным методом для улучшения и модификации его фотолюминесцентных свойств. При этом наблюдаются два параллельных механизма взаимодействия полиакриловой кислоты с поверхностью por-Si : доокисление поверхностного субоксида кремния и растворение и удаление оксида с поверхности, степень влияния которых на конечный результат зависит от морфологии и исходного состава пористого слоя.

Показано, что увеличение интенсивности ФЛ por-Si , полученного травлением в растворе HF с изопропиловым спиртом, может быть связано с уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации при доокислении дефектного оксида на поверхности нанокристаллов, а появление ФЛ на образцах, полученных с ДМФА, — с удалением оксидного слоя и появлением нанокристаллического кремния на поверхности. При этом соотношение между интенсивностями ФЛ обработанных и необработанных образцов сохраняется со временем. Образцы por-Si с микрометровым поперечным размером пор проявляют фотолюминесценцию только после обработки в полиакриловой кислоте.

Библиографический список

1. Bisi, O. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // Surf. Sci. Rep. – 2000. – V. 38. – P. 126.
2. Canham, L. T. Silicon quantum wire fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L. T. Canham // Appl. Phys. Lett. – 1990. – V. 57. – P. 1046–1048.
3. Baratto, C. Multiparametric porous silicon sensors / C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro, L. Pancheri, C. Oton, L. Pavesi // Sensors. – 2002. – V. 2. – P. 121–126.
4. Rossi, A. M. Porous silicon biosensor for detection of viruses / A. M. Rossi, L. Wang, V. Reipa, T. E. Murphya // Biosensors and Bioelectronics. – 2007. – V. 23. – P. 741–745.

5. RoyChaudhuri, C. Electrical sensing of biochemicals using macroporous silicon / C. RoyChaudhuri, J. Kanungo, R. Dev Das, S. K. Dutta, S. RoyChaudhuri, S. Majhi, H. Saha // Smart sensors and sensing technology. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – P. 101–116.
6. Moshnikov, V. A. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications / V. A. Moshnikov, I. Gracheva, A. S. Lenishin, Y. M. Spivak, M. G. Anchkov, V. V. Kuznetsov, J. M. Olchowik // J. Non-Crystal. Solids. – 2012. – V. 358, Iss. 3. – P. 590–595.
7. Mathew, F. P. Porous silicon-based biosensor for pathogen detection / F. P. Mathew, E. C. Alolica // Biosensors and Bioelectronics. – 2005. – V. 20, N 8. – P. 1656–1661.
8. Epple, M. Porous polyglycolide / M. Epple, O. Herzberg // J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.). – 1998. – V. 43. – P. 83–88.
9. Kim, S.-J. Organic vapour sensing by current response of porous silicon layer / S.-J. Kim, S.-H. Lee, C.-J. Lee // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – V. 34. – P. 3505–3509.
10. Орлов, А. М. Влияние паров ацетона на фотолюминесценцию пористого кремния / А. М. Орлов, А. А. Скворцов, А. В. Сидяев // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37, № 5. – С. 519–526.
11. Li, Z. F. Water-soluble poly(acrylic acid) grafted luminescent silicon nanoparticles and their use as fluorescent biological staining labels / Z. F. Li, E. Ruckenstein // Nano Lett. – 2004. – V. 4, N 8. – P. 1463–1467.
12. Wang, Q. Synthesis of water-dispersible photoluminescent silicon nanoparticles and their use in biological fluorescent imaging / Q. Wang, H. Ni, A. Pietzsch, F. Hennies, Y. Bao, Y. Chao // J. Nanopart. Res. – 2010. – V. 13, N 1. – P. 405–413.
13. Кашкаров, В. М. Состав и строение слоев нанопористого кремния с гальванически осажденным Fe и Co / В. М. Кашкаров, А. С. Леньшин, А. Е. Попов // Изв. РАН. Сер. физ. – 2008. – Т. 72, № 4. – С. 484–490.
14. Kashkarov, V. Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid / V. Kashkarov, I. Nazarikov, A. Lenishin, V. Terekhov, S. Turishchev, B. Agapov, K. Pankov, E. Domashevskaya // Physic. status solidi. C. – 2009. – V. 6, N 7. – P. 1557–1560.
15. Домашевская, Э. П. Синхротронные исследования особенностей электронно-энергетического спектра кремниевых наноструктур / Э. П. Домашевская, В. А. Терехов, В. М. Кашкаров, Э. Ю. Мануковский, С. Ю. Турицев, С. Л. Молодцов, Д. В. Вялых, А. Ф. Хохлов, А. И. Машин, В. Г. Шенгуров, С. П. Светлов, В. Ю. Чалков // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 335–340.
16. Heikkinen, J. J. Grafting of functionalized silica particles with poly(acrylic acid) / J. J. Heikkinen, J. P. Heiskanen, O. E. O. Hormi // Polymers for advanced technologies. – 2006. – V. 17, N 6. – P. 426–429.
17. Foll, H. Formation and application of porous silicon / H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse // Mater. Sci. and Eng. R. – 2002. – V. 280. – P. 1–49.
18. Кашутина, М. В. Силилирование органических соединений / М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский // Успехи химии. – 1975. – Т. 44. – С. 1620.
19. Леньшин, А. С. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния / А. С. Леньшин, В. М. Кашкаров, С. Ю. Турицев, М. С. Смирнов, Э. П. Домашевская // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, вып. 17. – С. 1–8.
20. Гонгальский, М. Б. Детектирование синглетного кислорода, образующегося при фотовозбуждении нанокристаллов пористого кремния методом фотолюминесценции / М. Б. Гонгальский, Е. А. Константинова, Л. А. Осминкина, В. Ю. Тимошенко // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 1. – С. 92–95.

ОАО «НПП «Пульсар» совместно с МНТОРЭС им. А.С. Попова
приглашают Вас принять участие в XII Всероссийской научно-технической конференции,
посвященной 60-летию юбилею предприятия —
«Твердотельная электроника. Сложные функциональные блоки РЭА»

Конференция состоится с 24 по 25 октября 2013 года в г. Москва

Прием текстов докладов осуществляется по электронной почте designcenter@pulsarnpp.ru до 28 сентября 2013 года.
Более подробную информацию о конференции Вы можете получить на сайте <http://www.pulsarnpp.ru>

Телефон для справок: (495) 365-04-70