

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный университет»

На правах рукописи

Леньшин Александр Сергеевич

**Формирование и функциональные свойства
наноструктур на основе пористого кремния**

01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант

Домашевская Эвелина Павловна,

доктор физико-математических наук, профессор

Воронеж 2020

Оглавление	
Введение.....	5
ГЛАВА 1. Получение и функциональные характеристики пористого кремния и наноструктур на его основе, области применения. Обзор литературы.....	15
1.1. Функциональные характеристики пористого кремния и наноструктур на его основе.....	15
1.2. Физико-химические основы методик формирования пористого кремния и наноструктур на его основе	36
1.3. Краткое описание основных использованных в работе методик	43
1.3.1 Метод электрохимического травления для получения пористого кремния.....	43
1.3.2 Методы рентгеновской спектроскопии для диагностики пористого кремния и наноструктур на его основе.....	44
1.3.3 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy).....	50
1.3.4 Оптические методы.....	51
1.4. Заключение по Главе 1.....	53
ГЛАВА 2. Особенности формирования пористого кремния и способы модификации его оптических свойств.....	55
2.1. Исследование состава поверхности макро-, мезо- и нанопористого кремния методами ультрамягкой рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии.	55
2.2. Электронное строение пористого кремния, полученного без использования HF.....	73
2.3. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния.....	80
2.4 Исследования особенностей роста и оптических характеристик многослойных образцов пористого кремния, выращенных на подложках n-типа с эпитаксиально нанесенным p ⁺ -слоем.....	88
2.5. Оптические характеристики различных структур пористого кремния, их изменение с течением времени	101
2.6. Исследование процессов деградации оптических свойств мезо- и макропористого кремния при воздействии имитатором солнечного излучения.....	113
2.7. Особенности управления составом поверхности пористого кремния «простейшими» методиками постобработки.....	123
2.8. Оптические характеристики пористого кремния и их модификация с использованием химической постобработки поверхности полиакриловой кислотой.....	132
2.9. Влияние отжига и обработки в тетраэтилортосиликате на оптические свойства пористого кремния.....	150

2.10. Основные результаты и выводы Главы 2.....	156
ГЛАВА 3. Формирование, состав и функциональные характеристики нанокompозитов металл(оксид металла)/пористый кремний, полученных электрохимическим осаждением	159
3.1. Особенности химического осаждения металлов группы железа в пористый кремний.....	159
3.2. Особенности формирования нанокompозитов пористого кремния с электрохимически осажденными металлами группы железа.....	164
3.3. Исследование электронного строения и фазового состава образцов пористого кремния с электрохимически осажденными 3d- металлами методами USXES и ОЖЕ - спектроскопии.....	172
3.4. Исследование электронного строения нанокompозитов железа и кобальта в матрице пористого кремния методами рентгеновской спектроскопии XANES и XPS.....	184
3.5. Исследование состава и оптических свойств нанокompозитов пористого кремния с электрохимически осажденными 3d- металлами методами ИК и ФЛ спектроскопии.....	201
3.6. Модели образования нанокompозитов 3d–металл/пористый кремний при гальваническом осаждении.....	213
3.7. Основные результаты и выводы Главы 3.....	221
ГЛАВА 4. Особенности формирования, состав и функциональные характеристики тонких пленок и нанокompозитов металл(оксид металла)/пористый кремний с использованием золь-гель и эпитаксиальных методик.....	223
4.1. Особенности формирования пористых структур на основе диоксида кремния и оксидов металлов золь-гель методами.....	223
4.2. Особенности формирования золь-гель методом композитов металл (оксид металла)/ пористый кремний и их оптические свойства.....	235
4.3. Сенсорные характеристики золь-гель нанокompозитов металл (оксид металла)/ пористый кремний.....	247
4.4. Особенности формирования нанокompозитов из тонких слоев олова на пористом кремнии методом магнетронного распыления.....	255
4.5. Особенности формирования наноструктур Al ₂ O ₃ на пористом кремнии методом ионно-плазменного распыления.....	271
4.6. Влияния буферного слоя рог-Si на особенности гетероэпитаксиального роста методом МПЭ и характеристики гетероструктур на основе твердых растворов (In,Ga)N.....	281
4.7. Основные результаты и выводы Главы 4.....	303

Глава 5. Формирование, состав и функциональные характеристики низкоразмерных гибридных систем на основе пористого кремния для медицинских применений.....	305
Введение.....	305
5.1. Состав и реакционная способность нанопорошков пористого кремния.....	307
5.2 Исследование слоев и нанопорошков пористого кремния методами ультрафиолетовой спектроскопии и ФЛ.....	318
5.3 Нанопорошки пористого кремния с нейротропными лекарственными средствами	322
5.4. Квантово-химические расчеты свободной энергии связывания и энергии активации десорбции систем «кремний - растворитель - Винпоцетин» и «диоксид кремния - растворитель - Винпоцетин».....	331
5.5.Исследование особенностей осаждения и десорбции органического красителя Родамин Б на поверхность пористого кремния с различным размером пор.....	349
5.6. Основные результаты и выводы Главы 5.....	361
5.7. Основные результаты и выводы.....	363
Список литературы.....	365

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Развитие технологий получения и обработки функциональных наноматериалов включено в перечень критических технологий Российской Федерации. Многофункциональные наноразмерные структуры вызывают особый научный и практический интерес благодаря уникальным физическим свойствам, которые не могут быть реализованы в объемных материалах. К таким объектам относится пористый кремний (por-Si) и современные материалы на его основе, нанокompозиты и гибридные структуры, с перспективными свойствами для создания на их основе устройств полупроводниковой нано- и оптоэлектроники, а также сенсорных элементов и материалов для биомедицинских применений.

На основе слоев por-Si создаются микрореакторы, микрорезонаторы, фотонные кристаллы. Одной из перспективных возможностей является использование por-Si в качестве чувствительного элемента в различных датчиках. Возможность интеграции с элементами электроники в едином устройстве предоставляет существенные преимущества по сравнению с другими подходами.

Однако, несмотря на интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне por-Si и простоту его получения, этот материал обладает недостаточно стабильными свойствами, которые по многим параметрам варьируются в широком диапазоне. Из-за развитой поверхности por-Si подвержен нежелательным внешним воздействиям, что проявляется в деградации («старении») материала на атмосфере, в условиях повышенной влажности, направленного освещения. Дополнительная сложность состоит в том, что фазовый состав подобных структур может изменяться от поверхности к объему, что приводит к необходимости привлечения широкого комплекса различных методик исследований на основе рентгеновской и оптической спектроскопии.

Композитные структуры на основе por-Si, в том числе нанокompозиты металл (оксид металла)/пористый кремний и гибридные органо-неорганические композиты, представляют собой еще более сложные многокомпонентные объекты для исследования, сочетающие как преимущества компонентов системы, так и частично наследующие их недостатки, которые необходимо учитывать и контролировать. Тем не менее, именно эти структуры имеют большие перспективы для создания широкого спектра качественно новых многофункциональных материалов, проявляющих сенсорные, люминесцентные, магнитные свойства для применения в современной оптоэлектронике, сенсорике, персонализированной медицине.

Основой для дальнейшего успешного применения материалов на основе пористого кремния на практике является развитие методик формирования, исследование влияния

технологических параметров синтеза и постобработки на их функциональные характеристики и способов управления ими. Ввиду большого разнообразия методов и материалов для получения наноструктур на основе por-Si , очевидно, что научной основой для исследований таких систем является выявление фундаментальных закономерностей и взаимосвязей между технологическими механизмами формирования сложной системы, обуславливающими особенности субструктуры/морфологии, атомного и электронного строения, фазового состава поверхностных слоев наноструктур на основе por-Si и их долговременными функциональными свойствами, определяющими области применения.

При исследовании подобных материалов большую роль играют методы, позволяющие анализировать влияние локальной атомной структуры и межатомного взаимодействия/химической связи на энергетический спектр электронов. Являясь неразрушающими, обладающими высокой чувствительностью, такие методы, как рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия, позволяют получить информацию о распределении локальной парциальной плотности электронных состояний в поверхностных нанослоях объектов разной толщины без их разрушения.

Степень разработанности темы исследования.

Пористый кремний и наноструктуры, композиты, тонкие пленки, порошки на его основе представляют собой широчайший класс объектов, исследования различных свойств которых активно ведутся на протяжении нескольких десятков лет, особенно активно со времени обнаружения в нем фотолюминесценции в видимой области спектра. При этом с течением времени и развитием научной технологической и исследовательской базы падения интереса к данной тематике не наблюдается. Значительный вклад в разработку технологии и систематизацию информации о пористом кремнии внес L. Canham. В регулярно переиздающейся коллективной монографии «**Handbook of Porous Silicon**» под его редакцией представлены основные актуальные тренды в области пористого кремния и ссылки на активно работающие зарубежные и российские научные коллективы.

Из отечественных коллективов, в настоящее время активно работающих в области разработки технологии и исследования свойств наноструктур на основе пористого кремния следует отметить научные группы проф. В.Ю. Тимошенко, Л.А. Осминкиной (МГУ), проф. Е.И. Терукова, Астровой Е.В., Сресели О.М. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН), проф. В.А. Мошникова (ЛЭТИ). Существенный задел в области исследования атомного и электронного строения пористого кремния был сделан учеными Воронежского государственного университета, научная группа проф. Э.П. Домашевской (Домашевская Э.П., Терехов В.А., Кашкаров В.М., Турищев С.Ю., Мануковский Э.Ю. и др.). К наиболее активно развивающимся направлениям исследований структур на основе пористого кремния в РФ можно отнести исследования,

связанные с использованием подобных структур для оптических и биомедицинских применений. Несомненно, российских коллективов, работающих по тематике, связанной с пористым кремнием, существенно больше. Информация о них также представлена в литературном обзоре к диссертации.

Особенностью данной многолетней работы, помимо развития оригинальных методик формирования гибридных наноструктур и нанокомпозитов на основе пористого кремния, подтвержденных соответствующими публикациями и патентами, является привлечение уникального научного оборудования, в том числе установок класса «Мегасайенс», а также широкого комплекса современных аналитических методик, дающих качественную и достоверную информацию об особенностях строения и функциональных характеристиках исследуемых объектов.

Методы исследований.

Для исследования особенностей формирования низкоразмерных систем на основе матрицы пористого кремния, выявления общих закономерностей и взаимосвязей между морфологией, атомным и электронным строением, составом поверхности наноструктур на основе por-Si и их свойствами использовались следующие методы:

- Ультратонкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия УМРЭС (USXES);
- Спектроскопия квантового выхода (ближняя тонкая структура края рентгеновского поглощения) XANES;
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия XPS;
- Инфракрасная спектроскопия (FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy);
- Спектроскопия фотолюминесценции ФЛ;

В качестве стандартных методов исследования использовались растровая электронная микроскопия РЭМ, атомно-силовая микроскопия АСМ, просвечивающая электронная микроскопия ПЭМ, рентгеновская дифракция РД, спектроскопия комбинационного рассеяния света КР, методика измерения краевого угла смачивания, спектроскопия импеданса, УФ-спектроскопия.

Объекты исследований.

Объектами исследований являлся широкий ряд наноструктур и нанокомпозитов на основе матрицы из пористого кремния:

- Образцы пористого кремния с различным размером пор, в том числе многослойные.
- Композиты на основе пористого кремния с осажденными d-металлами группы железа, а также оловом и индием, полученные методами химического, электрохимического осаждения, золь-гель методом, методом магнетронного распыления.

- Образцы наногетероструктур группы АЗN, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложках пористого кремния.
- Нанопорошки пористого кремния с осажденными нейротропными лекарственными средствами (Винпоцетин, Афобазол).
- Образцы пористого кремния с осажденным органическим красителем Родамин Б.

Цель работы.

Установление закономерностей формирования наноструктур и нанокомпозитов на основе матрицы пористого кремния и фундаментальных взаимосвязей их атомного и электронного строения, субструктуры и фазового состава с управляемыми функциональными свойствами.

Основными задачами исследования, исходя из поставленной цели, являются:

1. Разработка методик формирования многофункциональных наноструктур и металлосодержащих нанокомпозитов на основе матрицы пористого кремния с широким диапазоном функциональных характеристик путем управления технологическими параметрами синтеза и постобработки поверхности.
2. Получение данных о характере энергетического распределения электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости, определение природы межатомных взаимодействий и фазового состава полученных наноструктур и нанокомпозитов методами ультрамягкой рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии, в том числе с использованием синхротронного излучения.
3. Определение механизмов деградации состава химических связей поверхностных слоев структур пористого кремния и связанных с ними фотолюминесцентных свойств, разработка эффективных методик их коррекции и устранения.
4. Установление закономерностей роста, атомного и электронного строения металлосодержащих нанокомпозитов и гетероструктур на основе пористого кремния, полученных различными методиками, и их взаимосвязи с функциональными характеристиками.
5. Разработка основ формирования и исследование функциональных характеристик гибридных органо-неорганических систем на основе пористого кремния с осажденными нейротропными лекарственными веществами и органическими красителями.

Научная новизна полученных результатов.

Разработаны оригинальные методики формирования и функционализации наноструктур и металлосодержащих нанокомпозитов на основе матрицы пористого кремния. Предложены эффективные методики управления составом и эффектами деградации поверхности por-Si и

его фотолюминесцентных свойств, связанные с внешними воздействиями и постобработками поверхности наноструктур пористого кремния.

Получены новые экспериментальные данные о характере энергетического распределения электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости, о природе межатомных взаимодействий и фазовом составе наноразмерных структур и композитов на основе пористого кремния методами ультрамягкой рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии, в том числе с использованием синхротронного излучения.

Установлены закономерности формирования и особенности фазового состава металлосодержащих нанокompозитов на основе por-Si . Обнаружены химические связи железо - кремний и кобальт – кремний на интерфейсах 3d-металл/ por-Si при комнатной температуре и их влияние на функциональные свойства наноструктур.

На основе оригинальных технологических разработок получены экспериментальные образцы гибридных наногетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{por-Si}/\text{c-Si}$ методом молекулярно-пучковой эпитаксии МПЭ с использованием переходного «податливого» слоя пористого кремния, обеспечивающего интерфейс, приводящий к увеличению интенсивности квантового выхода в области 550 нм на ~ 25%.

Разработаны эффективные методики формирования нанопорошков из пористого кремния (получены соответствующие патенты), а также гибридных органо-неорганических систем на их основе для применения в персонализированной медицине.

Впервые исследованы особенности физической адсорбции/десорбции нейротропных лекарственных средств Винпоцетин и Афобазол, а также органического красителя Родамин Б на поверхности пористого кремния.

Теоретическая и практическая значимость исследований.

Установленные закономерности атомного строения и функциональных характеристик наноструктур и нанокompозитов на основе пористого кремния значительно расширяют существующие представления о строении и свойствах исследуемых систем и вносят определенность в поисках границ и условий их применения.

Разработанные методики формирования и управления функциональными характеристиками наноструктур и нанокompозитов на основе пористого кремния могут быть использованы для создания широкого спектра многофункциональных материалов на основе кремниевой технологии для целей оптоэлектроники, включая гибридную электронику $\text{A3B5}/\text{Si}$, сенсорную и медицинские применения.

Практические результаты работы используются в учебно-научном процессе при изучении фундаментальных вопросов формирования многофункциональных кремниевых наноструктур при подготовке кадров высшей квалификации – специалистов в области физики

полупроводников, физики конденсированного состояния, физического материаловедения. Предложенные подходы и технические решения имеют патентную защиту и внедрены в научную сферу для проведения текущих и дальнейших исследований в рамках НИОКР.

Основные научные положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности строения пористых слоев кремния с тремя уровнями размеров пор: макропоры (~100-250 нм), мезопоры (≤ 100 нм) и нанопоры (≤ 5 нм), содержащих в разных соотношениях фазы кристаллического, аморфного/разупорядоченного кремния и оксидов кремния.
2. Симбатная зависимость люминесцентных свойств пористого кремния видимой области и интенсивности ИК- полосы пропускания 616 см^{-1} , характерной для связей Si-Si в кристаллическом "ядре".
3. Технологические методики постобработки и функционализации образцов por-Si в различных средах, подтверждающие квантово-размерный механизм возникновения ФЛ, в соответствии с которым состав и толщина «оболочки» из аморфных и оксидных фаз на кристаллическом "ядре" влияют на интенсивность и положение полосы ФЛ por-Si.
4. При формировании нанокompозитов металл/por-Si (металлы Fe, Co, Ni, Sn, In) как при электрохимическом осаждении металлов из электролитов, так и золь-гель методом, изменяется соотношение фаз кремния и оксидов кремния, что приводит к высокоэнергетическому смещению пика ФЛ до ~2.4 эВ и стабилизации интенсивности ФЛ во времени до 180 дней.
5. Наличие пористого буферного слоя в гетероструктуре $\text{In}_{33}\text{Ga}_{67}\text{N}/\text{por-Si}(111)/\text{c-Si}(111)$ приводит к увеличению квантового выхода ФЛ с максимумом ~2.1 эВ на ~25% по сравнению с аналогичной гетероструктурой без буферного слоя в результате уменьшения количества дефектов в нанокolonчатой структуре $\text{In}_{33}\text{Ga}_{67}\text{N}$.
6. Возможность формирования гибридных органо-неорганических композитов на основе пористого кремния с нейротропными лекарственными средствами Винпоцетин и Афобазол и органическим красителем Родамин Б с помощью дополнительной обработки пористого слоя соответствующими органическими растворами.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов работы обеспечивается воспроизводимостью характеристик исследуемых объектов, многократной экспериментальной проверкой результатов измерений, использованием метрологически аттестованной измерительной техники, а также применением комплексного подхода к анализу электронного строения современными экспериментальными методами, в том числе с использованием ресурсов крупнейших мировых центров коллективного пользования научным аналитическим оборудованием - синхротронных центров Германии и США, апробацией теоретических и

экспериментальных результатов на конференциях, семинарах; публикацией статей в рецензируемых журналах; наличием патентов.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: VI Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наноматериалов и наносистем «РСНЭ НАНО – 2007» (Москва,) , The European Materials Research Society 2007 spring meeting (E-MRS 2007 Spring Meeting) (Страсбург, Франция,), Porous semiconductors - science and technology (PSST-2008), (Майорка, Испания), V Международная конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2008» (Черноголовка,), VII,IX,X Междунар. конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург), VIII Международная конференция. Кремний -2011 (Москва), EMRS 2013 Fall Meeting (Warsaw, Poland), XI Российская конференция по физике полупроводников (Санкт-Петербург), 8-я Международная конференция «Физика диэлектриков (Диэлектрики 2014)» (Санкт-Петербург), 10-я международная конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний -2014» (Иркутск) , European conference on surface Science "Ecos 30" (Antalya, Turkey, 2014), 4 – й Всероссийский симпозиум с международным участием «Полупроводниковые лазеры: физика и технология» (Санкт-Петербург, 2014), European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'15) (Granada, Spain 2015), , “Кремний 2016” (Новосибирск), XXII Всероссийская (с международным участием) конференция “Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь” (Владивосток, 2016), 11-й Белорусско-Российского семинар, «Полупроводниковые лазеры и системы на их основе» (Минск, 2017), International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure *ICESSE -14*, (Shanghai, 2018), XXIII Всероссийская конференция с международным участием Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь (Воронеж, 2019 г.)

Личный вклад автора.

В диссертацию включены результаты исследований, выполненных автором лично или в соавторстве во время его работы в Воронежском государственном университете. Автором поставлены цели и задачи диссертации, решение которых позволило сформировать положения, выносимые на защиту, отработать экспериментальные методики, позволившие решить эти задачи. Методики формирования исследуемых пористых структур и нанокомпозитов на основе por-Si были разработаны непосредственно автором или при его активном участии. Большинство исследуемых образцов в работе (кроме образцов сравнения)

получены лично автором или при непосредственном участии автора. В работе активно принимали участие сотрудники и аспиранты кафедры физики твердого тела и наноструктур, каф. Оптики и спектроскопии, а также сотрудники центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ В.М. Кашкаров П.В. Середин, Д.А. Минаков, И.В. Кавецкая, С.Ю. Турищев, В.А. Терехов, Б.Л. Агапов, К.Н. Барков, Д.Н. Золотухин. Методики золь-гель формирования композитов на основе пористого кремния разработаны в рамках совместных проектов с научной группой проф. В.А. Мошникова, (кафедра микро- и наноэлектроники СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). Ряд работ по получению образцов методами МOCVD и МПЭ проводился в рамках совместных научных проектов с ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН и Санкт-Петербургского академического университета РАН. Исследования по внедрению в наночастицы пористого кремния нейротропных лекарственных средств проводились совместно с каф Фармацевтической химии и фармацевтической технологии ВГУ, Ю.А. Полковниковой, и с.н.с. А.А. Глушко (Пятигорский медико-фармацевтический институт). Автором получены основные экспериментальные данные по фазовому составу, структуре, электронно-энергетическому строению, функциональным характеристикам исследуемых материалов. Основные результаты и выводы получены лично автором.

Научные гранты и программы.

Непосредственное отношение к выполнению настоящей работы имеют следующие научно-исследовательские гранты и программы, выполненные под руководством автора:

1. Грант 16.740.11.0316 в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы", 2010-2012 гг. Мероприятие 1.3.1. Проведение научных исследований молодыми учеными-кандидатами наук. «Атомное и электронное строение квантово - размерных неоднородностей и наноструктур на основе кремния и полупроводников АЗВ5 для функциональной нано и оптоэлектроники»
2. Грант на поддержку научных исследований Воронежского государственного университета по Программе стратегического развития ВГУ "Фундаментальные исследования проблем управления оптическими и газочувствительными свойствами многофункциональных низкоразмерных оксидных систем por-Si/MeO . ". 2013 - 2014 г.
3. Грант Президента РФ «Особенности формирования и свойства низкоразмерных оксидных систем на основе кремния.» 2014 -2015г. (МК -4535.2014.2)
4. Грант Президента РФ «Основы управления морфологией, составом поверхности и функциональными характеристиками низкоразмерных оксидных систем на основе кремния» 2016 -2017г. (МК-4865.2016.2)

5. Грант РФФИ 17-32-50004 мол-нр «Исследования состава, морфологии и оптических свойств нанопорошков пористого кремния для медицинских применений.» 2017 г.
6. Грант РФФИ 19-32-50038 мол-нр «Исследование морфологических, физико-химических и оптических свойств матриц на основе por-Si в зависимости от методов их формирования и функционализации» 2019 г. Руководитель
7. Грант РФФИ 19-42-363004 р_мол_а «Особенности формирования и функциональные характеристики многослойных систем на основе пористого кремния». 2019г.
8. Грант РФФИ «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными. Проект 19-72-10007 «Исследование особенностей формирования гибридных полупроводниковых наногетероструктур пониженной размерности на пористом кремнии» 2019-2021 г.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения, изложенных на 382 страницах машинописного текста, включая 183 рисунка, 40 таблиц и список литературы из 342 наименований.

В первой главе на основе литературных данных даётся обзор основных свойств пористого кремния и композитов на его основе, а также области их применения. Описываются особенности электрохимического, химического и других методов формирования пористых структур и нанокompозитов. Излагаются общие физические основы методов ультрамягкой эмиссионной спектроскопии (USXES - Ultrasoft X-ray Emission Spectroscopy), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии XPS, спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES – X-ray Absorption Near Edge Structure), которые используются в работе в качестве основных. Также описываются методики определения фазового состава поверхностных слоёв по эмиссионным рентгеновским спектрам, получения ИК-спектров и спектров фотолюминесценции образцов. В заключении дается обоснование актуальности проводимых в диссертации исследований.

Вторая глава посвящена исследованию особенностей формирования и закономерностей электронного и атомного строения различных структур пористого кремния, как базовой матрицы для формирования нанокompозитов. Исследованы особенности химического состава поверхностных слоев и процессы, оказывающие влияние на оптические свойства исследуемых материалов. Представлены закономерности изменения фазового состава образцов пористого кремния с различным размером пор от поверхности к объёму, обсуждаются особенности изменения состава химических связей поверхностного слоя с течением времени и под действием

направленного облучения. В главе предложены перспективные методики управления составом поверхности пористого кремния, сохранения и модификации его оптических характеристик.

В третьей главе на основе совокупности данных рентгеновской и оптической спектроскопии обсуждаются особенности формирования, состав и функциональные характеристики нанокompозитов металл(оксид металла)/пористый кремний, полученных методикой электрохимического осаждения металла в пористый слой. Рассматриваются зависимости электронно-энергетической структуры нанокompозитов 3d-металлов и их смесей на основе пористого кремния в зависимости от осаждаемого металла, изменение фазового состава нанокompозитов по глубине и со временем выдержки на атмосфере. Предлагаются возможные топологические модели образования нанокompозитов 3d-металл/пористый кремний на основе сопоставления полученных данных о морфологии и энергетическом спектре занятых и свободных электронных состояний. Обсуждаются механизмы физико-химических взаимодействий в пористом кремнии с осажденными металлами и демонстрируется их влияние на фотолуминесцентные свойства разработанных композитов.

В четвертой главе обсуждаются особенности формирования, состав и функциональные характеристики тонких пленок и нанокompозитов металл(металлооксид)/пористый кремний, полученных золь-гель и эпитаксиальными методиками. Обсуждаются физико-химические взаимодействия в пористом кремнии с осажденными 3d-металлами (Fe,Co,Ni) и s,p-металлами (Al,Ga,In,Sn), демонстрируются оптические и адсорбционные свойства разработанных композитов. Показывается перспективность формирования гибридных наногетереструктур AlN/Si через буферный «податливый» слой пористого кремния (AlN/por-Si/Si), обсуждаются особенности роста и характеристики полученных структур.

В пятой главе обсуждаются особенности формирования, состава и функциональные характеристики низкоразмерных органо-неорганических гибридных систем на основе пористого кремния для медицинских применений, представлены исследования особенностей осаждения (и десорбции) нейротропных лекарственных средств «Винпоцетин» и «Афобазол», а также органического красителя Родамин Б на поверхность пористого кремния. Показывается, что полученные системы доставки обладают *in vitro* пролонгированным действием, сравнимым со степенью высвобождением данных лекарственных веществ из микрокапсулированных форм

В заключении приводятся основные результаты и выводы, полученные в диссертации.

ГЛАВА 1. Особенности формирования наноструктур на основе пористого кремния, основные функциональные характеристики и области их применения. Обзор литературы.

1.1. Функциональные характеристики пористого кремния и наноструктур на его основе.

Кремний является важнейшим материалом в современной микро и наноэлектронике и вторым по распространённости на Земле элементом после кислорода. Основное свойство кремния заключается в том, что во многих своих разновидностях, таких как монокристаллический, поликристаллический, аморфный кремний, Si проявляет полупроводниковые свойства.

В чистом виде кремний имеет сравнительно низкую концентрацию свободных носителей $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, но введением примесей концентрация свободных носителей может меняться в широких пределах (до 10^{21} см^{-3}). Благодаря хорошей диффузии легирующей примеси в кремнии можно создавать локальные области с электронной (*n*-Si) или дырочной (*p*-Si) проводимостью, что является основой типичного полупроводникового транзистора. Кремний также выдерживает высокие температуры, что важно при изготовлении микросхем. Естественный окисел SiO₂ на поверхности пластин *c*-Si толщиной 1-2 нм хорошо выполняет функцию изолятора и закрывающего слоя. Для повышения быстродействия микросхем и снижения потребляемой мощности используется технология кремний на изоляторе (КНИ, SOI). В настоящее время достаточно широко используется высокая фоточувствительность кремния (изменение электропроводности при освещении), позволяющая преобразовывать световую энергию в электрическую, что находит применение в фотоприёмниках и солнечных батареях.

Вместе с тем, кремний не может использоваться в интегральных оптоэлектронных приборах из-за того, что он представляет собой непрямозонный полупроводник ($E_g = 1.1 \text{ эВ}$) с очень слабой излучательной эффективностью, для которого маловероятны электронные процессы с испусканием оптических квантов, а излучение наблюдается в инфракрасной области спектра ($\lambda = 1.3 \text{ мкм}$, с эффективностью порядка $10^{-4} - 10^{-5}$). То есть, обратный процесс, достаточно эффективное преобразование электрической энергии в видимый свет в кремниевых устройствах осуществить не удастся. Рекомбинация носителей заряда в случае, когда потолок валентной зоны в пространстве квазиимпульса не совпадает с дном зоны проводимости, может происходить только с участием одного или нескольких фононов в соответствии с законом сохранения импульса. Вероятность такого события крайне мала, поэтому более вероятен процесс безызлучательной рекомбинации подвижных носителей, например, на дефектах или ловушках. В результате таких процессов вся энергия идет на образование фононов.

Однако, электронные свойства кремния можно изменить при формировании на его основе наноструктур с пространственно разделенными кремниевыми участками минимальных размеров в несколько нанометров. В этом случае носители заряда (электроны и дырки), приобретают дополнительную энергию вследствие квантово-размерного эффекта. Данный эффект ведет к увеличению ширины запрещенной зоны наноструктуры по сравнению с объемным монокристаллом этого материала [1,2].

В кремнии при уменьшении размера наноструктуры абсолютный минимум зоны проводимости смещается к центру зоны Бриллюэна, тем самым уменьшается разность квазиимпульсов в начальном и конечном состояниях. Кроме того, для наноструктур становится заметным проявление соотношения неопределенностей Гейзенберга и закон сохранения квазиимпульса уже не является строгим. Эти причины существенно повышают вероятность оптических переходов и обуславливают смещение спектра ФЛ в видимую область.

Обычно технология создания наноструктур в виде так называемых квантовых ям, нитей и точек (тонких слоев, проволок, мельчайших кристаллов, внедренных в другое вещество) довольно сложна. Кроме того, полученные результаты пока не позволяют говорить о практическом использовании подобных кремниевых структур в светоизлучающих полупроводниковых устройствах.

Альтернативой является пористый кремний (ПК, por-Si) впервые, полученный в 1956 г. А. Улиром. Этот материал представлял собой кристаллы кремния, в которых в результате электрохимического травления образовалось огромное количество пор малого размера. Изначально он использовался в качестве этапа формирования толстого диэлектрика в силовой электронике. Por-Si обычно формируют электрохимическим травлением подложек монокристаллического кремния в растворах HF [1]. Получаемый таким образом por-Si характеризуется как система квантовых нитей с пустыми промежутками (порами) между ними. В 1990 г L.T. Canham [2], а затем ряд других авторов сообщили о наблюдении эффективной красно-оранжевой фотолюминесценции (ФЛ) пористого кремния при комнатной температуре, а несколько позже были получены данные о видимой электролюминесценции этого материала.

. Когда специалисты используют термин "пористый кремний", то обязательно имеют в виду, что речь идет о материале не с фиксированными параметрами, а с изменяющимися разнообразными свойствами, зависящими от пористости и морфологии пор. В зависимости от режима анодирования и параметров исходного материала, система нитей может быть более или менее регулярной, напоминая не набор нитей (Рисунок 1.1), вытянутых в одном направлении, а структуру типа коралла или губки. Многообразие морфологии пор ПК неизбежно приводит к многообразию оптических, электрических, механических и других функциональных характеристик материала [3]. Кроме того, стенки пор покрыты продуктами электрохимических

реакций и адсорбированными атомами, химический состав которых заметно влияет на свойства пористого кремния.

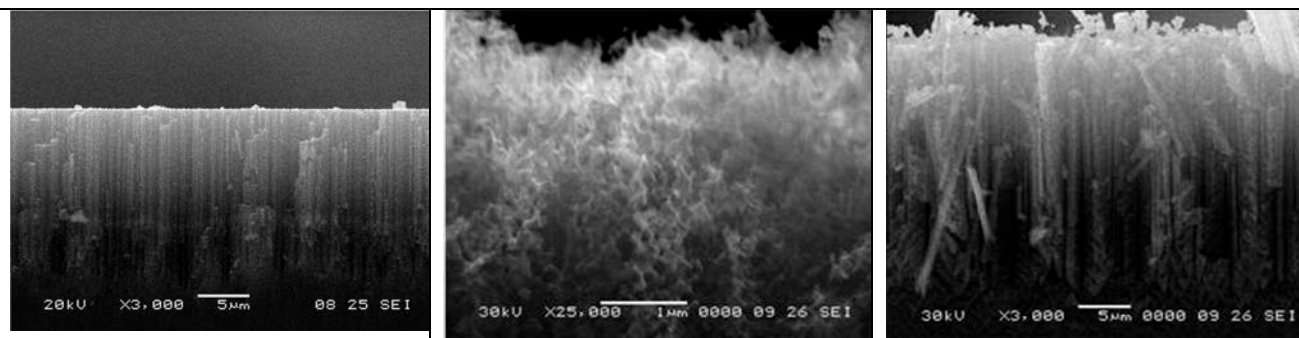


Рисунок 1.1. РЭМ-изображения сколов различных образцов пористого кремния (получены автором).

В настоящее время по классификации IUPAC (Международный союз чистой и прикладной химии) поры радиусом до 0,2 нм называют субмикропорами, поры радиусом 0,2–1,0 нм – микропорами, радиусом 1–25 нм – мезопорами, радиусом более 25 нм – макропорами [4]. Однако ввиду многообразия пористых структур нет единой классификации пористых тел и самих пор. Имеются попытки систематизации пористых материалов по их строению и физико-химическим свойствам. Общепринятым в настоящее время является деление пористых тел на корпускулярные и губчатые [5].

Состояние пористого кремния характеризуется параметром «пористость», то есть отношением объема пор к общему объему пористого слоя образца, а также средним размером элементов структуры и распределением размеров вокруг этого среднего.

Характерной чертой пористого кремния является большая суммарная площадь его внутренней поверхности. В зависимости от величины пористости и геометрии пор она может составлять от 10 до 800 м²/см³. Удельная же поверхность монокристаллического кремния составляет всего 0,1-0,3 м²/см³. Показатель пористости определяет, какая доля объема материала занята порами. Для пористого кремния значения пористости могут изменяться в необычайно широком интервале от 5 до 95%. Когда объем, занимаемый порами, невелик (5%), свойства такого материала близки к свойствам кристаллического кремния. При высоких показателях пористости картина существенно изменяется, и такой пористый кремний проявляет новые свойства, многие из которых являются уникальными. Например это люминесценция в видимом диапазоне, высокая адсорбционная и реакционная способность, биосовместимость и другие [6]. Пористый кремний в зависимости от исходного материала, пористости и условий формирования обладает широким интервалом величин удельного сопротивления (10⁻²-10¹¹ Ом·см), диэлектрической проницаемости (1,75-12) и показателя преломления (1,2-3,5).

Поэтому por-Si может использоваться как в качестве полупроводниковых, так и диэлектрических слоев в приборах и интегральных схемах, например при формировании диэлектрических пленок с использованием пористых слоев, в качестве изолирующей основы структур «кремний на изоляторе» [7].

Наличие развитой химически активной поверхности определило области практического применения пористого кремния в сенсорных устройствах. Кроме того, в рамках одного процесса травления путем варьирования режимов (плотностью тока анодирования, освещенностью) можно получать многослойные структуры, когда каждый слой обладает заданной пористостью и геометрией пор. Такая технология также содержит в себе большие потенциальные возможности для разработки различных устройств, например интерференционных фильтров [7].

Для нанокристаллов с размерами менее 4 нм в пористом кремнии наблюдаются те же явления, что и в других наноструктурированных материалах: квантование энергетического спектра, увеличение ширины запрещенной зоны с 1,1 до 1,8-2,9 эВ (Рисунок 1.2), уменьшение диэлектрической проницаемости [8]. Возможности технологии анодного травления позволяют получать из кремния квантовые точки, квантовые нити, элементы с различной фрактальной размерностью. Поэтому пористый кремний с пористостью $> 50\%$ можно рассматривать как один из материалов нанoeлектроники [8].

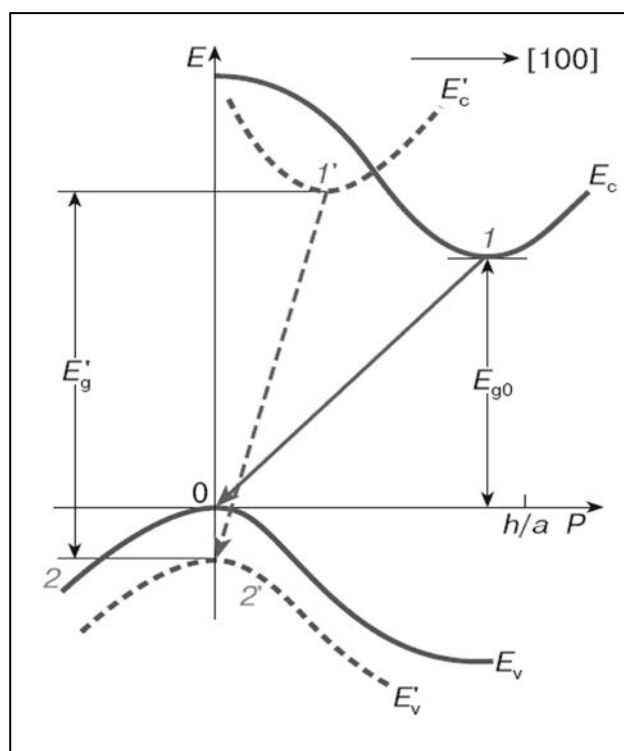


Рисунок 1.2. Зависимости энергии электрона от квазиимпульса $E_c(P)$, $E_v(P)$ для монокристалла кремния и кремниевой квантовой нити [8].

Если рассматривать область применения пористого кремния с точки зрения параметров подложек, на которых он формируется, то por-Si , полученный на высоколегированных подложках кристаллического кремния, перспективен для создания оптических волноводов и лавинных светодиодов [9,10], в то время как por-Si , полученный на подложках с сопротивлением 1-5 Ом*см, может использоваться для создания микроактюаторов, самоуничтожающихся кремниевых чипов, различных кремниевых мембран[11,12]. На исходных пластинах с более высоким сопротивлением создаются микрореакторы, микрорезонаторы, фотонные кристаллы[13-15]. Одной из перспективных возможностей использования пористого кремния является использование его в качестве чувствительного элемента в различных датчиках[16].

К сожалению, Por-Si не всегда является наилучшим материалом для указанных выше применений, однако возможность интеграции с элементами электроники в едином устройстве предоставляет существенные преимущества по сравнению с другими подходами. Кроме того, варьирование параметрами электрохимического травления, составом раствора травления, последующими обработками органическими и неорганическими соединениями, внедрение металлов и нанесение маскирующих слоев позволяют управлять функциональными характеристиками пористого слоя в целях оптимизации его практического применения в той или иной области[17,18]. Кроме того, отдельную широкую область для фундаментальных исследований и практического применения открывают более сложные, в том числе композитные структуры на основе пористого кремния. Наглядным примером использования многослойных пористых структур является создание световодных элементов[7]. Назначение световодов заключается в передаче светового луча без потерь энергии, в том числе и по криволинейным траекториям. Более того, перспективным может оказаться заполнение пор другими химическими соединениями, что даст возможность формировать дополнительные низкоразмерные элементы в объеме пористого кремния.

Отдельного внимания заслуживают фотолюминесцентные (ФЛ) свойства пористого кремния. Кроме того, ниже представлены некоторые из наиболее распространённых моделей люминесценции кремниевых наноструктур [19-25]. При этом все же стоит отметить, что в рамках каждой из моделей достаточно сложно описать полностью весь комплекс проявляемых эффектов фотолюминесценции por-Si .

Одной из наиболее ранних и широко используемых моделей люминесценции является квантово – размерная модель, предложенная L.T. Canham[2]., основоположником современных исследований por-Si . Известно, что процесс люминесценции в c-Si маловероятен из-за «непрямой» зонной структуры. В пористом кремнии, согласно данной модели предполагается, что при уменьшении размеров отдельных кристаллитов кремния до наноразмерных масштабов

в нем начнут наблюдаться эффекты размерного квантования, которые сказываются на увеличении ширины запрещенной зоны и преобразовании её в прямозонную, следовательно, на появлении голубого сдвига максимума спектра ФЛ, которая должна проявляться при комнатной температуре [21]. Из теоретических предпосылок рассчитана зависимость ширины запрещенной зоны от размера квантовой нити (Рисунок 1.3[26]), что дает хорошее согласие с экспериментальными данными по ФЛ.

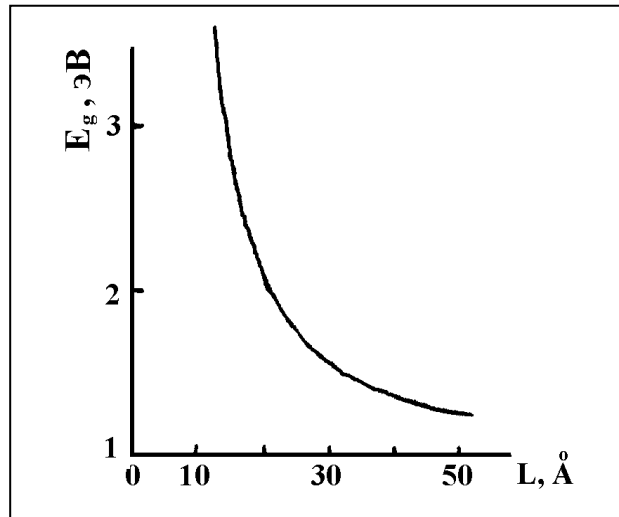


Рисунок 1.3. Зависимость эффективной ширины запрещенной зоны por-Si от поперечного размера квантовой нити квадратного сечения для кремния в рамках изотропной модели валентной зоны[26].

К подобным выводам пришли ряд авторов, изучая свойства нанопорошков кремния, по составу подобных por-Si . Нанопорошки также, как и пористый кремний, представляют собой многофазную систему из фаз окисленного и неокисленного кристаллического и аморфного кремния в различных соотношениях в зависимости от размеров. В случае нанопорошков – это сферические ядра нанокристаллического кремния, покрытые аморфной оксидной оболочкой [27]. В некоторых случаях ядра могут быть частично аморфными [28].

В работе [29] сравнивается размернозависимая люминесценция нанокристаллов с теоретической моделью для НК в пористом кремнии в широком диапазоне размеров НК (от 3 до 8 нм). Пик люминесценции смещается в голубую сторону с уменьшением размеров частиц, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами [30]. Лишь для случая малых размеров НК отмечается расхождение с теорией, которое связывается со значительным вкладом дефектной люминесценции на межфазных границах (Рисунок 1.4).

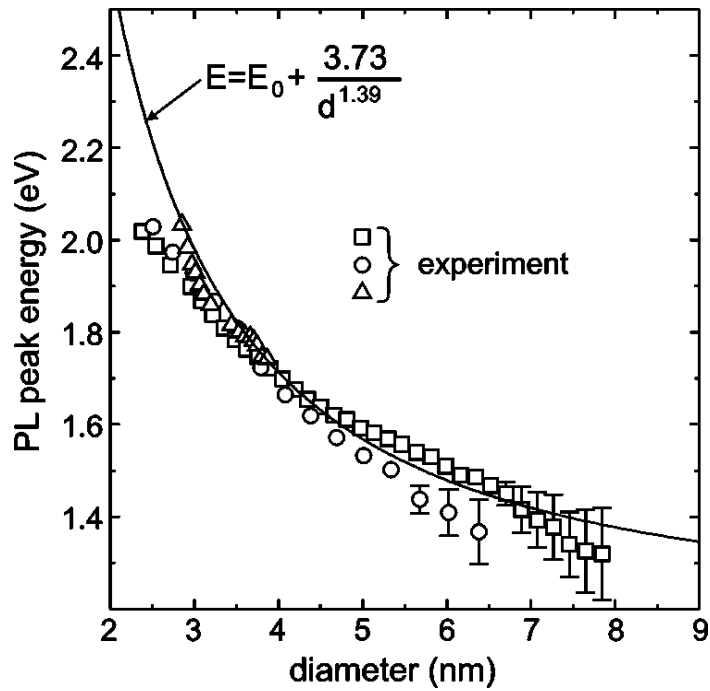


Рисунок 1.4. Зависимость максимума ФЛ от средних размеров нанокристаллов [29]. Кривая – теоретический расчёт [30]. Точки – экспериментальные данные.

Как и для случая por-Si, нанопорошки имеют развитую поверхность с большим количеством оборванных связей. Окисление порошков приводит к «залечиванию» безызлучательных дефектов на поверхности НК и росту люминесценции в красной области спектра [31]. Авторы предположили, что рост ФЛ с уменьшением размера частиц связан с рекомбинацией экситонов, захваченных на энергетических уровнях в хвостах плотности состояний разупорядоченной поверхности или дефектной оболочке SiO_x [26,31,32]. В работе [33] рекомбинация через состояния на границе Si/SiO_x отождествляется с малостью размеров НК, где граница раздела играет большую роль. Для случая более крупных НК наибольший вклад авторы отдают квантоворазмерному механизму рекомбинации.

Авторы работы [23] показали, что, изменяя пористость por-Si, а соответственно и средний размер пор и столбов, можно получить излучение в видимой области спектра от красного до зеленого (Рисунок 1.5.).

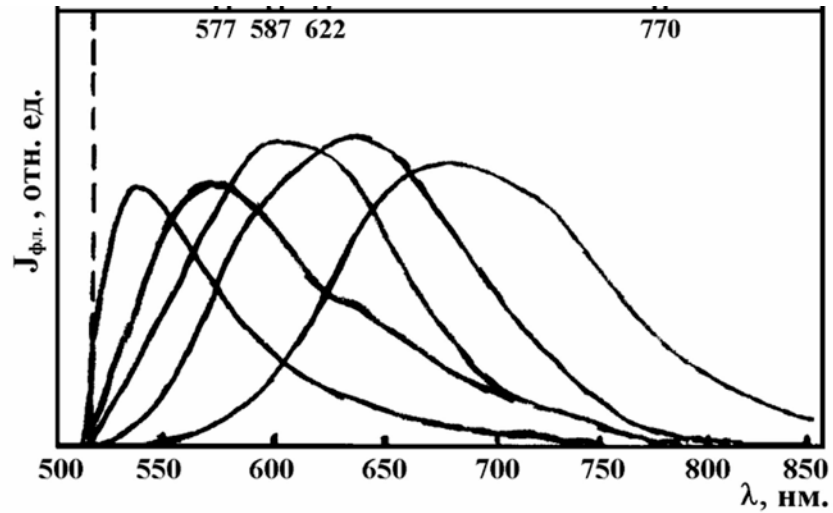


Рисунок 1.5. Спектры ФЛ для нескольких образцов пор-Si при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda = 488$ нм. [23].

Варьируя время травления пор-Si, а стало быть, и величину пор, можно управлять выходом люминесценции и ее положением полосы ФЛ, при этом также будет меняться ее интенсивность (Рисунок 1.6). В работе [2] было показано, что увеличение времени травления приводит смещению спектра люминесценции в видимую область при одновременном росте интенсивности. Этот эффект был интерпретирован на основе квантово-размерного ограничения нанокристаллов кремния в пор-Si. (Рисунок 1.6)[26]. Эта модель хорошо согласуется с экспериментальными данными [34-36].

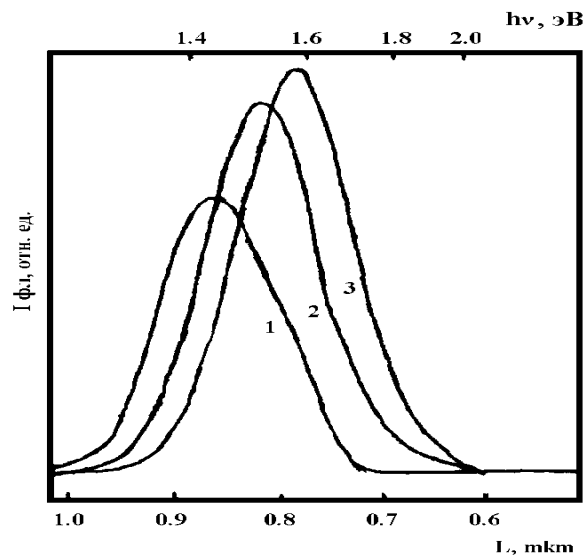


Рисунок 1.6. Фотолюминесценция пор-Si при комнатной температуре после травления в растворе HF. Время травления: 1 – 1ч., 2 – 2ч., 3 – 6ч.

В работе [20] была установлена линейная зависимость интегральной интенсивности люминесценции от мощности возбуждающего излучения и экспоненциальная от температуры (Рисунок 1.7). Для свободных электронов и дырок закон возрастания ФЛ должен быть квадратичным. Авторами делается вывод, что экситоны локализируются в нанокристаллах кремния и являются причиной яркой люминесценции в видимой части спектра.

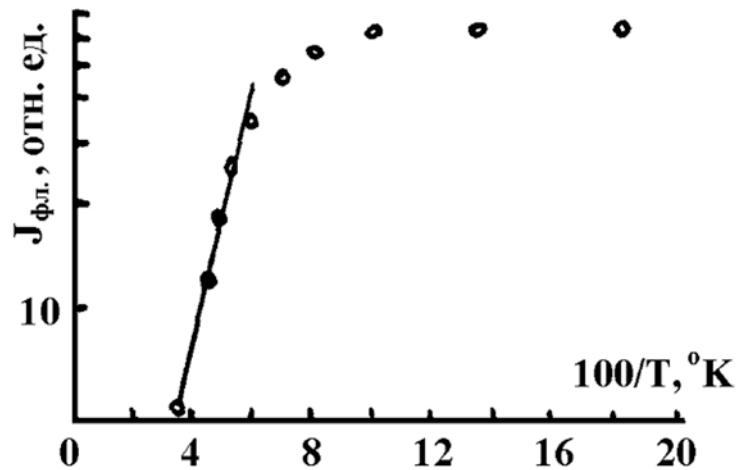


Рисунок 1.7. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ por-Si от температуры.

Однако, против этой модели свидетельствует тот факт, что с увеличением пористости синий сдвиг пика спектра ФЛ осуществляется не всегда. Например, в работе [38] увеличение пористости не отразилось на положении максимума ФЛ, а данные фотолюминесценции и микродифракции в [37,39] указывают, что светящиеся области имеют аморфную структуру.

Другая модель ФЛ на основе a-Si:H, предполагает люминесценцию как следствие существования связей Si-H, которые образуются в процессе получения пористого кремния, сопровождающемся образованием аморфного слоя на поверхности столбов и его гидрированием. При пористости $\Pi > 60\%$ в por-Si наблюдается значительное содержание аморфной фазы [21] и у пористого кремния наблюдаются спектры фотолюминесценции, подобные спектрам ФЛ a-Si:H. Связи Si-H в a-Si:H дают новые глубокие связанные состояния в валентной зоне, следовательно, увеличивается ширина запрещенной зоны. Однако, в некоторых образцах, дающих ФЛ, аморфная фаза не обнаружена [40,41].

Кроме того, наличие границы раздела Si/SiO₂ может быть источником заметной люминесценции. Теоретические расчеты показывают, что для случая малых размеров НК имеет место рекомбинация носителей заряда на состояниях, соответствующих связям SiO₂. В

таким образом имеет место два конкурирующих механизма люминесценции, обусловленных квантово-размерным ограничением носителей заряда и наличием границы раздела Si/SiO₂ [42].

В [43] проведен сравнительный анализ зависимости спектров фотолюминесценции от размеров нанокристаллов в свежеприготовленном por-Si. Показано, что с уменьшением средних размеров нанокристаллов кремния от 5 до 1 нм пик ФЛ сдвигается в интервале длин волн от 800 до 400 нм (Рисунок 1.8).

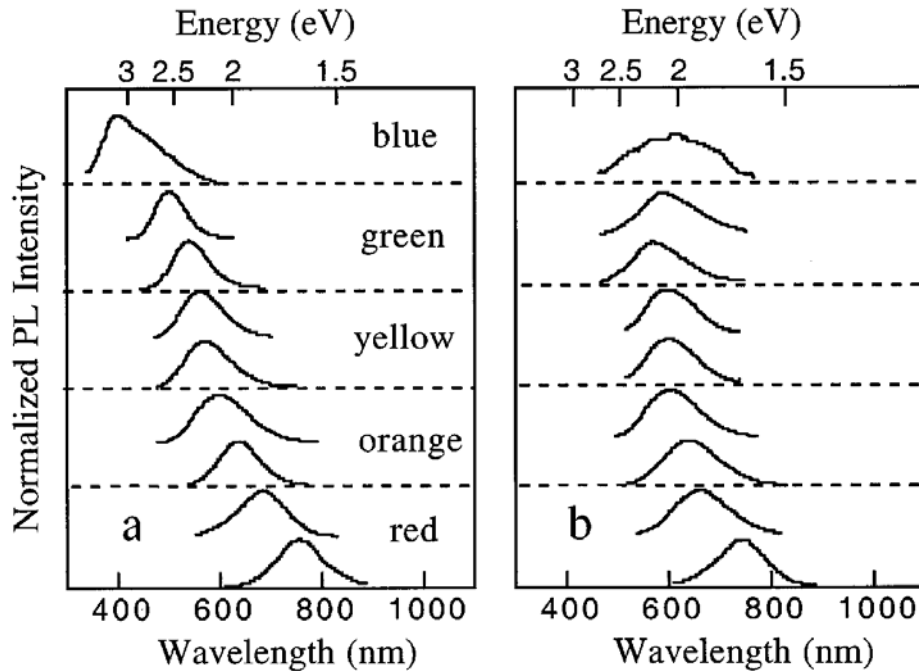


Рисунок 1.8. Спектры ФЛ por-Si (T=300 K) а) при хранении в атмосфере Ar, б) после воздействия воздуха.

Такой сдвиг ФЛ в синюю область соответствует квантово-размерному механизму рекомбинации носителей заряда. Однако при уменьшении размеров НК до 2,5 нм, согласно [43], роль поверхности возрастает и преобладающим механизмом рекомбинации становится захват свободных носителей на границе Si/SiO₂. Это проявляется в нарушении связи между смещением положения пика ФЛ при дальнейшем уменьшении размеров нанокристаллов.

Определенный интерес с точки зрения прояснения механизмов ФЛ в кремниевых наноструктурах представляют работы, посвященные формированию нанокристаллов кремния в аморфной матрице (обычно SiO₂) и многослойные структуры с нанокристаллическим кремнием, заключенным между слоями диэлектрика (обычно того же SiO₂).

Так в работе [44] варьируя избыточной концентрацией кремния в SiO_x, авторы регулировали средний размер нанокристаллов Si в матрице SiO₂. При этом максимум люминесценции при комнатной температуре с увеличением среднего размера нанокристаллов

Si от 1,1 до 2,1 нм (менялся отжигом образцов при температурах до 1100 °С) смещался в красную область от 700 нм до 950 нм, что согласуется с моделью квантового ограничения носителя заряда [30]. В то же время размерно-зависимый сдвиг максимума люминесценции в случае реальных структур происходит заметно медленнее, чем предсказывает теория. Соответствие с теорией восстанавливается, если учесть вклад интерфейсных состояний на границе нанокристаллов в спектр ФЛ [45]. Авторы считают, что в этой области происходит захват электрона или экситона на локализованных в запрещенной зоне кремния Si=O связях [45,46].

Из анализа приведенных работ вытекает, что отдавая предпочтение тому или иному механизму ФЛ, следует внимательно учитывать весь комплекс используемых методов получения и исследования ФЛ a-Si:H и por-Si в работах разных авторов.

В ряде работ показано [47-49], что получить ФЛ можно получить путем формирования нанокристаллов кремния в многослойных структурах a-Si/SiO₂, в которых области с кремнием зажаты оксидными прослойками. Данные многослойные структуры показывали заметную фотолюминесценцию, которая зависела от толщины слоев аморфного кремния, т. е. размеров нанокристаллов кремния. Смещение максимума люминесценции в коротковолновую область также связывалось авторами с квантово-размерным эффектом.

Многослойные периодические структуры SiO_x/SiO₂ также обладают выраженной размернозависимой люминесценцией в широком видимом диапазоне длин волн [50].

В первую очередь это связано со структурно-морфологическими превращениями в слое SiO_x в процессе термического отжига. С повышением температуры отжига, т.е. с увеличением размеров нанокристаллов кремния, в спектрах люминесценции идут заметные изменения как положения пика, так и в интенсивности (Рисунок 1.9).

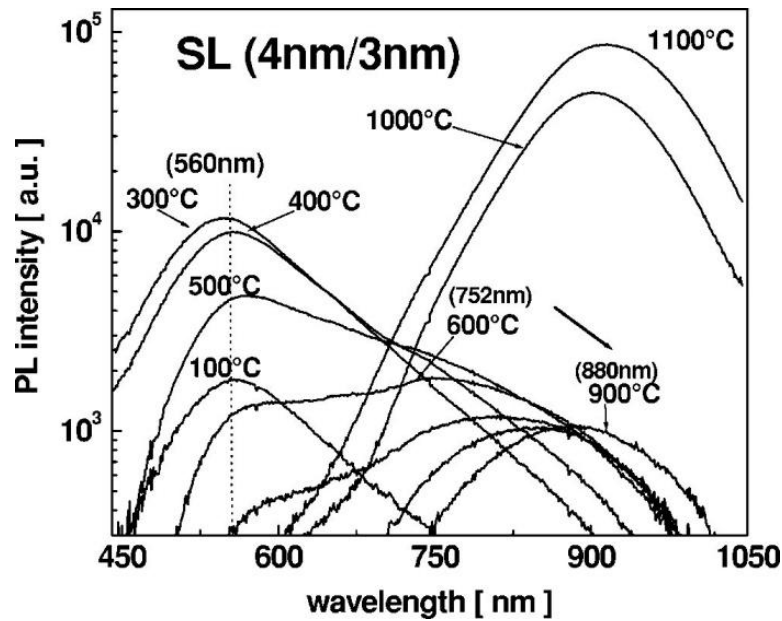


Рисунок 1.9. Спектры люминесценции структур $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ (4 нм/3нм) в зависимости от температуры отжига [50].

При отжиге до 400°C (Рисунок 1.9) наблюдается пик на ~ 550 нм, который связывается авторами с излучательной люминесценцией дефектов в SiO_x . При температурах отжига выше 700°C этот пик пропадает, но появляется пик в области 750 нм. С увеличением температуры отжига этот пик сдвигается в длинноволновую часть спектра. Такие трансформации в спектре люминесценции объясняются, в первую очередь, восстановлением SiO_x до SiO_2 , поэтому пропадает «дефектная» люминесценция на ~ 550 нм. Во-вторых, авторы предполагают, что при температурах отжига выше 700°C в слоях SiO_x формируются кластеры аморфного кремния, которые люминесцируют в области 700 нм. Далее, при отжиге свыше 900°C кластеры кремния кристаллизуются в нанокристаллы. Это объясняет одновременный рост интенсивности и сдвиг люминесценции в область 880 нм [50].

Таким образом, на данный момент низкоразмерные системы на основе кремния, к которым относится и пористый кремний, содержащие массивы нанокристаллов Si в матрице SiO_2 или SiO_x и/или содержащие аморфные фазы кремния, достаточно широко изучены. Однако в связи с противоречивостью огромного количества экспериментальных данных вопросы интерпретации механизма люминесценции подобных систем не являются однозначными. Часть результатов свидетельствует в пользу наблюдаемого смещения пика ФЛ в зависимости от размера и объемной концентрации нанокристаллов Si и после высокотемпературного отжига. Другая часть результатов показывает независимость положения пика люминесценции от данных параметров.

Соответственно, наиболее полной, хотя и не окончательной, моделью, описывающей люминесцентные характеристики низкоразмерных оксидных систем на основе кремния, можно считать гибридную модель, которая является сочетанием двух моделей, в которой люминесценция описывается как излучательными переходами в нанокристаллах кремния Si, так и излучательной рекомбинацией через поверхностные состояния на гетерогранице «нанокристалл Si/матрица». По этой модели можно выделить три зоны для «размерной» зависимости, как это представлено на Рисунке 1.10 [43, 46, 51].

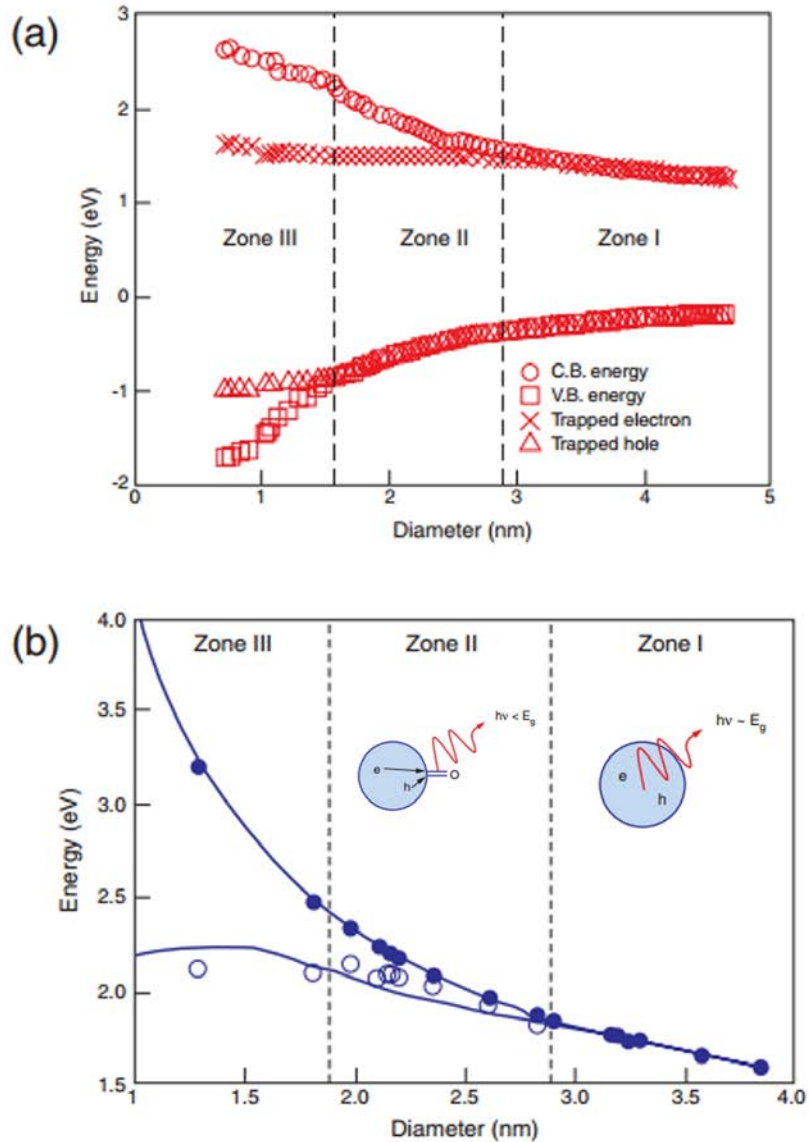


Рисунок 1.10. а) Рассчитанные энергетические уровни валентной и зоны проводимости для H-пассивированных квантовых точек Si в пористом кремнии и уровни, связанные с захваченными электроном и дыркой на связи Si=O поверхности нанокристаллов; б) рассчитанная (линии) и измеренная (точки) энергия ФЛ для H-пассивированных квантовых точек Si (верх) и для точек Si, содержащих хотя бы одну поверхностную связь Si=O(низ) [46,51].

В первой зоне работает только модель квантового ограничения, и при уменьшении размеров нанокристаллов Si происходит закономерное «голубое» смещение положения максимума ФЛ. В зоне 2 происходит захват электронов на поверхностные состояния Si=O, при дальнейшем уменьшении размера НК энергия эмиссии возрастает, но не так быстро, как было бы при квантово-размерном эффекте. В зоне 3 идет захват как электронов, так и дырок, и размерно-зависимого смещения пика люминесценции не наблюдается [46,51].

В то же время, если в общих чертах возможные механизмы возникновения люминесценции в наноструктурах кремния более-менее описаны, для каждого типа наноструктур (пористый кремний, кластеры в аморфной матрице, нанопорошки, многослойные наноструктуры) вклады каждого из вышеописанных механизмов в люминесцентные свойства различных структур существенно различаются.

Поэтому для пористого кремния, как для одного из видов кремниевых наноструктур, обладающих люминесцентными свойствами, в настоящее время актуальны задачи не только установления преимущественного механизма их возникновения в зависимости от методики формирования, но, в большей мере, задачи сохранения и управления его фотолюминесцентными свойствами. Несмотря на интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне por-Si и простоту его получения, этот материал обладает очень нестабильными свойствами во времени. В ряде работ было показано, что por-Si, полученный электрохимическим травлением при различных условиях, обладает крайне нестабильными люминесцентными свойствами [52-55]. Из-за развитой поверхности por-Si подвержен внешним воздействиям, что проявляется в деградации («старении») материала на атмосфере или в условиях направленного освещения.

Таким образом, эффективной стратегией исследований в данной области представляется развитие методик формирования образцов por-Si, формирование максимально широкого набора исследуемых объектов (нано, мезо-, макропористый кремний) и поиск общих закономерностей и взаимосвязей между их функциональными характеристиками и морфологией, атомным и электронным строением, фазовым составом por-Si. При этом существенное внимание должно быть уделено вопросам изменения состава как поверхностных связей por-Si, так и более глубоких слоев, а также его функциональных характеристик как при различных внешних воздействиях, так и в процессе естественного старения, что следует учитывать при формировании на основе por-Si более сложных композитных систем.

Ряд работ посвящен изучению электролюминесцентных свойств пористого кремния [56-59], показавший значительные перспективы данного направления. В отдельных работах предпринимались попытки исследовать магнитные свойства пористого кремния [60-62].

Возможность управления свойствами пористого материала, совместимость с технологическими операциями кремниевой микроэлектроники позволяют надеяться на разработку и других электронных и оптических приборов на основе por-Si слоев с низкой, средней, высокой пористостью и макропористых регулярных структур.

Модифицированный осаждением металла пористый кремний может быть интересен для различных практических применений. Композиты металл (оксид металла)/пористый кремний могут быть использованы при создании эффективных электролюминесцентных и эмитирующих электроны приборов, так как введение нанокристаллов металла улучшает токопрохождение через слой por-Si . Заполнение пор другими химическими соединениями (металлами), может предоставить дополнительные возможности для формирования низкоразмерных элементов в объеме пористого слоя [63]. Формирование на поверхности пористого кремния металлоксидных пленок может замедлить его окисление и, как следствие, привести к более стабильным и высоким оптическим характеристикам наноматериала. Кроме того, слой por-Si вследствие большой общей площади нанокристаллов/кластеров кремния и металла имеющих специфические каталитические свойства может эффективно использоваться в гетерогенном катализе и при создании различного вида сенсоров путем подбора определенного металла и режима осаждения в слой пористого кремния.

Отдельно стоит отметить большие перспективы применения пористого кремния для создания датчиков влажности, газовых, химических и биологических сенсоров. Принцип действия таких датчиков основан на влиянии внешних молекул на электронное состояние поверхности. Газочувствительные сенсорные устройства, изготавливаемые по микроэлектронной технологии, могут быть реализованы на использовании аналитического отклика различной физической природы. Датчики, в которых сенсорный эффект обусловлен изменением электрофизических характеристик адсорбента, образуют широкий класс полупроводниковых химических сенсоров. В качестве первичных чувствительных элементов в аналитических системах контроля на основе сенсорных устройств указанного типа используют металлоксидные полупроводниковые соединения n-типа электропроводности, такие как SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , NiO , In_2O_3 . Из перечисленных материалов диоксид олова является наиболее перспективным материалом для создания полупроводниковых газовых сенсоров. Из других свойств отметим высокую адсорбционную способность, обусловленную наличием свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, поверхностных и кислородных вакансий, которые играют роль центров хемосорбции для атмосферного кислорода. Ряд современных работ показывает, что пористый кремний проявляет достаточно сильные сенсорные свойства из-за своей высокоразвитой и химически активной поверхности. Поэтому

создание композитных материалов металлооксид/пористый кремний представляется интересным в рамках развития современных сенсорных технологий и материаловедения в целом. [64-72].

При легировании слоев $p\text{-Si}$ металлами, их нанокристаллы/кластеры размещены в «трехмерном пространстве», поэтому можно ожидать более эффективной эмиссии электронов и свечения с единицы поверхности слоя нанокompозита на основе пористого кремния. Создание контактов к пористому кремнию при изготовлении полупроводниковых приборов представляет собой сложную задачу, поскольку пористый слой может быть, в зависимости от методики формирования, достаточно хрупким не слишком стабильным во времени по своим свойствам. Установлено, что материалы группы железа могут реагировать с поверхностью кремния даже при комнатных температурах. В [73,74] было установлено, что связи типа Si-H в растворах могут легко замещаться связями типа Si-Fe . Отдельный интерес представляет формирование магнитных наночастиц на основе ферромагнитных металлов Fe , Co , Ni в диэлектрической матрице, которая в этом случае может служить основой для изготовления ячеек памяти [75,76]. Так, в работе [77] методом Оже – спектроскопии исследовалось заполнение металлами Fe и Co пористого слоя, сформированного на подложке p - типа, при их гальваническом осаждении и соосаждении (Рисунок 1.11).

В работе [77] показано, что механизмы осаждения и соосаждения Fe и Co в пористый слой значительно различаются в зависимости от осаждаемого металла (металлов) и состава раствора осаждения. Кроме того, вероятно, существует зависимость данных механизмов от линейных размеров и геометрии пор исходного пористого слоя. Следует отметить, что какой-то единый универсальный механизм осаждения $3d$ – металлов в пористый кремний на данный момент не предложен (что справедливо и для большинства металлов или их оксидов), поскольку характер взаимодействия металла с пористым слоем существенно зависит от методики осаждения, морфологии и состава исходного пористого слоя.

Кроме того, наноразмерные композиты ферромагнитный металл – диэлектрик характеризуются интересными с точки зрения возможных практических приложений свойствами – гигантским магнетосопротивлением, нелинейными магнитооптическими эффектами, спин-зависящей проводимостью. В работе [78] представлены результаты исследований магнитных и магнитооптических свойств пленок нового композитного материала – пористого кремния с внедренными микрогранулами ферромагнитного кобальта. Слои пористого кремния толщиной до $20\ \mu\text{m}$ и пористостью 75-80% со средним размером пор в несколько нм создавались на поверхности (100) монокристаллического p -кремния методом анодирования в растворе HF с добавлением этилового спирта.

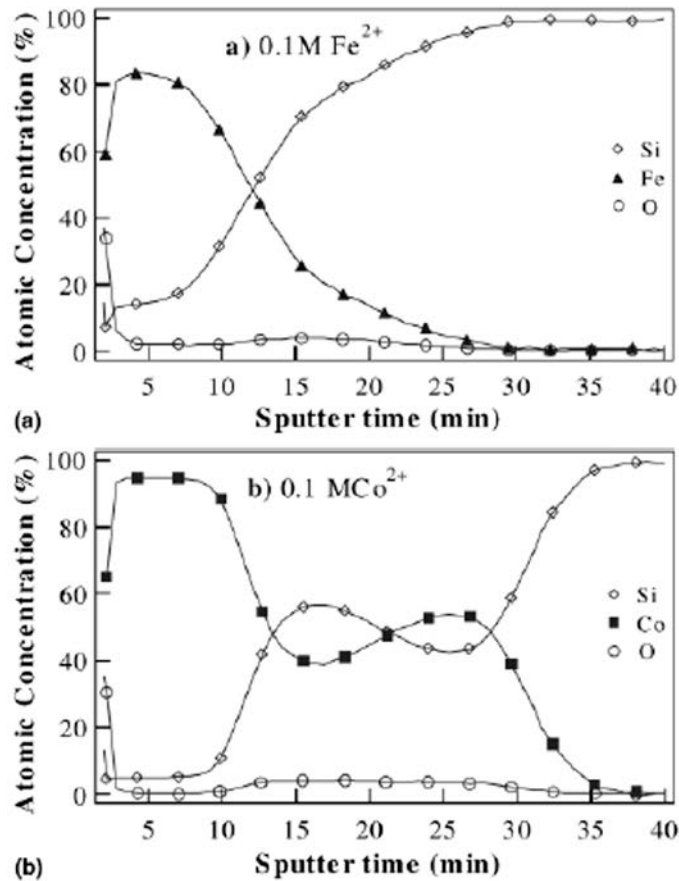


Рисунок 1.11. Оже-профили концентрации (концентрация атомов элемента/ время осаждения) железа, кобальта, кремния и кислорода в слое пористого кремния (толщина 300 нм) на подложке p – типа после осаждения металлов в пористый слой а) из раствора железа, б) из раствора кобальта [77].

Микрогранулы металла осаждались в пористый слой электрохимически из спиртового раствора CoCl_2 . Магнитооптические (МО) свойства сформированных нанокompозитов исследовались с помощью экваториального эффекта Керра (ЭЭК), состоящего в изменении интенсивности отраженного от образца света при его намагничивании. Обнаружено, что характер спектральных зависимостей ЭЭК $\delta(h\nu)$ и величина эффекта сильно зависят от параметров нанокompозита (толщины пористого слоя и относительного содержания ферромагнитной компоненты). Спектральные зависимостей ЭЭК для нанокompозитов, содержащих от 5 до 30% Co существенно отличаются от спектра ЭЭК для чистого кобальта. Эти различия проявляются и в форме спектров, и в знаке эффекта для образцов с малым содержанием кобальта. Авторы [78] получили, что величина ЭЭК немонотонно зависит от концентрации металла и для нанокompозитов определенных составов достигалась аномально большая величина ЭЭК. Представленные в [78] петли гистерезиса намагниченности показывают, что пленки Co-Si являются магнито жесткими.

Наблюдавшиеся вариации зависимостей $\delta(h\nu)$ типичны для микронеоднородных магнитных сред при изменении таких параметров, как фактор объемного заполнения композита ферромагнитной фазой, размеры и форма микрогранул ферромагнетика [79-81]. Отметим, что МО свойства композитов ферромагнетик-диэлектрик определяются оптическими параметрами как пористой матрицы, так и ферромагнитной компоненты [79], магнитооптическими параметрами ферромагнетика, а также микроструктурой образца, т.е. размерами и формой ферромагнитных частиц, а также их ближайшим окружением [82].

В работе [83] были экспериментально исследованы магнитные и резонансные свойства сплавов CoNi(P), полученных методом химического осаждения в виде нитей, расположенных внутри линейных пор пористого кремния и в виде пленки на подложке и монокристаллического кремния. (Рисунок 1.12). По измерениям ферромагнитного резонанса была установлена природа этой анизотропии – анизотропия формы. Установлено, что разница в морфологии магнитного материала (пленка и нить) является причиной значительного различия исследуемых магнитных свойств.

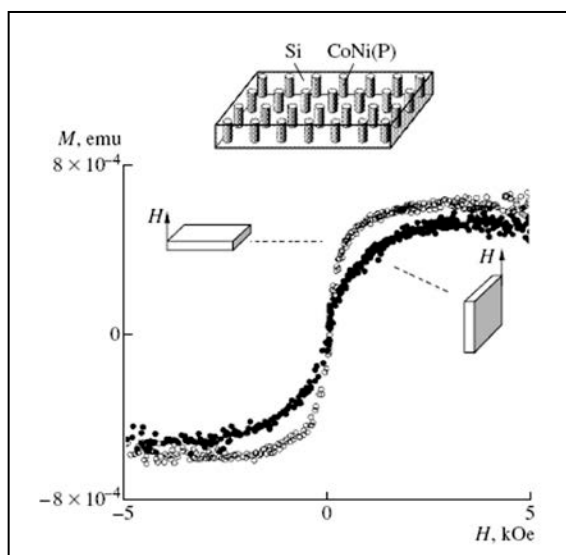


Рисунок 1.12. Кривые намагничивания ферромагнитных нитей CoNi(P) в матрице пористого кремния.

Фотолюминесцентные свойства нанокompозитов 3d-металл/пористый кремний на данный момент изучены слабо, поскольку эти свойства существенно зависят от методов и условий получения данных образцов и значительно различаются в зависимости от типа легирования и характеристик матрицы исходного пористого кремния, от способа осаждения металла, от его типа и условий обработки и постобработки. Например, в работе [84] установлено, что осаждение кобальта на фотолюминесценцию пористого кремния влияет незначительно, что объясняется неглубоким проникновением кобальта вглубь пор в

исследуемых образцах. В работе [85] авторы утверждают, что осаждение железа в пористый слой способствует сохранению его ФЛ во времени, а в [86] показано, что электрохимическим осаждением Ni можно несколько корректировать положение основного пика ФЛ пор-Si (Рисунок 1.13). Таким образом, развитие методик формирования и исследование оптических характеристик таких объектов, как наноконпозиты различных металлов или их оксидов на пористом кремнии имеет научную и практическую значимость с точки зрения дальнейшего применения этих материалов в опто и наноэлектронике.

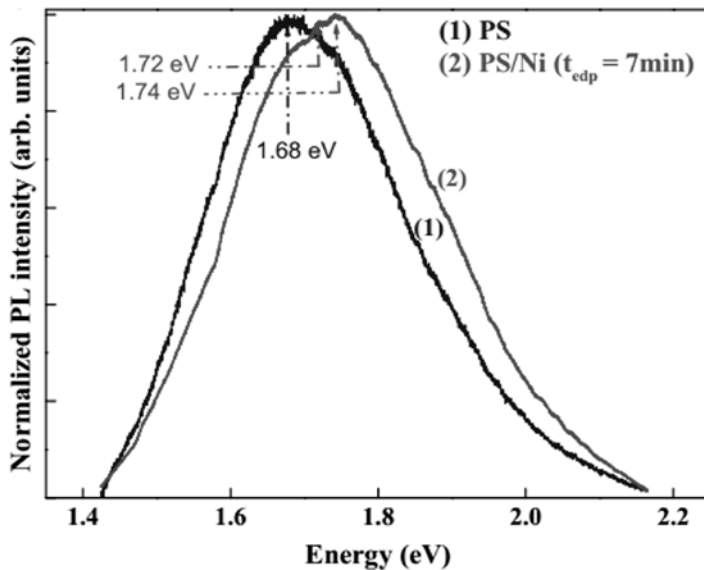


Рисунок 1.13. Нормированные ФЛ спектры исходного пористого кремния и пор-Si с осажденным Ni [86].

Процессы электрохимического и золь-гель осаждения металлов в пористый кремний имеют неоспоримые преимущества, поскольку они сравнительно дешевы и совместимы с традиционной технологией обработки кремниевых полупроводниковых структур. Наряду с ними применяется химическое осаждение из раствора. Но такой процесс сложно контролировать, и сам пористый слой при этом может загрязняться компонентами из раствора.

Электрохимическое осаждение представляется более привлекательным, но и в этом случае распределение металлов в порах может характеризоваться достаточно большим разбросом [76,77]. Это может быть связано с разнообразием форм нитей пор-Si, разбросом размеров пор, а также с выходом из пор связанного водорода и коагуляцией металлов в порах, что приводит к блокированию осаждения. Кроме того, при осаждении многие металлы образуют оксидные островки на поверхности пористого кремния.

Золь-гель осаждение металлов может дать более ровное распределение металла по глубине, однако процедура отжига, часто используемая при золь-гель синтезе, оказывает влияние на состав и оптические характеристики пористого слоя. Эпитаксиальные и магнетронные методики осаждения металлов способствуют, скорее, формированию сплошных или островковых пленок на поверхности пористого слоя, нежели используются для внедрения металла в поры.

Отдельная большая область для исследований наноструктур на основе пористого кремния - это использование por-Si в биомедицине, в частности как носителей лекарственных препаратов и красителей, для лечения и диагностики различных заболеваний (онкологических, вирусных и др.). Дело в том, что пористый слой, или пористый порошок, полученный из por-Si , можно использовать для загрузки, хранения, транспортировки и эффективного высвобождения заключенных в него молекул, то есть использовать в качестве наноструктурированного контейнера [87]. Для этого используемый материал должен обладать достаточной прочностью в физиологических условиях (не распадаться «сразу»), биосовместимостью и биодоступностью [88-90]. Кроме того, варьируя технологические параметры получения por-Si , можно управлять размерами пор, морфологией (площадью удельной поверхности) и составом поверхности частиц, тем самым изменяя сорбционную емкость и биодоступность материала для различных препаратов [91-93].

Одной из важнейших проблем является создание универсальных методов визуализации для диагностики и лечения различных заболеваний. Молекулярная визуализация является мощным перспективным средством количественных оценок физиологических изменений в естественных условиях при использовании неинвазивных датчиков изображения [94]. Использование тераностических (терапевтических+диагностических) микро или наночастиц, сочетающих в себе диагностические и терапевтические возможности, очень перспективно для развития персонализированной медицины [95].

Загрузка лекарственного препарата в поры наночастиц пористого кремния может проводиться несколькими способами, наиболее предпочтительным является пассивная адсорбция в растворе [96]. Очевидно, что эффективность загрузки лекарственного препарата сильно связана с площадью удельной поверхности или пористостью частицы [97]. Закрепление (иммобилизация) препарата в порах может осуществляться в процессе ковалентного связывания, окисления или электростатических взаимодействий (Рисунок 1.14), при этом в пористый слой можно загружать как гидрофильные, так и гидрофобные молекулы [98,99].

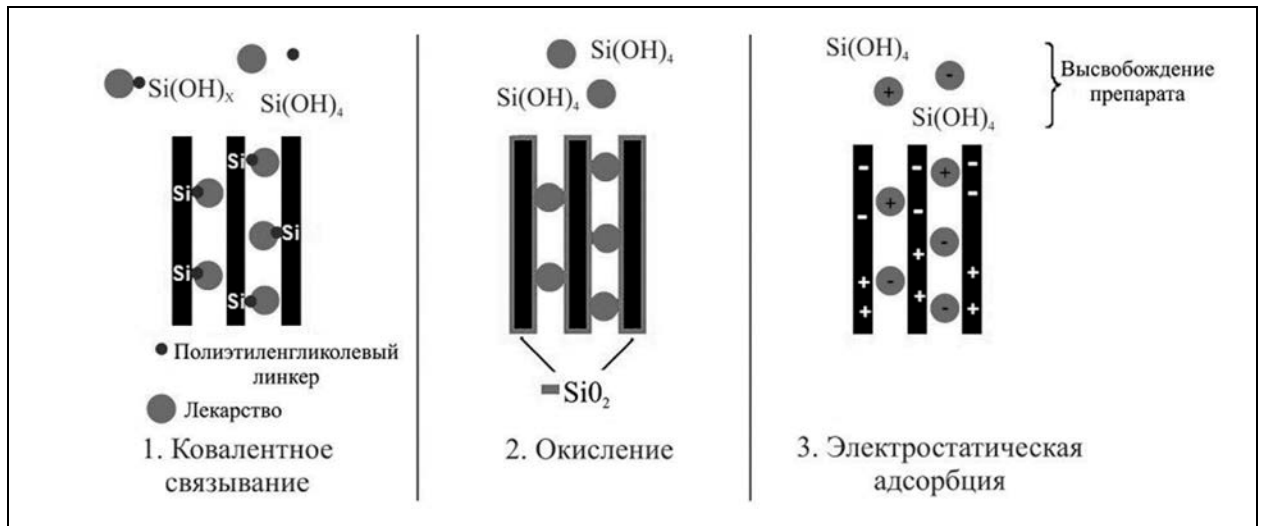


Рисунок 1.14. Варианты закрепления (иммобилизации) лекарственных препаратов в порах [98].

Кинетика высвобождения лекарственного препарата, как правило, связана с изменением химического состава поверхности под действием внешней среды (физиологических условий), которое зависит от технологических параметров формирования исходной матрицы и методики закрепления препарата. Таким образом, подбирая соответствующие методики формирования систем точечной доставки лекарств, можно осуществлять управление временем высвобождения лекарственного препарата от нескольких часов до нескольких дней и недель [100].

1.2. Физико-химические основы методик формирования пористого кремния и наноструктур на его основе.

Существуют различные способы травления монокристаллического кремния (с-Si) для получения пор-Si, из которых можно выделить два основных: электрохимический способ (ЭХС, анодирование) и химический способ (ХС) травления. Также существуют другие менее распространенные способы, например, способ искровой эрозии [34], при котором используются однополярные высоковольтные импульсы, приложенные между вольфрамовым анодом и катодом, в роли которого выступает кремниевая пластина. Кроме метода искровой эрозии, известен также метод плазмохимического травления и комбинированный способ электрохимического травления и химического травления, такой, что после электрохимического травления кремниевые пластины погружаются в концентрированную плавиковую HF или соляную HCl кислоту для получения более тонких нитей и более стабильных характеристик ПК [1]. Химическое растворение может быть заменено химическим окислением, уменьшающим поперечные размеры квантовых нитей при сохранении их механической прочности (за счет превращения поверхностного слоя в окисел) и низкой скорости поверхностной рекомбинации. Режимы формирования пористого кремния могут отличаться по многим параметрам, таким как состав раствора травителя, время травления и т.п. Здесь надо также отметить, что от методики получения непосредственно зависят и свойства пористого кремния.

Слой пористого кремния обычно формируется при помощи анодной электрохимической обработки кремния в электролитах на основе плавиковой кислоты HF. Пластины кремния, предварительно очищенную от органических загрязнений, помещают в электролитическую ванну, где содержится водный раствор плавиковой кислоты HF в смеси со спиртом (этиловым или изопропиловым). В качестве контрэлектрода применяется пластина (сетка, спираль) из какого-либо металла, не взаимодействующего с плавиковой кислотой, чаще всего платины. Между кремниевой пластиной и контрэлектродом прикладывается напряжение от внешнего источника тока (плюсом к кремниевой пластине), достаточное для поддержания определенной плотности тока в пределах $1 - 100 \text{ mA/cm}^2$. При этом происходит растворение (травление) кремния с образованием пор-Si [57, 101]. Принципиальная схема процесса представлена на Рисунке 1.15:

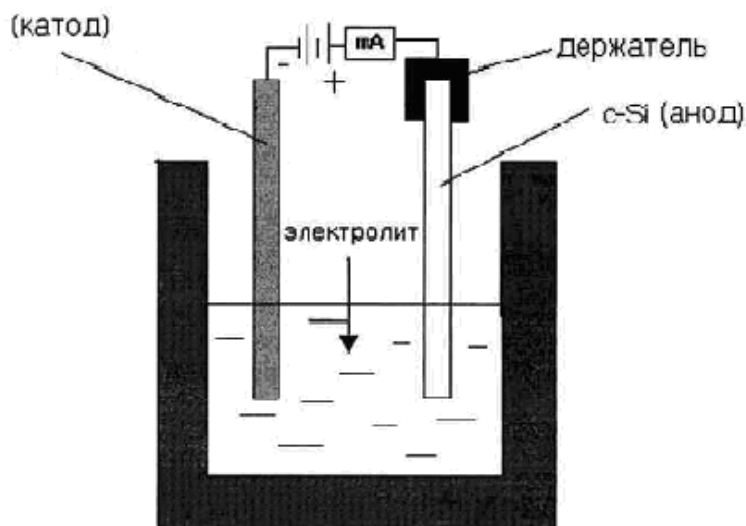
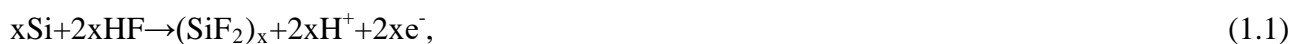


Рисунок 1.15. Схема установки для получения образцов пористого кремния.

В процессе травления имеют место следующие химические реакции:



По окончании травления образцы подвергаются промывке и сушке. Структура пористого слоя определяется не только плотностью тока, концентрацией HF в электролите, но и характером легирования кремниевой подложки (p- или n-тип). Кроме того, одним из методов получения пористой структуры является метод жидкостного контакта Унно-Имаи, в котором кремниевая пластина устанавливается между двумя платиновыми электродами [102].

Во всех случаях мы имеем дело с растворением кремния. При этом первоначально нейтральные поверхностные атомы кремния переходят в раствор в виде положительно заряженных ионов. В этом акте растворения нарушается электрическая нейтральность кремния, на нем возникает отрицательный заряд, препятствующий дальнейшему выходу ионов кремния в раствор, и растворение кремния прекращается. В случае электролиза с внешним источником тока уход положительных зарядов из кристалла в раствор компенсируется поступлением зарядов в объемный кремний из контакта на тыльной стороне пластины. В результате обеспечивается сколь угодно длительное растворение кремния. В случае "химического" травления к тому же результату приводит захват электронов из полупроводника находящимся в растворе окислителем, играющим роль акцептора электронов. Этот процесс, однако, может

иметь место только до тех пор, пока сохраняются открытые участки соприкосновения раствора с компактным кремнием. В дальнейшем, по мере утолщения слоя por-Si , более вероятным становится альтернативный процесс - экстракция электронов не из компактного кремния, а из уже образовавшегося por-Si . При этом происходит растворение ПК, - в конечном итоге с такой же скоростью, с какой он образуется. Дальнейший рост пористого кремния прекращается. Последующие стадии растворения кремния - доокисление ионов Si^{2+} до Si^{4+} , связывание образующихся ионов кремния с молекулами плавиковой кислоты в водорастворимый комплекс (H_2SiF_6) и диффузия его в объем раствора - полностью совпадают во всех процессах [102].

Электрохимический способ травления применяется чаще, так как он является более контролируемым, в отличие от химического травления. Изменяя плотность тока и времена анодирования можно изменять характерные размеры элементов микроструктуры, толщину пористого слоя и другие характеристики материала. Было установлено, что процесс анодирования приводит к образованию квантовых "нитей" или "проводов" с диаметром от нескольких единиц до сотен нм, которые отвечают за характерные свойства пористого кремния [1,35]. Многочисленными экспериментами установлено, что процесс анодного травления чувствителен к кристаллографической ориентации: квантовые нити, полученные при травлении в определённых условиях, ориентированы преимущественно вдоль кубических осей четвертого порядка $\{100\}$ [103]. Однако в зависимости от режима травления система нитей может быть менее регулярной со структурой типа коралла. Достаточно очевидно, что пористый кремний с малой и высокой пористостью резко отличаются друг от друга не только структурными, но и оптическими и электрическими свойствами [20,41,104]. Величина пористости для люминесцирующего пористого кремния составляет обычно от 50 до 85 % [1].

Что касается начального этапа порообразования, существует предположение, что зарождение пор связано с растравливанием имеющихся на поверхности монокристаллического кремния нарушений кристаллической структуры (выходов дислокаций, включений примесей и т.п.). При химическом или электролитическом травлении таких поверхностей на них легко образуются так называемые ямки травления [20]. Хорошо известно также, что ПК достаточно легко образуется на кремнии как p-, так и n-типа проводимости с самыми разными уровнями легирования [105].

Схема процесса, приводящего к образованию пор в случае электрохимического травления на кремниевом аноде, предложенная В. Леманном и Ю. Гесселем в 1990 году [19], приведена на Рисунке 1.16.

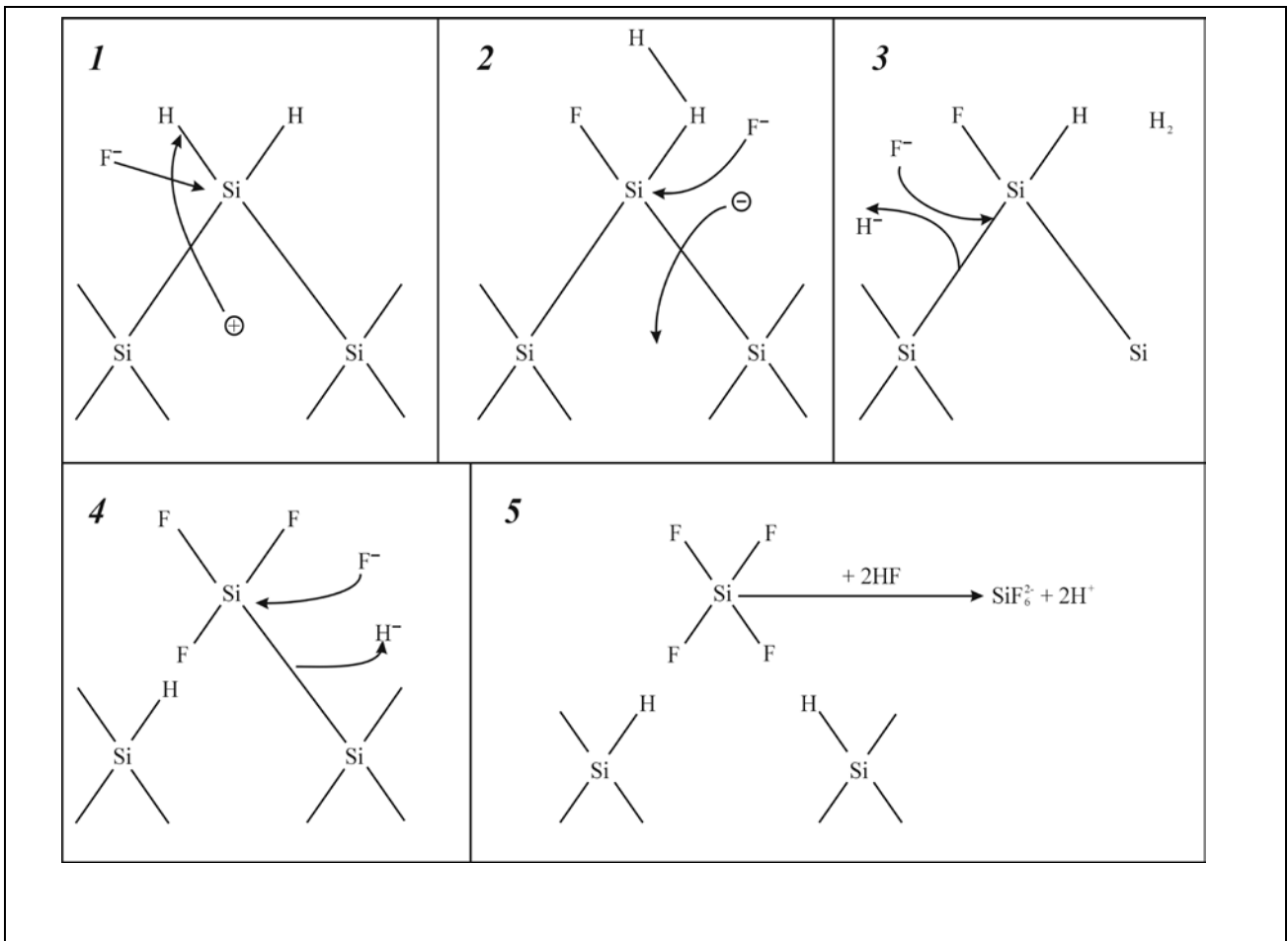


Рисунок 1.16. Схема процесса формирования пористого кремния по [19].

Подробно с реакциями, протекающими в процессе формирования пористого кремния можно ознакомиться например в работе [106]. Следует отметить, что поскольку в процессе травления образуется многочисленные оборванные связи Si - и выделяется атомарный водород, то он легко присоединяется к этим оборванным связям. В результате чего образуется аморфный гидрированный кремний (a-Si:H).

Химическое травление (ХТ). Пористый кремний может быть получен химическим травлением, но реакция все же остается электрохимической [20, 107]. Фотолюминесценция (ФЛ) por-Si, полученного химическим травлением слабее ФЛ por-Si, полученного ЭХС и имеет максимум при меньших длинах волн. Однако, с увеличением времени травления наблюдается увеличение интенсивности ФЛ и смещение пика спектра ФЛ в сторону больших энергий.

Определенный научный и практический интерес представляет собой модификация слоев пористого кремния путем введения в них различных примесей, в частности примесей металлов. Наиболее простым способом легирования слоев por-Si металлами является их обработка в растворах, содержащих ионы легирующего металла. Известно, что ионы металлов, имеющих более положительный электрохимический (стандартный) потенциал, чем кремний, осаждаются

на поверхности моно- или нанокремния, нейтрализуются путем отбора электронов от поверхностных атомов кремния и являются зародышами роста на них островков (нанокристаллов) металла [108,109]:



при этом, как правило, данный процесс сопровождается выделением пузырьков водорода:



В результате окислительно-восстановительного процесса слой пористого кремния после легирования ее металлом с положительным стандартным потенциалом содержит более окисленные нанокристаллы кремния, а также нанокристаллы металла, возможно покрытые окислом.

Электрохимическое осаждение представляется более привлекательным по сравнению с другими методами, но в этом случае распределение металлов в порах характеризуется достаточно большим разбросом [77]. Это может быть связано как с разбросом формы и размеров пор, так и с выходом из пор связанного водорода при осаждении, а также с коагуляцией металлов в порах, что приводит к блокированию осаждения.

Электрохимическое осаждение железа в пористый кремний изучалось в работах [76, 110]. В качестве исходного материала использовался кремний n-типа, при толщине пористого слоя около 10 нм. Было установлено, что железо полностью заполняет весь объем пор, скапливаясь преимущественно в самом верхнем слое [76]. Кобальт вводили в пористый кремний методом химического осаждения из газовой фазы [111]. Электрохимическое осаждение кобальта и его соосаждение с железом в пористый кремний были исследованы в работах [76,112]. Толщина пористого слоя при этом не превышала 10 нм. Было установлено, что добавление в небольших количествах сульфата кобальта в раствор для осаждения железа способствует более равномерному заполнению пор железом.

Процесс золь-гель осаждения металлов в пористый кремний имеет неоспоримые преимущества, поскольку он сравнительно дешев и совместим с традиционной технологией обработки кремниевых полупроводниковых структур. Однако на практике оказывается, что этот процесс представляет собой достаточно сложную задачу: его сложно контролировать, а сам пористый слой при этом может загрязняться компонентами раствора. Золь-гель технология основывается на приготовлении золя с его дальнейшим переводом в гель за счет процессов гидролиза и конденсации, с последующей сушкой и термообработкой. Под золями понимается высокодисперсная коллоидная система (коллоидный раствор), с жидкой или газообразной дисперсной средой, в объеме которой равномерно распределена другая фаза в виде газовых пузырьков, капель жидкости или твердых частиц с нанометровыми размерами. Перевод золь в гели осуществляется за счет испарения растворителей при сушке. При испарении растворителя

в гелях образуются пустоты, формируя первичную пористость. Введение добавок, в определенный момент созревания геля может способствовать увеличению пористости, что приводит к формированию вторичной пористости [113]. Для придания гелю формы тонких пленок используют метод центрифугирования. Использование данного метода в производстве изделий микро- и наноэлектроники ограничивается из-за его сложности и длительности. Однако это единственный способ получения силикатов с пористостью до 99 % [114]

Формирование пористых материалов возможно при их осаждении из газовой фазы. Наиболее известными способами получения тонких диэлектрических пленок и композитов на их основе являются химическое и плазмохимическое осаждение из газовой фазы, а также реактивное ионно-плазменное распыление. Управление технологическими параметрами в процессе осаждения: скоростью испарения, температурой подложки, составом, соотношением и концентрацией реагентов, давлением в вакуумной камере, позволяет в широком интервале изменять как состав и свойства, так и структуру тонких пленок. Кроме того, в процессе осаждения возможно модифицирование поверхности путем введения в качестве реагентов поверхностных гидроксильных групп как реакционных центров, а также различных металлов что также оказывает влияние на структуру пленок [115]. Недостатком данного метода получения пористой структуры является отсутствие универсальности, значительная зависимость от используемого технологического оборудования и технологических режимов, а также отсутствие гибкости в управлении размером и плотностью пор.

Технология молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В своей основе является утонченной модификацией метода вакуумного напыления. Рост пленок при МЛЭ, представляющей собой вакуумное напыление, определяется, в основном, кинетикой пучков на поверхности кристалла в отличие от других методов, таких как ЖФЭ или химическое осаждение, которые происходят в условиях, близких к равновесным. Кроме того, так как МЛЭ происходит в сверхвысоком вакууме, его можно контролировать с помощью таких диагностических методов, как дифракция отраженных электронов, оже-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и.т.д. Эти богатые возможности контроля и анализа, устраняющие большую часть сомнений, безусловно, дают МЛЭ существенные преимущества перед другими технологическими методами.

Результатом высокой чистоты окружающей среды является ряд уникальных свойств. Среди них – выращивание материалов высокой чистоты при температурах более низких, чем обычно используемые в методе осаждения из газовой фазы, предельно точный контроль скорости выращивания и возможность производить очень резкие границы раздела, как специальных легирующих добавок, так и главных

составляющих. Главным преимуществом МЛЭ является возможность использовать относительно низкие температуры и медленные скорости выращивания. Более низкие температуры выращивания позволяют уменьшить объединение примесей, наряду с уменьшенной диффузией или перераспределением примесей и компонентов слоя в структуре прибора во время роста. Низкие скорости выращивания облегчают управление толщиной пленки и граничной структурой. Если скорость падающего потока станет слишком высокой, у атомов не будет достаточно времени для достижения необходимых участков, что приведет к островному росту. МЛЭ системы постоянно становятся более сложными, а значит все более дорогими с тем, чтобы отвечать необходимости усиленного контроля, репродукции и пропускной способности. МЛЭ очень эффективна для научных исследований и такого производства, где не требуется большая пропускная способность.

1.3. Краткое описание основных использованных в работе методик.

Поскольку в данной работе представлены результаты достаточно большого количества исследований самых различных образцов пористого кремния и композитов на его основе, подробная методика их получения будет представлена непосредственно в разделах, где ведется обсуждение их характеристик. Комментарии по выбору наиболее эффективных методик исследования образцов для изучения конкретных эффектов также будут разъяснены по мере их использования в работе.

1.3.1 Метод электрохимического травления для получения пористого кремния.

В качестве исходного материала для создания нанокompозитов на основе пористого кремния были использованы пластины монокристаллического кремния различного сопротивления и типа проводимости.

Травление осуществлялось в ячейке электрохимического травления, изготовленной из фторопласта (Рисунок 2.1). Пластина закреплялась в ячейке с помощью металлического зажима и погружалась в раствор электролита на необходимую глубину. Анодное травление проводилось на электролитах на основе плавиковой кислоты. При травлении в гальваностатическом режиме вследствие U-образной конструкции электрода (Рисунок 1.17.) пластина кремния протравливалась одновременно с двух сторон. Суммарная площадь поверхности пластины, погружённой в электролит, обычно составляла порядка 2 см^2 .

Непосредственно после травления образцы пористого кремния промывались в дистиллированной воде, а затем в изопропиловом спирте для удаления из пор остатков электролита. Затем, в методике электрохимического осаждения, прежде чем проводить осаждение, образцы погружались на 20 минут в раствор соли соответствующего металла, чтобы обеспечить хорошее проникновение этого электролита вглубь пор.

Осаждение железа, кобальта, никеля в пористый слой также производится в аналогичной ячейке в гальваностатическом режиме. Полярность источника питания при этом менялась на противоположную, т.е. кремниевая пластина при этом служила катодом.

Электрохимическое травление и осаждение проводилось в условиях слабой освещенности при комнатной температуре. Все полученные образцы, как исходный пористый кремний, так и с осажденными металлами, демонстрировали достаточно яркую видимую фотолюминесценцию в красной области спектра при их облучении импульсным газовым лазером с длиной волны $\lambda = 337 \text{ нм}$.

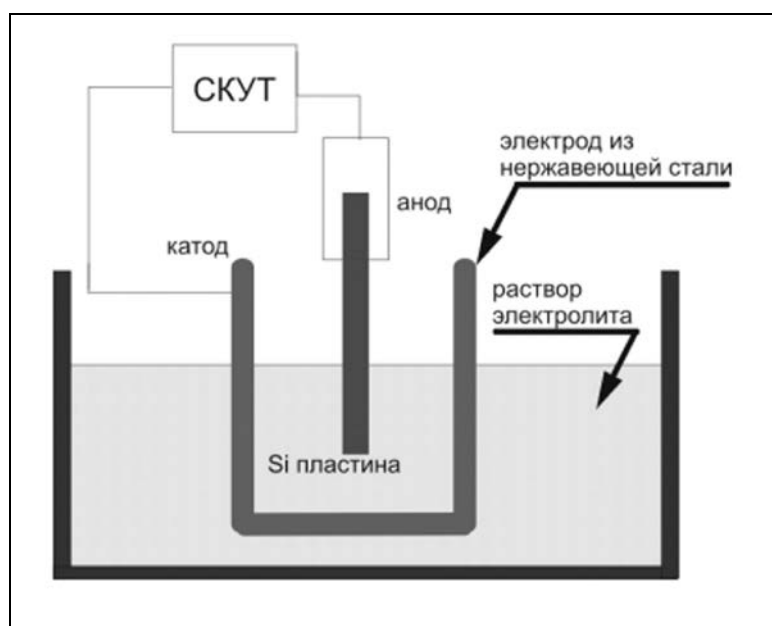


Рисунок 1.17. Схема электрохимического травления образцов пористого кремния. СКУТ – система контроля и установки тока.

1.3.2 Методы рентгеновской спектроскопии для диагностики пористого кремния и наноструктур на его основе

а) Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС).

Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) используется для изучения электронной структуры неупорядоченных систем, поскольку предоставляет информацию о ближайшем химическом окружении атомов в материале. Поскольку данная методика является достаточно редкой, ниже вкратце описываются теоретические основы метода УМРЭС в применении к исследованию электронной структуры валентной зоны и зоны проводимости полупроводниковых структур.

Физические основы метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии.

В твердом теле при переходах электронов из валентной зоны и локализованных состояний на внутренний (остовный) уровень атома, на котором тем или иным способом образована вакансия, возникает рентгеновское эмиссионное излучение. Внутренний уровень в твердом теле энергетически локализован, поэтому возникающие рентгеновские эмиссионные полосы (РЭП) отражают распределение электронных состояний в валентной зоне твердого тела с точностью до множителя вероятности. Получаемая экспериментально интенсивность РЭП достаточно хорошо описывается одноэлектронным приближением [116,117]. На Рисунке 1.18 приведено схематичное изображение образования рентгеновской эмиссионной полосы в кремнии Si L_{2,3}.

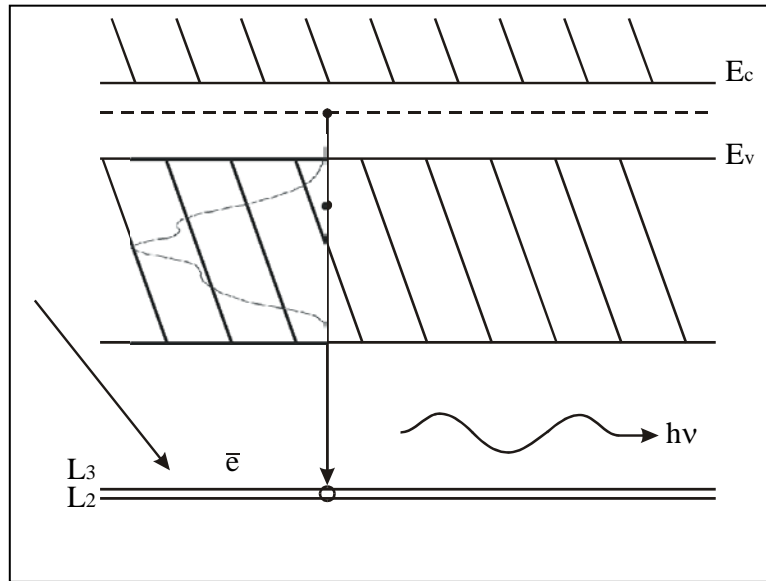


Рисунок 1.18. Схематическое изображение образование рентгеновской эмиссионной полосы.

При переходе электронов из валентной зоны на уровень ($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$) возникает эмиссионная полоса. Распределение интенсивности в эмиссионных полосах в одноэлектронном приближении может быть записано в виде:

$$I(E) \sim v^3 \cdot \sum_k |M_{ck}|^2 \delta(E - E_k), \quad (1.5)$$

Где $|M_{ck}|^2 = \left| \int \psi_c^* \cdot H' \psi_k d\tau \right|^2$ – квадрат матричного элемента вероятности перехода электрона из состояния с волновой функцией ψ_k в валентной зоне на остовный уровень с волновой функцией ψ_c , H' – оператор возмущения, k – совокупность квантовых чисел, характеризующих собственные значения энергии E_k и собственные волновые функции ψ_k электронов валентной зоны. Энергия E связана с энергией излучаемого рентгеновского фотона соотношением: $E = E_c - h\nu$.

Известно, что плотность электронных состояний $N(E)$ может быть записана следующим образом:

$$N(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_k \delta(E - E_k) \quad (1.6)$$

где Ω - объем.

Из сопоставления (1.5) и (1.6) видно, что $I(E)$, интенсивность рентгеновской эмиссионной полосы, должна иметь те же особенности, что и плотность состояний, с точностью до вероятности перехода электрона из валентной зоны на внутренний уровень с эмиссией

рентгеновского фотона с данной частотой ν . В общем случае M_{ck} зависит от энергии и с учётом сильной локализации волновой функции внутреннего уровня вблизи ядра, определяющим в расчётах данного матричного элемента является поведение волновой функции ψ_k валентного электрона около атомного остова [116]. В этой области ψ_k ведёт себя подобно атомным волновым функциям и может быть разложена в ряд по ним

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}(\vec{k}) R_{\ell}(\vec{r}) Y_{\ell, m}(\Theta, \varphi) \quad (1.7)$$

Волновые функции внутренних электронов атома (остовные волновые функции), как и в случае свободных атомов можно представить в виде произведения радиальной и угловой частей:

$$\psi_c(\vec{r}) = R_{n\ell}(\vec{r}) Y_{\ell m}(\Theta, \varphi) \quad (1.8)$$

При подстановке (1.7), (1.8) в выражение для вероятности перехода интеграл разбивается на сумму интегралов, каждый из которых включает остовную волновую функцию и одну серию сферических гармоник от волновой функции валентного электрона. Согласно дипольным правилам отбора для изолированного атома в электромагнитном поле, отличными от нуля будут лишь те интегралы, у которых состояния валентных и остовных электронов отличаются по ℓ на единицу. Полная плотность состояний представляется суммой парциальных плотностей:

$$N(E) = N_s(E) + N_p(E) + N_d(E) + \dots \quad (1.9)$$

Следовательно, из (1) имеем интенсивность эмиссионной полосы рентгеновского спектра:

$$I(E) \sim \nu^3 \left[P_{\ell, \ell+1}(E) N_{\ell, \ell+1}(E) + P_{\ell, \ell-1}(E) N_{\ell, \ell-1}(E) \right], \quad (1.10)$$

где ℓ задаёт симметрию начального остовного состояния.

Таким образом, например для К – эмиссионных полос получаем итоговое выражение для интенсивности:

$$I_k(E) \sim \nu^3 N_p(E) P_{s,p}(E), \quad (1.11)$$

для $L_{2,3}$ эмиссионных полос:

$$I_{L_{2,3}}(E) \sim \nu^3 [N_s(E) P_{p,s}(E) + N_d(E) P_{p,d}(E)] \quad (1.12)$$

Аналогичные формулы справедливы и для других рентгеновских линий и полос. Интенсивность эмиссионной полосы рентгеновского спектра отражает парциальную по l плотность состояний, где l -орбитальное квантовое число для начального остовного состояния.

Необходимо отметить, что экспериментальные рентгеновские эмиссионные полосы уширены и имеют сглаженную форму, что обусловлено конечной шириной остовного уровня,

на который переходят валентные электроны, и аппаратным искажением. Получаемое в данном методе предельное разрешение существенно меньше, чем в оптической спектроскопии. Однако интерпретация спектров в оптической спектроскопии намного сложнее и предполагает обязательные теоретические расчёты зонной структуры, так как обусловлена зависимостью спектров от структуры валентной зоны и зоны проводимости одновременно, если они образуются при переходах типа зона-зона. Хорошая разрешимость спектров достигается и при использовании методов рентгеноэлектронной и фотоэлектронной спектроскопии, в которых получаемые спектры отражают электронные состояния всей валентной зоны независимо от их симметрии [116,117].

Si $L_{2,3}$ -спектры были получены на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500, который позволяет исследовать спектры в диапазоне длин волн 0.5-50 нм [117]. Принцип действия спектрометра основан на разложении в спектр характеристического эмиссионного излучения, возникающего при облучении образца, прикрепленного к аноду рентгеновской трубки, быстрыми электронами с последующей регистрацией его канальным вторично-электронным умножителем. Рабочий вакуум в трубке и объеме спектрометра в процессе съёмки спектров составлял $2 \cdot 10^{-6}$ Торр. Для определения энергетического положения характерных точек спектров и построения рентгеновских эмиссионных спектров использовался комплекс процедур обработки спектров. Измеренные интенсивности спектров вводились в программу Microcal Origin 6.0 и нормировались на единицу по основному максимуму. Погрешность определения энергетического положения максимумов составляла около 0.15 эВ. Аппаратное уширение составляет для области Si $L_{2,3}$ спектра – 0.32 эВ, P $L_{2,3}$ – 0.5 эВ. Съёмка исследуемых образцов производилась при значениях ускоряющих напряжений на катоде, приведённых с соответствующими глубинами анализа 20 и 60 нм, для некоторых экспериментов использовались режимы с глубиной анализа ~ 100 нм.

Компьютерный анализ фазового состава образцов по эмиссионным рентгеновским спектрам.

Специальная методика анализа сложной рентгеновской эмиссионной полосы образца с помощью рентгеновских эмиссионных полос эталонных объектов и компьютерного моделирования была реализована с помощью разработанной авторской программы [118, 119]. Для анализа экспериментального $L_{2,3}$ спектра необходимо рассмотреть все характерные особенности его тонкой структуры (точки главных максимумов, минимумов, точки перегиба, точки максимумов, незначительных по своей интенсивности, общую форму спектра), определить их энергетическое положение и составить модельный спектр из спектров эталонных образцов с соответствующим весовым коэффициентом, учитывающим вклад каждой фазы. Эталонные образцы для анализа выбираются, исходя из формы спектра конкретного образца

с учетом энергетического положения его максимумов; которые должны присутствовать с такими же значениями энергии и в используемых эталонах. Далее проводится моделирование экспериментальных ультрамягких рентгеновских эмиссионных Si L_{2,3} спектров по эталонным спектрам путём подбора и сопоставление модельных спектров с экспериментальными, при максимальном их соответствии [120].

Наименьшее отклонение смоделированного спектра от экспериментального (обычно не более 10%) определяет точность соотношения различных кристаллических и аморфных фаз кремния в составе поверхностных слоев исследуемого образца. В зависимости от величины подаваемого на анод разборной рентгеновской трубки высокого напряжения, информативная толщина исследуемого слоя образца может варьироваться от 10 до 120 нм.

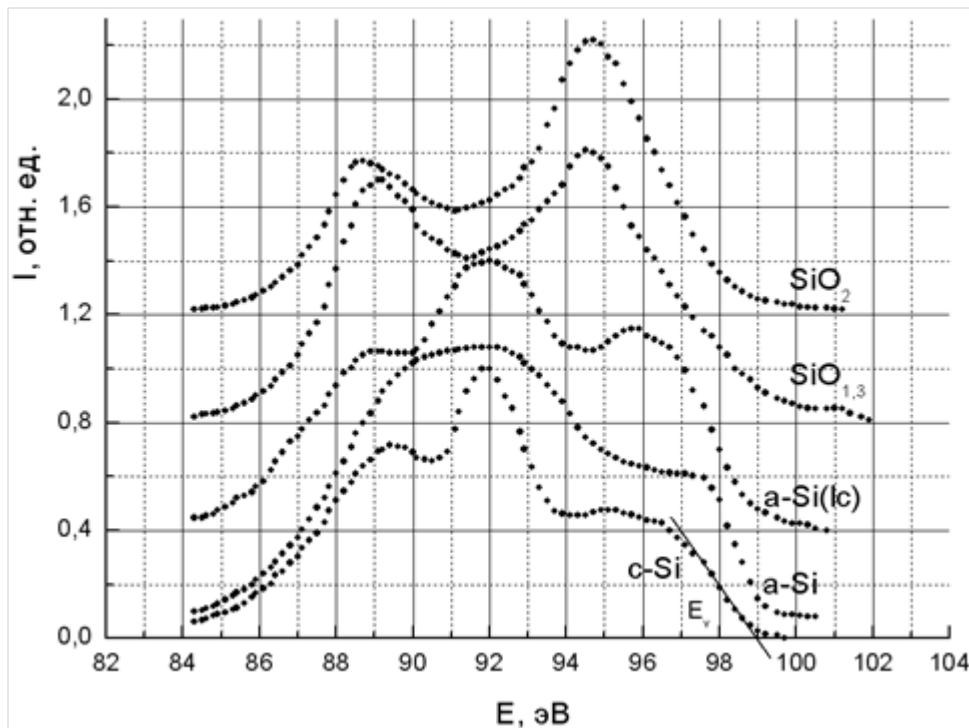


Рисунок 1.19. Si L_{2,3} USXES спектры эталонных образцов, используемые при моделировании спектров пористого кремния.

Таким образом, для определения фазового состава исследуемых образцов пористого кремния моделируемые эмиссионные спектры представлялись в виде суммы спектров эталонных фаз, наличие которых можно ожидать в пористом слое. Это фазы монокристаллического кремния c-Si, аморфного гидрированного кремния a-Si (a-Si:H), низкокоординированного кремния a-Si(lc) (с координационным числом ~ 2,5-3 наблюдалась в аморфных плёнках Si [120]), и два типа оксида кремния - субоксида SiO_{1,3} и двуоксида кремния SiO₂. Отметим, что приведённые фазы отбирались не только на основе наших исследований, но

и с учётом данных других методов исследования пористого кремния [119, 121]. Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры эталонных фаз представлены на Рисунке 1.19.

Методика ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES-X-ray absorption near edges structure).

Известно, что распределение плотности незанятых состояний в зоне проводимости описывается спектрами поглощения [116, 117].

Спектр рентгеновского поглощения описывается законом Бугера-Ламберта $I=I_0e^{-\mu d}$, где μ - коэффициент поглощения излучения. В мягкой области спектра, отвечающей краю поглощения кремния, коэффициент поглощения μ составляет величину $\sim 10^3$. И для того, чтобы снять спектр поглощения, образец должен иметь толщину в несколько десятков нм. Создание образцов подобной толщины крайне сложно реализовать. Поэтому в настоящей работе сведения о распределении состояний в зоне проводимости получают на основе спектральной зависимости квантового выхода внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей $\chi(\lambda)$, так как $\chi(\lambda)$ пропорционален коэффициенту поглощения $\mu(\lambda)$ вблизи краёв поглощения [116, 117].

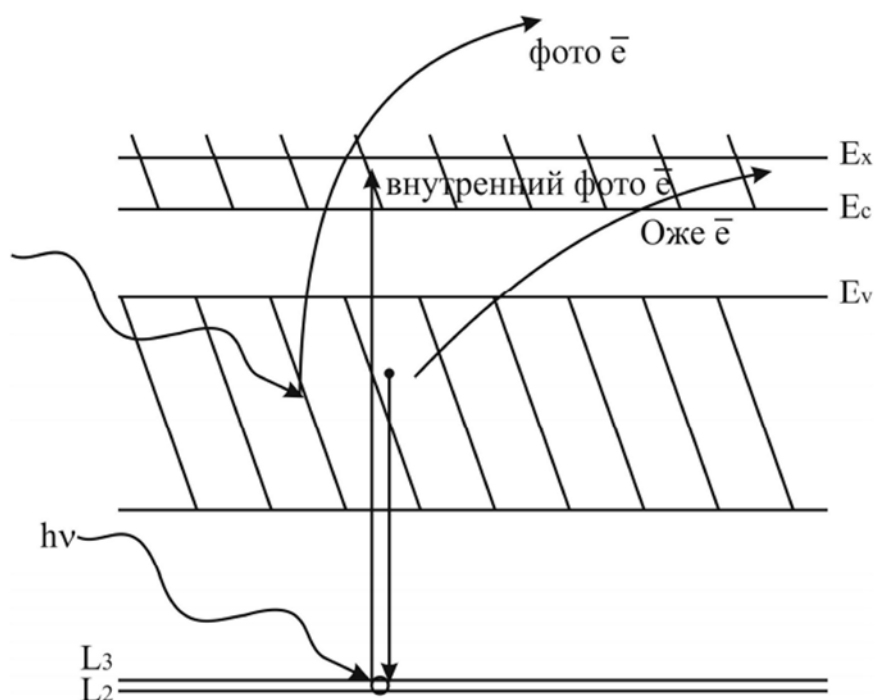


Рисунок 1.20. Схематическое изображение процессов, приводящих к появлению квантового выхода.

Съёмки XANES спектров всех исследуемых образцов были проведены на совместном Российско-Германском канале синхротрона BESSY – II (Берлин) и на канале MARK V синхротрона SRC Университета Мэдисон, штат Висконсин, США. Особенность

синхротронного излучения СИ заключается в высокой интенсивности $\sim 10^{15}$ фотонов/сек. Это обеспечивает высокую контрастность получаемых спектров. Энергетическое разрешение составляло $\sim 0,1 - 0,2$ эВ, относительная погрешность в определении интенсивности составляла менее 1%. Энергетическое уширение при получении спектров рентгеновского поглощения составляло не более 0.05 эВ, а вакуум в процессе получения спектров составлял около $8 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. Аппаратурное уширение при съемке составляло 0.02 эВ. Вылетающие электроны фиксировались при помощи канального умножителя, данная методика является неразрушающей по отношению к образцу. XANES существенно дополняет метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, так как позволяет получить прямую информацию о локальной парциальной плотности электронных состояний в объёме образца на глубине от единиц до нескольких десятков нм.

1.3.3 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (X-ray photoelectron spectroscopy).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия известная как X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) выделяется среди методов анализа поверхности возможностью одновременного проведения элементного анализа и получения информации о химической природе и зарядовом состоянии исследуемых элементов.

Уравнение энергетического баланса при поглощении фотонов с энергией $h\nu$:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}} + \Phi,$$

где $h\nu$ – энергия налетающих фотонов; $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия электрона, вылетающего из образца; $E_{\text{св}}$ – энергия связи валентного или основного электрона с атомом исследуемого вещества; Φ – работа выхода. Зная $h\nu$ и измеряя $E_{\text{кин}}$, легко рассчитать энергию связи или ионизации, которая характеризует химическую связь в соединении. Каждый химический элемент имеет свой специфический набор значений $E_{\text{св}}$ для внутренних электронов, и по ним можно судить об элементном составе образца. Репером чаще всего служит линия C 1s углеводородных загрязнений, приведённая к энергии 285 эВ. Глубина анализа методом XPS не превышает 5 нм. На Рисунке 1.21. представлена схема возникновения фотоэлектронных спектров [122,123].

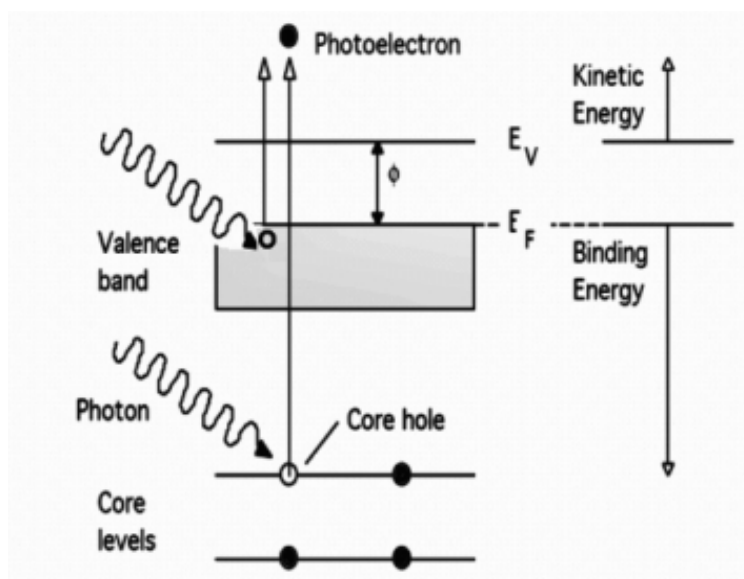


Рисунок 1.21. Схематическое изображение процессов, приводящих к появлению фотоэлектронных спектров.

Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были выполнены на лабораторном спектрометре фирмы SPECS, возбуждение Mg K α .

Анализ состава образцов готового пористого кремния указанным методом проводился на различной глубине, задаваемой временем травления образца ионами аргона, в результате чего глубина анализа образцов данной методикой составляла от ~ 1 до 10 нм. Кроме того, часть измерений методикой XPS были выполнены на синхротроне SRC Университета Мэдисон, штат Висконсин, США. Эффективность использования синхротронного излучения (СИ) продиктована его высокой интенсивностью. Измерения проводились на канале HERMON,. Глубина анализа при энергиях квантов СИ $h\nu \sim 700$ эВ составляла ~ 1 нм. Подробные режимы съемки на приборах изложены в экспериментальной части диссертации.

1.3.4 Оптические методы

Фотолюминесценция

Измерение спектров и кинетик фотолюминесценции и спектров возбуждения фотолюминесценции наноконструкций на основе пористого кремния проводилось на кафедре общей физики и молекулярной электроники МГУ.

Ряд измерений спектров фотолюминесценции был проведен на кафедре оптики и спектроскопии Воронежского Государственного университета.

В эксперименте ФЛ в образцах возбуждалась с помощью азотного лазера с длиной волны 337 нм и газоразрядной лампой с длиной волны 250 нм. Регистрация спектров проводилась на монохроматоре SOLAR ТП с CCD камерой, работающей в видимом диапазоне спектра, а регистрация кинетик – на монохроматоре МДР-12-1 ЛОМО с ФЭУ НАМАМАТСУ.

На кафедре оптики и спектроскопии ВГУ измерения спектров фотолюминесценции проводились на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе на основе монохроматора МДР-4.

Для получения зависимости времени жизни экситонов от длины волны линейные участки кинетик фотолюминесценции исследуемых образцов были аппроксимированы по формуле

$$I_{PL}(t) = I_0 \exp\{-(t/\tau_0)^\beta\},$$

где τ_0 – среднее время жизни экситонов, β – показатель неэкспоненциальности.

Для измерения спектров возбуждения фотолюминесценции использовался спектрометр LS55 фирмы Perkin Elmer. Источником излучения служила газоразрядная лампа. С помощью первого монохроматора выбиралась длина возбуждающего излучения, которое попадало на образец. Излучение от образца шло на второй монохроматор, и затем на детектор R928. Сигнал с детектора выводился на компьютер. Спектрометр оснащён набором светофильтров и поляризаторов, с помощью которых можно было корректировать возбуждающее и отражённое излучения, избегая при этом зашкаливания сигнала и влияния вторых порядков излучения.

Для снятия спектров ФЛ с помощью первого монохроматора выбиралась длина возбуждающего излучения, а сигнал ФЛ снимался в интервале с 400 до 900 нм. Для измерения спектров возбуждения ФЛ фиксировалась длина волны на втором монохроматоре и прописывался спектр возбуждения в интервале с 200 до 450 нм.

Инфракрасная спектроскопия

Исследования методами ИК - спектроскопии проводились с помощью ИК-Фурье-спектрометра VERTEX 70 на приставке для измерения поглощения/пропускания тонкопленочных образцов фирмы BRUKER в центре коллективного пользования научным оборудованием ВГУ. Главными критериями, по которым судят, может ли данная полоса поглощения быть отнесена к определенной структурной группе, являются положение, относительная интенсивность и полуширина (ширина на уровне половины высоты) полосы поглощения. Установление характеристических частот позволяет, не производя каких-либо расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

ИК-излучение поглощается молекулой только в том случае, если дипольный момент соответствующей группы атомов изменяется во время колебания. При этом, чем значительнее изменение дипольного момента, тем интенсивнее соответствующая ему полоса поглощения. Колебания, при которых дипольный момент не изменяется, не возбуждаются; они не сопровождаются поглощением света и называются неактивными в ИК-спектре [124].

Заключение по Главе 1

Проведенный анализ многочисленных исследований пористого кремния, как для одного из видов кремниевых наноструктур, обладающих люминесцентными свойствами, показывает, что в настоящее время актуальны задачи не только установления преимущественного механизма их возникновения и его зависимости от методики формирования, но значительно больше проблем сохранения и управления его фотолюминесцентными свойствами. Несмотря на интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне por-Si и простоту его получения, этот материал обладает достаточно нестабильными свойствами во времени. Из-за развитой поверхности por-Si подвержен внешним воздействиям, что проявляется в деградации («старении») материала на атмосфере, в условиях повышенной влажности, направленного освещения. Дополнительная сложность состоит в том, что состав подобных структур может меняться по глубине, что приводит к необходимости привлечения широкого комплекса различных методов исследований рентгеновской и оптической спектроскопии.

Таким образом, эффективной стратегией исследований в данной области представляется развитие методик формирования образцов por-Si с максимально широким набором размерно-морфологических характеристик (нано, мезо-, макропористый кремний) и поиск общих закономерностей и взаимосвязей между их функциональными свойствами и морфологией, атомным и электронным строением, фазовым составом por-Si . При этом существенное внимание должно быть уделено вопросам изменения состава как поверхностных связей por-Si , так и более глубоких слоев, изменению/сохранению его функциональных характеристик при различных внешних воздействиях, в процессе естественного старения, а также при формировании сложных композитных систем в матрице пористого кремния.

Композитные структуры на основе por-Si , такие как нанокompозиты металл(оксид металла)/пористый кремний или гибридные органо-неорганические композиты, представляют собой еще более сложные многокомпонентные объекты для исследования, с одной стороны сочетающие преимущества компонентов системы, с другой стороны частично наследующих их недостатки, которые необходимо учитывать и контролировать. Эти структуры имеют большие перспективы для создания широкого спектра качественно новых материалов, проявляющих сенсорные, люминесцентные, магнитные свойства для применения в современной оптоэлектронике, сенсорике, персонализированной медицине.

В виду большого разнообразия методов и материалов для получения структур на основе пористого кремния очевидно, что фундаментом для исследований таких систем является установление закономерностей формирования композитов и механизмов влияния внедряемых металлов, а также органических структур на состав и свойства пористого кремния при

использовании различных методик синтеза, их функциональных характеристик и исследование уникальных «кооперативных» эффектов, то есть новых свойств общей системы, не проявляющихся у ее отдельных частей. Чрезвычайно важно на основе комплексных исследований и выявленных взаимосвязей между морфологией, строением, составом поверхностных связей наноструктур на основе por-Si и их свойствами разработать методики управления функциональными характеристиками этих материалов. При исследовании таких материалов большую роль играют методы, позволяющие анализировать влияние локальной атомной структуры и химического окружения на энергетический спектр электронов.

Целью диссертации является установление закономерностей формирования наноструктур и нанокомпозитов на основе пористого кремния и фундаментальных взаимосвязей их атомного и электронного строения, субструктуры и фазового состава с различными функциональными свойствами.

Для достижения поставленных целей следует решить следующие задачи:

1. Разработка методик формирования многофункциональных наноструктур и металлосодержащих нанокомпозитов на основе пористого кремния с широким диапазоном функциональных характеристик, полученных путем управления технологическими параметрами синтеза и постобработки поверхности.
2. Получение данных о характере энергетического распределения электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости, определение природы межатомных взаимодействий и фазового состава наноструктур и нанокомпозитов на основе пористого кремния методами ультрамягкой рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии, в том числе с использованием синхротронного излучения.
3. Определение механизмов деградации состава химических связей поверхностных слоев структур пористого кремния и связанных с ними фотолюминесцентных свойств, разработка эффективных методик их коррекции и устранения.
4. Установление закономерностей роста, атомного и электронного строения металлосодержащих нанокомпозитов и гетероструктур на основе пористого кремния, полученных различными методиками, и их взаимосвязи с функциональными характеристиками
5. Разработка основ формирования и исследование функциональных характеристик гибридных органо-неорганических систем на основе пористого кремния с осажденными нейротропными лекарственными веществами и органическими красителями.

ГЛАВА 2. Особенности формирования пористого кремния и способы модификации его оптических свойств

Глава посвящена исследованию особенностей формирования и закономерностей электронного и атомного строения различных структур пористого кремния, особенностей химического состава поверхности и процессов, оказывающих влияние на оптические свойства исследуемых материалов. Представлены закономерности изменения фазового состава образцов пористого кремния с различным размером пор от поверхности к объему, обсуждаются особенности изменения состава химических связей поверхности с течением времени и под действием направленного облучения. В главе предложены перспективные методики управления составом поверхности пористого кремния, сохранения и модификации его оптических характеристик.

2.1. Исследование состава поверхности макро-, мезо- и нанопористого кремния методами ультрамягкой рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии.

Известно, что состав поверхности и морфология пористого кремния зависит от многих параметров, таких как степень и тип легирования, кристаллическая ориентация исходной пластины c-Si, состав раствора и режим электрохимического травления, а также от условий хранения, на поверхность пористого кремния, особенно свежеполученного, часто адсорбируется значительное количество водорода и гидроксильных групп, которые могут иметь существенное влияние на его функциональные характеристики. Это приводит, во-первых, к неоднородности состава пористого слоя по глубине и, во-вторых, к необходимости специального хранения образцов пористого кремния перед проведением с ним каких-либо технологических операций для создания конечной функционирующей структуры [125-127]. Поэтому в настоящее время имеются существенно различные интерпретации механизмов и процессов, происходящих при формировании por-Si, а также возникновения его функциональных характеристик (см. Глава 1). В данном исследовании мы использовали образцы, полученные в один день, а их свойства измерялись с использованием единой приборной базы и условий эксперимента. Это позволило нам провести корректное сравнение параметров пористого кремния с разным размером пор.

В данном параграфе представлены исследования особенностей атомного и электронного строения и фазового состава поверхности пористого кремния с различным размером пор и определяются тенденции их изменения от поверхности к объему. Для исключения влияния первоначальных процессов естественного старения пористого кремния, которые протекают

достаточно быстро, исследования образцов проводились спустя полгода после их получения, когда состав поверхности пористого кремния существенно стабилизируется [126,127].

Методика получения образцов и методы исследования

В данной работе нанопористый кремний получали электрохимическим травлением монокристаллических пластин кремния, легированного бором, КДБ (111), с удельным сопротивлением пластины 10 Ом*см. Для травления использовался спиртовой раствор плавиковой кислоты с добавлением перекиси водорода $\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ в объемных долях 2:2:1. Плотность тока при травлении в гальваностатическом режиме в течение 10 минут составляла $j=30 \text{ мА/см}^2$. После травления для удаления остатков раствора электролита образцы промывались в дистиллированной воде и изопропиловом спирте.

Мезопористый кремний получали на пластинах кремния, легированного фосфором марки КЭФ (100), с удельным сопротивлением 0.3 Ом*см при тех же параметрах травления и составе раствора. Отметим, что образцы мезопористого кремния, изготовленные по данной методике, уже достаточно хорошо изучены и с некоторыми их свойствами и особенностями поведения при различных технологических обработках можно ознакомиться в работах [126, 128].

Для получения макропористого кремния использовались такие же пластины монокристаллического кремния и режим травления, что и для мезопористого кремния, при этом состав раствора электрохимического травления был изменен на альтернативный на основе диметилформамида (ДМФА) и плавиковой кислоты в соотношении объемных долей $((\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}) : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2$ как 5:1:1. С некоторыми особенностями строения и свойств подобных образцов можно ознакомиться в работах [17,127].

Исследования состава поверхности образцов нано, мезо и макропористого кремния были проведены с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной, ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и ИК спектроскопии. Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были выполнены на лабораторном спектрометре фирмы SPECS, возбуждение Mg K_{α} . Анализ состава образцов готового пористого кремния указанным методом проводился на различной глубине, задаваемой временем травления образца. Очистка и травление поверхности в течение 1 мин., 3 мин и 5 мин. осуществлялось ионами аргона с энергией 4 кэВ, плотность ионного тока составляла 30 мкА/см², скорость травления образцов 2-2,5 нм/мин. Таким образом, глубина анализа образцов данной методикой составляла от ~ 1-2х до 10 нм.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программного пакета Origin 9.0. Методика определения линии фона, а также его вычитание согласно алгоритмам, предложенным Ширли [129], были также реализованы с помощью данной

программы. В качестве реперной линии была использована линия $C\ 1s$ естественных углеводородных загрязнений поверхности любого образца, не подвергнутого специальной очистке, приведенная к энергии $E_b[C1s] = 285\text{ eV}$. Идентификация полос на фотоэлектронных спектрах остовных уровней химических элементов в пористом кремнии проводилась с использованием базы данных рентгеновских фотоэлектронных спектров Национального института стандартов США [130]. Рентгеновские эмиссионные USXES Si $L_{2,3}$ спектры образцов были получены на уникальном лабораторном рентгеновском спектрометре - монохроматоре «PCM-500», в высоком вакууме ($3 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст.), энергетическое разрешение полученных спектров составило 0,3 эВ. Данная методика чувствительна к локальной парциальной плотности состояний атомов определенного сорта, благодаря чему возможна качественная оценка атомного строения пористого кремния, и полуколичественная оценка относительного содержания фаз в данном материале [119]. В случае пористого кремния USXES Si $L_{2,3}$ спектры отражают распределение Si $3S+$ Si $3d$ состояний с преобладанием Si $3s$. Глубина анализа данным методом составляла $\sim 10, 60$ и 120 нм при ускоряющем напряжении на аноде рентгеновской трубки, на который помещался исследуемый образец, 1, 3 и 6 кВ, соответственно [131].

Полученные рентгеновские эмиссионные спектры обрабатывались с помощью специальной компьютерной программы, которая позволяет суммированием спектров эталонных материалов с соответствующими весовыми коэффициентами, которые могут входить в состав пористого слоя, определять фазовый состав полученных образцов por-Si [119]. При моделировании Si $L_{2,3}$ -спектров образцов por-Si использовались следующие эталонные спектры: монокристаллического кремния c-Si; аморфного гидрированного кремния a-Si:H; низкокоординированного кремния Si(lc), который наблюдался в аморфных пленках Si [120] (координационное число $\sim 2.5-3$); разупорядоченного кремния после имплантации аргоном Si:Ar; субоксида кремния SiO $_x$, где $x \sim 1.3$, и двуокиси кремния SiO $_2$ [120,121]. Погрешность моделирования определялась как разница площадей под экспериментальным и смоделированным Si $L_{2,3}$ -спектрами и не превышала 10%. Помимо этого, учитывалась и общая форма смоделированного и экспериментального спектров. Отметим, что приведенные фазы отбирались на основе многолетних комплексных исследований с учетом данных других методов исследования пористого кремния [119, 132].

Таким образом, использование комбинации указанных выше методик позволило провести анализ состава поверхностных слоев пористого кремния с различным размером пор на глубине от ~ 1 нм до 120 нм.

Растровые изображения сколов образцов были получены на электронном микроскопе компании JEOL – JSM 6380LV.

Морфологические характеристики нано-, мезо- и макропористого кремния

На рисунке 2.1 представлены РЭМ изображения скола и поверхности нано-, мезо- и макропористого кремния, полученного согласно описанным выше методикам.

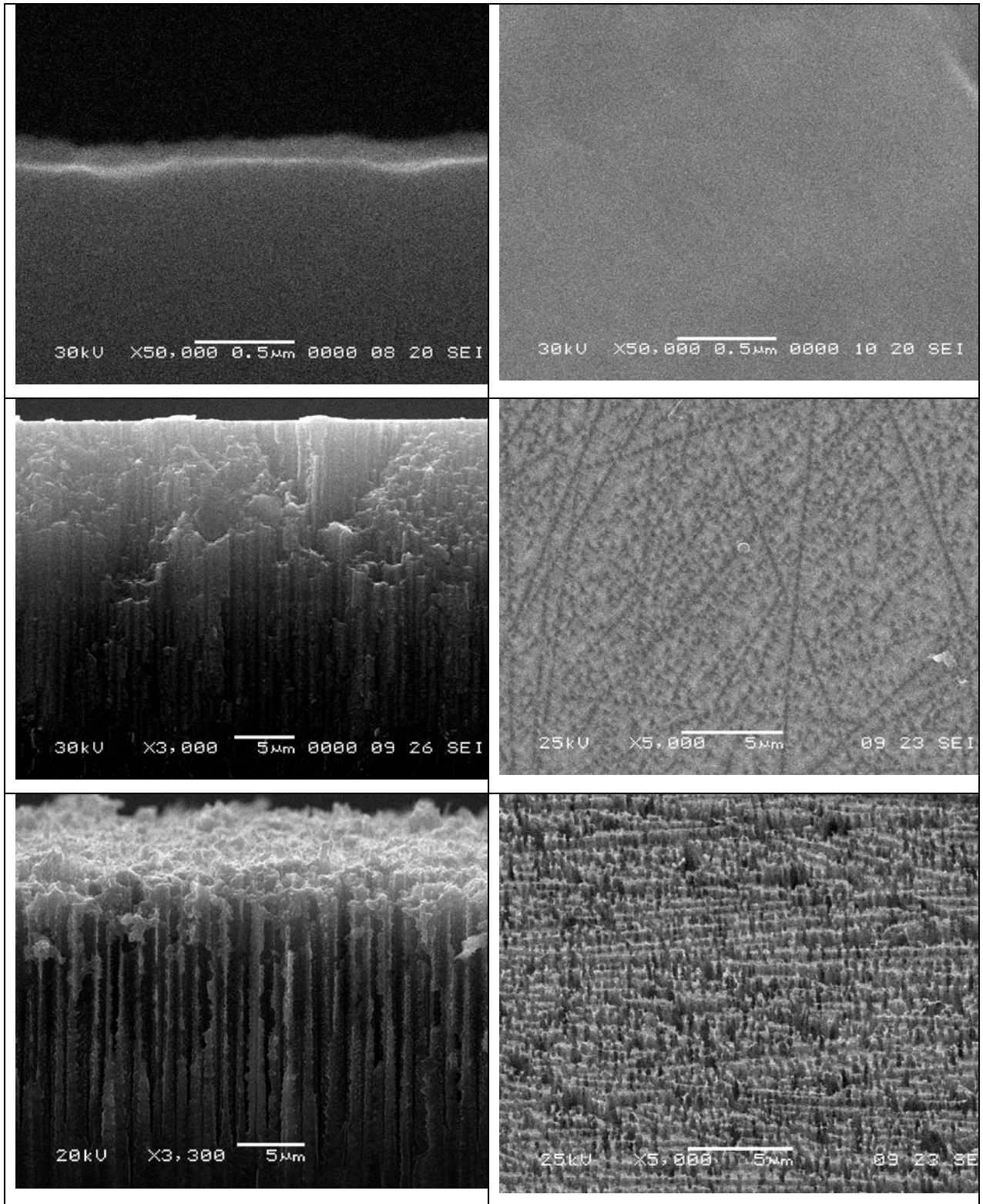


Рисунок 2.1. РЭМ - изображения скола и поверхности нано- (а), мезо- (б) и макропористого (в) кремния.

Поперечный размер пор макропористого кремния не превышал 250 нм, для мезопористого диаметр пор был ≤ 100 нм, для нанопористого кремния пор с диаметрами более 5 нм не наблюдалось. При этом толщина слоя нанопористого кремния составляла порядка 100 нм, в то время как толщина пористого слоя у мезо- и макропористого кремния была существенно больше и составляла порядка 20 мкм, при том же времени электрохимического травления. Столь большие различия в толщине пористого слоя, в первую очередь, вызваны высоким удельным сопротивлением исходных подложек с-Si, на которых был выращен нанопористый кремний [133].

Характеристика химических связей поверхностных слоев нано-, мезо- и макропористого кремния методом рентгеноэлектронной спектроскопии XPS.

В основе метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии лежит переход связанного электрона с основного уровня или из валентной зоны в свободное состояние при воздействии на него пучком фотонов с фиксированной энергией. Энергии связи электронов в атомах твердого тела хорошо известны и различны для каждого элемента, а поэтому можно определить химический состав поверхности различных материалов по изменению энергии связи данного элемента.

Как правило, исследование состава поверхности материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии начинается с получения обзорного XPS спектра образца, для общего представления о наличии различных химических элементов на его поверхности. Кроме того, проводится съемка реперного C1S спектра естественных углеродных загрязнений на поверхности образца, по которому производится корректировка положения основных уровней элементов, входящих в состав исследуемого пористого кремния. На Рисунке 2.2 представлены обзорные XPS спектры поверхности нано, мезо и макропористого кремния, полученные через полгода после получения образцов, (слева) и C1s спектры углеродных загрязнений поверхности этих образцов (справа), снятые без и после травления поверхности ионами аргона.

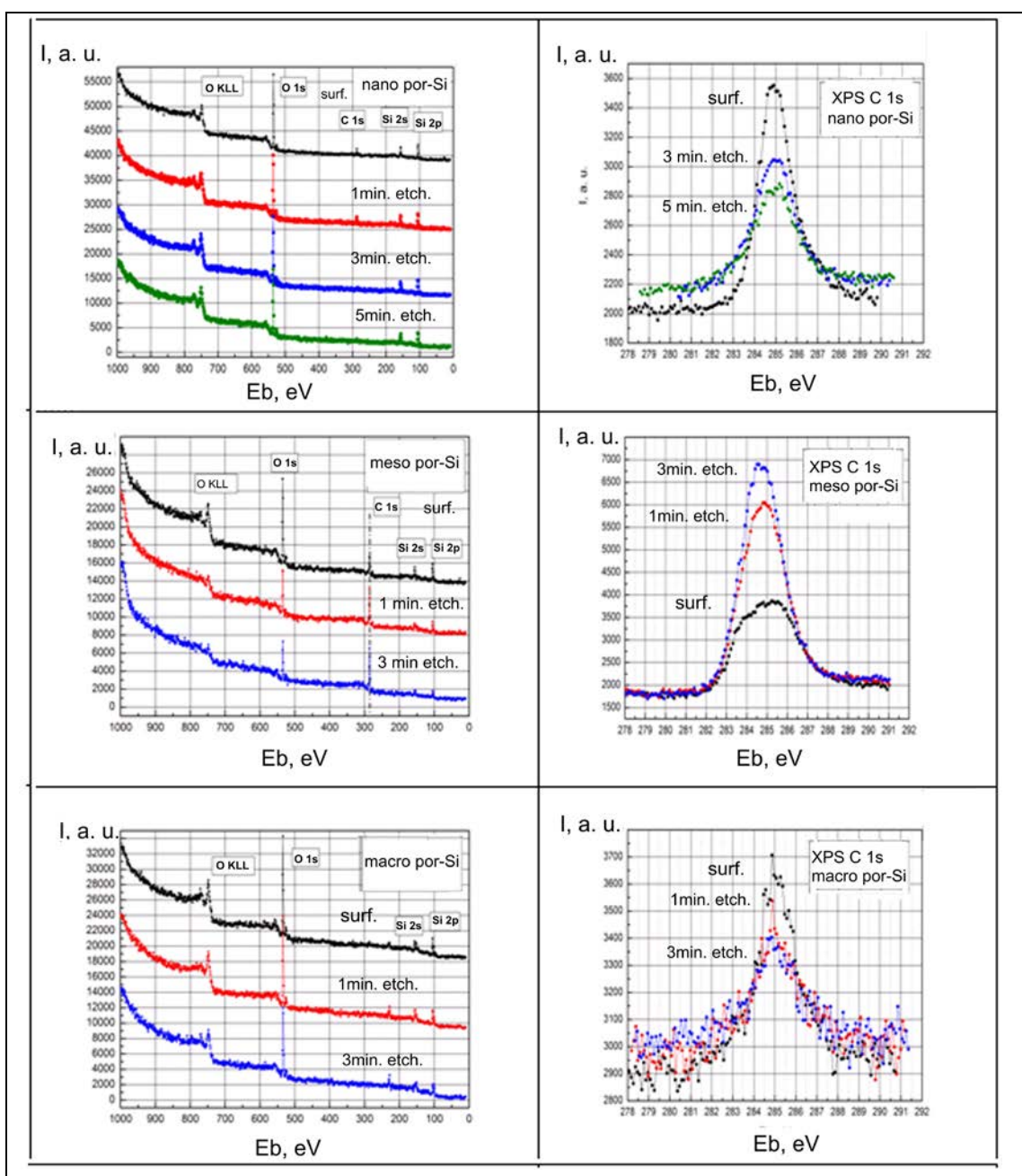


Рисунок 2.2. Обзорные XPS спектры образцов nano, мезо и макропористого кремния, полученные при различных глубинах анализа (слева) и соответствующие этим образцам XPS C 1S спектры (справа).

Анализ полученных данных показывает, что на всех исследованных нами образцах присутствует некоторое количество естественных углеродных загрязнений, которое в большинстве случаев уменьшается в результате травления поверхности ионами аргона.

Главные максимумы C1s - спектров происходят от естественных углеродных загрязнений, они приняты нами в качестве спектров сравнения и приведены к энергии $E = 285.0$ eV. В соответствии с отклонением от данного значения для всех остальных спектров нами вводились поправки на положение основных уровней всех элементов. Некоторая

несимметричность и размытость спектров С 1s пористого кремния может быть обусловлена сложными углеродсодержащими загрязнениями поверхности образцов, которые, в целом, на введение поправок влияния практически не оказывают.

На обзорных XPS спектрах образцов нано, мезо и макропористого кремния присутствуют полосы, соответствующие основным уровням Si 2p ($E_b = 99-104$ эВ), Si 2s (150-155 эВ), O 1s (530-533 эВ), C 1s (285 эВ), и также на некоторых спектрах наблюдается полоса, соответствующая основному уровню молибдена Mo 3d (229-231 эВ), из которого в спектрометре сделан держатель для образцов.

Для более точного определения энергетического положения основных уровней были получены отдельные спектры XPS основных уровней всех элементов, входящих в состав пористого кремния. Они представлены и охарактеризованы в следующем подразделе.

На рисунке 2.3 представлены XPS Si 2p (слева) и O 1s (справа) спектры поверхности нано, мезо и макропористого кремния, без травления ионной пушкой и с травлением 1, 3, 5 минут. При этом оценочная глубина анализа пористого слоя составляла приблизительно 1, 3, 6, 10 нм соответственно. Нормировка спектров, обсуждаемых в рамках данного рисунка, не проводилась. Известно, что XPS-спектроскопия является полуколичественным методом анализа поверхности, в котором интенсивность линии основного уровня конкретного химического элемента в составе образца пропорциональна количеству вышедших с поверхности фотоэлектронов с энергиями, достаточными для выхода с этого уровня. При этом по форме и ширине данной линии можно судить о ближайших атомах, с которым исследуемый элемент образует химическую связь. Поэтому по изменению относительной интенсивности в XPS спектре основного уровня химического элемента, в данном случае, при травлении поверхности ионами аргона, и изменению соотношения различных особенностей этой полосы можно судить об изменении не только характера химических связей кремния с другими элементами, но и количества образующих связей.

В исходном образце нанопористого кремния Si 2p спектр представлен достаточно узкой линией с основным пиком при энергии связи 103.5 эВ, характерной для диоксида кремния [130, 134]. При этом после травления ионами аргона в течение 3х и 5 минут интенсивность этой линии практически не изменяется, но происходит некоторое уширение в сторону меньших энергий связи. Анализ поведения линии XPS O 1s основного уровня нанопористого кремния до и после травления ионной пушкой показывает, что, во-первых, ее основной пик на $E_b=532.5$ эВ, соответствующий связям Si-O в диоксиде кремния, по интенсивности и ширине остается практически неизменным при увеличении глубины анализа. Таким образом, первичное сопоставление XPS Si 2p и O1s спектров нанопористого кремния, позволяет сделать вывод, что, в целом, элементный и фазовый состав поверхности при глубине анализа от 1 до 10 нм

меняется незначительно. Поверхность образцов состоит преимущественно из диоксида кремния на поверхности с возможным небольшим уменьшением степени окисления в глубину от поверхности.

Следует отметить, что применение методики XPS –спектроскопии для решения вопросов, связанных с выявлением субоксидов кремния с различной степенью окисления, в пористом кремнии [134] гораздо более эффективно при исследовании Si 2p спектров основных уровней. Положение особенностей спектра для различных зарядовых состояний атомов, в данной ситуации для различных субоксидов кремния, заметно разнесено по энергиям связи [130]. Поэтому изменение степени окисления образца хорошо наблюдается при первичном визуальном анализе спектра и его последующем математическом моделировании. В случае исследования O1S спектров структур, подобных нашим, энергии связи основного уровня кислорода в диоксиде кремния и в его субоксидах очень близки и находятся в области 532-533 эВ согласно литературным данным. Поэтому изменения степени окисления образцов на таких спектрах проявляются гораздо слабее.

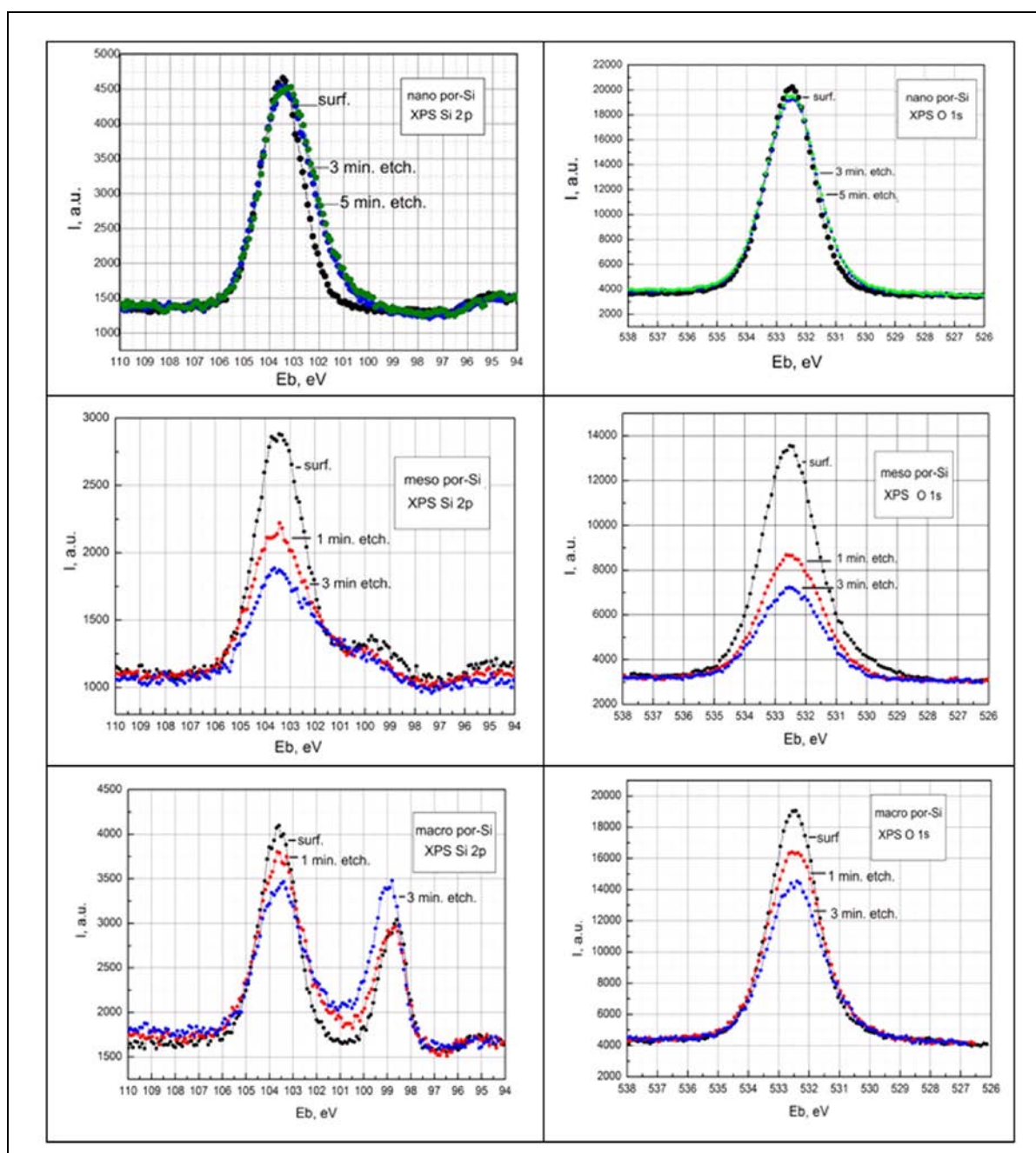


Рисунок 2.3. XPS Si 2P спектры нано, мезо и макропористого кремния до и после травления ионами аргона (слева) и соответствующие им XPS O1S спектры (справа).

В XPS Si 2P спектре мезопористого кремния наряду с основной линией диоксида кремния (103.5 эВ) появляется линия элементарного кремния с энергией связи 99.5 эВ, интенсивность и положение которой немного изменяются с увеличением глубины анализа с 1 до 6 нм. Линии Si 2p спектра становятся менее обособленными друг от друга, что может свидетельствовать о наличии в образцах промежуточных оксидов кремния SiO_x с $0 < x < 2$.

Таким образом, первичный визуальный анализ XPS спектров основных уровней Si и O в мезопористом кремнии позволяет сделать вывод о том, что кремний поверхностного слоя

окислен до диоксида кремния с некоторой долей субоксидов кремния и элементарного кремния, которая незначительно возрастает с удалением от поверхности образца.

В XPS Si 2p спектре макропористого кремния ярко выражены и отделены друг от друга две линии с максимумами 103.5 эВ, соответствующему диоксиду кремния, и 99.5 эВ, соответствующему элементарному кремнию. При этом из соотношения интенсивностей этих линий можно сделать вывод о более существенном вкладе в состав поверхностного слоя макропористых образцов кремния в элементарном, неокисленном состоянии по сравнению с образцами мезо- и нанопористого кремния, количество которого сравнивается с оксидной фазой с увеличением глубины анализа до 6 нм, что сопровождается уменьшением интенсивности XPS O1s спектра. При этом уменьшение доли диоксида кремния при глубине анализа от 1 до 10 нм происходит, как и в случае мезопористого кремния, но более резко, одновременно с появлением и ростом в составе образца доли промежуточных оксидных фаз, которые проявляются в виде подъема в области энергий связи 100-103 эВ Si 2p спектра.

На рисунках 2.4-2.6 представлены результаты математического разложения на компоненты XPS Si 2p и O1s спектров образцов пористого кремния с различным размером пор. Моделирование производилось после вычета фона. Идентификация состава образцов по результатам разложения происходила на основе открытой базы данных [130], а также ориентируясь на результаты работы [134,135]

Разложение Si 2p спектров нанопористого кремния, полученных при глубине анализа 1, 3 и 6 нм, показывает, что наряду с основной линией диоксида кремния SiO_2 с увеличением глубины анализа появляется и растет компонента спектра с максимумом в области энергий связи 101.5-102.5 эВ, характерной для субоксида кремния SiO_x с $x \approx 1$ [130].

Для мезопористого кремния разложение на компоненты спектров XPS Si 2p показывает присутствие в поверхностных слоях наряду с основной фазой диоксида кремния (103.5 эВ) второго максимума с энергией 100.0-100.5 эВ, соответствующего субоксиду кремния SiO_x с $x \leq 1$. Его вклад в состав поверхностного слоя растет с увеличением глубины анализа образца.

Разложение на компоненты XPS Si 2p спектров макропористого кремния показало практически полное отсутствие промежуточных оксидов кремния на поверхности образцов, которые проявляются в виде одной из компонент спектра в области энергий связи 100.0- 101 эВ в более глубоких слоях образца. При этом, как и в случае нано- и мезопористого кремния, при анализе поверхностного слоя от 1 до 10 нм, наблюдается общая тенденция к снижению доли диоксида кремния от поверхности к объему образца при росте вклада субоксидов и элементарного кремния.

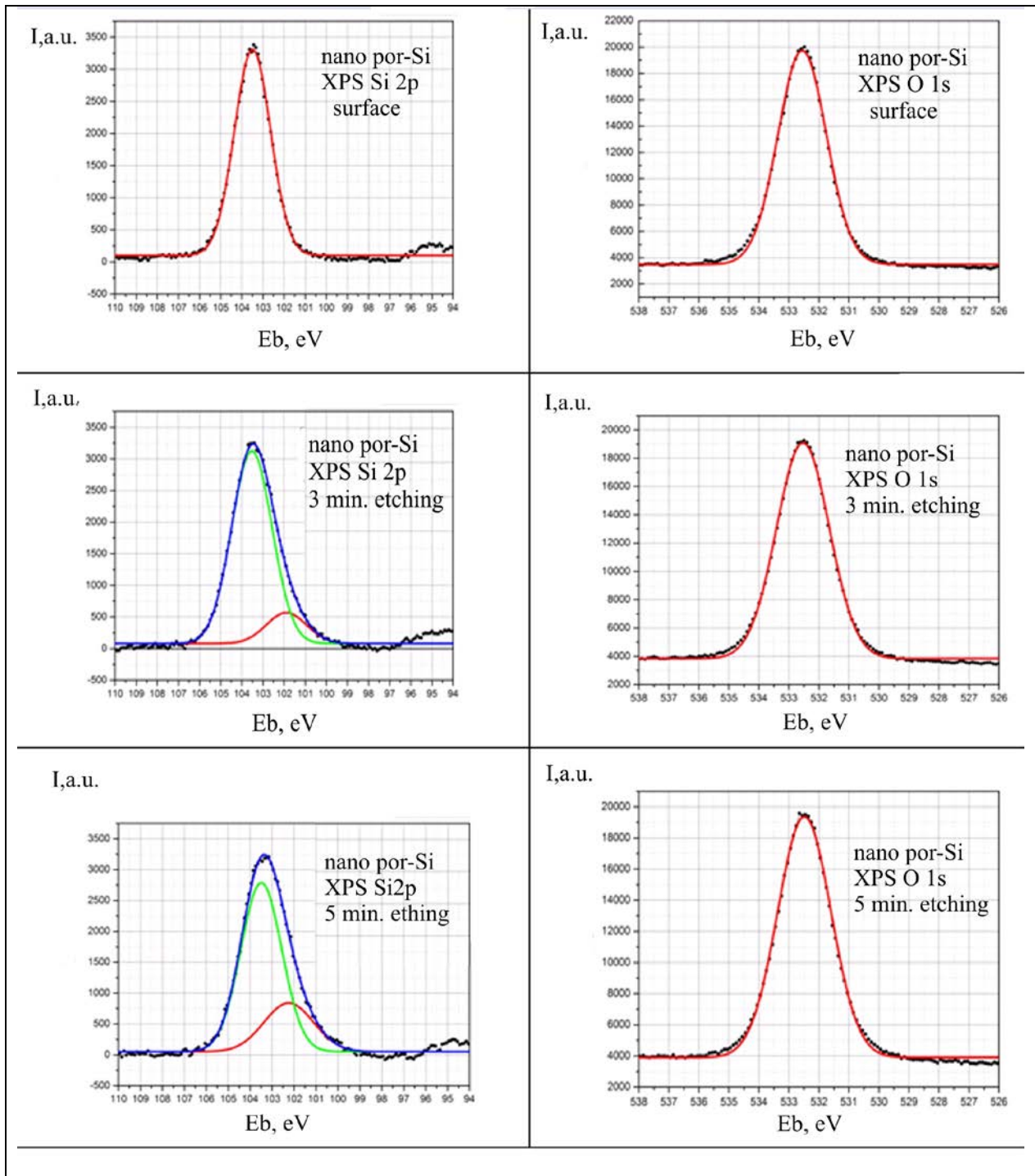


Рисунок 2.4. XPS Si 2p (слева) и O1s (справа) спектры нанопористого кремния, полученные при глубине анализа ~ 1 нм, 5 нм, 10 нм и результаты их моделирования.

Моделирование XPS O1s спектров пористого кремния оказывается малоинформативным и соответствует единственной линии связанного кислорода в диоксиде кремния с максимумом при 532.5 эВ, Наличие небольшого наплыва с максимумом в области $E_b = 530$ эВ на некоторых спектрах, вероятно, связано либо со сложными органическими загрязнениями, либо является сигналом от поверхностного оксида молибденового держателя [130], что коррелирует с данными, полученными в результате анализа обзорных XPS спектров.

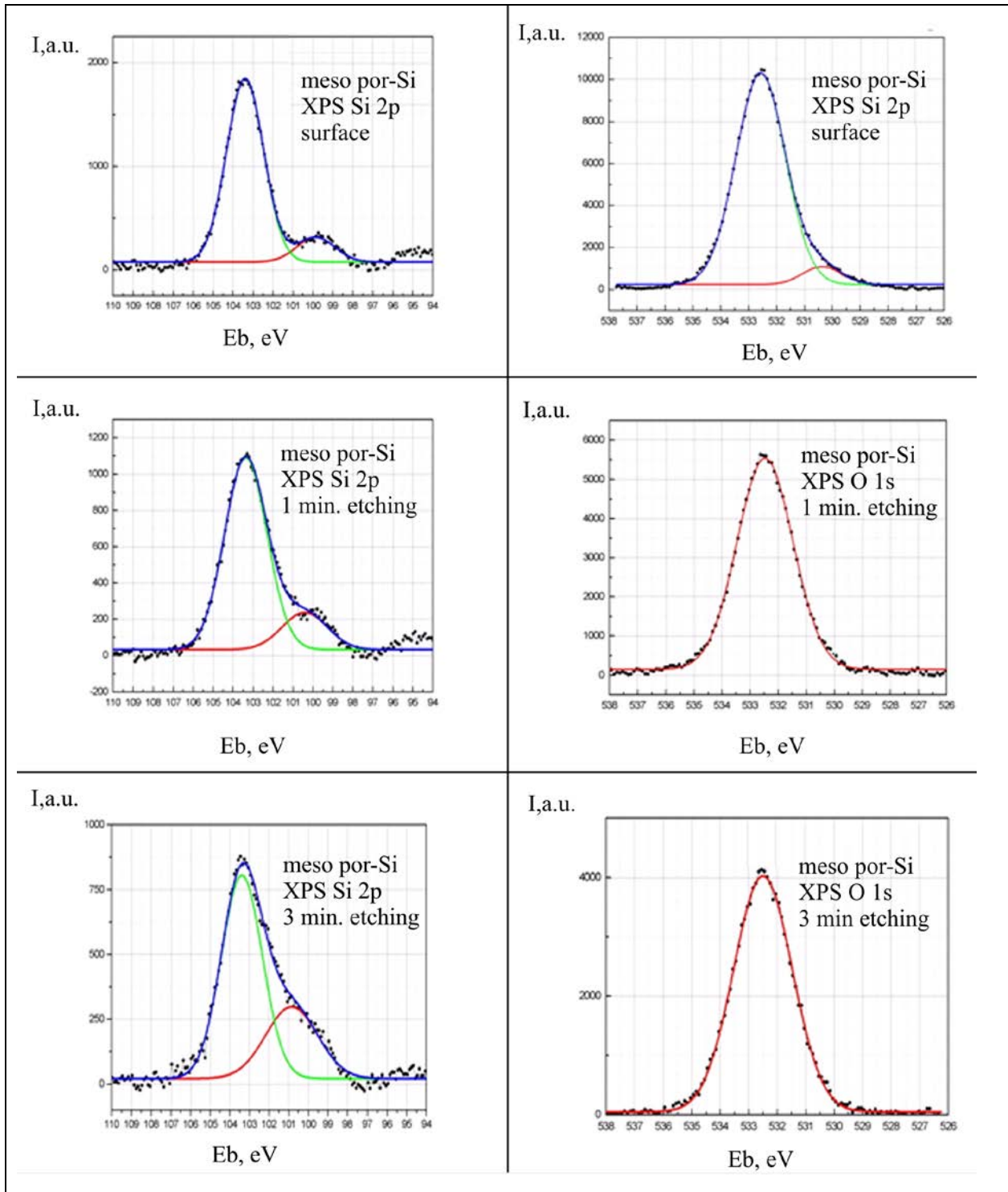


Рисунок 2.5. XPS Si 2p (слева) и O1s (справа) спектры мезопористого кремния, полученные при глубине анализа ~ 1 нм, 5 нм, 10 нм и результаты их моделирования.

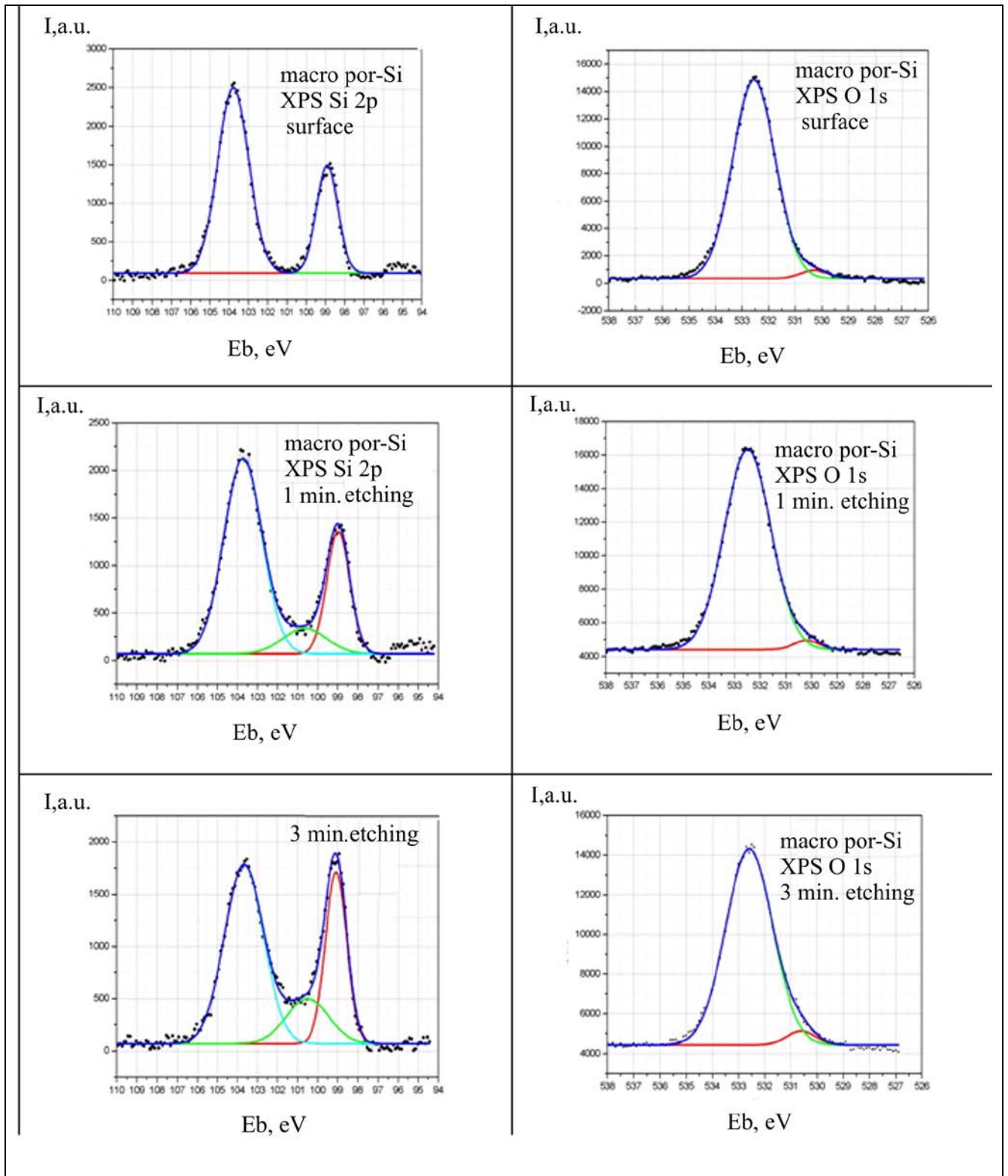


Рисунок 2.6. XPS Si 2p (слева) и O1s (справа) спектры макропористого кремния, полученные при глубине анализа ~ 1 нм, 5 нм, 10 нм и результаты их моделирования.

Послойное определение без разрушения фазового состава нано-, мезо- и макропористого кремния методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии USXES.

На рисунке 2.7 представлены USXES Si L_{2,3} спектры нанопористого кремния, снятые при глубине анализа образцов 10, 60 и 120 нм путем варьирования высокого напряжения на

разборной рентгеновской трубке с образцом на ее аноде. Моделирование фазового состава более глубоких, по сравнению с исследованными методикой XPS слоев, с использованием спектров эталонных соединений хорошо коррелирует с результатами, полученными методом XPS. Результаты моделирования фазового состава пористых слоев кремния различной толщины представлены в таблицах.

Так, в поверхностном слое нанопористого кремния толщиной 10 нм присутствуют, в основном, субоксиды и диоксид кремния с преобладанием первых (Таблица 2.1). Вклад кристаллического или аморфного кремния в спектр образца проявляет себя практически на уровне погрешности. Однако с увеличением глубины анализа мы наблюдаем рост и преимущественно низкокоординированного кремния. При этом при глубине анализа 120 нм содержание кремния в анализируемом слое увеличивается до 70-80 %.

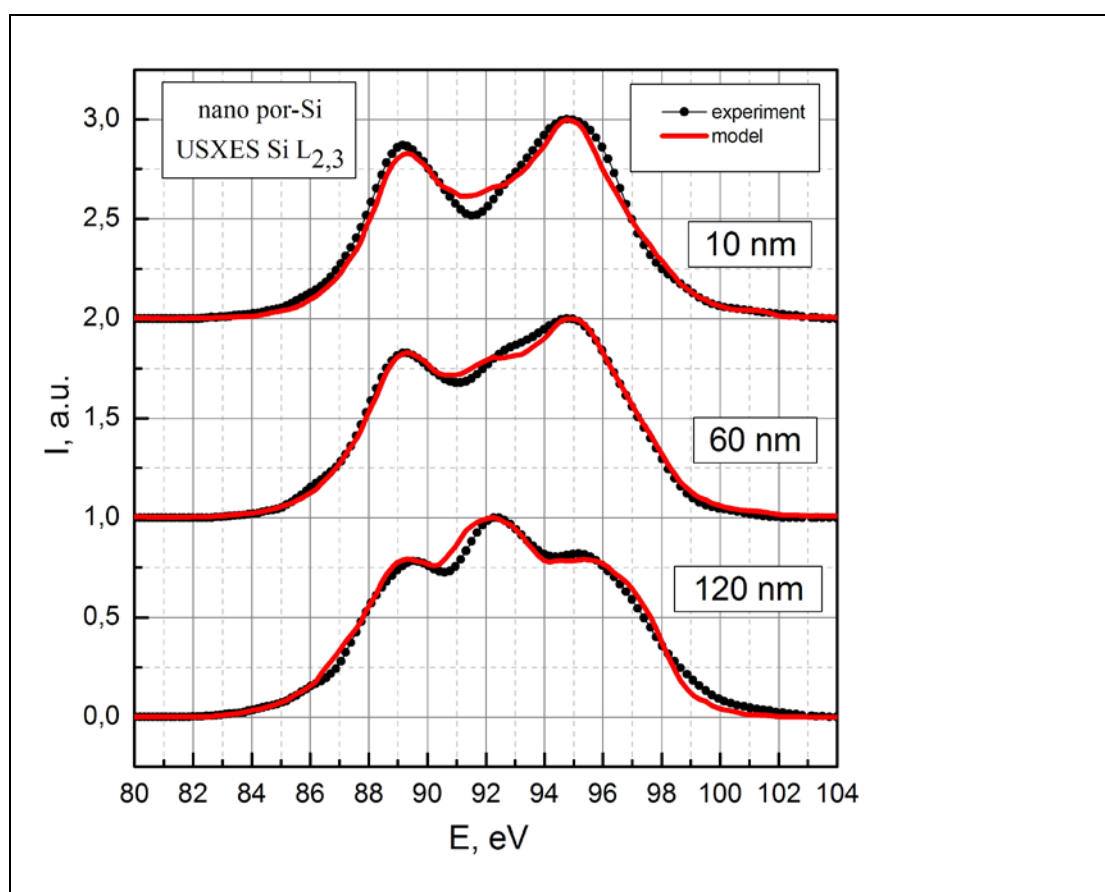


Рисунок 2.7. Экспериментальные и модельные USXES Si L_{2,3} спектры нанопористого кремния, снятые при глубине анализа образцов 10, 60 и 120 нм.

Таблица 2.1. Распределение компонент фазового состава в процентном соотношении для образца нанопористого кремния (№ 60)

Глубина анализа	c-Si, %	a-Si:H/Si _{1c} %	SiO _x , %	SiO ₂ , %	Погр., %
№ 60, 10 нм	9	0	63	28	8
№ 60, 60 нм	14.2	0/17.3	32.3	36	5
№ 60, 120 нм	10	0/68	21.5	0	6

Анализируя совокупность данных, полученных для нанопористого кремния методами XPS и USXES, можно предложить следующую модель этой структуры с учетом влияния длительного хранения ее на атмосфере. Поверхность нанопористого кремния, полученного стандартным электрохимическим травлением и затем хранившегося до начала проведения исследований около полугода, состоит, в основном, из диоксида кремния с появлением в более глубоких слоях субоксидов и неокисленного аморфного низкокоординированного кремния. Наиболее развитая площадь поверхности нанопористого кремния, по сравнению с мезо и макропористым кремнием, с течением времени приводит практически к полному ее окислению. В то же время малый размер пор и их «заращивание» оксидом кремния может препятствовать проникновению кислорода в более глубокие слои, препятствуя окислению кристаллического и частично разупорядоченного кремния, из которых изначально состоял весь пористый слой.

Экспериментальные и модельные USXES Si L_{2,3} спектры мезопористого кремния представлены На Рисунке 2.8.

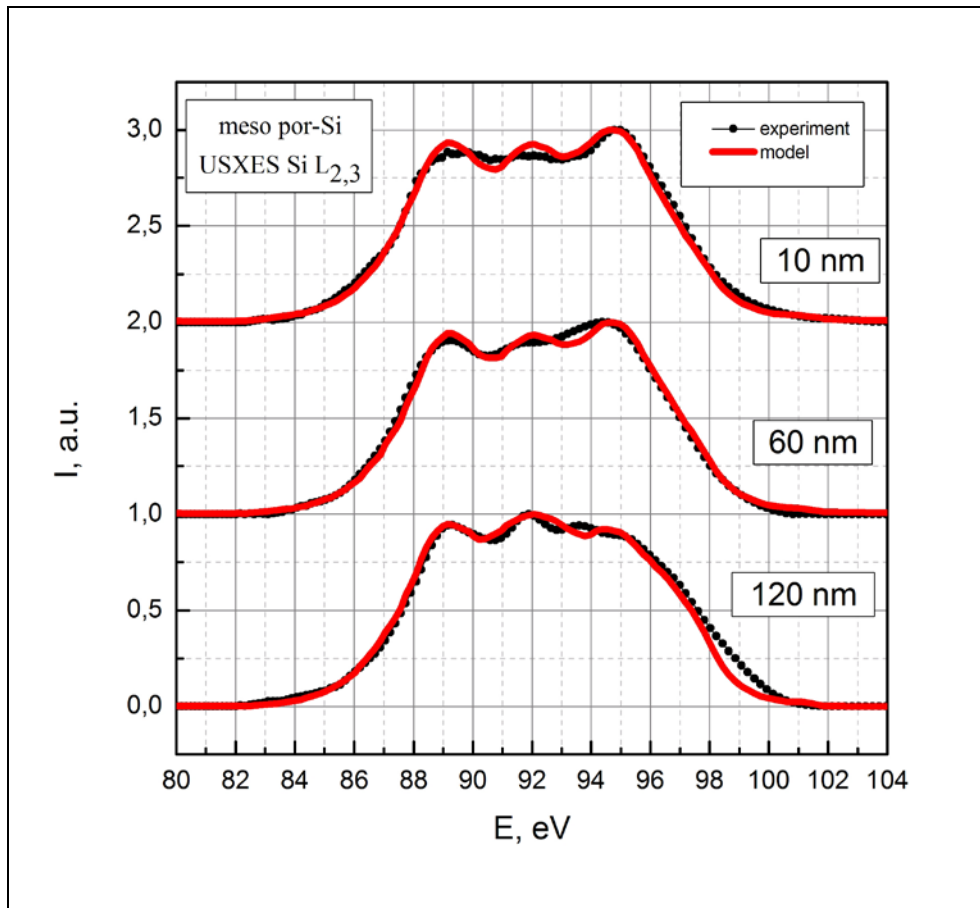


Рисунок 2.8. Экспериментальные и модельные USXES Si L_{2,3} спектры мезопористого кремния, снятые при глубине анализа образцов 10, 60 и 120 нм.

Моделирование USXES Si L_{2,3} спектров, полученных при глубине анализа от 10 до 120 нм, образца мезопористого кремния также хорошо соотносится с данными, полученными методом XPS. С увеличением глубины анализа продолжается медленное снижение вклада оксидов и субоксидов в фазовый состав пористого кремния с 60 до 40 процентов (таблица 2) и постепенное изменение степени окисления кремния с диоксида кремния на субоксид и глубже в аморфный и разупорядоченный кремний. При этом доля кристаллического кремния в образцах остается значительной на уровне 30 -40 %.

В целом из совокупности полученных данных можно предположить, что поверхность мезопористого кремния под действием естественного окисления в процессе длительного хранения в лабораторных условиях формируется следующим образом:

Поскольку система пор в мезопористом кремнии менее развита по сравнению с нанопористым, то есть, более толстые и редкие «столбы» в данной структуре отделены друг от друга большими по диаметру порами, то на поверхности пористого слоя даже в течение длительного времени полного окисления не происходит. В центре столбов остаются неокисленные кремниевые кристаллы/кластеры, покрытые сплошной оксидной «шапкой» с возможным присутствием небольшого промежуточного оксида между ними. Это позволяет

подобным образцам проявлять, к примеру, ФЛ свойства [127]. В целом же, благодаря большим размерам пор, сплошной (оксидной) пленки на поверхности не образуется и доступ кислорода вглубь образца сохраняется, что объясняет более плавное снижение доли оксидных фаз в глубине образца по сравнению с нанопористым кремнием.

Таблица 2.2. Распределение компонент фазового состава в процентном соотношении для образца мезопористого кремния (№ 4).

Глубина анализа	c-Si, %	a-Si:H/Si _{1c} %	SiO _x , %	SiO ₂ , %	Погр., %
№4, 10 нм	42	0	21	37	6
№4, 60 нм	33	0/9	30	28	5
№4, 120 нм	32	25/0	17	26	4

В случае макропористого кремния экспериментальные USXES Si L_{2,3} практически полностью совпадают со спектром эталонного монокристаллического кремния. Таким образом, по совокупности данных, полученных методами XPS и USXES спектроскопии, после длительного окисления на атмосфере в процессе старения полученный по нашей методике макропористый кремний представляет собой структуру из достаточно толстых (порядка нескольких сот нанометров) кристаллических столбов с наименее развитой поверхностью по сравнению с нано и мезопористым кремнием и разделенных порами с диаметром, равным или превышающим диаметры столбов. При этом поверхность столбов покрыта достаточно тонким (менее 10 нм) слоем оксидов, в котором происходит достаточно быстрое снижение степени окисления от полностью к частично окисленному и затем к неокисленному кристаллическому кремнию.

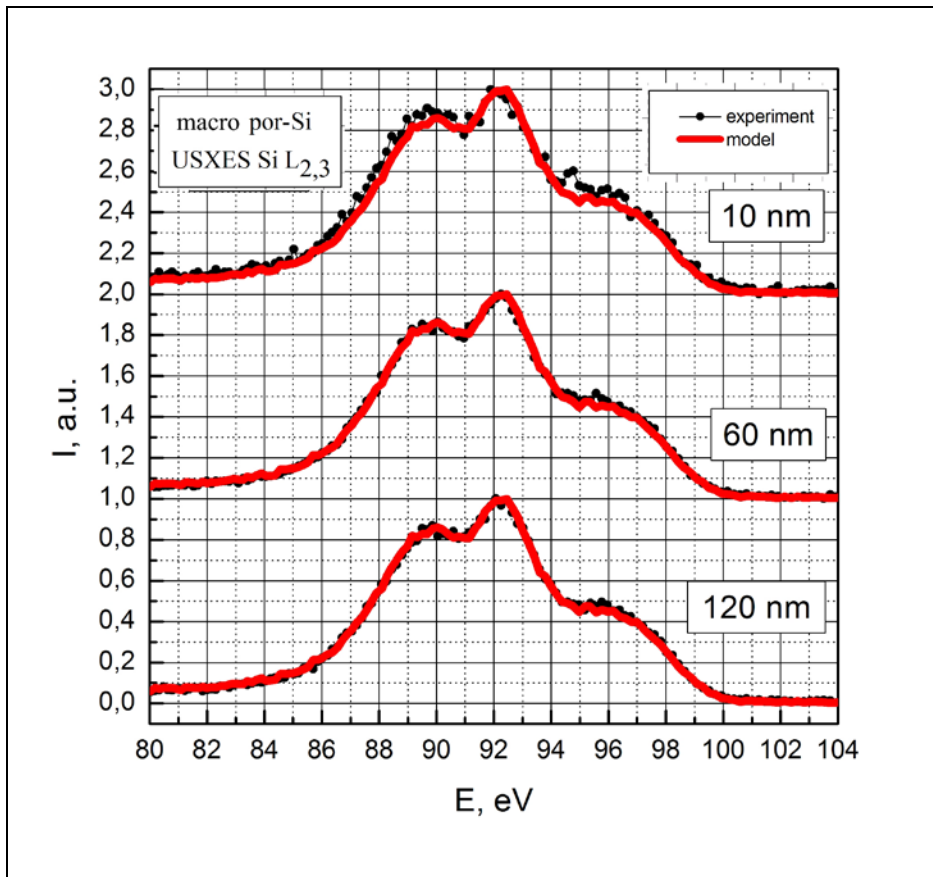


Рисунок 2.9. Экспериментальные USXES Si $L_{2,3}$ спектры макропористого кремния, снятые при глубине анализа образцов 10, 60 и 120 нм с наложенным на них эталонным спектром кристаллического кремния.

Таким образом, исследования состава пористого кремния с различным размером пор показали, что образцы после длительного хранения на атмосфере содержат фазы кристаллического, аморфного и разупорядоченного кремния, а также субоксида и диоксида кремния.

Поверхностный слой нанопористого кремния после длительного хранения на атмосфере состоит преимущественно из диоксида кремния с небольшой примесью субоксидов. Макропористый кремний представляет собой выраженную столбчатую структуру, состоящую в основном из кристаллического кремния, покрытого тонким слоем из субоксида и диоксида кремния. Мезопористый кремний представляет собой промежуточный вариант пористой структуры, в которой присутствуют как неокисленные так и окисленные фазы кремния. По мере удаления от поверхности доля оксидных фаз в составе пористого кремния для всех типов образцов уменьшается [136].

2. 2. Электронное строение пористого кремния, полученного без использования HF

Наиболее широко используемые методики получения пористого кремния основаны на электрохимическом травлении (или иногда химическом) пластин монокристаллического Si, где в качестве основного компонента раствора травления используется плавиковая кислота HF. Однако плавиковая кислота является сильно действующим токсичным веществом, которое может причинить серьезный вред здоровью человека и нанести вред окружающей среде. В связи с этим нами была опробована альтернативная методика электрохимического травления кремния [126,137,138], в которой вместо HF используется водный раствор фторида аммония NH_4F . Поскольку подвижность ионов NH_4^+ в растворе существенно меньше, чем у ионов водорода при использовании в качестве травителя раствора плавиковой кислоты HF, травление кремния происходит с заметно меньшей скоростью, поэтому к раствору добавлялся сильный окислитель, в нашем случае – азотная кислота.

Образцы пористого кремния получали анодным травлением в концентрированном водном растворе фторида аммония. Для увеличения скорости травления и, следовательно, толщины пористого слоя в раствор травления вводили азотную кислоту, а во избежание образования трудно растворимых аммониевых солей раствор дополнительно подкисляли серной кислотой до значения $\text{pH} = 4$. В качестве исходного кремния выбирались пластины Si (100), легированные фосфором с удельным сопротивлением $\rho = 0.3$ Ом·см. Пластины кремния с относительно низким удельным сопротивлением более удобны для травления по схеме с латеральным расположением электродов при травлении. После травления образцы промывали в дистиллированной воде, а затем полоскали в изопропиловом спирте, после чего высушивали на воздухе. Готовые образцы имели выраженный бурый цвет поверхности, а сам пористый слой получался достаточно рыхлым.

Для определения электронного строения и фазового состава полученных образцов использовали метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии рентгеновского поглощения. Ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия исследуемых образцов была выполнена на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500, глубина анализа составляла 20 нм [139]. Полученные спектры обрабатывались с помощью программы определения фазового состава [118,121].

Рентгеновские спектры вблизи L края поглощения (XANES) кремния были получены на канале Mark V синхротрона SRC университета Висконсин, США. Энергетическое уширение при получении спектров рентгеновского поглощения составляло не более 0.05 эВ, а вакуум в процессе получения спектров был около $7 \cdot 10^{-10}$ мм. рт. ст. Регистрация спектров проводилась в

режиме измерения тока с образца. Глубина анализа при получении указанных спектров составляла около 5 нм. Угол падения излучения на образец составлял около 30°.

Рентгеновские эмиссионные спектры и спектры поглощения были получены с участием основного $L_{2,3}$ -уровня Si. В соответствии с дипольными правилами отбора, рентгеновские эмиссионные (УМРЭС, USXES) Si $L_{2,3}$ -спектры отражают распределение (3s + 3d) состояний кремния в валентной зоне исследуемого материала. XANES $L_{2,3}$ -спектры поглощения отражают распределение 4s+4d незанятых состояний, соответственно [116].

Исследование состава образцов пористого кремния методом XPS в рамках данного эксперимента проводилось на канале Hermon синхротрона SRC университета Висконсин, США посредством измерения энергии связи E_b основных линий кремния Si 2p и кислорода O 1s. Глубина анализа составляла 1-2 нм.

Все полученные образцы перед исследованиями подвергались выдержке на атмосфере в течение 5 недель. Никакой специальной дополнительной обработки образцов не проводилось.

Изображения поверхности и скола полученных по новой методике образцов пористого кремния представлены на Рисунке 2.10. Для сравнения на этих же рисунках приведены изображения поверхности и скола образцов пор-Si, полученного по обычной технологии с применением плавиковой кислоты (п 3.1, «мезопористый» кремний). Из сопоставления изображений поверхности следует, что микрорельеф на поверхности образцов, полученных без использования HF, развит значительно сильнее, чем при получении по стандартной методике электрохимического травления в спиртовом растворе плавиковой кислоты. В стандартных образцах наблюдаются достаточно четко выраженные поры, которые на изображении поверхности проявляются в виде темных пятен с размером в поперечнике от 50 до 100 нм.

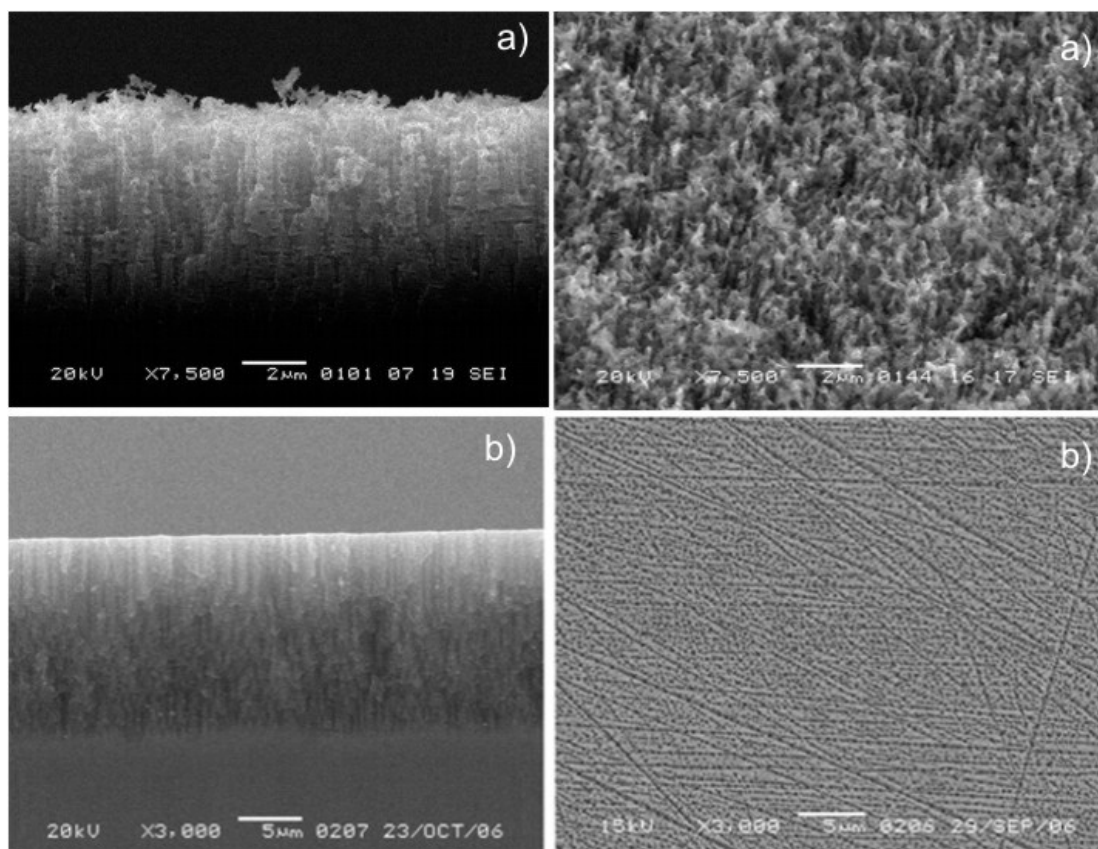


Рисунок 2.10. РЭМ снимки поверхности и сколов образцов пористого кремния: а) методика без плавиковой кислоты; б) методика с использованием плавиковой кислоты (РЭМ JSM-6380LV.).

На изображении скола образцов, полученных травлением в растворе фтористого аммония, видно, что поры имеют менее регулярный характер, чем в образцах, полученных травлением в HF. Стенки пор гофрированы, а в глубине пористого слоя имеется большое число пор с поперечным размером менее 100 нм, которые располагаются практически параллельно поверхности образца. Стенки пор, которые идут перпендикулярно поверхности, вблизи самой поверхности обрываются, образуя гофрированные столбы с поперечным размером порядка 100 нм, среднее расстояние между этими столбиками составляло ~ 200 нм, что сопоставимо морфологическим параметрам «макропористого» кремния, особенности строения поверхности которого были описаны в предыдущем пункте.

Несмотря на то, что образцы, полученные без использования плавиковой кислоты не проявили заметной фотолюминесценции в видимой части спектра, они потенциально могут быть использованы в других областях, например для сенсорики или как матрицы под магнитные материалы, поэтому исследование фазового состава их поверхности образцов представляет практический интерес.

Результаты анализа XPS Si 2p и O1s спектров образцов пористого кремния (Рисунок 2.11), полученного без использования плавиковой кислоты, который по морфологии можно

охарактеризовать как макропористый, а также стандартного мезопористого кремния достаточно хорошо согласуются с данными об атомном и электронном строении поверхности *por-Si*, представленными в п. 3.1, несмотря на существенные различия в методиках получения. Разложение на компоненты XPS Si 2p спектров макропористого кремния показывает практически полное отсутствие промежуточных оксидов кремния на поверхности образцов, которые у мезопористого кремния проявляются в виде одной из компонент спектра в области энергий связи 100.0-101 эВ. Пик с энергией связи 99,5 эВ, согласно базе стандартов NIST, соответствует элементарному кремнию. Для мезопористого кремния разложение на компоненты спектров XPS Si 2p показывает присутствие в поверхностном слое наряду с основной фазой диоксида кремния (103.5 эВ) второго максимума с энергией 100.0-100.5 эВ, соответствующего субоксиду кремния SiO_x с $x \leq 1$. Полоса XPS O1s имеет характерную для всех образцов кремния форму, основной пик на Eb=532.5 эВ, соответствует связям Si-O в диоксиде (субоксиде) кремния.

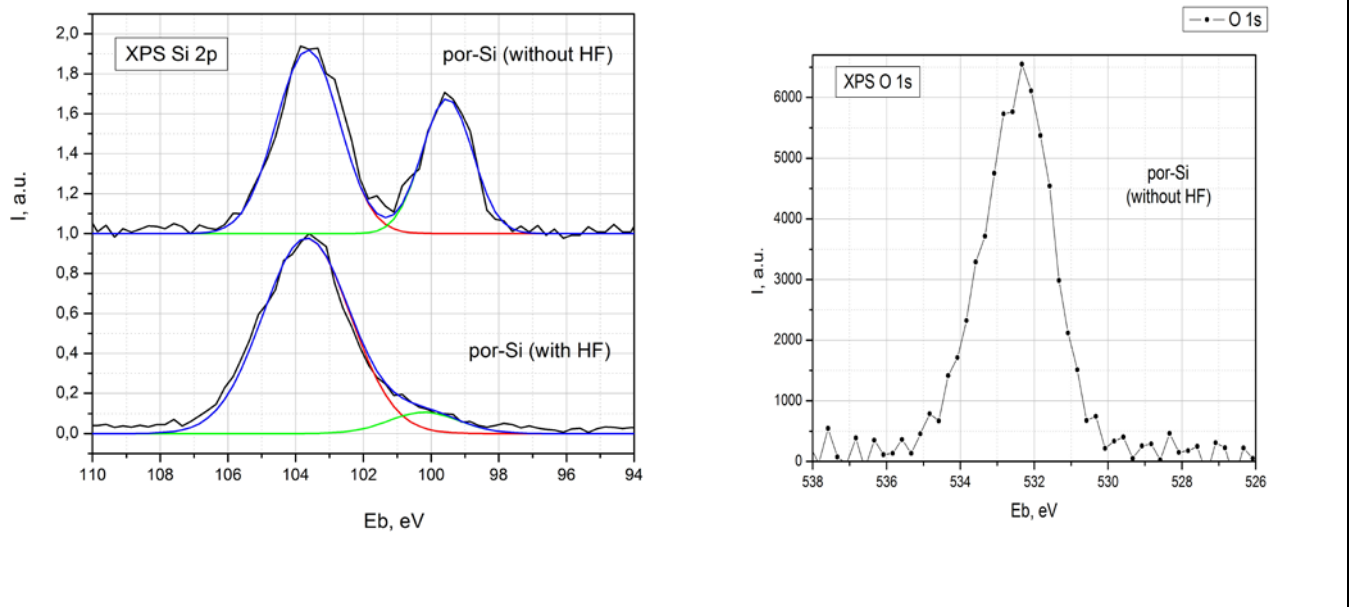


Рисунок 2.11. XPS Si 2p (слева) и O1s (справа) спектры пористого кремния, полученного без использования и с использованием HF, глубина анализа ~ 1-2 нм

Некоторое различие в соотношениях интенсивностей основных компонент XPS Si 2p спектров образцов, для которых между получением и съемкой спектров прошло 5 недель, в сторону уменьшения вклада компонент с большей степенью окисления по сравнению с подобными исследованиями (п.2.1) для образцов, выдержанных на атмосфере 6 месяцев могут быть вызваны естественным старением образцов [132,140], которое будет более подробно описано в следующих пунктах главы.

Si $L_{2,3}$ XANES спектры образцов, полученных без использования плавиковой кислоты, (глубина анализа ~ 5 нм) также существенно отличаются от спектров стандартного «мезопористого» кремния. Так, в стандартном пористом кремнии наблюдается типичный край поглощения ($E=100-104$ эВ), который соответствует сильно разупорядоченному кремнию, близкому к спектру аморфного гидрированного кремния a-Si:H [141]. С другой стороны, в кремнии, полученном без использования HF, вместо края поглощения, напротив, появляется провал в спектре со слабо выраженной структурой, который по форме напоминает обращенную структуру края поглощения кристаллического кремния, причем относительная величина провала возрастала с уменьшением угла падения рентгеновского излучения на исследуемый образец. Подобное поведение края рентгеновского поглощения достаточно часто наблюдается при исследовании наноструктур кремния методом XANES [142,143].

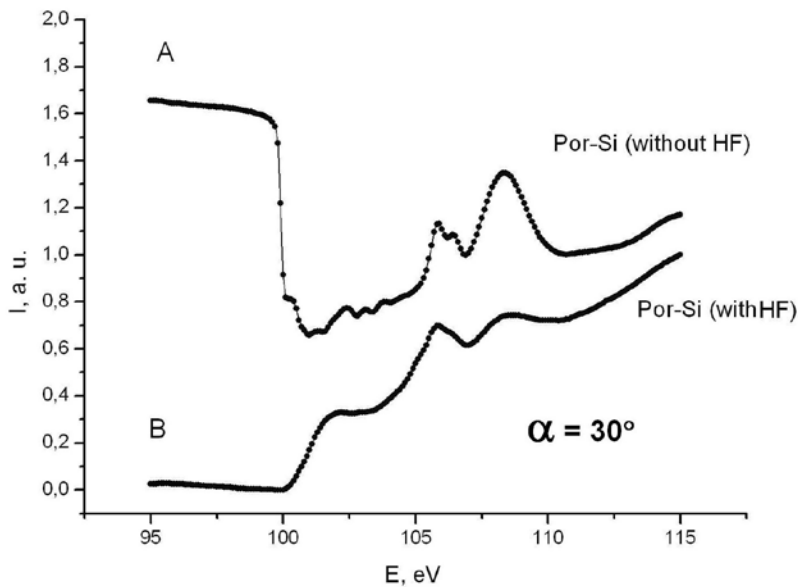


Рисунок 2.12 XANES спектры образцов пористого кремния: а) травление без использования плавиковой кислоты, в) травление с использованием плавиковой кислоты.

В области края поглощения, отвечающего оксиду кремния (105-112 эВ), форма спектра поглощения для образцов, полученных без использования HF, соответствует краю поглощения SiO_2 [144]. В спектре стандартного пористого кремния, в области поглощения, отвечающей связям Si-O, наблюдаются два пика со слабо выраженной структурой и иным соотношением интенсивностей по сравнению со спектром поглощения SiO_2 . Таким образом, можно считать, что степень окисления кремния на поверхности пористого слоя в образцах заметно отличается.

Рассмотрим рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры образцов por-Si, полученные при энергии возбуждающих электронов 1,5 кэВ, что соответствует глубине анализируемого слоя

20нм (Рисунок 2.13). Энергия по шкале абсцисс отложена относительно основного $L_{2,3}$ -уровня кремния. Визуальное сопоставление спектров пористого кремния, полученного по новой методике с использованием фторида аммония, со спектрами образцов, полученных травлением Si в растворе плавиковой кислоты, показывает, что и левое и правое плечо в спектре первого образца ниже, чем в спектре мезопористого кремния, но особенно хорошо заметно отличие в относительной интенсивности правого плеча. Следует отметить, что правое плечо спектра имеет слабо выраженный максимум в области около 95 эВ и отвечает связям типа Si-O. Это означает, что пористый кремний, полученный по методике без использования плавиковой кислоты, окислен гораздо в меньшей степени, чем пор-Si, получаемый по стандартной методике.

Действительно, анализ фазового состава показывает, что содержание оксидной фазы в образце, полученном без HF, при глубине анализа 20 нм спустя 5 недель после получения образцов не превышает 10 процентов (SiO_x/SiO_2). Остальные 90 процентов представляет собой кристаллический кремний или близкий к нему частично разупорядоченный. Аналогичная процедура для образца, полученного по стандартной методике показала присутствие на поверхности ~35% стехиометрического SiO_2 и около 65% неокисленного низкокоординированного кремния ($Si_{1c}/a-Si:H$). При этом оба образца хранились на атмосфере в течение одинакового промежутка времени в одинаковых условиях.

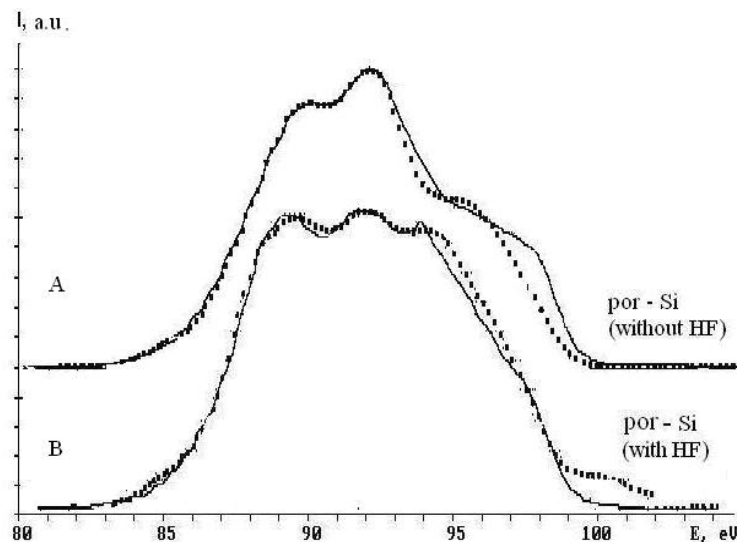


Рисунок 2.13. USXES Si $L_{2,3}$ спектры образцов пористого кремния: А-травление без использования плавиковой кислоты, В- травление с использованием плавиковой кислоты.

По совокупности полученных данных можно резюмировать, что при получении макропористого кремния электрохимическим травлением с-Si в водном растворе фторида аммония (без использования плавиковой кислоты) содержание оксидной фазы кремния в глубине пористого слоя незначительно, в то же время, когда на самой поверхности (слой толщиной до 5 нм) вклад совершенного оксида кремния SiO₂ существенен. Следует отметить, что к аналогичным результатам мы пришли в случае получения пористого кремния с использованием плавиковой кислоты в п. 2.1. Полученные образцы характеризуются большим размером пор и наличием гофрированных «столбов» Si на поверхности [126].

Таким образом, мы получили, что для макропористого кремния, полученного по различным методикам, хранящегося в лабораторных условиях, и особенностью морфологии которого является наличие достаточно крупных (диаметром 150 нм и выше) вертикальных столбов, разделенных порами такого же размера, характерным является преимущественно кристаллический или близкий к нему состав кремниевых нитей, покрытых тонкой (менее 5 нм) оксидной оболочкой.

При этом можно предположить, что в случае мезо и нанопористого кремния, более развитая система пор будет способствовать разделению кремниевых фрагментов на более мелкие, увеличению площади удельной поверхности структуры и, при прочих равных условиях, более глубокому проникновению кислорода вглубь пористого слоя при воздействии с атмосферой, что приводит более глубокому окислению. Аналогично для подобных структур можно ожидать более высокую нитридизацию, гидрогенизацию или внедрение других элементов из газовой среды по сравнению с макропористым.

2.3. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния.

Пористый слой включает в себя кристаллический кремний (как правило, в наноформе), различные формы аморфного и разупорядоченного кремния, а также дефектные оксиды SiO_x и стехиометрический диоксид кремния SiO_2 [132,140,145], соотношения которых, как было показано, широко варьируется от поверхности к объему и зависит от размера пор.

Для практического применения пористого кремния, связанного с созданием люминесцентных приборов, важно исследовать как базовые закономерности естественного старения por-Si , под которым мы понимаем взаимодействие образцов с атмосферой в лабораторных условиях, так и его особенности для различных морфологических типов por-Si , для конкретных методик получения.

Метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии USXES, который мы широко используем для изучения электронной структуры неупорядоченных систем, крайне полезен для изучения состава подобных неоднородных систем, поскольку предоставляет информацию о ближайшем химическом окружении атомов в материале [116] и позволяет нам определять химические связи, характерные для указанных выше фаз и их соотношение при различной глубине анализа от ~ 10 до ~ 120 нм [119]. Важно и то, что согласно оценкам, для кремниевых структур глубина возбуждения ФЛ при воздействии лазерного излучения $\lambda=337$ нм, составляет ~ 10 - 20 нм, поэтому логично искать корреляции состав/свойства по данным ФЛ и USXES именно при этой глубине анализа [132, 141].

Образцы пористого кремния были получены электрохимическим анодным травлением пластин кремния n-типа КЭФ (111) (легированных фосфором), с удельным сопротивлением $0.3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ с использованием HF, изопропилового спирта и перекиси водорода [140,145]. Образцы por-Si были выдержаны на атмосфере в течение 1, 3, 7, 14 и 40 дней. В процессе естественного старения образцов, выдержанных на атмосфере от 1 до 40 дней были проведены исследования распределения плотности состояний в валентной зоне por-Si методом USXES и их фотолюминесцентных свойств.

$\text{Si } L_{2,3}$ -спектры образцов пористого кремния были получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500. Глубина анализа образцов составляла 20 нм. Моделирование USXES спектров проводилось весовыми коэффициентами с помощью оригинальной программы. При моделировании $\text{Si } L_{2,3}$ – спектров образцов por-Si использовались эталонные спектры монокристаллического кремния c-Si, аморфного гидрированного кремния a-Si:H, низкокоординированного кремния Si(lc) (с координационным числом $\sim 2,5$ - 3 наблюдалась в аморфных плёнках Si [120]), разупорядоченный кремний после

имплантации аргоном SiAr, субоксида кремния SiO_x ($x \sim 1,3$) и двуокиси кремния SiO_2 [120,121].

Исследования фотолюминесценции образцов проводились на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе на основе монохроматора МДР-4. Согласно оценкам, для кремниевых структур глубина возбуждения ФЛ при воздействии лазерного излучения $\lambda=337$ нм, со временем импульса $\tau \sim 10$ нс, и энергией в импульсе 20 мДж, составляет ~ 10 -20 нм.

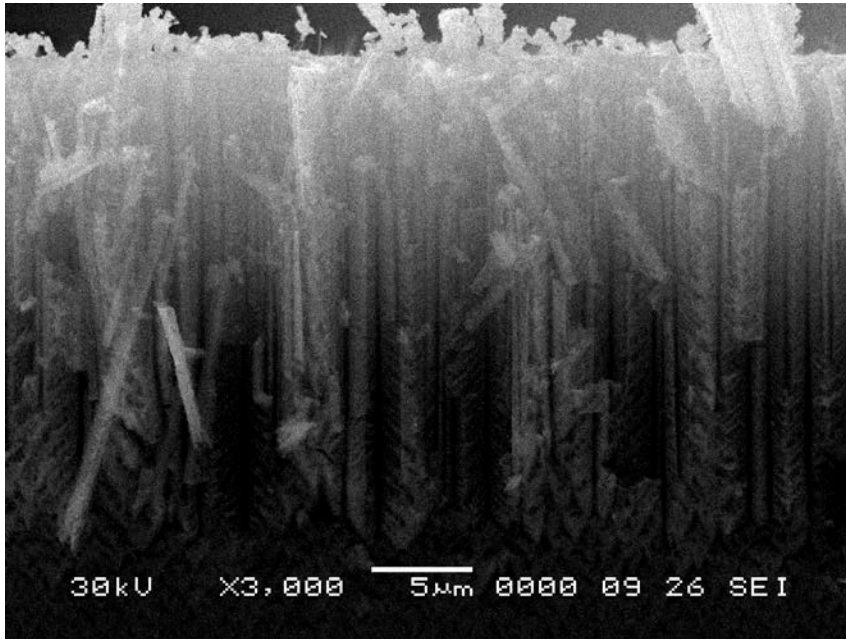


Рисунок 2.14. РЭМ-изображение скола образца пористого кремния, полученного на подложке КЭФ (111) по стандартной методике на пластинах КЭФ (111) (РЭМ JSM-6380LV)[140].

Для образца пористого кремния наблюдается характерная для данной методики получения развитая морфология поверхности, которая сохраняется в процессе естественного старения. [146]. Присутствуют крупные вертикальные поры размерами 50-100 нм («мезопористый») с ответвлениями по семейству плоскостей $\langle 110 \rangle$ диаметрами ~ 10 -20 нм.

Экспериментальные Si $L_{2,3}$ - USXES спектры образцов por-Si (точечные линии) с выдержкой на атмосфере от 1 дня до 40 дней и спектры, полученные в результате моделирования (тонкая сплошная линия) представлены на Рисунке 2.15а. На Рисунке 2.15б приведены спектры эталонных образцов, которые использовались нами для получения модельных спектров суммированием с различными весовыми коэффициентами.

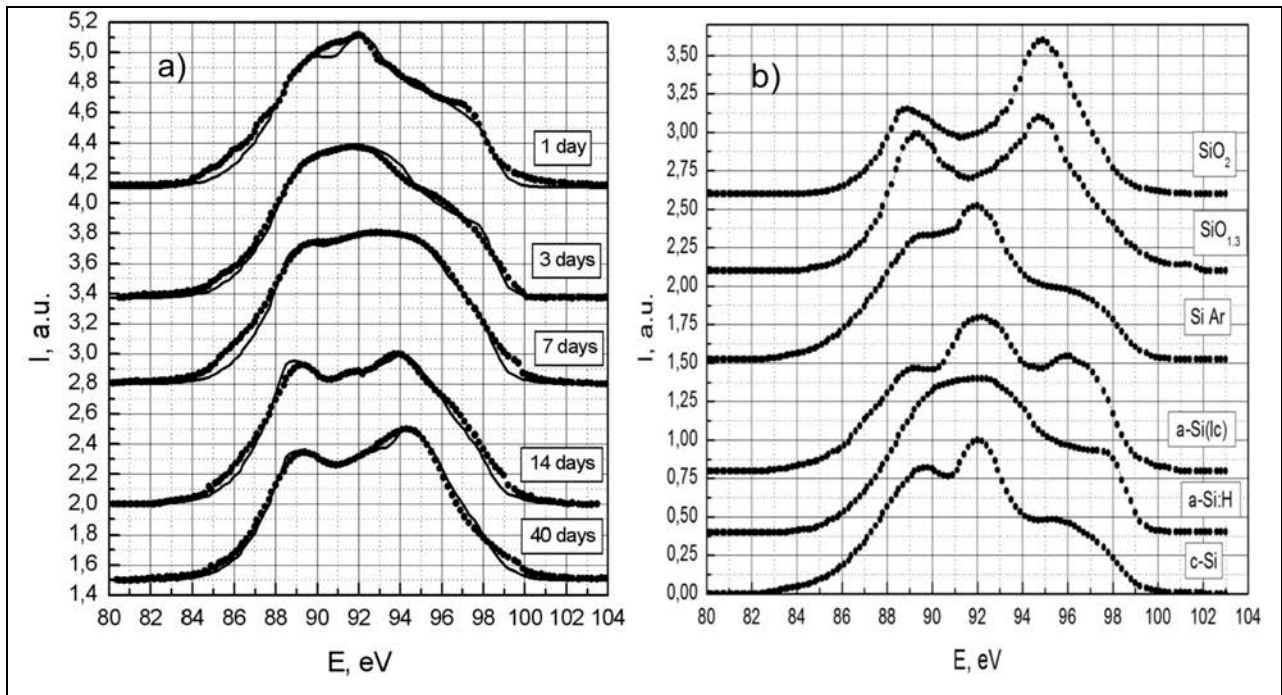


Рисунок 2.15. Si L_{2,3} USXES спектры образцов пористого кремния, полученных на подложках КЭФ (111) и выдержанных на атмосфере от 1 до 40 дней (а), Si L_{2,3} USXES спектры эталонных образцов (б). Глубина анализа образцов 20 нм. Непрерывная линия – модельный спектр.

Сравнивая экспериментальные спектры por-Si со спектрами эталонных фаз (Рисунок 2.15 б) по наличию и форме особенностей спектры можно условно разделить на 2 группы: в свежеприготовленных образцах 1, 3 и 7 дней естественного старения на воздухе значителен вклад аморфных и кристаллической фаз кремния, а в образцах с выдержкой на атмосфере 14 и 40 дней велика доля оксидов кремния.

Следует учитывать то, что методика USXES позволяет определять локальную парциальную плотность состояний, характерную для связей в первой координационной сфере данного атома, соответствующую определенной фазе вещества. Поэтому по результатам анализа образцов, выдержанных на атмосфере 1 и 3 дня мы получаем процентное содержание атомов кремния, имеющих между собой связи, характерные для фазы кристаллического кремния, которые распределены в определенном объеме и при этом могут не образовывать полностью сформированных стабильных нанокристаллов. В естественных условиях по мере окисления возможно изменение параметров этих связей в поверхностном слое, обусловленных влиянием напряжений при перестройке поверхности пористого слоя. В результате происходит увеличение содержания разупорядоченного кремния.

Анализ данных моделирования Si L_{2,3} USXES - спектров показал (Таблица 1), что в поверхностном слое пористого кремния толщиной менее 20 нм присутствуют кристаллический кремний, фазы аморфного кремния, оксиды и субоксиды кремния, что, в целом, характерно для

подобных структур. С увеличением времени выдержки образцов на атмосфере происходит окисление пористого слоя, что выражается в изменении соотношения фаз кристаллического, аморфного кремния и оксидных фаз в пользу последних. Полученные результаты согласуются с известными данными [147].

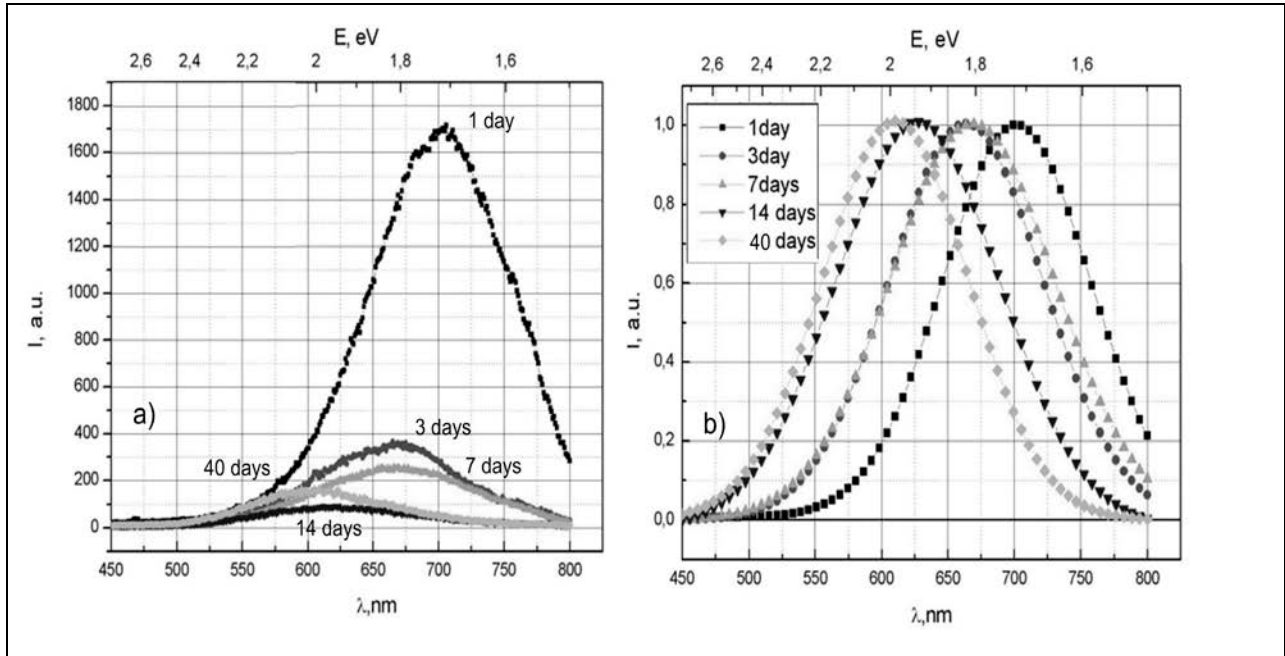


Рисунок 2.16. Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния n-типа, выдержанных на атмосфере от 1 до 40 дней: а) без нормировки, б) нормированные на единицу.

Спектры фотолюминесценции исследуемых образцов пористого кремния представлены на Рисунке 2.16а и 2.16б. У свежеприготовленных образцов интенсивность I ФЛ максимальна, затем через 3 дня она значительно снижается и в течение последующих сорока дней падение интенсивности замедляется (Таблица 2.3). При этом пик ФЛ образцов с течением времени сдвигается в сторону больших энергий (меньших длин волн) с 1.75 эВ до 2 эВ при незначительном уширении полос ФЛ пористого кремния с 0.35 до 0.45 эВ.

Таблица 2.3. Сводная таблица фазового состава и характеристик ФЛ образцов пористого кремния n-типа, выдержанных на атмосфере от 1 до 40 дней.

Фазовый состав por-Si, %						Характеристика ФЛ			
Дни	“a-Si”			c-Si	SiO _x + SiO ₂	Погрешность, %	Пик ФЛ E, эВ	Полуширина пика ФЛ, эВ	I ФЛ, отн. ед.
	a-Si:H	a-Si _{1c}	a-Si:H + a-Si _{1c}						
1	43	5	48	42	10	7	1.76	0.34	1700
3	72	6	78	0	22	6	1.85	0.39	370
7	37	17	54	0	46	8	1.85	0.41	260
14	11	26	37	0	63	7	1.95	0.46	100
40	9	34	43	0	57	6	2	0.44	160

Сопоставление данных USXES и ФЛ полученных от 1 до 40 дней от получения образцов показывает (Таблица 1), что одновременно с появлением дефектного оксида кремния в фазовом составе пористого кремния происходит снижение интенсивности ФЛ образцов, при этом интенсивность ФЛ минимальна при максимальном вкладе SiO_x в фазовый состав образцов и максимальна при незначительном вкладе дефектного оксида в поверхностном слое свежеприготовленного пористого кремния. Можно предположить, что в данном случае дефекты SiO_x в поверхностном слое пористого кремния являются центрами безызлучательной рекомбинации, преимущественно негативно влияющей на его излучающие свойства в видимом диапазоне. Доля оксидных фаз кремния с течением времени выдержки на атмосфере увеличивается. Подобная ФЛ в области 1.75 - 2 эВ характерна для пористого кремния и кремниевых наноструктур, включающих в себя кристаллы/кластеры размерами ~ 3 – 4 нм [132,148]. Изменение положения пика ФЛ в сторону больших энергий, по результатам моделирования Si L_{2,3} USXES спектров пористого кремния, происходит одновременно с уменьшением содержания нанокристаллической и разупорядоченных фаз кремния по отношению к оксидным фазам в процессе естественного старения. В рамках квантово – размерной модели сдвиг пика фотолюминесценции por-Si в сторону меньших длин волн/больших энергий можно вполне связать с изменением размеров

нанокристаллов/кластеров кремния в процессе окисления, приводящего для них к увеличению ширины запрещенной зоны (оптической щели).

Таким образом, анализ данных об атомном и электронном строении образцов показал влияние фазового состава пористого кремния КЭФ (111) на интенсивность и положение пика фотолюминесценции образцов. Положение пика ФЛ образцов меняется в пределах 1.75 - 2 эВ одновременно с уменьшением общего вклада нанокристаллической и аморфных фаз кремния в составе por-Si и изменения соотношений между ними. Увеличение относительного содержания дефектных оксидов и SiO_2 при естественном старении пористого кремния приводит к значительному снижению интенсивности ФЛ.

Помимо представленных выше данных о естественном старении por-Si:KЭФ(111) в течение 1- 40 дней после получения, были проведены дальнейшие исследования старения этих образцов методикой USXES с выдержкой на атмосфере до 8 месяцев, при глубине анализа 60 нм. По данным их моделирования с использованием спектров эталонных фаз для наглядности были построены соответствующие графические зависимости изменения содержания кристаллической c-Si , аморфной/разупорядоченной ($\text{a-Si:H} + \text{a-Si}_{\text{lc}}$) и оксидных фаз ($\text{SiO}_x + \text{SiO}_2$) в образцах в зависимости от времени экспозиции (Рис 2.17а), при этом параллельные исследования для этих образцов были проведены с использованием методики XANES (Рисунок 2.17 с) [140].

Следует отметить, что после 40 дней выдержки на атмосфере интенсивность ФЛ для данных образцов снизилась более чем на порядок (Рисунок 2.16) и погрешность измерений ФЛ существенно выросла. Поэтому при больших временах выдержки на атмосфере для этих образцов имеет смысл обсуждать естественное старение образцов отдельно, а какие-либо корреляции между ФЛ свойствами и строением обсуждать только на качественном уровне. Полученные по данным USXES тренды изменения соотношения неокисленных и окисленных фаз в пористом кремнии (рис . 2.17а) с течением времени показывают, что наиболее активно процессы фазового преобразования, преимущественно окисления, протекают в первые две недели - месяц после получения образцов и далее фазовый состав меняется достаточно медленно как при глубине анализа 20 нм, так и 60 нм. При этом с увеличением глубины анализа вклад неокисленных фаз кремния в составе пористого слоя растет, что коррелирует с результатами, полученными в п. 2.1. Аналогичные корреляции также наблюдались и для образцов, полученных на c-Si , легированном сурьмой (Sb). [140].

На Рисунке 2.17с представлена подборка $\text{Si L}_{2,3}$ XANES спектров образцов, отражающих изменение распределения плотности электронных состояний в зоне проводимости por-Si в процессе естественного старения (глубина анализа ~ 5 нм). Сопоставляя тонкую структуру края рентгеновского поглощения в области 100-104 эВ и спектры эталонных фаз (Рисунок

2.17b), можно ответить, что данный участок спектра по форме соответствует сильно разупорядоченному кремнию, близкому к спектру аморфного гидрированного кремния a-Si:H, особенностью которого в этой области является отсутствие тонкой структуры, свойственной кремнию элементарному.

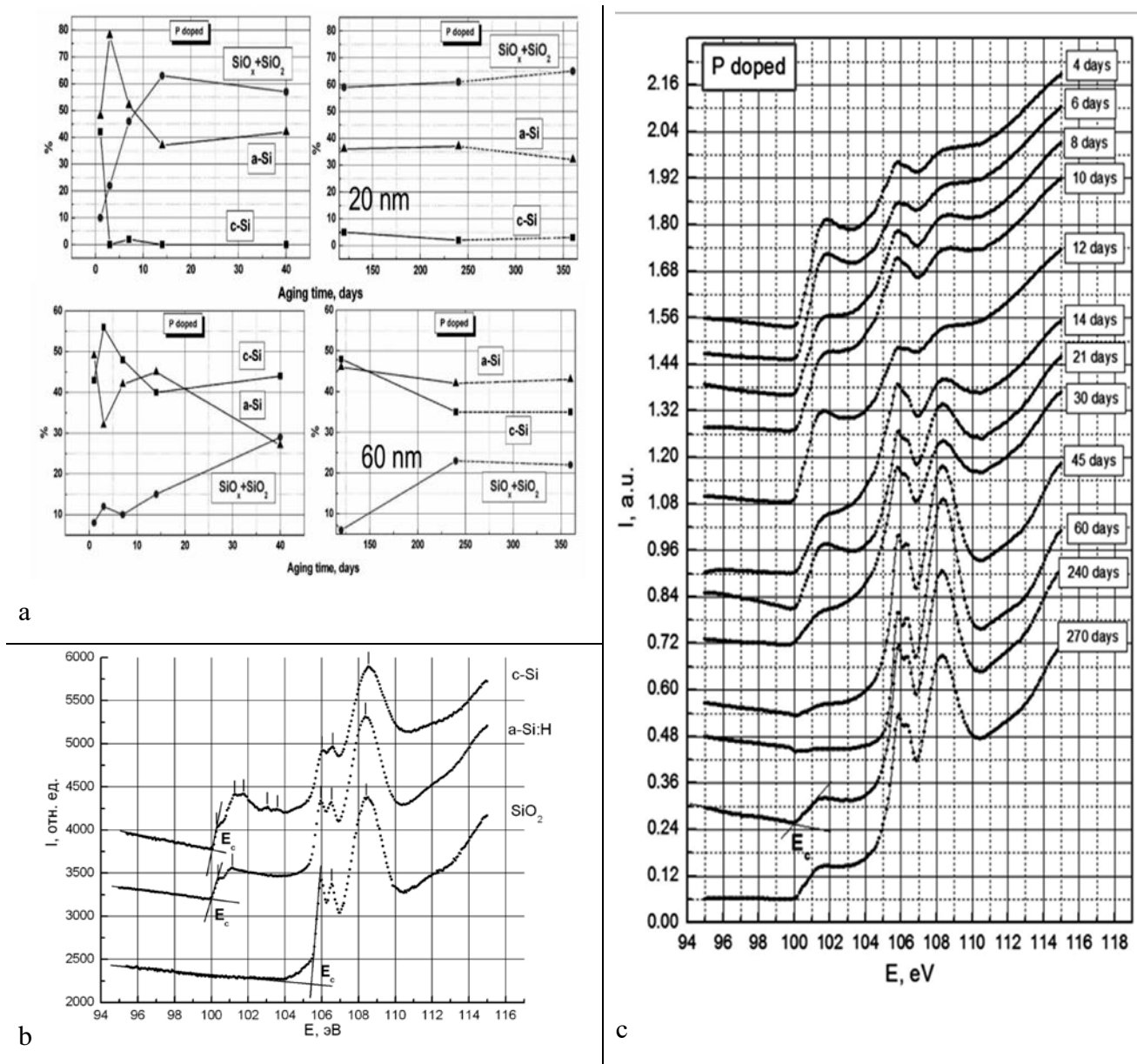


Рисунок 2.17. а) Графические зависимости изменения содержания кристаллической c-Si, аморфной/разупорядоченной и оксидных фаз (по данным USXES) в образцах в пор-Si:КЭФ (111) в зависимости от времени экспозиции, б) XANES Si L_{2,3} спектры эталонных образцов ($\theta = 90^\circ$). в) XANES Si L_{2,3} спектры образцов пористого кремния, полученного на пластинах КЭФ (111).

Это свидетельствует о присутствии на поверхности кремниевых наностолбов существенного количества аморфного кремния, и подтверждает данные о присутствии аморфного слоя согласно результатам метода USXES. Вклад аморфного кремния в состав

поверхности образцов в процессе естественного старения уменьшается. Этот процесс На Рисунке 2.17с наблюдается как уменьшение соотношения интенсивностей главных краев поглощения $\text{Si } L_{2,3}$ элементарного кремния (102 эВ) и $\text{Si } L_{2,3}$ диоксида кремния (105,8 эВ), характеризующее толщину слоя оксида на образце [148].

Тонкая структура особенностей XANES в области 106 – 107 эВ и 108 эВ для образца монокристаллического кремния (Рисунок 2.17b) соответствуют естественному оксиду, формирующемуся на поверхности c-Si. Дублет (~ 106 эВ) появляется вследствие спин-орбитального расщепления основного уровня Si 2p. Сходные пики с близким расположением и структурой появляются в a-Si как результат естественного окисления на воздухе.

Для пористого кремния в области края поглощения, отвечающего оксиду кремния (105-110 эВ), при выдержке наблюдаются два пика со слабо выраженной структурой и иным по сравнению со спектром поглощения стехиометрического SiO_2 соотношением интенсивностей $I_{a_1(3s)}/I_{t_2(3p)}$ (105.8 эВ/108.2 эВ), характеризующим характер гибридизации s,p состояний σ^* -связей кремний –кислородного тетраэдра естественного оксида [148,149]. Поскольку такая перестройка XANES спектра в этом диапазоне энергий может быть только вследствие изменения ближайшего соседнего окружения для атомов кремния ионами кислорода, полученные результаты позволяют заключить, что результат окисления поверхности por-Si при небольших временах экспозиции не соответствует естественному оксиду SiO_2 , а представляет собой смесь оксида SiO_2 и субоксида SiO_x . При этом с течением времени одновременно с уменьшением вклада a-Si мы наблюдаем доокисление SiO_x до SiO_2 . Таким образом, по данным USXES и XANES процессы естественного старения por-Si определяются взаимодействием поверхности пор с кислородом, при этом происходит окисление образовавшегося в процессе электрохимического травления на стенках пор аморфного и частично разупорядоченного кремния, формирование субоксидов кремния и их окисление до полного оксида. При этом в первые дни после получения образцов и ближе к поверхности эти процессы идут более интенсивно.

2.4. Исследования особенностей роста и оптических характеристик многослойных образцов пористого кремния, выращенных на подложках n-типа с эпитаксиально нанесенным p⁺-слоем.

Процессы изменения состава поверхности por-Si , связанные с влиянием окружающей среды, такие, как образование на поверхности пор и отдельных кристаллитах связей типа Si-H , Si-OH и частичное окисление поверхности достаточно сложно контролировать. Эти процессы могут способствовать появлению дополнительных излучательных уровней, что также может приводить к увеличению ширины полосы ФЛ. Следовательно, необходимо проводить поиск альтернативных способов управления параметрами por-Si для уменьшения ширины полосы люминесценции и стабилизации параметров во времени. Эту проблему можно попробовать решить, формируя многослойные структуры на основе por-Si , такие как интерференционные зеркала или многослойные оптические фильтры [150].

Возможность формирования многослойных структур с использованием пористого кремния основана на особенностях процесса электрохимического травления кремния. Фактически такое травление является автолимитированным процессом, то есть процессом, в котором на конечный диаметр поры существенно влияет расположение соседних пор, и где наиболее активные процессы выхода атомов кремния из объема подложки проходят на их дне [89].

Известны два подхода к формированию многослойных структур на основе пористого кремния, связанные, по сути, с изменением пористости в различных слоях. В первом подходе используется изменение плотности тока в процессе травления при достижении определенной толщины пористого слоя [151]. Второй подход основан на изменении степени легирования подложки с глубиной. Первый подход более удобен в применении, зато второй обеспечивает более резкие границы между отдельными слоями, при условии, что такие слои с разной степенью легирования получены методом эпитаксии.

В первом варианте, когда изменение пористости определяется только областью изменения фронта травления, необходимо тщательно контролировать условия травления – плотность тока, состав электролита, температуру раствора и т.д. Во втором подходе при различной степени легирования отдельных слоев можно варьировать значения пористости в более широких пределах. Более того, при травлении p^+ слоев внутренняя поверхность пор обычно меньше, чем при травлении n слоев [89], а в этом случае будет меньше сказываться изменение концентрации HF в процессе травления. Однако необходимо учитывать, что скорость травления кремния в многослойной структуре может существенно отличаться от скорости травления однородной пластины кремния. В связи с этим изучение характеристик многослойных структур на основе пористого кремния, полученного на c-Si с n -типом легирования и нанесенной на ее поверхность

p^+ эпитаксиальной пленкой, является актуальной научной и технологической задачей. В параграфе представлены исследования особенностей роста многослойного пористого кремния со слоями различной пористости, полученного электрохимическим травлением на пластине монокристаллического кремния n -типа (111) с эпитаксиально сформированным на поверхности p^+ -слоем и его люминесцентные свойства.

Образцы пористого кремния получены электрохимическим травлением в режиме постоянного тока на пластине c -Si n -типа ($\rho \approx 0.3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с ориентацией (111) со сформированным на поверхности p^+ -слоем ($\rho \approx 0.01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) толщиной $\sim 1,5 \text{ мкм}$. Анодное травление проводилось в 40% растворе HF в изопропиловом спирте с добавлением 10% раствора перекиси водорода в соотношении [2:2:1]. Травление проходило в гальваностатическом режиме при плотности тока $\sim 50 \text{ мА/см}^2$ в течение 20 минут. Вследствие U-образной конструкции электрода пластина кремния протравливалась одновременно с двух сторон. Общая модель сечения полученных образцов многослойного пористого кремния представлена на рисунке 2.18.

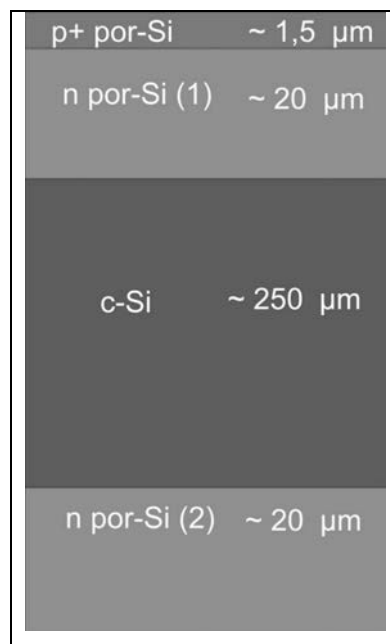


Рисунок 2.18. Модель сечения образцов многослойного пористого кремния.

Исследования морфологических особенностей сечения и поверхности образцов были проведены с помощью РЭМ JEOL JSM 6380 LV и ионного сканирующего микроскопа FIB Helios D449. ИК-спектры пропускания p^+ и n – слоев многослойного образца были получены на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)[152]. Оценочные расчеты позволяют нам предположить, что глубина исследования данной методикой образцов пористого кремния

на волновых числах до 2000 см^{-1} не превышает 1.5 мкм , а в диапазоне $2000\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ - не превышает 10 мкм . Таким образом, исходя из наших расчетов и данных о толщине пористых слоев, полученных с помощью РЭМ, методикой НПВО мы получаем данные преимущественно о составе пористого слоя с незначительным вкладом подложки, а на малых волновых числах (длинах волн) - с большим вкладом нанесенного поверхностного p^+ -слоя.

Спектры ФЛ многослойного пористого кремния измеряли с использованием экспериментальной установки, созданной на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR (350-1000 нм) фирмы OceanOptics. В качестве источника возбуждения ФЛ использовался светоизлучающий диод фирмы HP Lightning, максимум длины волны излучения которого составлял 375 нм ($\sim 3.3 \text{ эВ}$). Перед светодиодом устанавливалась кварцевая фокусирующая линза и светофильтр Bandpass (FB370-10), вырезающий длинноволновую область излучения светодиода. Излучение ФЛ образцов вводилось в оптоволокно QR600-2-UV-VIS(OceanOptics) посредством коллиматора. Перед коллиматором устанавливался светофильтр Longpass (Fel 0400), пропускающий только излучение с длиной волны более 400 нм . Далее излучение направлялось на вход спектрометра. Измерения проводились в темноте в отсутствие источников рассеянного света.

На Рисунке 2.19. представлены РЭМ -изображения скола (а,б) и поверхности (в,г) образцов со стороны нанесенного p^+ слоя (слева) и с обратной стороны n - слоя образца(справа).

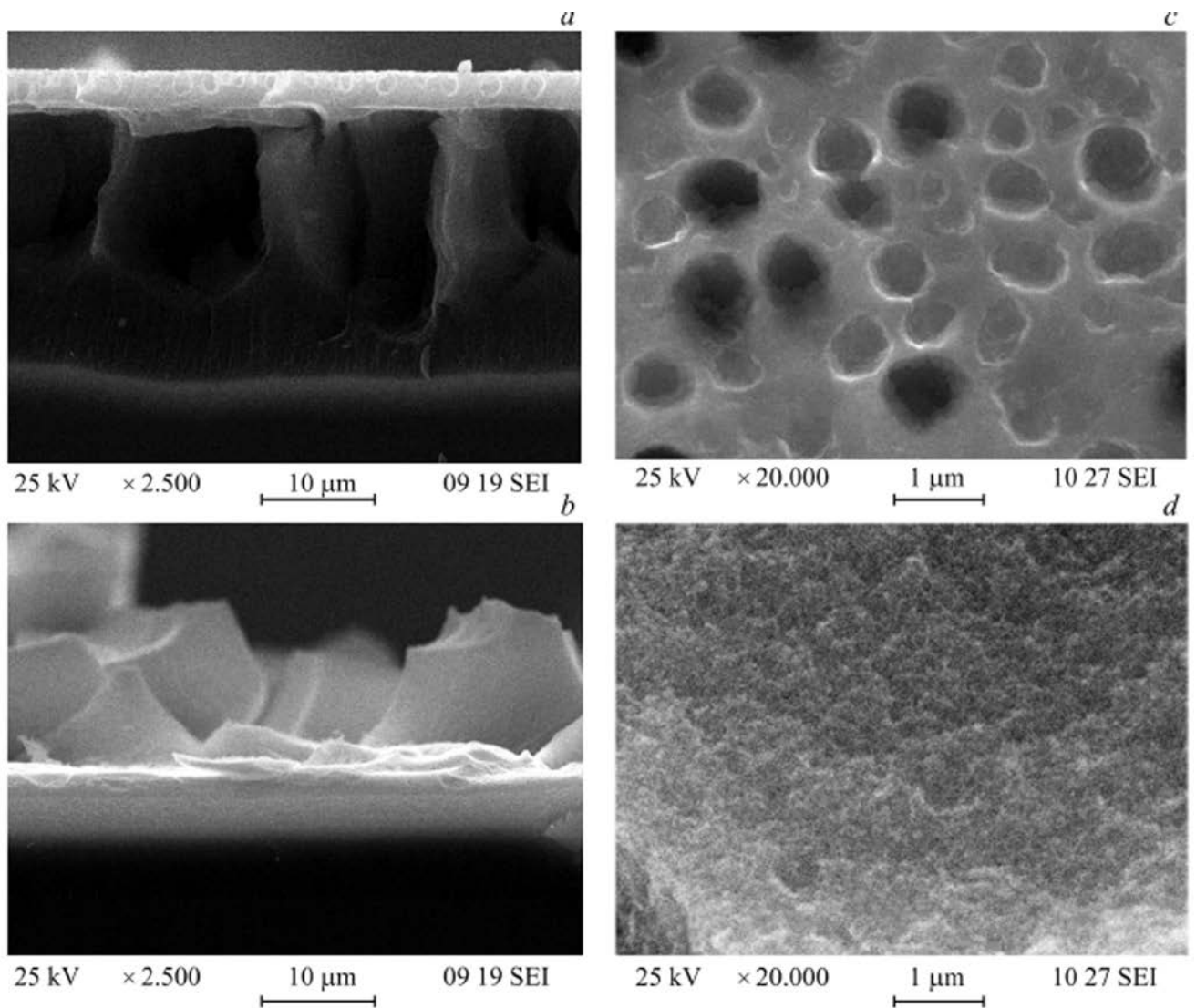


Рисунок 2.19. РЭМ - изображения скола(а,б) и поверхности(в,г) образцов со стороны нанесенного p+ слоя (слева) и с обратной стороны образца (справа) n- типа проводимости.

На РЭМ-изображениях сколов образцов со стороны p+-слоя четко наблюдаются два пористых слоя с различным размером упорядоченных вертикальных пор и граница раздела между ними. Толщина слоев составляет ~ 2 мкм для p+-слоя и ~ 20 мкм для расположенного под ним слоя n-por-Si(1). С обратной стороны подложки наблюдается сильное разрушение поверхности пористого слоя, отсутствие квазипериодически расположенных крупных пор однако средняя толщина слоя n-por-Si(2) составляет также ~ 20 мкм.

Таким образом, после электрохимического травления p+- слой в разрезе представляет собой пористую структуру с «каплеобразными» неперекрывающимися порами 500-700 нм в диаметре на расстоянии около 500 нм друг от друга (Рисунок 2.19 и 2.20).

На рисунке 2.20 представлены изображения поверхности (а), среза p+ слоя(б), границы между n и p+ слоем(в) и n- слоя por-Si, образовавшегося под p+ слоем, т.е. слой n-por-Si(1) (г),

полученные с использованием сканирующего ионного микроскопа FIB Helios D449 с напылением платины.

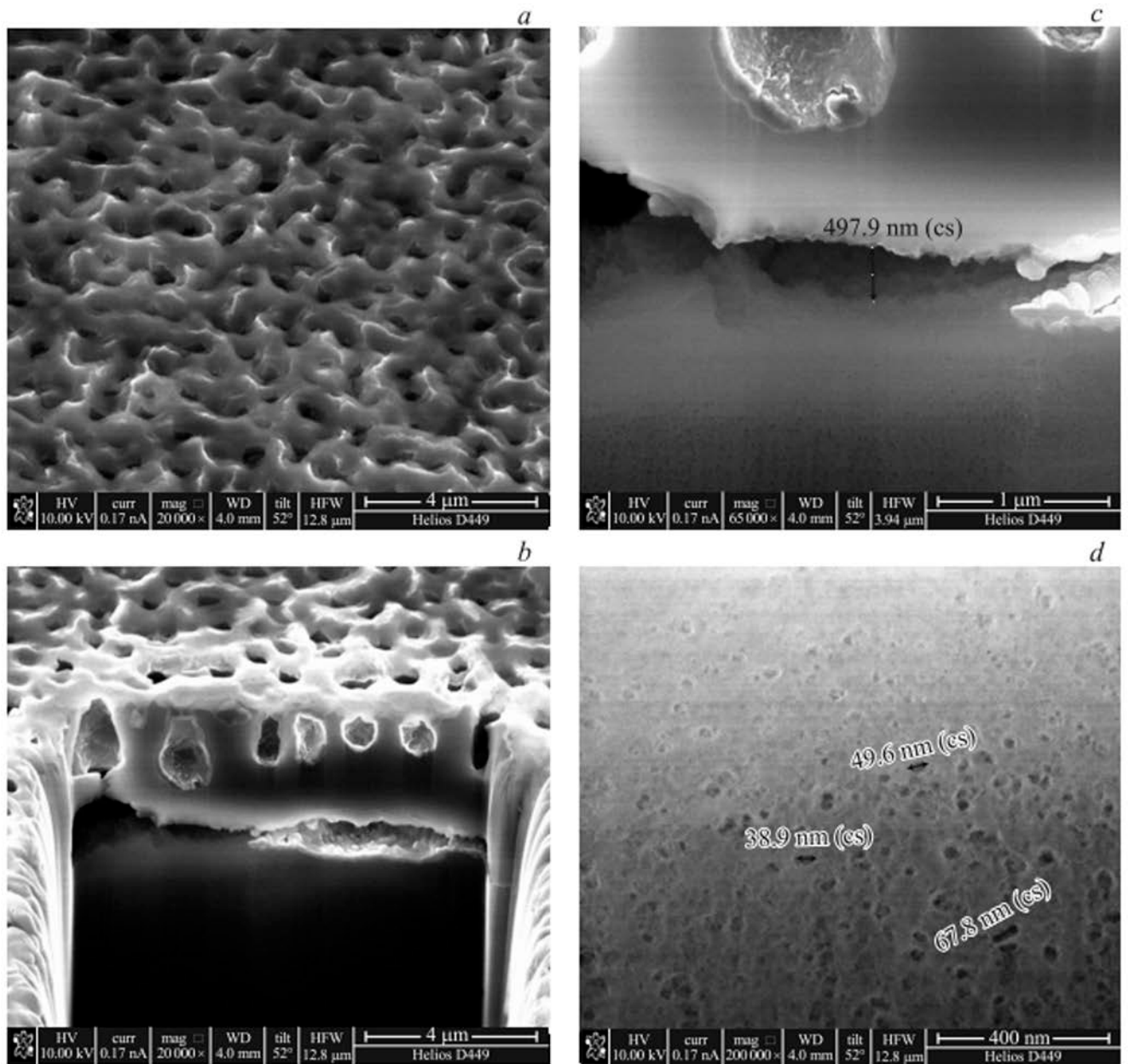


Рисунок 2.20. FIB - изображения поверхности (a), среза p⁺ слоя (b), границы между p и p⁺ слоем(c) и p- слоя por-Si, образовавшегося под p⁺ слоем(d).

На отдельных участках образца наблюдается частичное отслоение поверхностного слоя p⁺-типа от подложки в области вытравливания образца (Рисунок 2.20 в). Стоит отметить тот факт, что крупные поры в p⁺ слое в большинстве не достигают границы p-n перехода.

Вероятно, что из-за меньшего сопротивления p⁺-слоя по сравнению с p-слоем, скорость процесса эл.-хим. травления в p⁺ и p слое оказывается различной, что приводит к появлению механических напряжений на границе p⁺-p перехода. В результате на границе

между пористым слоем и подложкой может происходить частичное расслоение структуры и образование регулярных микрометровых пор (каверн) в n-слое под слоем p+.

В n- слое, расположенном непосредственно под верхним p+, расположена система вертикальных пор диаметром до 5 мкм (Рисунок 2.19) и глубиной ~ 15 мкм, разделенных массивами кремния аналогичных размеров, в которых наблюдается система частично перекрывающихся пор с диаметром 30-70 нм, что также говорит о продолжении электрохимического травления во втором слое (Рисунок 2.19 и 2.20 г).

На рисунке 2.21. представлено FIB - изображение сечение скола p+ слоя вблизи поверхности образца. На снимке пористого слоя наблюдаются области различной яркости и текстуры. При сопоставлении полученного изображения p+ слоя с известными данными по строению и составу пористого кремния и нашими предыдущими работами[119,153] можно предположить следующее строение пористого слоя :

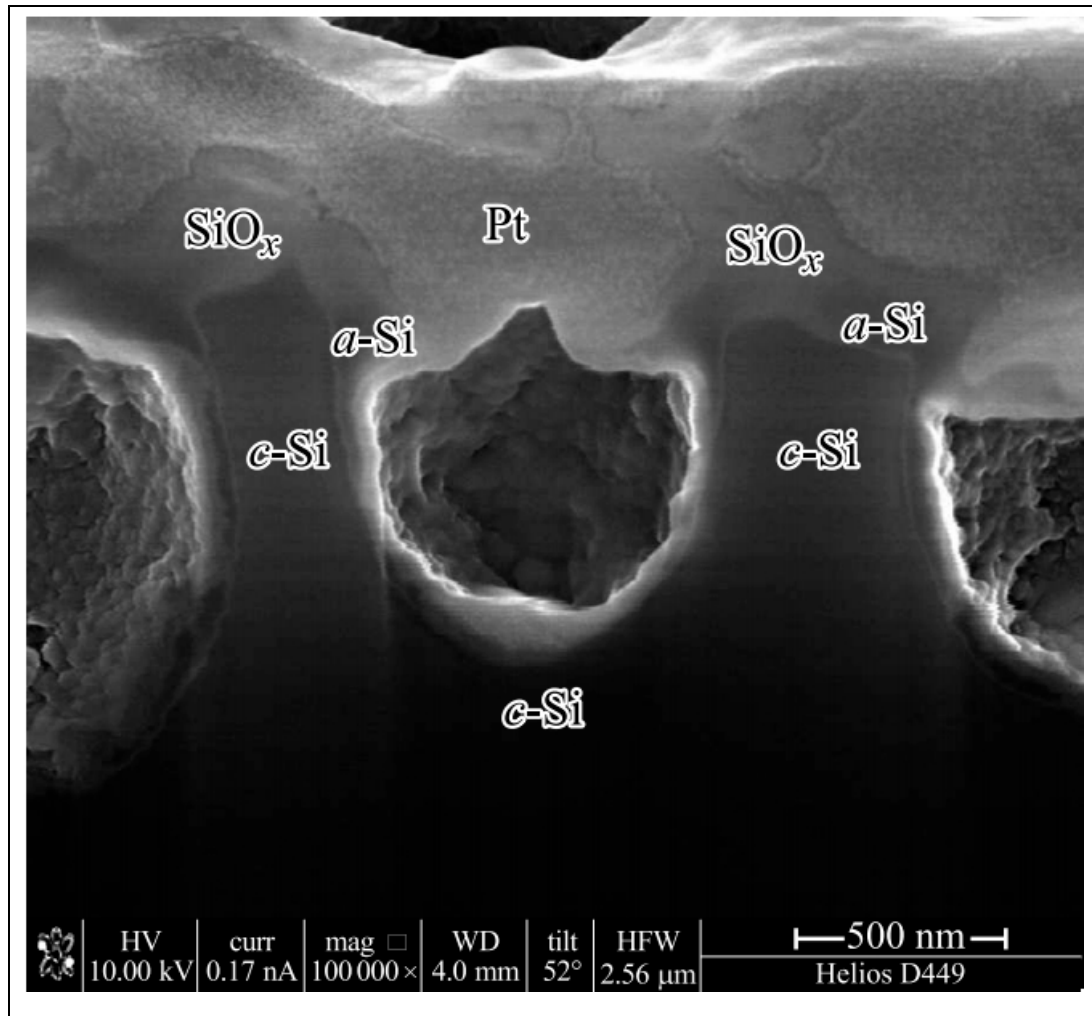


Рисунок 2.21 FIB - изображение среза p+-слоя пористого кремния.

Исходя из данных РЭМ и FIB пористый p+ -слой состоит из расположенных перпендикулярно исходной подложке нитей с поперечным сечением ~ 500 нм, разделенных

каплеобразными (или цилиндрическими) неперекрывающимися порами приблизительно такого же диаметра (500 - 700 нм). В центре нити находится «стержень», состоящий из кристаллического кремния p+ слоя (~ 250 нм в диаметре).

Стержни покрыты достаточно тонким (не более 50нм) слоем аморфного или частично разупорядоченного кремния (возможно гидрированного), который является своеобразной «прослойкой» между кристаллическим стержнем и субоксидом кремния SiO_x, преимущественно образующегося в процессе естественного окисления кислородом воздуха разупорядоченной поверхности кремниевых нанонитей. Ближе к поверхности в составе пористого слоя растет вклад оксидных фаз кремния по отношению к кристаллической фазе, что находится в хорошем соответствии с полученными ранее данными и существующими представлениями о составе и строении пористого кремния [119,153].

Отдельного рассмотрения заслуживает морфология пор p+ слоя и каверн на границе p+-n перехода (Рисунок 2.22). Поверхность пор покрыта сферическими и полусферическими частицами размерами 50 -150 нм. Известно, что для процесса электрохимического травления кремния с образованием пористого кремния характерны следующая последовательность стадий [19]:

1) электрохимическое травление поверхности кремния



2) диспропорционирование ионов Si²⁺ в растворе вблизи кремниевого электрода по реакциям:



3) переосаждение образовавшихся свободных атомов кремния Si⁰ в виде кластеров на центрах кристаллизации, в качестве которых выступают атомы как кремниевой подложки, так и вновь образовавшиеся кристаллиты пористого кремния[19].

В соответствии с этой схемой образование пористого кремния рассматривается и как растравливание поверхности кремниевой подложки, и как процесс вторичной кластеризации кремния на этой подложке. Таким образом, сферы и полусферы на поверхности пор, вероятно, являются результатом данных процессов и представляют собой наноразмерные глобулы, поверхность которых окислена, судя по контрасту изображения и сферической форме наночастиц. В целом же, поверхностный p+ слой по классификации пористых тел можно отнести к губчато-корпускулярным макропористым структурам.

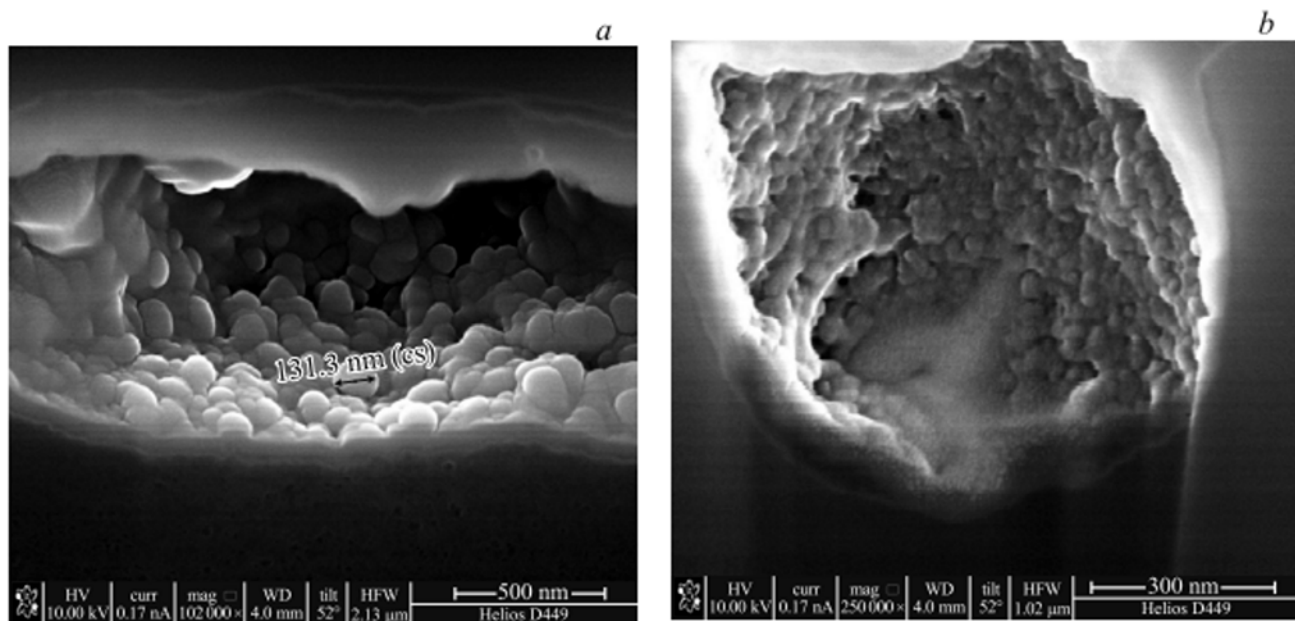


Рисунок 2.22. FIB - изображение каверны на границе p⁺-n перехода (а) каплеобразной поры в p⁺ слое образца (б).

Анализ ИК-спектров пропускания пористого кремния со стороны n-слоя и p⁺-слоя показывает присутствие в данных образцах большого количества различных связей кремний-кислород (полоса 1000-1250 см⁻¹) [154, 155], при этом со стороны p⁺-слоя наблюдается размытие данной полосы, что может говорить о большей степени разупорядочения поверхности по сравнению с обратной стороной, где наблюдаются выраженные особенности в области 1060 см⁻¹ и 1170 см⁻¹, соответствующие ТО и LO колебаниям связей Si-O-Si. Также наблюдается особенности, характерные для связей, Si-Si (616 см⁻¹), Si-H_x (664, 800, 840, 906, см⁻¹), O₃-SiH связям (880 см⁻¹), и следам загрязнения поверхности раствором травления Si-F_x и Si-CH_x(~ 830 и 960 см⁻¹) [154, 155]. (Рисунок 2.23).

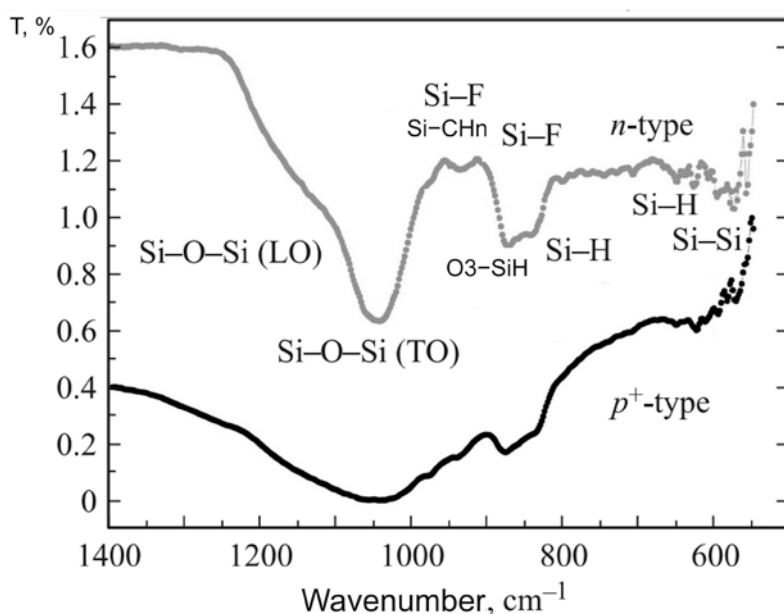


Рисунок 2.23. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния со стороны n-слоя n-pор-Si(2) и p⁺-слоя полученные с использованием методики НПВО.

Спектр пропускания p⁺ слоя имеет существенно более размытую структуру по сравнению со спектром обычного пористого кремния, полученного на пластине n-типа проводимости. Очевидно, это связано с более высокой концентрацией носителей заряда (дырки) в данном образце, что приводит к сильному поглощению ИК-излучения свободными носителями в данном образце и к размытию тонкой структуры спектров.

Спектры фотолюминесценции образца, полученные со стороны n-слоя и p⁺-слоя - представлены на рисунке 2.24. Глубина возбуждения ФЛ источником с $\lambda_{ex} = 375$, как обсуждалось ранее, составляет несколько десятков нанометров.

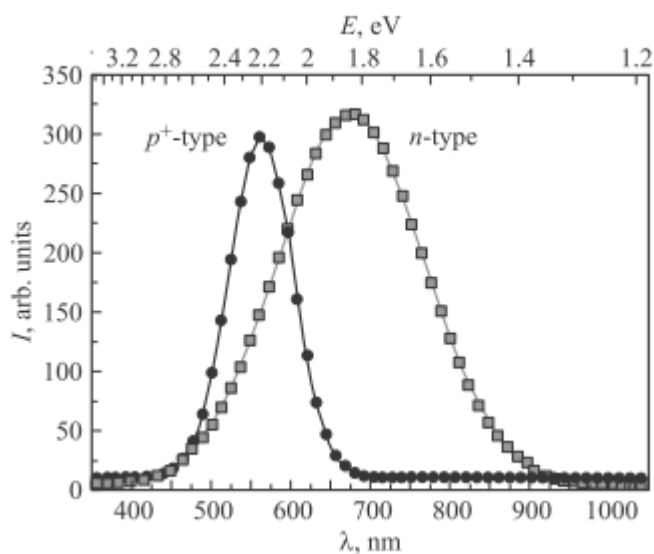


Рисунок 2.24. Спектры фотолюминесценции, полученные со стороны n-слоя и p⁺-слоя.

Согласно литературным данным, подобная ФЛ характерна для пористого кремния [153] и кремниевых наноструктур, включающих в себя кристаллы/кластеры размерами $\sim 2,5$ нм (для пика ФЛ 2.2 эВ) – 3 нм (для 1.8) [29].

Здесь следует отметить еще одну особенность, характерную для пористого кремния. Достаточно часто, как и в обсуждаемом случае, в пористом слое присутствуют одновременно поры разного размера, от единиц до сотен нм, и такой por-Si нельзя однозначно определить, как макро, мезо (микро) или нанопористый. Подобный кремний может обладать совокупностью свойств, характерных для всех этих типов.

Таким образом, полученные данные показывают возможности получения многослойной системы упорядоченных пор различного размера в рамках одного технологического цикла и различия в оптических характеристиках отдельных слоев полученной структуры.

Существенное отличие в спектрах фотолюминесценции p^+ и n слоя, ФЛ которого достаточно типична для пористого кремния (см. п. 2.3), можно объяснить следующими причинами. В p^+ слое изначально присутствуют дырки в качестве основных носителей заряда и он характеризуется существенно меньшим сопротивлением по сравнению с n -слоем, что обеспечивает более равномерное травление кремния. В итоге кремниевые нанокристаллы, которые образуются между порами, получаются более мелкими и однородными по размеру, обуславливая сдвиг пика полосы фотолюминесценции слоя p^+ в коротковолновую сторону. Кроме того, можно также предположить, что этот слой характеризуется меньшим количеством дефектов на поверхности, которые по природе могут быть как излучательными, так и безизлучательными, и более однородным составом по сравнению с n -слоем, что в совокупности приводит к тому, что ширина полосы люминесценции в слое p^+ существенно меньше.

О присутствии макронапряжений в многослойных структурах пористого кремния судили по измерениям на двухкристальном рентгеновском дифрактометре макроизгиба образца (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН). Кривые дифракции на ДРД измерялись в интегральном режиме с широко открытым счетчиком. В трехкристальной схеме (ТРД) дифракция измерялась в двух направлениях: вдоль дифракционного вектора и по нормали к нему ($(\theta - 2\theta)$ – и θ – моды сканирования, соответственно). Измерения проводились на $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ излучении для симметричного брегговского отражения (111).

Исследование механических напряжений пластин с por-Si проводилось сразу после травления и сушки образцов, а затем спустя 7 дней и 4.5 месяца. Во всех случаях образец оставался плоским, хотя уже через несколько часов после получения наблюдалось растрескивание и частичное отслаивание фрагментов por-Si, особенно со стороны n – Si подложки. Очевидно, что сохранение плоской макроформы образца связано с

одновременным травлением обеих поверхностей и симметрией напряжений, возникающих из-за присутствия пористых слоев на его поверхности. Сильные изгибы образцов, полученных при одностороннем анодном травлении для нанопористого por-Si , наблюдались [147]. Для макропористого кремния сильные напряжения возникают при его термическом окислении [156]. Исследования показали, что естественное старение не вызывает существенных напряжений, приводящих к изменению макроформы образцов макро por-Si также из-за низкой интегральной поверхности пористого слоя.

Результаты рентгенодифракционных исследований, приведенные На Рисунке 2.25 а-с, показывают что для свежеприготовленного образца с p^+ - пористым слоем, полуширина кривой качания w (ДКД) = $43''$ (угл. сек.), которая имеет очень интенсивные в сравнении с нетравленной поверхностью и расположенные симметрично по отношению к пику отражения хвосты (рис 2.25а, кривая 1). Высокое разрешение при регистрации интенсивности в методе ТКД ($15''$) позволило выделить на θ -ТКД кривой на фоне широкого некогерентного максимума с полушириной $w_{\text{pSi}}(\theta) = 140''$ узкий пик когерентной дифрагированной интенсивности от подложки $w_{\text{Si}}(\theta) = 22''$ (рис 2.25 б).

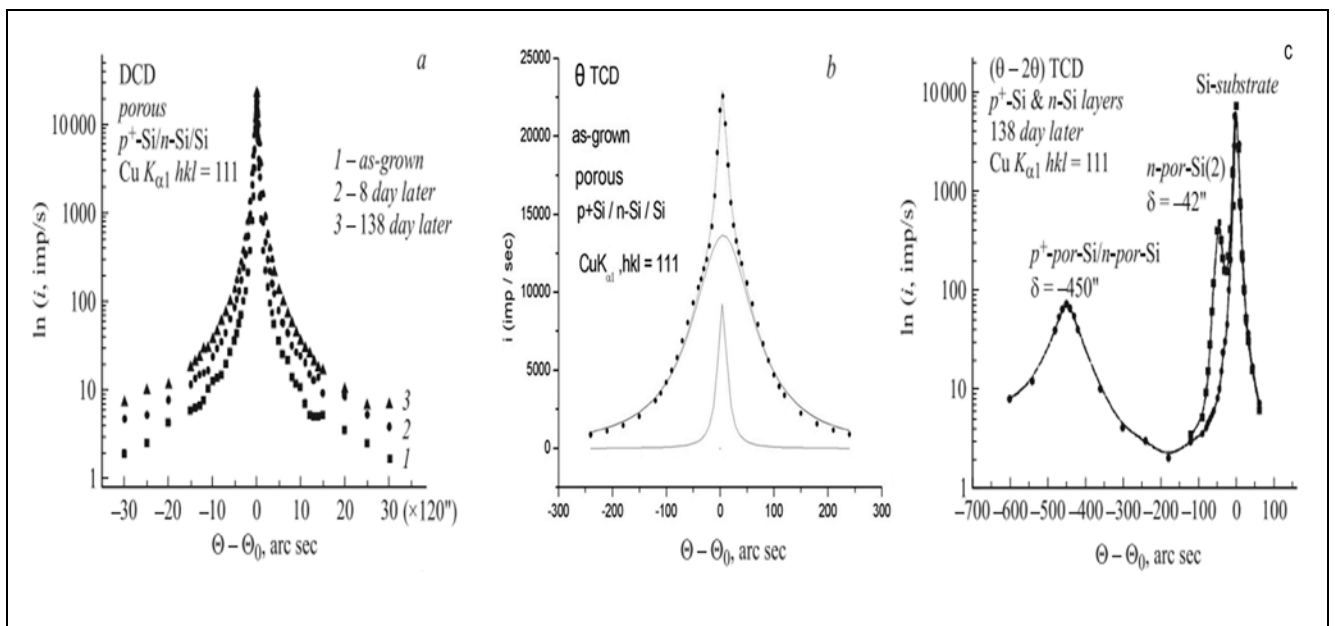


Рисунок 2.25 а) ДКД кривые качания $\text{p}^+/\text{n-Si}(111)$ пористого слоя; б) θ -ТКД кривая для свежеприготовленного образца $\text{p}^+/\text{n-Si}(111)$; в) $(\theta-2\theta)$ ТКД – кривые для образца, выдержанного на воздухе 140 дней;

Интенсивность на хвостах ДКД кривой качания связана с микроразориентациями фрагментов кристаллической структуры пористого слоя. Полуширина $w(\theta-2\theta)$ – ТКД развертки интенсивности в пике отражения ($w(\theta-2\theta) = 11''$) аналогична значениям $w(\theta-2\theta)$ для чистой подложки. Отсутствие асимметрии и дополнительных пиков на $(\theta-2\theta)$ – ТКД

кривой говорит об отсутствии в дифрагирующем объеме исходного слоя (весь пористый слой $(p^+ - \text{por-Si}) + (n - \text{por-Si})$ и часть подложки) кристаллических фракций с параметром решетки, отличным от параметра решетки исходной пластины. ДКД- кривая качания представляет собой суперпозицию дифракции от суммарного пористого слоя $p^+ - \text{por-Si}$ и $n - \text{por-Si}$ и подложки $c\text{-Si}$ под ним.

Характер дифракции от только что полученного n - пористого слоя (тыльная сторона) аналогичен описанному выше для $(p^+ - \text{por-Si}) + (n - \text{por-Si}) + (\text{подложка})$. Наблюдаются лишь количественные отличия. ДКД полуширина кривой качания w (ДКД) = $52''$ при еще более интенсивных (в 2 раза) и также симметричных относительно пика отражения хвостах, падение интенсивности на которых при удалении от пика более пологое. Полуширина области повышенной интенсивности на θ -ТКД кривой $w_{\text{nsi}}(\theta) = 250''$ (Рисунок 2.25 с), что свидетельствует о большем разупорядочении n - пористого слоя.

Измерения через неделю не обнаружили качественных изменений дифракционной картины слоев с обеих сторон образца. Наблюдалось лишь незначительное возрастание фона на хвостах кривой качания для $p^+ - \text{por-Si}/n - \text{por-Si}$ (рис 2.25а, кривая 2).

ДКД кривые слоя $p^+ - \text{por-Si}/n - \text{por-Si}$ после старения на воздухе в течение 4.5 месяцев показали дальнейшее возрастание некогерентной интенсивности на хвостах (рис 2.25а, кривая 3), указывающее на продолжающуюся структурную деградацию пористого слоя. Естественное старение микроструктуры $n - \text{por-Si}(2)$ на обратной стороне исходной пластины в течение 4.5 месяцев привела к частичному отслаиванию пористого слоя.

Существенным обстоятельством, является появление дополнительного пика со стороны меньших углов относительно основного пика от подложки на $(\theta - 2\theta)$ – ТКД кривой для дифракции как от $p^+ - \text{por-Si}/n - \text{por-Si}$, так и от $n - \text{por-Si}(2)$ слоев (рис 8с). Его интенсивность для $p^+ - \text{por-Si}/n - \text{por-Si}$ слоя приблизительно в 100 раз меньше, а для $n - \text{por-Si}(2)$ слоя – в 8 раз меньше интенсивности пика от подложки. Отстояния пиков на $(\theta - 2\theta)$ - ТКД кривой также сильно отличаются : для $n - \text{por-Si}(2)$ слоя $\delta(\theta - \theta_0) = - 42''$, для $p^+ - \text{por-Si}/n - \text{por-Si}$ - $\delta(\theta - \theta_0) = - 450''$ (θ_0 – угол дифракции для $\text{Si}(111)$). Мы считаем, что дополнительные пики связаны с окислением фрагментов por-Si , и относительное изменение параметра решетки (por-Si) этой фракции пористых слоев через 4.5 месяца окисления на воздухе будет для $n - \text{por-Si}(2)$ слоя в направлении нормали к поверхности – $\delta a/a = + 0.8 * 10^{-3}$, для $p^+ - \text{por-Si}/n - \text{por-Si}$ – $\delta a/a = + 1.0 * 10^{-2}$.

Области углов, в которых обнаружена дифракция от микрокристаллитов с более высоким параметром решетки, чем для травившейся исходной пластины Si , детально исследовалась нами и для свежеприготовленного образца, и спустя неделю пребывания на воздухе. Дополнительных пиков обнаружено не было. В то же время, дифракционные пики

от нанопористого кремния видны даже на двухкристалльных кривых сразу же после их получения и сушки [147]. Возрастание времени старения приводит к дрейфу пика por-Si от пика подложки из-за уменьшения объема микрокристаллитов при их окисления и возрастания ПР (параметра решетки) кремния в них из-за напряжений, связанных с увеличением толщины окисла на них.

В нашем случае фракция микрокристаллитов, окисление которых на воздухе приводит к изменению ПР и появлению дополнительного пика на ДКД кривой, мала и ее окисление в первые часы и дни после травления не приводит к появлению дифракции, превышающей сильный некогерентный фон из-за разупорядочения крупных микрокристаллитов. Пребывание нашего образца на воздухе в течение нескольких месяцев приводит к появлению детектируемой дифракции от них. Существенно различающиеся угловые отстояния $\delta (\theta - \theta_0)$ пиков por-Si от пика подложки говорят о том, что в $n - \text{por-Si}$ слое размер и количество микрокристаллитов с окислом на них больше, чем в $p^+ - \text{por-Si}/n - \text{por-Si}$ слое (полуширина пика от пористого слоя меньше и его интенсивность существенно выше). Чем мельче микрокристаллит (его размер уменьшается по мере старения за счет перехода Si в SiO_2), тем сильнее искажена его кристаллическая решетка и ПР отличаются от ПР исходной пластины Si . В [153] сравнение экспериментальных спектров por-Si со спектрами эталонных фаз показало, что аналогичные образцы при естественном старении на воздухе до 1 недели показывали преобладание аморфных и кристаллической фаз кремния, в то время, как при старении в течение 40 дней доля оксидов кремния существенно растет. И хотя глубина анализа образца составляла 20 нм, эти результаты также подтверждают возрастание объемной доли окисла в процессе старения наших образцов.

Таким образом, можно резюмировать, что при старении многослойных p^+/n пористых структур в течение 4,5 месяцев наблюдался дрейф дифракционного пика por-Si от пика подложки на $\delta\theta = - 42$ угл сек и $- 450$ угл сек для $n - \text{Si}$ и $p^+ - \text{Si}$ пористых слоев, соответственно, что свидетельствует о присутствии в слоях фракции микрокристаллитов с параметром решетки, большим, чем у исходного Si , и образовавшихся в процессе естественного старения. Полоса фотолюминесценции, полученная от p^+ -слоя образца в 2 раза уже полосы ФЛ от n -слоя при практически одинаковой интенсивности и сдвинута в сторону меньших длин волн (больших энергий) на 0,4 эВ. Это означает, что пористые кремниевые слои, полученные на подложках с разным типом проводимости, можно использовать в качестве многослойных кремниевых структур при создании оптических элементов на кремнии, таких как волноводы, оптические квантовые ловушки, солнечные элементы [157,158].

2.5. Оптические характеристики различных структур пористого кремния и их изменение с течением времени

Для создания нано-, мезо- и макропористого кремния, а также многослойных пористых структур варьировались ориентация подложки, тип проводимости и состав раствора травления. Варьирование параметрами получения пористого кремния и способами его последующей обработки позволяют управлять функциональными характеристиками пористого слоя в целях его оптимизации под конкретное практическое применение [132,159].

При этом с ростом удельной площади поверхности образцов влияние поверхностных эффектов на свойства пористого кремния будет усиливаться. В частности, физическая или химическая адсорбция различных атомов или молекул на поверхность пористого слоя при контакте с окружающей средой или в процессе обработки может оказывать существенное влияние на интенсивность и форму полосы его фотолюминесценции, на сенсорные характеристики, гидрофильность/гидрофобность и др. [132,159]. В связи с этим представляется полезным проводить обобщающие экспериментальные исследования по различным видам структур пористого кремния, в которых ведется их сравнение по интересующей функциональной характеристике. В параграфе обсуждаются особенности изменения с течением времени состава и оптических характеристик пористого кремния, полученного на подложках монокристаллического кремния, а также р-п переходах. Для изучения тонких особенностей состава, например связей Si-H и Si-OH различной конфигурации на поверхности наноструктур, принимающих активное участие в химических реакциях, а также определения на поверхности количества красителя или лекарственного препарата, ИК-спектроскопия является хорошо зарекомендовавшим себя методом.

Целью изложенной ниже серии экспериментов являлось установление взаимосвязей между фотолюминесценцией различных структур пористого кремния и их составом по данным ИК-спектроскопии, а также проверка сохранения корреляций между ними с течением времени.

Известно, что состав поверхности пористого кремния, направление роста пор, морфология и толщина пористого слоя зависят от уровня, типа легирования и кристаллической ориентации монокристаллической пластины Si, состава раствора и режима травления. Пористый кремний для данной серии экспериментов получали электрохимическим травлением монокристаллических пластин кремния, а также кремниевых р-п переходов в растворах плавиковой кислоты. Состав спиртового раствора плавиковой кислоты и параметры анодирования варьировались незначительно с учетом специфики используемых исходных пластин. В одном случае мы использовали альтернативный раствор травления на основе диметилформамида (ДМФА) $((\text{CH}_3)_2\text{NC(O)H})$ и HF, чтобы получить пористый кремний, не

проявляющий фотолюминесцентные свойства в видимой области спектра[17]. Особенности получения исследуемых образцов и их основные характеристики также описаны в наших работах[17,128,153,157].

Все образцы пористого кремния были получены в один день, после чего они хранились на воздухе в лабораторных условиях (без прямых источников света, при комнатной температуре, в герметичных полиэтиленовых пакетах) в течение 30 дней, а после проведения измерений ФЛ и ИК спектров – еще 90 дней. Технологические параметры образцов непосредственно после их получения представлены в таблице 2.4. Морфология исследуемых образцов по данным растровой электронной микроскопии со временем не изменялась. Образцам были присвоены номера в соответствии с порядком их получения.

Таблица 2.4. Режимы получения и характеристики исследуемых образцов por-Si [128,153,157].

Маркировка образца	Исходная пластина, удельное сопротивление ρ , Ом*см	Состав травителя	Плотность тока и время травления	Основной наблюдаемый пор по данным РЭМ, нм
3	КЭФ (100), 0.3	$\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$	15мин $\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$	50-100
7	КЭФ (111), 1.0	$\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$	15мин $\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$	50-100
18 слабо люминесцирующий	КЭФ (100), 0.3	$\text{DMFA}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$	15мин $\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$	150-200
29	КЭФ (111), 10	$\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$	15мин $\sim 50\text{mA}/\text{cm}^2$	Менее 10
30а) б)	многослойный КДБ (111) p-n p-слой: 0.4 n-слой: КЭФ (111), 10	$\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$	25мин $\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$	а) p-слой $\sim 1000-2000$ б) n слой под p слоем – поры различного диаметра. Мелкие меньше 30 нм, крупные до 2000 нм

Растровые изображения сколов образцов были получены на РЭМ JEOL – JSM 6380LV (Рисунок 2.26 и 2.27). На Рисунке 2.26 представлены изображения пористого кремния полученного на подложках марки КЭФ <100> (а, б – образец 3) и КЭФ <111> (в, г – образец 7) в спиртовом растворе плавиковой кислоты, а также пористого кремния полученного на подложках марки КЭФ <100> (д, е – образец 18) в растворе ДМФА - плавиковая кислота при одинаковом режиме травления. Анализируя изображения, можно отметить, что ориентация подложки при небольшой разнице в легировании существенно влияет на морфологию порообразования, но слабо влияет на диаметр крупных вертикальных пор. Разница в морфологии состоит в появлении более мелких боковых пор в виде так называемых «ёлочек» в пористом кремнии, выращенном на подложках <111>. Данные особенности обусловлены различием в направлениях наиболее оптимального выхода ионов кремния в процессе электрохимического травления.

Образцы пористого кремния, полученные с использованием раствора ДМФА-HF, имеют больший средний диаметр вертикальных пор, чем в пор-Si, полученном по стандартной методике при тех же технологических параметрах. Это может быть обусловлено отличием состава травителя, обеспечивающим другую скорость обмена зарядом между электролитом и кремниевой подложкой[17].

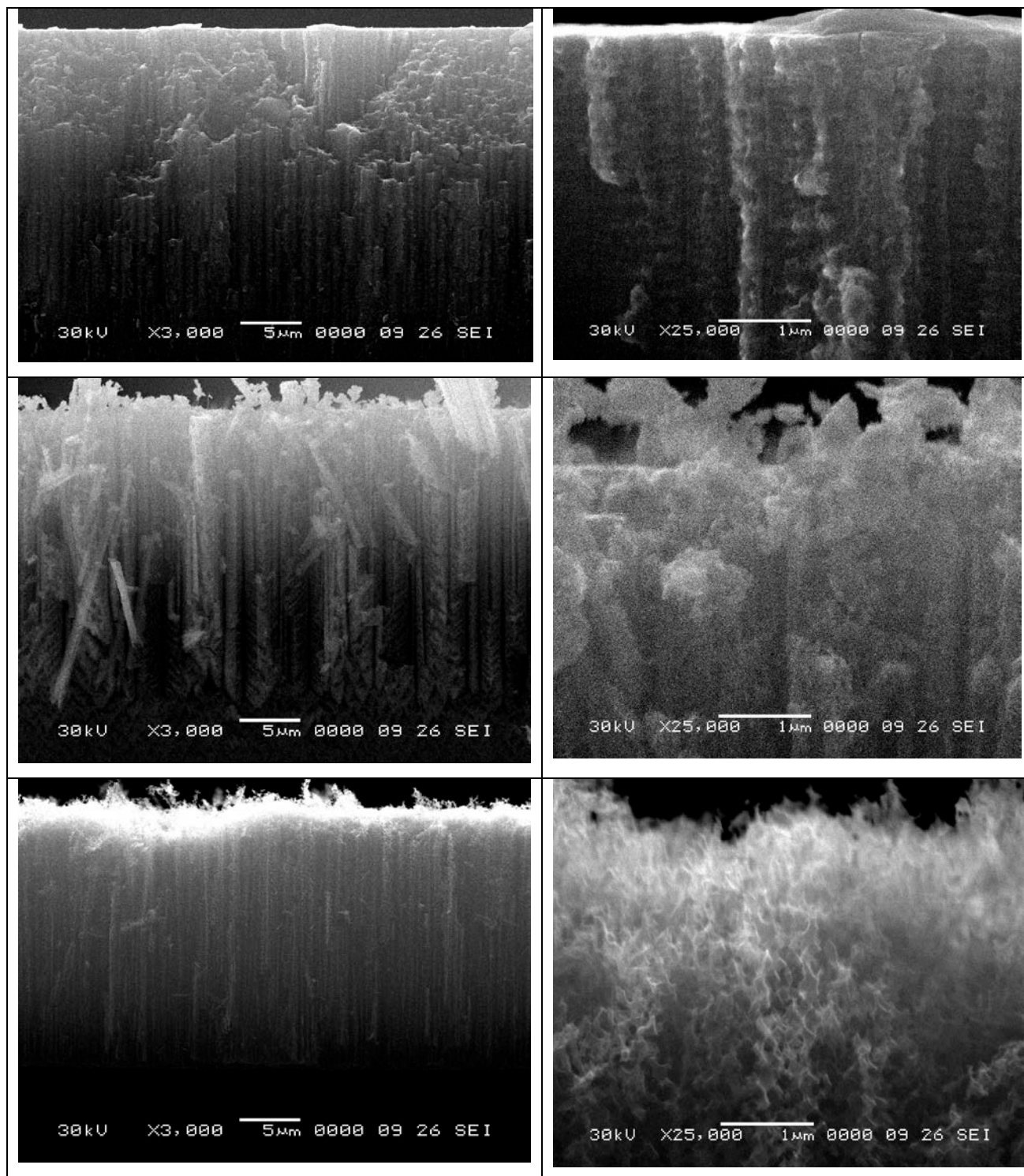


Рисунок 2.26. РЭМ – изображения сколов образцов пористого кремния, полученного на подложке а) обр. № 3, б) обр. № 7, в) обр. № 18 (общий план - слева и крупный план справа)

На Рисунке 2.27 представлены образцы пористого кремния, полученные электрохимическим травлением пластины n- типа КЭФ $\langle 111 \rangle$ с сопротивлением $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. (а,б – образец 29) и пластины КЭФ $\langle 111 \rangle$, $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ с эпитаксиально нанесенным на нее p-слоем

КДБ (111) $0,4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (в,г – образец 30). Методика получения подобных образцов была описана нами в работах [157,158].

Толщина пористого слоя образца 29 составляла $\sim 30 \text{ мкм}$, в котором мы не обнаружили поры с размерами более 10 нм . На РЭМ-изображениях сколов образца 30, сформированного на р/п переходе, со стороны пластины с р-слоем четко наблюдаются два пористых слоя с различным размером упорядоченных вертикальных макропор и граница раздела между ними. Толщина слоев составляет $\sim 10 \text{ мкм}$ для р-слоя (весь слой) и $\sim 15 \text{ мкм}$ для расположенного под ним слоя n-rog-Si. Впоследствии часть р-слоя была механически удалена и были проведены исследования ИК и ФЛ как верхнего слоя (30-р), так и слоя под ним (30-n).

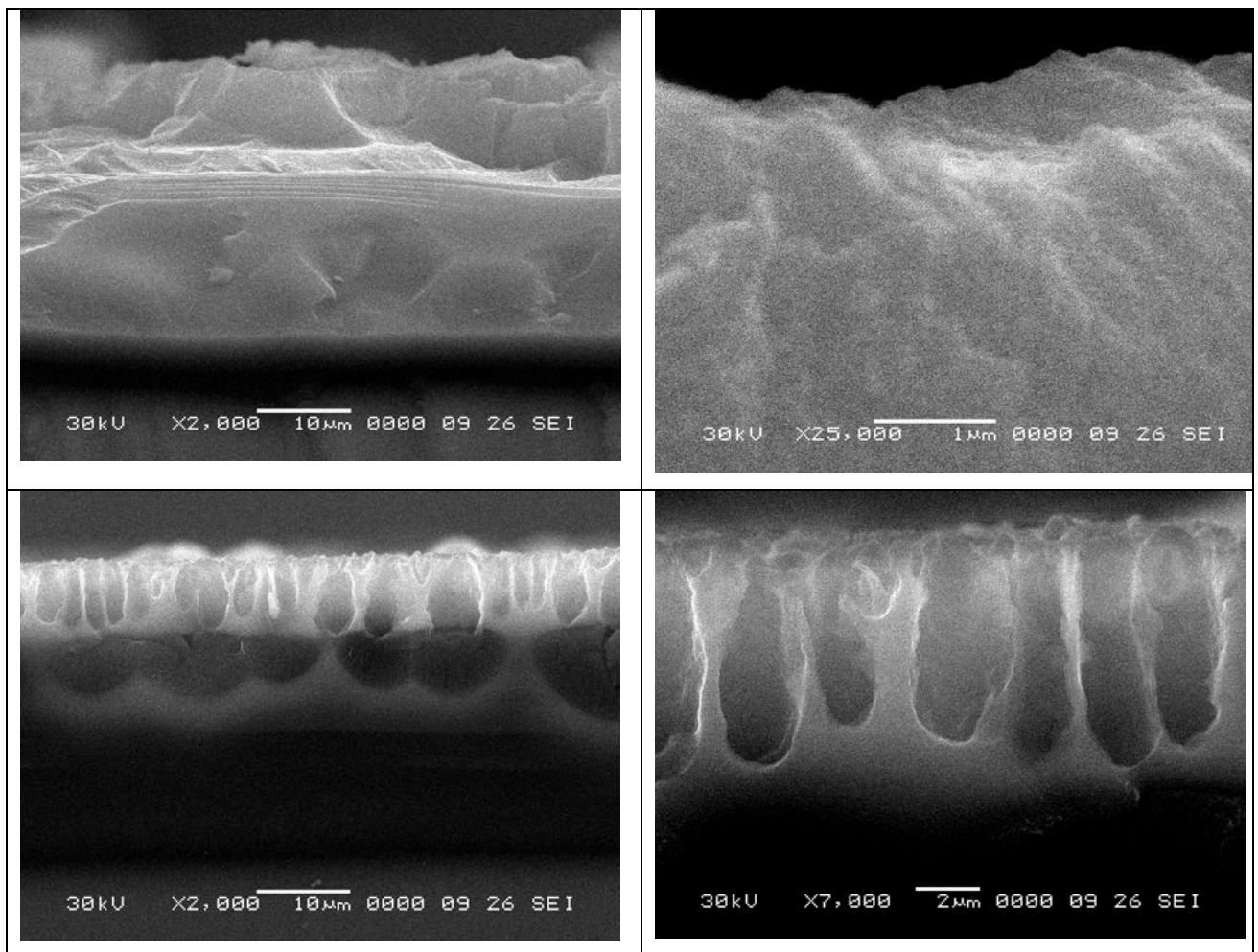


Рисунок 2.27. РЭМ – изображения сколов образцов пористого кремния, полученного на подложке а) обр. № 29, б) обр. № 30 (общий план - слева и крупный план справа)

Таким образом, используя различные исходные подложки кристаллического кремния и варьируя параметры травления можно получать образцы со значительно отличающимися друг от друга размерами пор и морфологией.

Спектры люминесценции регистрировались волоконно-оптическим спектрометром USB4000-VIS-NIR (Ocean Optics), сопряженным с компьютером. Для возбуждения фотолюминесценции были использованы лазеры с длиной волны излучения 405 нм и 532 нм, что соответствует энергиям 3,06 эВ и 2,33 эВ соответственно.

На Рисунке 2.28 представлены спектры фотолюминесценции для образцов пористого кремния после 30 дней выдержки на атмосфере, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм (Рисунок 2.28 а, б) и 532 нм (Рисунок 2.28 с, д).

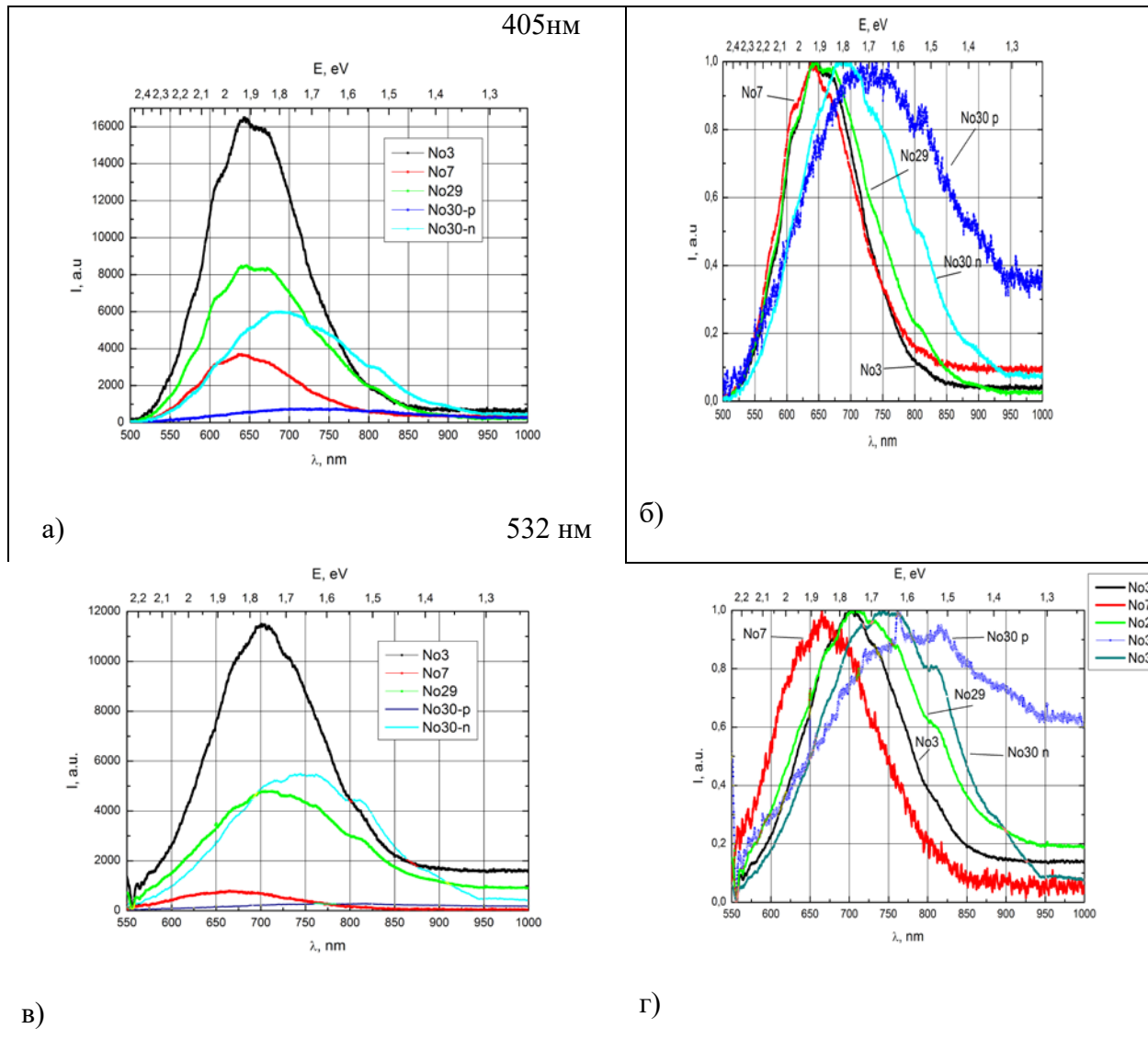


Рисунок 2.28. Спектры фотолюминесценции образцов (слева - ненормированные, справа - нормированные) por-Si при возбуждении их источником с длиной волны а, б) 405 нм, в, г) 532 нм. Выдержка на атмосфере 30 дней.

Анализ данных фотолюминесценции показывает, что наиболее интенсивную ФЛ проявляют образцы №3, 29, 30п. При этом положение пика люминесценции для всех образцов находится в области 1,7-2,0 эВ и при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм смещается

на 0,05-0,15 эВ в сторону меньших энергий по сравнению с аналогичными спектрами, полученными при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм. Форма полосы ФЛ образцов при возбуждении разными источниками отличаются незначительно. Сводные данные по ФЛ образцов пористого кремния, выдержанного на атмосфере 30 дней, представлены в таблице 2.5.

Отдельно отметим многослойный образец №30, для которого положение пиков интенсивности ФЛ несколько смещено в сторону больших длин волн (меньших энергий) по сравнению с другими образцами. Для образца 30 –п, представляющего собой слой por-Si, скрытый тонким слоем с отличающейся морфологией 30-р, сдвиг в сторону больших длин волн по сравнению с другими образцами можно объяснить меньшим по времени контактом с атмосферой, который начался только после частичного механического вскрытия верхнего слоя 30-р во время первых экспериментов. Интенсивность ФЛ от образца 30-р на протяжении всего эксперимента оставалась достаточно низкой по сравнению с остальными образцами и поэтому на форму и положение пика ФЛ могли существенно влиять уровень фонового «шума» и поверхностные загрязнения. Образец 18 во время исследований практически не проявлял ФЛ свойства в видимом диапазоне.

Таблица 2.5. Интенсивность и положение пика ФЛ образцов пористого кремния (30 дней)

Образец	Инт ФЛ 405 нм У.Е.	Инт ФЛ 532 нм	Положение пика ФЛ 405нм, эВ	Положение пика ФЛ 532 нм, эВ
3	16000	11500	1.93	1.78
30 – п слой под р-слоем	6000	5000	1.80	1.65
29	8000	4500	1.93	1.78
7	3600	600	1.93	1.86
30 р-слой	600	300	1.7	1.6

В рамках этого эксперимента мы не рассматриваем вопросы изменения интенсивности люминесценции каждого образца во времени, однако в предыдущих параграфах, нами были проведены подобные исследования для образцов, аналогичных № 7, показывающие снижение интенсивности ФЛ пористого кремния и сдвига полосы ФЛ в коротковолновую область с течением времени вследствие процессов самоорганизации и фазовых переходов между аморфным и нанокристаллическим кремнием и общего окисления поверхности. При этом, наиболее интенсивные процессы окисления протекают в течение первых нескольких дней - недели со времени получения образцов [132,153]. Таким образом, при обсуждении результатов

фотолюминесценции для различных образцов пористого кремния мы исходим из того, что их оптические свойства со временем деградируют со скоростью, зависящей от морфологии и состава поверхности образцов при одинаковых лабораторных условиях хранения.

На рис 2.29 представлены спектры фотолюминесценции образцов, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм после 120 дней выдержки на атмосфере. Значения интенсивности ФЛ образцов приводятся относительно интенсивности образца с максимально яркой ФЛ в данной съемке.

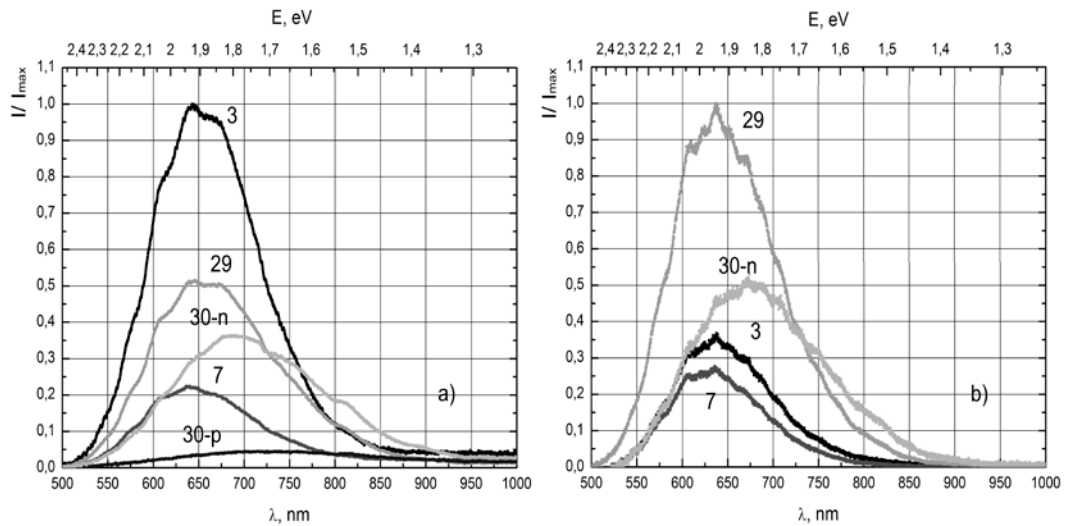


Рисунок 2.29. Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния при возбуждении их источником с длиной волны 405 нм, выдержка атмосфере а) 30 и б) 120 дней.

Эксперимент показывает, что достаточно интенсивной ФЛ может обладать пористый кремний с существенно различной морфологией, при этом в образце могут одновременно присутствовать как поры в несколько нанометров, так и субмикронных размеров. При этом природа возникновения ФЛ для образцов por-Si в широком спектре технологических режимов получения общая, на что указывает сходство в форме спектров ФЛ, положение полосы и полуширина. В связи с этим целесообразно провести поиск корреляций между ФЛ и составом исследуемых образцов, учитывая и влияние различных адсорбированных связей на поверхности образцов.

Для того чтобы получить данные о химических связях и их возможных деформациях на поверхности образцов por-Si были проведены исследования с использованием метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния были получены на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для НПВО (Рисунок 2.30) после 30 и 120 дней хранения на атмосфере. Как обсуждалось ранее, оценочные расчеты

показывают, что глубина исследования данной методикой образцов пористого кремния на волновых числах до 2000 см^{-1} не превышает 1.5 мкм , а в диапазоне $2000\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ - не превышает 10 мкм . Таким образом, мы получаем данные о химических связях в пределах пористого слоя.

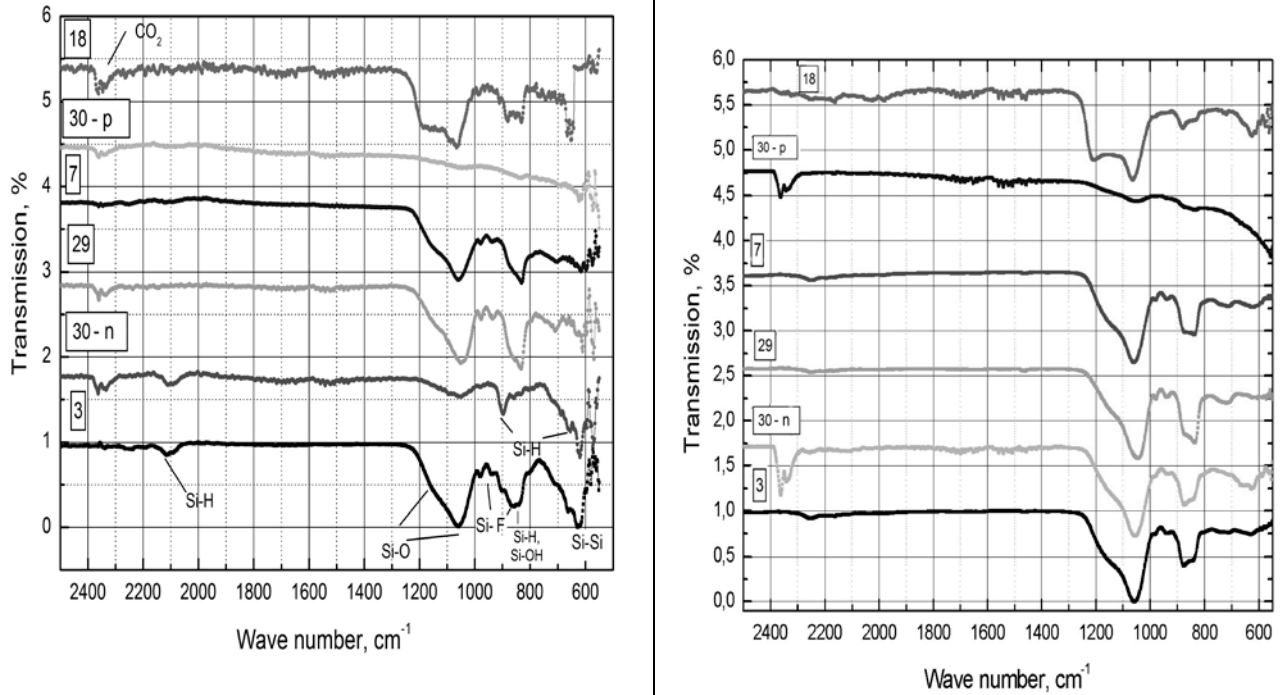


Рисунок 2.30 ИК-спектры пропускания различных образцов пористого кремния (30 дней и 120 дней выдержки на атмосфере).

На ИК - спектрах пропускания образцов пористого кремния 30-дневной выдержки присутствуют характерные для данного материала особенности [154,155], соответствующие колебаниям Si-Si (616 см^{-1}), различным конфигурациям связей Si-Hx ($664, 804, 906, 2100\text{-}2140\text{ см}^{-1}$), Si-O-Si ($1060\text{-}1170\text{ см}^{-1}$). Кроме того, на спектрах образцов присутствуют полосы поглощения, соответствующие адсорбированному CO_2 (2360 см^{-1}), которая растет со временем хранения образцов на воздухе, $\text{O}_2 - \text{Si} - \text{OH}$ связям ($\sim 840\text{ см}^{-1}$), $\text{O}_3\text{-SiH}$ связям (880 см^{-1}), и следам загрязнения поверхности раствором травления Si-F_x и Si-CH_x (~ 830 и 960 см^{-1}). В диапазоне волновых чисел $2500\text{-}4500\text{ см}^{-1}$ особенностей на спектрах образцов не наблюдалось.

На основе сравнения данных, полученных методом ИК-спектроскопии, с фотолюминесцентными характеристиками образцов отметить следующие закономерности: во - первых, на ИК-спектрах всех образцов, имеющих наиболее яркую фотолюминесценцию, в оптическом диапазоне в значительной степени выражена широкая полоса $600\text{-}700\text{ см}^{-1}$, с пиком

в области 616 см^{-1} , характерным для связей Si-Si. Для образцов с меньшей ФЛ эта полоса проявляется слабее и исчезает для образцов, не обладающих ФЛ свойствами.

Данную закономерность можно объяснить присутствием в образцах с яркой люминесценцией значительного количества нанокристаллов/кластеров кремния, что хорошо согласуется с нашими предыдущими исследованиями [128,153]. Этот эффект может иметь достаточно важное практическое применение как методика экспресс-контроля по ИК-спектрам (НПВО) качества получаемого пористого кремния для нужд оптоэлектроники. Однако эта закономерность может не проявляться в случае нанесения на поверхность пористого кремния различных покрытий, маскирующих пленок и т.п. ввиду появления дополнительных уровней излучательной и безызлучательной рекомбинации в материале, ведущих к изменению механизмов люминесценции. При этом для образцов пористого кремния характерно наличие достаточно интенсивных полос поглощения различных видов адсорбированных Si-OH (OxSiHy) и Si-H связей в областях ($800\text{-}900 \text{ см}^{-1}$) и ($2100\text{-}2140 \text{ см}^{-1}$). Учитывая то, что данные связи являются достаточно слабыми по сравнению со связями Si-Si и Si-O, они могут активно принимать участие в различных естественных или технологических поверхностных процессах, таких как окисление, карбонизация и т.п., приводящих к усилению или ослаблению люминесцентных свойств пор-Si, что также предполагает развитие возможностей управления функциональными характеристиками структур пористого кремния для нужд оптоэлектроники.

Рассмотрим более подробно, как естественное старение сказывается на соотношении химических связей на поверхности различных образцов пористого кремния с точки зрения ИК-спектроскопии:

На ИК-спектрах образцов пористого кремния после 30 дней выдержки на атмосфере, имеющих наиболее яркую ФЛ в оптическом диапазоне (№3, 29, 30-п), в значительной степени выражена широкая полоса $600\text{-}700 \text{ см}^{-1}$, с пиком в области 616 см^{-1} , характерным для связей Si-Si (Рисунок 2.30а), подтверждающая присутствие значительного количества нанокристаллов/кластеров кремния в пористом слое [128,153]. После выдержки на атмосфере в течение 120 дней у образцов №3 и №30-п, обладавших самой яркой люминесценцией среди других образцов, интенсивность указанной полосы ИК-спектра образцов значительно уменьшается одновременно со снижением ФЛ относительно нанопористого кремния №29, у которого интенсивность полосы ИК-спектра в области 616 см^{-1} уменьшилась в меньшей степени (Рисунок 2.30б). Аналогичная ситуация наблюдается и для образца №7.

На ИК- спектрах пропускания образцов №30-р, №18, обладающих низкой ФЛ в течение всего эксперимента, наиболее выражена полоса Si-O, и форма этих спектров и соотношение интенсивностей полос с течением времени существенно не изменились. Для образцов № 30-р и 18 низкую по интенсивности ФЛ в видимой области можно объяснить малым количеством

центров излучательной рекомбинации - нанокластеров кремния (хорошо видны на ИК, 616 см^{-1}) при значительном количестве объемного нелюминесцирующего кристаллического кремния в пористом слое, что, как было показано в предыдущих параграфах, характерно для образцов макропористого кремния. Следует отметить, что в ИК-спектрах идеального кристалла кремния появление колебания для связи Si-Si невозможно в виду отсутствия дипольного момента у данного типа связи. Однако, при нарушении симметрии кристаллической решетки, а также с изменением фактора размерности кристаллического состояния, что в большей степени характерно при образовании наноструктур, нарушается симметрия и изменяется полярность связи, что приводит к появлению в ИК-спектрах соответствующих полос поглощения.

Кроме того, отметим, что для образца № 18, полученного с использованием диметилформаида $((\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H})$, характерная для оксида кремния полоса поглощения ($1060\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$) существенно отличается по форме от аналогичной полосы в других образцах. Причиной изменения формы полосы может быть присутствие следов травления, а именно связей C-O и CH_x в этой области спектра, а также наличием некоторого количества нестехиометрического оксида кремния, которые могут негативно влиять на ФЛ por-Si.

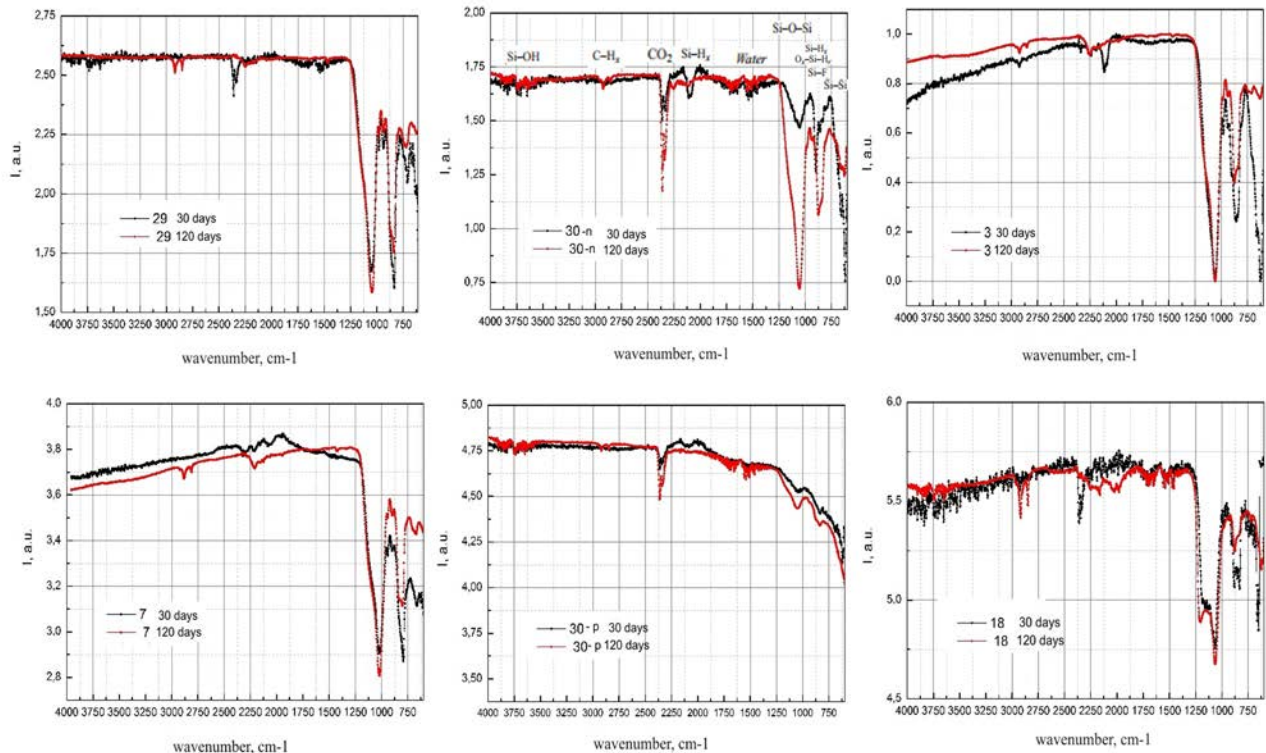


Рисунок 2.31 Нормированные ИК-спектры пропускания отдельных пористого кремния спустя 30 дней и 120 дней выдержки на атмосфере.

В целом же, для образцов пористого кремния, сохранивших фотолюминесцентные свойства после 120 дней естественного старения, наиболее заметно снижение интенсивности полосы поглощения ИК-спектра в области $600-700\text{ см}^{-1}$ (связи Si-Si и частично Si-H), и рост полосы $1000-1250\text{ см}^{-1}$, соответствующее связям Si-O-Si, что подтверждает выводы о корреляции между интенсивностью фотолюминесценции различных видов пористого кремния и соотношением интенсивностей основных полос его ИК-спектра (Рисунок 2.31).

Достаточно небольшой сдвиг полосы ФЛ всех образцов пористого кремния в промежутке от 30 до 120 дней выдержки на атмосфере можно объяснить тем, что и первый и второй эксперимент были проведены в течение сравнительно большого промежутка времени с момента получения, и для них процессы естественного старения поверхности, включающие различные перестройки связей кремний-кремний и общее окисление, менее интенсивны, чем в первые дни. Мы считаем, что на данном этапе процессы уменьшения кремниевых кластеров поверхностных слоев протекают более медленно за счет постепенного формирования более плотной оксидной оболочки на их поверхности и, кроме того, происходит окисление более глубоких слоев пористого кремния. При этом уменьшение размеров нанокластеров кремния на поверхности в процессе длительного естественного окисления и/или их исчезновение частично компенсируется формированием аналогичных кластеров в более глубоких слоях. Уменьшение же интенсивности фотолюминесценции может быть связано как с увеличением количества дефектов, вследствие образования неполных оксидов кремния уже в более глубоких слоях ПК, так и в целом с уменьшением количества нанокристаллов на самой поверхности вследствие полного окисления кремниевых нанокластеров. Кроме того, тот факт, что из всей серии образцов к концу эксперимента наибольшую ФЛ сохранил *por-Si* с наименьшим размером пор, малый размер пор которого, с одной стороны, способствовал формированию поверхностного оксида с меньшим количеством дефектов к началу эксперимента, с другой стороны, мог в большей степени препятствовать проникновению кислорода в глубину пористого слоя, хорошо согласуется с предложенным механизмом «медленного» снижения фотолюминесценции выдержанного длительный срок на атмосфере пористого кремния.

2.6. Исследование процессов деградации оптических свойств мезо- и макропористого кремния при воздействии имитатором солнечного излучения.

Как мы выяснили в предыдущих пунктах, на поверхности пористого кремния с различной морфологией и составом поверхности присутствует существенное количество водородных и гидроксильных связей и адсорбированных групп атомов, состав и доля которых может существенно меняться в процессе естественного старения и влиять на его функциональные характеристики. Поскольку в настоящее время уже активно разрабатываются и внедряются в производство новые наноматериалы на основе кремния для применения в различных устройствах для солнечной энергетики, так, например, нанокристаллы кремния в матрице аморфного кремния находят свое применение в солнечной энергетике в качестве активных и буферных слоев солнечного модуля [160,161], предпринимаются попытки применения различных видов пористого кремния в литий-ионных аккумуляторах нового поколения [162-165], то исследование возможных процессов изменения состава и функциональных характеристик этих структур под действием на них прямого солнечного света являются чрезвычайно полезными.

Перспективным в данной области исследований является локальная рамановская спектроскопия высокого разрешения, позволяющая эффективно определять фазовое состояние материала [163,166]. Установка для исследования рамановских спектров позволяет регистрировать спектры фотолюминесценции, которые служат важным дополнительным источником информации о структуре материала. В солнечной энергетике, рамановская спектроскопия используется не только для оценки размеров получаемых нанокристаллов кремния в аморфной матрице [161], но и для исследования спектров фотолюминесценции [167,168]. В данном параграфе с использованием методов инфракрасной, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии представлены исследования влияния воздействия солнечного излучения на состав поверхности мезо- и макропористого кремния с целью выяснения возможности использования данных материалов в качестве одного из материалов солнечной энергетики. Эксперимент проводился в лабораторных условиях с использованием имитатора солнечного излучения в режимах, близких к рабочим для стандартных кремниевых солнечных элементов.

Образцы пористого кремния были получены по стандартной методике ЭХТ. Параметры анодирования и постобработка образцов для мезо и макропористого кремния были одинаковыми. Различалась концентрация плавиковой кислоты в растворе электрохимического травления. Параметры получения образцов por-Si представлены в таблице 2.6. При этом для упрощения изложения материала, образцы с порами, диаметром менее 100 нм, мы называем

«мезопористыми» (аналог образца №3), а с порами в диапазоне 100 – 200 нм – «макропористыми» (аналог образца №18) (Рисунок 2.32).

Известно, что в пористом кремнии в первые дни после его получения при взаимодействии с атмосферой могут происходить значительные изменения состава поверхности и функциональных характеристик [132]. Поэтому образцы пористого кремния были получены в один день и хранились до начала эксперимента в лабораторных условиях в течение 2 недель.

Таблица 2.6. Параметры получения образцов por-Si.

Маркировка образца	Исходная пластина, удельное сопротивление ρ , Ом*см	Состав раствора травления	Размер пор по данным РЭМ, нм
«мезопористый»	КЭФ (100), 0.3	HF:C ₃ H ₇ OH: H ₂ O ₂	50-100
«макропористый»	КЭФ (100), 0.3	HF: ((CH ₃) ₂ NC(O)H):H ₂ O ₂	100-200

Изображения сколов образцов было получено методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Jeol JSM-7001F. Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре с использованием рамановского спектрометра LabRam HR800 «Horiba Jobin-Yvon» снабженного конфокальными микроскопом. В качестве источника возбуждения использовали Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 532 нм. Лазерный луч был сфокусирован на образце в пятно диаметром ~1 мкм. Плотность мощности излучения на поверхности образца поддерживалась менее 5 кВт/см², чтобы избежать влияния лазерного воздействия на структуру. Объектив с увеличением x100 использовался для фокусировки возбуждающего света (532 нм), а также для сбора рассеянного света. Предполагаемая глубина анализа данной методикой составляла ~ 0,5 мкм. Регистрация спектров КРС и ФЛ проводилась до и после воздействия на образцы имитатора солнечного излучения ИС-160. Облучение образцов проводилось при поддерживаемой мощности излучения 1000 Вт/м², спектрального состава близкого к солнечному, температуре ~ 50 °С, в течение 72 часов. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния были получены по стандартной методике на ИК Фурье спектрометре Vertex70 (Bruker) с использованием приставки для НПВО.

Растровые изображения скола образцов мезо- (а) и макропористого кремния (б), после воздействия имитатора солнечного излучения представлены На Рисунке 2.32

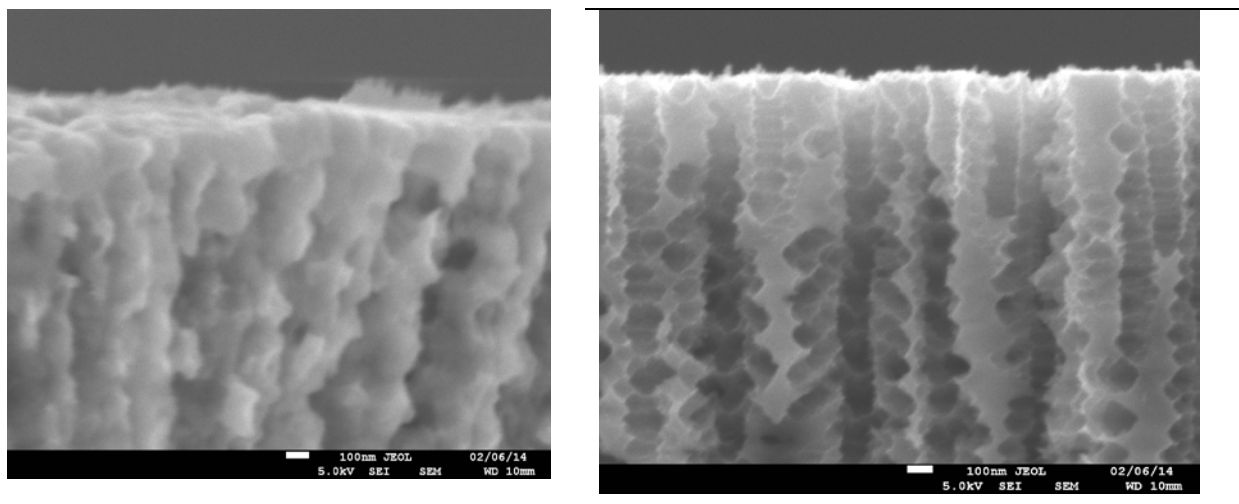


Рисунок 2.32. РЭМ-изображения скола образцов мезо- (а) и макропористого кремния (б), после воздействия имитатора солнечного излучения.

На стороне пластины пористого кремния, непосредственно подвергшейся воздействию имитатора ИС-160, по сравнению с тыльной стороной образца существенных изменений в морфологии обнаружено не было.

РЭМ-изображения исходных образцов макро и мезопористого кремния, полученного по описанным выше методикам, без воздействия имитатора солнечного излучения, представлены в предыдущем параграфе и работах [125,17]. Значительных изменений в морфологии образцов по сравнению с необработанными не наблюдалось. Толщина пористого слоя образцов составляла ~ 10 мкм.

На рисунке 2.33 представлены ИК-спектры пропускания образцов мезо и макропористого кремния, спустя 2 недели после получения образцов. На ИК спектрах пропускания образцов мезопористого кремния присутствуют характерные для данного материала особенности [125, 154], соответствующие колебаниям Si-Si (616 см^{-1}), Si-H_x (664, 804, 906, $2100\text{-}2250 \text{ см}^{-1}$), Si-O-Si ($490, 1060\text{-}1170 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, на спектрах образцов присутствуют полосы поглощения, соответствующие адсорбированному CO₂ (2360 см^{-1}), O₂ – Si – OH связям ($\sim 830 \text{ см}^{-1}$), O₃–SiH связям (880 см^{-1}), Si-OH связи (3680 см^{-1}). Адсорбированные молекулы воды и следы загрязнения поверхности раствором травления и различной органикой ($1300\text{-}1700 \text{ см}^{-1}$) проявляются достаточно слабо.

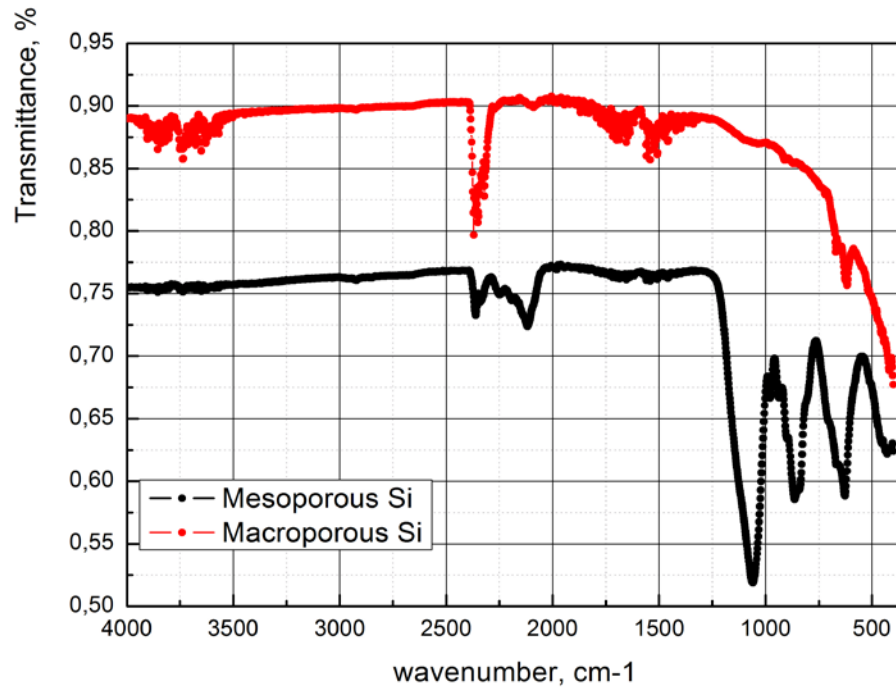


Рисунок 2.33. ИК-спектры пропускания макропористого и мезопористого кремния.

На спектре макропористого кремния, по сравнению с мезопористым кремнием, значительно менее выражены особенности, соответствующие связям Si-O-Si в области $1060-1170\text{ см}^{-1}$ и Si-H_x, и сильнее проявляются особенности спектра, связанные с адсорбцией углекислого газа, молекул воды, и OH- радикалов из атмосферы. В то же время наличие особенности спектра в области волновых чисел $470-490\text{ см}^{-1}$, где глубина анализа методом НПВО очень мала, может свидетельствовать о некотором присутствии оксида кремния на самой поверхности образца, и его исчезновением в более глубоких слоях, что хорошо согласуется с полученными ранее результатами [17,127].

Поскольку данная работа проводилась совместно двумя научными организациями из разных городов, к сожалению, мы не можем привести ИК-спектры пропускания образцов, снятые непосредственно после воздействия имитатора солнечного излучения. Опыты с воздействием на подобные образцы источниками ультрафиолетового излучения малой мощности, такими как ультрафиолетовые светодиоды, в течение получаса на образцы пористого кремния, не показали заметных различий ИК-спектров образцов непосредственно до и после воздействия.

Анализ рамановских спектров образцов пористого кремния проводился в сравнении со спектрами эталонных образцов: пластинами монокристаллического кремния, предметного стекла, кристалла кварца и аморфного кремния (Рисунок 2.34, кривые 1-4 соответственно).

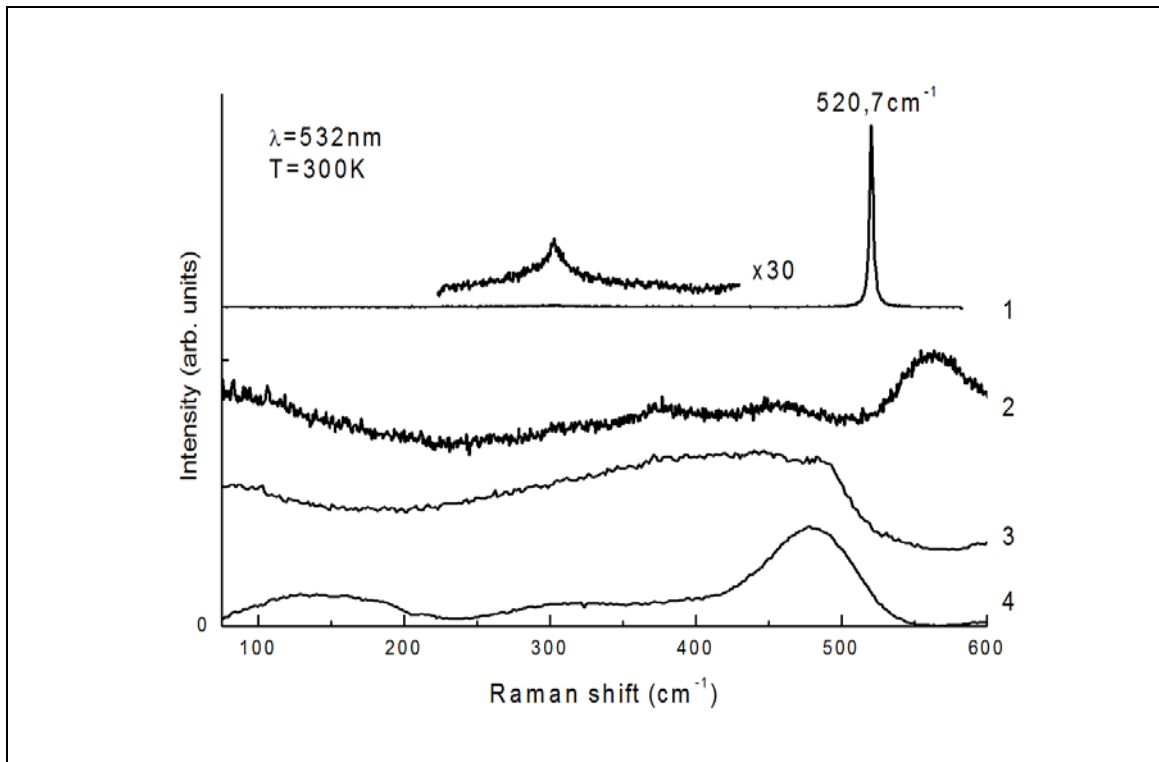


Рисунок 2.34. Рамановские спектры эталонных образцов: 1 – пластина монокристаллического кремния, 2 – предметное стекло марки ТУ 4320-012-29508133-09 ММ-12003610 (помимо SiO₂ содержит примеси CaO, Na₂O и др), 3 – кристалл кварца, 4 – аморфный кремний.

Спектр монокристаллического кремния (Рисунок 2.34, кривая 1) представлен одиночной линией с положением максимума на частоте 520.7 см⁻¹, которая соответствует трижды вырожденному оптическому колебанию симметрии F_{2g}, разрешенному в спектре первого порядка объемного кристаллического кремния. Полуширина этой фононной линии (~ 3 см⁻¹) характерна для линии КРС монокристаллического кремния, обладающего высоким структурным совершенством.

Рамановские спектры образцов мезо- и макропористого кремния представлены на рисунке 2.35. Измерения проводились через 2 недели после получения образцов.

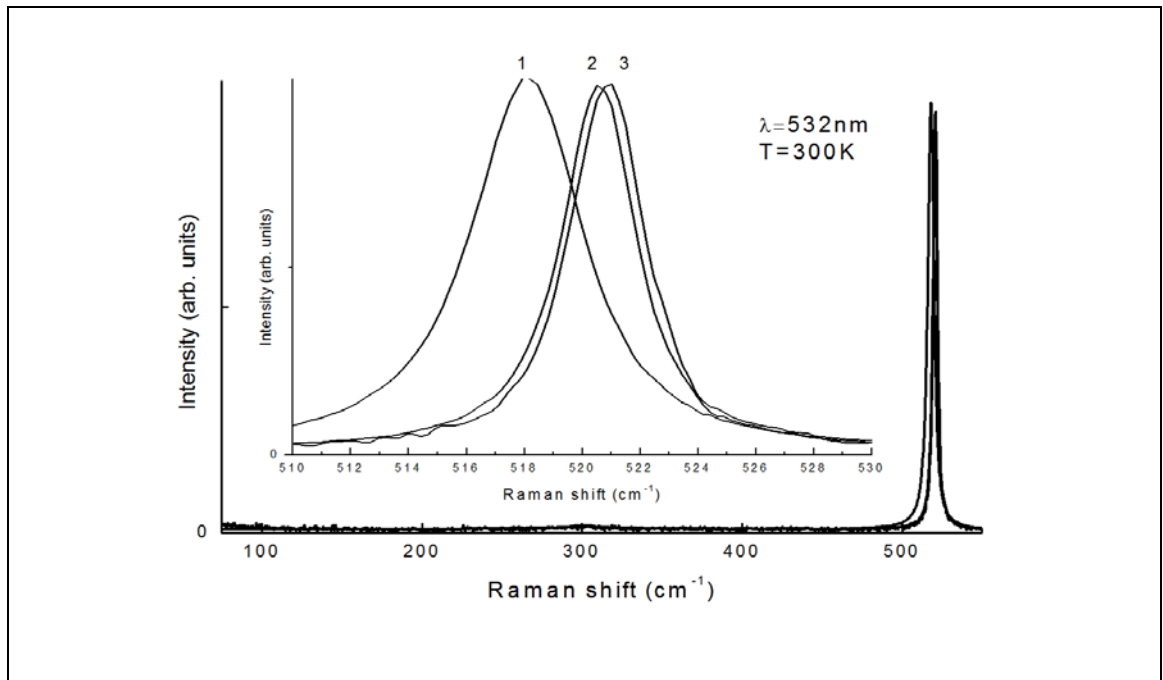


Рисунок 2.35. Рамановские спектры образцов: 1 – мезопористый porous-Si; 2 – макропористый porous-Si:DMF; 3 – c-Si.

Следует отметить, что спектры всех исследованных образцов (Рисунок 4) по форме полос аналогичны эталонному спектру монокристаллического кремния, при этом особенности, характерные для аморфного кремния и диоксида кремния на спектрах не просматриваются.

Рассматривая Рисунок 2.35, можно отметить, что положение максимума линии TO мезопористого кремния (кривая 1) сдвинуто в низкочастотную область ($\sim 4 \text{ cm}^{-1}$) относительно монокристаллического кремния. Такое смещение может быть вызвано как упругими деформациями растяжения, возникающими в процессе электрохимического травления, так и эффектом, связанным с изменением фононного конфинмента [169,170] при уменьшении размеров кристалла. Основываясь на результатах работ [169,170] были оценены значения возможных деформаций ($\sim 1.74 \text{ ГПа}$) и толщин стенок ($\sim 6 \text{ нм}$) при которых положение максимума линии TO-фонона кремния будет находиться при 517 cm^{-1} .

Моделирование рамановского спектра мезопористого кремния в среде Labview по методике, описанной в работе [171], так же дало диаметр кремниевых столбов $\sim 6 \text{ нм}$. Несоответствие реальных размеров стенок, а фактически диаметра столбиков, пористого кремния ($\sim 50 - 100 \text{ нм}$) с рассчитанными ($\sim 6 \text{ нм}$) указывает на то, что изменение положения максимума линии TO скорее всего вызваны деформациями. Ширина полосы TO-фонона в рамановских спектрах образцов мезопористого кремния составила 6 cm^{-1} , в образцах макропористого кремния ширина полосы TO колебаний Si-Si совпадала с шириной полосы для эталонного кристаллического кремния 3 cm^{-1} . Уширение указанной полосы в мезопористом

кремнии мы так же связываем с присутствием значительного количества структурных дефектов.

Положение максимума линии ТО колебаний у макропористого кремния (Рисунок 2.34, кривая 2) тоже сдвинуто в низкочастотную область, но значительно слабее (менее 0.5 см^{-1} , см. таблица 4). Модель фононного конфинмента [170] начинает работать при сдвигах более 0.5 см^{-1} от монокристалла кремния, поэтому, в рамках данной модели, материал представляется как монокристалл. В то же время, полученные значения деформаций для данных смещений ($\sim 0.13 \text{ ГПа}$), представляются слишком малыми. Таким образом, полученные спектры образца макропористого кремния, с точки зрения рамановской спектроскопии можно считать идентичными спектрам монокристаллического кремния.

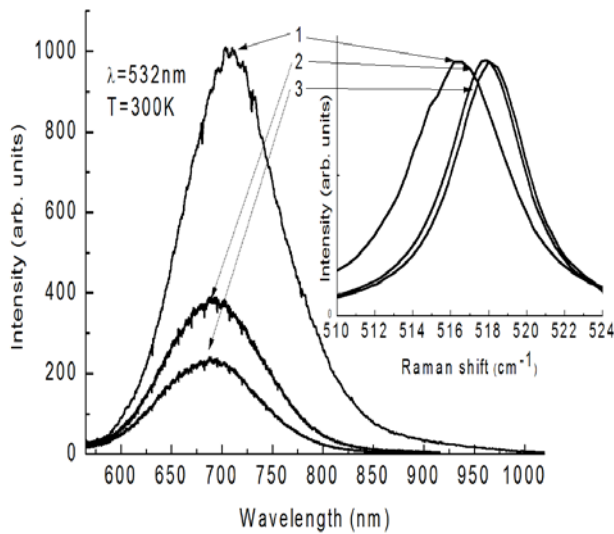
Поскольку целью работы являлось установление влияния воздействия модельного направленного солнечного излучения на структуры пористого кремния, то на начальном этапе было необходимо исследование стабильности мезопористого и макропористого кремния при естественном старении в лабораторных условиях, без такого воздействия, как и исследование на воспроизводимость технологии получения образцов. Измерения рамановских спектров образцов макро и мезопористого кремния были проведены с двух сторон пластины пористого кремния, в различных точках. Первое измерение образцов пористого кремния проведено спустя 2 недели после получения образцов, второе спустя 3 недели. Рамановские спектры, полученные из разных точек на поверхности с разных сторон образцов пористого кремния оказались эквивалентны и совпадают со спектрами, представленными На Рисунке 2.35. Неизменное положение максимума и ширина фононной линии, показывают стабильность поверхности на воздухе при естественном старении в течение срока проведения измерений.

Исследования фото- и термостабильности образцов «мезопористого» и «макропористого» кремния на рабочих для альтернативной энергетики режимах проводилось при воздействии на образцы имитатора солнечного излучения ИС-160 в течение 72 часов.

В процессе воздействия на образцы модельным источником солнечного излучения одна из сторон образца (А) подвергалась прямому воздействию света, вторая сторона (Б) оставалась в тени. Температура в камере облучения составляла $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Рамановские спектры и спектры фотолюминесценции образцов до и после воздействия на них источником-иммитатором искусственного солнца, представлены на рисунке 2.36 а и б.

Рассматривая рисунки 2.36а и б, можно отметить, что положение максимума интенсивности ФЛ для обоих образцов находится $\sim 700 \text{ нм}$, что соответствует наиболее часто встречающейся люминесценции пористого кремния [125,132]. Интенсивность ФЛ макропористого кремния была на порядок ниже, чем у мезопористого, что также находится в соответствии с нашими предыдущими работами [17,127].

а)



б)

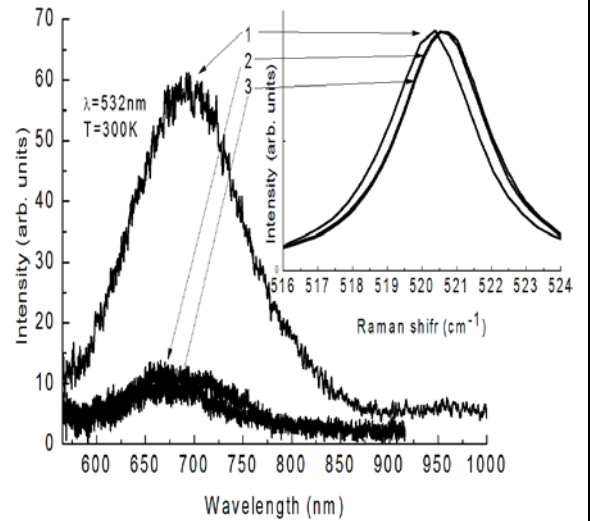


Рисунок 2.36. ФЛ и рамановские спектры и образцов а) мезопористого кремния (аналог №3) и б) и макропористого кремния (аналог №18). 1 – До обработки; 2 – $t=72$ часа, при $T= 50^{\circ}\text{C}$, темная сторона; 3 – После засветки с мощностью 1 солнце, $t=72$ часа, при $T= 50^{\circ}\text{C}$

После воздействия источником модельного солнечного излучения произошли значительные изменения в интенсивности ФЛ, а положение максимума практически не изменилось. На засвеченной стороне образцов интенсивность ФЛ снизилась в 5 раз для мезопористого кремния и в 6 раз для макропористого. Падение интенсивности ФЛ на не засвеченной стороне образцов составило 3 раза и 6 раз для мезо- и макропористого кремния соответственно. Одинаковое падение интенсивности ФЛ макропористого кремния на засвеченной и незасвеченной сторонах образца может свидетельствовать о слабой восприимчивости к воздействию прямого солнечного излучения, в отличие от мезо пор-Si.

На вставке в рисунках 2.36 а и б представлены линии ТО макропористого и мезопористого кремния соответственно. Положение максимумов рамановских полос мезо- и макропористого кремния и их сдвиг после воздействия имитатором солнца представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7. Сравнение положений максимумов рамановских полос образцов мезо и макропористого кремния до и после воздействия источником искусственного солнца.

Маркировка образца	До засветки сторона А , см ⁻¹	После засветки сторона А, см ⁻¹	До засветки сторона Б, см ⁻¹	После засветки сторона Б, см ⁻¹
кристаллический (с-Si)	520,7	520,7	520,7	520,7
«мезопористый»	516,2	518	516,8	517,8
«макропористый»	520,3	520,6	520,4	520,6

Как видно из таблицы, положение максимума линии ТО образца мезопористого кремния сместилось с 516.2 см⁻¹ до 518 см⁻¹ для стороны подвергавшейся засветке, и с 516.8 см⁻¹ до 517.8 см⁻¹ для не засвеченной стороны образца. Как уже говорилось ранее, смещения вызваны упругими деформациями, которые, по-видимому, релаксируют от температуры, при этом, темная сторона сместилась на 1 см⁻¹, что говорит о влиянии температуры, а засвеченная – на 1.8 см⁻¹, что говорит о дополнительном влиянии на деформации засветки модельным источником излучения. При этом ширина полосы ТО колебаний Si-Si рамановского спектра ни у мезо ни у макропористого практически не изменилась.

Таким образом, исследование образцов мезо- и макропористого кремния показало хорошее соответствие характеристик данных материалов для целей солнечной энергетики, при условии возможности устранения вредных эффектов, связанных с наличием термо- и фоточувствительных связей на поверхности наноматериалов стандартными технологическими приемами. Макропористый кремний в целом по своему составу и по реакции на воздействие имитатором солнечного излучения в режиме, приближенном к режиму работы солнечного элемента, гораздо ближе к кристаллическому кремнию, чем мезопористый. В то же время наличие ФЛ, хотя и относительно невысокой, с максимумом в области 600-700 нм у макропористого кремния может свидетельствовать о присутствии в его поверхностном слое определенного количества нанокристаллов кремния. При этом мы считаем, что одинаковое падение интенсивности ФЛ макропористого кремния со стороны образца, подвергнувшегося воздействию имитатора солнечного излучения, и с обратной, темной стороны образца может быть вызвано десорбцией под воздействием температуры адсорбированных на поверхности связей с образованием центров безызлучательной рекомбинации при общем сохранении состава

и структуры образца. Процессы, связанные с окислением образцов макропористого кремния при воздействии имитатором солнечного излучения не наблюдались.

Мезопористый кремний по своему составу сильнее отличается от кристаллического кремния, чем макропористый и имеет более развитую поверхность, насыщенную различными типами связей и в процессе воздействия на образец имитатором солнечного излучения наблюдаются небольшие структурные изменения. Положение полосы ТО рамановского спектра мезопористого кремния становится ближе к кристаллическому, что, видимо, связано с окислением менее упорядоченного поверхностного слоя, которое также объясняет сдвиг положения полосы фотолюминесценции образцов в сторону меньших длин волн после обработки образцов [132]. Эффект большего снижения интенсивности фотолюминесценции мезопористого кремния на стороне, подвергшейся воздействию имитатором солнечного излучения по сравнению с обратной стороной образца можно объяснить более комплексными процессами, чем у макропористого кремния. По-видимому, помимо тепловой десорбции OH^- и других физически адсорбированных связей, а также окисления образцов, протекающих одновременно с двух сторон образца, на подвергающейся воздействию имитатора солнца стороне мезопористого кремния происходит дополнительное фотостимулированное разрушение и реконфигурация $\text{Si} - \text{H}_x$ и $\text{O}_2 - \text{Si} - \text{OH}$ связей. Очевидно, что данный эффект при попытках применения мезопористого кремния в качестве одного из материалов солнечной энергетики, следует учитывать, и, по возможности, от него избавляться такими стандартными методиками обработки, как термический отжиг, нанесением пассивирующих, защитных покрытий и другими.

2.7. Особенности управления составом поверхности пористого кремния «простейшими» химическими методиками постобработки

Сложный состав поверхности пористого кремния, в котором могут присутствовать кристаллический и аморфный кремний, диоксид и субоксиды кремния, а также адсорбированные водородные и гидроксильные группы, является и преимуществом этого материала и одновременно его недостатком.

Важной задачей в работе с пористым кремнием и нанопорошками на его основе была и остается управляемая стабилизация и дальнейшая функционализация его поверхностных свойств. Для этого были предложены такие методы, как термический отжиг пористого кремния в кислородной среде, карбидизация, обработка с использованием определенных кислот. Однако эти методы не могут быть применимы в тех случаях, когда в результате постобработки нежелательно образование нехарактерных для исходного материала фаз или появление новых морфологических особенностей или адсорбированных продуктов реакции на поверхности, как в случае, например, биомедицинских применений. Кроме того, известно, что обработка поверхности при повышенных температурах, может приводить к появлению дополнительных механических напряжений в пористом слое и к его растрескиванию, что в свою очередь может приводить к ухудшению качества выращиваемых на структуре на дальнейших технологических этапах пленок или к уменьшению предполагаемых размеров синтезируемых впоследствии наночастиц [172-175].

В данном параграфе представлены исследования влияния на состав поверхности пористого кремния простейших, или «базовых» методик постобработки, без температурного воздействия и каких-либо не использованных при получении пористого кремния реактивов.

Образцы пористого кремния (аналог обр. №3) были получены электрохимическим травлением монокристаллического кремния марки КЭФ (100) с удельным сопротивлением 0,2 Ом*см. В качестве электролита использовался раствор на основе плавиковой кислоты с добавлением изопропанола и перекиси водорода в соотношении объемов 2:2:1. Стандартная постобработка образцов, которую мы используем для удаления продуктов реакции и частичной пассивации поверхности, – это вымачивание по 5 минут в дистиллированной воде и изопропиловом спирте.

Методика постобработки поверхности выбиралась из общих представлений о механизмах травления пористого кремния. Таким образом, чтобы попытаться дополнительно окислить поверхность пористого слоя в соответствии с реакцией $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}\uparrow$ были использованы дополнительные обработки вымачиванием в дистиллированной воде и в 30 % растворе перекиси водорода, а чтобы уменьшить долю поверхностных оксидов, в

соответствии с реакцией $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, было выбрано химическое подтравливание в спиртовом растворе плавиковой кислоты $\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 1:5. Подробно методика получения и этапы постобработки приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 Методика получения образцов и параметры постобработки

Серия, обозначение	Тип пластины монокристаллического кремния, Плотность тока, мА/см ²	Постобработка, порядок, раствор	Время постобработки по этапам, мин
181, stand	КЭФ-0.2 (100), 25	1)H ₂ O 2) C ₃ H ₈ O	5+5
182, stand +H ₂ O		1) H ₂ O 2) C ₃ H ₈ O	15+5
183, stand+H ₂ O ₂		1)H ₂ O 2) H ₂ O ₂ 3) C ₃ H ₈ O	5+10+5
184, stand+HF		1)H ₂ O 2)HF:C ₃ H ₈ O 3)C ₃ H ₈ O	5+10+5

Состав химических связей пористого слоя анализировали с помощью ИК-спектрометра Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки для спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. С помощью рентгеновского спектрометра-монокроматора РСМ-500 методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии был исследован фазовый состав в приповерхностной области образцов (при глубине анализа 60 нм). Спектры люминесценции регистрировались волоконно-оптическим спектрометром USB4000-VIS-NIR (Ocean Optics), сопряженным с компьютером. В качестве источника возбуждения люминесценции использовался лазерный диод, излучающий на длине волны 405 нм. По данным РЭМ исследуемые постобработки не привели к заметным изменениям в морфологии образцов. РЭМ изображения скола и поверхности образцов представлены На Рисунке 2.37.

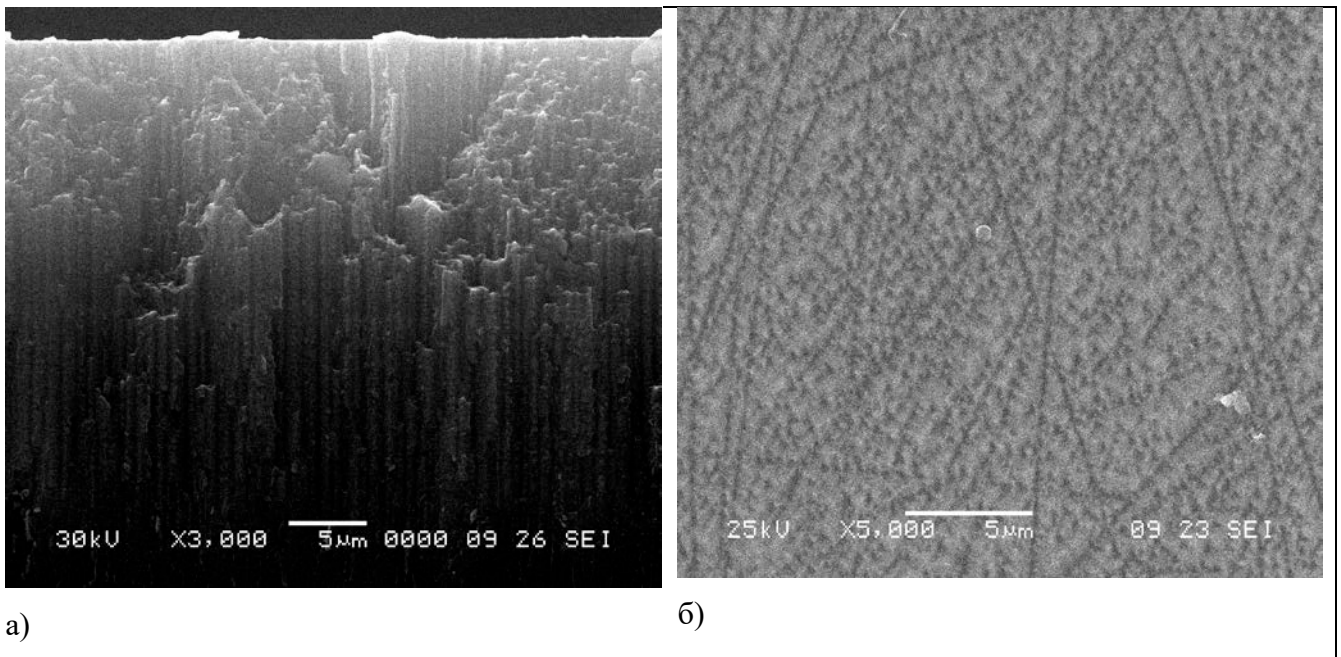


Рисунок 2.37. РЭМ изображения а) скола и б) поверхности мезопористого кремния, полученного по «стандартной» методике (образец Standart, аналог обр. №3)

На рисунках 2.38-2.40 приведены ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния, которые были сняты через 3 и 45 дней после получения и постобработки образцов (функционализации). В течение этого времени образцы хранились в лабораторных условиях в закрытых пластиковых пакетах.

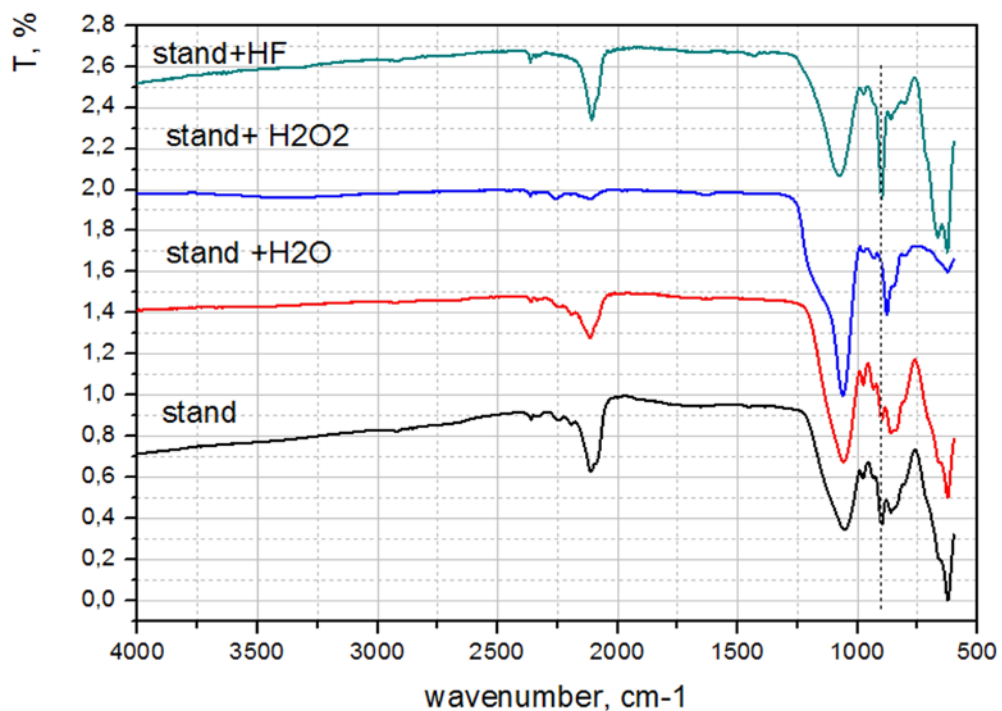


Рисунок 2.38. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния (3 дня после получения) с различной постобработкой.

По данным ИК-спектроскопии, после 3х дней выдержки на атмосфере на спектре «стандартного» образца, наблюдаются характерные для пористого кремния полосы, соответствующие связям Si-Si и Si-H (616 и 634 cm^{-1}), полоса $750-1000$ cm^{-1} , соответствующая различным видам Si-H и O_xSi_y связей (см. Рисунок 3), оксидный составной пик Si-O-Si ($1060-1250$ cm^{-1}) и полоса $2150-2250$ cm^{-1} , соответствующая различным видам колебаний связей адсорбированных водородных и кислородсодержащих групп (2084 cm^{-1} Si-H вал. прод., 2110 cm^{-1} Si-H₂ вал. прод., 2200 cm^{-1} , SiH-SiO₂ струк., 2245 cm^{-1} O₃SiH вал.) [154].

Постобработка образцов в воде и перекиси водорода приводит к дополнительному окислению образцов по сравнению со стандартной методикой, что наблюдается как рост интенсивности полосы поглощения связей Si-O-Si по сравнению с полосой, соответствующей связям Si-Si. Кроме того, постобработка в воде и в перекиси водорода ожидаемо приводит к уменьшению на поверхности пор доли связей Si-Hx и соответствующему росту кислородсодержащих связей O_xSiH_y. При этом, обработка в перекиси водорода приводит к более сильному окислению пористого слоя. Постобработка в растворе плавиковой кислоты напротив, уменьшила количество оксида на поверхности, при этом выросла интенсивность у полос, соответствующих различным видам Si-H / Si-OH связей (Рисунок 2.39.).

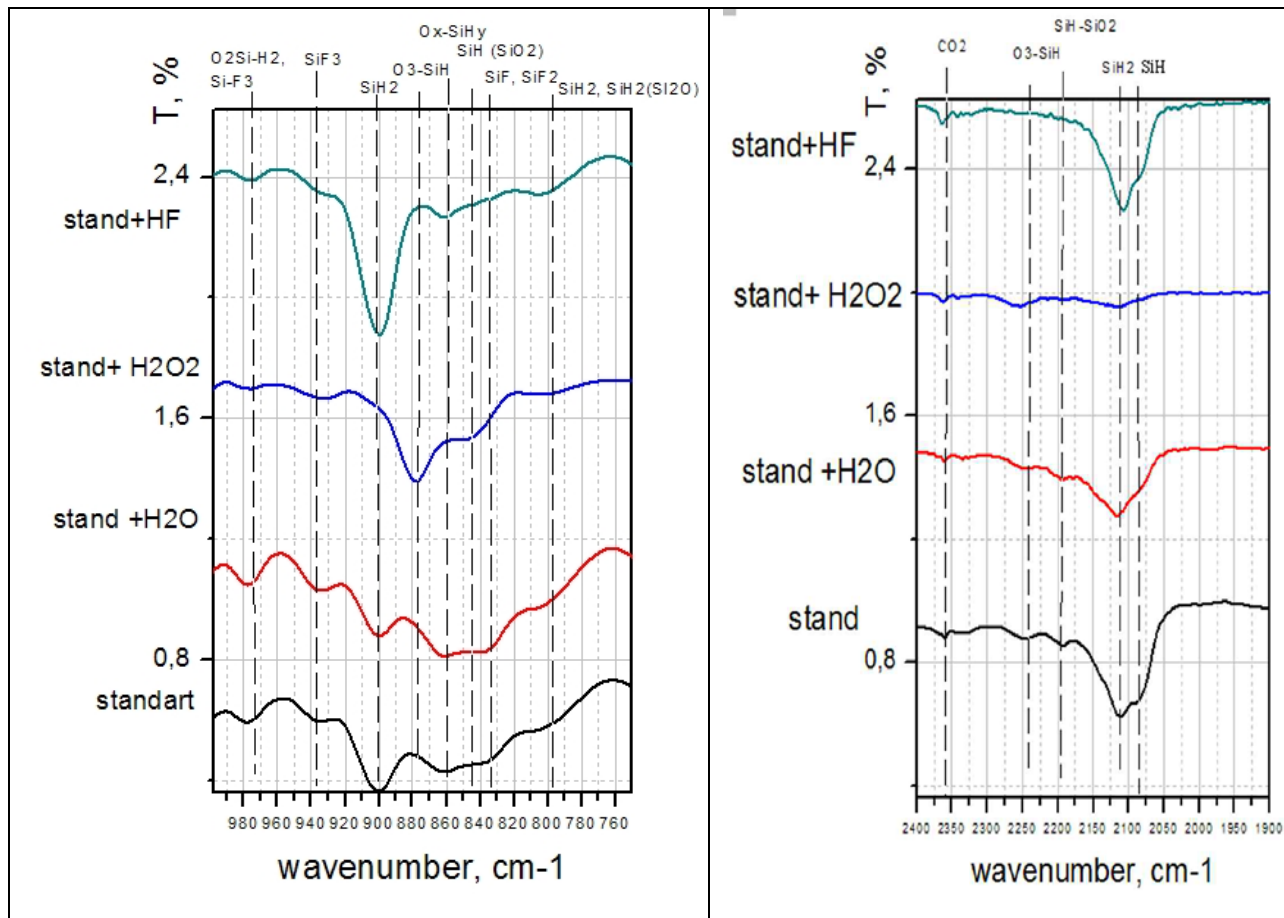


Рисунок 2.39. ИК-спектры пропускания пористого кремния с различной постобработкой (3 дня после получения образцов)

По прошествии 1.5 месяцев (Рисунок 2.40) как для стандартного образца, так и для образцов прошедших постобработку наблюдается общая тенденция к окислению при воздействии в лабораторных условиях, которая наблюдается как уменьшение интенсивности полосы поглощения, соответствующей связям Si-Si и Si-H ($600-650\text{ см}^{-1}$) и росту интенсивности полосы Si-O-Si ($1000-1300\text{ см}^{-1}$). Кроме того, у всех образцов в процессе естественного старения наблюдается уменьшение количества различных вариантов Si-H_x и рост числа кислород содержащих связей типа O_xSiH_y, которое наблюдается как существенное изменение формы полос поглощения в областях спектра $750-1000\text{ см}^{-1}$ и $2050-2300\text{ см}^{-1}$. При этом форма спектра образца, обработанного в перекиси водорода, за полтора месяца выдержки на атмосфере изменилась менее, чем у остальных.

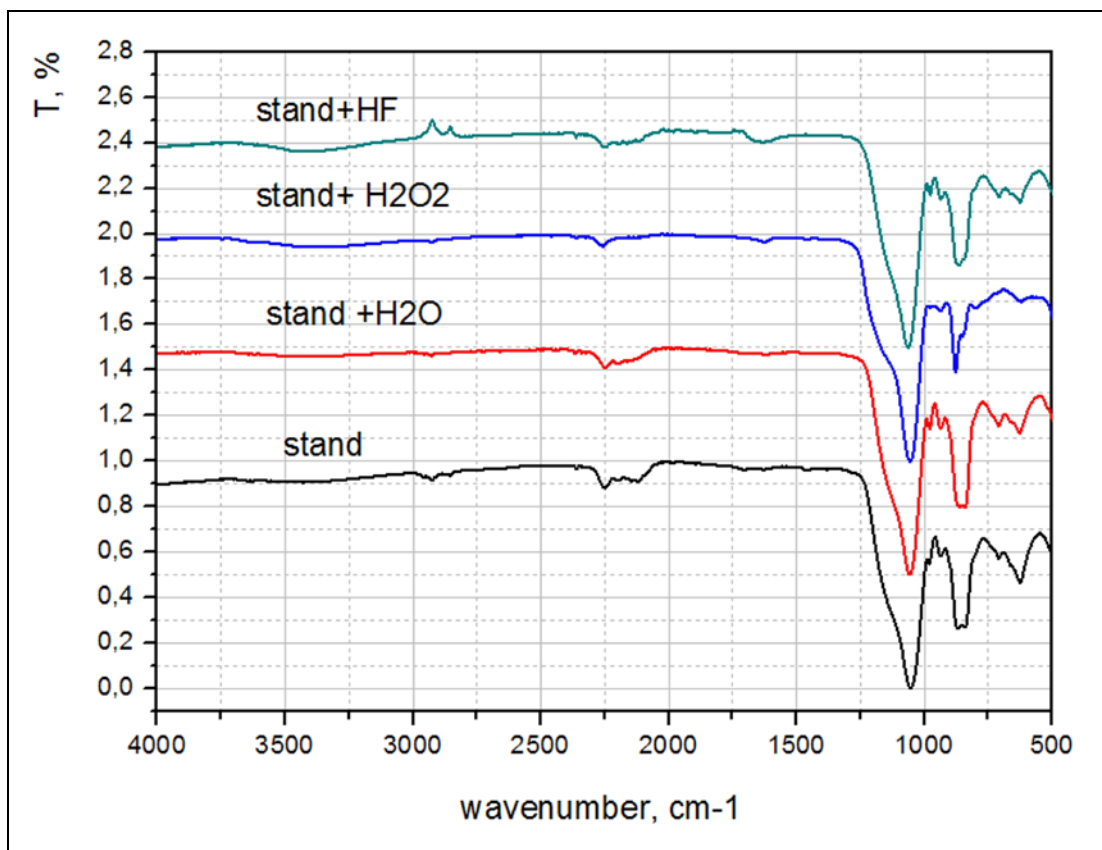


Рисунок 2.40. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния с различной постобработкой (45 дней после получения).

Для изучения особенностей электронного строения валентной зоны пористых полупроводников использовалась методика ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии USXES, которая позволяет получить информацию о занятых электронных состояниях с достаточно высоким энергетическим разрешением.

Для моделирования фазового состава исследуемых образцов пористого кремния эмиссионные спектры представлялись в виде суммы имеющихся Si L_{2,3} спектров эталонных фаз: монокристаллического кремния c-Si, аморфного гидрированного кремния a-Si (a-Si:H), и два типа оксида кремния - субоксида SiO_{1,3} и двуоксида кремния SiO₂. Съемка исследуемых структур производилась спустя 3.5 месяца после получения при значениях ускоряющих напряжений на катоде порядка 3 кВ, что соответствует глубине анализа 60 нм. Данные полученные в ходе эксперимента представлены в таблице 2.9 и на рисунке 2.41.

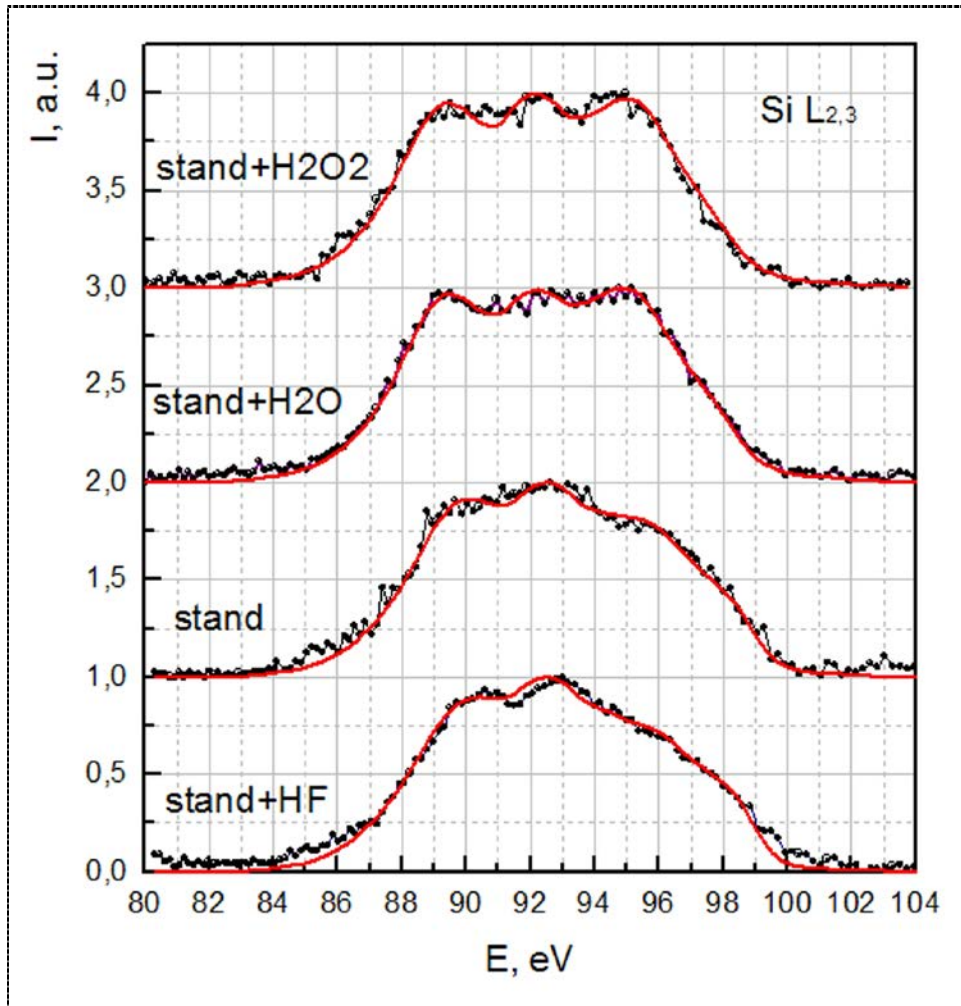


Рисунок 2.41. USXES Si L_{2,3} спектры образцов пористого кремния с различной постобработкой (3.5 мес. после получения образцов).

Результаты, полученные методом USXES, хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии.

Таблица 2.9. Распределение компонент фазового состава в процентном соотношении для образцов пористого кремния с различной постобработкой (функционализацией)

Образец	c-Si, %	a-Si:H, %	SiO _x , %	SiO ₂ , %	Погр., %
181, stand	37	32	9	22	9
182, stand +H ₂ O	37	11	18	34	8
183, stand+H ₂ O ₂	30	20	0	50	8
184, stand+HF	32	45	0	23	10

Исходя из поставленной задачи, которая заключалась в том, чтобы постобработкой поверхности дополнительно окислить, либо наоборот, удалить часть оксида с пористого слоя, анализ данных USXES (при глубине анализа пористого слоя ~ 60 нм) показывает следующее: вымачивание образцов в дистиллированной воде и в растворе перекиси водорода приводит к изменению соотношения окисленных (SiO_x +SiO₂) и неокисленных фаз (c-Si +a-Si:H)в пористом слое с ~ 30%:70 % до 50%:50%, при этом обработка в перекиси водорода приводит к формированию на поверхности кремниевых столбов фазы оксида кремния с большей степенью окисления (SiO₂). Обработка поверхности por-Si в растворе плавиковой кислоты, напротив, уменьшает вклад оксидов в состав пористого слоя до ~ 20:80, за счет растворения, в первую очередь, дефектного оксида кремния с образованием a-Si:H. Отдельно следует отметить, что использованные в данном исследовании постобработки практически (с учетом погрешности моделирования) не изменили процентное содержание кристаллического кремния в образцах. Исходя из общих представлений о фазовом составе por-Si, фрагменты (столбики, массивы наночастиц) которого, как правило, имеют кристаллическое ядро, покрытое слоем аморфного кремния, переходящего в субоксид и диоксид, в соотношениях, зависящих от методики получения, использованными постобработками мы управляем составом «оболочки» наноструктуры, не оказывая заметного воздействия на ее «ядро», что может иметь важное значение для различных практических применений. Полученные закономерности наблюдались и при большей глубине анализа пористого слоя (120 нм), при этом для всех образцов с увеличением глубины анализа вклад неокисленных фаз в состав ожидаемо (см. параграф 2.1.) увеличивался.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) образцов пористого кремния измеряли с использованием экспериментальной установки, созданной на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR (350-1000 нм) фирмы OceanOptics. Фотолюминесценция возбуждалась излучением с длиной волны 405 нм. На рисунке 2.42 представлены спектры фотолюминесценции, полученные в ходе эксперимента спустя 1.5 месяца после получения образцов.

Согласно данным ФЛ использованные постобработки приводят к уменьшению интенсивности полосы фотолюминесценции исходных образцов пористого кремния при сохранении её положения и ширины. При этом, опять же, исходя из общепринятых представлений о фазовом составе пористого кремния и квантово-размерной модели его ФЛ, также можно сделать вывод о том, что использованные методики не влияют на средний размер нанокристаллов кремния, «ядра», отвечающего за ширину и положение пика ФЛ, но оказывают существенное влияние на «оболочку», состоящую из аморфных и оксидных фаз.

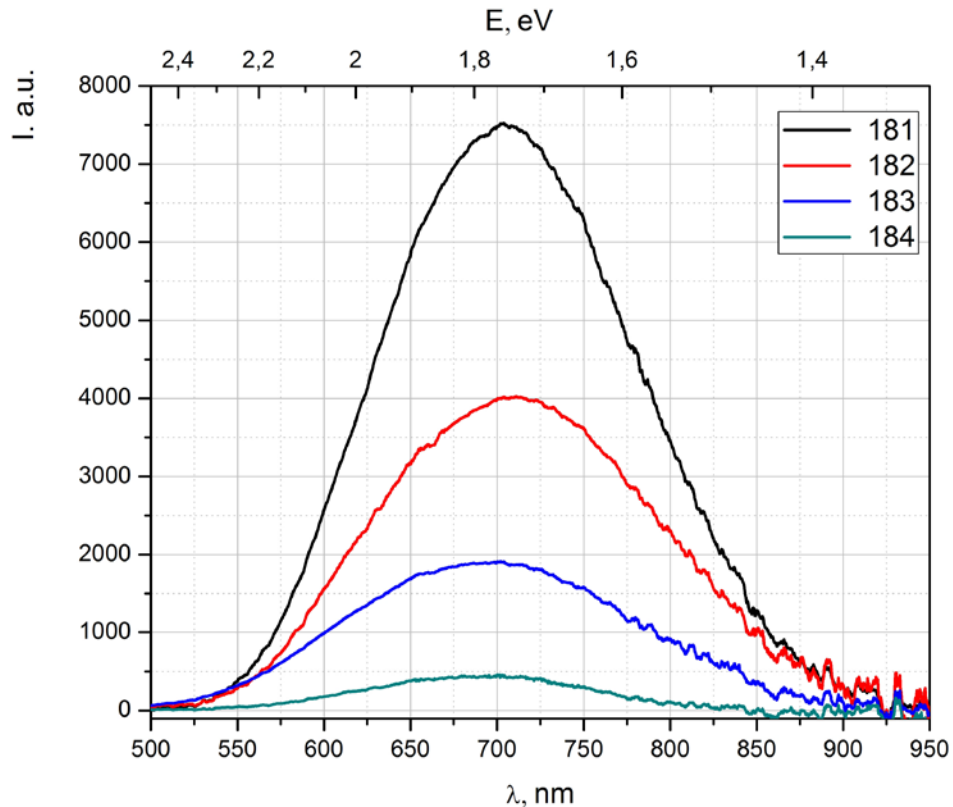


Рисунок 2.42. Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния до и после постобработки.

При этом увеличение вклада «оболочки» как в виде фазы аморфного (гидрированного) кремния, так и в виде субоксидов и диоксида кремния в фазовой состав исследуемых кремниевых наноструктур приводит к заметному снижению интенсивности его ФЛ. Данный вывод хорошо согласуется с представленными в рамках Главы результатами о негативном влиянии на ФЛ свойства por-Si дефектов в субоксиде кремния и водородных связей, приводящих к образованию большого количества центров безызлучательной рекомбинации. Таким образом, можно сделать вывод, что для улучшения ФЛ свойств пористого кремния в видимом диапазоне нужно стремиться формировать наноструктуры, состоящие преимущественно из (нано)кристаллического ядра с тонкой оболочкой совершенного оксида.

2.8. Оптические характеристики пористого кремния и их модификация с использованием химической постобработки поверхности полиакриловой кислотой

Как было показано выше, наноструктуры на основе кремния ввиду своей развитой, покрытой различными водородными и гидроксильными комплексами поверхности, имеют ряд проблем с деградацией состава и свойств, проявляющихся как в ходе стандартных технологических операций, связанных с нагревом, адсорбцией паров различных веществ, направленными воздействиями, так и в процессе старения в естественных условиях [127,153,176]. И поэтому поиск эффективных и, по-возможности, недорогих защитных покрытий к наноструктурам на основе кремния является актуальной задачей. В параграфе на основе полученных методами рентгеновской и оптической спектроскопии экспериментальных данных и общепринятых теоретических моделей показаны основные факторы, негативно влияющие на интенсивность ФЛ пористого кремния и ее деградацию под действием направленного излучения в видимом диапазоне, а также предложена методика их устранения.

Для более глубокого изучения центров излучательной и безызлучательной рекомбинации ФЛ на поверхности различных образцов пористого кремния, особенности состава и люминесцентных свойств которых описаны в параграфе 2.5., были получены кинетики деградации люминесценции под действием непрерывного лазерного излучения 405 нм. Интенсивность ФЛ измерялась на длине волны максимума ФЛ образцов ~ 650 нм (Рисунок 1).

В основе эксперимента использовался метод люминесцентной спектроскопии. В устройствах используется лазерное излучение, стимулирующее люминесценцию. Это излучение направляется по оптическому волноводу к объекту. Сигнал люминесценции возвращается по тому же волноводу и направляется делительной призмой к спектрофотометру. Спектры люминесценции регистрировались волоконно-оптическим спектрометром USB4000-VIS-NIR (Ocean Optics). В качестве источника возбуждения люминесценции использовался лазерный диод, излучающий на длине волны 405 нм. Плотность мощности излучения не превышала 20 мВт/см^2 . Временное разрешение устройства определялось разрешением спектрометра и составляло величину 3,8 мс. Для вырезания длинноволновой области излучения лазерных диодов, а также для выделения излучения люминесценции использовались соответствующие интерференционные светофильтры (ThorLabs). Площадь облучения объектов исследования, и, следовательно, исследуемая область определялась площадью сечения волновода. В работе использовано кварцевое оптоволокно диаметром 600 мкм (QP600, Ocean Optics), в результате площадь зондирования составляла величину равную $0,28 \text{ мм}^2$. Измерения проводились в темноте в отсутствие источников рассеянного света при комнатной температуре.

От каждого образца было снято не менее десяти спектров люминесценции, которые затем были усреднены [177].

Схема эксперимента для исследования кинетики деградации фотолюминесценции (ФЛ) была следующей. Кончик волновода с помощью специальных позиционеров подводился в контакт с образцом, при этом лазерное излучение перекрывалось заслонкой и на образец не попадало. После этого открывали заслонку и детектировали сигнал фотолюминесценции либо на определенной длине волны (соответствующей, например, максимуму спектра), либо на нескольких длинах волн, или же в определенном интервале длин волн в зависимости от формы спектра и решаемых задач. В результате для ряда образцов была зафиксирована кинетика деградации фотолюминесценции с временным разрешением 3,8 мс.

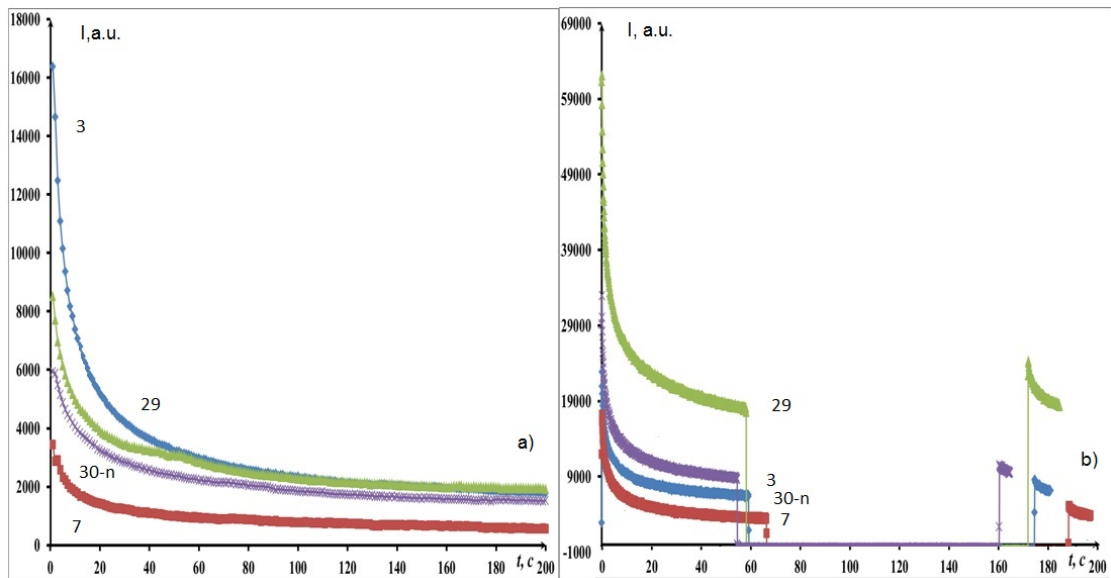


Рисунок 2.43. Кинетики деградации ФЛ образцов пористого кремния с различным размером пор после выдержки на атмосфере 30 и 120 дней (возб. излучение 405 нм).

Графики зависимости деградации ФЛ пористого кремния с различным размером пор (от 1-3 нм до 200 нм, а также для ПК, в котором присутствуют и макро и микропоры одновременно) под действием непрерывного лазерного излучения получены спустя месяц и 4 месяца после получения образцов в значительной степени имеют сходство с представленными в работах [178-181], так что мы можем назвать их характерными для данного материала.

Как правило, на графиках кинетики деградации ФЛ, используя аппроксимацию, выделяют две-три области, соответствующие различным физико-химическим процессам в поверхностном слое пористого кремния [178-181]. При этом скорость и степень затухания ФЛ будет различаться для разных образцов. На первом участке от 0 до 15-20 сек. после начала

возбуждения наблюдается резкий спад ФЛ. Исходя из общих представлений о природе ФЛ ПК и подтверждаемых теоретическими расчетами [176, 178-181], данный спад ФЛ связан с разрывом Si-Hx связей (в некоторых случаях к ним авторы добавляют и Si-OH связи) под действием непрерывного лазерного излучения с выходом адсорбированного водорода и образованием центров безызлучательной рекомбинации (БР), со временем восстанавливающихся (рис 2.43б) после выключения возбуждающего источника вследствие повторного осаждения водорода из атмосферы. На втором участке графика кинетики деградации ФЛ пористого кремния (Рисунок 2.43а, с 20-25 секунды и далее), после резкого спада на первом участке, интенсивность ФЛ остается более – менее постоянной, поскольку основные процессы десорбции слабо связанного с поверхностью водорода уже прошли и количество центров безызлучательной рекомбинации (БР) существенно не меняется. При этом в начале второго участка может наблюдаться плавное снижение ФЛ, которое некоторые авторы выделяют отдельно и связывают с появлением под действием возбуждающего излучения дополнительных центров БР за счет удаления с поверхности различных видов загрязнения, углеводородных связей и т.п. Кроме того, при достаточно длительном эксперименте на недавно полученных образцах, может наблюдаться и некоторое повышение ФЛ за счет активного окисления поверхности «свежеполученного» пористого кремния с аннигиляцией части центров БР [178-181].

Таким образом, поскольку поверхность пористого кремния с различным размером пор и типом проводимости часто бывает существенно восприимчива к направленному воздействию внешнего источника излучения, использование этого материала в некоторых областях оптоэлектроники, таких как фотоприемники, элементы солнечных батарей и др. может быть затруднена. Поэтому остается актуальной задача поиска способов и покрытий, пассивирующих поверхность пор-Si. В зависимости об области применения кремниевых наноструктур используется нанесение различных металлических или полимерных пленок, отражающих и полупрозрачных, корпусирование в вакуумную оболочку и др. Также актуальна химическая обработка поверхностей различными органическими и неорганическими соединениями и кислотами [181,182].

По данным ряда работ [17,182,183], обработка в полиакриловой кислоте $(C_2H_3COOH)_n$, (ПАК) достаточно хорошо себя зарекомендовала как метод модификации и пассивации поверхности кремниевых наноструктур. В связи с этим были проведены исследования влияния обработки в ПАК на состав, интенсивность ФЛ, кинетику деградации ФЛ пористого кремния, полученного по стандартной методике (обр №3), спустя 1 месяц и 6 месяцев после изготовления образцов.

Образцы пористого кремния после получения и промывки в изопропиловом спирте погружались в водный раствор полиакриловой кислоты на 20 минут, соотношение объемов воды и кислоты составляло 4:1. На рисунке 2.44 показано влияние обработки в ПАК на морфологию пористого кремния. Обработка в ПАК приводит к существенному изменению рельефа поверхности, отдельные поры становятся менее выражены.

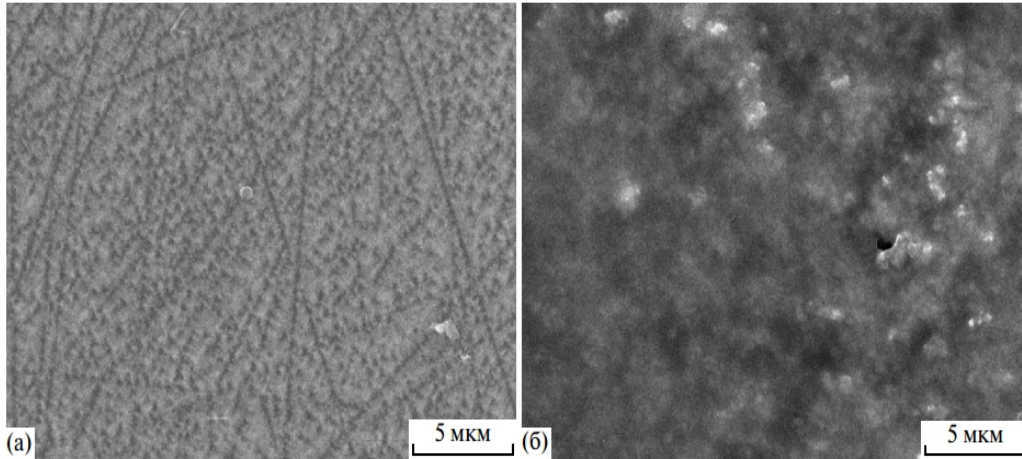


Рисунок 2.44. РЭМ- изображения поверхности пористого кремния (№3) а) до и б) после обработки в ПАК.

ИК-спектры пропускания пористого кремния и пористого кремния, обработанного в водном растворе полиакриловой кислоты спустя месяц и через 6 месяцев после получения образцов представлены на рисунке 2.45.

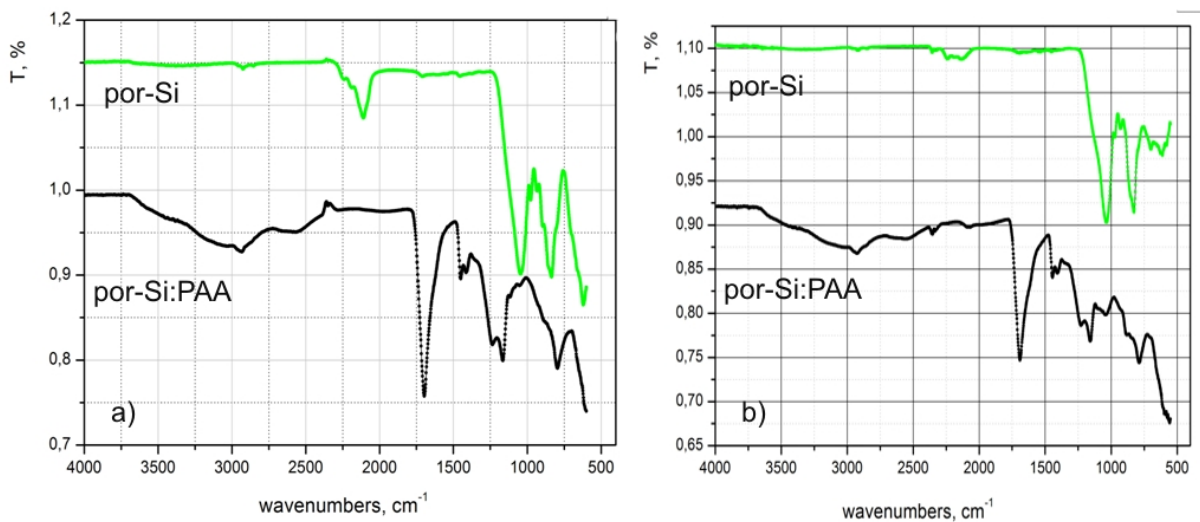


Рисунок 2.45. ИК-спектры пропускания пористого кремния и пор-Si, обработанного раствором ПАК, 122- пористый стандартный 100, 126- пор-Si:ПАК водный раствор, обработка 20 мин а) 1 мес. После получения образцов, б) 6 месяцев.

На спектре обработанного ПАК пористого кремния (1 месяц после получения) присутствует ряд особенностей, характерных для химических связей полиакриловой кислоты (рис 3а), таких как: C=O связи - 1707 см^{-1} [183], C-Hx и C-CH, CH-CH₃ в областях $1100\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ и $1370\text{-}1450\text{ см}^{-1}$ соответственно, CH₂ и CH₃ связи в области $2920\text{-}2980\text{ см}^{-1}$. Кроме того, появляются дополнительные колебания с частотой 1163 см^{-1} и 1238 см^{-1} , соответствующие связям C-O и C-OH полиакриловой кислоты. Также на спектре обработанных образцов наблюдается существенное уменьшение интенсивности особенностей в области $1050\text{-}1200\text{ см}^{-1}$, соответствующих связям Si-O-Si, и в областях $2100\text{-}2250\text{ см}^{-1}$ и $\sim 800\text{ см}^{-1}$, характерных для различных видов колебаний связей Si-Hx, при увеличении интенсивности полосы от связей Si-Si, Si-H ($600\text{-}660\text{ см}^{-1}$) по сравнению с необработанными образцами. Также по сравнению с исходным пористым кремнием наблюдается некоторое перераспределение интенсивности между пиками Si-H, Si-Hx, O₃SiH в полосе поглощения $843\text{-}906\text{ см}^{-1}$, в целом на обработанных образцах наблюдается больше особенностей, характерных для OH- групп ($3000\text{-}3500\text{ см}^{-1}$) [183].

Следует отметить, что в спектре образца, обработанного в полиакриловой кислоте, наблюдаются также слабые полосы 1260 и 1450 см^{-1} , которые могут быть обусловлены образованием некоторого количества связей кремний-углерод Si-C (Si-CH-COOH) в пористом слое. [182,183].

На Рисунке 2.46 представлена подборка ИК-спектров поглощения из работы [183], на которой наглядно представлено влияние ПАК на состав поверхностных связей пористого кремния (2 недели после получения образцов), что свидетельствует о воспроизводимости полученных результатов.

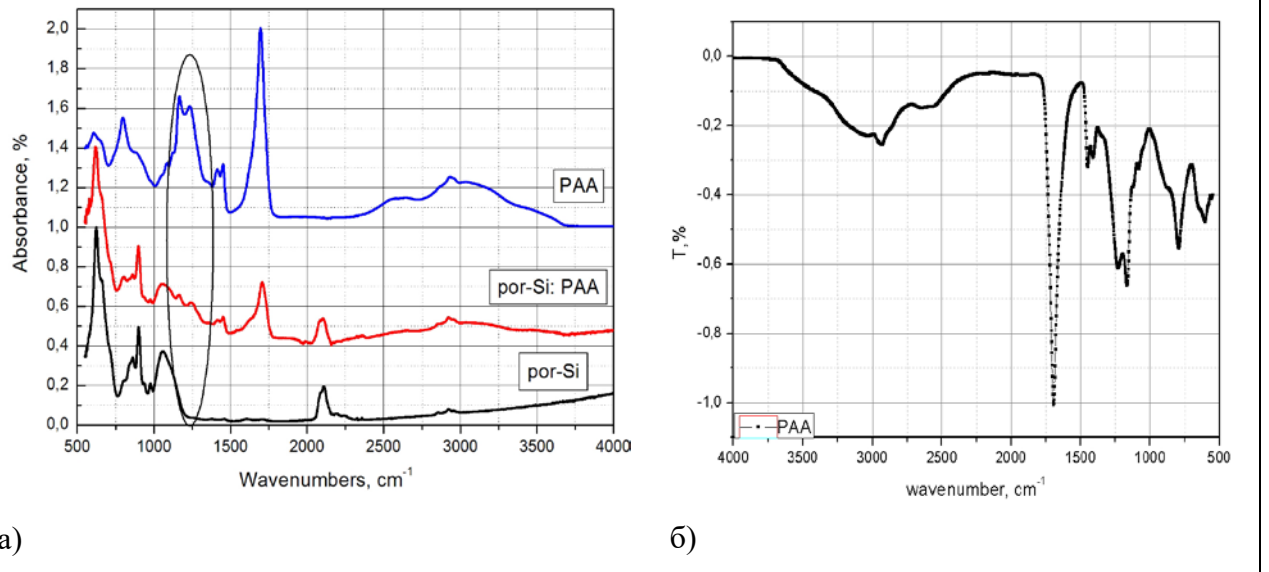


Рисунок 2.46. ИК спектры а) поглощения образцов исходного пористого кремния, пористого кремния, обработанного ПАК и концентрированной полиакриловой кислоты. Овалом выделена область спектра, демонстрирующая влияние обработки ПАК на состав поверхности пористого кремния, б) ИК-спектр пропускания ПАК.

По прошествии 6 месяцев (Рисунок 2.46 б) для исходного пористого кремния наблюдается подробно описанное выше окисление при уменьшении интенсивности полос Si-Si и Si-Hx связей. При этом у обработанных в растворе ПАК образцов со временем сильных изменений в спектре не происходит, соотношения интенсивностей основных полос поглощения остаются примерно теми же, несколько снижается интенсивность полосы C=O. Таким образом, по данным ИК-спектроскопии обработка в полиакриловой кислоте приводит к уменьшению доли Si-Hx и Si-O-Si связей на поверхности образца и стабилизирует (в течение периода исследований 1-6 месяцев) состав поверхности пористого кремния. Характерные, согласно литературным данным, полосы ИК - поглощения в пористом кремнии и полиакриловой кислоте представлены в таблице 2.10

Таблица 2.10. Полосы ИК - поглощения в пористом кремнии и полиакриловой кислоте [154,184]

Волновое число, см ⁻¹	Por-Si	РАА, (C ₂ H ₃ COOH) _n
605		C-C деформ.
615	Si-Si вал. сим.	
625	Si-H ₂ маят.	
655		CO ₂ деформ., trans
664	Si-H маят.	
800	Si-H ₂ скруч., SiH(Si ₂ O)	
830	SiF ₂ , O ₂	
865	O _x -SiH _y деформ., SiF	
890		ОН деформ. внеплоск.
900	O ₃ -SiH деформ.	
940	Si-H ₂ нож.	
975	O ₂ Si-H ₂ деформ. , Si-F ₃	
1057	Si-O-Si вал. ТО	
1165		CH ₃ кач.
1235		CH деформ.
1259	Si-CH вал.	
1412		CH ₂ деформ.
1450	Si-CH ₂ ножн.	CH ₂ деформ.
1606		C=C деформ.
1700		C=O вал. trans, cis
2084	Si-H вал. прод.	
2110	Si-H ₂ вал прод.	
2200	SiH-SiO ₂ струк.	
2245	O ₃ SiH вал.	
2605		CH ₂ вал прод. ассим.
2950		CH ₃ вал. сим.
2500-3500		ОН вал.

Результаты, полученные методом ИК-спектроскопии (Рисунок 2.47) хорошо согласуются с данными о фотолюминесценции образцов при возбуждении источником с длиной волны 405 нм.

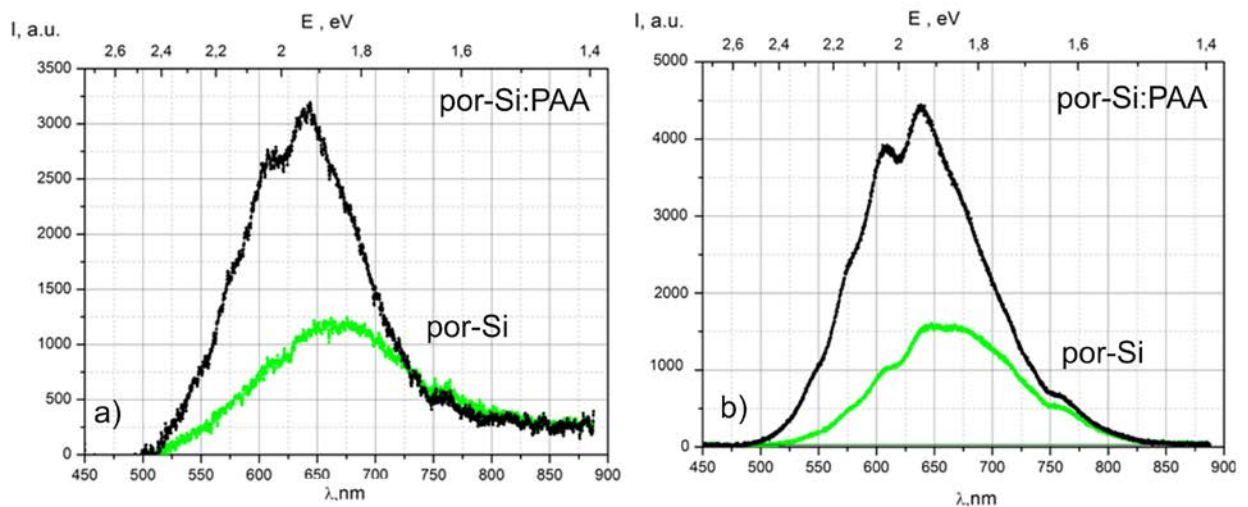


Рисунок 2.47. Спектры ФЛ пористого кремния и пористого обработанного ПАК полученные через а) 1 месяц и б) 6 месяцев после получения. Длина волны возбуждения ФЛ образцов 405 нм.

Образцы por-Si после обработки в растворе полиакриловой кислоты спустя 1 и 6 месяцев после получения демонстрируют более высокую интенсивность фотолюминесценции (~ в 3 раза). Ширина и положение полосы ФЛ после обработки ПАК существенно не меняется, при этом происходит перераспределение интенсивности внутри полосы, по-видимому, связанная с различной степенью воздействия ПАК на разные центры безызлучательной рекомбинации, таких как дефектный оксид кремния, оборванные связи, связи Si-Hx, и, возможно, возникновением дополнительных центров излучательной рекомбинации, например, люминесценция связей в самой ПАК, и связей Si-C, (Si-CH-COOH)) на поверхности пористого кремния [182,183]. Небольшой сдвиг пика ФЛ в сторону больших энергий с течением времени (на ~ 0.1 эВ) можно связать с процессами естественного старения пористого кремния.

Исследование ФЛ образцов при возбуждении с длиной волны 532 нм также показало значительно более высокую интенсивность ФЛ для пористого кремния, обработанного ПАК.

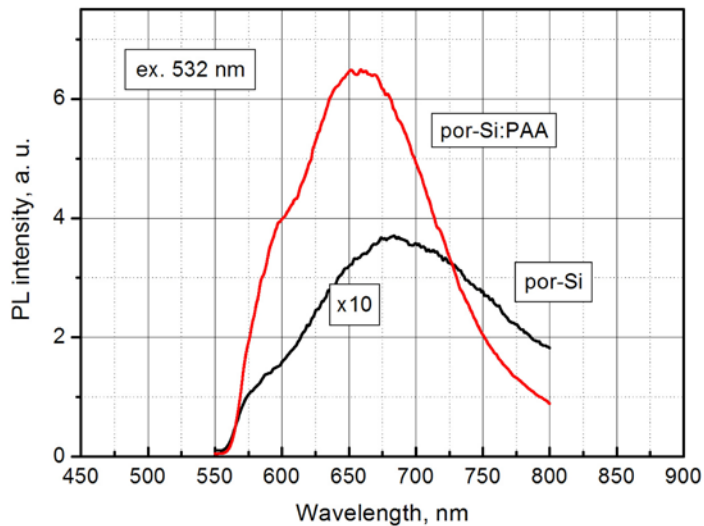


Рисунок 2.48. Спектры ФЛ пористого кремния и por-Si, обработанного в ПАК. $\lambda_{\text{возб}}=532$ нм.

На рис 2.49 представлены кинетики деградации образцов исходного образца пористого кремния (№3) и пористого кремния, обработанного в ПАК также снятые спустя месяц и полгода после их получения при возбуждении источником с длиной волны 405 нм.

Мы видим, что после обработки в ПАК вид кривой кинетики деградации ФЛ образца пористого кремния заметно меняется. Резкое снижение интенсивности ФЛ, характерное для пористого кремния, в первые несколько десятков секунд возбуждения, сопровождающее процесс ухода водорода с поверхности образцов, не наблюдается (Рисунок 2.49а). На начальном временном участке зависимости, по времени большем, чем участок резкого падения ФЛ исходного пористого кремния, происходит рост интенсивности ФЛ, видимо, связанный с заполнением (релаксацией) под внешним воздействием центров безызлучательной рекомбинации непосредственно в пленке ПАК и на поверхности por-Si, при значительно меньшем количестве кремний-водородных и оборванных связей. Похожие кинетики деградации ФЛ пористого кремния с возрастанием интенсивности ФЛ на начальном участке встречались ранее в литературе на пористом кремнии, подверженном обработке в азотной кислоте[181].

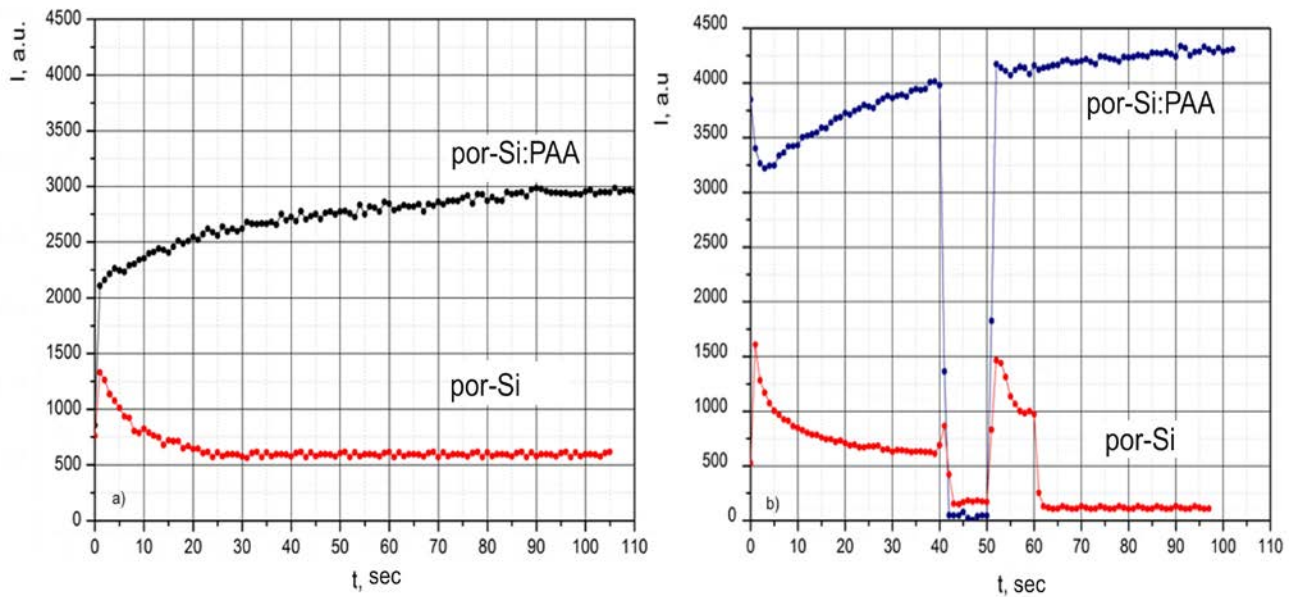


Рисунок 2.49 Кинетика деградации ФЛ пористого кремния и пористого кремния, обработанного раствором ПАК а) 1 месяц и б) 6 месяцев после получения. λ возб = 405 нм

На более позднем этапе съемки (2 область) кинетики деградации ФЛ обработанных в ПАК образцов наблюдается достаточно стабильная ФЛ, как и у исходного пористого кремния, но более высокая по интенсивности с небольшим ростом со временем. При временном выключении источника возбуждающего излучения и последующем включении у образцов, обработанных в ПАК, в отличие от исходных образцов, эффект связанной с повторной адсорбцией водорода на поверхность с последующей десорбцией практически не наблюдался (рис 7б) У выдержанных 6 месяцев образцов описанные эффекты проявляются очень похоже, что в совокупности с данными ФЛ указывает на сохранение в во временном промежутке от 1 до 6 месяцев качественного состава чувствительных к направленному воздействию излучения центров. Опыты по исследованию кинетики деградации ФЛ при возбуждении источником с длиной волны 532 нм показали аналогичные результаты.

Таким образом, по результатам эксперимента можно сделать вывод, что для достижения устойчивости интенсивности ФЛ пористого кремния к направленному воздействию излучения в видимой области спектра следует использовать методики, приводящие к удалению водорода с поверхности с последующей пассивацией центров БР, что является достаточно важным практическим результатом и может расширить применение этого материала в областях связанных с фотоникой и альтернативной энергетикой. При этом надо учитывать, как ранее было показано, что наиболее интенсивную ФЛ имеют те образцы пористого кремния, поверхность которых наименее окислена[127,153].

Для установления влияния обработки в ПАК на фазовый состав образцов была использована спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES – X-Ray Adsorption Near Edge Structure), спектры рентгеновского поглощения были получены на канале MARK V синхротрона SRC Университета Мэдисон (Висконсин, США) в режиме измерения тока полного квантового выхода. Энергетическое уширение указанных спектров составляет 0.1 эВ. Глубина анализа методом XANES составляет ~ 5 нм.

Анализ спектров рентгеновского поглощения (Рисунок 2.50) показывает, что в исходном образце кремния (аналог образца №3), который был выдержан на воздухе в течение семи месяцев, наблюдается основной край поглощения в области 103.6 эВ, отвечающий оксиду кремния, и узкий пик поглощения с энергией 106 эВ. Помимо этого присутствует пик меньшей относительной интенсивности с энергией 108.4 эВ, а также заметен слабо выраженный край поглощения в области энергий около 100 эВ, в котором практически отсутствует тонкая структура спектра. Подобная форма края рентгеновского поглощения соответствует существенно разупорядоченному или аморфному кремнию [141]. Пик поглощения с энергией 106 эВ имеет слабый "наплыв" с энергией 106.5 эВ, что примерно отвечает 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 .

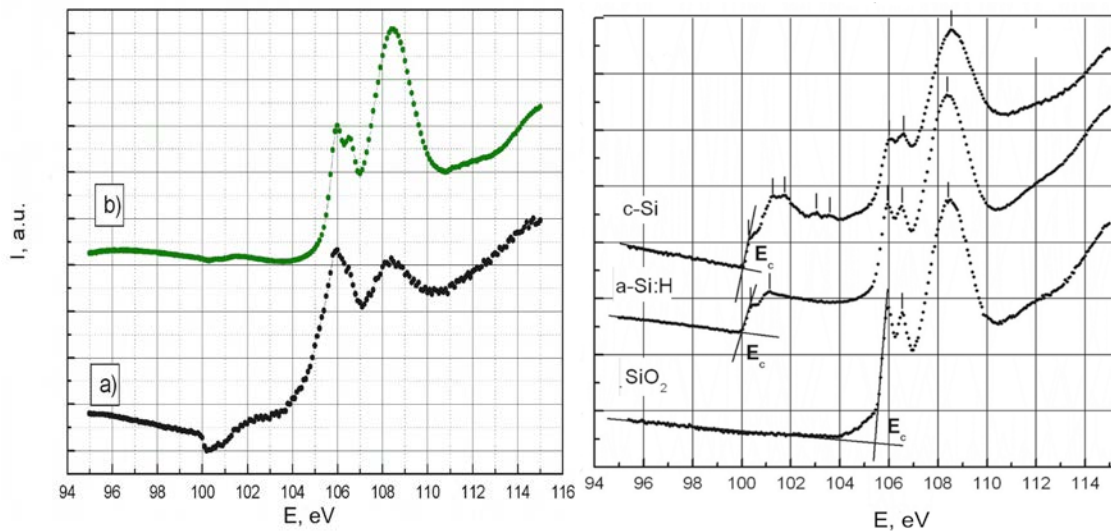


Рисунок 2.50 XANES спектры образцов серии 1 а) без обработки б) после обработки в полиакриловой кислоте и спектры эталонных образцов.

Наиболее характерной особенностью образца мезопористого кремния, обработанного в растворе полиакриловой кислоты, является весьма существенное изменение формы спектра с перераспределением интенсивности двух наиболее интенсивных максимумов 106 и 108,4 эВ. По форме и положению полос поглощения, а также по соотношению интенсивностей пиков

спектр поглощения указанного образца становится похожим на спектр совершенного оксида кремния SiO_2 [141], а край поглощения в области кристаллического и аморфного кремния выражен слабо.

Известно, что карбоксильная кислота, представляющая собой анионный полиэлектролит, может связываться с поверхностью кремния [172] и переводить оксид кремния на поверхности в гелеобразное состояние [172,173]. Вероятно, в процессе промывания образцов в дистиллированной воде для удаления остатков акриловой кислоты мелкие кластеры разупорядоченного и аморфного кремния, на поверхности пористого слоя, погруженные в оксид кремния, находящийся в гелеобразном состоянии, частично удаляются с поверхности, а оставшиеся связи типа оборванных связей кремния и дефектных SiO_x на поверхности слоя доокисляются при контакте с атмосферой. В результате этого в данном образце наблюдается спектр поглощения, близкий к спектру тонкой (менее 5 нм), о чем свидетельствует присутствие на спектре слабого края неокисленного кремния, пленки SiO_2 на поверхности кремния.

Стоит отметить, что обычно, и в данном эксперименте, для возбуждения фотолюминесценции в пористом кремнии используются лазеры с длиной волны излучения 405 и 445 нм, и оценочная глубина возбуждения ФЛ такими источниками ~ 10 - 30 нм (см п. 3.3), что несколько выше, чем глубина анализа состава поверхности пористого кремния методом XANES. Тем не менее, можно предположить, что увеличение интенсивности ФЛ образцов после обработки в полиакриловой кислоте может быть объяснено уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации при уменьшении долей аморфного гидрированного/разупорядоченного кремния и доокислении дефектного субоксида SiO_x до SiO_2 .

Поскольку полиакриловую кислоту можно отнести к поверхностно – активным веществам (ПАВ), были проведены исследования влияния на такую адсорбционную характеристику вещества, как краевой угол смачивания. В поверхностно-активных веществах в пределах одной молекулы реализуется гидрофильно-гидрофобное взаимодействие. Эти вещества содержат гидрофильную (полярную) группировку и гидрофобную углеводородную цепь. Соотношение между этими частями молекул ПАВ определяет их гидрофильно-гидрофобный баланс [185].

Таблица 2.11. Функциональные группировки, расположенные в порядке уменьшения из сродства к воде.

Гидрофильные группы		Гидрофобные группы	
Структура	Название	Структура	Название
$-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$	Карбоксильная ↓	$-\text{C}_6\text{H}_5$	Фенил
$-\text{OH}$	Гидроксильная ↓	$-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	↑Изопренил
$-\text{C}(\text{O})\text{H}$	Альдегидная ↓	$-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	↑Алкил
$>\text{C}=\text{O}$	Кетогруппа ↓	$-\text{C}_3\text{H}_7$	↑Пропил
$-\text{NH}_2$	Аминогруппа ↓	$-\text{C}_2\text{H}_5$	↑Этил
$-\text{NH}$	Иминогруппа ↓	$=\text{CH}_2, >\text{CH}_2$	↑Метипен
$-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$	Амидогруппа ↓	$-\text{CH}_3$	↑Метил
$-\text{C}(\text{NH})-\text{OR}$	Имидогруппа ↓	$-\text{SH}$	↑Сульфгидрильная группа

Измерения краевого угла смачивания для образцов мезопористого кремния, выдержанных полгода на атмосфере, производились на лабораторном стенде с фотокамерой (Рисунок 2.51), подключенной к компьютеру с использованием стандартного аппаратно - программного комплекса Logitech. В качестве образцов сравнения (эталонов) использовались пластины кристаллического кремния c-Si, аналогичные тем, на которых был сформирован пористый слой и кварцевое стекло SiO₂.

Так как на поверхности образцов могут присутствовать различные загрязнения в виде остатков продуктов реакции и органических загрязнений, измерения проводились после промывки образцов в изопропиловом спирте (C₃H₇OH): образец помещали на 1 минуту в изопропиловый спирт и далее сушили в течение двух минут на атмосфере при температуре 50 °С.

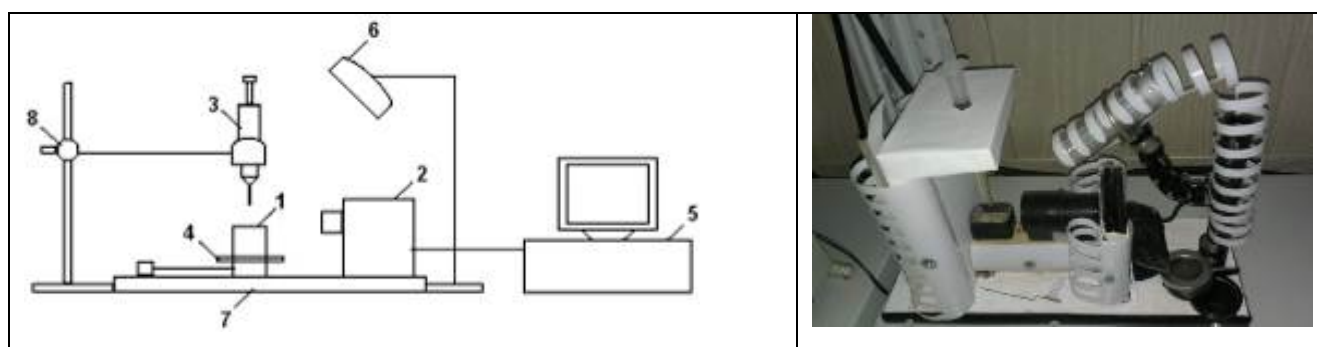


Рисунок 2.51. Установка для определения краевого угла смачивания: 1 — исследуемый образец; 2 — цифровая видеокамера; 3 — шприц-дозатор; 4 — подвижная платформа; 5 — компьютер; 6 — светильник; 7 — стационарная платформа; 8 — лабораторный штатив.

Угол смачивания определялся 2 способами: вручную в графическом редакторе по снимку и автоматизировано при помощи программы, написанной в среде Lab View, для самопроверки. Измерения проводились по 5 раз на каждом образце с последующим усреднением (рисунок 2.52., Таблица 2.12).

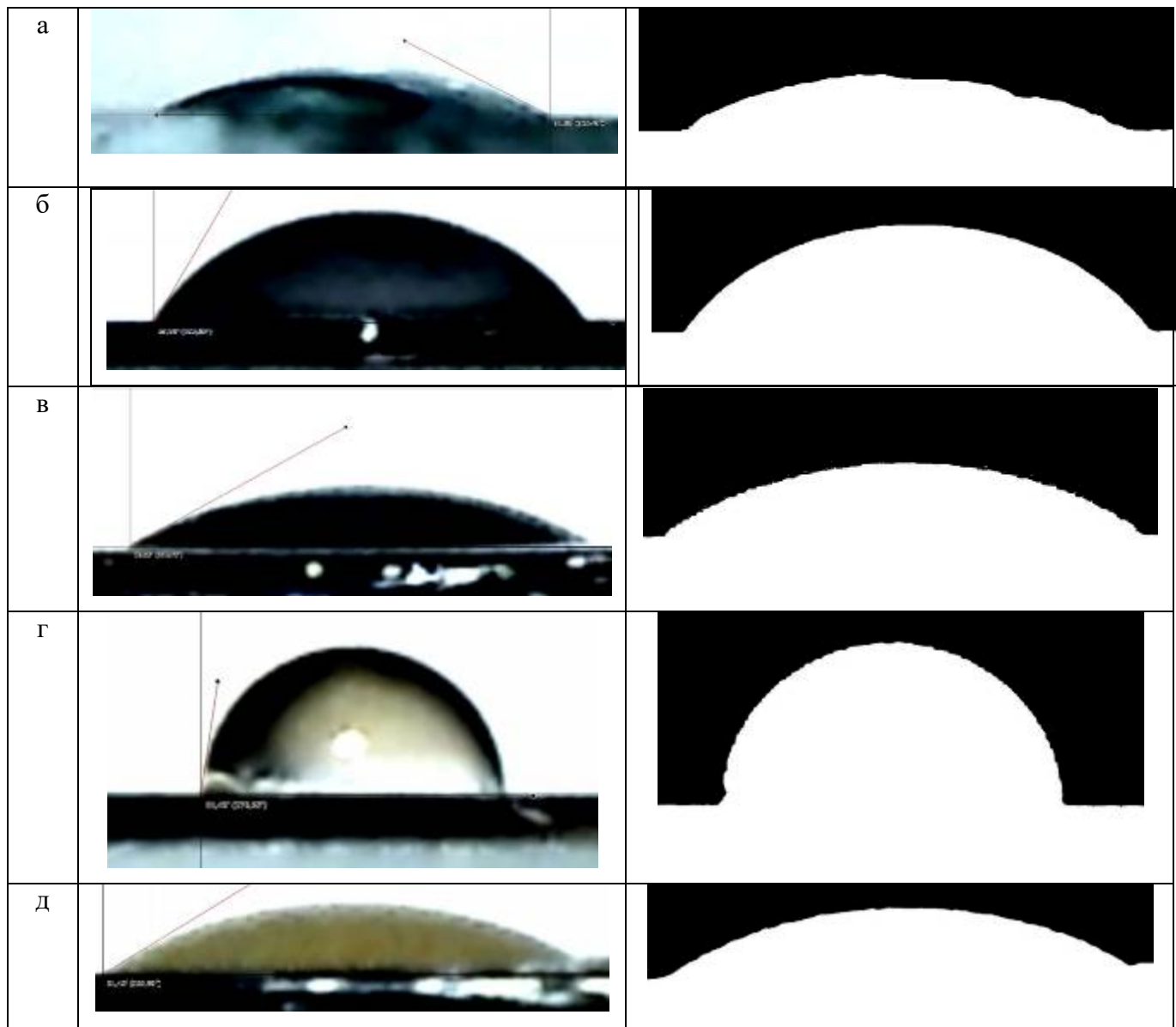


Рисунок 2.52. Фотография и негатив, по которым определялся угол смачивания для образцов: а) кварц б) кремний, в) кремний+ПАК, г) пор-Si+ПАК,, д) пор-Si +ПАК

Таблица 2.12. Углы смачивания и погрешность образцов: исходного пористого кремния, и обработанного в растворе полиакриловой кислоты.

	por-Si (№3)	por-Si+ПАК (спирт. раствор)	c-Si	c-Si +ПАК (спирт раствор)	Стекло (кварц)
Среднее	89,06	22,4	58	29,4	28,1
погрешность	0,7	0,5	2,4	0,4	0,6

Таким образом, обработка в растворе полиакриловой кислоты (C_2H_3COOH)_n приводит к гидрофилизации поверхности как пористого, так и кристаллического кремния, по-видимому, благодаря присутствию в ее составе карбоксильной функциональной группы, сильной по сродству к воде. Данное свойство также может найти полезное практическое применение при создании различных сенсорных элементов на структурах пористого кремния.

Аналогичные исследования методами РЭМ, XANES и ФЛ были проведены для образца макропористого кремния (аналог обр.№18). На Рисунке 2.53 представлены РЭМ - изображения его поверхности до и после обработки в ПАК.

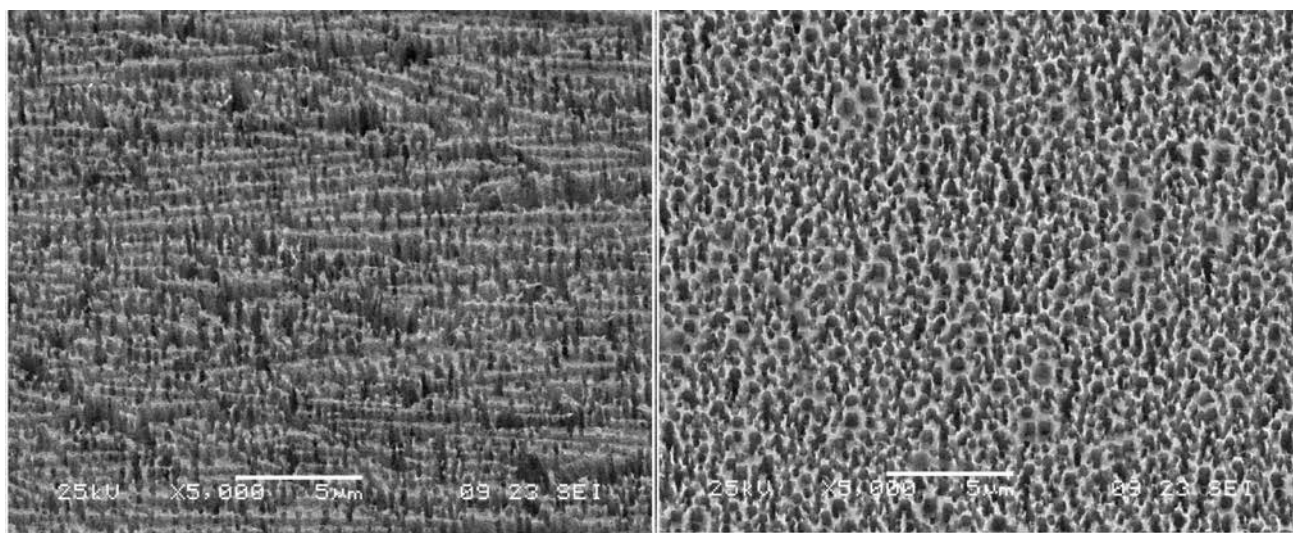


Рисунок 2.53 РЭМ- изображения поверхности макропористого кремния (№18) а) до и б) после обработки в ПАК.

По данным РЭМ, как и в случае мезопористого кремния обработка в ПАК оказывает воздействие на текстуру поверхности образца, при этом средний размер пор остается тем же.

В исходных образцах макропористого кремния, согласно результатам анализа методом XANES (Рисунок 2.54), происходит характерное для этого типа формирование оксида кремния

близкого к SiO_2 на поверхности столбов и стенках пор. Выдержка образцов в растворе полиакриловой кислоты приводит к частичному удалению слоя оксида кремния с поверхности пор. В результате чего на поверхности появляется не окисленный кристаллический кремний. Его появление сопровождается четко наблюдаемым краем рентгеновского поглощения в области 100 эВ с резко выраженной тонкой структурой.

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 может соответствовать не только полосе, характерной для связей кремний-кислород, 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) [186].

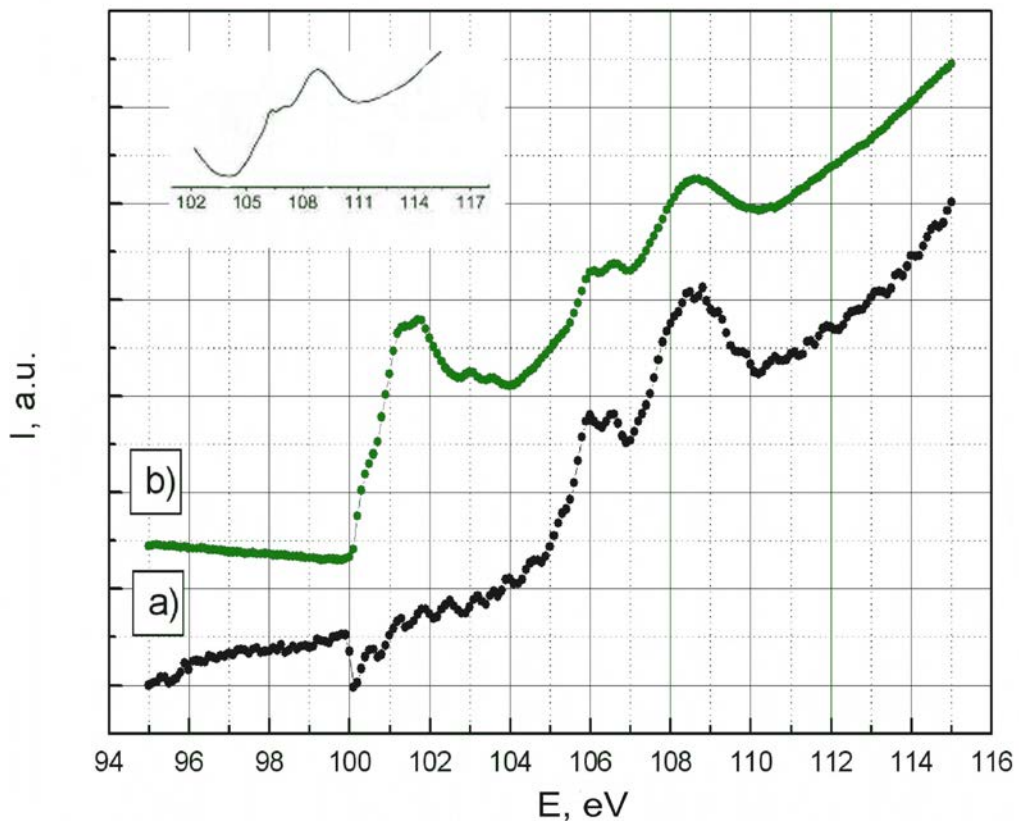


Рисунок 2.54 XANES спектры образцов пористого-Si а) без обработки б) после обработки в полиакриловой кислоте, спектр водной дисперсии нанокристаллов карбида кремния.

Образцы, полученные с ДМФА, до обработки не проявляли выраженной ФЛ при возбуждении источником с длиной волны излучения 370-445 нм. После обработки образцов в ПАК при возбуждении тем же источником была зарегистрирована достаточно яркая фотолюминесценция

образцов с максимумом в районе 520нм (зеленый). Учитывая данные XANES, появление ФЛ может быть вызвано удалением оксида кремния с поверхности por-Si и появлением на ней нанокристаллического кремния (Рисунок 2.55).

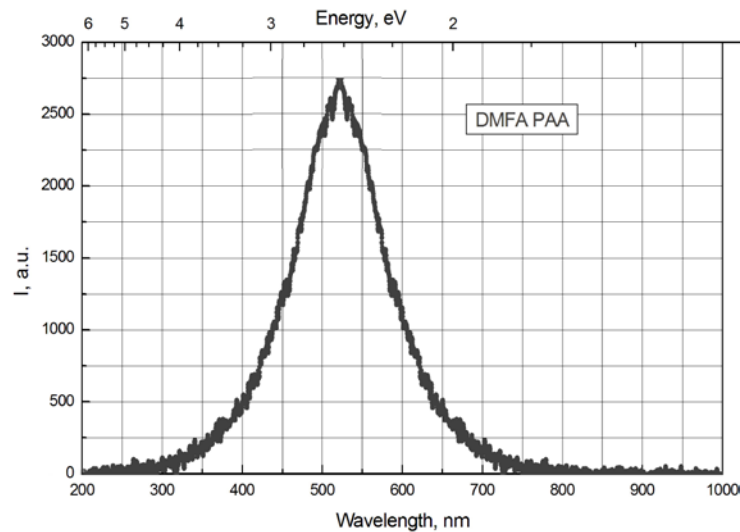


Рисунок 2.55. Спектр фотолюминесценции образцов макропористого кремния после обработки в растворе полиакриловой кислоты. Длина волны возбуждающего излучения 445 нм. Выдержка на атмосфере более одного месяца.

Таким образом, в данном параграфе показано, что для пористого кремния с достаточно широким диапазоном размеров пор и различных типов проводимости характерно частичная деградация ФЛ под действием непрерывного возбуждающего излучения в видимом диапазоне, связанное с разрывом кремний-водородных связей и десорбцией водорода с поверхности с образованием центров безызлучательной рекомбинации. Обработка пористого кремния в полиакриловой кислоте приводит к уменьшению количества кремний-водородных и оборванных связей и этим снижает чувствительность поверхности к направленному воздействию излучения в видимом диапазоне. Подтверждено, что обработка в ПАК также приводит к уменьшению доли оксида кремния на поверхности, в том числе нестехиометрического и содержащего дефекты. При этом наблюдается два механизма взаимодействия ПАК с поверхностью пористого кремния – это растворение и удаление оксида с поверхности и доокисление поверхностного субоксида кремния, степень влияния которых на конечный результат зависит от морфологии и исходного состава пористого слоя, и в целом снижает долю оксида в объеме пористого слоя, что положительно сказывается на интенсивности его ФЛ.

На основе полученных данных выработаны общие рекомендации по обработке поверхности por-Si с целью стабилизации и улучшения его оптических характеристик для

решения прикладных задач в современной оптоэлектронике и альтернативной энергетике. Для достижения устойчивости интенсивности ФЛ пористого кремния к направленному воздействию излучения в видимой области спектра следует использовать методики, приводящие к удалению водорода с поверхности с последующей пассивацией центров БР, что является достаточно важным практическим результатом и может расширить применение этого материала в областях связанных с фотоникой и альтернативной энергетикой. При этом надо учитывать, как ранее было показано, что наиболее интенсивную ФЛ имеют те образцы пористого кремния, поверхность которых наименее окислена.

2.9. Влияние отжига и обработки в тетраэтилортосиликате на оптические свойства пористого кремния.

Достаточно эффективными способами пассивации поверхности por-Si представляется карбонизация, при которой формируется на поверхности пор слой, обогащенный связями Si-C, которые являются стабильными во времени, не ухудшают фотолюминесцентные свойства и уменьшают гидрофобность материала, покрытие por-Si полимерными пленками и термическое окисление [174,175]. Вышеуказанные способы требуют непростых технологических операций, а так же воздействия высоких температур, что не желательно с учетом относительно невысокой механической прочности и химической стойкости пористого кремния по отношению к нагреву.

Более простым и удобным представляется вариант обработки поверхности пористого кремния в различных кремнийорганических соединениях. Одним из таких соединений является тетраэтилортосиликат (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). ТЭОС применяется для получения матовых стекол, для нанесения на оптические детали покрытий, в синтезе органических и элементоорганических материалов, диоксида кремния особой чистоты, в качестве связующего компонента в жаростойких, химически- и атмосфероустойчивых покрытиях, как добавка к лакам и краскам для повышения их адгезии к стеклу, увеличения атмосферо- и термостойкости, придания им блеска, грязе- и пылеотталкивающих свойств, для приготовления высокоэффективных фосфоресцирующих и флюоресцирующих материалов, в полупроводниковой технике. Под воздействием высоких температур ($>600\text{ }^\circ\text{C}$) ТЭОС переходит в диоксид кремния: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с образованием летучего диэтилового эфира [187].

Состав и морфология поверхности пористого кремния, направление роста пор и толщина пористого слоя зависят от типа легирования и кристаллической ориентации монокристаллической пластины Si, состава раствора и режима травления. Пористый кремний получали электрохимическим травлением кремниевых монокристаллических пластин c-Si (111) n-типа проводимости, с удельным сопротивлением $1\text{ Ом}^*\text{см}$. Использовался стандартный раствор на основе плавиковой кислоты, изопропилового спирта и перекиси водорода. Анодное травление пластин проводили в течение 10 мин. при плотности тока 15 мА/см^2 . Затем на часть образцов наносился раствор тетраэтилортосиликата, часть из которых отжигалась при $600\text{ }^\circ\text{C}$ на атмосфере вместе с необработанными ТЭОС пластинами por-Si.

В параграфе представлены исследования изменение состава и оптических свойств пористого кремния, полученного на пластине монокристаллического кремния n-типа (111), под воздействием высокотемпературного отжига и после обработки в тетраэтилортосиликате (ТЭОС). ИК-спектры пропускания спектрометре Vertex 70 (Bruker) с использованием приставки НПВО. Измерения спектров ФЛ проводились на автоматическом спектрально-

люминесцентном комплексе на основе монохроматора МДР-4. Для возбуждения фотолюминесценции был использован лазер с длиной волны излучения 405 нм, что соответствует энергии 2.79 эВ. При получении спектров использовался светофильтр, отсекающий длины волн до 500 нм. Исследования образцов проводились после выдержки на атмосфере в лабораторных условиях в течение 6 месяцев [128].

Для определения влияния обработки в ТЭОС и отжига на морфологию исследуемых образцов На Рисунке 2.56 приведены РЭМ изображения сколов образцов. Они показывают, что пор- Si на подложке c-Si (111) имеет разветвленную систему пор, направленных преимущественно вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$. Толщина пористого слоя составляет ~ 10 мкм при, диаметре крупных пор ~ 1 мкм, более мелких до 100-150 нм. Ни покрытие образцов ТЭОС, ни отжиг при 600°C существенно не изменяют их морфологию.

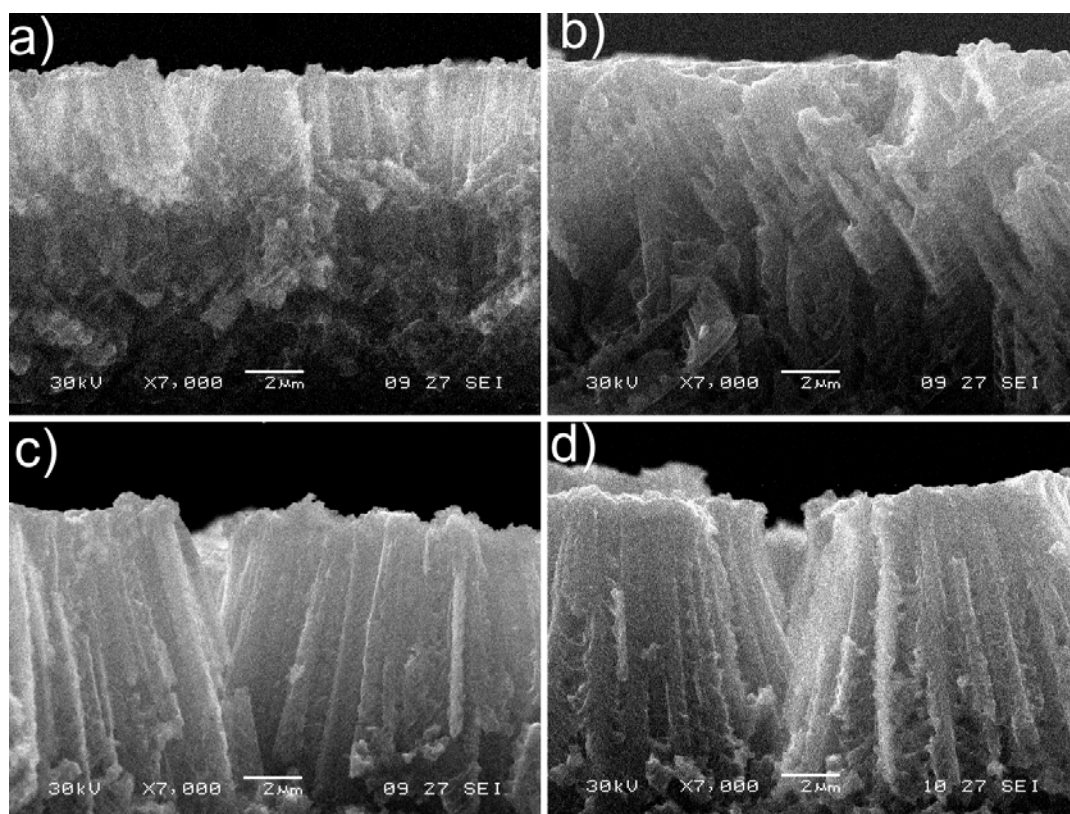


Рисунок 2.56 а) Исходный пористый кремний (111); пор-Si, обработанный в ТЭОС; с) пор-Si, отожженный при 600°C в течение 30мин; d) пор-Si, обработанный в ТЭОС и затем отожженный при 600°C в течение 30мин (JEOL – JSM 6380LV).

Для установления влияния последующих обработок пор-Si в ТЭОС и отжига на состав его химических связей, исследованы ИК-спектры пропускания образцов (Рисунок 2.57).

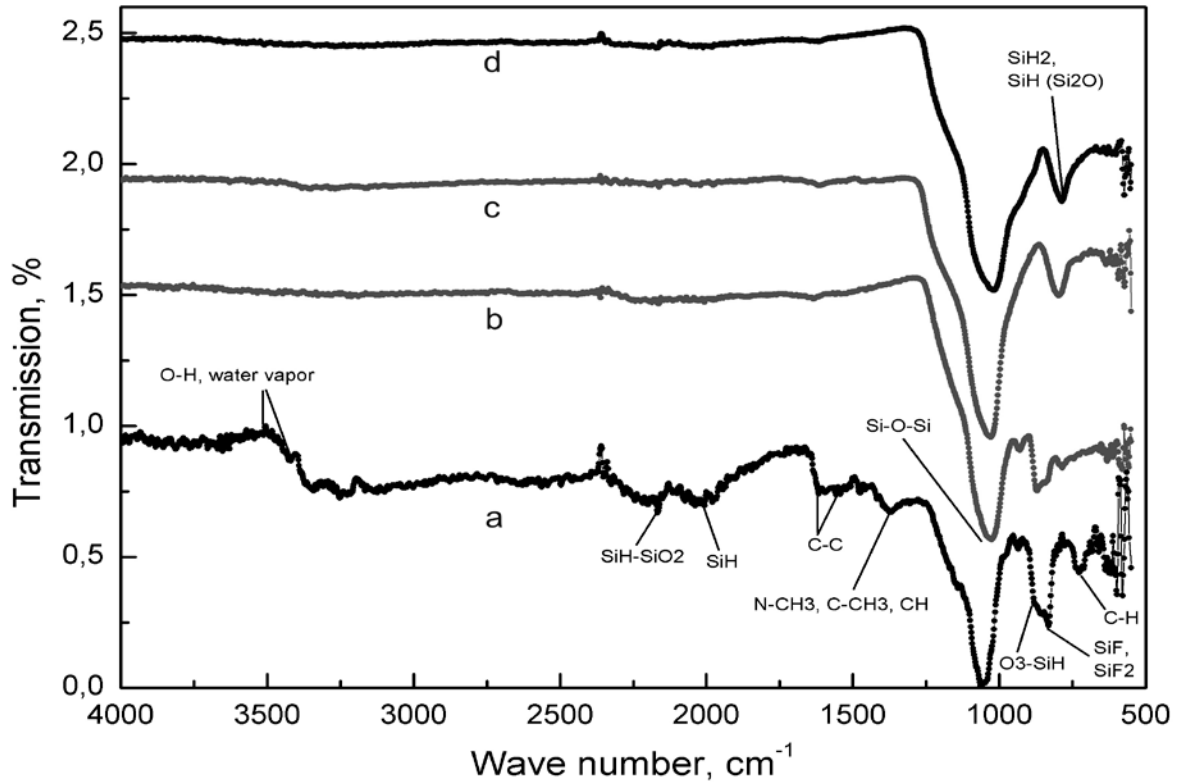


Рисунок 2.57. ИК-спектры пропускания (а) исходного пор-Si, (б) пор-Si после обработки в ТЭОС, (с) пор-Si, отожженного при 600°C, (д) пор-Si, обработанного в ТЭОС, а затем отожженного при 600°C. Выдержка образцов на атмосфере в течение 6 месяцев.

По результатам анализа особенностей ИК-спектров пропускания полученных нами образцов пористого кремния была составлена сводная таблица характерных полос поглощения (Таблица 2.13) [154,155].

Анализ ИК- спектров пропускания образцов пористого кремния после 6 месяцев их хранения на атмосфере показывает, что обработка исходных образцов пор-Si в ТЭОС с приводит к тому, что на ИК-спектре пор-Si после обработки в ТЭОС не проявляются моды, соответствующие колебаниям C-H (725, 1370 cm^{-1}), N-CH₃ (1370 cm^{-1}), C-C связей (1500-1600 cm^{-1}) и характерные для различных загрязнений поверхности, а также моды Si-H (2000 cm^{-1}), SiH-SiO₂ (2165 cm^{-1}), и адсорбированной воды (3000-3650 cm^{-1}) [154].

Отжиг образцов пор-Si при 600°C приводит к тому, что на ИК-спектре исчезают характерные для различных загрязнений моды C-H, SiF и SiF₂, N-CH₃, C-C и адсорбированной воды. Также исчезают моды, соответствующие O₃-SiH валентным продольным SiH (2000 cm^{-1}), структурной группе SiH-SiO₂ (2165 cm^{-1}). После отжига появляются, наиболее вероятно после взаимодействия с окружающей средой в лабораторных условиях, линии скручивающих колебаний SiH₂ и деформационных SiH (Si₂O) (795 cm^{-1}).

Таблица 2.13. Полосы пропускания, наблюдаемые в ИК - спектрах пористого кремния.

Положение линий поглощения, см ⁻¹	Интерпретация	Por-Si	Por-Si + TEOS	Por-Si 600°C	Por-Si + TEOS 600°C
515	Si–O–Si продольные вал. колебания мостикового кислорода	+	+	+	+
616	Si–Si валентные симметричные	+	+	+	+
624	SiH ₂ веерные	+	+	+–	–
804	SiH ₂ скручивающие, SiH (Si ₂ O)	–	–	+	+
832	SiF ₂ валентные продольные, O ₂ – Si – OH.	+	+	–	–
880	O ₃ -SiH скручивающие	+	+	–	–
946	SiF ₃ валентные продольные	+	+	–	–
1060	Si–O–Si валентные (TO)	+	+	+	+
1105	Si–O–Si ассиметричные колебания мостикового кислорода	+	+	+	+
1170	Si–O–Si валентные (LO)	+	+	+	+
1370	Ножничные N-CH ₃ , деформационные N-CH ₃ , C-H	+	–	–	–
2106 (2140)	SiH ₂ валентные продольные	+	–	–	–
2190	SiH–SiO ₂ структурная группа	+	–	–	–
3400–3500	O–H валентные продольные Si- OH , пары воды	+	–	–	–

Отжиг образцов por-Si при 600°C приводит к тому, что на ИК-спектре исчезают характерные для различных загрязнений моды C–H, SiF и SiF₂, N-CH₃, C–C и адсорбированной воды. Также исчезают моды, соответствующие O₃-SiH валентным продольным SiH (2000 см⁻¹), структурной группе SiH-SiO₂ (2165 см⁻¹). После отжига появляются, наиболее вероятно после взаимодействия с окружающей средой в лабораторных условиях, линии скручивающих колебаний SiH₂ и деформационных SiH (Si₂O) (795 см⁻¹).

Отжиг образцов por-Si, обработанных в ТЭОС, приводит к исчезновению линий на ИК-спектре, соответствующих продольным колебаниям SiF₃ (931 см⁻¹), продольным SiF и SiF₂ (832 см⁻¹), скручивающим O₃-SiH (880 см⁻¹), а так же к появлению линий скручивающих колебаний

SiH₂ и деформационных SiH (Si₂O). ИК-спектры обработанного и необработанного в ТЭОС образцов por-Si после отжига практически одинаковы.

Таким образом, после обработки пористого кремния в ТЭОС образцы значительно меньше загрязняются при хранении, что можно объяснить уменьшением площади поверхности образцов por-Si, изначально содержащем большое количество оборванных связей кремния, в результате чего адсорбционная способность поверхности снижается. В процессе отжига как обработанных в ТЭОС, так и не обработанных образцов исчезают загрязнения поверхности, происходит образование оксида кремния. Под воздействием высокой температуры 600°C слабые связи разрушаются, уступая место устойчивым связям Si-O.

Для того, чтобы установить влияние обработки в ТЭОС на излучательные свойства образцов, были проведены исследования ФЛ при возбуждении источником с $\lambda=405\text{nm}$ (Рисунок 2.55).

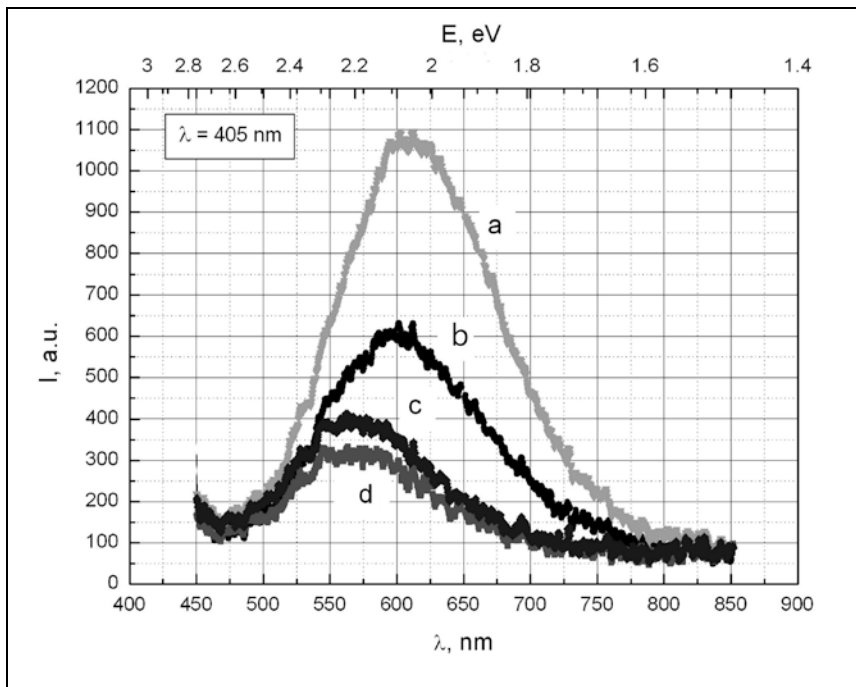


Рисунок 2.58. а) Спектр ФЛ образцов исходного пористого кремния б) por-Si после обработки в ТЭОС в) por-Si, отожженного при 600°C д) por-Si, обработанного в ТЭОС и затем отожженного при 600°C.

Отожженные образцы, сначала обработанные в ТЭОС, имеют то же положение пика ФЛ и примерно такую же интенсивность и полуширину спектра ФЛ, как и необработанные образцы, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. Основные параметры спектров ФЛ всех образцов представлены в таблице 2.14

Таблица 2.14 Сводная таблица характеристик спектров ФЛ.

	I max, a.u.	E max, nm (eV)	Полуширина, nm
Por-Si	1030	600 (2.06)	158
Por-Si+TEOS	580	600 (2.06)	160
Por-Si 600°C	360	560 (2.2)	170
Por-Si+TEOS 600°C	290	560 (2.2)	175

Анализ данных фотолюминесценции показывает, что после обработки исходных образцов в ТЭОС не происходит сдвига пика ФЛ (2.06эВ), следовательно, механизм и структуры, ответственные за ФЛ остаются прежними. В то же время происходит значительное снижение интенсивности ФЛ (с 1030 до 580 отн.ед.), что может быть вызвано ослаблением ФЛ пленкой ТЭОС в данном спектральном диапазоне.

После отжига как необработанных, так и обработанных образцов происходит сдвиг максимума ФЛ в коротковолновую область (~2.2эВ), что согласуется с данными [132,188,189]. Одновременно падает интенсивность ФЛ до 360 и 290 отн.ед. для необработанных и обработанных в ТЭОС образцов соответственно. Если излучательными центрами в данном случае являются нанокристаллы кремния, то сдвиг максимума объясняется частичным окислением нанокристаллов с уменьшением их размеров. Уменьшение интенсивности может быть обусловлено ростом оксидной пленки на поверхности.

В результате работы показано, что обработка пористого кремния в тетраэтилортосиликате позволяет защитить поверхность от загрязнений при длительном хранении на атмосфере без изменения энергии спектра ФЛ данного материала. В отличие от процедуры простого отжига por-Si, обработка в ТЭОС не только оставляет неизменным положение пика ФЛ, но и меньше гасит ее интенсивность, что способствует более эффективному использованию пористого кремния в современной оптоэлектронике. Кроме того, применение подобных процедур на практике могут повысить надежность оптоэлектронных устройств на пористом кремнии.

2.10. Основные результаты и выводы Главы 2

Исследования состава пористого кремния с различным размером пор комплексом методов рентгеновской и оптической спектроскопии показали, что образцы после длительного хранения на атмосфере содержат фазы кристаллического, аморфного и разупорядоченного кремния, а также субоксида и диоксида кремния. Поверхностный слой нанопористого кремния после длительного хранения на атмосфере состоит преимущественно из диоксида кремния с небольшой примесью субоксидов.

Мезопористый кремний представляет собой промежуточный вариант пористой структуры, в которой присутствуют как неокисленные так и окисленные фазы кремния. Более развитая система пор мезо-, как и нанопористого кремния, способствует разделению кремниевых фрагментов на более мелкие, увеличению площади удельной поверхности структуры и, при прочих равных условиях, более глубокому проникновению кислорода вглубь пористого слоя при воздействии с атмосферой, что приводит более глубокому окислению.

Для макропористого кремния, полученного по различным методикам, хранящегося в лабораторных условиях, и особенностью морфологии которого является наличие достаточно крупных (диаметром 150 нм и выше) вертикальных столбов, разделенных порами такого же размера, характерным является преимущественно кристаллический или близкий к нему состав кремниевых нитей, покрытых тонкой (менее 5 нм) оксидной оболочкой.

По мере удаления от поверхности доля оксидных фаз в составе пористого кремния уменьшается для всех типов образцов нано-, мезо- и макро- por-Si.

По данным USXES и XANES, процессы естественного старения por-Si определяются взаимодействием поверхности пор с кислородом, при этом происходит окисление образовавшегося в процессе электрохимического травления на стенках пор аморфного и частично разупорядоченного кремния, формирование субоксидов кремния и их окисление до полного оксида. При этом в первые дни после получения образцов и ближе к поверхности эти процессы идут более интенсивно. С увеличением вклада дефектных субоксидов кремния в фазовый состав пористого кремния происходит снижение интенсивности ФЛ образцов. Можно предположить, что в данном случае дефекты SiO_x в поверхностном слое пористого кремния являются центрами безызлучательной рекомбинации, преимущественно негативно влияющей на его излучающие свойства в видимом диапазоне.

Изменение положения пика ФЛ в сторону больших энергий происходит одновременно с уменьшением содержания нанокристаллической и разупорядоченных фаз кремния по отношению к оксидным фазам в процессе естественного старения. В рамках квантово – размерной модели сдвиг пика фотолюминесценции por-Si в сторону меньших длин волн/больших энергий можно связать с изменением размеров нанокристаллов/кластеров

кремния в процессе окисления, приводящего для них к увеличению ширины запрещенной зоны (оптической щели).

Исследование механических напряжений пластин с por-Si показали, что увеличение времени выдержки на атмосфере (4.5 мес.) приводит к дрейфу пика por-Si (данные дифракции) от пика подложки из-за уменьшения объема микрокристаллитов при их окислении и возрастанию параметра решетки кремния из-за напряжений, связанных с увеличением доли окисла в пористом слое.

На ИК-спектрах пропускания (НПВО) всех образцов, имеющих наиболее яркую фотолюминесценцию, в оптическом диапазоне в значительной степени выражена широкая полоса $600\text{-}700\text{ см}^{-1}$, с пиком в области 616 см^{-1} , характерным для связей Si-Si . Для образцов с меньшей интенсивностью ФЛ эта полоса проявляется слабее и исчезает для образцов, не обладающих ФЛ свойствами. Этот эффект можно использовать в качестве методики экспресс-контроля качества получаемого пористого кремния для нужд оптоэлектроники.

Изменения формы ИК –спектров образцов por-Si после 120 дней естественного старения подтвердили выводы о корреляции между интенсивностью фотолюминесценции различных видов пористого кремния и соотношением интенсивностей основных полос его ИК-спектра. Снижение интенсивности ФЛ сопровождается снижением интенсивности полосы поглощения ИК-спектра образцов в области $600\text{-}700\text{ см}^{-1}$ (связи Si-Si и частично Si-H), и ростом интенсивности полосы $1000\text{-}1250\text{ см}^{-1}$, соответствующей связям Si-O-Si .

Исследование реакции образцов мезо- и макропористого кремния на воздействие имитатором солнечного излучения в режиме, приближенном к режиму работы солнечного элемента, методами ИК и Рамановской показало, что masco por-Si по своему поведению гораздо ближе к кристаллическому кремнию, чем мезопористый. Наличие относительно невысокой ФЛ, в области $600\text{-}700\text{ нм}$ у макропористого кремния может свидетельствовать о присутствии в его поверхностном слое определенного количества нанокристаллов кремния. Одинаковое падение интенсивности ФЛ макропористого кремния со стороны образца, подвергнувшегося воздействию имитатора солнечного излучения, и с обратной стороны образца может быть вызвано десорбцией под воздействием температуры адсорбированных на поверхности связей ($-\text{OH}$) с образованием центров безызлучательной рекомбинации при общем сохранении состава и структуры образца. Процессы, связанные с окислением образцов макропористого кремния при воздействии имитатором солнечного излучения не наблюдались.

Мезопористый кремний по своему составу сильнее отличается от кристаллического кремния, имеет более развитую поверхность, насыщенную различными типами связей и в процессе воздействия на образец имитатором солнечного излучения происходят небольшие структурные изменения. Эффект большего снижения интенсивности ФЛ мезопористого

кремния на стороне, подвергшейся воздействию имитатором солнечного излучения по сравнению с обратной стороной образца можно объяснить тем, что, по-видимому, помимо тепловой десорбции OH^- и других физически адсорбированных связей, а также окисления, протекающего одновременно с двух сторон образца, на подвергающейся воздействию имитатора солнца стороне мезопористого кремния происходит дополнительное фотостимулированное разрушение и реконфигурация связей типа $\text{Si} - \text{H}_x$ и $\text{O}_x - \text{Si} - \text{OH}$.

Показано, что для пористого кремния с достаточно широким диапазоном размеров пор и различных типов проводимости характерна частичная деградация ФЛ под действием непрерывного возбуждающего излучения в видимом диапазоне, связанное с разрывом кремний-водородных связей при десорбции водорода с поверхности и образовании центров безызлучательной рекомбинации.

Методики постобработки образцов por-Si в воде и перекиси водорода приводят к дополнительному окислению образцов, уменьшению на поверхности пор доли связей Si-H_x и соответствующему росту кислородсодержащих связей O_xSiH . При этом, постобработка в перекиси водорода приводит к более сильному окислению пористого слоя, а постобработка в растворе плавиковой кислоты, напротив, уменьшает количество оксида на поверхности, и увеличивает интенсивность ИК-полос, соответствующих различным видам Si-H связей.

Анализ данных USXES (при глубине анализа пористого слоя ~ 60 нм) показывает, что использованные постобработки практически (с учетом погрешности моделирования) не изменяют процентное содержание фазы кристаллического кремния в образцах. Исходя из общих представлений о фазовом составе por-Si , фрагменты которого, как правило, имеют кристаллическое ядро, покрытое слоем аморфного кремния, переходящего в субоксид и диоксид, в соотношениях, зависящих от методики получения, использованными постобработками мы управляем составом «оболочки» наноструктуры, не оказывая заметного воздействия на ее «ядро», что может иметь важное значение для различных практических применений.

Постобработка в перечисленных средах приводят к уменьшению интенсивности полосы ФЛ исходных образцов por-Si при сохранении её положения и ширины. Поэтому исходя из общепринятых представлений о фазовом составе пористого кремния и квантово-размерной модели его ФЛ, можно сделать вывод о том, что использованные методики не влияют на средний размер нанокристаллов кремния «ядра», отвечающего за ширину и положение пика ФЛ, но оказывают существенное влияние на «оболочку», состоящую из аморфных и оксидных фаз.

Постобработка por-Si в полиакриловой кислоте приводит к уменьшению количества кремний-водородных и оборванных связей и этим снижает чувствительность поверхности к направленному воздействию излучения в видимом диапазоне.

Обнаружены два параллельных механизма взаимодействия ПАК с поверхностью por-Si – это 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, и в целом снижает долю оксида в объеме пористого слоя, что положительно сказывается на интенсивности ФЛ.

Показано, что обработка пористого кремния в тетраэтилортосиликате позволяет защитить поверхность от загрязнений без изменения энергии спектра ФЛ данного материала. В отличие от процедуры простого отжига por-Si, обработка в ТЭОС не только оставляет неизменным положение пика ФЛ, но и меньше гасит ее интенсивность, что способствует более эффективному использованию пористого кремния в современной оптоэлектронике. Кроме того, применение подобных процедур на практике могут повысить надежность оптоэлектронных устройств на пористом кремнии.

Вывод о том, что для достижения устойчивости интенсивности ФЛ por-Si к направленному воздействию излучения в видимой области спектра следует использовать методики, приводящие к удалению водорода с поверхности с последующей пассивацией центров безызлучательной рекомбинации, является важным практическим результатом и может расширить применение этого материала в областях связанных с фотоникой и альтернативной энергетикой.

ГЛАВА 3. Особенности формирования, состав и функциональные характеристики нанокompозитов металл(оксид металла)/пористый кремний, полученных электрохимическим осаждением

В главе обсуждаются особенности формирования, состав и функциональные характеристики нанокompозитов металл(оксид металла)/пористый кремний, полученных методикой электрохимического осаждения металла в пористый слой. Рассматриваются зависимости электронно-энергетической структуры нанокompозитов 3d-металлов на основе пористого кремния в зависимости от осаждаемого металла, изменение фазового состава нанокompозитов по глубине и со временем выдержки на атмосфере. Предлагаются возможные топологические модели образования нанокompозитов 3d-металл/пористый кремний на основе сопоставления полученных данных о морфологии и об энергетическом спектре занятых и свободных электронных состояний. Обсуждаются физико-химические взаимодействия в пористом кремнии с осажденными металлами и демонстрируются фотолюминесцентные свойства разработанных композитов.

3.1. Особенности химического осаждения металлов группы железа в пористый кремний

Поскольку пористый кремний – это материал с достаточно сильно развитой поверхностью (до 600 м^2 на 1 см^3), существует возможность для формирования нанокompозитных структур на его основе с широким диапазоном функциональных характеристик, используя различные методики осаждения в поры металлов или их оксидов. Очевидно, что химическое осаждение является одной из наименее технологически сложных методик осаждения в пористый слой, с которой логично начинать исследования в данной области. Помимо выбора разновидностей пористого кремния и осаждаемого компонента, для данной методики основными параметрами являются время осаждения, концентрация и pH – фактор раствора осаждения, а также температура раствора. В данном параграфе представлены эксперименты по химическому осаждению металлов группы железа в мезопористый кремний, а именно изучение морфологии пористого кремния и его фазового состава, особенностей заполнения пор частицами Co, Ni, Cu при химическом осаждении, а также исследование характера взаимодействия частиц металлов с пористым слоем.

Для получения пористого кремния были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭФ с удельным сопротивлением $0.2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и ориентацией (100). Непосредственно перед травлением образцы отмывались в изопропиловом спирте и высушивались на воздухе. Анодное травление пластин Si(100) проводилось в стандартном

растворе плавиковой кислоты в изопропиловом спирте с добавлением раствора перекиси водорода [126,190]. Пористость образцов, согласно гравиметрическим измерениям составляла ~ 70 %. После травления образцы пористого кремния промывались в дистиллированной воде, а затем в изопропиловом спирте для удаления из пор остатков электролита. Затем образцы погружались на 7 суток в растворы сульфатов кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), в которых происходило осаждение металлов вглубь пор. Как травление, так и химическое осаждение проводилось в условиях слабой освещенности при комнатной температуре, pH-фактор растворов осаждения был равен 3- 3.5.

Размер пор и толщину пористого слоя оценивали по изображениям, полученным методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6380LV с приставкой микроанализа. Этот же метод применяли для оценки наличия выделений металлов в порах. Для определения электронного строения и фазового состава слоев исходного пористого кремния и образцов с осажденными металлами использовался метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии USXES, глубина анализа составляла ~ 20 нм. Спектры получены спустя 2 недели после окончания процедуры осаждения. Для определения возможных изменений в составе при формировании пористого слоя на поверхности кремния и последующем осаждении Co, Ni, Cu была использована программа фазового анализа образцов по рентгеновским эмиссионным спектрам эталонных образцов [118].

На рисунке 3.1. представлены РЭМ - изображения сколов исходного пористого кремния и образцов с осажденными Co, Ni и Cu. Средний диаметр пор в пористом кремнии составляет ~100-150 мкм, что характерно для por-Si, полученного по стандартной методике.

Анализ изображений показывает, что при длительном химическом осаждении кобальта и меди происходит заметное искажение формы пор и образование больших полостей внутри пористого слоя, вплоть до 4-5 мкм от поверхности при общей толщине слоя ~ 10 мкм. В то же время при осаждении никеля морфология пор, их преимущественная ориентация в направлении, перпендикулярном поверхности (100) сохраняется.

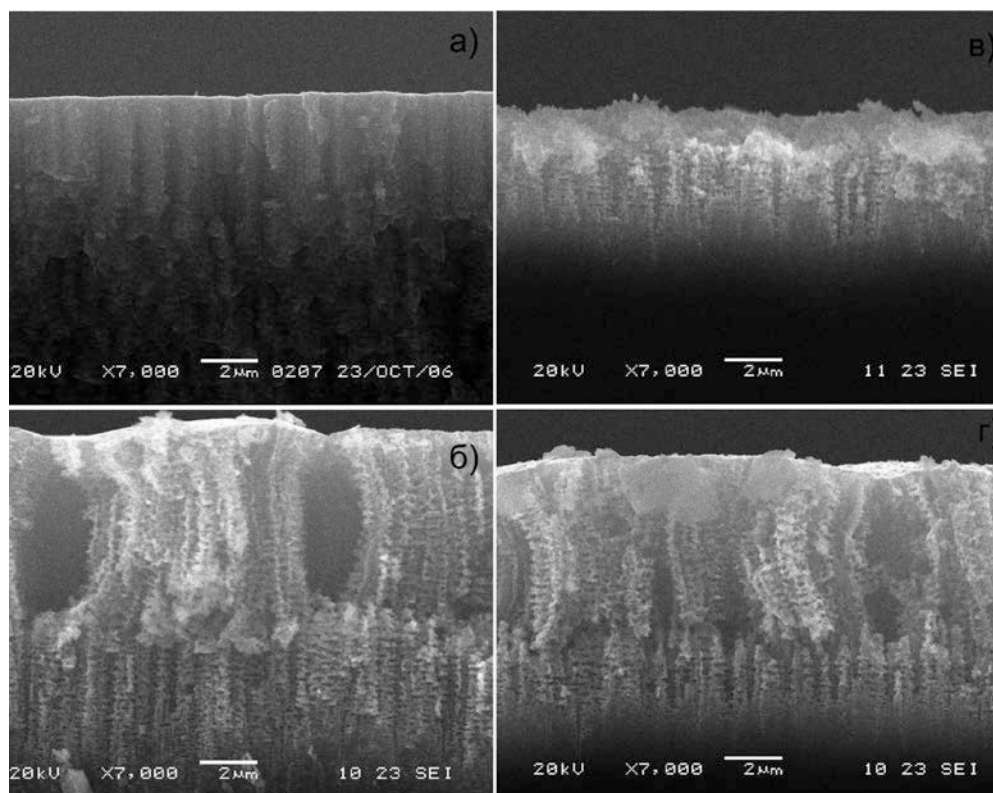


Рисунок 3.1. РЭМ - изображение сколов пористого кремния с осажденным Co, Ni, Cu (скол - увеличение 7000). а) исходный пор-Si; б) пор-Si с осажденным Co; в) пор-Si с осажденным Ni, г) пор-Si с осажденным Cu.

Однако для этого образца наблюдается существенно меньшая толщина пористого слоя. По-видимому, это может быть связано с отслоением верхней части пористого слоя в процессе осаждения металла. Учитывая, что никель обладает самым маленьким атомным радиусом среди трех исследованных металлов (Co – 0,125 нм, Ni – 0.124 нм, Cu – 0.128 нм), можно предположить, что отслоение верхней части пористого слоя связано с особенностями взаимодействия пористого слоя с коллоидным раствором соли никеля.

В то же время, в нижней части пористого слоя с осажденными Co, Ni и Cu морфология пор остается практически такой же, как и в исходном пористом кремнии. Поверхность пор в нижней части слоя хорошо декорируется металлическими частицами. В верхней части слоя в образце с осажденным кобальтом наблюдаются более крупные включения этого металла по сравнению с образцом, в который осаждали медь. Присутствие соответствующих металлов подтверждено энергодисперсионным микронализом сколов образцов.

Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры полученных образцов пористого кремния с химически внедренными металлами представлены на рисунке 3.2.

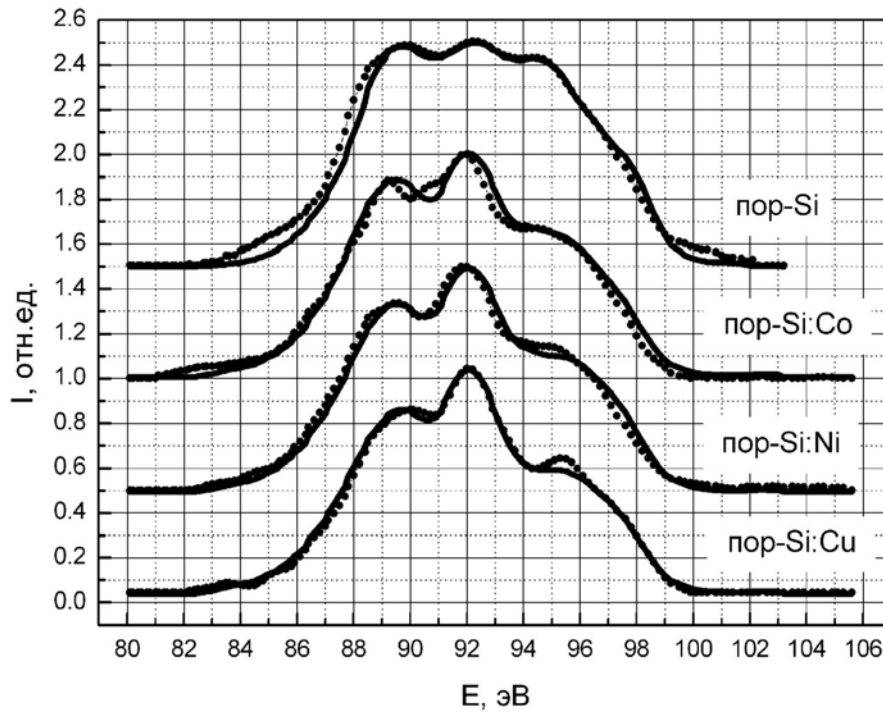


Рисунок 3.2. USXES Si L_{2,3} спектры пористого слоя исходного образца и образцов с осаждёнными Co, Ni, Cu.

USXES Si L_{2,3} спектры всех образцов по форме заметно отличаются от эталонных спектров как монокристаллического кремния, так и от оксида SiO₂ (Глава 2). Результаты анализа состава с использованием указанной программы представлены в Таблице 3.1. Сопоставление спектров показывает, что основной компонентой в поверхностном слое исходного пористого кремния является неокисленный кремний, как упорядоченный, так и разупорядоченный, аморфный кремний, а также оксид кремния SiO_x. Следует отметить, что полученный результат разложения в процентном соотношении окисленных и неокисленных фаз достаточно хорошо согласуется с полученными в предыдущей главе данными, что свидетельствует о воспроизводимости технологии получения пористого кремния.

После процедуры химического осаждения Co, Ni и Cu наблюдается заметное снижение вклада содержания окисленного и аморфного кремния в состав поверхности пористого слоя. Это может быть вызвано несколькими причинами, такими как частичное отслоение пористого слоя в процессе длительного химического осаждения, меньшим (на неделю, в течение которой образцы находились в растворе осаждения) временем выдержки на атмосфере по сравнению с исходным образцом и тем, что металл, осаждающийся на поверхность пористого кремния при дальнейшем взаимодействии с атмосферой может окисляться в первую очередь, замедляя окисление пористой матрицы. Подобные эффекты взаимодействия металла с пористой матрицей также наблюдались в работах [191,192,145].

Таблица 3.1. “Фазовый” состав образцов исходного пористого кремния и образцов с и образцов с осаждённым Co, Ni, Cu.

20 нм	“Фазы”, %					
	nc-Si	Si _{lc}	a-Si:H	SiO _x	SiO ₂	Порр., %
пор-Si, 20нм	19	5	35	28	13	5
пор-Si:Co, 20нм	75	7	-	13	5	7
пор-Si:Ni, 20нм	80	-	12	8	-	4
пор-Si:Cu, 20нм	80	13	-	-	7	5

По результатам данного эксперимента можно сделать вывод о сходном влиянии химического осаждения различных металлов группы железа на состав пористого слоя. Это может быть обусловлено как геометрическим фактором – размерами коллоидных частиц и размерами атомов металлов, так и особенностями их химических свойств и свойств коллоидного раствора. При этом, при видимом положительном результате – успешном осаждении металлов на поверхность пор-Si и проникновение вглубь пор, итоговая деформация пористого слоя и достаточно небольшие возможности управления морфологией, составом и функциональными характеристиками формируемых наноконструкций приводят к осознанию целесообразности использования более сложных методик, например, таких как электрохимическое осаждение.

3.2. Особенности формирования нанокompозитов пористого кремния с электрохимически осажденными металлами группы железа

Формирование образцов пористого кремния с гальванически осажденными металлами группы железа, как и в случае химического осаждения, проходило в два этапа: формирование пористой матрицы и осаждение металла из раствора соответствующей соли. В качестве исходного материала для формирования пористого слоя были использованы пластины монокристаллического кремния марки КЭФ (кремний, легированный фосфором) с удельным сопротивлением $\rho = 0.2 \text{ Ом/см}^2$ и ориентацией (100). Электрохимическое травление пластин с-S(100)i проходило в гальваностатическом режиме при плотности тока $\sim 15 \text{ мА/см}^2$ в течение 10 минут в 40% растворе HF в изопропиловом спирте с добавлением 10% раствора перекиси водорода в соотношении [2:2:1] (стандартная методика). Непосредственно после травления образцы пористого кремния промывались в дистиллированной воде, а затем в изопропиловом спирте для удаления из пор остатков электролита.

Перед электрохимическим осаждением образцы погружались на 20 минут в раствор соли соответствующего металла, чтобы обеспечить хорошее проникновение этого электролита вглубь пор. Осаждение Fe и Co в пористый слой также производилось в гальваностатическом режиме. Полярность источника питания при этом менялась на противоположную, т.е. кремниевая пластина при этом служила катодом. Плотность тока при осаждении составляла 0.5 мА/см^2 , время осаждения ~ 60 минут. Осаждение проводили из водного раствора сульфата железа ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) или кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией 0.1 моль/л. Показатель pH раствора поддерживался на уровне ~ 3 за счет добавления в раствор осаждения серной кислоты. После осаждения образцы пористого кремния промывались в изопропиловом спирте в течение 10 секунд и сушились на атмосфере. Также было осуществлено совместное осаждение Co и Fe при различных соотношениях объемов соответствующих растворов (3:7, 5:5 и 7:3). Электрохимическое травление и осаждение проводилось в условиях слабой освещенности при комнатной температуре. Все полученные образцы демонстрировали достаточно яркую видимую фотолюминесценцию в красной области спектра при их облучении импульсным газовым лазером ЛГИ-21 с длиной волны $\lambda = 337 \text{ нм}$.

Исследование морфологии и элементного состава образцов пористого кремния с осажденными Fe и Co методом растровой электронной микроскопии было проведено на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV с возможностью элементного анализа образцов. Полученные в ходе исследования изображения скола и поверхности образцов представлены на рисунке 3.3-3.5.

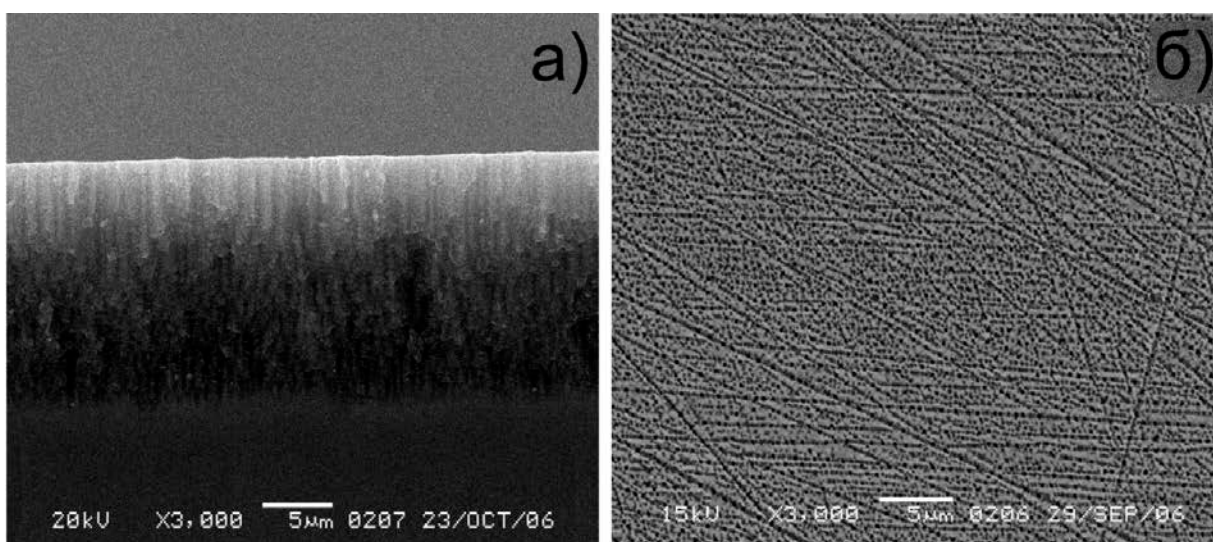


Рисунок 3.3. РЭМ-изображение образца исходного пористого кремния, полученного на пластине КЭФ Si (100). а) скол, б) поверхность.

Анализ изображений сколов образцов исходного por-Si , por-Si:Fe и por-Si:Co , показывает, что толщина пористого слоя в данных образцах составляет $\sim 10 - 11$ мкм. Учитывая, что время электрохимического травления для получения пористого слоя данных образцов составляло 10 минут, скорость роста пористого слоя при данной методике составляет ~ 1 мкм/мин.

Как для образцов исходного пористого кремния, так и для образцов por-Si:Fe и por-Si:Co «магистральные» поры диаметром 100-150 нм направлены преимущественно перпендикулярно поверхности образца, вдоль направления электрического поля, приложенного к образцу при его получении. На поверхности исходного пористого кремния наблюдаются многочисленные выходы пор, равномерно покрывающие всю поверхность образца

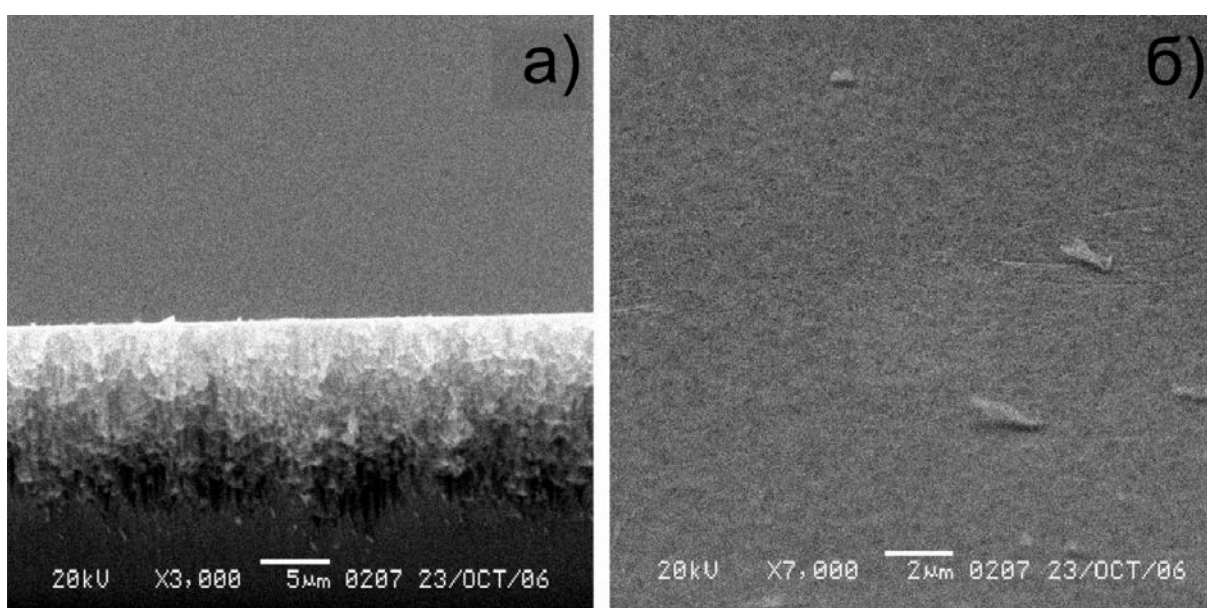


Рисунок 3.4. РЭМ-изображение образца пористого кремния с осажденным железом por-Si:Fe . а) скол, б) поверхность.

На изображениях сколов отчетливо видно, что приповерхностный слой исследуемых образцов светлее, чем более глубокий слой. Характерная черта топографического контраста в РЭМ – повышенная яркость изображения острых вершин, граней и выступов рельефа (краевой эффект), вызванная увеличением выхода электронов с этих участков. Снижение разрешающей способности и потеря отдельных деталей изображения усугубляются при этом за счет более эффективного улавливания коллектором электронов, вылетающих из выступов рельефа. В процессе исследования диэлектрических материалов электронный пучок приводит к зарядке поверхности образца, что, в свою очередь, снижает качество получаемых изображений в данной области. При этом с увеличением номера элемента, бомбардируемого первичными электронами, коэффициент отражения электронов растет, поэтому места, обогащенные более тяжелыми элементами, отражают больше электронов и выглядят на изображении более светлыми. Поэтому что данный эффект может наблюдаться также вследствие наличия металлических соединений для образцов с осажденными Fe и Co в приповерхностном слое образцов.

Для образцов с осажденным железом (Рисунок 3.4) на изображении скола видно, что поры становятся менее выраженными, особенно в глубине слоя. На поверхности наблюдается относительно ровный слой со слабо выраженным рельефом. Данные особенности изображения указывают на то, что железо при осаждении равномерно покрывает всю поверхность образца, а также равномерно заполняет поры в их верхней части. Элементный анализ на сколах образцов por-Si:Fe показал незначительное присутствие Fe (≤ 1 ат. %) в поверхностном слое (до 2-3 мкм, считая от поверхности образца), при этом на большей глубине этот элемент не был обнаружен.

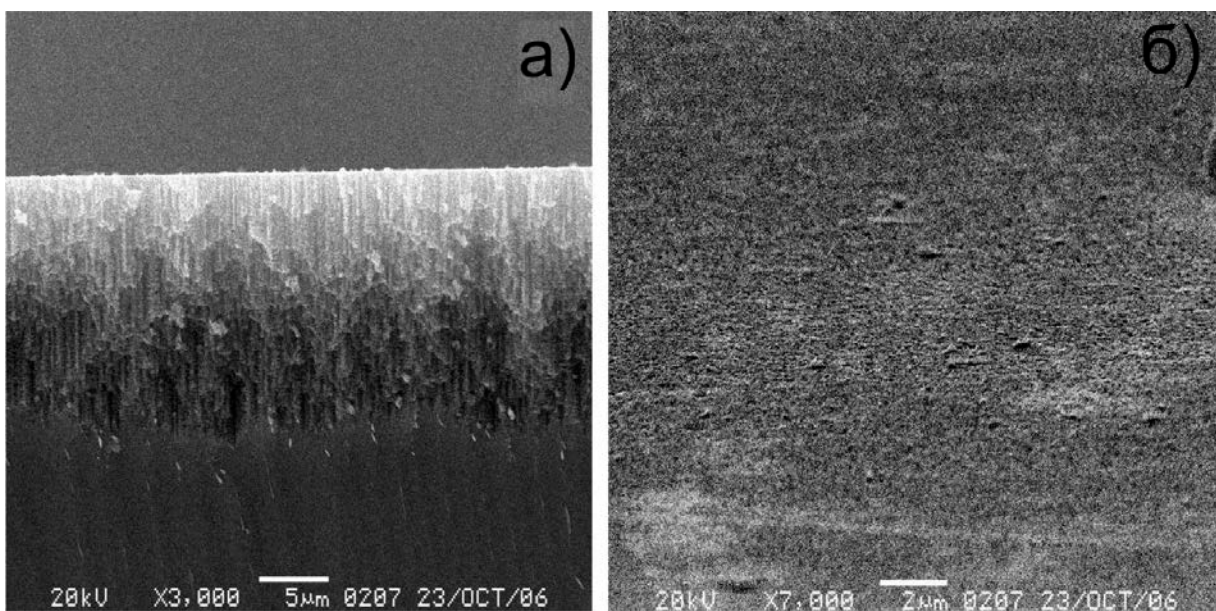


Рисунок 3.5. РЭМ-изображение пористого кремния с осажденным кобальтом por-Si:Co а) скол, б) поверхность.

Полученное изображение скола образца por-Si с осаждённым кобальтом (Рисунок 3.5) показывает, что кобальт также заполняет поры в самой верхней части пористого слоя, однако в глубине пор он преимущественно осаждается в виде отдельных гранул (светлые включения на границе между пористым слоем и монокристаллом Si). Следует отметить, что изображение поверхности пористого кремния с осажденным Co характеризуется более четко выраженным рельефом, чем в случае осаждения Fe, причем характер рельефа напоминает изображение образца исходного пористого кремния. Это означает, что при осаждении кобальт преимущественно заполняет поры и в меньшей степени, чем железо, распределяется по поверхности пористого слоя. Элементный анализ на сколах образцов por-Si:Co показал приблизительно одинаковое присутствие Co (не более 1 ат. %) как в поверхностном слое (до 2-3 мкм от поверхности), так и вблизи дна крупных пор (~ 10 мкм). При этом в «срединном» слое данных образцов (~ 3- 8 мкм от поверхности образца) данный элемент обнаружен не был.

РЭМ - изображения скола и поверхности образцов пористого кремния с совместно осажденными Fe и Co в соотношении 30% раствора Co + 70% раствора Fe (por-Si:3Co7Fe) и 70% раствора Co +30% раствора Fe (por-Si:7Co3Fe) приведены на рисунке 3.6 и Рисунок 3.7. соответственно.

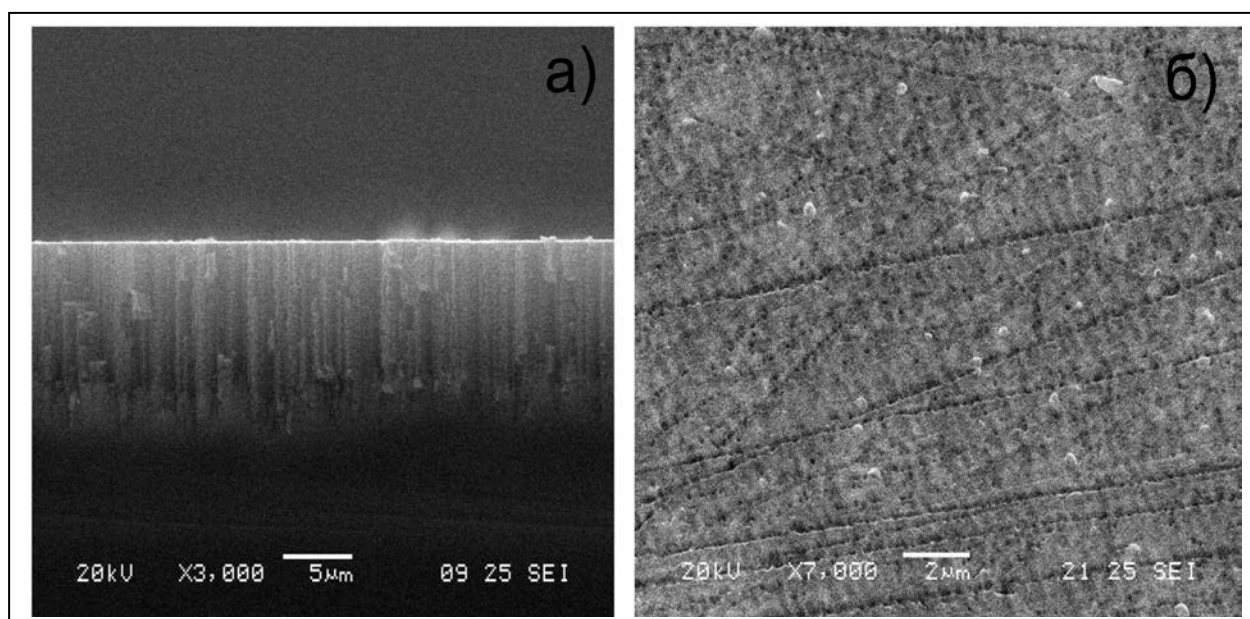


Рисунок 3.6. Изображение пористого кремния с совместно осажденными Fe и Co в соотношении 30% раствора Co +70% раствора Fe por-Si: 3Co7Fe а) скол, б) поверхность.

На изображениях поверхности образца por-Si:3Co7Fe (Рисунок 3.6.) наблюдаются светлые участки (островки пленки) и шарообразные объекты диаметром 50- 200 нм, которые почти не заметны на изображениях поверхности образца por-Si:7Co3Fe (Рисунок 3.7). Элементный

анализ сколов данных образцов показывает незначительное присутствие (~ 1 ат. %) Fe и Co, сравнимое с образцами por-Si:Fe и por-Si:Co, как вблизи поверхности образцов, так и на дне пор, причем данная ситуация наблюдается и в образцах композитов, полученных при соотношении растворов осаждения 10% раствора Co + 90% раствора Fe .

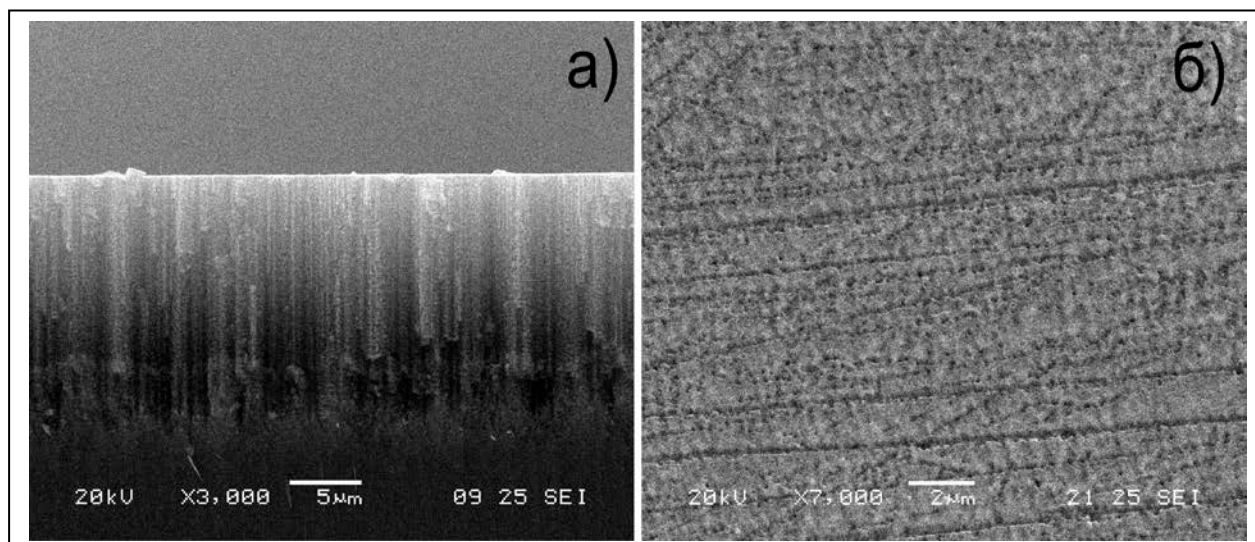


Рисунок 3.7. РЭМ-изображение пористого кремния с совместно осажденными Fe и Co в соотношении 70% раствора Co +30% раствора Fe por-Si:7Co3Fe а) скол, б) поверхность.

Учитывая вышесказанное для композитов por-Si:3Co7Fe и por-Si:7Co3Fe, можно сделать предположение, что при совместном осаждении металлов в матрицу пористого кремния кобальт способствует более глубокому проникновению железа в поры. При этом также наблюдается островковая пленка железа на поверхности образцов, и кобальт оседает на дне пор, как и в случае раздельного осаждения.

Исследование поверхности композитов методами атомно-силовой микроскопии

АСМ – изображения образцов пористого кремния с гальванически осажденными режимами получены с помощью метода атомно-силовой микроскопии нанолaborатории Ntegra Terma СПбГЭТУ «ЛЭТИ» в полуконтактном режиме и с использованием магнитного зонда. Тэппинг-режим (режим «постукивания», полуконтактный режим), является «промежуточным» вариантом, сочетающим достоинства контактного и бесконтактного режимов работы. В физическом материаловедении это один из наиболее популярных режимов работы АСМ. В данном режиме кантилевер колеблется на своей резонансной частоте с довольно большой амплитудой ($\sim 10 \dots 100$ нм). Зонд касается поверхности при каждом колебании. При максимальном отклонении зонда в сторону образца острие слегка касается поверхности, т.е. происходит смена направления градиента силы (возникает сила отталкивания).

Магнито-силовая микроскопия (МСМ) позволяет получить изображение пространственного распределения магнитных сил по поверхности образца. Магнитные измерения осуществляются с помощью двухпроходного метода. На первом проходе в полуконтактном режиме снимаются данные о рельефе поверхности. Затем зондовый датчик, с покрытием из магнитного материала (Co), отводится от поверхности образца на расстояние dZ . На втором проходе той же строки датчик движется над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф поверхности [193]. В режиме МСМ использовались зонды серии NSG01/Co, покрытые кобальтом. Зонд предварительно намагничивался. Второй проход осуществлялся на дистанции порядка 120-140 нм.

По данным исследования рельефа поверхности образцов с помощью атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме (Рисунок 3.8) видно, что травление выявляет направление шлифовки кремниевых пластин, происходит формирование квазипериодической текстуры с порами диаметром порядка 50-200 нм, что согласуется с данными РЭМ. Для поверхности исследуемого мезопористого кремния характерны перепады по высоте до 200 нм. Электрохимическое осаждение железа приводит к некоторому уменьшению перепадов по высоте (100-150 нм), кроме того, агрегация содержащих железо кластеров и формирование пленки наиболее выражены вдоль особенностей текстуры поверхности.

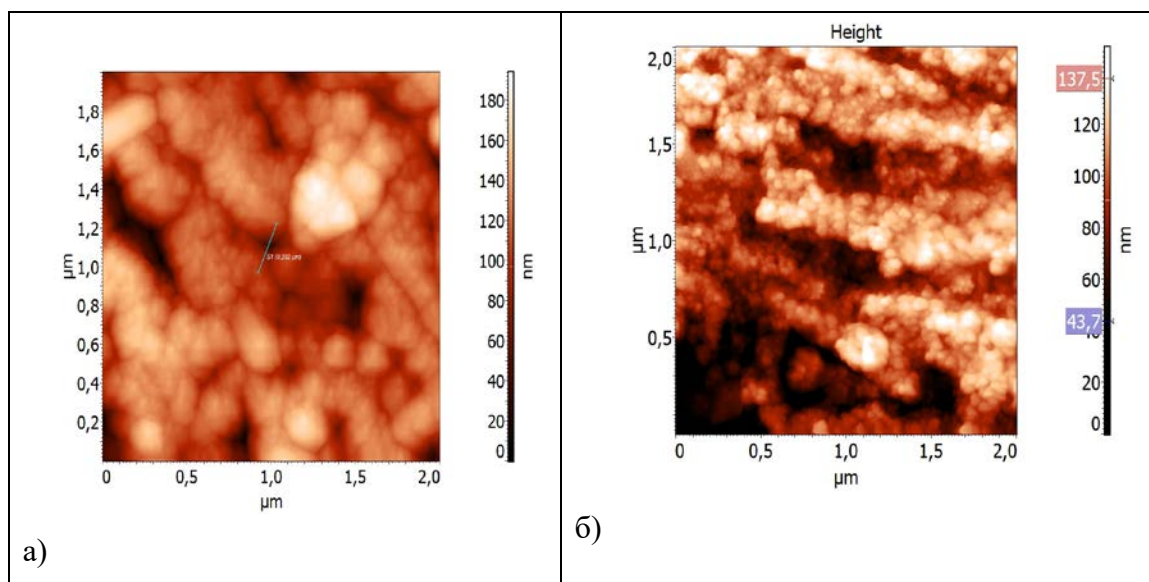
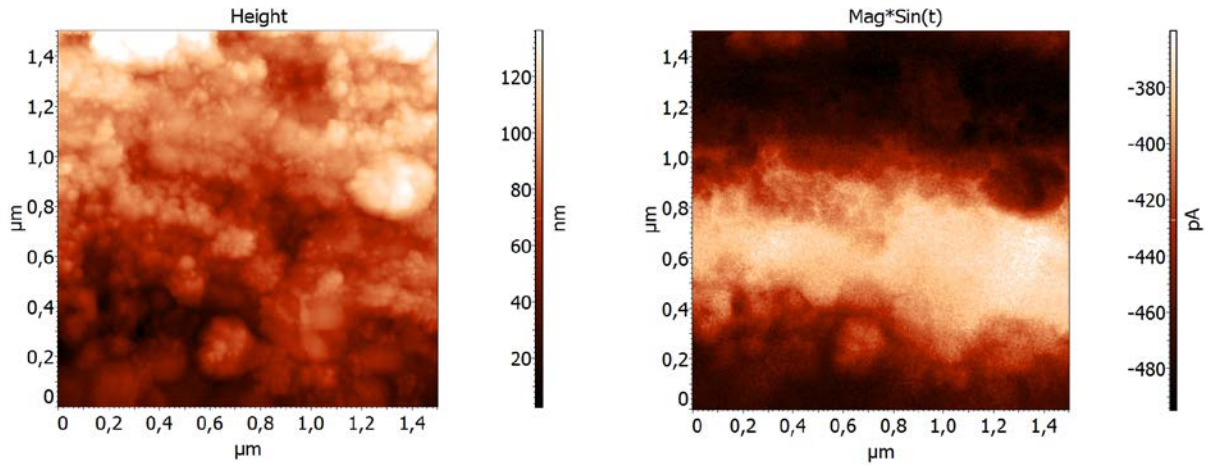


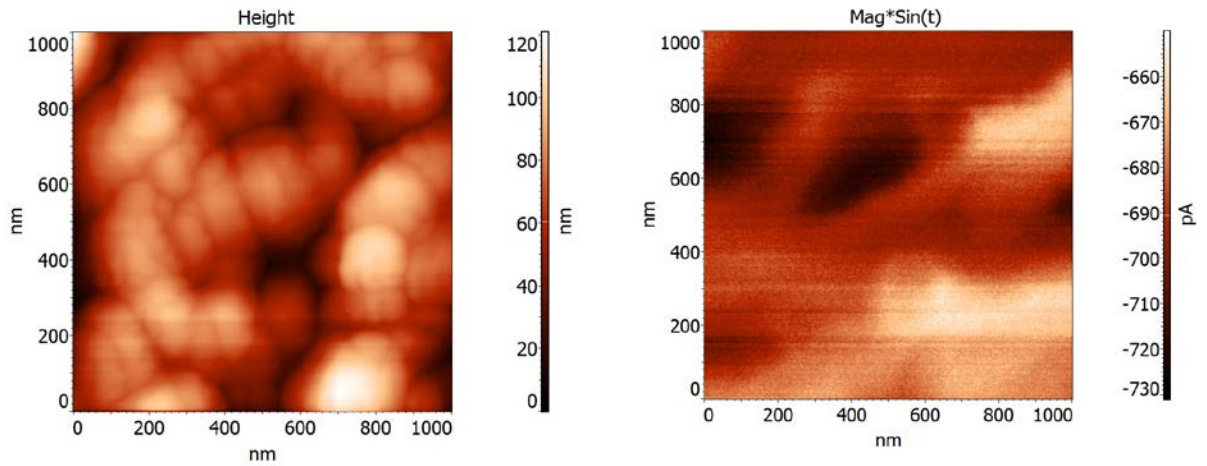
Рисунок 3.8 АСМ-изображения топографии а) исходного porous-Si, б) образца с осажденным железом porous-Si:Fe.

Осаждение металлов предполагает различные варианты закрепления на пористом кремнии: на поверхности, в порах, на поверхности и в порах. Так, по данным и РЭМ и АСМ(МСМ) для железа оказалось характерно осаждение на поверхность (Рисунок 3.9а). Для кобальта по данным этих же методик более характерно закрепление в углублениях и порах. На

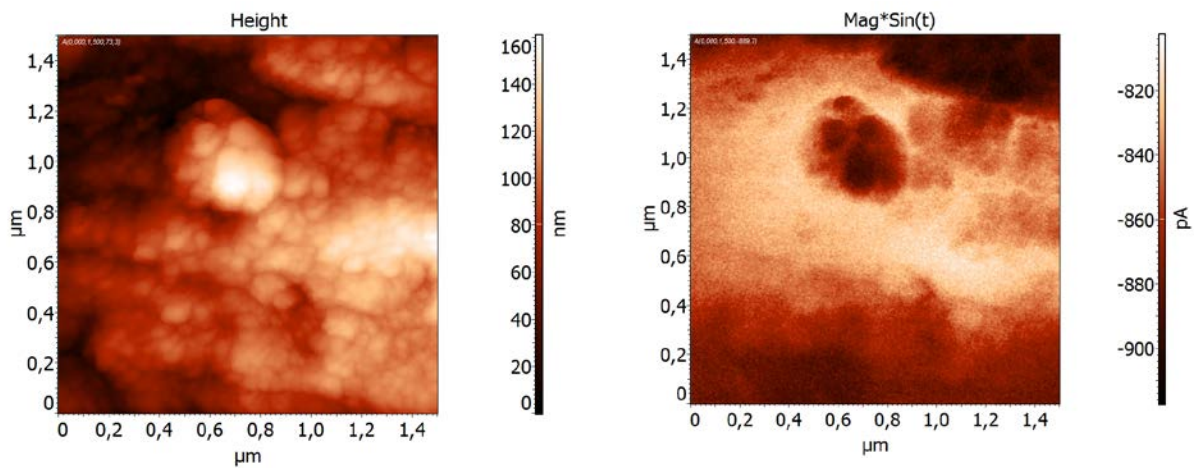
рисунке 3.9 б 2 темных пятна на сигнале магнитных сил соответствуют впадинам на рельефе поверхности.



a)



б)



в)

Рисунок 3.9. АСМ-изображения топографии (слева) и сигнала магнитных сил (справа), $dz=120\text{нм}$ образцов а) por-Si:Fe , б) por-Si:Co , в) por-Si:Ni .

Помимо осаждения Fe и Co на поверхность пористого кремния в точности по той же методике из водного раствора соли ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) был гальванически осажден никель, следующий элемент в ряду 3d-металлов. В то время как по данным РЭМ и АСМ(МСМ) железо преимущественно покрывает поверхность пористого кремния, а для кобальта характерно закрепление в углублениях и порах, электрохимически осажденный никель может как садиться в поры, так и покрывать поверхность. Из анализа изображений следует, что никель закрепляется на выступах рельефа в виде глобул и покрывает отдельные участки.

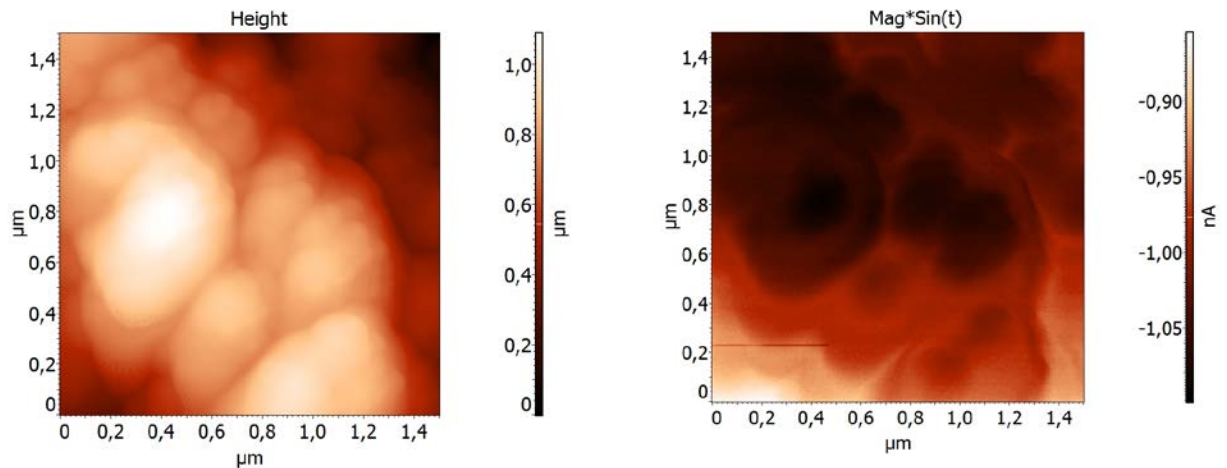


Рисунок 3.10 Образец macropor-Si:Ni а) – изображение топографии, б) сигнал магнитных сил $dz=120\text{нм}$.

При этом данные МСМ указывают на то, что металлические глобулы и, в целом, пленки 3d-металлов на пористом кремнии, могут иметь неоднородности по составу и структуры типа «ядро-оболочка». Отдельные эксперименты по осаждению никеля в матрицу пористого кремния с большим по диаметру размером пор (до 500 нм, «макропористый») показали, в целом, схожие результаты.

3.3. Исследование электронного строения и фазового состава образцов пористого кремния с электрохимически осаждёнными 3d-металлами методами USXES и ОЖЕ - спектроскопии.

Для изучения особенностей электронного строения валентной зоны пористых полупроводников использовалась методика ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии USXES. Нашей задачей было получение информации об электронном строении образцов пористого кремния и композитов 3d-металлов на основе матрицы пористого кремния. Эмиссионные спектры позволяют судить о распределении плотности состояний в валентной зоне исследуемого материала. В соответствии с дипольными правилами отбора рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры отображают локальную парциальную плотность ($3s+3d$) электронных состояний кремния в валентной зоне.

Установлено, что пористый кремний представляет собой сложную многофазную систему, состав которой меняется [140,194] как по глубине, так и в зависимости от времени (эффект старения пористого слоя). Поэтому для исследования электронного строения пор-Si метод рентгеновской спектроскопии с электронным возбуждением оказывается весьма перспективным.

Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры пористого слоя, приведенные на рисунке 3.11, получены при энергии возбуждающих электронов 1.5 кэВ и 3 кэВ, что соответствует глубине анализа 20 нм и 60 нм соответственно. Энергия по шкале абсцисс отложена относительно основного Si $L_{2,3}$ -уровня. С момента получения до момента съёмки образцы в течение 6 дней выдерживались на атмосфере.

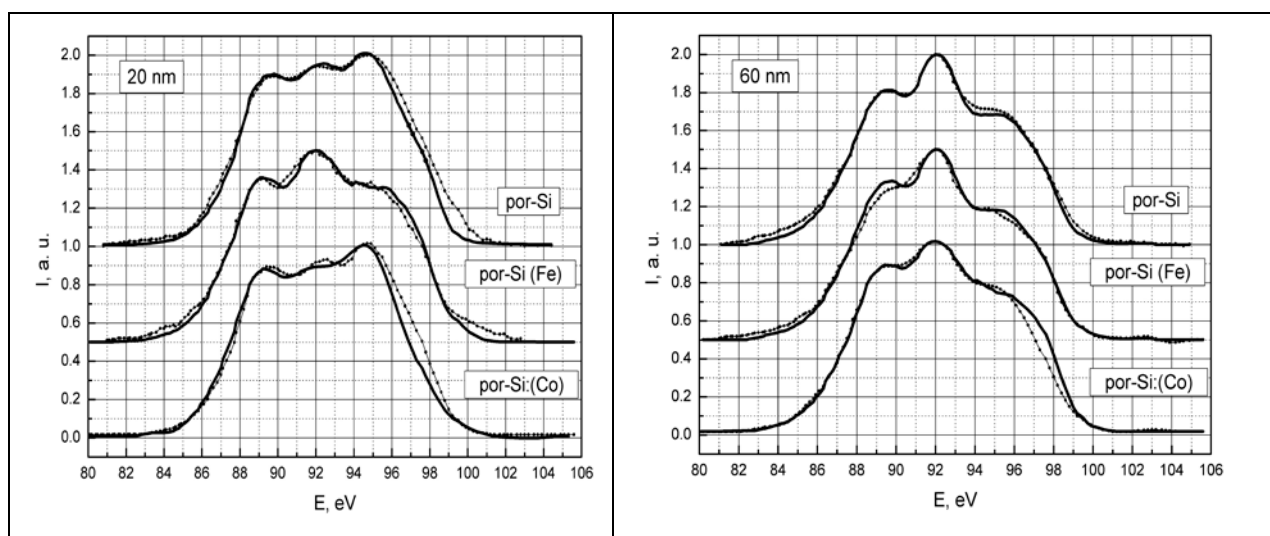


Рисунок 3.11. USXES Si $L_{2,3}$ спектры нанокompозитов пор-Si с Fe и Co. Глубина анализа 20 нм и 60 нм, время выдержки на атмосфере - 6 дней

Полученные рентгеновские спектры характеризуются наличием широкой полосы с тремя выраженными максимумами с энергиями 89, 92 и 95 эВ, относительная интенсивность которых незначительно отличается для всех трёх приведённых образцов. Сопоставление спектров исходного пористого кремния со спектрами por-Si с осаждёнными частицами Fe и Co показывает, что в целом форма рентгеновских эмиссионных полос имеет определенные небольшие различия.

Спектры всех образцов заметно отличаются от модельных спектров монокристаллического кремния и оксида SiO_2 . Следует заметить, что относительная интенсивность боковых максимумов на спектрах исследованных образцов выше, чем в монокристаллическом кремнии. В то же время ширина валентной полосы и её энергетическое положение практически не меняется по сравнению с эталонными спектрами монокристаллического кремния c-Si и оксида кремния SiO_2 (Рисунок 3.12.а). Проведя касательные к правому плечу спектров исследуемых образцов, по пересечению данной касательной с осью энергий (абсцисс) мы можем приблизительно определить положение «потолка» валентной зоны для данных нанокмозитов. Для образцов исходного пористого кремния и пористого кремния с осаждёнными 3d-металлами энергия, соответствующая «потолку» валентной зоны приблизительно равна 99.5 эВ.

Для определения возможных изменений в составе при формировании пористого слоя на поверхности кремния с последующим осаждением Fe и Co была использована программа «фазового» анализа образцов по рентгеновским эмиссионным спектрам. Под фазой при этом понимается наличие определённых химических связей, характерных для определённого химического соединения. При варьировании программой учитывались как относительная интенсивность, так и площадь под кривой. Спектры используемых эталонов представлены на рисунке 3.12 а. Также, чтобы проверить факт образования силицидов 3d-металлов в пористом слое и улучшить точность моделирования при разложении были использованы эталоны силицида железа FeSi , дисилицида кобальта CoSi_2 и эталон разупорядоченного кремния на грани аморфизации Si-Ar , полученного при бомбардировке монокристаллического кремния ионами аргона (Рисунок 3.12б).

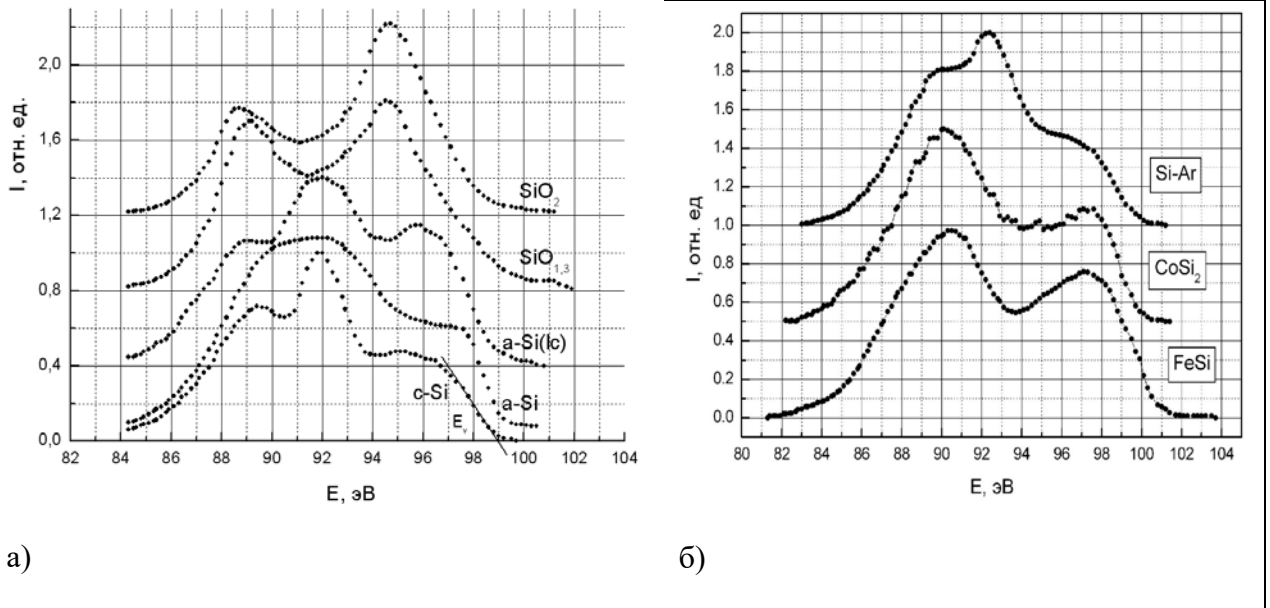


Рисунок 3.12. USXES Si L_{2,3} спектры эталонных образцов кремниевых структур, а также силицидов Fe и Co, использованных при моделировании.

Результаты анализа состава с использованием указанной программы представлены в Таблице 3.2. В последней колонке приведена погрешность расчета. С учетом того, что погрешность в определении интенсивности в рентгеновской спектроскопии составляет около 10%, точность расчета можно считать вполне приемлемой.

Таблица 3.2 Таблица распределения «фаз» в нанокompозитах пористого кремния по глубине по данным USXES.

		«Фазы», %								
		nc-Si	a-Si:H	Si-Ar	a-Si _l	SiO _x	SiO ₂	FeSi	CoSi ₂	Погр., %
20 нм	60 нм				с					
por-Si		16	31	-	7	5	41	-	-	9
		34	25	-	23	13	5	-	-	5
por-Si:Fe		19	21	-	30	-	21	9	-	7
		54	8	-	19	-	15	3	-	5
por-Si:Co		3	7	23	10	-	47	-	10	4
		36	10	-	24	2	19	-	9	4

Анализ полученных данных показывает, что и для исходного пористого кремния и для образцов пористого кремния с электрохимически осажденными Fe и Co характерно уменьшение доли окисленного кремния в фазовом составе образца от поверхности к объему.

В приповерхностных слоях (20-60 нм) исходного пористого кремния и композитов на его основе присутствуют как нанокристаллический Si (c-Si), так и частично разупорядоченный и аморфный кремний, а также дефектный оксид SiO_x и нормальный стехиометрический оксид кремния SiO_2 . Результаты моделирования USXES спектров также показывают, что при осаждении железа и кобальта в пористый кремний, эти металлы взаимодействуют с пористым слоем немного по-разному.

Осаждение железа приводит к заметному уменьшению содержания оксидной фазы кремния (суммы SiO_x и SiO_2) и к практически полному исчезновению фазы SiO_x . Также следует отметить появление фазы силицида железа FeSi (~ 9 мол. %) при глубине анализа 20 нм. При этом на глубине анализа 60 нм вклад этой фазы не превышает погрешность моделирования.

Согласно результатам моделирования, после осаждения кобальта наблюдается небольшое увеличение степени окисления кремния в пористом слое, оксид присутствует на поверхности (20 нм) преимущественно в виде фазы SiO_2 , при сохранении в процентном соотношении вклада оксидных и неокисленных фаз. Как на поверхности пористого слоя (20 нм), так и при большей глубине анализа наблюдается образование фазы дисилицида кобальта CoSi_2 (~ 10 мол. %).

Столь различное поведение железа и кобальта можно объяснить тем, что железо в меньшей степени проникает в поры по сравнению с кобальтом. Это согласуется и с данными микроскопии. Образование пленки железа на поверхности пористого кремния и его последующим окислением можно объяснить также значительное снижение оксидных фаз кремния в поверхностном слое. Образование почти сплошной пленки железа на поверхности пористого слоя может приводить к возникновению довольно существенных механических напряжений в этом слое, и к снижению доступа к ним кислорода из атмосферы, что отображается в рентгеновских спектрах как увеличение вклада разупорядоченного Si. С другой стороны, железо является химически более активным, чем кобальт. В результате, железо может взаимодействовать с поверхностью пор, что приводит к разрыву связей Si-H и формированию связей типа Fe-Si. Действительно, активное замещение такого рода наблюдалось в работе [144], что приводило к стабилизации фотолюминесценции в пористом кремнии.

В свою очередь, кобальт, как и в работах [73,76], проникает вглубь пор, образуя в них частицы нанометровых и субмикронных размеров. При этом кобальт химически менее активен, чем железо, и потому его осаждение в пор-Si не приводит к значительному уменьшению содержания оксидной фазы кремния (как суммы SiO_x и SiO_2), а лишь изменяет соотношение данных фаз в пользу стехиометрического оксида SiO_2 , т.е. способствует переходу большей

части «дефектного» оксида кремния в «совершенный». Вероятно, как и железо, кобальт может способствовать разрыву связей Si-H, что объясняет уменьшение вклада фазы α -Si:H. Аргументов в пользу этого предположения может служить появления фазы силицида кобальта CoSi_2 .

Оже-профили

Для получения информации о распределении металлов по толщине пористого слоя и подтверждения представленных выше результатов было проведено исследование данных образцов методом электронной Оже-спектроскопии на приборе Оже - микронзонд JAMP - 10S (производства фирмы JEOL, Япония). Получены Оже – спектры всех образцов без травления и с травлением ионами аргона. Травление ионами аргона проводилось в следующем режиме: энергия 3 кэВ; ток 10^{-5} А; диаметр пучка = 1 мм; скорость ионного травления $\approx 40\text{Å}/\text{мин}$. Степень очистки поверхности контролировали по Оже-пикам углерода.

В интервале кинетических энергий от 0 до 2000 эВ были зарегистрированы Оже-спектры основных элементов (Рисунок 3) полученных наноконпозитов Si (92 эВ., LVV), Fe (703 эВ., LMM), Co (775 эВ., LMM), Ni (848 эВ., LMM), Si (1615эВ., KLL) и примесей S, C, O. До травления были получены РЭМ-изображения поверхности образцов (Рисунок 3.13).

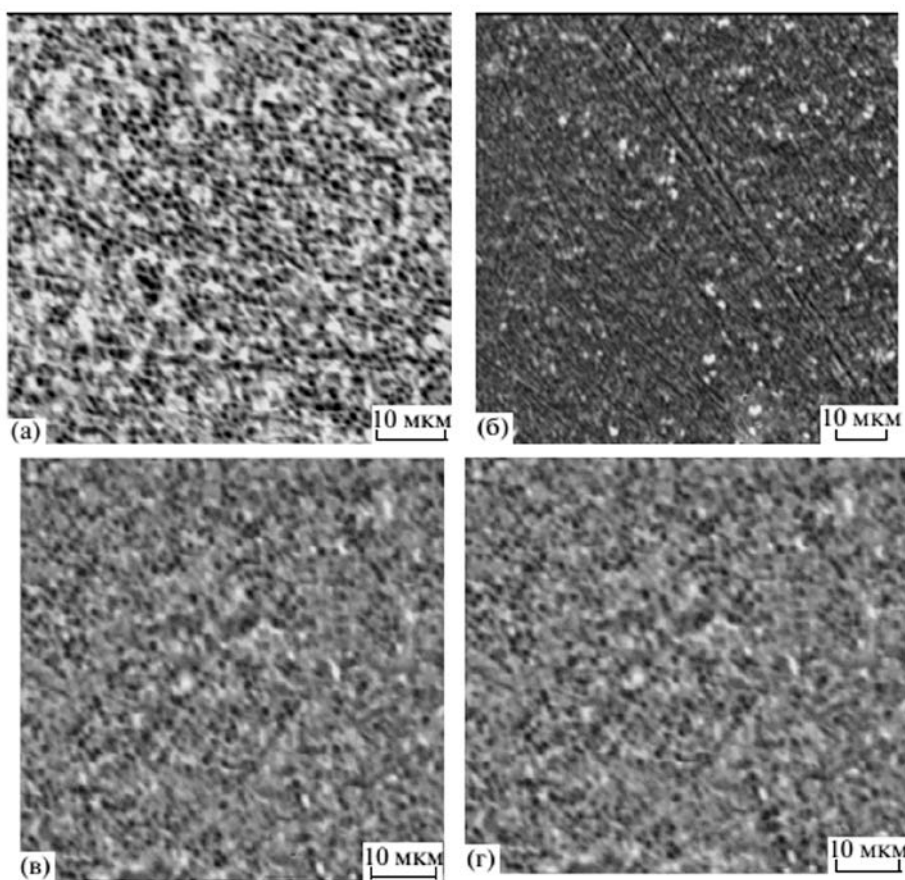


Рисунок 3.13. Растровое изображение поверхности после травления образца por-Si с осажденными металлами: por-Si (а); por-Si(Fe) (б); por-Si(Ni) (в); por-Si(Co) (г)

На рисунке 3.14 представлены обзорные Оже-спектры, полученные с поверхности каждого образца, а также после травления на глубинах, указанных на рисунках. Травление проводили ионами аргона. Режим ионного травления: энергия 3 кэВ; ток 10^{-5} А; диаметр пучка = 1 мм ; глубина травления 1 мин $\approx 40 \text{ \AA}$. Степень очистки поверхности контролировали по Оже пикам углерода. На рисунке 5 приведены профили распределения относительной концентрации элементов. Сканирование проводилось в интервале 600-900 (эВ) на 9 каналах.

Исследование образцов пористого кремния с электрохимически осажденными переходными металлами, проведенное методом Оже-спектроскопии при комнатной температуре, показало, что на их поверхности присутствует некоторое количество углеводородных загрязнений, адсорбированный кислород и сера. Последующий нагрев образцов до температуры 400°C приводит к значительной очистке поверхности, появлению особенностей спектров кремния и осажденных металлов.

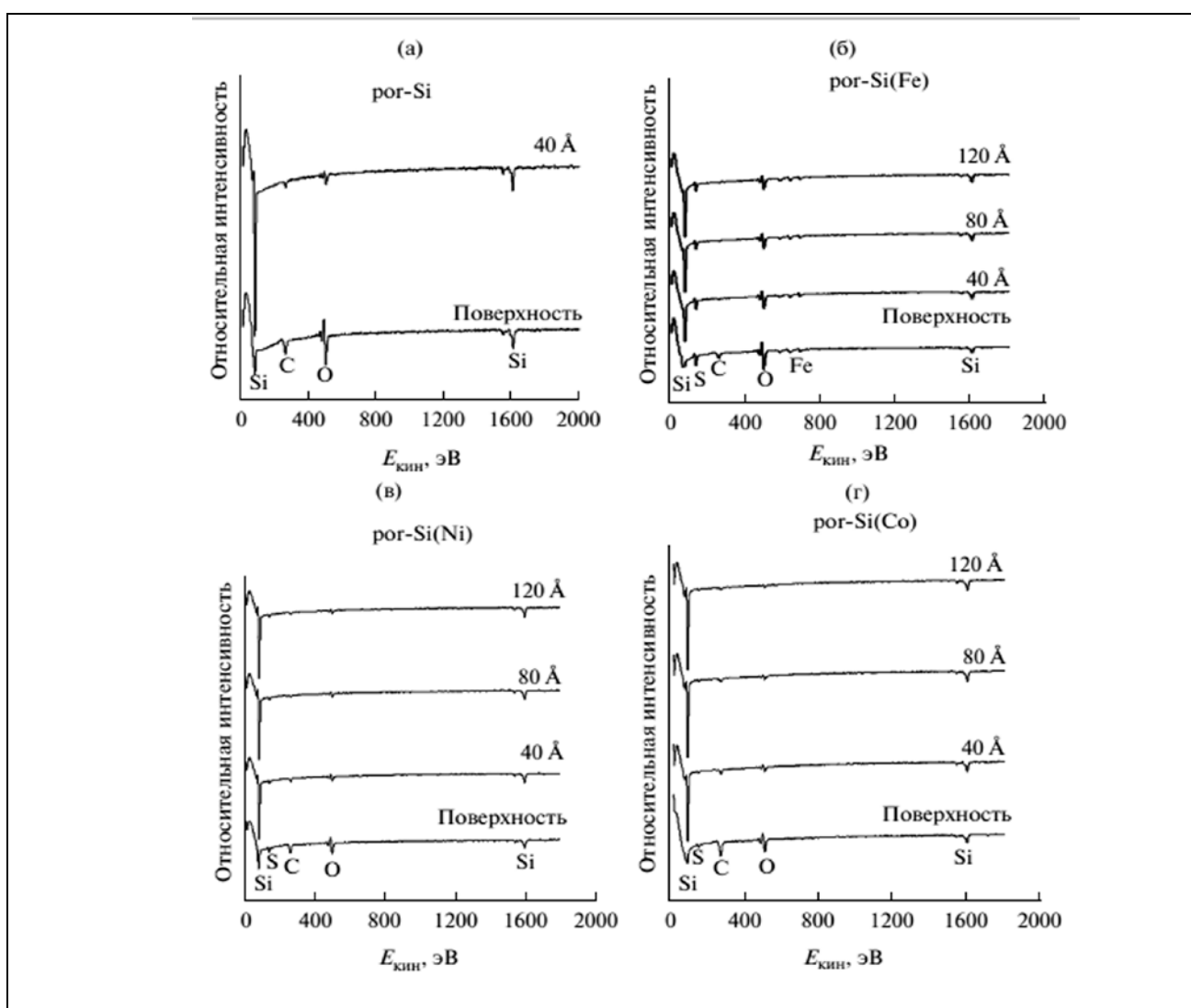


Рисунок 3.14. Оже-спектры образцов а) пор- Si и пор- Si с гальванически осажденными металлами: б) пор- Si(Fe), в) пор- Si(Ni), г) пор- Si(Co).

Профили концентрации очищенного нагревом образца por-Si(Fe) свидетельствуют о том (Рисунок 3.15), что на поверхности образца с электрохимически осажденным железом образуется поверхностный слой Fe, концентрация которого (~10 ат. %) слегка возрастает по мере травления образца до 360 Å. На снимках поверхности данного образца до травления и после травления на глубину 360 Å отчетливо наблюдался плотный темный слой с невыраженной пористостью, что свидетельствует о почти сплошном осаждении железа по всей поверхности образца.

Профили концентрации образца por-Si(Co) свидетельствуют о том, что на самой поверхности образца Co не наблюдается. Кобальт обнаруживается лишь на глубине 120 Å после травления образца и до глубины 360 Å сохраняется в количестве менее 1%. В том же образце на глубине 360 Å, элементы Si и C находятся в таком же соотношении, как и в исходном образце, концентрация O падает до 4,1%, содержание серы снижается до 0,9%.

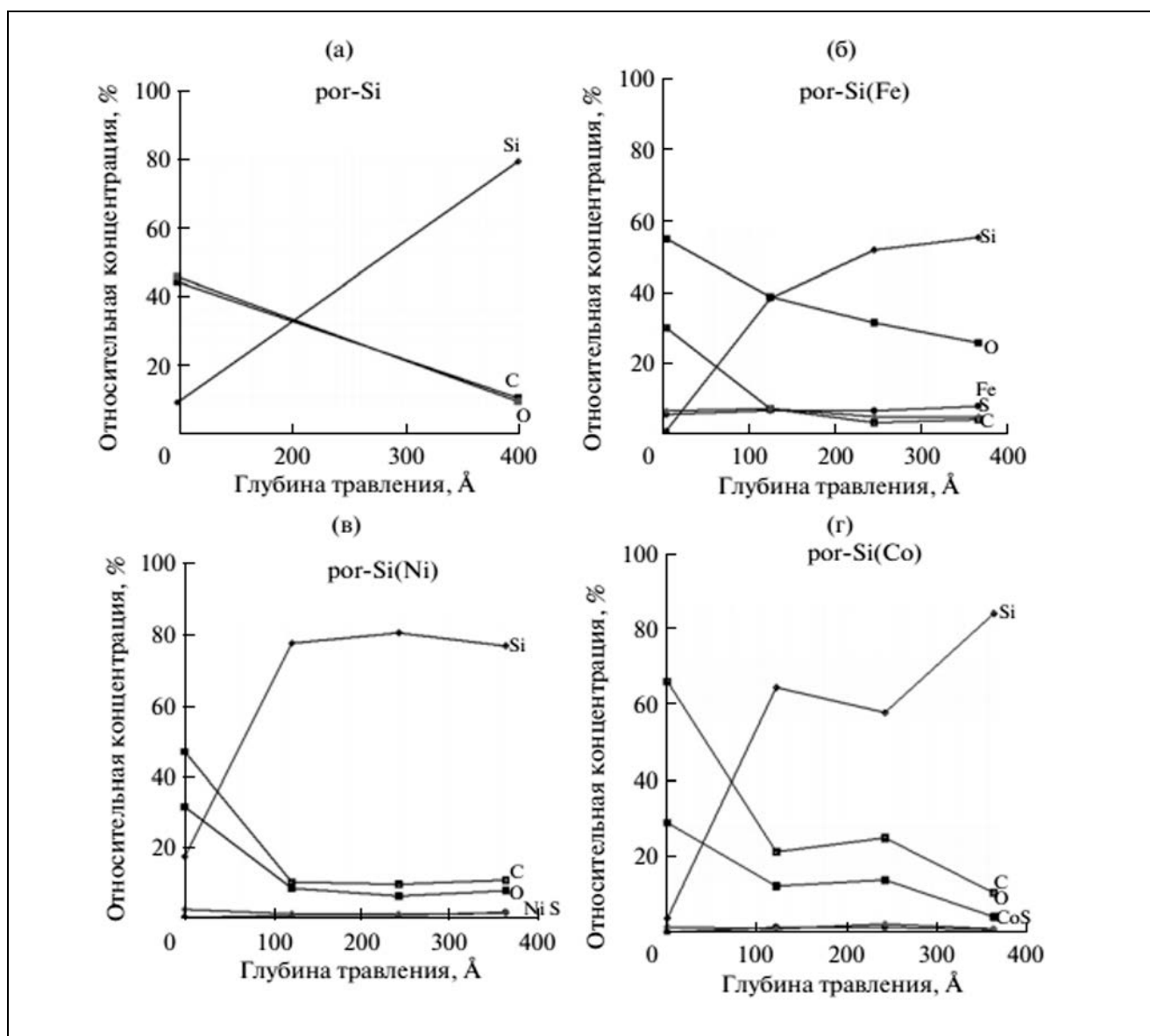


Рисунок 3.15. Профили относительной концентрации элементов (при изменении глубины травления) в образцах пор- Si с осажденными металлами

Концентрационные профили образца $\text{por-Si}(\text{Ni})$ показывают, что на самой поверхности образца осажденный никель практически не обнаруживается, однако по мере травления этого образца на глубине 120\AA кроме элементов Si, C и O появляется никель Ni ($\sim 1.3\%$), концентрация которого с глубиной до 360\AA слабо возрастает. Таким образом, исследованные нанокomпозитов методами Оже-спектроскопии показали, что при электрохимическом осаждении различных металлов в поверхностном слое ($\sim 40\text{ нм}$) содержится до 10% Fe и $\sim 1\%$ Co и Ni, что может служить косвенным свидетельством проникновения атомов Co и Ni в глубину пор [195].

Исследования методом USXES электронного строения и фазового состава образцов нанокomпозитов, полученных совместным осаждением Fe и Co в матрицу пористого кремния были проведены после 6-дневной выдержки образцов на атмосфере при глубине анализа 20 и 60 нм. Рентгеновские эмиссионные спектры образцов исходного por-Si , por-Si с осажденными Co и Fe и их модельные спектры, а также спектры образцов, полученных при совместном осаждении Fe и Co (глубина анализа 20 нм) представлены на рисунке 3.16. Ширина валентной полосы и её энергетическое положение для данных образцов практически не меняется по сравнению с эталонными спектрами монокристаллического кремния c-Si и оксида кремния SiO_2 (Рисунок 3.12).

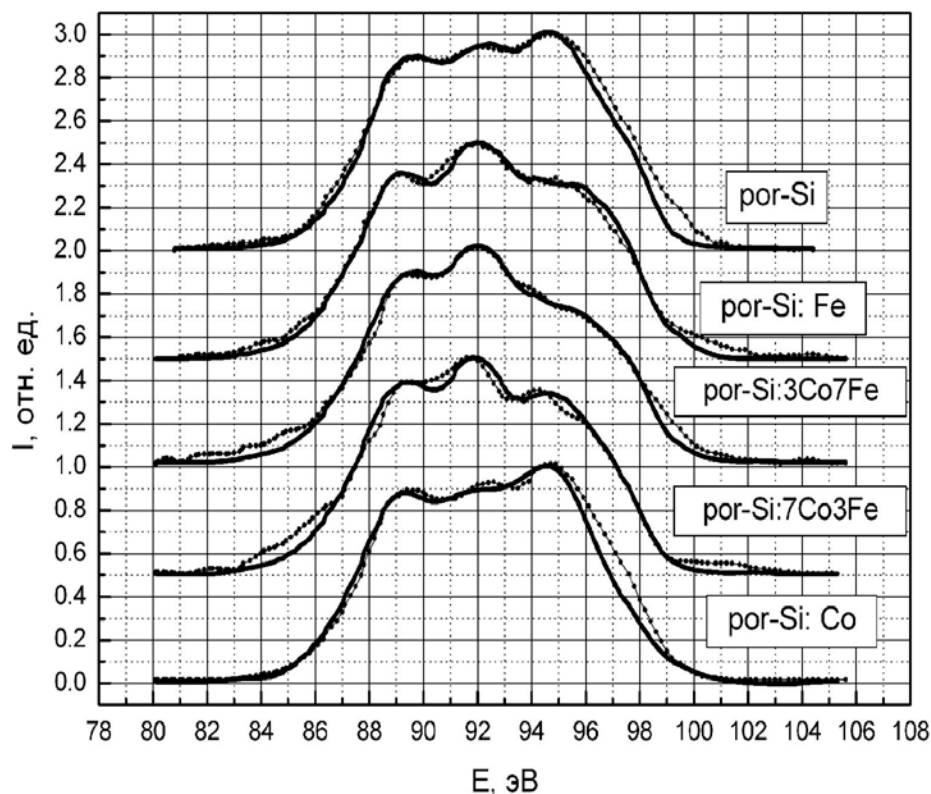


Рисунок 3.16. USXES Si $L_{2,3}$ спектры нанокomпозитов por-Si с Fe и Co. Глубина анализа 20 нм, время выдержки на атмосфере - 6 дней.

Форма спектров образцов пористого кремния с совместно осажденными Fe и Co (в соотношении 30 об. % раствора Co + 70 об.% раствора Fe и 70% раствора Co +30% раствора Fe) меняется в зависимости от состава раствора осаждения и близка к форме спектра образца, полученного осаждением соответствующего металла. То есть, рентгеновский эмиссионный Si L_{2,3} спектр образца por-Si:3Co7Fe более всего напоминает спектр образца por-Si:Fe, а por-Si:7Co3Fe – спектр образца por-Si:Co.

В результате моделирования с использованием программы анализа образцов по рентгеновским эмиссионным спектрам был установлен «фазовый» состав нанокomпозитов 3d-металлов на основе пористого кремния при глубине анализа 20 нм (Таблица 3.3).

Таблица 3.3. «Фазовый» состав образцов исходного пористого кремния и образцов пористого кремния с осаждёнными Fe, Co, а также совместно осаждёнными металлами в соотношениях одномолярных растворов Co:Fe = [3:7] и Co:Fe = [7:3] (выдержка на атмосфере 6 дней, глубина анализа 20 нм).

20 нм	«Фазы», %								
	nc-Si	a-Si:H	Si-Ar	a-Si _{l-c}	SiO _x	SiO ₂	FeSi	CoSi ₂	Порп.,%
por-Si	16	31	-	7	5	41	-	-	9
por-Si:Fe	19	21	-	30	-	21	9	-	7
por-Si:Co	3	7	23	10	-	47	-	10	4
por-Si: 3Co7Fe	31	15	-	28	16	-	10		7
por-Si: 7Co3Fe	40	10	-	15	-	29	6		6

Следует отметить, что если содержание какой-то фазы меньше, чем погрешность расчёта, то нельзя с уверенностью говорить об её наличии в образце. По фазовому составу образцов с соосаждёнными Fe и Co можно отметить следующее: фазовые составы этих образцов не сильно отличаются друг от друга, хотя при увеличении концентрации Co несколько возрастает доля оксидной фазы со смещением в сторону бездефектного оксида за счёт снижения вклада фазы

разупорядоченного кремния. В данных композитах при глубине анализа 20 нм установлено наличие химических связей, характерных для силицида железа FeSi и дисилицида кобальта CoSi_2 . В таблице 3.3 для композитов указан суммарный вклад данных «фаз», поскольку методика анализа рентгеновских эмиссионных спектров в данном случае не позволяет определить однозначно количественные соотношения между ними. Следует заметить, что с увеличением доли раствора кобальта при соосаждении Fe и Co в пористый кремний наблюдается некоторое уменьшение фаз силицидов 3d- металлов в составе поверхностного слоя (20 нм).

Для того, чтобы исследовать фазовый состав более глубоких слоев полученных нанокompозитов, образцы были сняты при напряжении на трубке спектрометра - монохроматора РСМ-500 в 3 кэВ, которое соответствует глубине анализа 60 нм. Полученные спектры аналогично были обработаны программой моделирования экспериментальных спектров по спектрам эталонов. Построенные в результате этого модельные спектры вместе с экспериментальными рентгеновскими эмиссионными $\text{Si L}_{2,3}$ спектрами образцов исходного пор-Si, пор-Si с осажденными и с соосажденными Fe и Co представлены на рисунке 3.17:

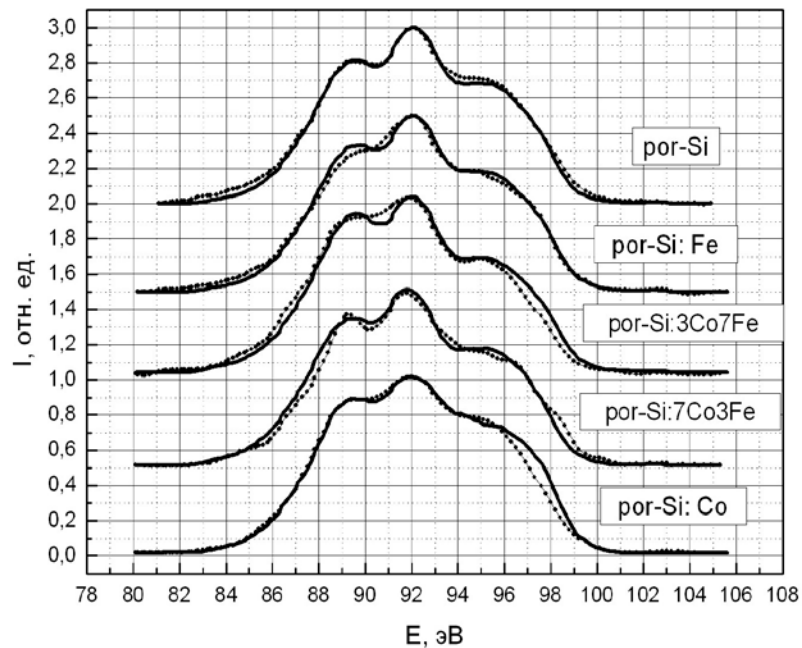


Рисунок 3.17. Рентгеновские эмиссионные $\text{Si L}_{2,3}$ спектры пористого слоя образцов с осажденными Co, Fe, соосажденными Co и Fe в соотношения 3:7 и 7:3, а также чистого пор-Si. Глубина анализа 60 нм, время выдержки на атмосфере - 6 дней.

Снятые при глубине анализа 60 нм рентгеновские эмиссионные $\text{Si L}_{2,3}$ спектры исследуемых нанокompозитов в целом похожи между собой. Центральный максимум в области

92 эВ, характерный для кристаллического кремния c-Si имеет наибольшую интенсивность. Различия, в основном, наблюдаются в высокоэнергетической части спектров 94-100 эВ.

Таблица 3.4 «Фазовый» состав образцов исходного пористого кремния и образцов пористого кремния с осажденными Fe, Co, а также совместно осажденными металлами в соотношениях одномолярных растворов Co:Fe=[3:7] и Co:Fe=[7:3] (выдержка на атмосфере 6 дней, глубина анализа 60 нм).

60 нм	«Фазы», %								
	nc-Si	a-Si:H	Si-Ar	a-Si _{1-c}	SiO _x	SiO ₂	FeSi	CoSi ₂	Порп.,%
por-Si	34	25	-	23	13	5	-	-	8.5
por-Si:Fe	54	8	-	19	-	15	3	-	7
por-Si:Co	36	10	-	24	2	19	-	9	4
por-Si: 3Co7Fe	65	-	-	10	15	-	10		7
por-Si: 7Co3Fe	51	-	-	27	-	12	10		6

Рассмотрим фазовый состав исследуемых образцов при глубине анализа в 60 нм (Таблица 3.4). На глубине анализа в 60 нм фазовый состав образцов пористого кремния с осажденными Fe, Co, а также совместно осажденными металлами в соотношениях одномолярных растворов Co:Fe=[3:7] и Co:Fe=[7:3] по сравнению с фазовым составом данных образцов на 20 нм (Таблица 3.3) наблюдается заметное увеличение содержания кристаллического кремния и уменьшение содержания оксидной фазы, а в случае образцов por-Si:Co снижается и степень окисления кремния. Для образцов с осажденным железом por-Si:Fe на глубине 60 нм практически не наблюдается химических связей Fe-Si, что может свидетельствовать о том, что Fe слабо проникает в глубь пор.

Для образцов композитов $\text{por-Si}_3\text{Co}_7\text{Fe}$ и $\text{por-Si}_7\text{Co}_3\text{Fe}$ по результатам «фазового» анализа рентгеновских эмиссионных Si $L_{2,3}$ спектров можно сказать следующее: при совместном гальваническом осаждении металлов кобальт способствует проникновению железа вглубь пор, что наблюдается как увеличение вклада связей типа металл – кремний в «фазовый» состав образца на глубине 60 нм по сравнению с аналогичным вкладом данных связей при глубине анализа 20 нм [196]. Данный факт также согласуется с результатами элементного анализа, описанными в предыдущем пункте. Внедрение 3d – металлов в матрицу пористого кремния и естественное старение нанокompозитов на атмосфере не влияет на положение «потолка» валентной зоны исследуемых образцов.

3.4. Исследование электронного строения нанокompозитов железа и кобальта на основе пористого кремния методами рентгеновской спектроскопии XANES и XPS

XANES - исследования электронного строения зоны проводимости нанокompозитов на основе пористого кремния с 3d – металлами, полученных электрохимическим осаждением.

Рентгеновские спектры образцов исходного пористого кремния и образцов пористого кремния с осажденными Fe и Co вблизи L-края поглощения (XANES) кремния, железа и кобальта были получены на российско-германском канала RBL синхротрона BESSY II, г. Берлин. Съёмку спектров осуществляли в режиме регистрации полного выхода электронов (TEY). Глубина анализа при получении указанных спектров составляла около 5 нм, угол падения излучения на образец $\theta \approx 30^\circ$. Все полученные образцы подвергались выдержке на атмосфере в течение 5 недель (36 дней). Специальную дополнительную обработку образцов перед получением спектров не проводили.

Как и в случае рентгеновских эмиссионных спектров, анализ спектров поглощения производился посредством их сравнения со спектрами эталонных соединений, взятыми из работы [141]. Si L_{2,3} спектры поглощения исследованных образцов приведены на рисунке 3.18:

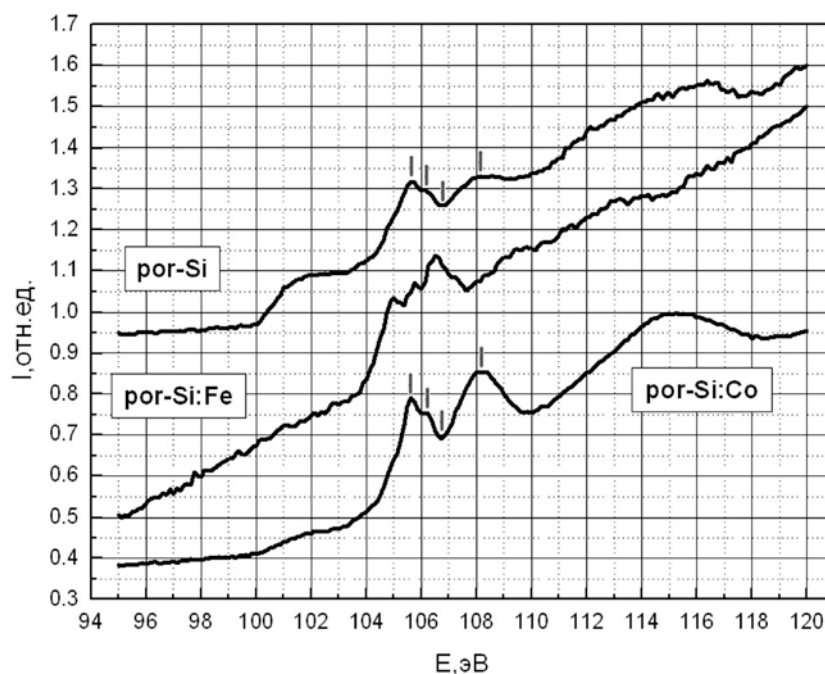


Рисунок 3.18. XANES Si L_{2,3} спектры пористого слоя исходного образца пористого кремния и образцов пористого кремния с осаждённым Fe (por-Si:Fe) и Co (por-Si:Co). Глубина анализа ~ 5 нм, выдержка образцов на атмосфере до съёмки 36 дней.

XANES Si $L_{2,3}$ спектры эталонных соединений монокристаллического кремния c-Si, аморфного гидрированного кремния a-Si:H и стехиометрического оксида кремния SiO₂ и представлены на рисунке 3.19. Впервые край поглощения монокристаллического кремния на его сколе получили Гудат и Кунц на синхротроне DESY в 1972, измеряя полный квантовый выход фотоэлектронов TEY при нормальном падении СИ на образец [197].

Спектры XANES c – Si (Рисунок 3.19) состоит из двух главных краев поглощения: Si $L_{2,3}$ – края элементарного c – Si (100 эВ) и Si $L_{2,3}$ – края естественного окисла (106 эВ). Тонкая дублетная структура главных краев обусловлена спин-орбитальным расщеплением основного Si $2p_{1/2,3/2}$ уровня (0.6 эВ), с которого электроны переходят в зону проводимости c – Si и SiO₂ при возбуждении синхротронным пучком. Тонкая структура главного края (100 эВ) и следующая за ним (~ 103 эВ) характерна именно для монокристаллического кремния независимо от его ориентации (100) или (111) и типа проводимости, и исчезает в аморфном кремнии a-Si:H, на котором остается лишь одна ступень (100.5 эВ).

Слой же естественного окисла на c – Si и на a-Si:H, как и термический диоксид, сохраняет структуру ближнего порядка кремний - кислородного тетраэдра T_d , которая отражает переходы с $2p_{1/2,3/2}$ уровня на молекулярные орбитали σ^*a_1 (Si 3s) и σ^*t_2 (Si 3p). Сопоставимые интенсивности обоих переходов $2p_{1/2,3/2} \rightarrow a_1$ (Si 3s) и $2p_{1/2,3/2} \rightarrow t_2$ (Si 3p) объясняются sp^3 гибридизацией тетраэдрических связей Si – O в тетраэдре.

Известно, что основной структурной единицей термически выращенной двуокиси кремния является тетраэдр SiO₄ [198, 199]. Эти тетраэдры соединены вершинами с помощью связи Si – O – Si и образуют неупорядоченную сетку. Основной слой высококачественных термических окислов, выращенных в сухом кислороде, содержит, в основном, тетраэдры, соединенные в шестизвенные кольца, т.е. угол связи Si – O – Si составляет 144°. Между слоем термически выращенного на кремнии SiO₂ и кремниевой подложкой существует переходной слой диэлектрика с особыми структурными свойствами, для которого характерно наличие напряженных связей Si – O.

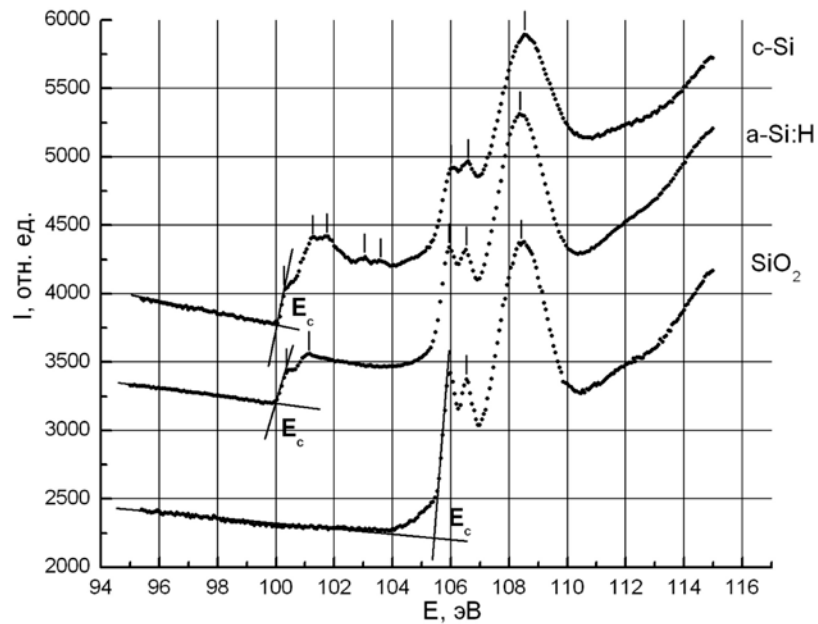


Рисунок 3.19. XANES Si $L_{2,3}$ спектры эталонных соединений монокристаллического кремния c-Si, аморфного гидрированного кремния a-Si:H и стехиометрического оксида кремния SiO_2 [141].

Этот слой состоит из двух областей: напряженные области толщиной от 3 до 10 нм, в которых кольца аморфной сетки состоят из трех – четырех звеньев с углами связи Si – O – Si, меньшими 144° , и области толщиной порядка монослоя с переменным химическим составом SiO_x [200]. Однако, поскольку глубина исследования методом XANES составляет не более 10 нм, то ввиду больших толщин термических окислов SiO_2 (> 30 нм), состав переходных слоев SiO_2/c - Si не оказывает влияния на тонкую структуру спектров XANES.

Анализ экспериментальных спектров полученных образцов показывает, что в образце исходного пористого кремния наблюдается край в области энергий 100-102 эВ, который имеет менее выраженную тонкую структуру по сравнению с краями кристаллического и аморфного гидрированного кремния и к тому же является более пологим. Более того, у исходного пористого кремния отсутствуют два слабо выраженных максимума в области энергий 102-104 эВ, характерные для кристаллического кремния и обусловленные спин-орбитальным расщеплением основного Si $L_{2,3}$ уровня. Последнее может служить подтверждением, что поверхностные слои пористого кремния содержат нанокристаллы кремния, покрытые слоем аморфного кремния, что полностью согласуется с [140].

Форма Si $L_{2,3}$ спектра этого же образца в области энергий 104-110 эВ (характерна для связей кремний-кислород) также отличается от спектра естественного и термического оксидов SiO_2 , главным образом, наличием существенно более пологого пика значительно меньшей относительной интенсивности с энергией 108.2 эВ. Кроме того, спектральный дублет с

расстоянием около 0.6 эВ, характерный для диоксида SiO_2 и также связанный со спин-дублетным расщеплением $\text{Si } L_{2,3}$ основного уровня, смещается примерно на 0.3 эВ в сторону меньших энергий. Приведенные изменения можно связать с формированием дефектного оксида кремния SiO_x на поверхности пор, образующегося под воздействием атмосферного кислорода и паров воды, а также существенным искажением углов кремний-кислородных тетраэдров.

При осаждении железа край поглощения элементарного кремния в области 100-102 эВ не наблюдается. По-видимому, это обусловлено формированием металлической пленки (предположительно из оксида железа) на поверхности образца и, как следствие, невысокой контрастностью спектра.

Осаждение кобальта, напротив, сопровождается заметным увеличением контрастности спектра в области, отвечающей поглощению рентгеновского излучения оксидом кремния (104-110 эВ). Край, отвечающий поглощению Si , выражен слабо, но, тем не менее, он достоверно наблюдается в спектре поглощения. Положение основных максимумов в спектре такое же, как и в спектре эталонного SiO_2 , хотя относительная интенсивность пика при 108,2 эВ ниже, чем в SiO_2 . Это означает, что при осаждении кобальта большая доля дефектного оксида кремния переходит в естественный диоксид SiO_2 .

Для установления характера химических связей железа в приповерхностном (~ 5 нм) слое пористого кремния для образцов por-Si:Fe , были проведены съемка и моделирование ближней тонкой структуры $\text{Fe } L_\alpha$ края рентгеновского поглощения данных образцов.

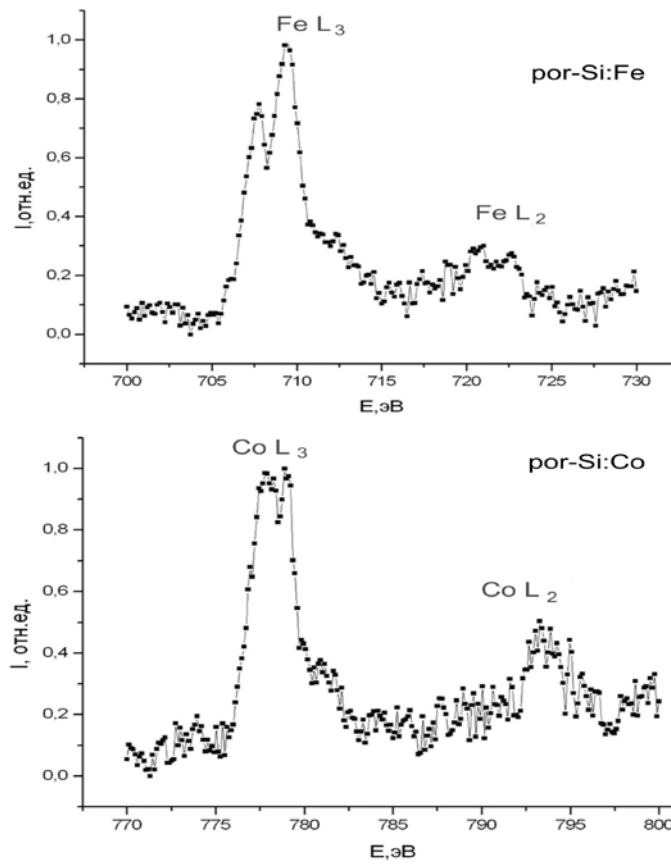


Рисунок 3.20. XANES L_{α} спектры Fe и Co в матрице пористого кремния (Fe L_{α} для образца por-Si:Fe - верх; Co L_{α} для образца por-Si:Co - низ).

Аналогичные съемка и моделирование ближней тонкой структуры Co L_{α} края рентгеновского поглощения были проведены для образцов, полученных осаждением кобальта в матрицу исходного пористого кремния por-Si:Co. XANES Fe L_{α} и Co L_{α} спектры образцов пористого кремния с осажденными железом и кобальтом представлены на рисунке 3.20.

Эталонные XANES L_{α} спектры чистого железа и кобальта, а также их различных оксидов взяты из [201,202], оцифрованы для последующего моделирования экспериментальных спектров и представлены на рисунках 3.21 - 3.22.

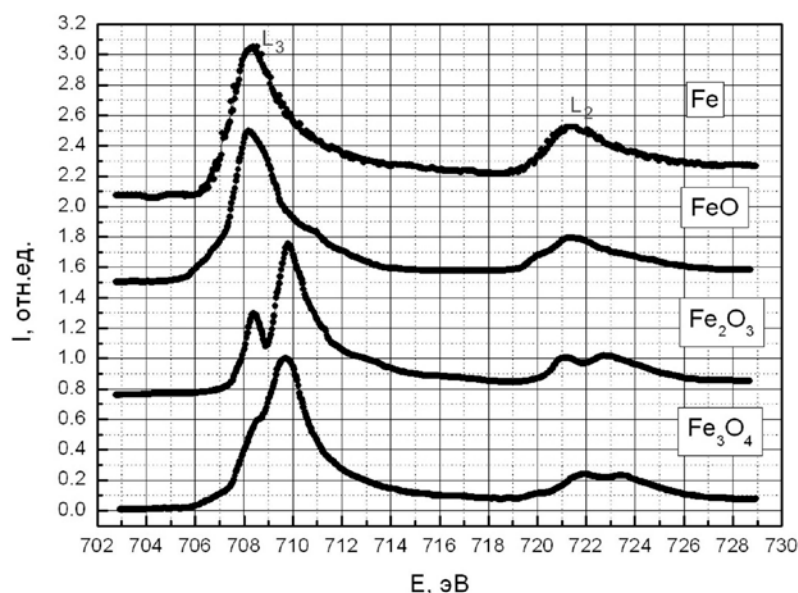


Рисунок 3.21 XANES Fe L_{α} спектры эталонных образцов Fe, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ [201], используемые при моделировании Fe L_{3} края в спектрах образцов por-Si:Fe.

Моделирование XANES L_{3} края экспериментально полученных проводилось в программе Microcal Origin 6.0. по принципу линейной комбинации эталонных спектров с эмпирическими весовыми коэффициентами, аналогичному моделированию спектров USXES.

Несмотря на то, что интегральное содержание железа и кобальта в пористом слое невелико, спектры Fe и Co получаются достаточно четкими и контрастными. Проведение анализа по L_{2} , компоненте спектров не проводилось, т.к. её контрастность и относительная интенсивность мала.

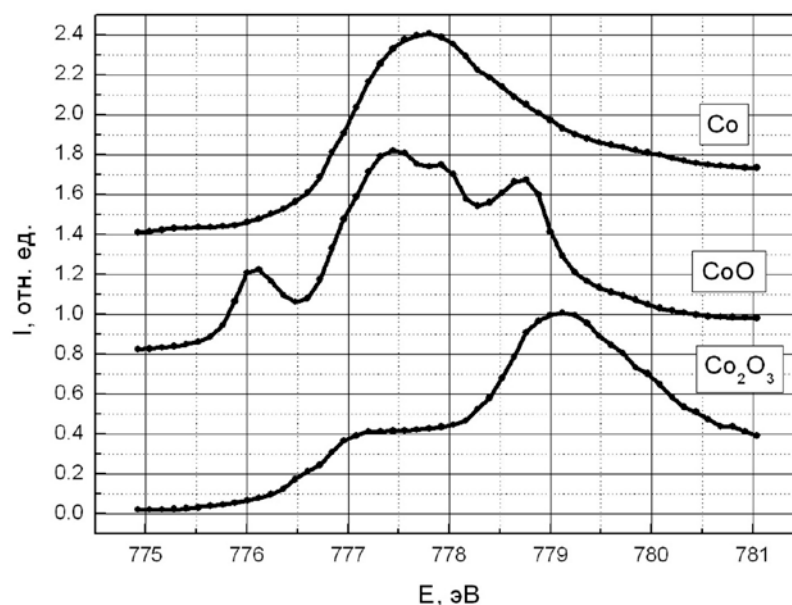


Рисунок 3.22. XANES Co L_{α} спектры эталонных образцов Co, CoO, Co₂O₃ [201,202], используемые при моделировании Co L_{3} края в спектрах образцов por-Si:Co.

Основная Fe L₃ компонента экспериментального спектра поглощения состоит из трех основных пиков – два достаточно узкие, а третий пик в виде наплыва наблюдается в правой части L₃ полосы поглощения. Сопоставление экспериментального спектра поглощения железа с эталонными спектрами чистого Fe и различных его оксидов позволяет сделать вывод о том, что железо в пористом слое присутствует в основном в виде Fe₂O₃, с примесью оксидов FeO и Fe₃O₄. Это подтверждается и модельным спектром XANES (FeO: Fe₂O₃: Fe₃O₄ ≈ 0.2: 0.5: 0.3), построенным из спектров соответствующих эталонов и приведенным на рисунке 3.23 вместе с экспериментальным спектром.

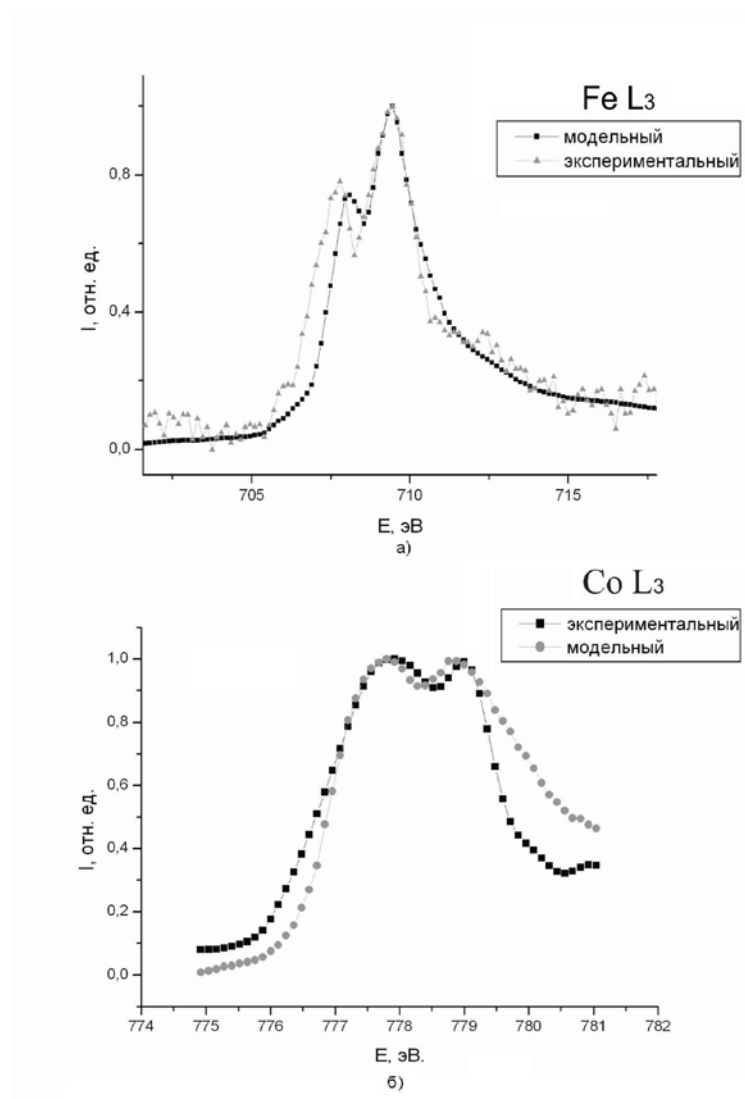


Рисунок 3.23. Экспериментальные и модельные XANES Fe L₃ спектры для образцов por-Si:Fe (верх) и Co L₃ для образцов por-Si:Co (низ).

XANES Co L₃ спектр для образцов por-Si с осаждёнными частицами кобальта, состоит также из трех основных пиков два достаточно узкие, а третий пик в виде наплыва наблюдается

в правой части L_3 полосы поглощения. Два достаточно четких максимума имеют энергии 777.9 эВ и 779.0 эВ, а наплыв наблюдается в области около 781 эВ.

Сопоставление экспериментального спектра со спектрами эталонов (чистого кобальта, а также оксидов CoO и Co_2O_3) показывает, что в качестве основных соединений кобальта в пористом слое с осадённым Co выступают металлический кобальт и оксид Co_2O_3 в соотношении примерно 0.6/0.4 (при глубине анализа методики ~ 5 нм). Однако, модельный Co $L_{2,3}$ край поглощения отличается от экспериментального более резким спадом со стороны больших энергий, что может свидетельствовать о формировании нанокристаллического кобальта в пористом слое [145].

Для образцов, полученных совместным осаждением Fe и Co , а также для образцов серии por-Si , por-Si:Fe и por-Si:Co рентгеновские $\text{Si } L_{2,3}$ спектры поглощения (XANES), были получены на канале Mark V синхротрона SRC университета Висконсин - Медисон, США. Спектры XANES регистрировались методом измерения тока с образца [203], глубина анализа составляла около 5 нм. угол скольжения синхротронного излучения на образец $\theta \approx 30^\circ$.

Первая серия образцов была выдержана на атмосфере до съемки в течение 20 дней, вторая серия образцов, полученных по той же методике, была выдержана на атмосфере в течение 6 месяцев. XANES $\text{Si } L_{2,3}$ спектры образцов нанокompозитов Fe и Co на основе пористого кремния, выдержанных до съемки в течение 20 дней представлены на рисунке 3.24.

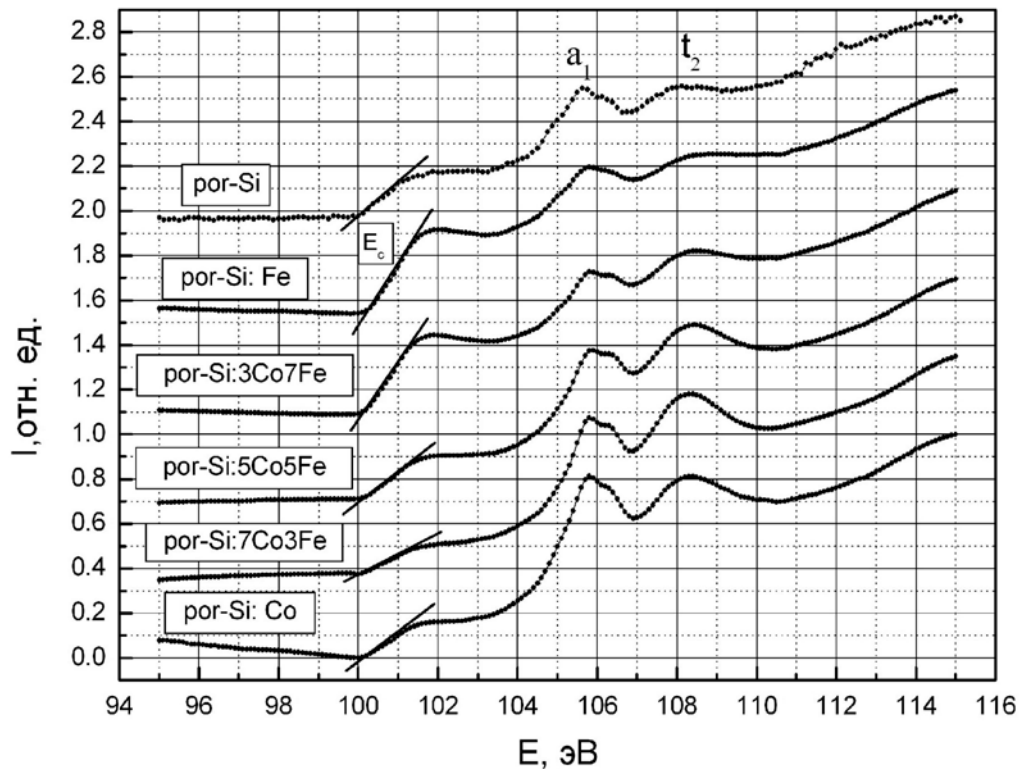


Рисунок 3.24. XANES $\text{Si } L_{2,3}$ спектры образцов исходного пористого кремния и образцов пористого кремния с осадёнными и соосажденными Fe и Co (выдержка на атмосфере 20 дней, глубина анализа ~ 5 нм).

В качестве основных параметров анализа XANES Si L_{2,3} спектров данных образцов, как и в предыдущей главе, были выбраны:

- отношение интенсивностей главных краев поглощения Si L_{2,3} элементарного кремния (102 эВ) и Si L_{2,3} диоксида кремния (105.8 эВ), $I_{L_{2,3}(Si)}/I_{L_{2,3}(SiO_2)}$ характеризующее толщину естественного слоя оксида, покрывающего слой элементарного кремния;
- отношение интенсивностей двух главных максимумов XANES Si L_{2,3} – диоксидов SiO₂ $I_{a_1(3s)}/I_{t_2(3p)}$ – характеризующее характер гибридизации s,p состояний σ^* - связей кремний – кислородного тетраэдра естественного оксида;
- энергетическое расстояние между этими двумя максимумами $a_1(3s)$ и $t_2(3p)$, характеризующее наличие или отсутствие отклонения от идеальных параметров кремний – кислородного тетраэдра α – кварца (длины и углы связей), а также характер упаковки тетраэдров (средний порядок).

Основные параметры XANES Si L_{2,3} – спектров нанокompозитов Fe и Co на основе пористого кремния приведены в таблице 3.5:

Таблица 3.5. Некоторые параметры XANES Si L_{2,3} – спектров нанокompозитов Fe и Co на основе пористого кремния (выдержка на воздухе 20 дней).

Образец	I L (Si) / I L (SiO ₂)			I a ₁ / I t ₂
	I L(Si)	I L(SiO ₂)	I L (Si) / I L (SiO ₂)	
por-Si	0.22	0.35	0.62	1
por-Si:Fe	0.38	0.3	1.27	0.88
por -Si: 3Co7Fe	0.35	0.27	1.17	0.75
por -Si: 5Co5Fe	0.2	0.47	0.43	0.81
por -Si: 7Co3Fe	0.13	0.57	0.23	0.85
por-Si: Co	0.16	0.65	0.23	1

Энергетическое расстояние $\Delta(t_2 - a_1)$ между максимумами $a_1(3s)$ и $t_2(3p)$ для всех образцов нанокompозитов было приблизительно одинаково и составляет 2.55 - 2.6. Данное расстояние близко к энергетическим расстояниям для термически выращенного SiO₂ ($\Delta(t_2 - a_1) = 2.52$) и опала ($\Delta(t_2 - a_1) = 2.6$) [200]. Для образцов исходного пористого кремния

энергетическое расстояние $\Delta(t_2 - a_1) = 2.45$, более близкое к идеальным параметрам кремний – кислородного тетраэдра $\alpha - \text{SiO}_2$ кварца и SiO_2 кристобалита ($\Delta(t_2 - a_1) = 2.4$) [200].

Максимумы $\text{Si } L_{2,3}$ спектра поглощения пор-Si с энергией 106 и 108.5 эВ-110 эВ характерны для связей кремний-кислород (σ – орбитали a_1 и t_2) поверхностного оксида. Их форма и соотношение интенсивностей a_1/t_2 указывает на существенное искажение связей Si – O в кремний – кислородном тетраэдре. Кроме того, спектральный дублет с расстоянием около 0.6 эВ, характерный для диоксида SiO_2 обусловленный спин-орбитальным расщеплением $\text{Si } L_{2,3}$ уровня, смещается на ~ 0.3 эВ в сторону меньших энергий. Мы связываем эти изменения с формированием дефектного оксида кремния SiO_x на поверхности пор, возникающей под воздействием атмосферного кислорода и паров воды [196].

В спектрах образцов, выдержанных на атмосфере в течение 20 дней, отчётливо наблюдается край кремния в области 100-102 эВ, который по сравнению с краями кристаллического и аморфного гидрированного кремния является бесструктурным и более пологим, то есть соответствует аморфному кремнию (особенно в образцах с большим содержанием осаждённого Co). Наши исследования пористого кремния методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии показали, что пор-Si представляет из себя нанокристаллы (кластеры) кремния, покрытые аморфным слоем элементарного кремния, вероятнее всего, гидрированного, т.е. $a - \text{Si:H}$, и оксидным нанослоем, в состав которого входит субоксид. Также было показано, что количественное соотношение фаз пор-Si существенно зависит от типа используемой подложки и изменяется со временем выдержки на атмосфере [140, 121].

Край кремния в образце пор-Si:Fe выражен более чётко, а по мере увеличения содержания Co его интенсивность снижается, в то время как интенсивность структуры, характерной для поглощения оксидом кремния, возрастает. Это свидетельствует о большой химической активности железа по отношению к кислороду, о чем свидетельствовали и α -спектры железа. Пики в области 104-110 эВ по форме значительно отличаются от спектра чистого оксида SiO_2 , пик с энергией 108.2 эВ обладает значительно меньшей относительной интенсивностью, что может свидетельствовать о дефектности оксида. При осаждении смесей металлов в пор-Si относительная интенсивность края поглощения Si зависит от соотношения концентраций Fe и Co в растворе, приближаясь по интенсивности к $\text{Si } L_{2,3}$ краю, полученному при осаждении того или иного металла.

Проведя касательные к $\text{Si } L_{2,3}$ краю спектров исследуемых образцов, по пересечению данной касательной с осью энергий (абсцисс) мы можем приблизительно определить положение «дна» зоны проводимости для исследуемых наноконструкций. Для образцов исходного пористого кремния и пористого кремния с осажденными 3d-металлами энергия,

соответствующая «дну» зоны проводимости, не изменяется и приблизительно равна 100 эВ с погрешностью измерений, характерной для данного метода исследований.

XANES Si $L_{2,3}$ спектры образцов исходного пористого кремния и образцов пористого кремния с осаждёнными и соосажденными Fe и Co, выдержанных на атмосфере до съемки в течение 6 месяцев представлены на рисунке 3.25:

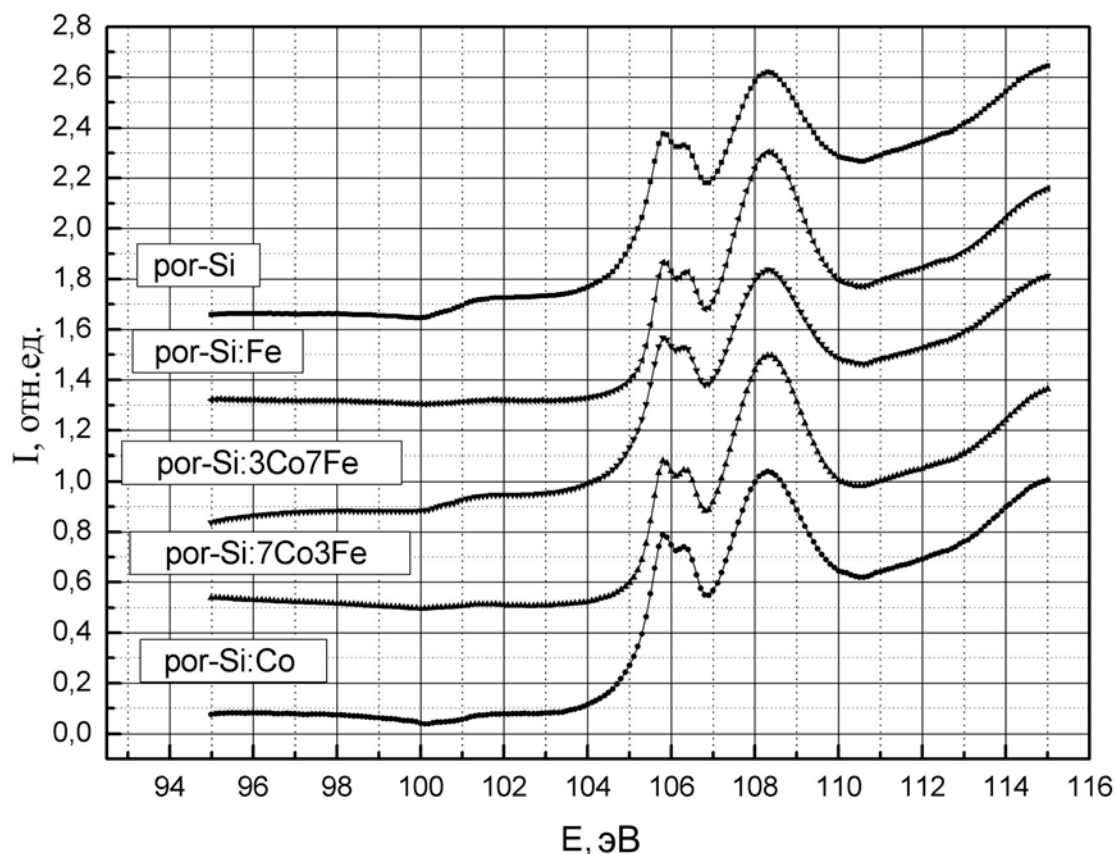


Рисунок 3.25 XANES Si $L_{2,3}$ спектры образцов исходного пористого кремния и образцов пористого кремния с осаждёнными и соосажденными Fe и Co (выдержка на атмосфере 6 месяцев, глубина анализ ~ 5 нм).

На XANES Si $L_{2,3}$ спектрах исследуемых образцов отчетливо наблюдаются пики в области энергий 104-110 эВ, характерной для связей Si-O, однако данные несколько отличаются от спектра термического оксида SiO_2 тем, что спектральный дублет с расстоянием около 0.6 эВ, характерный для диоксида SiO_2 и связанный со спин-дублетным расщеплением Si $L_{2,3}$ основного уровня, смещается примерно на 0.3 эВ в сторону меньших энергий, что может быть связано с образованием заряженных состояний на поверхности пористого слоя. $L_{2,3}$ край кремния (100 - 102 эВ) в образцах 6-месячной выдержки практически полностью исчезает, что свидетельствует о почти полном окислении кремния в поверхностном слое (≤ 5 нм) Si.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры XPS нанокomпозитов на основе пористого кремния с 3d-металлами.

Исследование состава образцов нанокomпозитов Fe и Co на основе пористого кремния методом XPS производилось на канале Hermon синхротрона SRC Университета Мэдисон, штат Висконсин, (США) посредством измерения энергии связи $E_{св}$ остовных линий кремния Si 2p и кислорода O 1s в соответствии с соотношением Эйнштейна

$$h\nu = E_{св} + E_{кин} + \Phi, \quad (3.1)$$

где $h\nu$ – энергия налетающих фотонов; $E_{кин}$ – кинетическая энергия электрона, вылетающего из образца; $E_{св}$ – энергия связи электрона внутри атома; Φ – работа выхода. До съемки образцы были выдержаны на атмосфере около 50 дней ввиду особенностей графика работы нашей группы на синхротроне SRC. Эффективность использования синхротронного излучения (СИ) продиктована его высокой интенсивностью. Измерения проводились на канале HERMON, работающем в диапазоне энергий 62 – 1400 эВ, при потоке фотонов 10^7 – 10^8 фот./сек, токе накопителя 200 мА и энергии 800 МэВ. Вакуум в аналитической камере с XPS анализатором поддерживался на уровне 10^{-10} Торр. Энергетическое уширение при получении спектров составляло не более 0,1 эВ. Регистрация спектров проводилась в режиме измерения тока фотоэмиссии. XPS спектры получены при облучении фотонами с $h\nu=700$ эВ. Глубина анализа при энергиях квантов СИ $h\nu\sim 700$ эВ составляла порядка 1 нм. Анализ основных энергетических особенностей спектров проводили с использованием спектров эталонных образцов кремния (марки КДБ (100) $\rho = 10$ Ом·см) и термически выращенного оксида кремния SiO₂ (толщина пленки составляла 100 нм) на кремнии.

Интерпретация химических сдвигов уровней Si 2p в поверхностных слоях образцов нанокomпозитов на основе пористого кремния проводится в соответствии с тем фактом, что с увеличением степени ионности химической связи или с увеличением количества анионов в составе соединения энергия связи остовных уровней катионов увеличивается, а остовных уровней анионов уменьшается [204]. То есть, в нашем случае, при одинаковых ближайших соседях атома Si химический сдвиг внутренних уровней атома Si в соединении относительно расположения уровней в элементе в сторону больших значений $E_{св}$ тем больше, чем выше положительная степень окисления Si в соединении или чем с более электроотрицательным элементом связан кремний.

Основные энергетические особенности XPS Si 2p спектров анализируемых образцов сравнивали со спектрами образцов кристаллического кремния (марки КДБ (100) $\rho = 10$ Ом·см) и термически выращенного оксида кремния SiO₂ (толщина пленки составляла 100 нм) на кремнии. Напомним, что глубина анализа данной методикой для кремниевых структур составляет ~ 1-2

нм. На рисунке 3.26 представлены XPS Si 2p спектры образцов пористого кремния («мезопористого»), термически выращенного оксида SiO₂ и кристаллического кремния c-Si со слоем естественного оксида на поверхности.

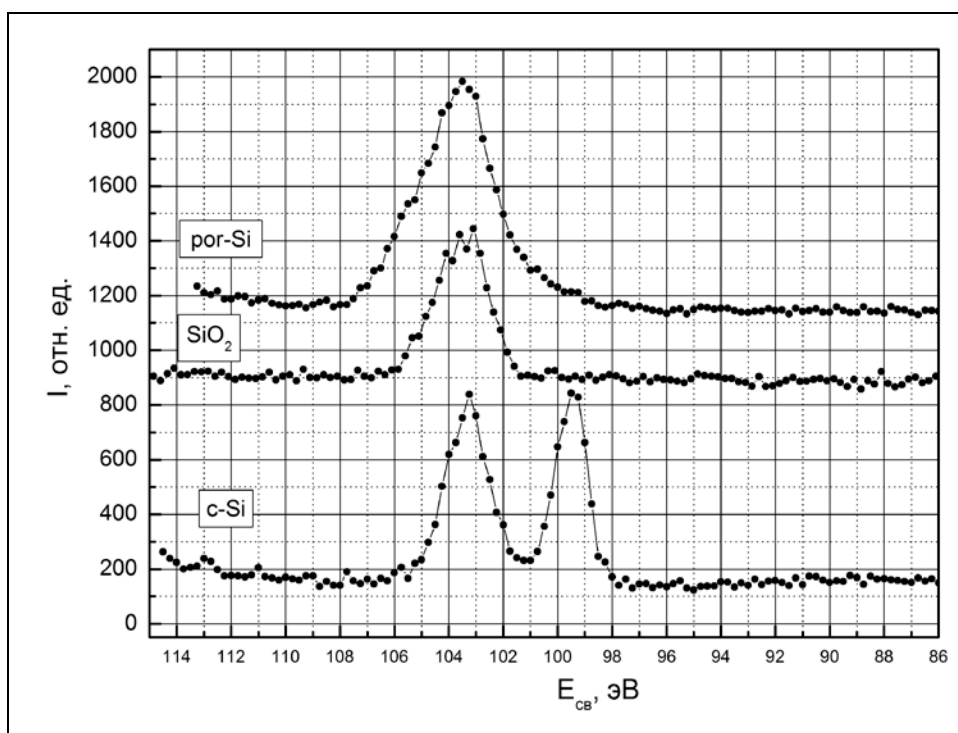


Рисунок 3.26 XPS Si 2p спектры образцов пористого кремния, термически выращенного оксида SiO₂ и кристаллического кремния c-Si КДБ (100) со слоем естественного оксида на поверхности.

В XPS Si 2p спектре образца кристаллического кремния со слоем естественного оксида на поверхности наблюдается два пика одинаковой интенсивности выхода фотоэлектронов, характерных для кристаллического кремния (99,5 эВ) и оксида кремния SiO₂ (103,3 эВ). На спектре термически выращенной пленки оксида кремния наблюдается только один пик, соответствующий энергии связи 2p состояний кремния в SiO₂ (103,3 эВ). Следует заметить, что ширина данного пика на полувысоте в полтора раза больше соответствующего пика для образца кристаллического кремния с естественным оксидом на поверхности, что может свидетельствовать о существовании небольшого количества дефектного промежуточного оксида SiO_x в термически выращенной пленке. Рентгеновские фотоэлектронные XPS Si 2p спектры образцов нанокompозитов Fe и Co на основе пористого кремния представлены на рисунке 3.27:

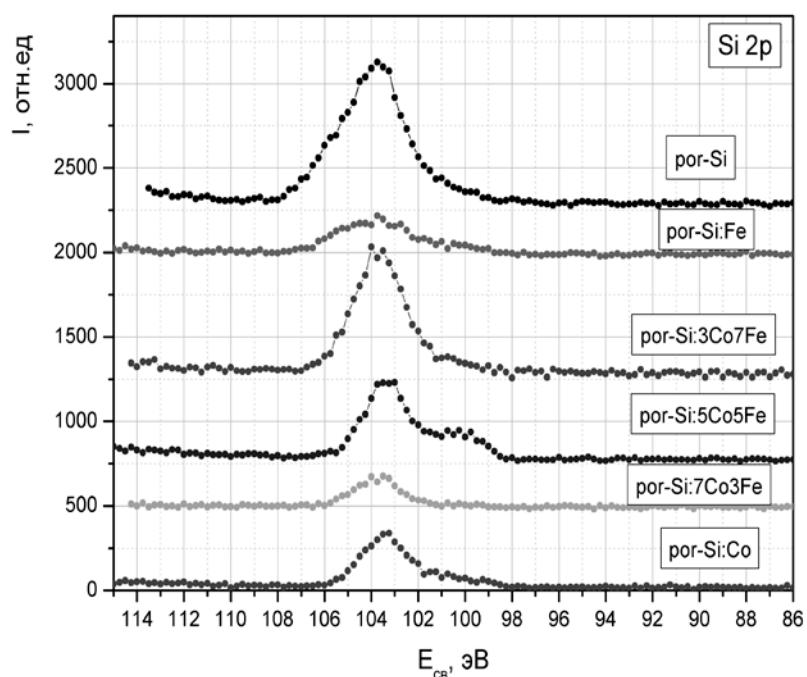


Рисунок 3.27. XPS Si 2p спектры образцов нанокompозитов Fe и Co на основе пористого кремния.

Особенности XPS Si 2p спектров различных образцов пористого кремния были очень подробно описаны в предыдущей главе. Для данной серии как в XPS Si 2p спектре образца исходного пористого кремния, так и в спектрах образцов нанокompозитов на его основе наиболее интенсивной является линия, соответствующая энергии связи для стехиометрического оксида SiO_2 ($E_{\text{св}} = 103,3$ эВ). Наличие наплывов интенсивности в области энергий связи 101-103 эВ в большинстве образцов может свидетельствовать о присутствии в них кремния с переменной степенью окисления SiO_x , что согласуется с данными работы [136, 205].

Обращает на себя внимание то, что общая интенсивность спектра и пика, соответствующего энергии связи стехиометрического оксида SiO_2 в Si 2p спектре образца исходного пористого кремния значительно выше, чем интенсивность того же пика в образцах с внедренными металлами.

Это может свидетельствовать о большей степени покрытия поверхности por-Si металлом. Наиболее слабой линия Si 2p является при внедрении в por-Si железа, поскольку именно этот металл наиболее равномерно покрывает пористую поверхность. Интересным исключением является образец por-Si:3Co7Fe, в XPS Si 2p спектре которого характерный для SiO_2 пик по интенсивности превосходит аналогичные пики остальных композитов данной серии и лишь немного уступает пику исходного пористого кремния. В таблице 3.6 приведены полученные значения основных уровней Si 2p на поверхности эталонных образцов и образцов исследуемых нанокompозитов.

Таблица 3.6. Энергии связей Si 2p и O 1s уровней в наноккомпозитах и эталонных образцах.

	c-Si	SiO ₂	por-Si	por-Si:Fe	por-Si: 3Co7Fe	por-Si: 5Co5Fe	por-Si: 7Co3Fe	por-Si:Co
Si 2p, эВ	99,5 ; 103,3	103,3	99,5 103,3	103,3	103,4	99,5 ; 103,3	103,3	99,5; 103,3
O 1s, эВ	532,1	532,2	532,2	532,2	532,2	532,2	532,2	532,2

Особенность полосы с энергией связи $E_{св} = 99,5$ эВ, соответствующая элементарному кремнию на XPS Si 2p спектрах наноккомпозитов выражена достаточно слабо, более-менее четко эта особенность наблюдается для образцов исходного пористого кремния, por-Si:Co, por-Si:5Co5Fe. Данную ситуацию вполне можно объяснить достаточно длительной выдержкой (50 дней) исследованных образцов на воздухе и, как следствие, утолщением слоя SiO₂, покрывающего нанокристаллы Si. Данный вывод находится в согласии с результатами исследований XANES Si L_{2,3} спектров наноккомпозитов, описанных выше. Следует отметить, что, согласно NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, энергии связи электронов на Si 2p основном уровне кремния $E_b(E_{св}) = 99,3-99,7$ эВ, характерные для силицидов кобальта и железа, мало отличаются от энергии связи в кристаллическом (элементарном) кремнии, поэтому особенности XPS Si 2p спектров этих фаз могут накладываться друг на друга и с точки зрения определения присутствия фаз силицидов металлов эти спектры сами по себе недостаточно информативны, однако дают достаточно полезную информацию о влиянии осаждения металла на состав поверхности исходной пористой матрицы.

В дополнение к представленным выше синхротронным исследованиям на лабораторном спектрометре фирмы SPECS(возбуждение Mg K_α) были получены XPS Fe 2p и Co 2p спектры образца por-Si:Fe и por-Si:Co. Анализ состава образцов пористого кремния указанным методом проводился на различной глубине, задаваемой временем травления образца. Очистка и травление поверхности в течение 1 мин. и 3 мин. осуществлялось ионами аргона с энергией 4 кэВ, плотность ионного тока составляла 30 мкА/см², скорость травления образцов 2-2,5 нм/мин. Таким образом, глубина анализа образцов данной методикой составляла от ~ 1-2х до 6 нм. Для образцов с осажденным кобальтом на XPS Co 2p_{3/2} спектре полоса в области $E_b = 775-795$ эВ наблюдалась слабо, на уровне «шума» и ее анализ оказался малоэффективным. Это может являться косвенным аргументом в пользу того, что кобальт при электрохимическом осаждении проникает преимущественно вглубь пор. XPS спектры, полученные при различной глубине

анализа для образца с осажденным железом представлены на рисунке 3.28. Спектры были сняты спустя 6 месяцев после формирования образцов.

На XPS Fe $2p_{3/2}$ спектрах образца пористого кремния с электрохимически осажденным железом (Рисунок 11), наиболее интенсивной является особенность, соответствующая оксиду Fe_2O_3 ($E_b \approx 711$ эВ), что хорошо согласуется с данными, полученными нами методикой XANES. Также на Fe $2p$ спектрах образцов наблюдается особенность в области энергий связи $E_b = 708,5-710$ эВ. Наиболее вероятно, что появление этой особенности спектра вызвано наличием в составе поверхности фаз FeO и Fe_3O_4 , которые в данном диапазоне имеют близкую энергию связи электронов на $2p_{3/2}$ основном уровне [NIST XPS database]. Следует отметить, что по данным XPS металлическое, неокисленное железо ($E_b \approx 707,5$ эВ) непосредственно на поверхности нанокompозита не наблюдается, однако с увеличением глубины анализа (после травления ионным пучком 1 мин. и 3 мин) характерная для него особенность на спектрах начинает проявляться. То есть, несмотря на то, что пленка железа, образующаяся электрохимическим осаждением на поверхности пористого кремния, в целом, оксидная, в ее глубине могут присутствовать отдельные кластеры неокисленного железа.

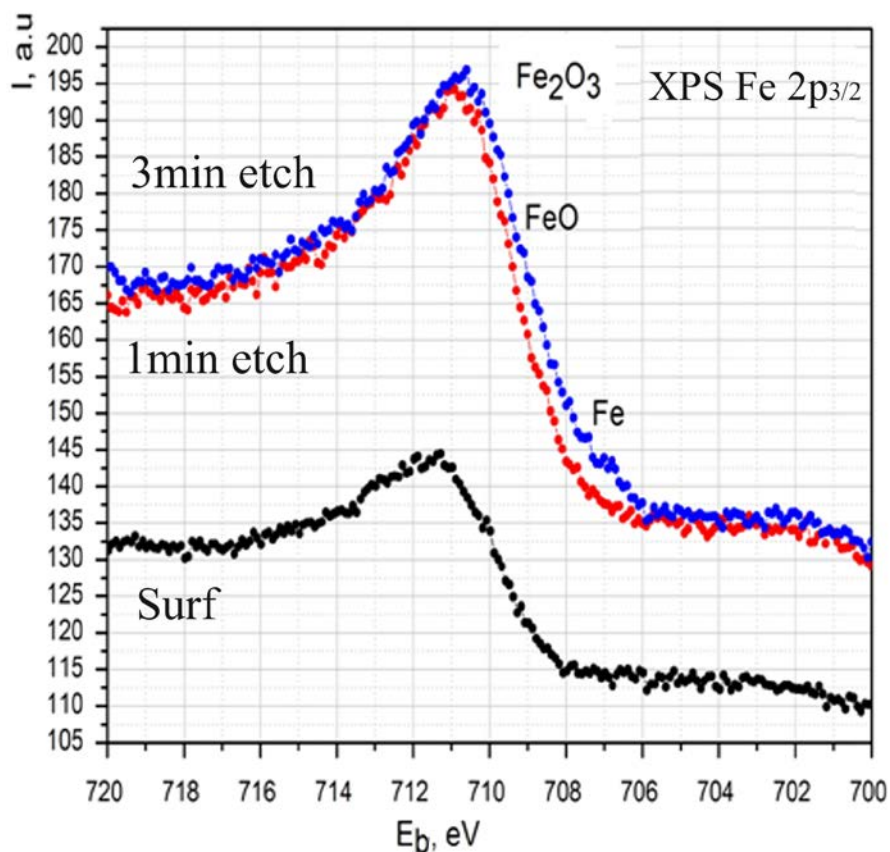


Рисунок 3.28. XPS Fe $2p_{3/2}$ спектры снятые с поверхности образца por-Si:Fe без и после травления ионным пучком 1 и 3 мин (глубина анализа от 1 до 6 нм, образцы получены за 5 месяцев до эксперимента).

По совокупности данных об особенностях электронно-энергетического строения, составе и морфологии нанокompозитов на основе пористого кремния с электрохимически осажденными 3d-металлами, полученных с использованием методик ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, спектроскопии поглощения, Оже-спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии с привлечением растровой электронной микроскопии можно сделать следующие выводы:

Электрохимическое травление кристаллического кремния n-типа приводит к образованию пористого слоя, толщина которого определяется временем травления и при выбранных режимах травления составляет 10-11 мкм при пористости 75%. Пористый слой образуют кристаллические нитевидные структуры, покрытые аморфным гидрированным кремнием и разупорядоченным кремнием, а также дефектным оксидом типа SiO_x .

При электрохимическом осаждении Fe в пористый кремний образуется сплошной слой оксидов железа и кремния на поверхности пористого кремния. В поверхностном слое пористого кремния внедренное железо присутствует, в основном, в виде Fe_2O_3 , с добавкой оксидов FeO и Fe_3O_4 , в более глубоких слоях могут присутствовать отдельные редкие кластеры неокисленного металла. Кобальт проникает преимущественно вглубь пор. В нанокompозитах с кобальтом в поверхностном слое пористого кремния кроме оксида Co_2O_3 сохраняется металлический кобальт приблизительно в равных долях с оксидом. При совместном электрохимическом осаждении железа и кобальта в пористый кремний n-типа, кобальт способствует более глубокому проникновению железа в пористый слой. В результате электрохимического осаждения железа и кобальта в матрицу пористого кремния n-типа при комнатной температуре могут образовываться силициды железа FeSi и кобальта CoSi_2 .

Обнаружены различные изменения состава образцов с Fe и Co при выдержке на атмосфере. Установлено, что осаждение железа замедляет естественное окисление поверхности пористого кремния при хранении вплоть до месяца. При выдержке на атмосфере в течение длительного времени (6 месяцев) у образцов исходного пористого кремния и у нанокompозитов Fe и Co на его основе, на поверхности появляется оксидный слой кремния толщиной ~ 5 нм, превышающий естественный слой оксида на монокристаллическом кремнии.

Электрохимическое осаждение и соосаждение Fe и Co в матрицу пористого кремния не оказывает заметного влияния на положение «дна» зоны проводимости и «потолка» валентной зоны кремния. Отдельные эксперименты по электрохимическому осаждению никеля в пористый кремний показали, что полученные композиты по своей морфологии и распределению металла в поверхностных слоях ближе к композитам с осажденным кобальтом, чем с железом.

3.5. Исследование состава и оптических свойств нанокompозитов пористого кремния с электрохимически осаждёнными 3d-металлами методами ИК и ФЛ спектроскопии.

Исследование состава нанокompозитов 3d-металлов на основе пористого кремния методами ИК спектроскопии.

В настоящее время в области нанотехнологий существует широкое направление исследований, посвященных изучению физико-химического строения тонких и ультратонких слоев. Для подобных исследований широко используются как методы рентгеновской спектроскопии (USXES, XANES, XPS), описанные выше, так и метод ИК-спектроскопии (а также ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье), позволяющий получить данные о химических связях не только на поверхности, но и в объеме исследуемого слоя. Данный метод хорошо себя зарекомендовал в исследовании структур типа диэлектрик-полупроводник, к числу которых относится пористый кремний [154]. К тому же, метод ИК - спектроскопии является неразрушающим, что важно при исследовании метастабильных многофазных систем. При снятии спектров пропускания получается информация обо всем пористом слое вместе с подложкой исследуемых образцов.

Нашей задачей было определение химических связей и их возможных деформаций в объеме образцов исходного пористого кремния, полученного на подложках КЭФ (100) и влияния гальванического осаждения 3d – металлов на физико-химический состав пористого слоя. На рисунке 3.29. представлены ИК(FTIR)- спектры пропускания кристаллического кремния марки КЭФ (100) и пористого кремния, выращенного на данной подложке по стандартной технологии («мезопористый», аналог образца №3, съемка спустя месяц после получения).

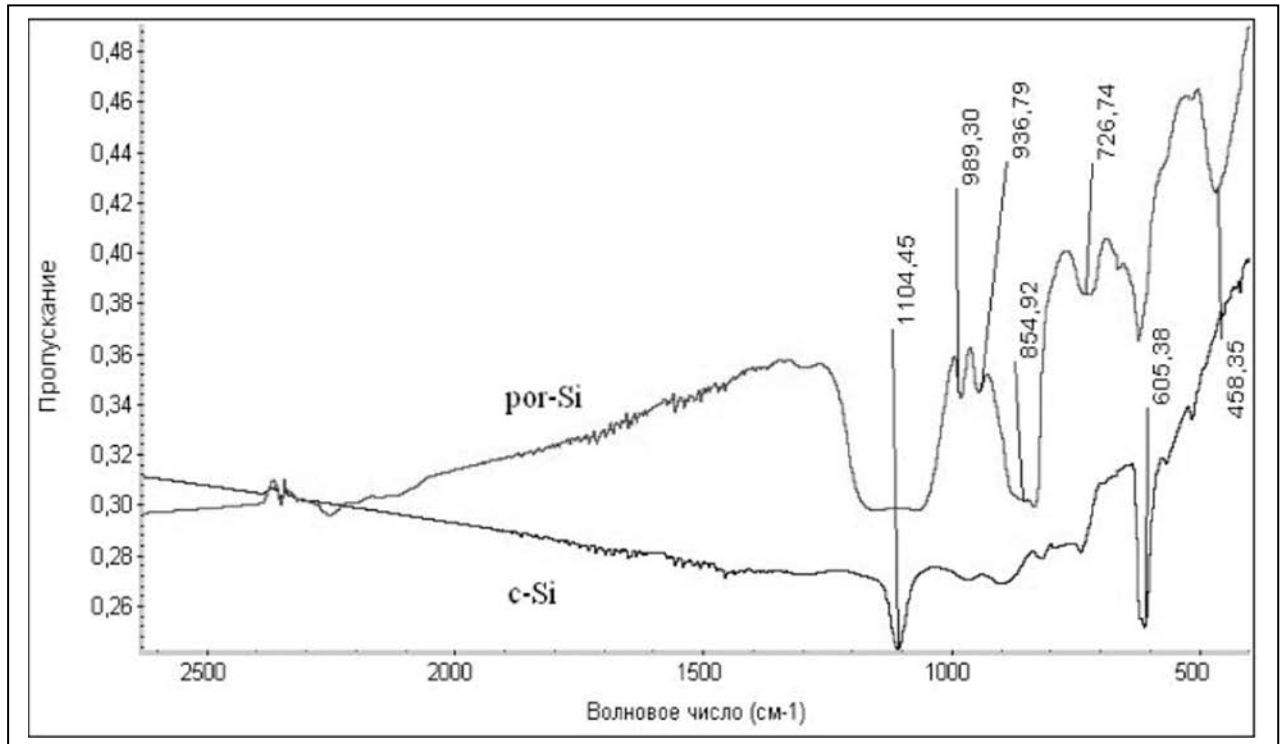


Рисунок 3.29 FTIR- спектры пропускания кристаллического кремния марки КЭФ (100) и слоя пористого кремния, выращенного на данной подложке.

На изображении ИК-спектра пропускания подложки кристаллического кремния марки КЭФ (100) отчетливо наблюдаются две ярко выраженные полосы поглощения в области волновых чисел $\bar{\nu} \approx 610 \text{ см}^{-1}$ и 1100 см^{-1} . Пик полосы поглощения $\bar{\nu} \approx 610 \text{ см}^{-1}$ характерен для валентных колебаний связей типа Si–Si, а пик полосы поглощения $\bar{\nu} \approx 1100 \text{ см}^{-1}$ характерен для колебаний связей типа Si–O–Si (ассиметричных валентных колебаний мостикового кислорода в кремнии), что свидетельствует об окислении поверхности пластин кремния при взаимодействии с кислородом воздуха, то есть нанослою естественного оксида SiO₂.

ИК - спектр пропускания пористого кремния заметно отличается от спектра исходной подложки появлением более выраженных и новых пиков (460 см^{-1} , 730 см^{-1} , 830 см^{-1} , 940 см^{-1} , 990 см^{-1}) и полос поглощения ($2080\text{-}2260 \text{ см}^{-1}$) и уширением уже существующих полос поглощения ($1060\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$), что говорит о значительном изменении в физико-химическом составе образцов и деформации химических связей. Подробно особенности состава пористого кремния, полученного по различным методикам, описаны в предыдущей главе.

Анализ ИК-спектров пропускания образцов пористого кремния и нанокомпозитов на их основе проводился в соответствии с литературными данными [154]. В результате была составлена сводная таблица полос поглощения ИК - спектров, характерных для исследуемых образцов (Таблица 3.7).

Таблица 3.7 Полосы поглощения, наблюдаемые в ИК - спектрах пористого кремния и наноккомпозитах на его основе [154].

Положение линий поглощения, см ⁻¹	Интерпретация
484	Si–O–Si деформационные крутильные
515	Si–O–Si продольные валентные колебания мостикового кислорода
616	Si–Si валентные симметричные
664	SiH маятниковые
760	Si–C валентные продольные
804	SiH ₂ скручивающие, SiH (Si ₂ O)
832	SiF ₂ валентные продольные, O ₂ – Si – OH.
906	SiH ₂ ножничные
946	SiF ₃ валентные продольные
1060	Si–O–Si валентные (TO)
1105	Si–O–Si ассиметричные колебания мостикового кислорода
1170	Si–O–Si валентные (LO)
2087	SiH валентные продольные
2106	SiH ₂ валентные продольные
2140	SiH _n валентные продольные
2190	SiH–SiO ₂ структурная группа
2250	O ₃ SiH валентные продольные
2853	CH ₂ валентные продольные симметричные
2921	CH ₂ валентные продольные ассиметричные
3400–3500	O–H валентные продольные Si- OH, пары воды

На рисунке 3.30 приведены спектры поглощения исходного пористого кремния и пористого кремния с осажденными в поры металлами группы железа – Fe и Co. Все спектры были приведены к общей шкале интенсивности.

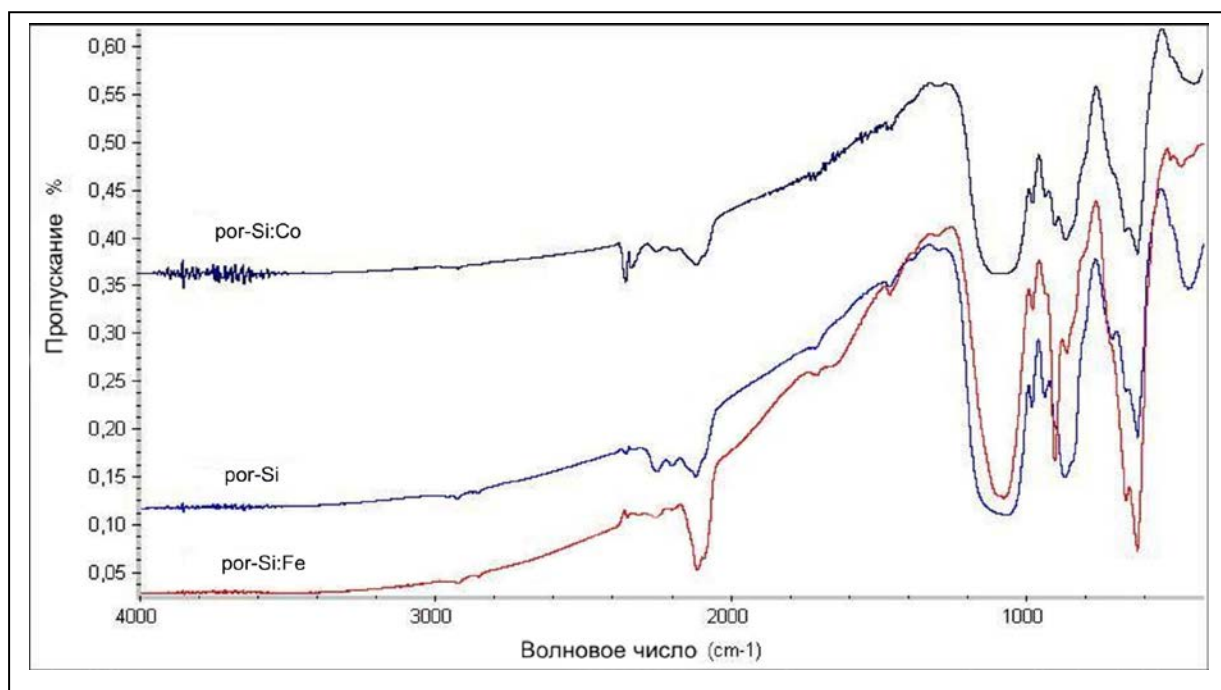


Рисунок 2. ИК- спектры пропускания образцов исходного por-Si и пористого кремния с осажденными Fe и Co (выдержка на атмосфере 36 дней).

На спектрах всех образцов наблюдаются, в целом, характерные для пористого кремния полосы поглощения, однако электрохимическое осаждение металлов оказывает заметное влияние на форму этих полос и соотношение интенсивностей между ними. Наиболее информативной является область спектра $400\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, также присутствуют менее интенсивные особенности в диапазоне $2000\text{--}2350\text{ см}^{-1}$. Особенности в спектре пористого кремния в области $2500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, обычно связывают с поглощением различными молекулярными комплексами воды, сорбированной на поверхности образцов и углеводородных загрязнений.

Область ИК-спектра $400\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ для образцов пористого кремния, исходного и с осажденными металлами Fe и Co, имеет ряд особенностей, характерных для колебаний связей типа Si–Si, Si–O–Si, Si–OH и Si–H (см. Таблица 1.). Сопоставление ИК-спектра поглощения исходного пористого кремния и por-Si с внедренными металлами со спектром исходного подложки кристаллического кремния, показывает, что основной пик поглощения в спектре c-Si (616 см^{-1}) является гораздо более узким, чем ближайший к нему пик в пористом кремнии, что можно объяснить существенно меньшим разупорядочением подложки по сравнению с пористым слоем, в котором происходит деформация химических связей. Аналогично объясняется и существенно меньшая ширина пика поглощения, соответствующего связям Si–O–Si ($1060\text{--}1250\text{ см}^{-1}$). Напомним, что глубина исследования методом ИК-спектроскопии во всем используемом диапазоне волновых числе не превышает несколько мкм (см. предыдущую

главу) и при толщине исследуемых образцов ~ 10 мкм мы получаем интегральную информацию о пористом слое без влияния сигнала от подложки.

Оценивая степень окисления образца как соотношение интенсивностей основных полос поглощения спектра, характерных для связей Si-Si и Si-H ($600-650 \text{ см}^{-1}$) и Si-O-Si ($1060-1250 \text{ см}^{-1}$), можно утверждать, что электрохимическое осаждение тонких пленок железа приводит к уменьшению доли окисленного кремния в пористом слое, то есть препятствует естественному окислению поверхности кремния. По данным ИК-спектроскопии осаждение кобальта в пористый слой в значительно меньшей степени влияет на интегральный состав пористой матрицы, в целом сохраняются даже мелкие особенности полос поглощения спектра. При этом все же можно отметить чуть более слабое интегральное окисление нанокompозита по сравнению с исходным пористым кремнием. Уменьшение интенсивности полосы поглощения 484 см^{-1} (Si-O-Si деформационные крутильные колебания) после осаждения Fe и Co также подтверждает вышесказанное. Следует отметить, что эти выводы, полученные методом ИК-спектроскопии об интегральном составе нанокompозитов хорошо согласуются с данными, полученными методами рентгеновской спектроскопии о поверхностных слоях образцов.

Отметим видимое увеличение интенсивности полос поглощения в области спектра 905 и 2100 см^{-1} в нанокompозитах с осажденным железом по сравнению с исходным пор-Si. Эти полосы связаны с колебаниями связей SiH₂ ножничного типа и с валентными колебаниями связей SiH_x, соответственно. При этом существенно снижается интенсивность пика 860 см^{-1} , соответствующего колебаниям связей типа O₂ – Si – OH. Как обсуждалось в предыдущей главе, присутствие водорода в пористом слое оказывает заметное влияние на его фотолюминесценцию. С одной стороны пассивация водородом уменьшает число оборванных связей, которые действуют как центры безизлучательной рекомбинации, с другой стороны эти связи легко разрушаются при направленном воздействии когерентного излучения или при термическом отжиге.

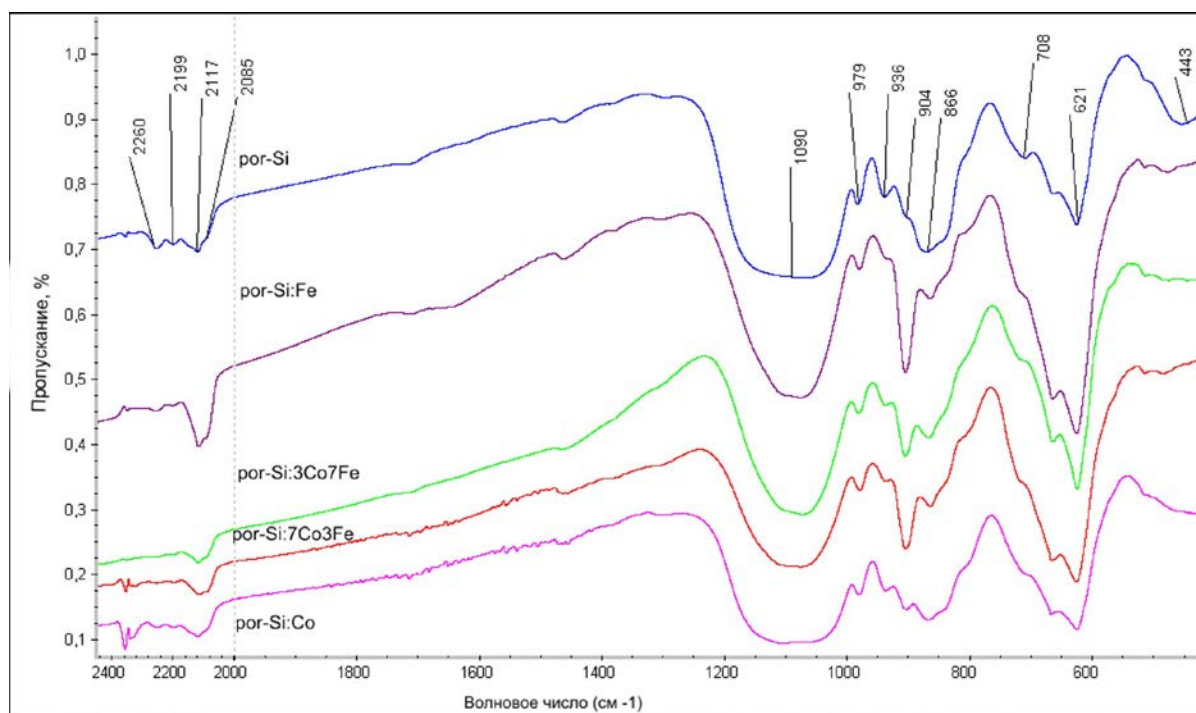


Рисунок 3.31 ИК- спектры пропускания образцов исходного пористого кремния и пористого кремния с осажденными и совместно осажденными Fe и Co (выдержка 36 дней).

В спектрах пропускания образцов нанокompозитов с совместно осажденными Fe и Co (Рисунок 3.31) с увеличением доли раствора кобальта в водном растворе осаждения «железо-кобальт» наблюдается падение интенсивностей полос поглощения в областях 906 см^{-1} и $2050\text{--}2150\text{ см}^{-1}$, соответствующих различным типам связей кремний – водород; при этом форма полос поглощения, характерных для связей кремний - кислород (480 см^{-1} и $1060\text{--}1170\text{ см}^{-1}$) и их интенсивность становятся похожими на аналогичные полосы поглощения в исходном пористом кремнии.

Анализируя полученные методом ИК - спектроскопии данные, можно резюмировать: при незначительном влиянии (небольшом уменьшении содержания оксида кремния) осаждения кобальта в пористый кремний на физико-химический состав образцов в целом, осаждение железа приводит к заметному уменьшению количество различных видов связей кремния с кислородом и увеличению полос, соответствующих связям кремний-водород в пористом слое. При совместном осаждении Fe и Co в por-Si форма ИК - спектра пропускания зависит от соотношения концентраций Fe и Co в растворе, приближаясь по форме и особенностям к спектру, полученному при осаждении того или иного металла.

Следует отметить, что данные, полученные с использованием метода ИК - спектроскопии несут в себе информацию об интегральном физико-химическом составе пористого кремния и нанокompозитов на его основе. В сочетании с методами ультрамягкой рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии, с помощью которых производилось

исследование электронного строения и фазового состава приповерхностных слоев (5-60 нм) образцов, эти данные позволяют составить более полную картину взаимодействия 3d-металлов Fe и Co с пористым кремнием и их влияние на электронное строение и состав этого материала.

Фотолюминесцентные свойства образцов пористого кремния с электрохимически осажденными 3d – металлами.

Существуют два дополняющих друг друга метода в спектроскопии фотолюминесценции твердых тел: первый метод основан на измерении спектра вторичного свечения при фиксированном составе возбуждающего света, а второй метод - на измерении спектра возбуждения фотолюминесценции, когда приемник регистрирует вторичное излучение в узком спектральном интервале и измеряется зависимость сигнала от частоты возбуждающего света.

В первом методе измеряемый спектр определяется главным образом силой осциллятора и временем жизни излучающих состояний, энергетически расположенных вблизи края фундаментального поглощения, и косвенно процессами энергетической релаксации «горячих» возбужденных состояний. Во втором методе в первую очередь получается информация о спектре и силе осциллятора (но не о времени жизни) электронных возбуждений в энергетической области выше края поглощения.

На рисунке 3.32 представлены спектры ФЛ образцов por-Si и por-Si с осажденными 3d-металлами при возбуждении газоразрядной лампой с длиной волны 250 нм при комнатной температуре (выдержка на атмосфере 6 месяцев).

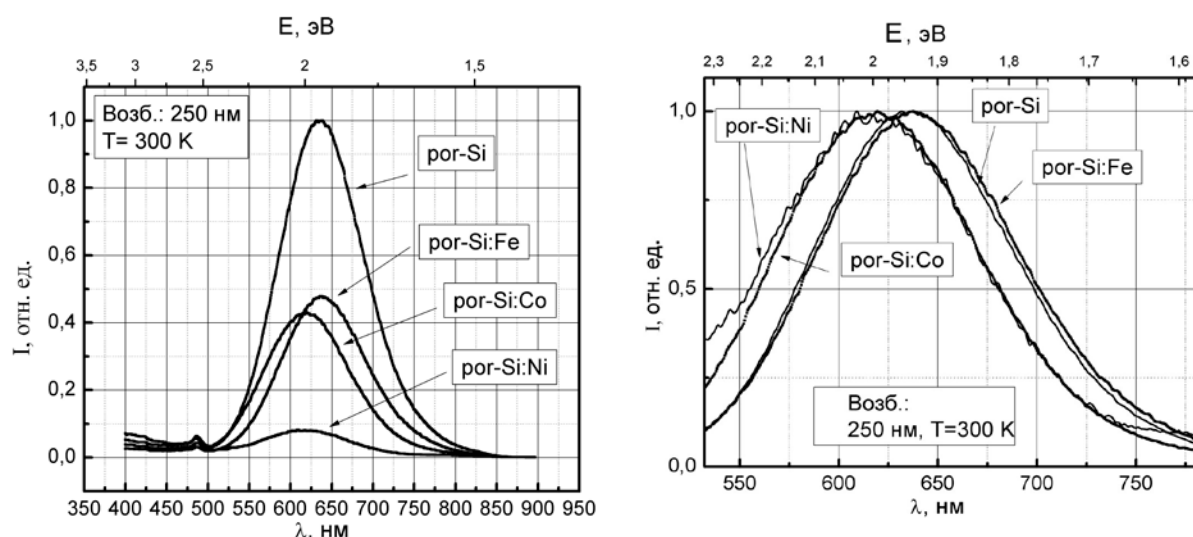
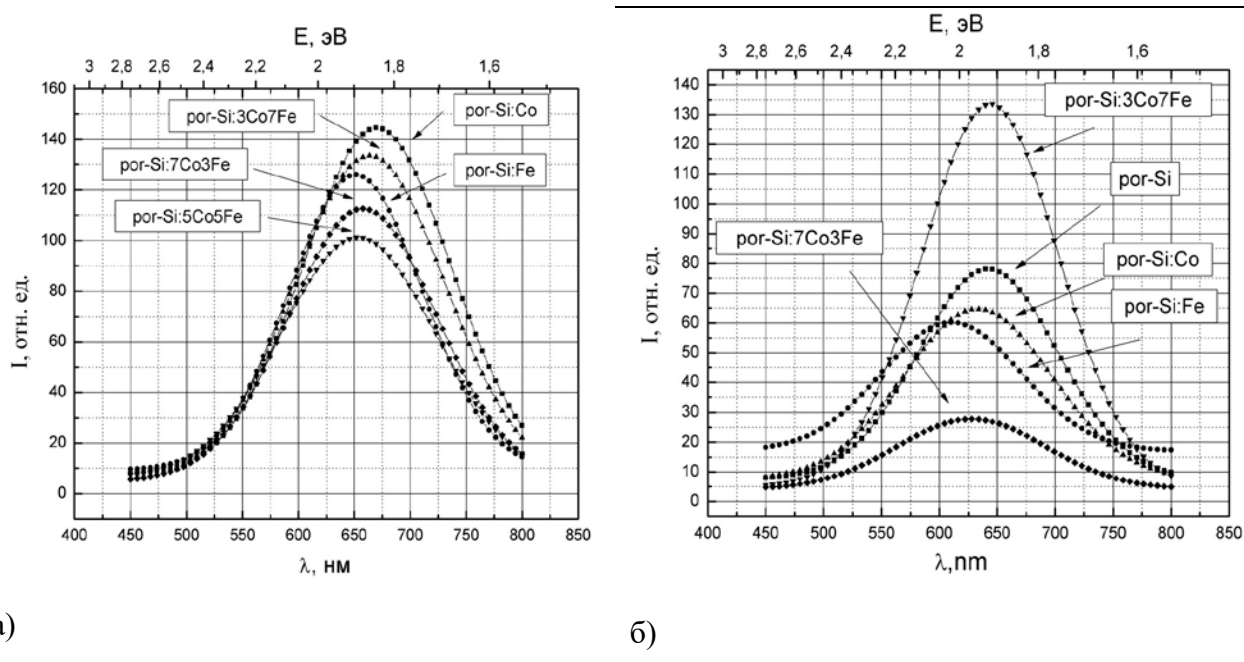


Рисунок 3.32 Спектры ФЛ образцов por-Si с осажденными 3d- металлами (ист. возбуждения $\lambda = 250$ нм, выдержка на атмосфере 6 месяцев), б) те же спектры, нормированные на единицу.

Нужно отметить, что меньшей длине волны возбуждающего излучения соответствует меньшая глубина анализа. Так, для кристаллического кремния глубина, на которой интенсивность возбуждающего излучения падает в e раз для источников возбуждающего излучения с $\lambda = 250, 337, \text{ и } 650$ нм приблизительно составляет 5 нм, 10 нм и 3 мкм соответственно (см. Главу 2).

Спустя 6 месяцев после получения композитов интенсивность ФЛ образцов с осаждёнными металлами ниже, чем для исходного пористого кремния. Этому может способствовать формирование островковой пленки на поверхности, которая может отражать часть возбуждающего излучения. Кроме того, с точки зрения экситонного механизма ФЛ пористого кремния [36,206], при введении металла в поры может происходить локальное перераспределение заряда, и, как следствие, изменяются кулоновские силы, связывающие экситон. Тем самым происходит экранирование экситонов, и интенсивность ФЛ снижается. Так же можно предположить, что в образцах с осаждёнными 3d-металлами уменьшилось время жизни излучательной рекомбинации экситонов. Нормированные спектры фотолюминесценции образцов исходного пористого кремния и por-Si с осаждёнными Fe, Co и Ni представлены на рисунке 3.32 б. Положение пика ФЛ образцов с Co и Ni несколько сдвинулось (~ 0.1 эВ) в сторону коротких длин волн относительно por-Si и por-Si:Fe, что может быть вызвано изменениями в механизме ФЛ. Следовательно, введением определённого металла (или смеси металлов) в поры можно пытаться влиять не только интенсивность ФЛ образцов, но и на положение максимума, т.е. менять вклад в фотолюминесценцию от нанокристаллов разных размеров и изменять время жизни экситонов.

На рисунке 3.33 приведены спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния с осаждёнными и соосаждёнными железом и кобальтом при возбуждении источником с длиной волны $\lambda = 337$ нм. Выдержка образцов на атмосфере до съёмки составляла 10 дней и 6 месяцев.



а)

б)

Рисунок 3.33. Спектры фотолюминесценции образцов нанокompозитов 3d-металлов на основе пористого кремния, ист. возбуждения $\lambda = 337$ нм. Время выдержки на атмосфере а) 10 дней, б) 6 месяцев.

Полосы ФЛ нанокompозитов практически одинаковы по ширине и немного различаются по интенсивности и расположению пика фотолюминесценции. Для всех нанокompозитов пик ФЛ расположен в области 650-660 нм, соответствующей энергиям 1.8-1.9 эВ. Пик ФЛ образца пористого кремния с осажденным кобальтом por-Si:Co (660 нм) смещен относительно пика образца с осажденным железом por-Si:Fe (650 нм) в сторону больших длин волн (меньших энергий возбуждения), при этом положение пика ФЛ всех образцов, полученных соосаждением данных металлов находится в диапазоне длин волн между пиками ФЛ образцов por-Si:Fe и por-Si:Co . На рисунке 3.33б представлены спектры фотолюминесценции образцов por-Si с осажденными металлами, выдержанные на атмосфере до съемки 6 месяцев (ист. возбуждения $\lambda = 337$ нм).

Из сопоставления спектров на рисунке 3.33 видно, что с увеличением выдержки образцов на атмосфере для ряда образцов наблюдается смещение пиков фотолюминесценции в сторону меньших длин волн (больших энергий) с 650-660 нм (1.8-1.9 эВ) до 600-640 нм (1.9-2 эВ), характерное для пористого кремния. Также наблюдается изменение интенсивности ФЛ образцов относительно друг друга, при этом наиболее интенсивная ФЛ среди других образцов у образца por-Si:3Co7Fe , положение пика ФЛ которого с течением времени меняется незначительно (с 660 нм до 650 нм). Таким образом, было установлено, что совместное осаждение металлов из раствора 30 % сульфата Co + 70 % раствора сульфата Fe на поверхность por-Si способствует лучшему сохранению интенсивности его фотолюминесценции во времени,

чем осаждение только одного из металлов или их смесей в других пропорциях. Следует отметить, что как железо, так и кобальт образуют глубокие уровни в запрещенной зоне кремния и оксида кремния [207-209].

Для измерения спектров возбуждения фотолюминесценции использовался спектрометр LS55 фирмы Perkin Elmer. Спектры возбуждения фотолюминесценции образцов пористого кремния и пористого кремния с осажденными 3d-металлами представлены на рисунке 3.34.

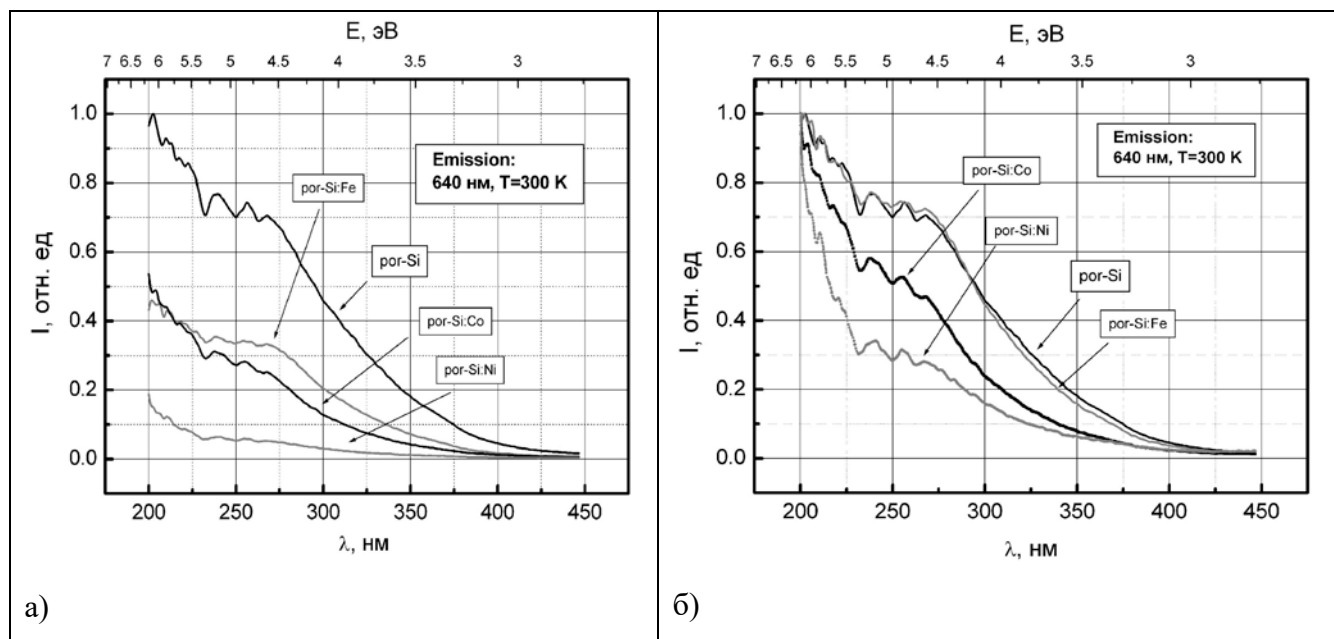


Рисунок 3.34. Спектры возбуждения ФЛ а) образцов исходного por-Si и por-Si с осажденными Fe, Co, Ni, б) они же нормированные на единицу (~ 6 месяцев после получения образцов).

Анализируя спектры возбуждения ФЛ данных образцов, можно сделать вывод, что происходит гашение ФЛ у образцов с осажденными 3d-металлами (Рисунок 6а). Также при нормировке спектров к одному уровню можно заметить, что форма спектра возбуждения ФЛ образцов исходного por-Si и por-Si:Fe практически одинаковы, в отличие от образцов с Co и Ni, где гашение происходит сильнее (Рисунок 3.34 б).

На рисунке 3.35 представлена более наглядная зависимость для сравнения формы спектров возбуждения ФЛ образцов por-Si с осажденными металлами с исходным образцом por-Si. Для образца por-Si:Fe только при возбуждении светом с длиной волны большей 300 нм наблюдаются относительно небольшие отклонения, тогда как для образцов с Co и Ni это изменение происходит сразу. Эти данные подтверждают вывод об уменьшении излучательного времени жизни экситонов у образцов с Co и Ni.

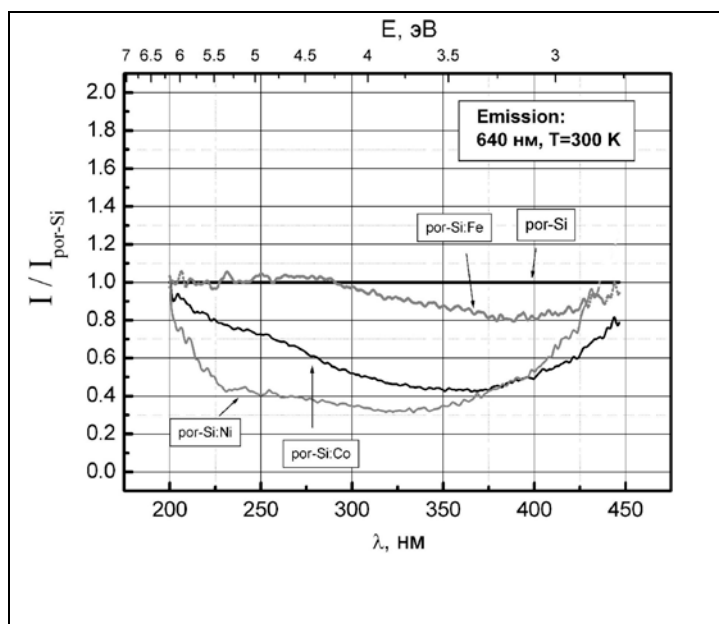


Рисунок 3.35 Нормированные на пористый кремний спектры возбуждения ФЛ образцов исходного por-Si и por-Si с осаждёнными Fe, Co, Ni.

Регистрация кинетик фотолюминесценции исследуемых образцов исходного пористого кремния и кремния с осажденными 3d-металлами проводилась также спустя 6 месяцев после получения образцов на монохроматоре МДР-12-1 ЛОМО с ФЭУ НАМАМАТСУ. Линейные участки кинетик были аппроксимированы экспонентой, в результате чего были получены графики зависимости времени жизни экситонов от длины волны фотолюминесценции.

На рисунке 3.36 представлены примеры кинетических кривых релаксации интенсивности экситонной ФЛ образцов por-Si (темная кривая) и por-Si с осаждённым никелем (светлая кривая) для длины волны фотолюминесценции $\lambda = 650$ нм.

Кинетики представлены в полулогарифмическом масштабе. Можно заметить, что, начиная с 10 микросекунд, интенсивность ФЛ спадает по экспоненте (линейный участок). Линейные участки указанных кинетик 10 - 40 мкс были аппроксимированы по формуле $I_{PL}(t) = I_0 \exp\{-t/\tau_0\}$, где τ_0 – среднее время жизни экситонов.

В результате аппроксимации были получены графики зависимости времени жизни экситонов от длины волны фотолюминесценции (Рисунок 3.36 б). Из Рисунок 3.36 б следует, что время жизни экситонов в образцах por-Si с осаждёнными частицами ферромагнитных металлов меньше, чем для исходного образца por-Si. Сопоставление данных результатов с результатами анализа спектров ФЛ, может свидетельствовать о том, что введение металлов в поры уменьшает кулоновские силы связывания в экситоне, тем самым, уменьшая его время жизни. Таким образом, показано, что интенсивность спектров ФЛ образцов por-Si с осаждёнными частицами ферромагнитных металлов (при возбуждении газоразрядной лампой с

длиной волны 250 нм) ниже, чем для исходного образца por-Si, что может быть связано с экранированием поля зарядов частицами металла и тем самым уменьшением кулоновских сил, связывающих экситон.

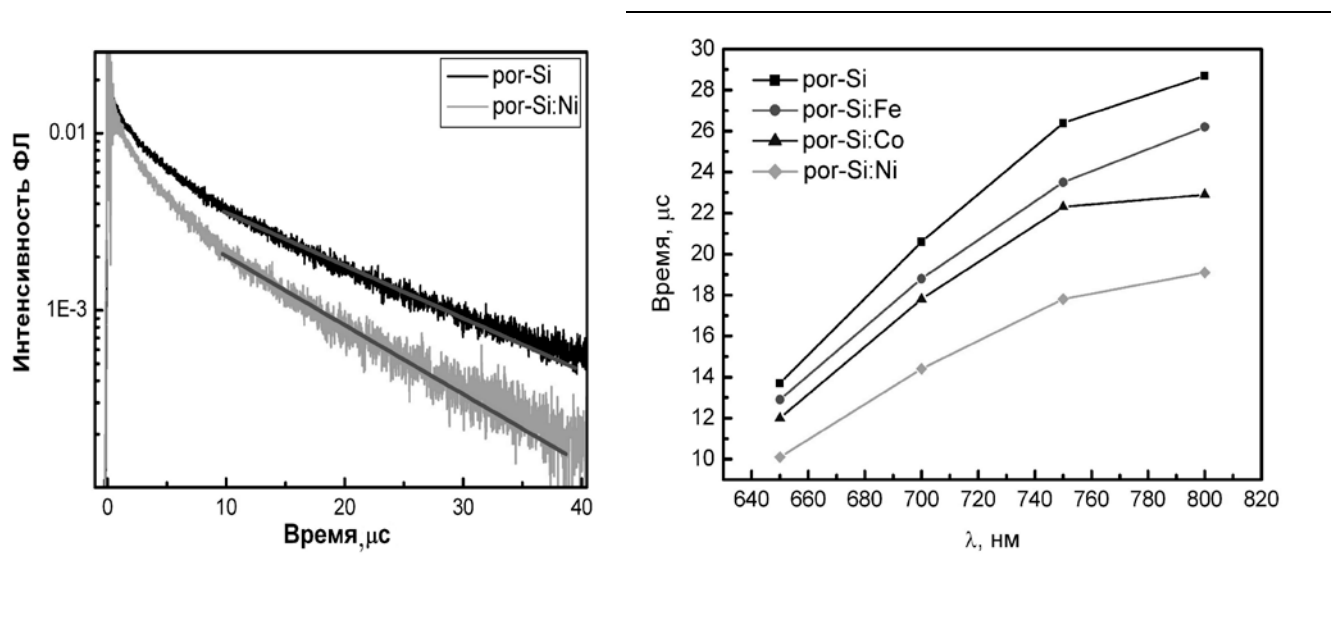


Рисунок 3.36 Кинетики ФЛ для а) образцов Por-Si и Por-Si:Ni (образцы с наибольшим и наименьшим временем жизни экситонов), б) зависимость времени жизни экситонов от длины волны ФЛ для образцов исходного por-Si и por-Si с осадёнными Fe, Co и Ni.

Установлено, что, изменяя тип осаждаемого металла в твердотельную матрицу пористого кремния, можно изменять интенсивность и положения пика спектров ФЛ, изменять излучательное время жизни экситонов. Анализ спектров возбуждения ФЛ подтвердил вывод об изменении излучательного времени жизни экситонов у образцов пористого кремния с осадёнными 3d-металлами по сравнению с исходным образцом por-Si. Анализ кинетик образцов показывает уменьшение времени жизни экситонов в образцах por-Si с осадёнными частицами металлов по сравнению с исходным por-Si, что также связано с экранированием поля частицами металла и уменьшением энергии связи экситонов. Установлено, что совместное осаждение металлов из раствора 30 % сульфата Co + 70 % раствора сульфата Fe на поверхность por-Si способствует лучшему сохранению интенсивности его фотолуминесценции во времени, чем осаждение только одного из металлов или их смесей в других пропорциях.

Таким образом, исследования фотолуминесценции показывают, что оптические свойства наноконструкций на основе пористого кремния с ферромагнетиками можно изменять путём введения определенного переходного металла или смеси металлов в матрицу пористого кремния. Это свидетельствует о перспективности данного подхода в создании новых устройств записи информации и метаматериалов.

3.6. Модели образования нанокompозитов 3d–металл/пористый кремний при гальваническом осаждении

На основании полученных результатов можно предложить топологическую модель формирования нанокompозитов на основе межатомного взаимодействия переходных металлов группы железа с пористым кремнием при электрохимическом осаждении этих металлов из водных растворов сульфатов железа и кобальта.

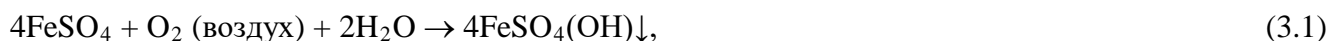
Особенности механизмов гальванического осаждения и соосаждения железа и кобальта в матрицу пористого кремния. Полученные результаты показывают, что процессы гальванического осаждения Fe и Co в матрицу пористого кремния протекают по-разному.

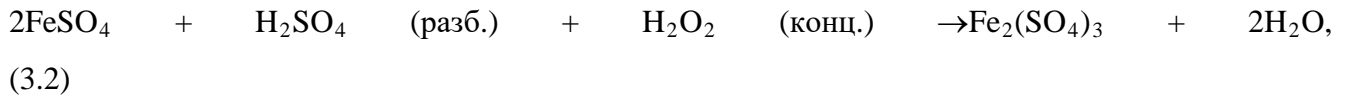
Взаимодействие железа с пористым кремнием. Сопоставление экспериментального XANES Fe L_α спектра поглощения железа с эталонными спектрами чистого Fe и различных его оксидов позволяет сделать вывод о том, что основной фазой, которую образует железо в поверхностном слое пористого кремния, является Fe₂O₃ с примесью оксидов FeO и Fe₃O₄.

По данным, полученным с помощью растровой электронной микроскопии и микроанализа, можно утверждать, что при осаждении железо в виде оксидов покрывает поверхность образца, образуя тонкую пленку, а также заполняет поры в их верхней части. Кроме того, на поверхности данных образцов образуются отдельные частицы сферической формы диаметрами 50-150 нм. Учитывая данные элементного анализа и то, что на поверхности исходного пористого кремния такие частицы не наблюдаются, можно предполагать, что образование данных частиц связано именно с осаждением металла.

Кроме того, по данным USXES установлено, что на глубине до 20 нм образуются связи железо – кремний, характерные для силицида железа FeSi. На глубине 60 нм связей Fe-Si не наблюдается. Данные элементного анализа присутствие Fe на дне магистральных пор также не обнаруживают.

Основываясь на этих комплексных данных, можно предложить следующий механизм образования композита пористый кремний/железо: при гальваническом осаждении из водного раствора соли FeSO₄ сульфат железа диссоциирует на положительно заряженные ионы двухвалентного железа Fe²⁺ и отрицательно заряженные ионы SO₄²⁻. При этом в растворе электролита могут протекать следующие химические реакции:





в результате которых могут образовываться ионы трехвалентного железа Fe^{3+} .

В нашем случае серная кислота использовалась для контроля pH – фактора раствора осаждения. Под действием электрического поля ионы железа перемещаются к поверхности пористого кремния (катод). Известно, что ионы металлов, имеющих более положительный электродный (стандартный) потенциал, чем кремний, превращаются в нейтральные атомы путем отбора электронов из поверхностных слоев кремниевых структур и осаждаются на поверхности моно- или нанокристаллического кремния, образуя центры роста островков (нанокристаллов) металла [108,109]:



При этом, как правило, данный процесс сопровождается выделением пузырьков водорода, который образуется за счет разрыва связей Si-H на поверхности пор:



Следует отметить, что непосредственно при химических реакциях (без приложения каких либо внешних воздействий) железо из водных растворов солей на поверхность пористого кремния не осаждается. Это можно объяснить тем, что электродный потенциал на границе раздела пористый кремний – раствор сульфатного электролита, по литературным данным, составляет -0.15 В, при необходимом для осаждения железа значении -0.67 В [210]. Показано, что при приложении внешнего электрического поля происходит осаждение железа в пористый кремний.

Вследствие высокой химической активности железа по сравнению с кобальтом [211], при достижении его ионами поверхности пористого кремния большая часть ионов железа окисляется до оксидов Fe_2O_3 , FeO и Fe_3O_4 вероятно, еще в процессе осаждения металла, и лишь небольшая часть ионов образует связи железо – кремний непосредственно на поверхности пор в верхней части пористого слоя. Можно предположить, что высокая химическая активность данного металла является одним из определяющих факторов быстрого окисления металла и его взаимодействия с поверхностью пористого кремния и причиной относительно неглубокого (~ 20 нм) проникновения железа вглубь пор, способствующей образованию почти сплошной пленки на поверхности пористого слоя. Схематическое изображение морфологии композита por-Si:Fe представлено на рисунке 3.37.

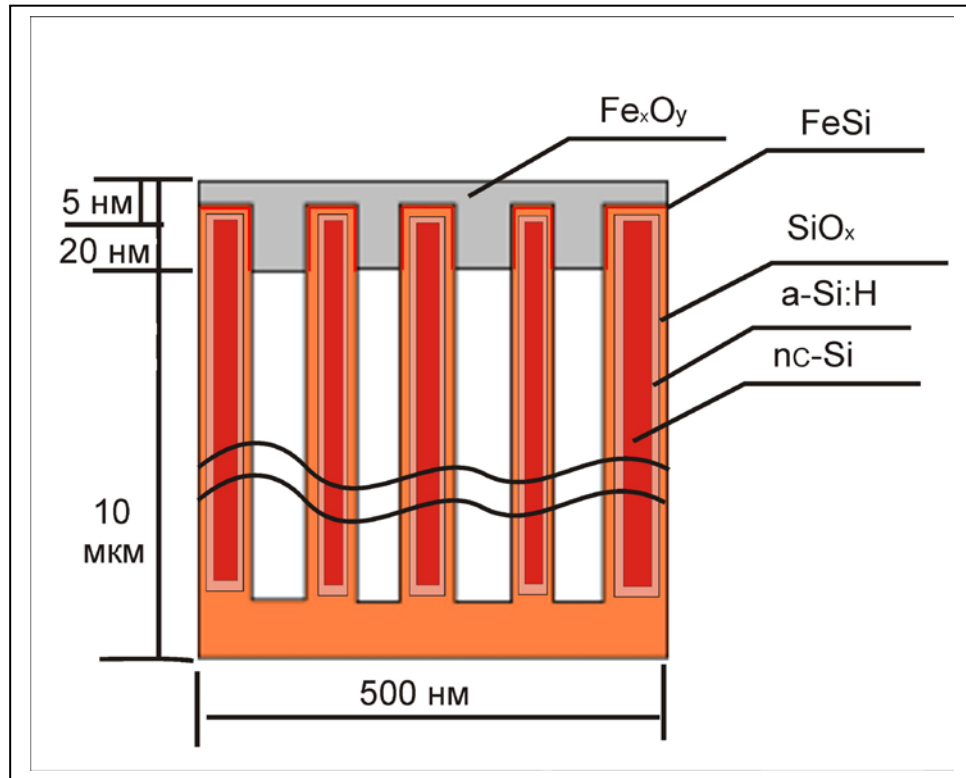


Рисунок 3.37 Модель композита на основе пористого кремния с осажденным железом (por-Si:Fe) (красным цветом показана область образования силицидов металла).

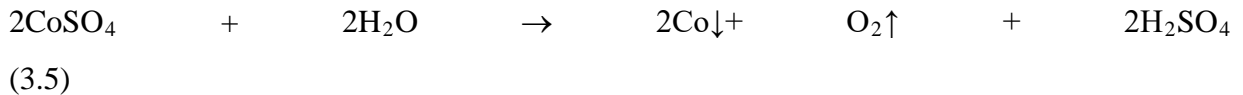
Несколько иным представляется взаимодействие кобальта с пористым кремнием. Сопоставление экспериментального XANES Co L_{α} спектра поглощения со спектрами эталонов (чистого кобальта, а также оксидов CoO и Co_2O_3) показывает, что в качестве основных фаз в пористом слое с осаждёнными частицами Co выступают металлический кобальт и оксид Co_2O_3 . Однако, модельный Co $L_{2,3}$ край поглощения отличается от экспериментального более резким спадом со стороны больших энергий, что может быть свидетельством формирования нанокристаллического оксида кобальта в пористом слое [145].

Анализ полученного РЭМ-изображение скола образца с осаждённым кобальтом показывает, что кобальт частично заполняет поры в самой верхней части пористого слоя, а на дне пор он осаждается преимущественно в виде отдельных гранул с диаметрами, равными диаметру пор. На поверхности образцов с осажденным кобальтом наблюдается островковая пленка (визуально доля поверхности образцов, занятая пленкой, значительно меньше, чем после осаждения в пористый кремний железа) и отдельные частицы сферической формы диаметрами 50-150 нм.

По данным USXES установлено, что на глубине до 20 нм образуются связи кобальт – кремний, характерные для дисилицида кобальта $CoSi_2$. Установлено, связи Co-Si образуются также и на глубине 60 нм от поверхности образца, в отличие от железа. По результатам

микроанализа обнаружено присутствие Co в области у дна магистральных пор, в то время как в «срединном» слое (~4-8 мкм) данный металл обнаружен не был.

На основе полученных данных, можно сделать следующее предположение о механизме образования композита пористый кремний/кобальт: при гальваническом осаждении в водном растворе соли CoSO_4 сульфат кобальта диссоциирует на ионы Co^{2+} и отрицательно заряженные ионы SO_4^{2-} , которые разряжаются соответственно на катоде и аноде. Суммарный процесс может быть описан следующей химической реакцией:



Co является менее химически активным по сравнению с железом, электродный потенциал необходимый для осаждения Co составляет ~ - 1.2 В [212]. Осаждаясь на поверхности нанокремния, его ионы нейтрализуются путем отбора электронов от поверхности кремния и являются зародышами роста островков (нанокристаллов) металлического кобальта с параллельным их окислением до оксидов Co_xO_y . Известно, что межфазная граница Co/Si имеет меньшую реакционную способность по сравнению с границей Fe/Si [211]. Это приводит к тому, что значительная часть ионов кобальта проникает в поры под действием внешнего поля и менее активно, по сравнению с железом, но все же образует связи с кремнием. Это способствует образованию силицидов кобальта CoSi_2 в более глубоких слоях пористого кремния (~60 нм); и проникновению части ионов кобальта на значительную глубину, где количество легко разрушаемых, дефектных и оборванных связей кремния, на которых образуются силициды, невелико. В результате ионы кобальта затягиваются на дно пор электрическим полем, образуя кластеры с диаметром, сравнимым с диаметром пор, которые впоследствии подвергаются частичному окислению.

Схематическая картина образования композита por-Si:Co представлена на рисунке 3.38.

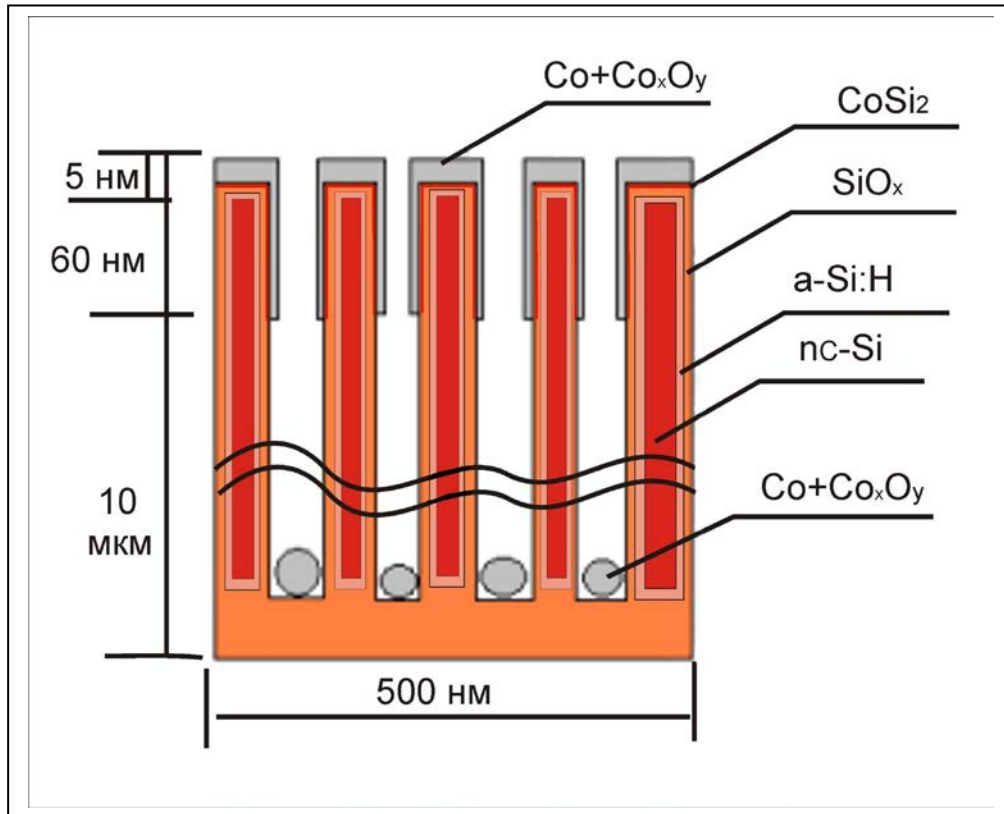


Рисунок 3.38. Модель композита на основе пористого кремния с осажденным кобальтом (por-Si:Co) (красным цветом показана область образования силицидов металла).

Следует отметить, что как железо, так и кобальт образуют глубокие уровни в запрещенной зоне кремния и оксида кремния [207-209].

Исходя из предложенных топологических моделей композитов на основе пористого кремния с осажденными Fe и Co, модели фотолюминесценции пористого кремния, предложенной коллективом авторов каф. Физики Твёрдого Тела и Наноструктур ВГУ в работе [213] и работ, в которых исследовалось положение примесных уровней железа и кобальта в запрещенной зоне кремниевых структур [207-209], предлагаемая электронно-энергетическая диаграмма пористого кремния с осажденными 3d-металлами может выглядеть следующим образом (Рисунок 3):

Цифрами на рисунке 3.39 указаны значения ширины запрещённых зон соответствующих фаз. Предполагаемое расположение примесных уровней металлов в запрещенной зоне кремниевых структур изображено для железа штрих-пунктирной линией и для кобальта штрихом с двойным пунктиром [207-209]. Пунктиром изображено положение «дефектных» уровней, отвечающих хвостам плотности состояния нестехиометрического оксида SiO_x . Ширина запрещенной зоны nc-Si указана в диапазоне 1.8 -1.9 эВ исходя из данных по ФЛ

исследуемых образцов и в связи с тем, что в пористом кремнии, как правило, присутствуют нанокристаллы, размер которых колеблется в диапазоне от единиц до десятка нанометров. В рамках предложенных моделей одним из возможных механизмов оптических переходов являются переходы в аморфном или нанокристаллическом кремнии.

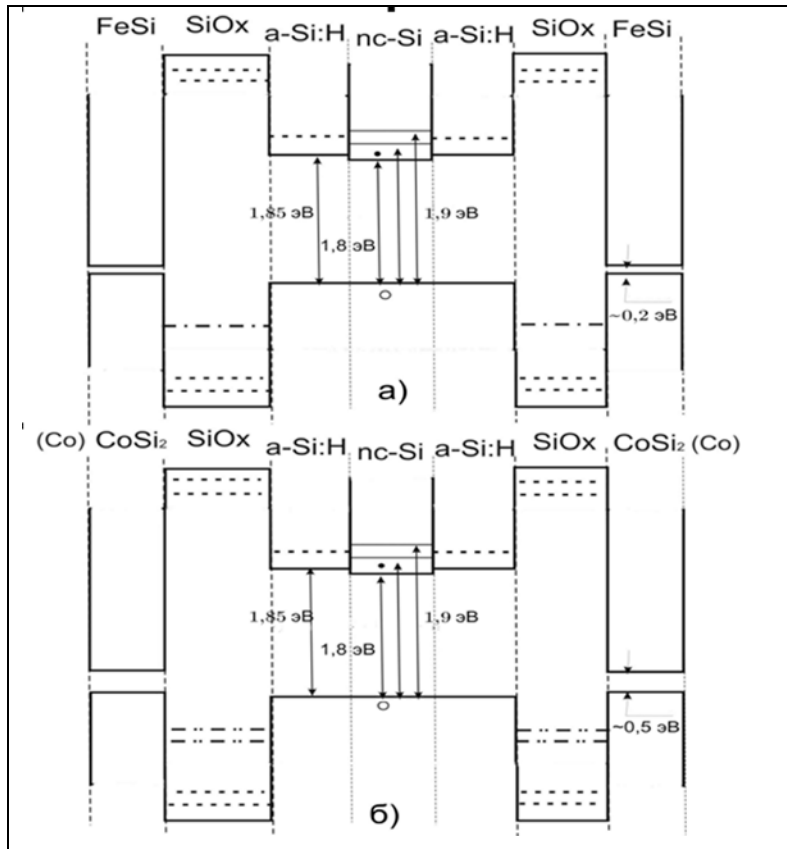


Рисунок 3.39. Электронно-энергетическая диаграмма пористого кремния с осажденными 3d-металлами: а) железо б) кобальт [106].

Железо+Кобальт: По данным РЭМ на изображениях поверхности образцов композитов наблюдаются объекты сферической формы диаметром 50- 200 нм и металлическая островковая пленка. Доля поверхности, которую занимает эта пленка, уменьшается с увеличением содержания кобальта в растворе осаждения. Элементный анализ полученного РЭМ-изображения скола образцов с соосаждёнными железом и кобальтом показывает присутствие данных металлов как на поверхности образцов, так и на дне пор, где металлы осаждаются преимущественно в виде отдельных гранул с диаметрами, равными диаметру пор.

По данным USXES в композитах при глубине анализа 20 нм установлено наличие химических связей, характерных для силицида железа FeSi и дисилицида кобальта CoSi₂. С увеличением доли раствора кобальта при соосаждении Fe и Co в пористый кремний наблюдается некоторое уменьшение фаз силицидов 3d- металлов в составе поверхностного слоя (20 нм). На глубине 60

нм для образцов композитов $\text{por-Si}_3\text{:Co}_7\text{Fe}$ и $\text{por-Si:7Co}_3\text{Fe}$ наблюдается увеличение вклада связей типа металл – кремний в «фазовый» состав образца по сравнению с аналогичным вкладом данных связей при глубине анализа 20 нм [196].

Учитывая сказанное выше для композитов $\text{por-Si:3Co}_7\text{Fe}$ и $\text{por-Si:7Co}_3\text{Fe}$, можно сделать предположение, что при совместном осаждении металлов в матрицу пористого кремния кобальт способствует более глубокому проникновению железа в поры. При совместном осаждении кобальт, как менее химически активный элемент устанавливает ограничения на скорость взаимодействия соосаждаемых металлов с оборванными и легко разрушающимися связями кремния в верхней части пор, что препятствует их «закупориванию». Изменением химической активности при изменении состава электролита можно объяснить образование силицидов 3d-металлов в более глубоких слоях пористого кремния (~60 нм) и проникновение части ионов железа и кобальта на дно пор под воздействием поля, с последующим образованием металлических кластеров с размерами, равными диаметру пор.

Схематическая картина образования композита por-Si:CoFe представлена на рисунке 3.40.

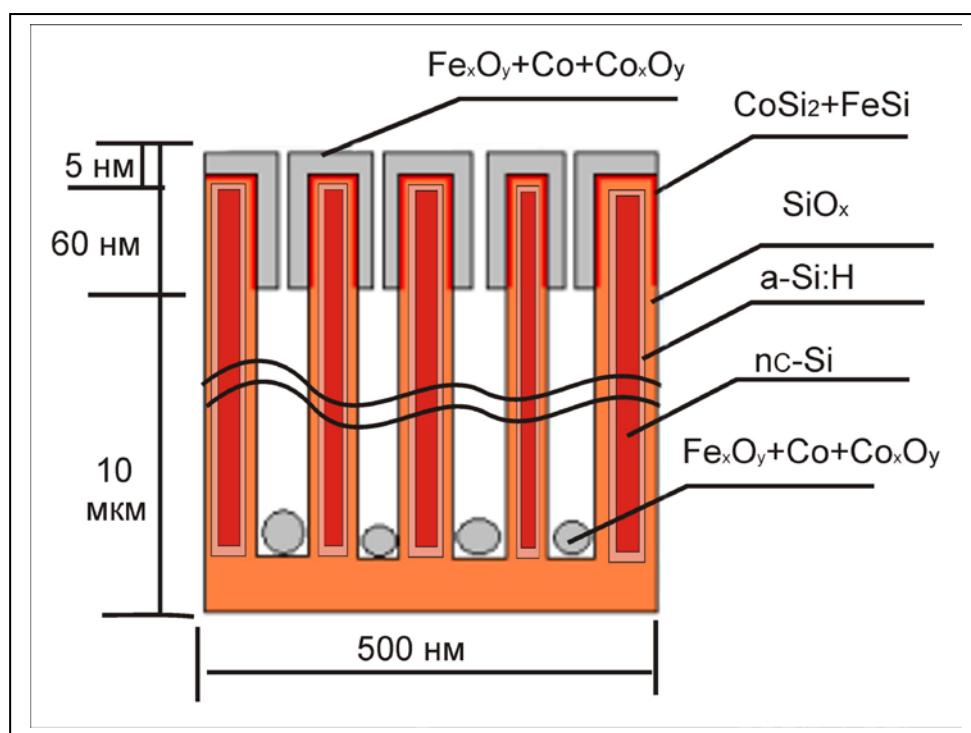


Рисунок 3.40. Модель композита на основе пористого кремния с соосажденными железом и кобальтом (por-Si:CoFe) (красным цветом показана область образования силицидов металлов).

Дополнительно следует отметить, что при выдержке на атмосфере в течение 6 месяцев у всех образцов на поверхности появляется слой естественного оксида кремния толщиной ~ 5 нм., превышающий толщину естественного оксида монокристаллического кремния ~ 2 нм.

Влияние осаждения 3d-металлов железа и кобальта на электронное строение и состав пористого кремния. Установлено, что железо и кобальт при электрохимическом осаждении не только по-разному проникают в пористый кремний и взаимодействуют с поверхностью пор, но и оказывают различное влияние на его электронное строение и фазовый состав.

При осаждении железа происходит уменьшение содержания оксидных фаз кремния SiO_x и SiO_2 по сравнению с исходным пористым кремнием, тогда как содержание разупорядоченного кремния возрастает. Образование силицида железа FeSi происходит предположительно через взаимодействие с оборванными связями разупорядоченного кремния, при замещении связи кремний – водород и кремний – дефектный оксид на поверхности образцов. С одной стороны, железо, осаждаясь в виде почти сплошной оксидной пленки, создает механические напряжения в поверхностном слое пористого кремния, что может способствовать разупорядочению кристаллического кремния, с другой стороны, железо замедляет окисление поверхности пористого кремния под действием кислорода воздуха, поскольку оно само подвергается окислению, стабилизируя поверхностный слой (~ 20 нм).

После осаждения кобальта наблюдается незначительное снижение доли оксидных фаз кремния $\text{SiO}_{1.3}$ и SiO_2 в пористом слое. При этом, в отличие от исходного пористого кремния оксидная фаза кремния наблюдается преимущественно в виде стехиометрического оксида SiO_2 с небольшой долей SiO_x . Можно предположить, что образование дисилицида кобальта CoSi_2 происходит по тому же механизму, что и при образовании силицидов железа, то есть, через воздействие с оборванными связями кремния.

Состав образцов пористого кремния с совместно осажденными Fe и Co меняется в зависимости от состава раствора осаждения. Однако железо оказывает более сильное влияние на состав пористого слоя при совместном осаждении образцов, чем кобальт. Кобальт более нейтрален по отношению к пористой матрице, и его функция сводится, в основном, к транспорту железа в более глубокие слои пористого кремния.

3.7. Основные результаты и выводы Главы 3

Впервые методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии поглощения с привлечением растровой электронной микроскопии, атомно-силовой, ИК-спектроскопии и исследований фотолюминесценции, получены данные об особенностях электронно-энергетического строения, составе и морфологии нанокompозитов металл(оксид металла)/por-Si, сформированных по различным методикам осаждения металла в пористый слой. Полученные при этом результаты позволяют сделать следующие выводы:

Химическое осаждение Co, Ni и Cu приводит к снижению вклада содержания окисленного и аморфного кремния в состав поверхности пористого слоя. Это может быть вызвано несколькими причинами, такими как частичное отслоение пористого слоя в процессе длительного химического осаждения, и тем, что металл, осаждающийся на поверхность пористого кремния при дальнейшем взаимодействии с атмосферой может окисляться в первую очередь, замедляя окисление пористой матрицы. По результатам эксперимента можно сделать вывод о сходном влиянии химического осаждения различных металлов группы железа на состав пористого слоя. Это может быть обусловлено как геометрическим фактором – размерами коллоидных частиц и размерами атомов металлов, так и особенностями их химических свойств и свойств коллоидного раствора.

Разработана методика получения нанокompозитов 3d-металл/por-Si при электрохимическом осаждении и соосаждении железа и кобальта в матрицу пористого кремния. Электрохимическое осаждение железа приводит к увеличению содержания аморфной фазы Si и уменьшению доли оксидных фаз в поверхностном слое пористого кремния, при этом возможно образование связей железо – кремний. Установлено, что в поверхностном слое пористого кремния внедренное железо присутствует в виде оксидов Fe₂O₃, с добавкой оксидов FeO и Fe₃O₄. Осаждение железа в пористый кремний способствует сохранению водорода в пористом слое благодаря образованию сплошного поверхностного слоя оксидов железа и кремния. В нанокompозитах с кобальтом в поверхностном слое пористого кремния присутствуют металлический кобальт и оксид Co₂O₃, приблизительно в равных долях. В результате осаждения кобальта происходит увеличение содержания стехиометрического SiO₂ в поверхностном слое пористого кремния, при этом возможно образование связей кобальт – кремний. Электрохимическое осаждение никеля приводит к результатам, сходным с осаждением кобальта. При совместном осаждении железа и кобальта в пористый кремний n-типа, кобальт способствует более глубокому проникновению железа в пористый слой.

При выдержке на атмосфере в течение длительного времени у образцов исходного пористого кремния и у нанокompозитов Fe и Co на его основе, на поверхности появляется

оксидный слой кремния толщиной ≤ 5 нм, превышающий естественный слой оксида на монокристаллическом кремнии. Показано влияние осаждаемого металла на положение пика интенсивности фотолюминесценции нанокompозитов 3d-металл/por-Si. Установлена стабилизация интенсивности фотолюминесценции образцов во времени при соосаждении в пористый кремний 3d-металлов из раствора состава 30 % раствора сульфата Co + 70 % раствора сульфата Fe. Предложены механизмы и энергетические модели формирования нанокompозитов в системе пористый кремний/3d –металл, показывающие, что основные оптические переходы осуществляются в нанокристаллическом и аморфном кремнии.

ГЛАВА 4. Особенности формирования, состав и функциональные характеристики тонких пленок и нанокompозитов металл(оксид металла)/пористый кремний с использованием золь-гель и эпитаксиальных методик

В главе обсуждаются особенности формирования, состав и функциональные характеристики тонких пленок и нанокompозитов металл(металлооксид)/пористый кремний, полученных золь-гель и эпитаксиальными методиками. Обсуждаются физико-химические взаимодействия в пористом кремнии с осажденными металлами и демонстрируются оптические и адсорбционные свойства разработанных композитов. Показывается перспективность формирования гибридных наногетереструктур A_3N/Si через буферный «податливый» слой пористого кремния ($A_3N/por-Si/Si$), обсуждаются особенности роста и характеристики полученных структур.

4.1. Особенности формирования пористых структур на основе диоксида кремния и оксидов металлов золь-гель методами

Особенности формирования металлооксидных пористых структур в золь-гель системах $SiO_2 - SnO_2$ и $SiO_2 - CoO$

В настоящее время одним из наиболее удобных способов получения композиционных материалов с высокой степенью пористости является золь-гель процесс. Золь-гель методы основаны на гидролизе и конденсации молекул прекурсоров. В зависимости от используемых прекурсоров они позволяют получать наноматериалы широкого диапазона составов, а также размера и формы частиц. В зависимости от метода осаждения, толщины и морфологии получившейся пленки состав и свойства металлосодержащих слоев могут сильно варьироваться. Многие вопросы, связанные с условиями синтеза и свойствами ксерогелей в металлооксидных золь-гель системах, достаточно хорошо изучены, однако данные о связи характера пористости, удельной поверхности нанокompозитов с условиями их формирования представлены в литературе недостаточно широко [68,214].

Металлооксидные пористые композиты являются перспективным типом материалов для формирования каталитических систем, использующихся в химической технологии, устройствах контроля окружающей среды, мультисенсорных систем, водородной энергетике и др.. Создание газочувствительных композитных материалов с высокой чувствительностью и селективностью, в том числе на основе олова, совмещенное с традиционной кремниевой технологией, представляет интерес и для неинвазивной медицинской экспресс диагностики. Кроме того, нанесение тонких металлосодержащих слоев может улучшать токопрохождение в системе. При этом наноструктуры и нанокompозиты на основе кремния и металлооксидов, такие как золь-

гель композиты $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ и металлооксид/*por*-Si, могут проявлять и интересные адсорбционные и оптические свойства [215-217].

Физико-химические свойства поверхности материалов являются определяющими для успешного применения каталитических систем. При этом поверхность, доступная для тех или иных молекул, является одним из ключевых параметров каталитического материала, так как развитость поверхности и наличие большого количества адсорбционных центров являются определяющими факторами, необходимым для эффективной работы катализатора.

Для контроля свойств поверхности наноматериалов, помимо распространенных методов оптической, сканирующей зондовой, растровой электронной микроскопии, применяется метод тепловой десорбции азота, позволяющий исследовать процессы адсорбции-десорбции и оценивать величину удельной поверхности материалов и наноструктур.

В данном параграфе представлены исследования особенностей формирования золь-гель композитных систем $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$ и $\text{SiO}_2 - \text{CoO}$ и их влияние на величину удельной поверхности образующихся композитов. Все исследуемые образцы были получены методом золь-гель технологии в СпбГЭТУ «ЛЭТИ» в рамках совместной научной работы. Синтез зольей проводился путем смешивания исходных компонентов при комнатной температуре. Исходными материалами для синтеза растворов-зольей служили: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС), в качестве растворителя (дисперсионной среды) использовался изопропиловый спирт. Порошки ксерогелей для исследования удельной поверхности были приготовлены путем перевода растворов-зольей в гели с последующей сушкой при 100 °С и термообработкой от 300 до 600 °С в течение 1 часа. Для исследований образцов методами рентеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исходные растворы были нанесены на кварцевые подложки с теми же последующими процедурами. Для равномерного распределения золя по образцу использовалось центрифугирование. Уровень pH исходных растворов-зольей составлял 2-3. Температура отжига составляла 600 °С.

Исследование процессов адсорбции – десорбции и измерение удельной поверхности материалов проводилось с использованием прибора серии Сорби (ЗАО «МЕТА», Новосибирск). Принцип работы прибора основан на сравнении объемов газа-адсорбата, поглощаемого исследуемым образцом, и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью [218]. В качестве газа-адсорбата использовался азот. Для измерения объёма адсорбированного газа применяется метод тепловой десорбции. Определение удельной поверхности проводится по методу Брунауэра, Эммета, Теллера [219,220] при четырех различных относительных парциальных давлениях газа- SorbiPrep. Предварительная подготовка заключается в нагревании материала в потоках инертного газа (гелия) для освобождения образца от воды, адсорбированной им из воздуха. Станция позволяет задавать

температуру и время нагрева адсорбата в диапазоне 50-400 °С, 0-99 минут. Перед измерениями все образцы подвергались предварительной обработке с использованием станции подготовки образцов.

АСМ-изображения образцов нанокompозитов были выполнены на микроскопе NTEGRA (НТ-МДТ, Россия) с использованием кремниевых зондов марки NSG с радиусом закругления 10 нм в полуконтактном режиме. Обработка изображений в программе Gwiddion позволила оценить разброс частиц по размерам. Исследования образцов методом XPS были выполнены на лабораторном спектрометре фирмы SPECS, возбуждение Mg K_α. Анализ состава образцов композитов указанным методом проводился в поверхностных слоях ~ 1-2 нм, после чистки поверхности образца ионами аргона с энергией 4 кэВ (3 сек.), плотность ионного тока составляла 30 мкА/см². Присутствие металлов в полученных композитах также качественно контролировалось рентгеноспектральным микроанализом.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программного пакета Origin 9.0. Методика определения линии фона, а также его вычитание согласно алгоритмам, предложенным Ширли, были также реализованы с помощью данной программы. При определении энергий связи основных уровней элементов нанокompозита в качестве реперной линии была использована линия C1s естественных углеводородных загрязнений поверхности любого образца, не подвергнутого специальной очистке, приведенная к энергии E_b[C1s]=285 eV. Идентификация XPS основных уровней элементов и их химического состояния проводилась с использованием базы данных рентгеновских фотоэлектронных спектров Национального института стандартов США.

Исследование удельной поверхности материалов в системе SiO₂ – SnO₂ [221].

Для исследования влияния температурно-временных режимов получения на величину удельной поверхности ксерогелей были приготовлены растворы-золи в системе SiO₂ – SnO₂ определенного состава. После перевода растворов в гели проводилась их сушка при комнатной температуре и термическая обработка при температурах 300 и 600 °С.

В результате отжигов при 300 °С порошки, высушенные при комнатной температуре, приобретали черный цвет. Последующий отжиг при T = 550 - 600 °С приводил к возвращению цвета к исходному белому. Причинами изменения цвета порошков при T = 300 °С являются пиролиз остатков органических компонентов, заключающийся в разрыве углеродных связей с образованием чистого углерода, а также промежуточное формирование монооксида олова. Последующий отжиг порошков на воздухе, в присутствие кислорода, приводит к активному взаимодействию углерода с кислородом с образованием углекислого газа, который удаляется в атмосферу, и к доокислению олова до SnO₂. Увеличение продолжительности отжигов при высоких температурах также приводило к уменьшению удельной поверхности порошков

ксерогелей. По всей видимости, причиной этого является протекающий процесс рекристаллизации и увеличение размеров кристаллитов, а также спекание порошка с образованием крупных агрегатов и, как следствие, - уменьшение количества пор и поверхности материала.

Для исследования концентрационной зависимости удельной поверхности были выбраны материалы золь-гель системы $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ с различным содержанием диоксида олова (0...100 %), полученные при прочих одинаковых условиях синтеза (рН среды, температурно-временные режимы сушки и термообработки, тип растворителя).

На рисунке 4.1 приведена зависимость удельной поверхности нанокomпозитов золь-гель системы $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$, отожженных при 600 °С, от содержания фазы SnO_2 .

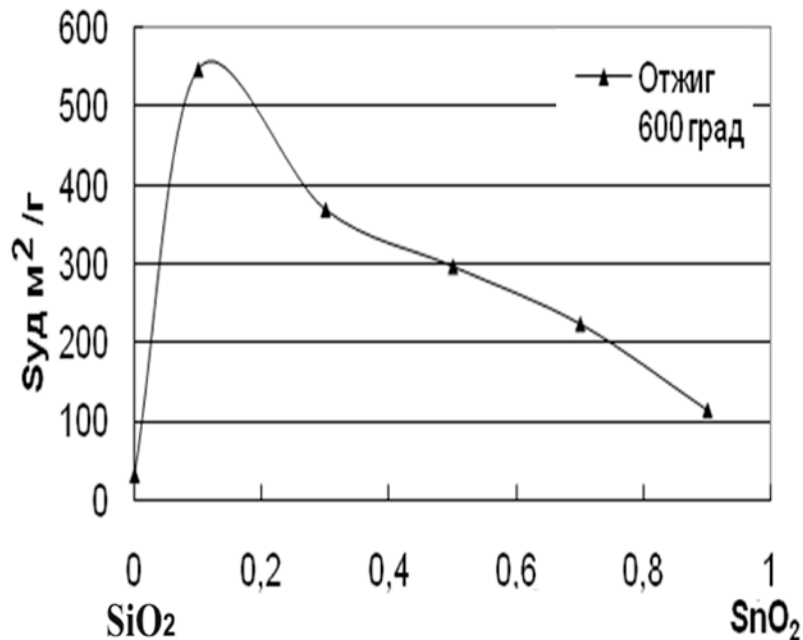


Рисунок 4.1. Зависимость удельной площади поверхности от доли SnO_2 в растворе.

Характер концентрационной зависимости воспроизводился при исследовании нескольких партий ксерогелей, можно считать, что полученная зависимость удельной поверхности отражает закономерность, общую для золь-гель системы $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$. По характеру изменения удельной поверхности ксерогелей от состава полученную зависимость можно условно разделить на две области. В каждой из областей экспериментальные точки можно аппроксимировать линейными функциями. В одной из них, отвечающей низкому содержанию олова в системе от 0 до 10 % SnO_2 , наблюдается резкий рост удельной поверхности ксерогелей

при добавлении диоксида олова. Вторая область (10...100 % SnO₂) соответствует постепенному спаду значения удельной поверхности при увеличении доли SnO₂.

Остановимся сначала на результатах исследования нанокмполитов, полученных на основе ТЭОС без добавления олова (100% SiO₂). Как видно из Рисунок 4.1, ксерогели этого состава имеют достаточно низкую удельную поверхность ~ 50 м²/г. Золь-гель процесс на основе ТЭОС достаточно хорошо изучен. Из данных литературы [214,219,222] следует, что в поликремневой кислоте, образующейся в растворе ТЭОС, атомы кремния связаны силоксановыми связями ≡Si - O - Si≡. Продуктом полимеризации являются мицеллы, поверхность которых при pH > 3,5 несет отрицательный заряд, препятствующий образованию связей между глобулами при их столкновениях. В условиях pH > 7, когда отрицательный заряд на поверхности мицелл весьма значителен, глобулы с течением времени продолжают расти без агрегации вплоть до размеров 100—200 нм. Конечный ксерогель в этом случае представляет собой структуру, состоящую из частиц сферической или овальной формы аморфного диоксида кремния и имеет малую удельную поверхность. Можно считать, что гель имеет бидисперсную пористую структуру: его первичная пористость образована промежутками между рыхло упакованными первичными глобулами, вторичная пористость - пространством между агрегатами.

Известно [217,223], что объем пор в моноглобулярной дисперсной системе (SiO₂) зависит от размера глобул и плотности их упаковки, размер пор — от промежутков между глобулами и агрегатами. Исходя из низких значений удельной поверхности порошков ксерогелей, сформированных на основе ТЭОС, можно сделать вывод о том, что основными видами пор в данных условиях являются макро- и мезопоры. Подобное заключение о причине низкой удельной поверхности можно сделать и в отношении монодисперсной системы (SnO₂), соответствующей другому краю диаграммы SiO₂ – SnO₂ (Рисунок 4.1).

При добавлении в исходный раствор-золь небольшого количества раствора соли олова (в соотношении SiO₂:SnO₂ = 90:10) резко увеличивается удельная поверхность конечных образцов ксерогелей до 570 м²/г. Атом олова (z=50) имеет значительно больший атомный радиус и массу по сравнению с кремнием (z=14), поэтому встраивание его мономерных звеньев в полимерную структуру диоксида кремния расширяет последнюю в локальных местах, деформируя её, приводя к увеличению объема, а соответственно пористости и удельной поверхности полимерной структуры. Возможно, что в этих условиях олово проявляет более низкую валентность – 2, что также вызывает деформацию полимерной сетки.

При дальнейшем увеличении содержания олова в золе (выше 10%) растворение мономерных звеньев олова в полимерной структуре кремния становится энергетически невыгодным. По-видимому, диоксид олова формирует свои независимые полимерные цепи.

Высокие молекулярные массы мономерных цепей диоксида олова приводят к фазовому разделению в материале. В итоге система становится двухфазной. В окрестности точки перехода от однофазного раствора к двухфазному (в нашем случае - вблизи 10 % диоксида олова) взаимодействие между звеньями слабое. Это состояние золь-гель системы называют режимом слабой сегрегации [224]. Из системы, находящейся в таком переходном состоянии, в процессе последующего отжига формируется наиболее пористая структура. Также известна особенность композиционных полимерных структур (сополимеров), образованных двумя или более олигомерами (блок-сополимеров), состоящая в том, что даже при наличии нескольких (в нашем случае – двух) фаз полное расслоение структуры оказывается невозможным. В блок-сополимерах возникает так называемое микрофазное расслоение, т.е. расслоение на уровне размеров блоков. Характер микрофазного расслоения зависит от соотношения блоков в сополимере (компонентов в растворе-золе) и приводит к образованию однофазных наночастиц [224]. В свете вышеизложенного становится понятной и причина уменьшения удельной поверхности ксерогелей с ростом содержания диоксида олова в растворе-золе (выше 10%). Увеличение содержания олова в гетерогенной двухфазной системе приводит к образованию однофазных агрегатов диоксида олова, размер которых увеличивается в процессе термообработки гелей. Следует также учесть, что в условиях отжига при температурах выше 550⁰С диоксид олова формирует кристаллическую фазу [225], что вызывает уменьшение пористости образцов, а соответственно и их удельной поверхности.

Исследование удельной поверхности материалов в системе SiO₂ – CoO.

Порошковые образцы в системе SiO₂ – CoO были приготовлены из растворов-золей с различным содержанием оксида кобальта путем перевода растворов в гели с последующей термообработкой. Термическая обработка полученных гелей проводилась при температурах 400 и 600 °С. Затем образцы исследовались с помощью прибора Сорби.

На рисунке 4.2 приведена зависимость изменения удельной поверхности синтезированных материалов от состава и температуры отжига.

Начальный участок концентрационной зависимости в данной системе повторяет ход аналогичной зависимости для системы SiO₂-SnO₂. При этом в случае малых количеств хлорида кобальта (до 30%), добавляемых при синтезе растворов-золей, резко возрастает удельная площадь поверхности конечных ксерогелей. Атомы кобальта, встраиваясь в конечную сетку оксида кремния, замыкают ветви цепи. Неорганические полимерные агрегаты становятся менее упорядоченными и приобретают рыхлую структуру. Следует отметить, что увеличение удельной площади поверхности происходит вплоть до 30% оксида кобальта в ксерогеле.

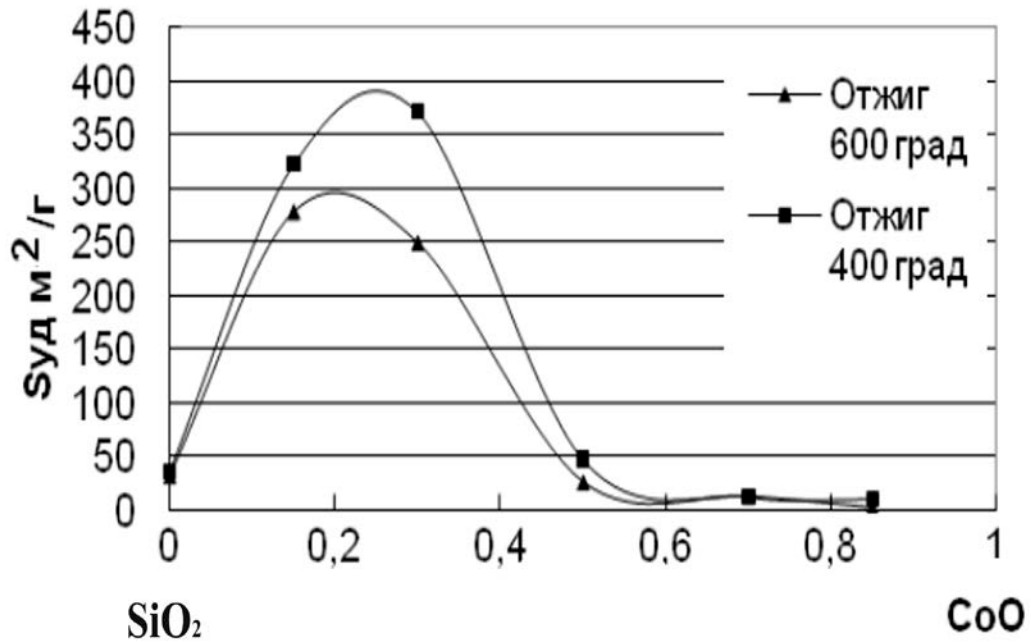


Рисунок 4.2. Зависимость удельной площади поверхности от доли CoO в растворе.

Дальнейшее увеличение содержания кобальта в материале сопровождается уменьшением удельной площади поверхности. Повышение концентрации хлорида кобальта в растворе-золе выше 30% в пересчете на оксид в ксерогеле приводит к двум значимым процессам, протекающим при формировании геля, а затем ксерогеля. Во-первых, двухвалентные атомы (ионы) кобальта теперь не столько замыкают неорганические полимерные цепи, разрыхляя структуру, сколько ограничивают пространственный рост агрегатов по всем направлениям. Разветвленность агрегатов в растворе-золе уменьшается, что существенно сказывается на удельной площади поверхности системы. Во-вторых, за счет флуктуаций состава повышается вероятность локального скопления атомов (ионов) кобальта, что приводит к образованию двухфазной системы. Этот процесс образования второй фазы усугубляется по мере развития гелеобразования, так как разветвленные неорганические агрегаты в основном состоят из силиконовых цепочек $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$.

Как видно из рисунка 4.2, удельная площадь поверхности резко уменьшается при изменении состава системы от 30%CoO-70%SiO₂ к 50%CoO-50%SiO₂, в отличие от системы SiO₂-SnO₂, в которой концентрационное уменьшение происходит постепенно. По-видимому, атомы олова (как изовалентные атомам кремния) легче замещают атомы кремния в силиконовых цепях развивающегося геля, увеличивая развитость агрегатов. Процесс замещения останавливается с появлением цепей, состоящих только из атомов олова и кислорода, и такие цепи релаксируют с образованием новой фазы SnO₂. В противоположность этому атомы кобальта завершают собой

распространение пространственной сетки. При этом образуются плотные неразветвленные агрегаты.

Таким образом, технологические особенности синтеза (в данном случае – соотношение прекурсоров) уже на стадии создания и созревания золя определяют характеристики конечного образующегося материала. Образование отдельного кластера в растворе-золе и окончание развития процессов золеобразования прослеживаются в конечном ксерогеле, который формируется после отжига. Результаты измерения удельной поверхности могут служить исходными данными для анализа процессов, происходящих при формировании золя.

Также из рисунка 2 видно, что в большинстве образцов после высокотемпературного отжига при 600 °С удельная площадь поверхности уменьшилась. Это уменьшение прогнозируемо, и его можно интерпретировать как увеличение размеров агломератов в неравновесных наносистемах. Наиболее заметные изменения характерны для диапазона составов от 0 до 50 % CoO.

По результатам измерения удельной площади поверхности, в предположении, что частицы однородны и имеют сферическую форму, был произведен оценочный расчет диаметра агломератов в образце. При расчете использовались данные о плотностях CoO, SnO₂ и SiO₂, которые составляют 6.45, 7.00 и 2.65 г/см³. Результаты расчета диаметра агломератов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Результаты расчета диаметра агломератов [221]

Образец	D, нм (отжиг 400 °С)	D, нм (отжиг 600 °С)
100%SiO ₂	64.69	72.06
15%CoO-85%SiO ₂	5.78	6.72
30%CoO-70%SiO ₂	4.27	6.36
50%CoO-50%SiO ₂	28.63	51.40
70%CoO-30%SiO ₂	10.21	89.30
85%CoO-15%SiO ₂	111.15	496.05
10% SnO ₂ -90%SiO ₂	–	3,55
30% SnO ₂ -70%SiO ₂	–	4,11
50% SnO ₂ -50%SiO ₂	–	4,18
70% SnO ₂ -30%SiO ₂	–	4,70
90% SnO ₂ -10%SiO ₂	–	7,97

Из представленных в таблице 4.1 данных видно, что с увеличением концентрации оксида кобальта выше 30% происходит изменение размеров агломератов в сторону их увеличения. Термообработка образцов приводит к разрастанию наночастиц при повышенных температурах, причем увеличение концентрации оксида кобальта в системе сопровождается увеличением размеров наночастиц [226].

Исследование металлооксидных золь-гель нанокомпозитов методами сканирующей зондовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [227]

Далее с привлечением методов атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования особенностей морфологии и состава поверхности нанокомпозитов $\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$, сформированных золь-гель методом на кварцевых подложках. На рисунке 4.3 представлены типичные морфологии поверхности нанокомпозитных образцов состава а) 15% SnO_2 -85% SiO_2 , полученного при скорости вращения центрифуги 5000 об./мин, б) 85% SnO_2 -15% SiO_2 , 5000 об./мин., в) 85% SnO_2 -15% SiO_2 , 1000 об./мин.

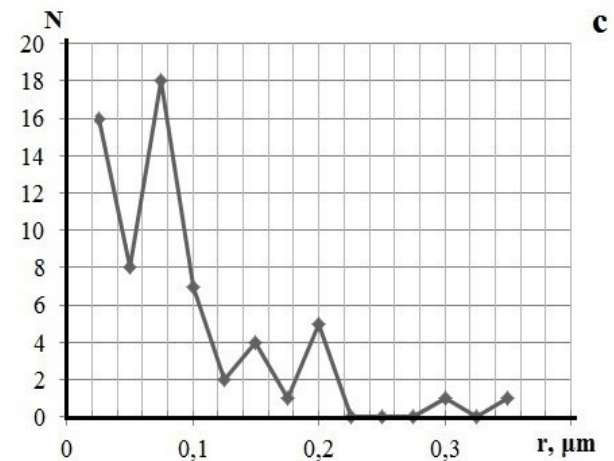
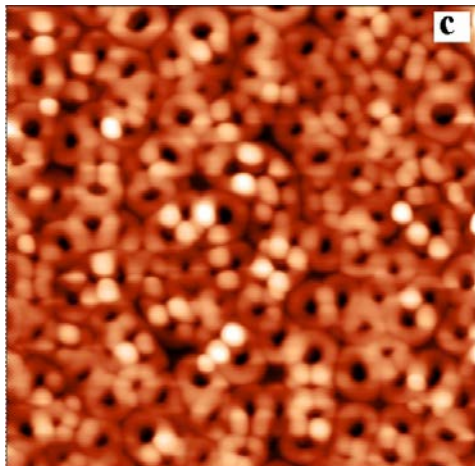
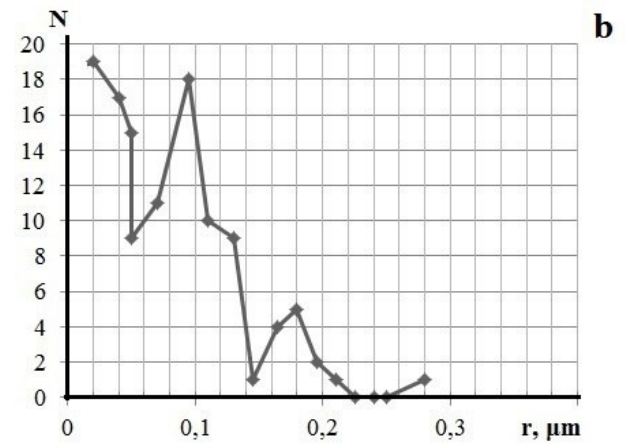
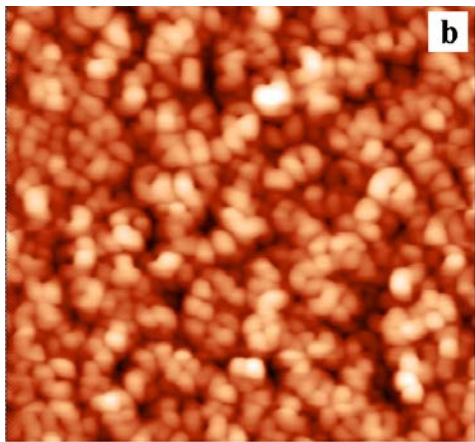
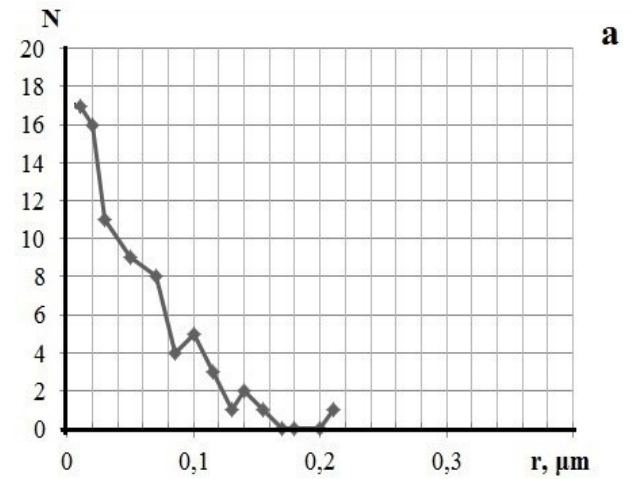
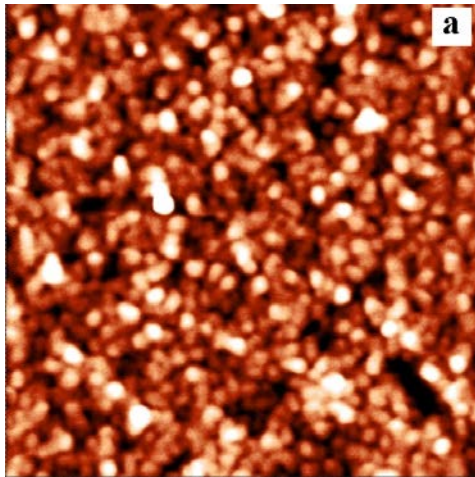


Рисунок 4.3. АСМ-изображение поверхности нанокompозитов а) 15%SnO₂-85%SiO₂, полученного при скорости вращения центрифуги 5000 об./мин, б) 85%SnO₂-15%SiO₂, 5000 об./мин., в) 85%SnO₂-15%SiO₂, 1000 об./мин. Размер области скана 5x5 μm, разброс по высоте 0-20nm.

Рисунок 4.4. Распределение частиц по размерам в образцах, полученных методом золь-гель: а) 15%SnO₂-85%SiO₂, 5000 об./мин б) 85%SnO₂-15%SiO₂ (5000 об./мин), в) 85%SnO₂-15%SiO₂ (1000 об./мин).

Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее выраженной и упорядоченной пористой структурой обладают композитные образцы с содержанием диоксида олова 85 мол. %. При этом уменьшение скорости вращения центрифуги при нанесении золя на подложку приводит к образованию пористой структуры с большим размером пор. Таким образом, среди технологических условий золь-гель синтеза скорость вращения центрифуги при распределении слоя по подложке является достаточно важным параметром.

Обработка АСМ-изображений в программе Gwiddion позволила оценить разброс частиц по размерам (Рисунок 4.4). Следует отметить, что данные распределения характерны именно для выбранной области сканирования, размер которой составлял 5x5 мкм. Обнаружено, что характер распределения частиц по размерам зависит главным образом от состава образца. Количество частиц в слое состава 15%SnO₂-85%SiO₂ монотонно уменьшается с уменьшением их размера. Для образцов состава 85%SnO₂-15%SiO₂ на зависимости наблюдается локальный минимум в области ~50 нм. Полученные данные вполне коррелируют с данными БЭТ.

XPS Sn 3d_{5/2} и O1s спектры золь-гель нанокompозитов SnO₂-SiO₂ (85%:15%) с разложением на компоненты, центрифугирование 3000 об/мин и 4000 об/мин представлены на рисунке 4.5.

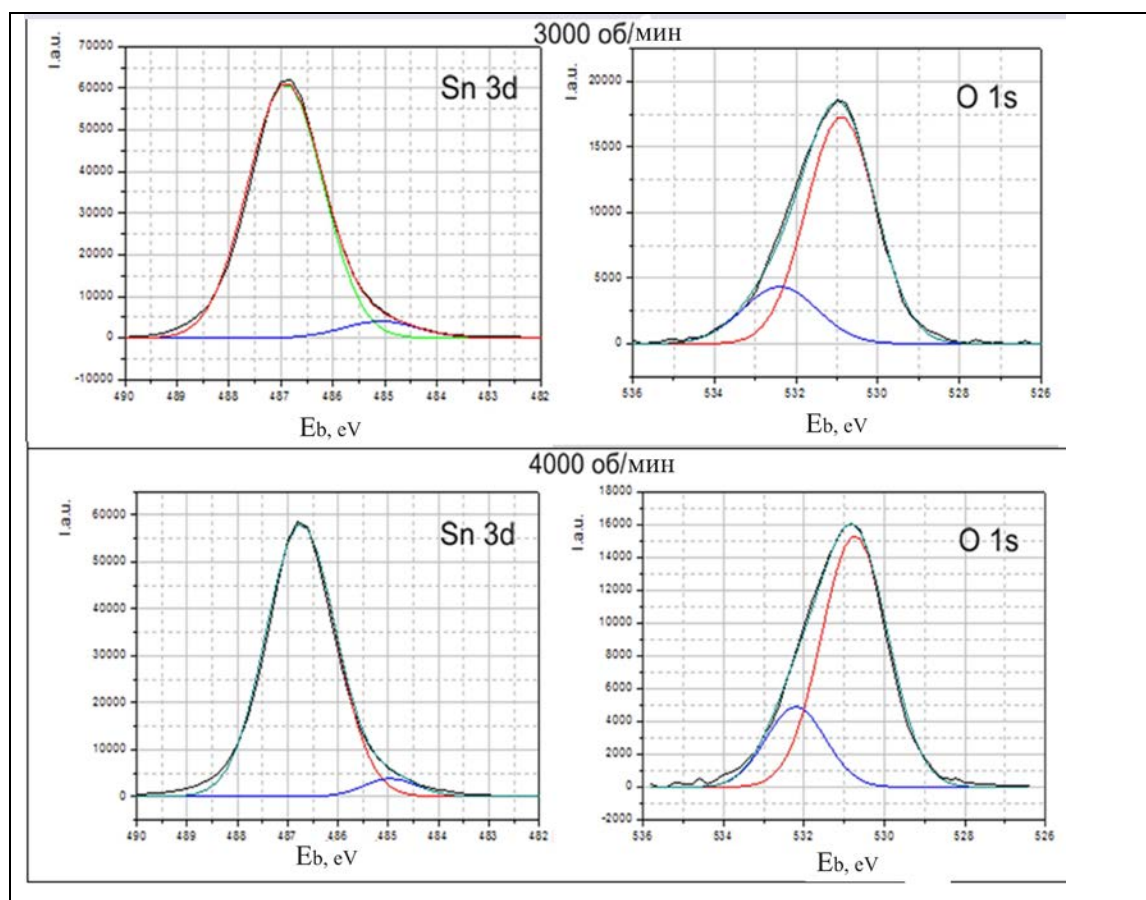


Рисунок 4.5 XPS Sn 3d_{5/2} и O1s спектры золь-гель нанокompозитов SnO₂-SiO₂ (85%:15%) с разложением на компоненты, центрифугирование 3000 об/мин и 4000 об/мин

Анализ формы и положения XPS Sn 3d_{5/2} спектра и их разложение на компоненты показывает, что Sn в поверхностном слое композитов находится преимущественно в виде оксида SnO_x, близкого к диоксиду SnO₂ (компонента спектра с E_b=486,5-487 эВ). При этом наблюдается относительно небольшое количество неокисленного металлического олова (компонента спектра с E_b=485 эВ, NIST XPS database), которое, однако, может играть существенную роль, к примеру, в адсорбционных процессах на поверхности композитов и приводить к изменению функциональных характеристик приборов на их основе относительно ожидаемых. Вследствие достаточно малой концентрации кремния в композитах SnO₂-SiO₂ (85%:15%) XPS Si 2p спектры образцов получились низкоинтенсивными.

Анализ O1s спектров нанокompозитов подтверждает наличие преимущественно диоксида олова в поверхностном слое фольги (компонента с E_b =530.5 эВ). Спектры также содержат две компоненты, вторая, менее интенсивная компонента, соответствует кислороду оксида кремния SiO_x и адсорбированному на поверхности кислороду с E_b=532,5 эВ [227].

Таким образом, установлено, что сформированные нанокompозиты в зависимости от состава и методики получения различаются между собой как распределением по размеру кластеров на поверхности, так и размерами пор. Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что в полученных по данной методике композитах олово присутствует, в основном, в виде диоксида, с небольшой долей неокисленного металлического олова, что может оказывать определенное влияние на функциональные характеристики структуры.

4.2. Особенности формирования золь-гель методом композитов металл (металлоксид)/пористый кремний и их оптические свойства

Особенности формирования золь-гель методом композитов 3d-металл/пористый кремний и их оптические свойства

В данном параграфе, аналогично композитам на пористом кремнии, которые были получены электрохимическим осаждением, представлены исследования особенностей формирования наноструктурированных материалов с железом, кобальтом и никелем, полученных золь-гель методом на подложках пористого кремния, и их оптических характеристик после длительной выдержки в естественных условиях.

Пористый кремний с развитой структурой пор получали электрохимическим травлением легированных фосфором подложек монокристаллического кремния марки КЭФ (111), удельным сопротивлением $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, в спиртовом растворе плавиковой кислоты [16,191]. Осаждение металла в пористый слой происходило как нанесение золя, состоящего из хлорида соответствующего металла: железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), и кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и тетраэтилортосиликата (ТЕОС), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ так, чтобы конечный состав пленки после отжига содержал 90 мол. % металлооксида к 10 мол. % SiO_2 [16].

Золи распределяли на поверхности подложек с помощью центрифуги (3000 об/мин) и подвергали термической обработке при температуре 600 °С. Использование ТЭОС обусловлено хорошими пленкообразующими качествами и технологической совместимостью с поверхностью пористого кремния [128].

Растровые изображения поверхности образцов были получены на электронном микроскопе компании JEOL – JSM 6380LV, на нем же с использованием приставки микроанализа энерго-дисперсионном спектрометре INCAx-sight проведен элементный анализ состава образцов. Для получения информации о распределении металла по глубине в ФТИ УРО РАН, г. Ижевск, было проведено исследование образцов нанокompозитов методом электронной Оже-спектроскопии на приборе Оже - микрозонд JAMP - 10S (производства фирмы JEOL, Япония). Получены Оже – спектры всех образцов без травления и с травлением ионами аргона. Травление ионами аргона проводилось в следующем режиме: энергия 3 кэВ; ток 10^{-5} А; диаметр пучка = 1 мм; скорость ионного травления $\approx 40 \text{ \AA}/\text{мин}$. Степень очистки поверхности контролировали по Оже-пикам углерода. ИК-спектры пропускания были получены на ИК Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker). Кроме того, для всех образцов были проведены исследования фотолюминесценции. Измерения спектров ФЛ проводились на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе с монохроматором МДР-4. Для возбуждения фотолюминесценции был использован лазер с длиной волны излучения 337нм.

Как было показано ранее, люминесценция и другие функциональные характеристики пористого кремния, как правило, сильно меняются в течение первых нескольких недель с его получения, и практически перестают меняться после полугода выдержки на атмосфере. Поэтому для того, чтобы определить условно «конечные», стабильные характеристики полученных композитов, исследования образцов проводились после выдержки на атмосфере в лабораторных условиях в течение 6 месяцев.

На рисунке 4.6 и 4.7 представлены РЭМ – изображения сколов и поверхности пористого кремния, отожженного при 600°C , и нанокompозитов с осажденным железом на основе пористого кремния. РЭМ – изображения образцов с осажденным кобальтом и никелем (Рисунок 4.7) от образцов с осажденным железом отличаются незначительно.

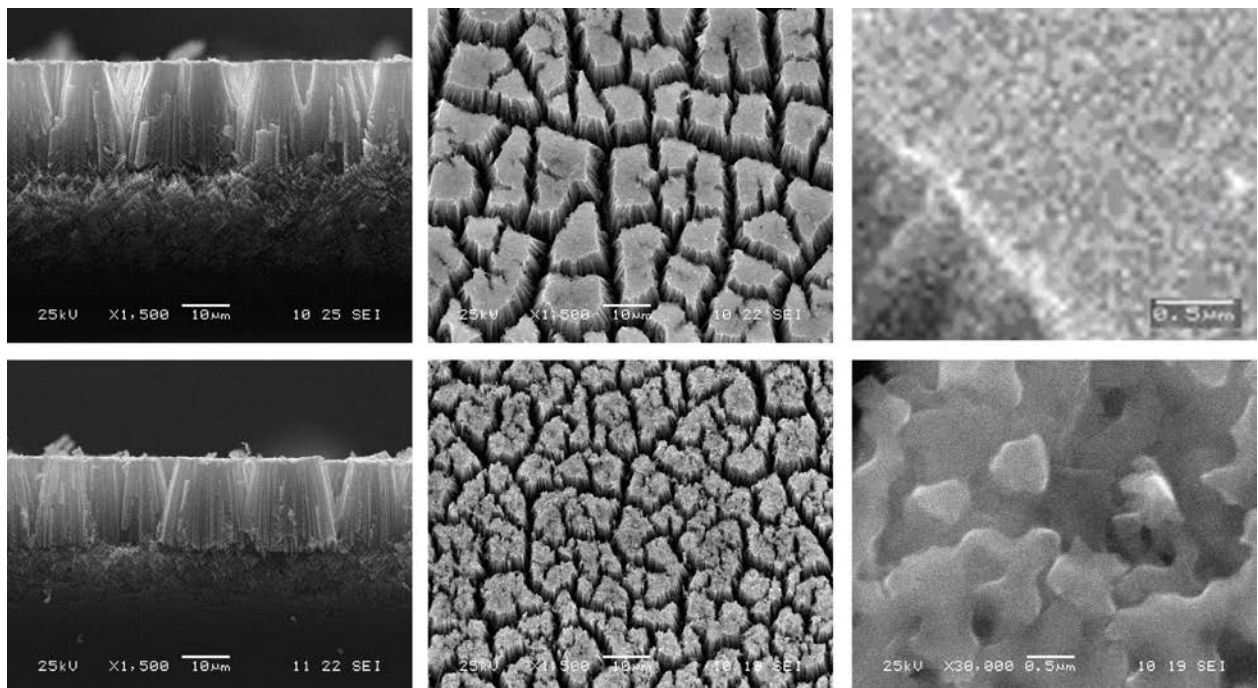


Рисунок 4.6 РЭМ- изображения скола, поверхности образцов пористого кремния (после отжига 600°C , верх) и скола поверхности образцов пористого кремния с осажденным железом (низ).

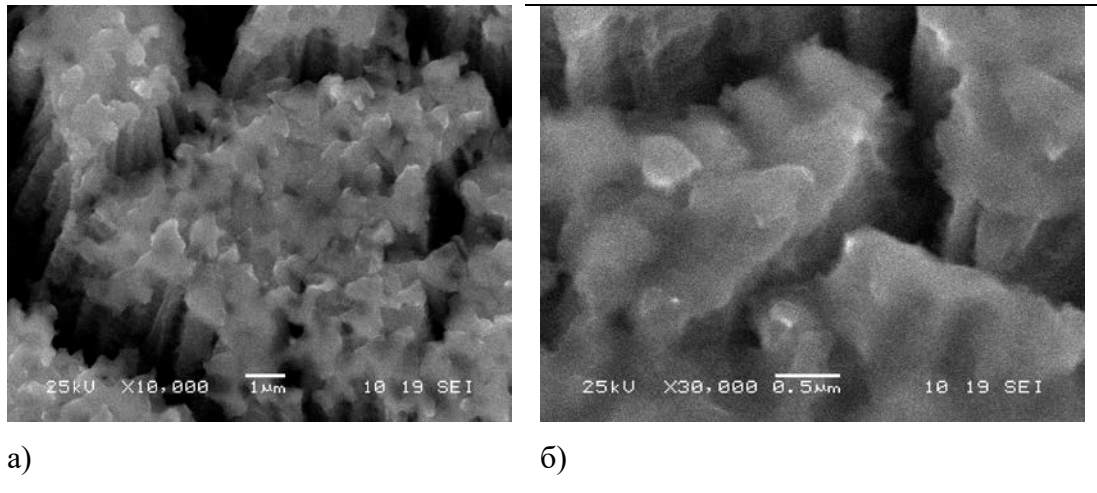


Рисунок 4.7 РЭМ- изображения поверхности образцов пористого кремния por-Si (Co) и por-Si (Ni) .

Данные РЭМ показали, что толщина пористого слоя всех образцов составляет ~ 20 мкм. Толщина переходного слоя между верхним пористым слоем и подложкой монокристаллического кремния ~ 10 мкм. В результате отжига за счет различия в коэффициентах термического расширения пористого слоя и подложки и дополнительного окисления на поверхности por-Si образовались V-образные канавки с шириной порядка нескольких мкм. На разделенных канавками островках наблюдаются вертикальные магистральные поры размером ~ 200 нм. Данные микроанализа с поверхности образцов оценивают присутствие осажденных металлов в количестве 2-6 ат. % в зависимости от осаждаемого металла. На поверхности нанокомпозитов проявляется более выраженный рельеф с включенными частицами диаметром до 0.5 мкм по сравнению с исходным por-Si .

Подробное исследование состава поверхности образцов было проведено с использованием метода Оже-спектроскопии (Рисунок 4.8). Оже-профили исследованных образцов, приведенные на рисунке 4.8 справа, показывают, что отношение содержания кислорода к кремнию в образцах по глубине меняется незначительно в сторону уменьшения доли кислорода, что вполне соответствует нашим представлениям о составе пористого кремния и нанокомпозитов на его основе [195,228]. Некоторым исключением является нанокомпозит пористый кремний/никель, где данная тенденция наблюдается более резко. Также на поверхности образцов наблюдаются следы углеродных загрязнений, которые исчезают после травления образцов пучком аргона в процессе исследования и которыми объясняется более низкая доля содержания кислорода на самой поверхности образца.

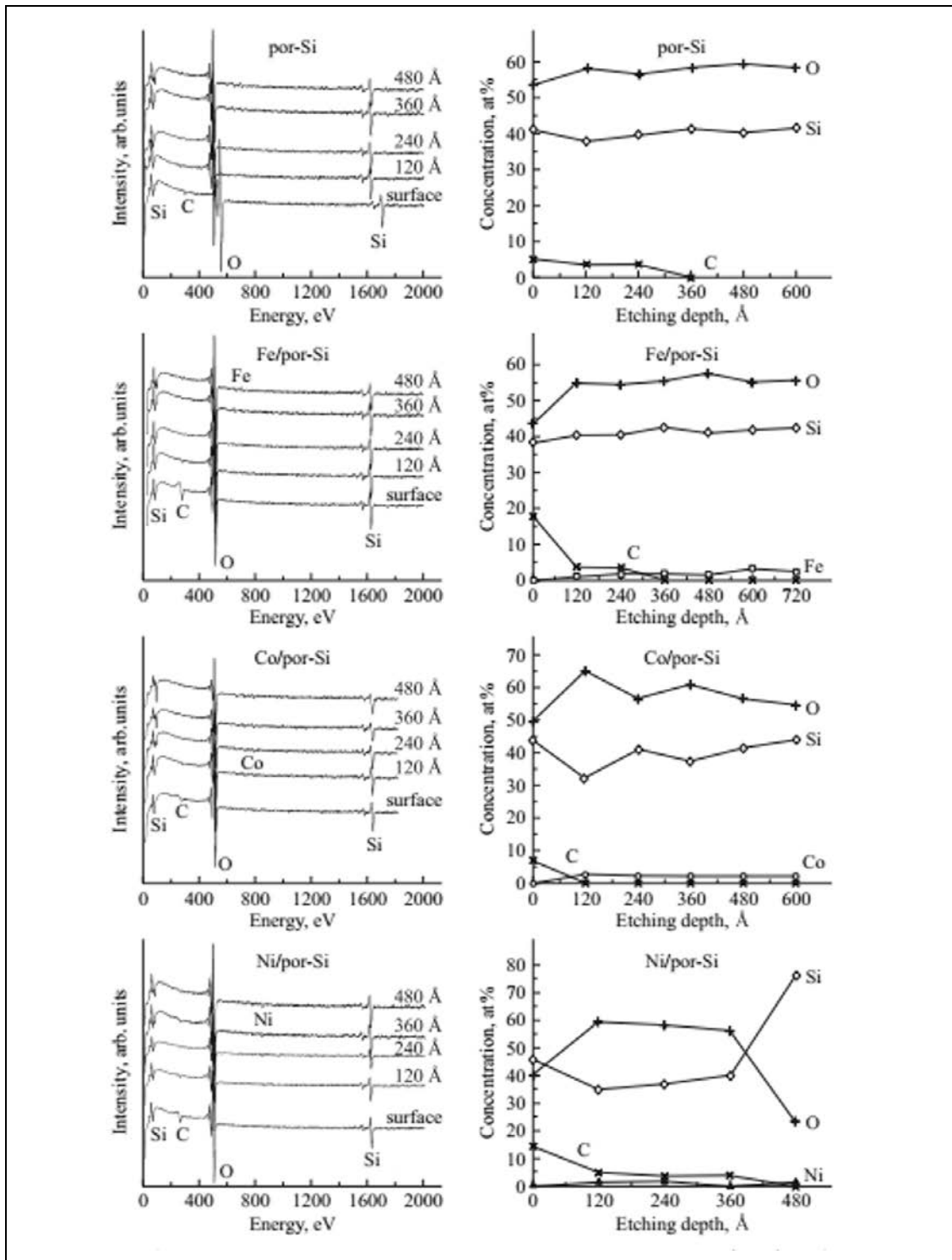


Рисунок 4.8 Оже-спектры образцов por-Si и пористого кремния с осажденными металлами (слева), профили относительной концентрации элементов в образцах por-Si с осажденными металлами (справа).

Следует отметить, что по сравнению с электрохимической методикой формирования композитов 3d-металл/пористый кремний [195], золь-гель методика позволяет добиться более ровного распределения металла по глубине в поверхностном пористом слое образца.

Результаты, полученные с использованием Оже-спектроскопии, на глубине анализа от 0 до 600 Å подтвердили данные микроанализа о наличии металлов в поверхностном слое нанокompозитов. Содержание металла в поверхностном слое составляет 2-5 % и остается постоянным на исследуемой глубине 120-600 Å. При этом непосредственно на поверхности образцов Оже-профили не показывают наличие металлов, что может быть обусловлено особенностями нанесения металла методом золь-гель на пористый слой и/или присутствием некоторого количества углеродных загрязнений.

Для того чтобы получить данные о химических связях и их возможных деформациях не только на самой поверхности, но и в объеме исследуемых нанокompозитов, а также оценить влияние осаждения металлов на состав пористого кремния, были проведены исследования с использованием метода ИК-спектроскопии.

На рисунке 4.9 представлены ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния и нанокompозитов на его основе.

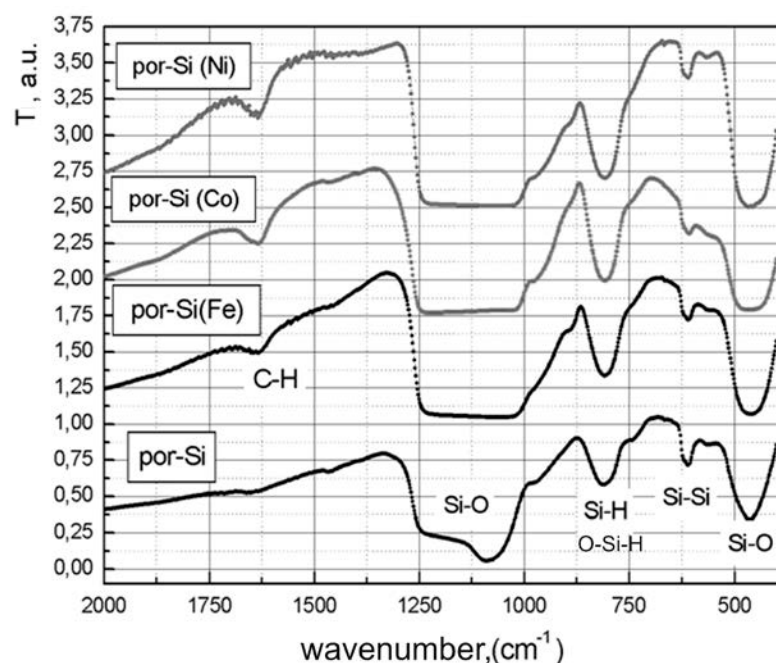


Рисунок 4.9. ИК-спектры образцов пористого кремния и пористого кремния с осажденными металлами.

Анализ ИК-спектров пропускания полученных нами образцов пористого кремния и нанокompозитов на их основе проводился в соответствии с литературными данными [9]. Наблюдаемые на спектрах полосы поглощения приведены в таблице 1.

По сравнению со спектрами исходного пористого кремния у всех образцов с осажденными пленками металлов наблюдается некоторое уширение полосы в области 450 см⁻¹, а также уширение полосы и исчезновение особенностей в области 1060 – 1300 см⁻¹,

соответствующих связям кремний - кислород, что может свидетельствовать о разупорядочении оксида кремния на поверхности при осаждении металлических пленок.

Полоса поглощения, соответствующая связям кремний – кремний (616 см⁻¹) у нанокмозитов спустя полгода после получения образцов выражена достаточно слабо. Особенности в области 1000 см⁻¹ и 1650 см⁻¹ на спектрах образцов с осажденными металлическими пленками, отсутствующие на спектрах исходного пористого кремния, соответствуют остаточным связям, характерным для спиртов, являющихся производными распада ТЕОС из золя осаждения.

Таблица 1. Полосы пропускания, наблюдаемые в ИК-спектрах пористого кремния и нанокмозитов железа, кобальта и никеля на его основе [154].

Волновое число, см ⁻¹	Тип колебаний
484	Si–O–Si деформационные крутильные
616	Si–Si валентные симметричные
664	SiH маятниковые
760	Si–C валентные продольные
804	SiH ₂ скручивающие, SiH (Si ₂ O)
832	SiF ₂ валентные продольные, O ₂ – Si – OH.
880	O ₃ -SiH скручивающие
906	SiH ₂ ножничные
946	SiF ₃ валентные продольные
990	C–H (спирт)
1060	Si–O–Si валентные (TO)
1105	Si–O–Si ассиметричные колебания мостикового кислорода
1170	Si–O–Si валентные (LO)
1620	C–H (спирт)

Особо следует отметить увеличение интенсивности полосы поглощения ИК-спектра образцов с осажденными металлами в области 800-950 см⁻¹, характерной для различных видов связей Si–H и O–Si–H. Это свидетельствует о сохранении водорода в порах при покрытии поверхности образцов металл-оксидной пленкой, что хорошо согласуется с результатами наших предыдущих исследований по композитам, сформированным электрохимическим путем[106]. Данная особенность формирования композитов с металлами на основе пористого кремния

может иметь достаточно важное практическое значение в технологиях формирования топливных элементов для водородной энергетики.

Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния и нанокмозитов с 3d – металлами на его основе, полученные при возбуждении источником с длиной волны 337 нм через полгода после получения образцов, представлены на рисунке 4.10

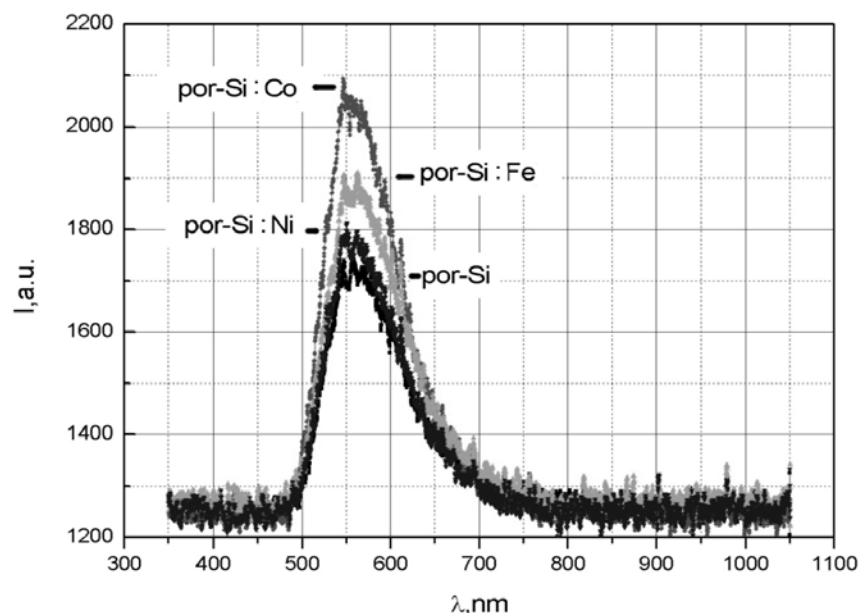


Рисунок 4.10. Спектры ФЛ образцов пористого кремния (после отжига) и пористого кремния с осажденными золь-гель методом металлами.

Пик полосы ФЛ как исходного пористого кремния, так и пористого кремния с золь-гель осажденными 3d-металлами находится в области 560 нм (2,21 эВ), характерной для por-Si после отжига [128], при том, что в пористом кремнии без отжига, как и в электрохимических композитах на его основе, пик ФЛ находится в пределах 600 -700 нм (~1.6-2 эВ). Практически важным результатом для применения в современной оптоэлектронике является то, что интенсивность фотолюминесценции нанокмозитов с осажденными металлами через полгода выдержки на атмосфере выше, чем у пористого кремния после полугодового старения в тех же условиях. При этом наиболее яркая фотолюминесценция наблюдается у образцов нанокмозитов с осажденным кобальтом. Это свойство композитов достаточно хорошо согласуется с известными литературными данными, в том числе нашими, полученными на подобных структурах [85,106]. Как и для случая образцов, полученных электрохимическим осаждением металлов, данное свойство можно объяснить формированием на поверхности пористого слоя тонкой металл-оксидной пленки, которая препятствует проникновению вглубь пор кислорода, ведущего к деградации его оптических характеристик [106]. Кроме того, можно предположить, что поступающий из атмосферы на поверхность образцов кислород расходуется,

в первую очередь, на окисление металла, как более химически активного элемента, замедляя окисление матрицы пористого кремния и деградацию его люминесценции. Другими словами, на скорость естественного старения и сопутствующего изменения функциональных характеристик композитов могут влиять и морфология и фазовый состав металлоксидной пленки на поверхности.

Таким образом, в параграфе представлены исследования состава и оптических свойств композитов на основе пористого кремния с осажденными золь-гель методом железом, кобальтом и никелем. Показано, что осаждение металлоксидных пленок 3d-металлов золь-гель методом на поверхность пористого кремния способствует повышению интенсивности и стабилизации фотолюминесценции, а также сохранению водорода в пористом слое, при этом пик ФЛ полученных композитов смещается в сторону меньших длин волн.

Особенности формирования золь-гель методом наноструктурированных систем на основе оксидных фаз олова и индия в матрице пористого кремния и их оптические свойства.

Аналогично было проведено исследование особенностей оптических свойств наноструктурированных материалов на основе оксидов олова и индия, полученных золь-гель методом на подложках пористого кремния и сравнение их с характеристиками исходной матрицы. Композиты на основе оксида олова и индия синтезировали из золь на поверхности пористого кремния двумя способами. В первом способе фиксированное дозатором кол-во золя распределяли на поверхности подложек с помощью центрифуги (3000 об/мин) и подвергали термической обработке при температуре 600 °С. На рисунках полученные таким способом образцы обозначены как por-Si:Sn(centr) и por-Si:In(centr). Во втором способе свежеприготовленные образцы пористого кремния свежеприготовленные образцы пористого кремния на длительное время (30 мин, 60 мин.) помещались в раствор золя осаждаемого металла с последующим отжигом при температуре 600 °С. Они обозначены на рисунках как por-Si:Sn(sol.) и por-Si:In(sol.). Подложки пористого кремния с развитой структурой пор получали электрохимическим травлением подложек марки КЭФ (111), по стандартной методике, так же, как и для 3d-металлов.

Для получения пленочных наноструктур на основе диоксида кремния был выбран ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, и неорганические соли олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и индия ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Соотношение в золе неорганической соли металла и ТЭОС составляло 90:10 мол%. Исследования образцов проводились после выдержки на атмосфере в лабораторных условиях в течение 6 месяцев. Были получены растровые изображения поверхности образцов, сняты ИК-спектры пропускания и проведены исследования фотолюминесценции при возбуждении лазером с длиной волны 337 нм.

РЭМ – изображения образцов, полученные как с использованием центрифугирования, так и при длительном химическом осаждении, для обоих металлов выглядели очень похоже друг на друга и на аналогичные изображения, полученные для нанокompозитов 3d-металлов, так что мы приводим одну характерную подборку снимков поверхности и скола образцов (Рисунок 4.11). По-видимому, при золь-гель методике формирования систем металл(металлоксид)/por-Si, рельеф исходной подложки пористого кремния преимущественно задает конечную морфологию композита .

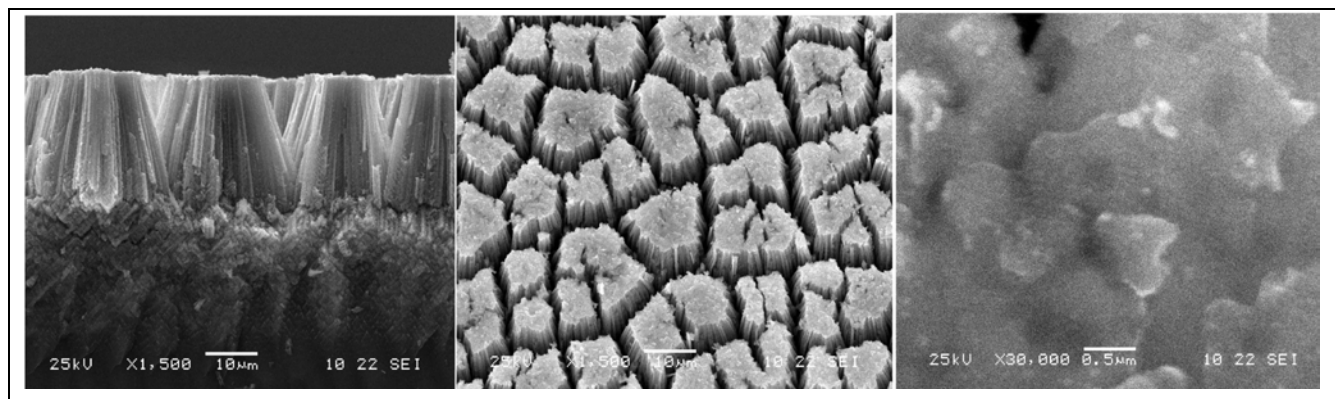


Рисунок 4.11. РЭМ - изображения скола и поверхности и образцов пористого кремния с осажденным оловом.

Данные микроанализа с поверхности образцов показывают присутствие осажденных металлов в количестве 3–5 ат%. На поверхности нанокompозитов проявляется выраженный рельеф с включенными частицами диаметром до 0.5 мкм.

На рисунке 4.12 представлены ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния и нанокompозитов с оловом и индием на его основе. Диапазон съемки ИК-спектра данной методикой составляет от 400 до 4500 см^{-1} , однако в области волновых чисел 2500 – 4500 см^{-1} не наблюдалось выраженных полос поглощения и поэтому мы приводим спектр в диапазоне 400-2500 см^{-1} . Анализ ИК-спектров пропускания полученных образцов проводился в соответствии с данными работы [154].

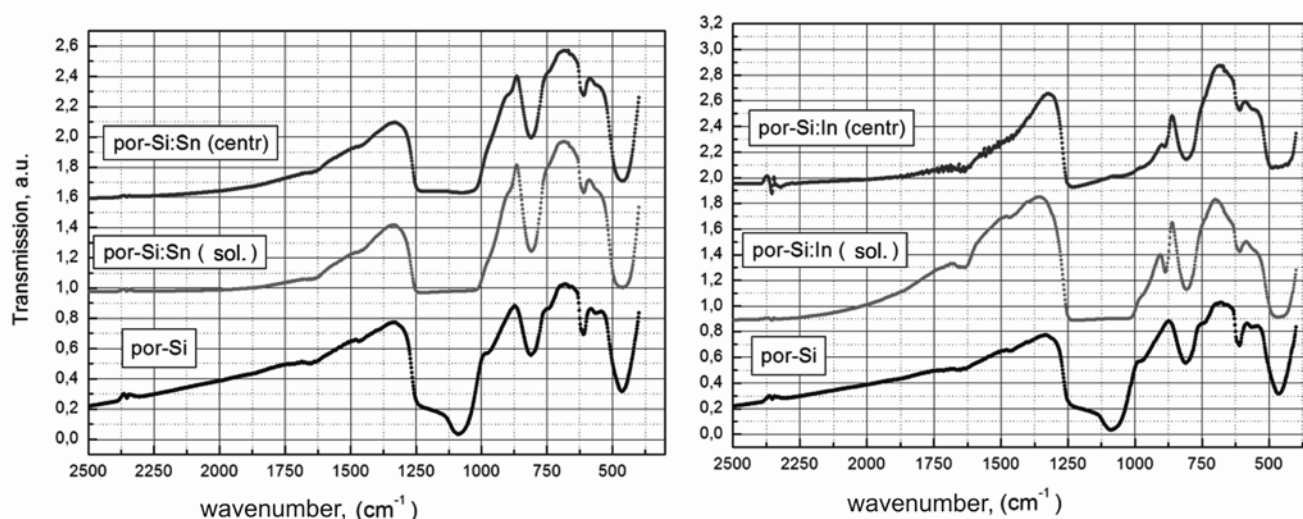


Рисунок 4.12. Спектры ИК пропускания образцов пористого кремния и пористого кремния с осажденными оловом и индием.

По сравнению со спектрами исходного пористого кремния у всех образцов с осажденными пленками металлов наблюдается некоторое уширение полосы поглощения в области 450 см^{-1} , а также уширение полосы и исчезновение особенностей в области $1060 - 1300\text{ см}^{-1}$, соответствующих связям кремний – кислород [154], что может свидетельствовать об изменении степени окисления кремния и соотношения фаз, содержащих различные связи кремний – кислород и кремний-кремний на поверхности, при осаждении металлических пленок. Аналогичная картина наблюдалась и в случае осаждения на пористый кремний 3d-металлов. Особенности в области 1000 см^{-1} и 1650 см^{-1} на спектрах образцов с осажденными металлическими пленками, отсутствующие на спектрах исходного пористого кремния, соответствуют остаточным связям, характерным для спиртов, являющихся производными распада ТЕОС из золя осаждения. Также наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения ИК-спектра образцов с осажденными металлами в области $800 - 950\text{ см}^{-1}$ характерной для связей SiH, SiH₂, и Oх-Si-Hу по сравнению с образцами исходного пористого кремния. Для образцов, полученных длительным химическим осаждением в металлосодержащих золях, эти линии выражены более интенсивно по сравнению с образцами, полученными центрифугированием. Высокая интенсивность полос поглощения, характерных для связей SiH, SiH₂, и Oх-Si-Hу у образцов с осажденными оловом и индием и выдержанных на атмосфере в течение полугода, по сравнению с исходным пористым кремнием, указывает на сохранение водорода в порах при формировании на поверхности композитного слоя с включениями оксидов металлов [106,229].

Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния и нанокompозитов с оловом и индием на его основе, полученные при возбуждении источником с длиной волны 337 нм через полгода после получения образцов, представлены на рисунке 4.13

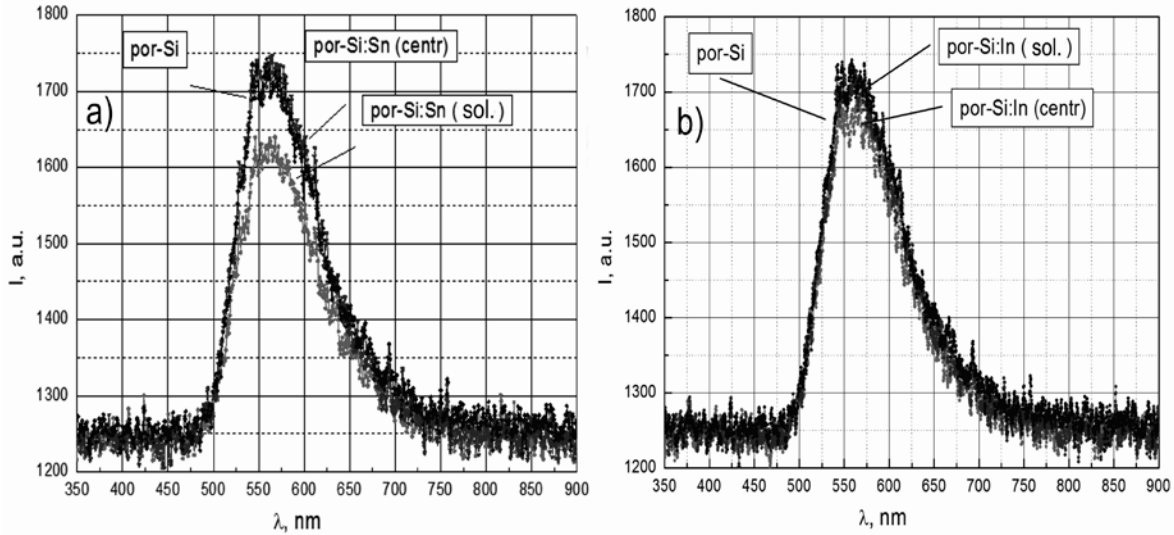


Рисунок 4.13. Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния (после отжига) и пористого кремния с осажденными золь-гель методом а) Sn и б) In.

Пик полосы ФЛ пористого кремния с осажденными золь-гель методом Sn и In находится в области 560 нм (2,2 эВ), как и в случае для 3d-металлов. Хорошим практическим результатом является то, что осаждение олова и индия не снижают интенсивность фотолюминесценции пористого кремния, при этом, как показано в работе [16] значительно увеличивают его селективность как сенсора различных газов. Таким образом, в исследуемых структурах наблюдается новый кооперативный эффект, т.е. новая физическая единая система por-Si матрицы и золь-гель слоя обладает улучшенными характеристиками по сравнению с исходными компонентами. При этом интенсивность ФЛ у образцов, полученных применением центрифугирования золя по поверхности перед отжигом немного выше, чем без использования этой процедуры.

Поскольку все образцы, как с 3d-металлами, так и со Sn и In, были получены в один день, регистрация их ФЛ свойств спустя 6 мес. также проходила в рамках одной съемки, спектры ФЛ можно свести в одну подборку (Рисунок 4.14). Как обсуждалось раньше, наиболее вероятно, что более высокую люминесценцию имеют те композиты, металлическая(металлооксидная) пленка на поверхности которых в большей степени препятствует естественному окислению пористого кремния.

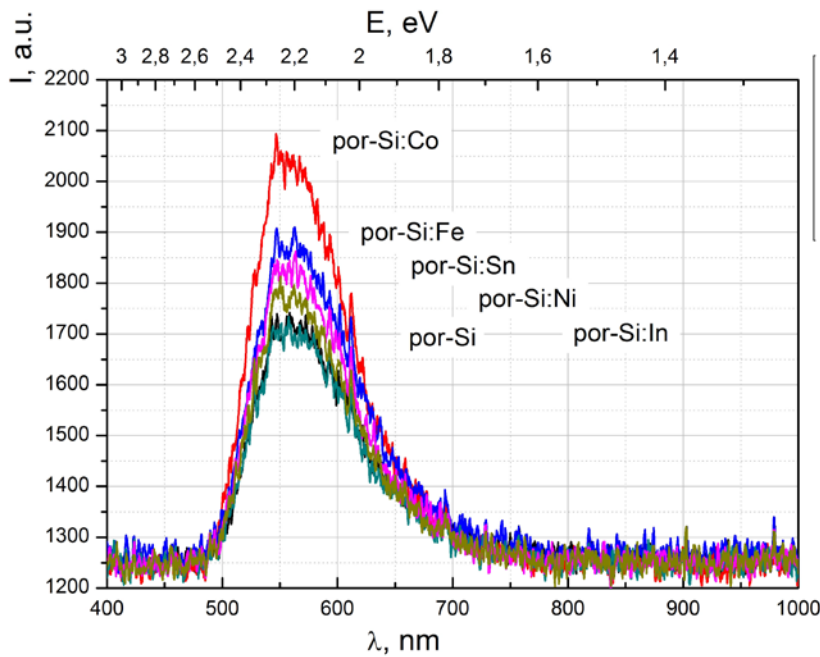


Рисунок 4.14. ФЛ спектры композитов пористого кремния, полученных золь-гель методом (при одинаковых условиях, с исп. Центрифугирования 3000 об./мин), $\lambda_{\text{возб.}} = 337$ нм.

Таким образом, можно сказать, что золь-гель является достаточно стабильным и воспроизводимым методом создания пленочных композитов на пористом кремнии с точки зрения морфологии и оптических свойств. Осаждаемые металлы (по данным Оже-спектроскопии) достаточно равномерно распределяются по глубине на поверхности образующегося композита, в то же время управление глубиной проникновения в поры металла в рамках данной методики представляется проблематичным. Кроме того, важным технологическим параметром, влияющим на морфологию, состав и оптические характеристики композитов является отжиг, приводящий к частичному растрескиванию поверхности образцов и сдвигу пика ФЛ в сторону меньших длин волн по сравнению с исходным пористым кремнием (с 600-650 нм у исходного до 550 нм).

4.3. Сенсорные характеристики золь-гель нанокompозитов металл (оксид металла)/пористый кремний

В данном параграфе продолжается обсуждение особенностей формирования наноструктурированных материалов на основе оксидов олова, железа и никеля, полученных золь-гель методом на подложках пористого кремния и проводится сравнение их сенсорных характеристик с характеристиками металлооксидных пленок, полученных на подложках монокристаллического кремния и стекла [16,66].

Создание газочувствительных композитных материалов с высокой чувствительностью и селективностью и их совмещение с традиционной кремниевой технологией является актуальной задачей для мультисенсорных систем. В качестве газочувствительного материала для сенсоров используются многие оксиды металлов: Cr_2O_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , NiO , CuO , ZnO , SrO , TiO_2 , SnO_2 , Co_3O_4 , WO_3 , V_2O_3 и др. При этом важным фактором при синтезе газочувствительных сенсорных материалов является развитость поверхности, достигаемая путем создания наноструктур, имеющих большую площадь поверхности, в том числе на основе пористого кремния [16,65,66,218,230].

Наночастицы на основе оксида никеля, железа и олова синтезировали из золь на подложках монокристаллического кремния, легированного фосфором КЭФ (111), пористого кремния и стеклянных подложках. Золи распределяли на поверхности подложек с помощью центрифуги (3000 об/мин) и подвергали термической обработке при температуре 600 °С. Подложки пористого кремния с развитой структурой пор получали электрохимическим анодированием монокристаллического кремния, легированного фосфором КЭФ (111), в электролитах на основе HF, как в предыдущем параграфе. Исходные компоненты, использованные для приготовления золь, представляли собой легкогидролизующиеся соединения, которые в результате взаимодействия с водой образовывали полимолекулы или полисольватированные группы. Для получения пленочных наноструктур на основе диоксида кремния традиционно был выбран ТЭОС, $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$. Реакции гидролиза и поликонденсации ТЭОС проводили в присутствии неорганических солей железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Исследования морфологии пленочных наноструктур проводились с применением «полуконтактной» колебательной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью нанолаборатории Ntegra Тегма. Для диагностики поверхности полученных образцов в работе использовались зондовые датчики с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения серий NSG 01 компании NT-MDT с резонансной частотой 150 кГц. Химический состав образцов

определяли с помощью рентгеновского энерго-дисперсионного спектрометра INCAx-sight . Микроанализ образцов подтверждает наличие фаз, содержащих металл на поверхности.

Исследование электрических свойств полупроводниковых нанокомпозитов проводили методом спектроскопии импеданса с помощью импедансметра Z-500P (Элинс) в СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Измерение частотных зависимостей модуля комплексного сопротивления и угла фазового сдвига между током и напряжением в емкостной цепи осуществляли в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц на комбинированной лабораторной установке, сочетающей возможности исследования наноструктур методом спектроскопии импеданса в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов [231-233].

Анализ АСМ изображений пористого кремния и композитов на его основе показал наличие в нем крупных пор размером около 200 нм, проникающих на значительную глубину образца. После осаждения металлооксидных пленок на пористый слой поверхность образцов становится более текстурированной. На поверхности образцов выявлено большое количество наноразмерных гранул (менее 100 нм) и крупных пор.

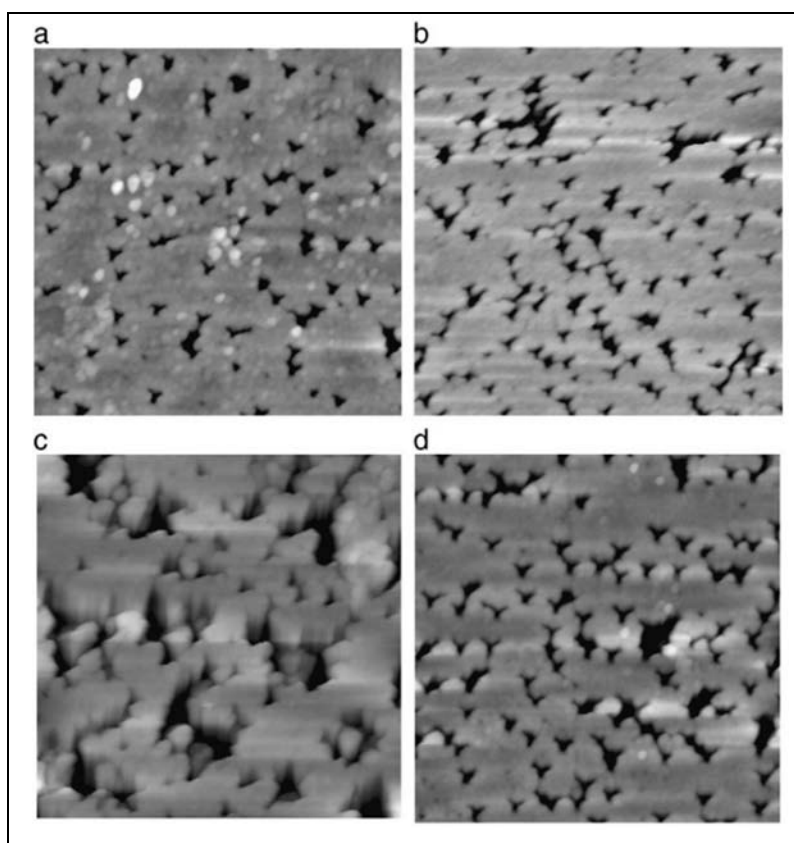


Рисунок 4.15. АСМ-изображения (область сканирования 10 мкм×10 мкм) металлооксидных слоев, выращенных на пористом кремнии золь-гель методом: (a) por-Si, (b) por-Si (Sn), (c) por-Si (Ni), (d) por-Si (Fe).

Полученные АСМ данные (Рисунок 4.15, 4.16) хорошо коррелируют с данными РЭМ, описанными в предыдущем параграфе, что говорит о достаточной воспроизводимости образцов.

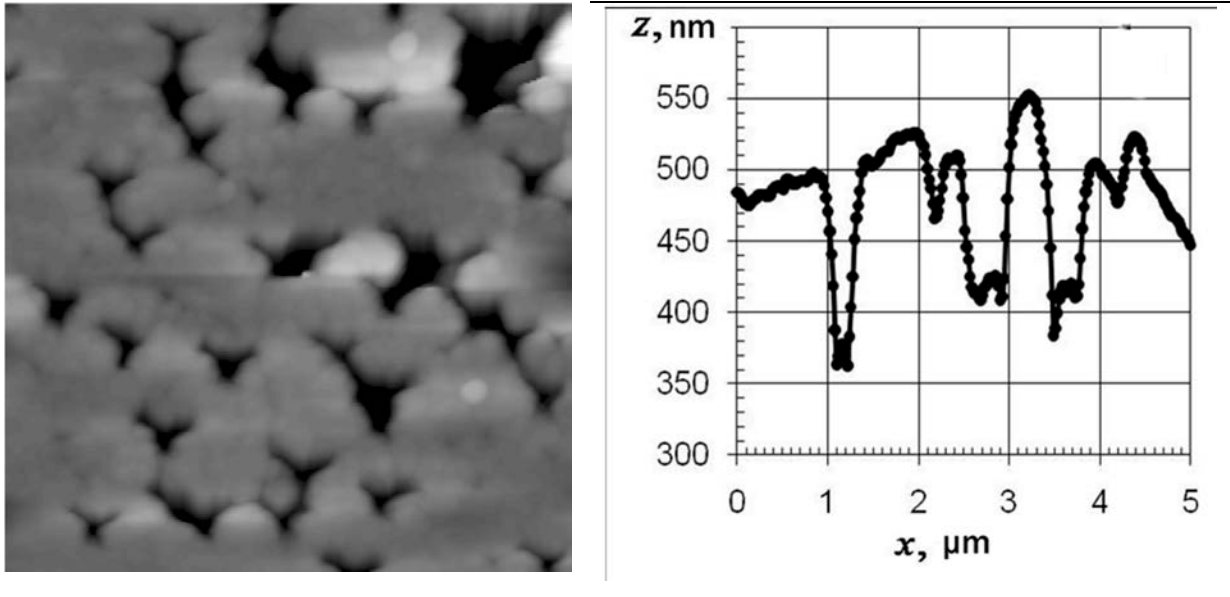


Рисунок 4.16 АСМ-изображение и профиль поверхности пористого кремния с осажденной пленкой оксида железа (5 мкм×5 мкм).

На рисунке 4.17 представлены типичные изображения поверхности (а,с) и фазового контраста металлооксидной пленки, осажденный на стеклянную подложку и подложку монокристаллического кремния.

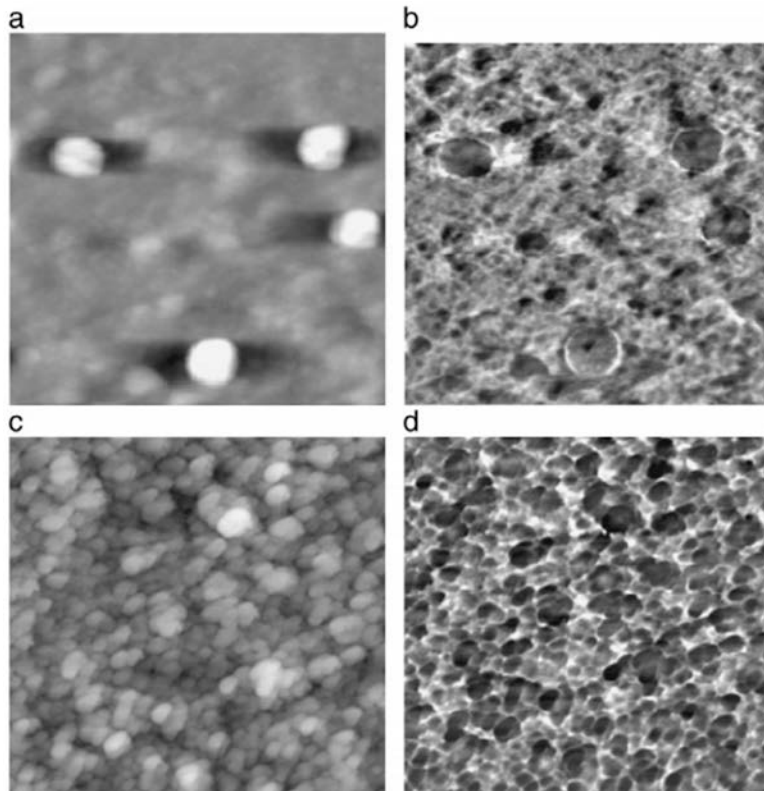


Рисунок 4.17 АСМ-изображения поверхности (а,с) и фазового контраста (b,d) металлооксидной пленки (por-Si(Fe)), осажденный на стеклянную подложку (верх) и подложку монокристаллического кремния (низ). Область сканирования ~ 2 мкм x2 мкм.

В образцах с осажденными металлоксидными пленками на стекло и на кристаллический кремний наблюдалось текстурирование поверхности гранулами диаметром менее 100 нм, при этом на монокристаллическом кремнии гранулы выражены в большей степени, чем на стекле.

Исследования электрических свойств полупроводниковых нанокомпозитов проводили с помощью метода спектроскопии импеданса. Измерение частотных зависимостей модуля комплексного сопротивления и угла фазового сдвига между током и напряжением в емкостной цепи производили в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц на комбинированной лабораторной установке, сочетающей возможности исследования наноструктур методом спектроскопии импеданса в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов. Для обработки экспериментальных данных импеданса использовался метод комплексной плоскости, на которой импеданс, как и любое комплексное число, представлялось в виде зависимостей реальных и мнимых компонент комплексного сопротивления.

На рисунке 4.18 для образцов пористого кремния в полулогарифмических координатах представлены типичные (поскольку съемка каждого образца в каждой среде проводилась несколько раз) частотные зависимости реальных $\text{Re}Z$ (Z') и мнимых $\text{Im}Z$ (Z'') компонент

комплексного сопротивления в атмосфере воздуха при температуре детектирования 300°C (где f – частота, измеряемая в герцах).

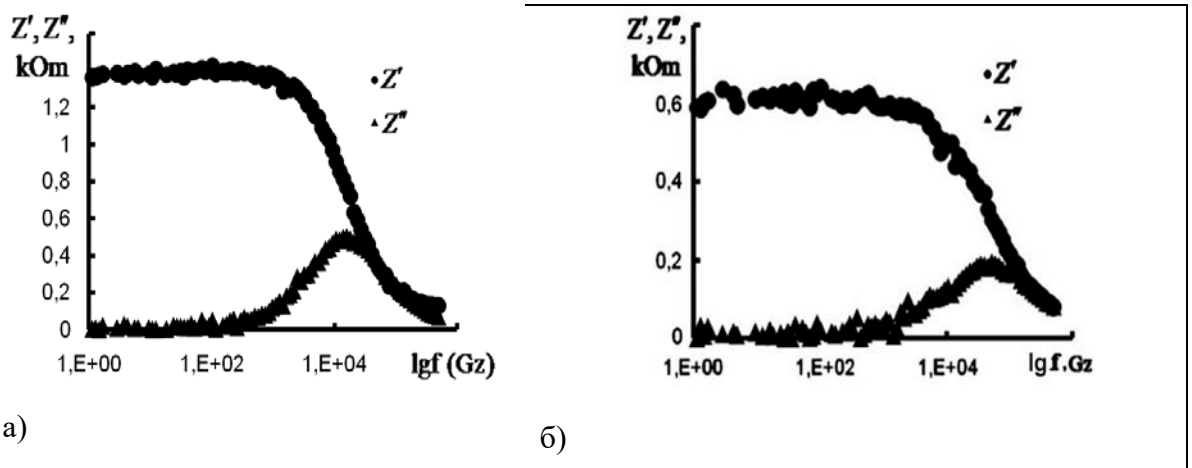


Рисунок 4.18. Частотные зависимости реальных и мнимых компонент комплексного сопротивления пористого кремния в атмосфере а) воздуха и б) ацетона при температуре детектирования 300 °С.

На графике зависимости реактивной составляющей комплексного сопротивления (Рисунок 4) наблюдается релаксационный максимум, удовлетворяющие условию $\omega\tau = 1$, где ω – угловая частота, τ – время релаксации поляризации. На рисунке 4.19а приведены диаграммы Найквиста в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона при температуре детектирования 300 °С для образца, частотные зависимости активной и реактивной составляющих комплексного сопротивления в атмосфере воздуха которых были представлены на рисунке 4.18. На рисунке 4.19 б и в представлены типичные годографы импеданса для образцов исходного por-Si и пористого кремния с осажденным золь-гель методом оксидом никеля в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона и этанола.

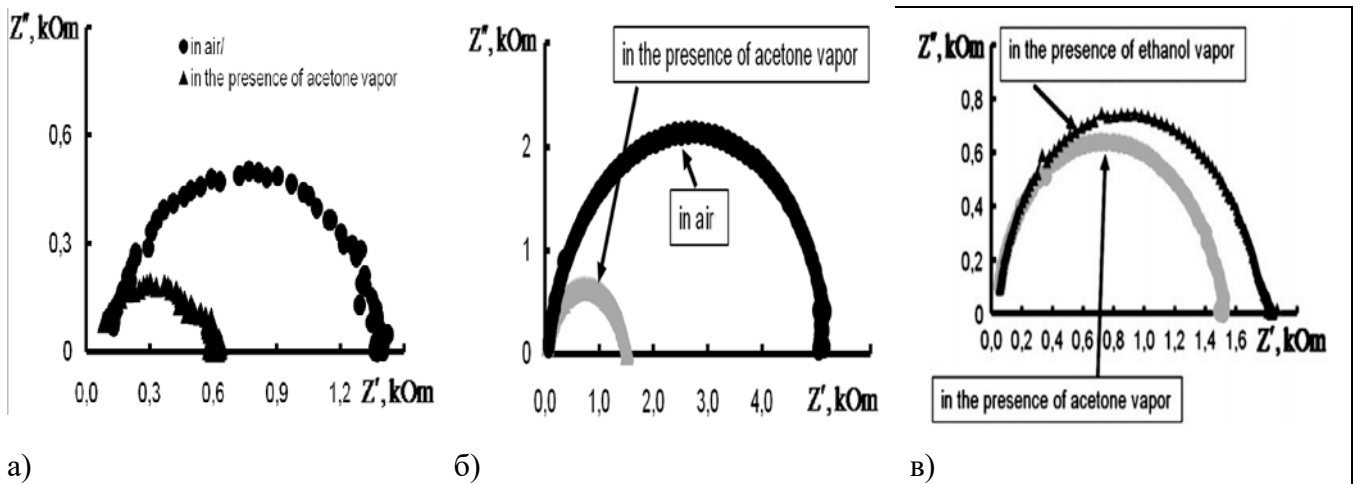


Рисунок 4.19. Типичные годографы импеданса для образцов а) p-type-Si в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона, б) p-type-Si(Ni) в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона, в) p-type-Si(Ni) в присутствии паров ацетона и этанола

Полученные методом спектроскопии импеданса экспериментальные данные, интерпретировались в терминах «эквивалентной электрической схемы», основанной на вероятной физической модели, каждый элемент которой представляет и характеризует электрохимические свойства оксидных слоев, их структурные особенности либо протекающий в исследуемой системе физико-химический процесс.

Годографы импеданса образцов анализировались с помощью программ, написанных в среде LabVIEW. Для описания резистивно-емкостных свойств нанокomпозиционных материалов в эквивалентной схеме использовался элемент постоянной фазы (*CPE* - constant phase element). Введение элемента *CPE* является обобщенным и универсальным приемом при моделировании импеданса обширного класса систем с экспоненциальным распределением параметров, связанных с преодолением энергетического барьера при переносе заряда, а также описывает импедансное поведение, вызванное проявлением свойств фрактальности исследуемых структур в определенном диапазоне частот. Импеданс элемента с постоянной фазой описывался формулой:

$$Z = 1/A(j\omega)^n, \quad (4.1)$$

где A - фактор пропорциональности, n - экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение $-1 \leq n \leq 1$.

Годографы импеданса для полученных образцов, построенные для цепи, состоящей из параллельно соединенных резистора R и элемента постоянной фазы, представляли собой полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс. Следует отметить, что полупроводниковые нанокomпозиты на основе металлооксидов состоят из различных по электрическим свойствам областей. Типичной реакцией такого «разнозаряженного»

полупроводникового материала на приложенное электрическое поле, кроме электропроводности, является поляризация, приводящая к возникновению в материале электрического момента. В подобных неоднородных структурах помимо обычных видов поляризации (электронной, ионной, дипольной, которые могут проявляться или как деформационная или как релаксационная) возможно проявление электрического момента единицы объема за счет накопления зарядов на границе неоднородностей.

Для цепи, состоящей из параллельно соединенных резистора R и элемента постоянной фазы, характеристическое время накопления заряда выражается как

$$\tau = (R \cdot A)^{1/n} = 1/\omega, \quad (4.2)$$

где ω – угловая частота для максимального значения реактивной составляющей комплексного сопротивления (в точке релаксационного максимума на годографе импеданса).

В таблице 4.2 представлены значения угловых частот для максимальных значений реактивных составляющих комплексного сопротивления для некоторых образцов в присутствии паров ацетона, где ω_a – характеристическая частота в атмосфере воздуха, ω_g – характеристическая частота в присутствии паров ацетона. В присутствии восстанавливающего газа (паров ацетона или этанола) релаксационный максимум сдвигался в более высокочастотную область при этом ω увеличивалась в 2-7 раз.

Таблица 4.2. Значения угловых частот для максимальных значений реактивных составляющих комплексного сопротивления для некоторых образцов в присутствии паров ацетона

Подложка	Осажденный металлооксид	$\omega_a, \text{с}^{-1}$	$\omega_g, \text{с}^{-1}$	$\frac{\omega_g}{\omega_a}$
Пористый кремний	-	98 000	282 750	2,9
Пористый кремний	SnO_2	60	124	2,1
Пористый кремний	NiO	28 900	191 000	6,6

При сравнении образцов с наночастицами оксидов металлов, осажденных на три типа подложек (стекло, кремний, пористый кремний) наименьшие значения характеристического время накопления заряда получились у образцов на стеклянных подложках, наибольшие – на пористом кремнии (таблица 4.3).

Таблица 4.3. Рассчитанные значения характеристического время накопления заряда для некоторых образцов

Подложка	Осажденный металлооксид	$\tau_a, \mu s$	$\tau_g, \mu s$
Пористый кремний	-	10,2	3,5
Пористый кремний	SnO ₂	16 648,0	8 078,9
Стекло	SnO ₂	4,1	0,1
Кремний	SnO ₂	3002,9	772,6
Пористый кремний	NiO	34,6	5,2

Выявлено, что при детектировании восстанавливающих газов (паров ацетона и паров этанола) значение сопротивления R уменьшалось, т.е. значения величины стрелы (высоты) сегмента и радиуса окружности уменьшались, а релаксационный максимум сдвигался в более высокочастотную область. Это связано с суммарным эффектом уменьшения области обедненного заряда, модулированием каналов протекания и перезарядки поверхностных состояний.

Величина чувствительности к восстанавливающим газам при температуре детектирования 300⁰C рассчитывалась 2-мя способами:

$$S_{Re} = \frac{ReZ_a}{ReZ_g}, \quad (4.3)$$

где ReZ_a – реальная компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха; ReZ_g - реальная компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента

$$S_{Im} = \frac{ImZ_a}{ImZ_g}, \quad (4.4)$$

где ImZ_a – мнимая компонента комплексного сопротивления в атмосфере воздуха; ImZ_g - мнимая компонента комплексного сопротивления в присутствии газа-реагента. Таким образом, при осаждении металлооксидов золь-гель методом в большинстве случаев наибольшая чувствительность к газам-реагентам наблюдалась на подложках пористого кремния. Анализ экспериментальных результатов позволяет сделать вывод о том, что в условиях изменения газовой среды можно управлять импедансным откликом путем наложения на систему сенсорных структур возмущающего воздействия с переменной частотой, что раскрывает

новые перспективы для увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа «электронный нос» [16].

Таблица 4.4. Значения чувствительности для некоторых образцов

Материал подложки	Осажденный металлооксид	Атмосфера	S_{Re}	S_{Im}
Пористый кремний	-	пары ацетона	1,44	1,61
Кремний	Fe_2O_3	пары ацетона	0,35	0,11
Пористый кремний		пары ацетона	0,63	0,54
Кремний	SnO_2	пары ацетона	1,02	0,84
Пористый кремний		пары ацетона	0,76	1,28
Кремний	NiO	пары ацетона	0,45	0,54
Пористый кремний		пары ацетона	2,84	2,39
Кремний		пары этанола	0,31	0,46
Пористый кремний		пары этанола	1,94	1,9

Кроме того, достаточно успешные опыты с совместным осаждением нескольких металлов (Fe и Ni) золь-гель методом на пористый кремний [234] также показали еще одно перспективное направление развития методик формирования нанокompозитов для нужд сенсорики. Отдельно с особенностями сенсорных свойств и перспективами применения сетчатых наноструктурированных композитов на основе диоксида олова, полученных золь-гель-методом, можно ознакомиться в работе соавторов данного исследования [235].

4.4. Особенности формирования нанокompозитов из тонких слоев олова на пористом кремнии методом магнетронного распыления.

В параграфе с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии были проведены исследования морфологии и состава нанокompозитов из тонких слоев металлического олова на пористом кремнии, сформированных методом магнетронного распыления слоев олова различной толщины на поверхность пористого кремния. Магнетронное распыление, наряду с золь-гель технологией, электрохимическим осаждением является одним из классических, популярных методов формирования нанокompозитов и МДП – структур для оптоэлектроники и сенсорники. Данный метод сравнительно дешев, хорошо отработан на практике и совместим с традиционной технологией обработки кремниевых полупроводниковых структур. Очевидно, что в зависимости от метода осаждения, толщины и морфологии получившейся пленки состав и свойства металлосодержащих слоев могут сильно варьироваться [236-238], однако, в целом полученные магнетронным способом пленки металлов и их оксидов на подложках кремния, кварца и ряда других хорошо себя зарекомендовали как сенсорные структуры с широким диапазоном функциональных характеристик [236].

Пористый кремний (por-Si) был получен электрохимическим травлением кремниевых монокристаллических пластин c-Si (100) n-типа проводимости с удельным сопротивлением $0,2 \text{ Ом}^* \text{ см}$. Использовался стандартный раствор на основе плавиковой кислоты, изопропилового спирта и перекиси водорода [127]. Анодное травление пластин проводили в течение 10 мин. при плотности тока 15 мА/см^2 с последующей промывкой в воде и изопропанол. Пористый слой формировался одновременно с двух сторон пластины, на одну из которых впоследствии наносилось олово для получения нанокompозита Sn/por-Si. Осаждение пленок олова проводилось методом магнетронного распыления в плазмообразующей среде аргона. Остаточное давление в камере магнетрона составляло $5 \cdot 10^6 \text{ мм.рт.ст.}$, давление аргона $10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}$, разрядный ток 60 мА, напряжение 380 В. Осаждение проходило при комнатной температуре, мишенью служило металлическое олово ОСЧ. Скорость осаждения металлической пленки в указанном режиме составляет, согласно калибровочным экспериментам, составляло $\sim 1 \text{ нм}$ в секунду. Время осаждения пленок олова на пористый кремний для исследуемых образцов было $t = 20 \text{ с}$ и 50 с .

Растровые изображения поверхности образцов были получены на электронном микроскопе JEOL – JSM 6380LV. Исследования состава поверхности образцов исходного por-Si и нанокompозитов Sn/por-Si различной толщины были проведены с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии XPS (X-ray photoelectron spectroscopy).

Исследования образцов методом XPS были выполнены на лабораторном спектрометре фирмы SPECS, возбуждение Mg K_α. Анализ состава образцов композитов указанным методом проводился как в поверхностных слоях ~ 1 нм, так и на различной глубине, задаваемой временем травления образца. Травление поверхности в течение 1 мин. и 3 мин. осуществлялось ионами аргона с энергией 4 кэВ, плотность ионного тока составляла 30 мкА/см², скорость травления образцов 2-2,5 нм/мин. Таким образом, глубина анализа образцов данной методикой составляла от ~ 1-2х до 7 нм. Спектры были получены спустя ~ 6 месяцев после получения образцов.

Обработка экспериментальных данных осуществлялась при помощи программного пакета Origin 9.0. Методика определения линии фона, а также его вычитание согласно алгоритмам, предложенным Ширли, были также реализованы с помощью данной программы. При определении энергий связи основных уровней элементов нанокompозита в качестве реперной линии была использована линия C1s естественных углеводородных загрязнений поверхности любого образца, не подвергнутого специальной очистке, приведенная к энергии E_b[C1s]=285 eV. Идентификация XPS основных уровней элементов и их химического состояния проводилась с использованием базы данных рентгеновских фотоэлектронных спектров Национального института стандартов США.

Особенности морфологии нанокompозитов Sn/por-Si со слоями олова различной толщины

На рисунке 4.20 представлены РЭМ - изображения скола и поверхности исходного por-Si и пористого кремния с осажденным оловом Sn/por-Si.

Образцы исходного por-Si имеют морфологию, характерную для образцов пористого кремния [127,237], полученных по описанной в данной работе методике. На поверхности и сколе образцов наблюдаются вертикально ориентированные поры диаметром 50-150 нм. Толщина пористого слоя образцов составила ~ 10-12 мкм.

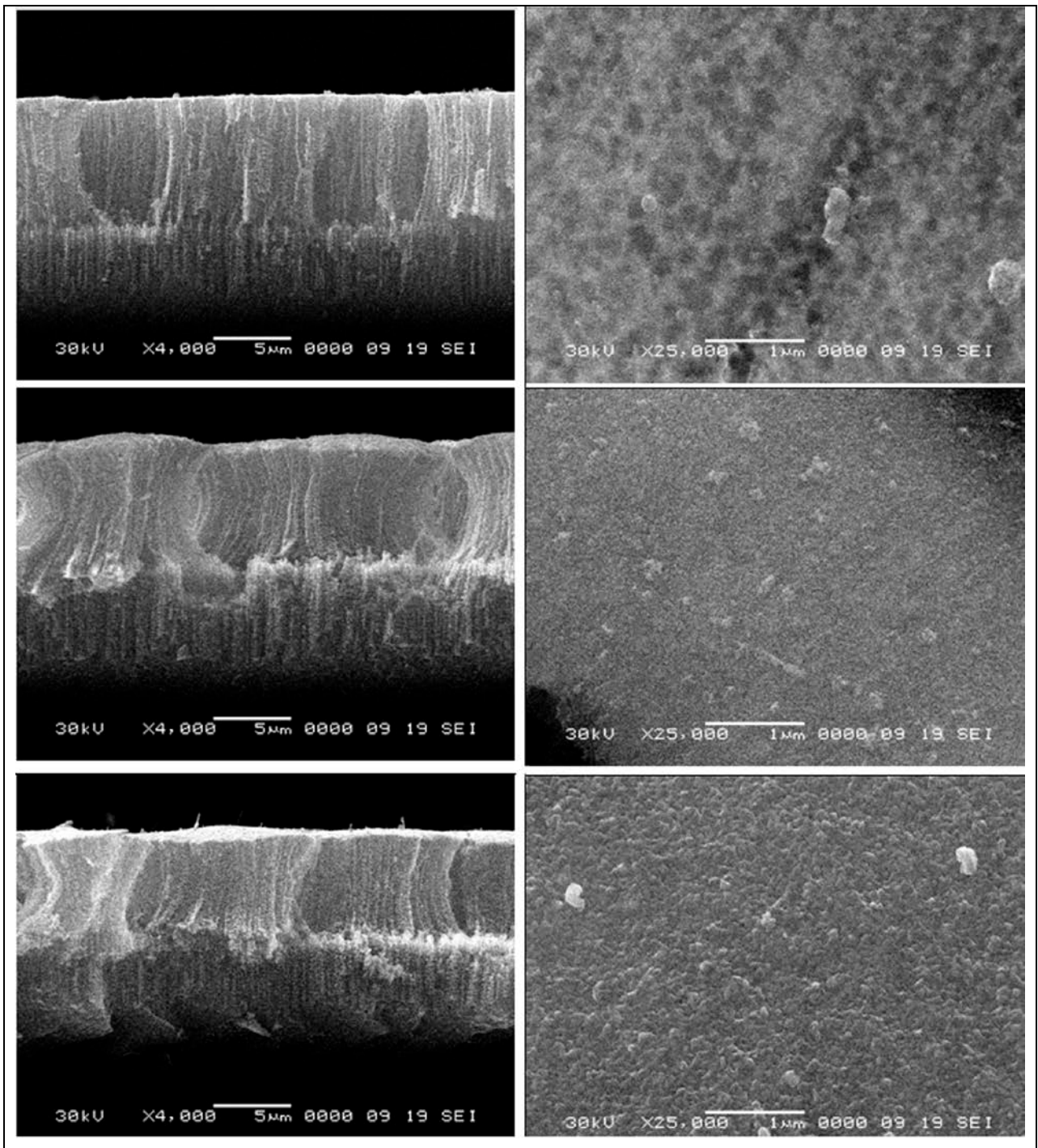


Рисунок 4.20. РЭМ изображения сколов (слева) и поверхности образцов (справа): исходного пористого кремния (верхний ряд) и нанокompозитов Sn/por-Si с тонким слоем олова (средний ряд) и более толстым слоем олова (нижний ряд).

Осаждение олова магнетронным методом в течение 20 сек. и 50 сек. привело к формированию тонких полупрозрачных пленок на поверхности пористого кремния. Результаты РЭМ (Рисунок 4.20) показывают, что поверхность образцов Sn/por-Si по сравнению с исходным пористым слоем становится более гладкой. На РЭМ - изображении поверхности более тонкой пленки просматривается морфология скрытого под ней пористого слоя, которой у более

толстой пленки не наблюдается. Кроме того, на поверхности por-Si и образцов Sn/por-Si наблюдаются макротрещины (Рис 2), возникающие, по-видимому, вследствие возникновения механических напряжений в процессе естественного окисления и манипулирования с образцами. При этом осаждение олова, по данным РЭМ, приводит к дополнительной деформации пористого слоя. Большая глубина резкости на РЭМ изображениях образцов Sn/por-Si по сравнению с por-Si (Рисунок 4.21) может объясняться декорирующим действием олова, которое при осаждении проникает вглубь пор и осаждается на боковых поверхностях кремниевых наностолбов и проникает в поры.

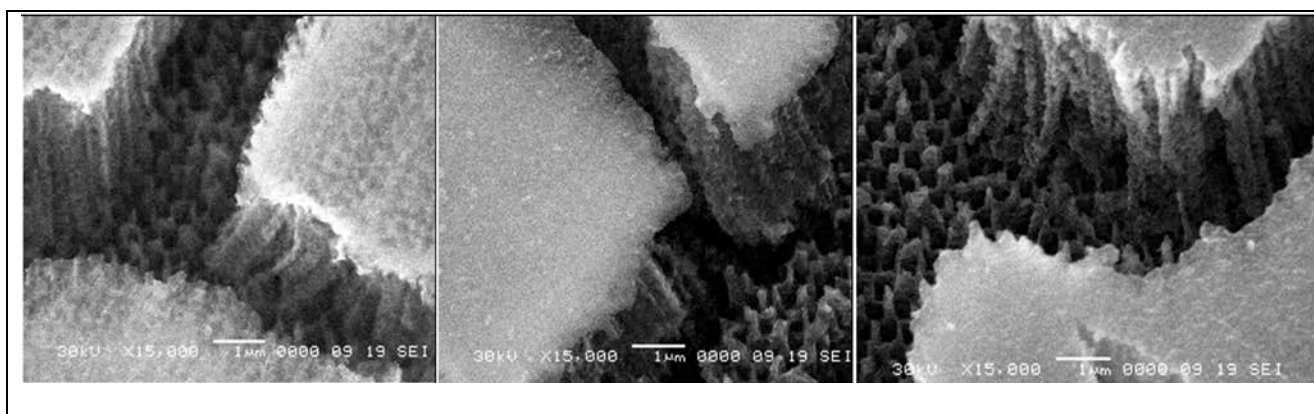


Рисунок 4.21 РЭМ - изображения поверхности исходного пористого кремния, «тонкого» и «толстого» композита (слева направо)

Состав нанокompозитов Sn/por-Si различной толщины по данным XPS

Обзорные спектры XPS

Обзорные XPS спектры и спектры основных уровней образцов исходного por-Si и НК Sn/por-Si были сняты на лабораторном спектрометре фирмы SPECS ФТИ УРО РАН, по методике, описанной выше и аналогичной работе [136]. Съёмка образцов производилась без травления и с травлением аргонной пушкой 1 и 3 минуты. На рисунке 4.22 представлены обзорные XPS спектры por-Si и НК Sn/por-Si с осажденной в течении 20 сек пленкой олова, снятые после 3 мин травления ионной пушкой. Обзорные спектры композитов с более толстым слоем олова идентичны обзорным спектрам НК с тонким слоем Sn.

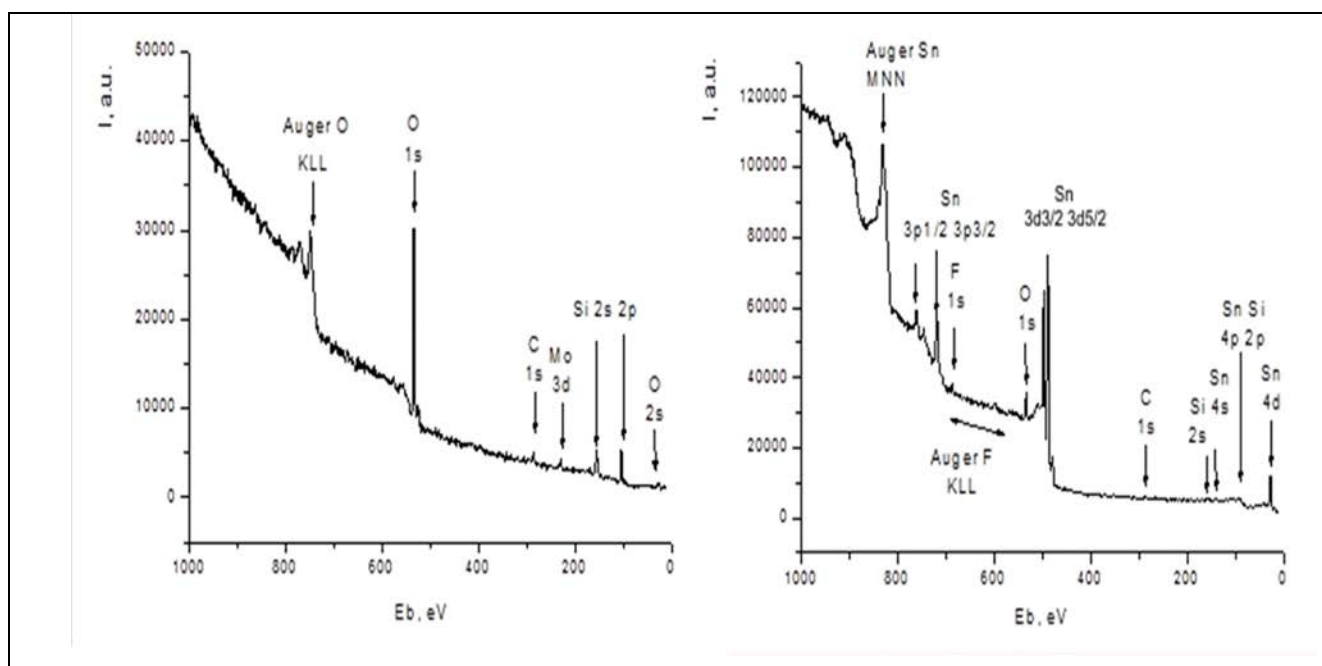


Рисунок 4.22. Обзорные XPS спектры пористого кремния и «тонкого» композита.

Анализ обзорных XPS спектров показывает, что на всех исследованных нами образцах присутствует некоторое количество естественных углеводородных загрязнений, уменьшающееся в результате травления поверхности ионами аргона. На обзорных XPS спектрах образца исходного пор-Si присутствуют линии, соответствующие основным уровням Si 2p ($E_b = 99-104$ эВ), Si 2s (150-155 эВ), O 1s (530-533 эВ), C 1s (285 эВ), и также спектрах наблюдается линия, соответствующая основному уровню молибдена Mo 3d (229-231 эВ), из которого в спектрометре сделан держатель образцов. На обзорном спектре образцов НК Sn/por-Si наряду с этими же уровнями наиболее интенсивными являются основные уровни олова Sn 4d (24-27 эВ), Sn 4p (85-86 эВ), Sn 3d (482-492 эВ) и Sn 3p (714-717 эВ).

Для более точного определения энергетического положения основных уровней и последующего анализа фазового состава нанокompозитов были сняты спектры XPS основных уровней элементов, входящих в состав образцов.

Спектры XPS исходного пористого кремния

На рисунке 4.23 представлены XPS Si 2p спектры исходного пористого кремния, спектр O1s и разложенный на компоненты Si 2p спектр этого же образца после 3х минут травления ионной пушкой. Анализ полученных Si 2p спектров показывает, что полученные данные по составу «мезопористого» кремния хорошо согласуются с известными литературными данными. Ранее нами было установлено [132,136], что поверхностные слои пористого кремния состоят из диоксида кремния (Si 2p $E_b=103.5$ эВ), субоксидов кремния (Si 2p $E_b=100,5-103$ эВ) и неокисленного кремния в кристаллическом или аморфном состоянии (Si 2p $E_b=99.5$ эВ). При

этом известно и многократно подтверждено, что со временем хранения доля оксидных фаз в пористом слое растет, особенно в поверхностных слоях.

Из XPS Si 2p спектров *por-Si* (Рисунок 4.23) следует, что как в исходном образце, так и после его 3-х минутного травления в поверхностных слоях пористого слоя преобладает диоксид кремния (Si 2p $E_b=103.5$ эВ). Вместе с тем после удаления поверхностного слоя в течение 3-х минут более отчетливо проявляются низко интенсивные компоненты в области энергий связи 99-103 эВ, соответствующие элементарному кремнию (99 эВ) и его субоксидам. XPS O1s пористого кремния с максимумом при 532.5 эВ соответствует линии связанного кислорода в диоксиде кремния и совпадает со спектром адсорбированного на поверхности образца кислорода с энергией связи в области 530-534 эВ.

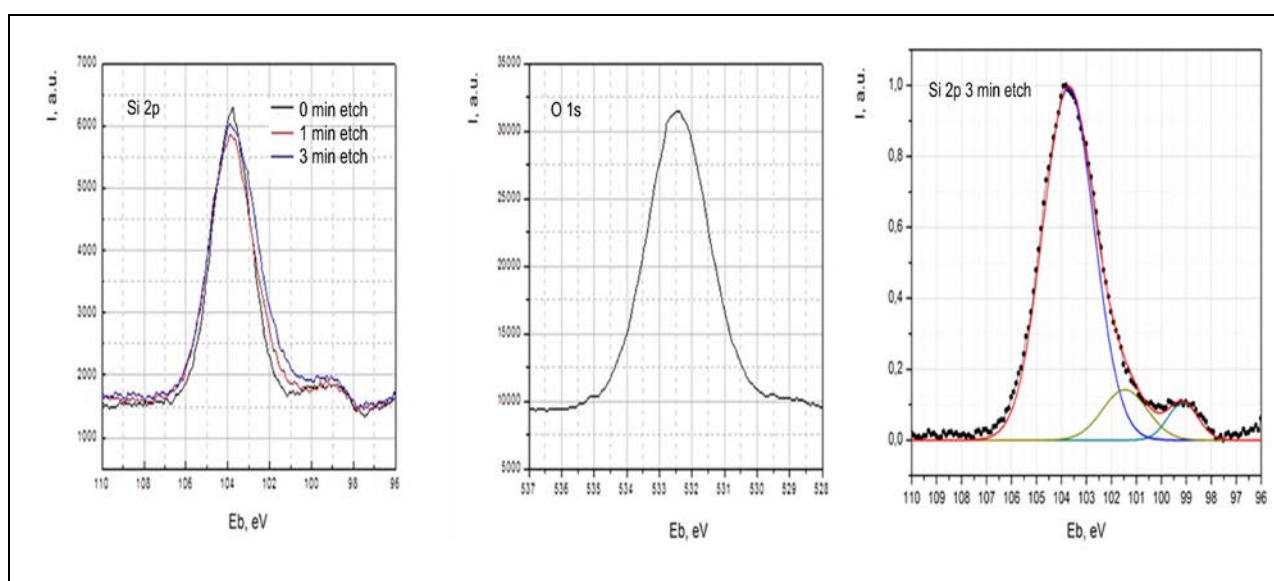


Рисунок 4.23. XPS Si2p спектры исходного пористого кремния для разной глубины анализа, O1s спектр *por-Si* после 3 мин. травления, Si 2p спектр *por-Si* после 3 мин. травления с разложением на компоненты.

Эталонные XPS спектры фольги металлического олова.

На рис 4.24 представлены XPS спектры основных уровней Sn 3d, и O1s фольги металлического олова, использовавшиеся в качестве эталонных, полученные как без травления, так и с травлением ионами аргона в течение 1-5 мин. Анализ формы и положения XPS Sn 3d_{5/2} спектра и их математическое моделирование показывает, что Sn в поверхностном слое фольги находится в виде металлического олова (компонента спектра с $E_b=485$ эВ) и естественного оксида SnO_x, где $x \approx 2$ ($E_b=486,5-487$ эВ). При этом с увеличением глубины анализа общее содержание оксида в объеме анализируемого слоя значительно уменьшается с одновременным уменьшением степени окисления от поверхности к объему образца, что проявляется в сдвиге максимума субоксидной компоненты в сторону меньших энергий связи по сравнению со SnO₂.

Анализ O1 спектров фольги олова подтверждает наличие естественного оксида олова в поверхностном слое фольги (компонента с $E_b = 530.5$ эВ) и показывает на уменьшение содержания адсорбированного кислорода с увеличением глубины анализа при стравливании поверхностных слоев фольги. При времени травления 3 мин компонента спектра адсорбированного кислорода с $E_b = 532.5$ эВ исчезает, и остается лишь компонента связанного кислорода субоксида олова.

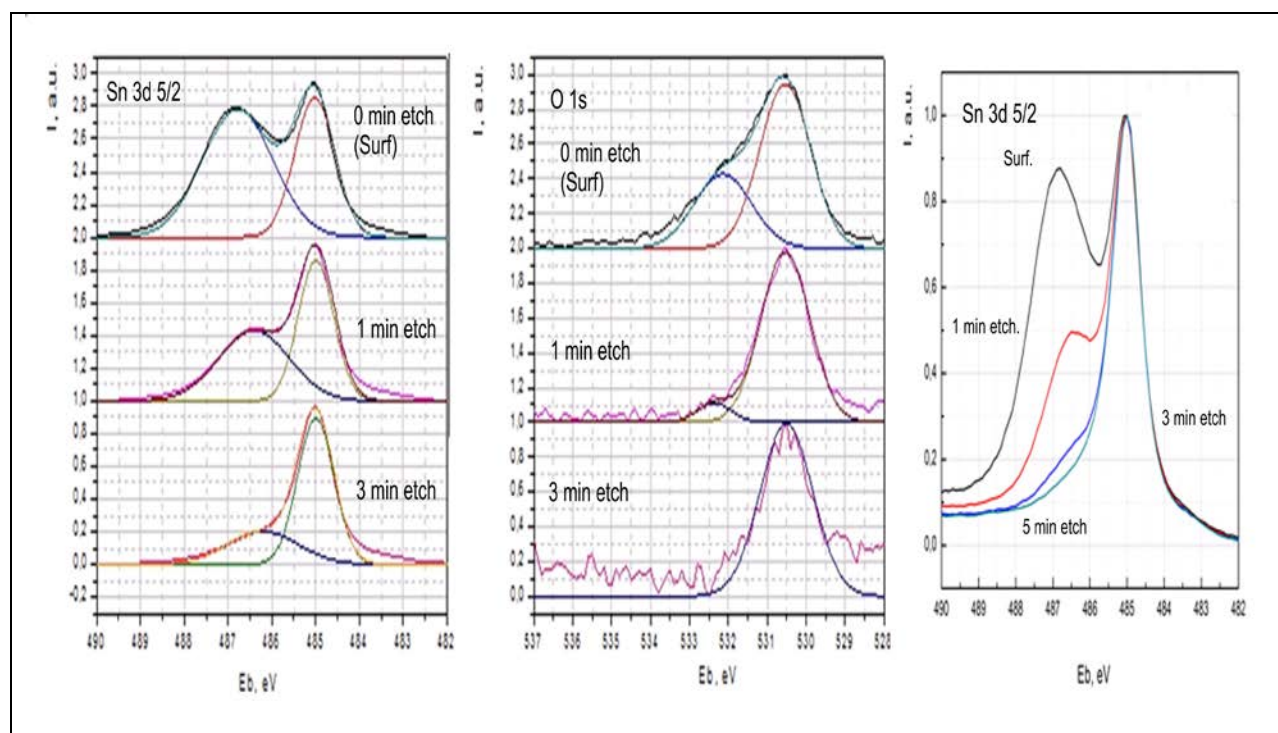


Рисунок 4.24. Эталонные спектры XPS Sn 3d_{5/2} и O1s фольги олова с разложением на компоненты для разной глубины анализа (~1, 3, 7 нм).

Композит Sn/por-Si с толстым (~50 нм) слоем нанесенного олова.

На рисунке 4.25 представлены спектры XPS основных уровней Sn 3d, O1s и Si 2p, полученные до и после 3х минутного ионного травления образца Sn/por-Si с пленкой олова, напыляемой в магнетроне течение 50 сек, которую мы будем называть далее «толстой».

Анализ и разложение на компоненты XPS Sn 3d спектра образца с «толстой» пленкой олова показывает, что олово на поверхности композита состоит преимущественно из диоксида олова ($E_b = 487$ эВ) с небольшой долей неокисленного олова ($E_b = 485$ эВ).

С увеличением глубины анализа вклад компоненты от металлического олова в спектр заметно возрастает. Следует сразу отметить существенное отличие фазового состава олова во всех исследованных слоях нанокompозитного образца Sn/por-Si по сравнению с металлической фольгой, покрытой естественным оксидным слоем. Если в поверхностном слое фольги до травления в спектре XPS Sn 3d преобладает компонента металла ($E_b = 485.0$ эВ), то в

соответствующем спектре нанокompозита эта металлическая компонента лишь намечается в виде низкоэнергетического хвоста Sn 3d спектра. Соответствующим образом ведет себя и XPS O1s спектр, который в нанокompозите также содержит две компоненты, одна из которых соответствует кислороду оксида кремния SiO_x и адсорбированному на поверхности кислороду с E_b=532,5 эВ и вторая-кислороду оксида олова SnO₂ с E_b=530,5 эВ. С увеличением глубины анализа вклад в спектр компоненты оксида олова увеличивается, как и объемном эталоне. Однако вклад компоненты адсорбированного кислорода и совпадающей с ней компонентой от оксида кремния, остается преобладающим и при ионном травлении образца.

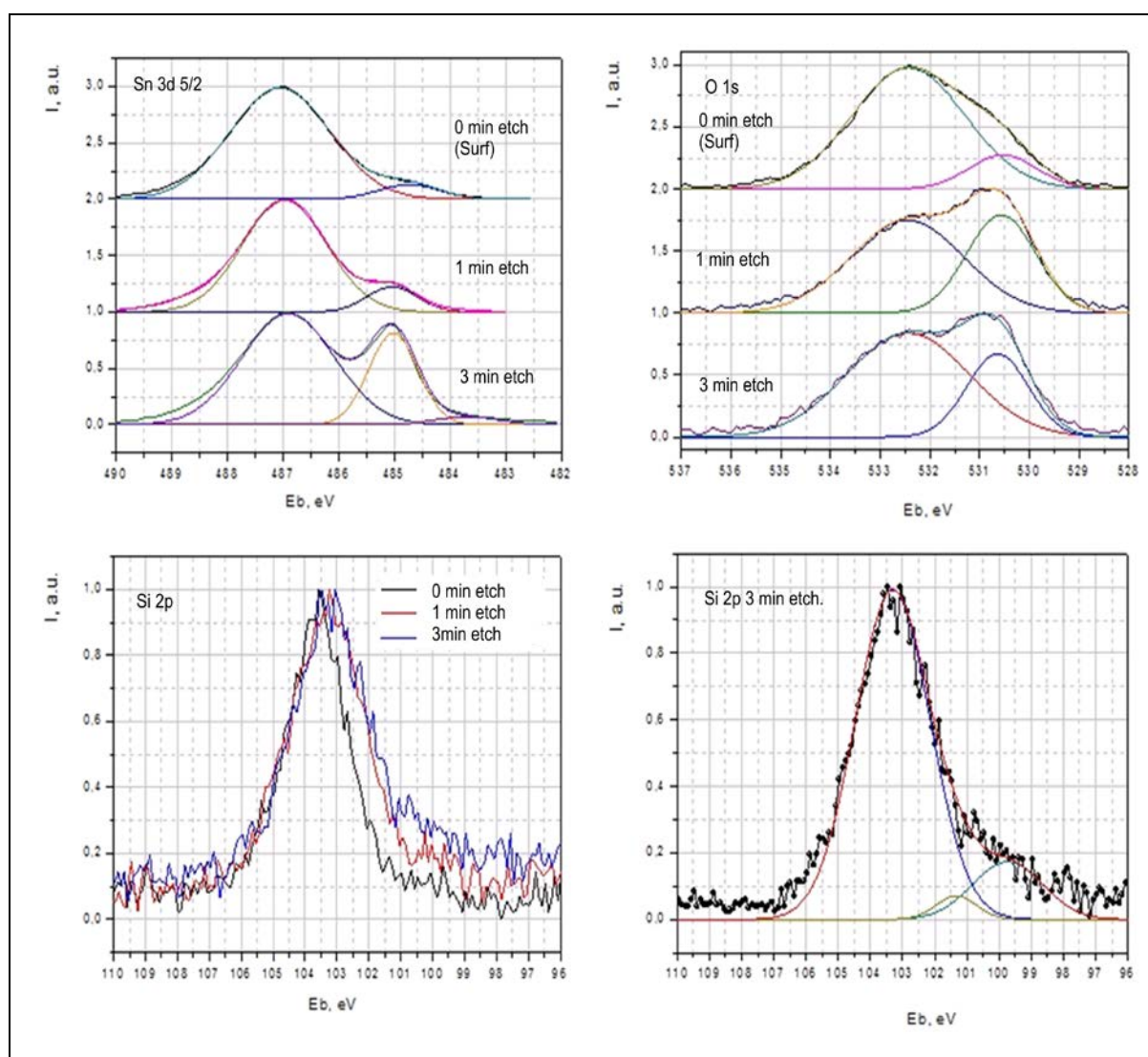


Рисунок 4.25. XPS Sn 3d_{5/2} и O1s спектры «толстого» композита Sn/por-Si с разложением на компоненты для разной глубины анализа (~1, 3, 7 нм), а также его Si 2p спектры.

XPS Si 2p спектры «толстого» нанокompозита Sn/por-Si при низкой интенсивности на фоне шумов показывают наличие в композитном слое связей, характерных для окисленного кремния (область спектра с E_b(SiO_x)=100,5-103,5 эВ со следами элементарного кремния

$E_b(\text{Si})=99,5\text{эВ}$. С учетом низкой интенсивности спектра, соотношение этих связей и их изменение от поверхности к объему приблизительно соответствует составу исходной подложки пористого кремния por-Si . Исследование обратной стороны образцов, с аналогичным пористым слоем без пленки также показало отсутствие влияния параметров осаждения (температура, давление, пары аргона) на поверхность пористого кремния.

Композит Sn/por-Si с тонким слоем (~20 нм) нанесенного олова.

На рисунке 4.26 представлены XPS спектры основных уровней Sn $3d_{5/2}$, O1s и Si 2p образца Sn/por-Si, с нанесенной пленкой олова в течение 20 сек, называемый далее тонкий до и после ионного травления, а также разложенный на компоненты Si 2p спектр этого же образца после 3х минут травления ионной пушкой.

Анализ формы и положения XPS Sn $3d_{5/2}$ спектра образца и их математическое моделирование показывает, что олово в поверхностных слоях образца присутствует, в основном, в виде диоксида SnO₂ (487.0 эВ) и субоксида олова SnO_x, где $x \approx 1$ (485,3-485,6 эВ). И только с увеличением глубины анализа после травления ионным пучком в композитном слое появляется металлическое олово, проявляющееся в спектре в виде особенности с пиком 484,2 эВ и общего уширения XPS Sn $3d_{5/2}$ полосы спектра.

В результате после травления спектр XPS Sn $3d_{5/2}$ образца Sn/por-Si становится трехкомпонентным, компоненты которого принадлежат: диоксиду олова SnO₂ (487.0 эВ) субоксиду олова, близкого к монооксиду SnO и нанокристаллическому (или кластерному) металлическому олову с энергией связи $E_b(\text{Sn})=484,2$ эВ. При этом, в отличие от металлической фольги, ни у толстого, ни у тонкого нанокомпозита с увеличением глубины анализа при общем снижении вклада окисленного олова в фазовый состав не наблюдается вариации состава естественного оксида, потому что компоненты диоксида и субоксида не изменяют своего энергетического положения (Таблица. 4.5). Это указывает на то, что в композитах Sn/por-Si отсутствует залегающий на определенной глубине металлический интерфейс, в области которого происходит снижение степени окисления SnO₂.

XPS O1s спектр в тонком нанокомпозите содержит по существу, одну компоненту, принадлежащую кислороду оксида кремния SiO_x и адсорбированному на поверхности кислороду с $E_b=532,5$ эВ. Вторая компонента кислорода, принадлежащая оксиду олова SnO₂ с $E_b=530,5$ эВ остается малоинтенсивной ввиду очень малой толщины оловосодержащего композитного слоя.

XPS Si 2p спектров пористого кремния в композитном слое образца Sn/por-Si с нанесенной тонкой пленкой при низкой интенсивности на фоне шумов показывает примерно такой же компонентный состав, как и в случае исходной подложки и композита с толстой

пленкой, в котором преобладает диоксид кремния с небольшой добавкой субоксида и элементарного кремния (Таблица 5). То есть, по результатам исследования методом XPS, нанесение описанным в работе магнетронным методом тонких слоев олова практически не оказывает влияния на фазовый состав подложки пористого кремния.

Таблица 4.5. Значения энергий связи (E_b , эВ) основных уровней в исследуемых образцах.

Полоса спектра	por-Si			Sn/por-Si						Sn-фольга (эталон)			Компонент
				Тонкий слой Sn			Толстый слой Sn						
	0	1 min	3 min	0	1 min	3 min	0	1 min	3 min	0	1 min	3 min	
Sn $3d_{5/2}$	-	-	-	487.0	487.0	487.0	487.0	487.0	487.0	486.9	486.5	486.4	SnO ₂
	-	-	-	485.3	485.5	485.5	-	-	-	-	-	-	SnO _x
	-	-	-	-	484.2	484.2	485.0	485.0	485.0	485.0	485.0	485.0	Sn
O 1s	532.5	532.5	532.5	532.5	532.5	532.5	532.5	532.5	532.5	532.4	532.5	-	SiO ₂ +адсорбированный O SnO ₂
	-	-	-	-/530.5*	530.5	530.5	530.5	530.5	530.5	530.5	530.5	530.5	
Si 2p	103.5	103.5	103.5	103.5	103.5	103.5	103.5	103.5	103.5	-	-	-	SiO ₂
	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	101.5	-	-	-	SiO _x
	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	-	-	-	Si

* На уровне следов.

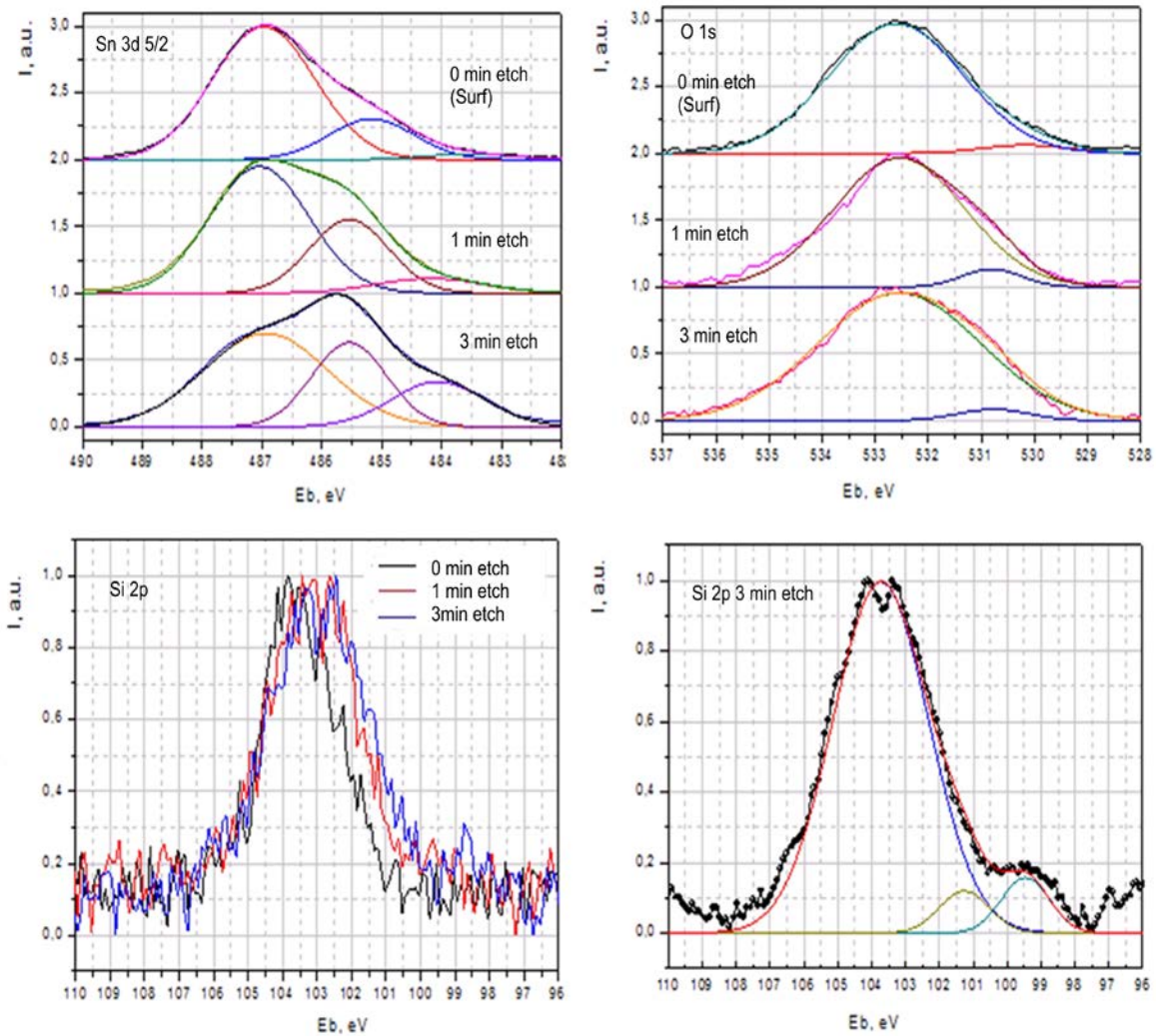


Рисунок 4.26 XPS Sn 3d_{5/2} и O1s спектры «тонкого» композита Sn/por-Si с разложением на компоненты для разной глубины анализа (~1,3, 7 нм), а также его Si 2p спектры.

Чтобы убедиться в существовании нанокристаллов металлического олова в образце Sn/por-Si с тонкой пленкой олова после 3-х минутного ионного травления, мы сняли спектры XPS Sn 3d этого образца и в сравнении со спектром эталонной фольги и более толстого образца (до и после травления ионной пушкой) в более широком диапазоне энергий для регистрации спектров плазмонов. На рисунке 4.27 представлены XPS Sn 3d этих образцов, на которых в металлической фольге после 5-ти минутного ионного травления зарегистрированы спектры объемных плазмонов (более интенсивный пик при 499.3 эВ) и поверхностных плазмонов при 507.7 эВ. В более «толстом» нанокompозите после травления пик поверхностного плазмона становится более выразительным по сравнению с объемным, который практически полностью исчезает в тонком образце. То есть, от металлических нанокристаллов олова тонкого нанокompозитного образца Sn/por-Si проявляются преимущественно поверхностные плазмоны, как и следовало ожидать для малых частиц металла. Кроме того, в рамках исследований

особенностей магнетронного осаждения тонких пленок никеля на подложки кристаллического кремния при схожих режимах (Рисунок 4.28) [239], мы также наблюдали нанокластеры никеля с энергией связи Ni2p (521,9 эВ) меньше, чем для объемной металлической пленки (~852,7 эВ), которые исчезают после отжига. В той же работе исследованы влияния отжигов при различных температурах на подобные пленки.

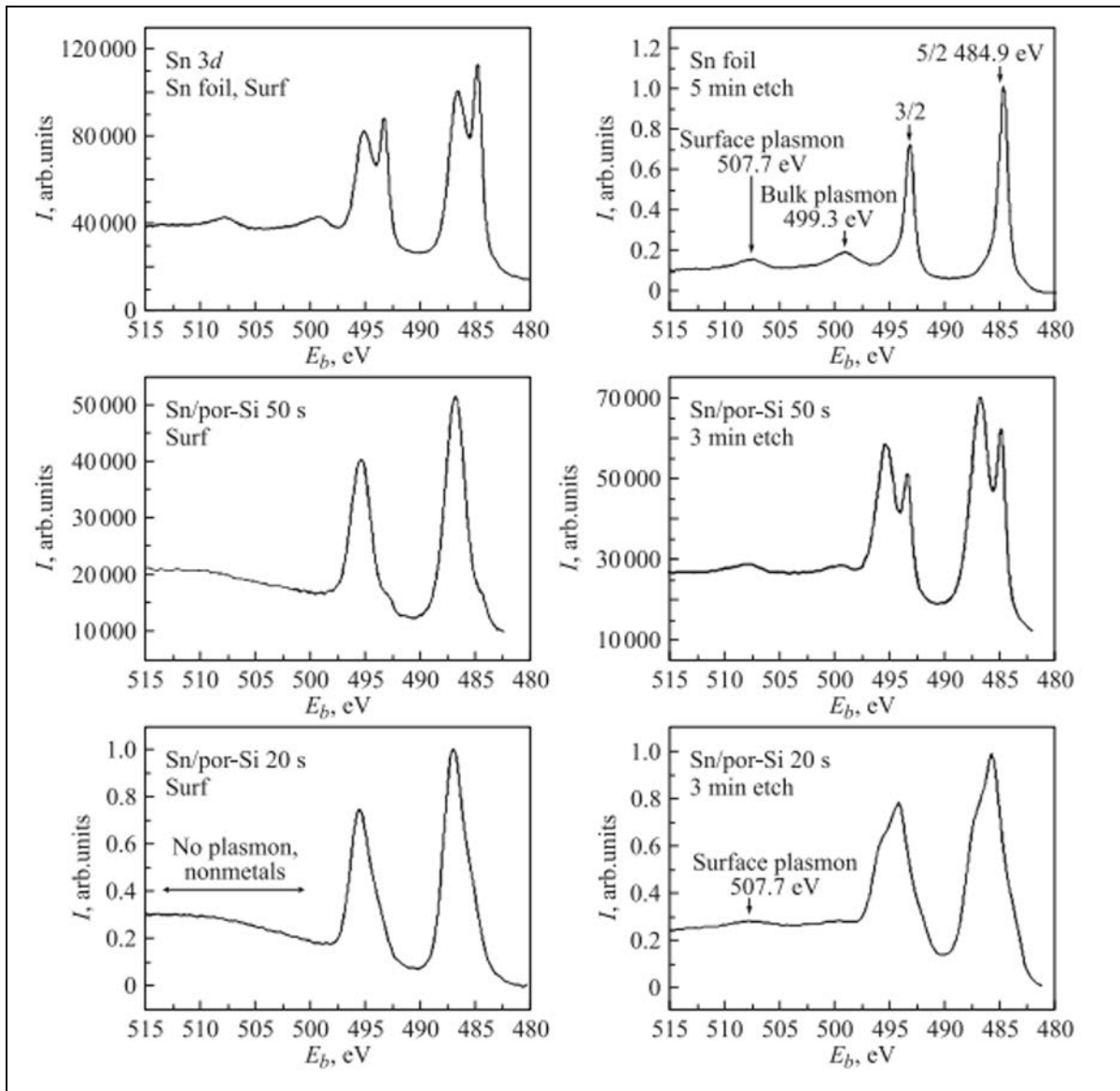


Рисунок 4.27 XPS Sn 3d эталонной фольги (в широком диапазоне), «толстого» и «тонкого» композита Sn/por-Si без травления и после травления 3 мин.

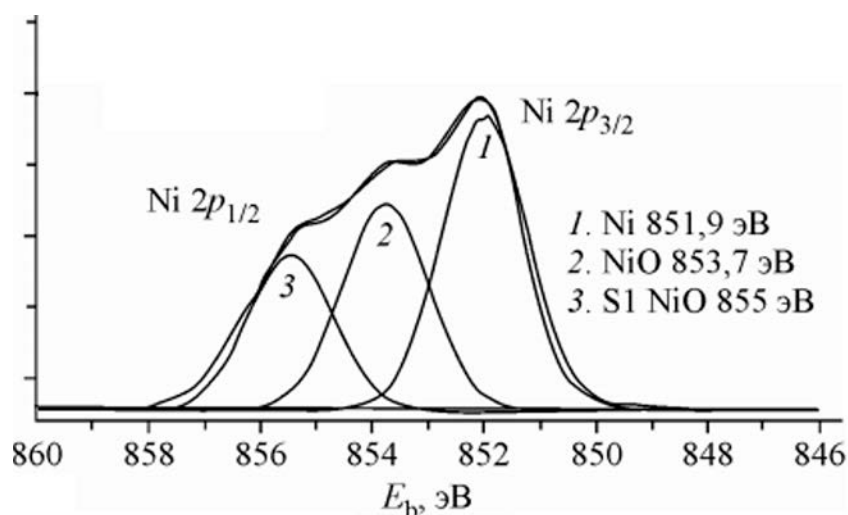


Рисунок 4.28 XPS Ni2p 3/2 пленки Ni/Si (60 нм), полученной магнетронным распылением при близких параметрах [239].

Таким образом, исследование образцов пористого кремния с осажденными магнетронным распылением тонкими слоями олова различной (более чем в два раза) толщины методами РЭМ и XPS показало, что сформированные в поверхностных слоях образцов наноконпозиты различаются между собой соотношением основных фаз: диоксида олова, субоксида/монооксида олова и металлического олова, и существенно отличаются от соотношения этих же фаз в поверхностных слоях металлической фольги олова (до ~7 нм) с ионным травлением в сторону преобладания оксидных и субоксидных фаз олова в наноконпозитах. При этом доля окисленного олова в фазовом составе конпозитов уменьшается от поверхности к объему образца. Данные микроскопии образцов с нанесенными пленками Sn/por-Si, указывают на образование покрывающего слоя как на поверхности por-Si, так и в более глубоких слоях. Поэтому когда толщина покрывающего слоя тонкой пленки олова сопоставима с глубиной анализа используемой методики, на XPS Sn 3d спектрах проявляется наряду с диоксид/субоксидным слоем нанокристаллическое (кластерное) металлическое олово с минимальной энергией связи основного уровня Sn 3d_{5/2}. Наличие нанокристаллов олова в более тонком конпозите подтверждено наблюдением уровня поверхностных плазмонов при 507.7эВ. Следует особо подчеркнуть, что осаждение нанослоев олова не приводит к значительному изменению фазового состава подложки пористого кремния por-Si, состоящего, по данным XPS, преимущественно из диоксида кремния, с небольшой добавкой элементарного кремния и промежуточного субоксида кремния.

На рисунке 4.29 представлены ИК-спектры пропускания образцов наноконпозитов олова и исходной пористой подложки, снятые в режиме НПВО. Исходный образец por-Si спустя полгода после получения преимущественно окислен, что коррелирует с XPS данными, наиболее

выражены полосы в областях $1060 - 1300 \text{ см}^{-1}$ и 450 см^{-1} соответствующие связям Si–O–Si, особенности, характерные для связей Si–Si (616 см^{-1}), Si–H_x и O_xSiH_y ($750-900 \text{ см}^{-1}$) выражены слабо, следов адсорбированных групп практически не наблюдается. На ИК-спектре «тонкого» композита наблюдаются те же особенности, что и для исходного пористого кремния, при этом присутствуют интенсивная полоса $750-900 \text{ см}^{-1}$, и особенность на $2150-2300 \text{ см}^{-1}$, соответствующие различным типам связей Si–H_x и O_xSiH_y, что говорит, с одной стороны, о достаточно малом влиянии осаждения пленки магнетронным способом на состав исходного por-Si (коррелирует с выводами XPS), с другой стороны, о сохранении водорода в пористом слое, как и в случае формирования пленок электрохимическим и золь-гель методами.

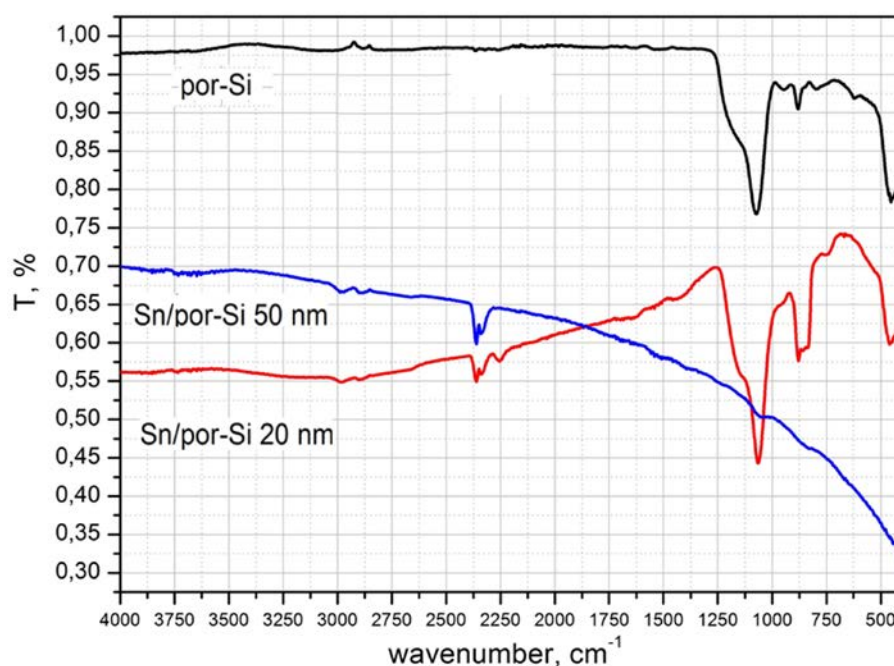


Рисунок 4.29. ИК-спектры пропускания образцов исходного por-Si, «толстого» и «тонкого» композита Sn/por-Si.

ИК-спектр «толстого» композита не имеет выраженных особенностей, подобные спектры характерны для металлических образцов с высоким коэффициентом отражения.

На рисунке 4.30 представлены спектры фотолюминесценции, полученные при возбуждении лазером с длиной волны 405 нм через 6 месяцев после получения образцов. При этом спектр ФЛ исходного пористого кремния – это спектр с обратной стороны подложки «тонкого» композита, на которую не проводилось напыление. Следует отметить достаточно невысокую интенсивность ФЛ образцов. При этом наблюдается типичное для por-Si («мезопористого») положение и ширина полосы ФЛ. Наиболее интересным эффектом является то, что после нанесения магнетронным способом слоя металла (оксида) пик ФЛ полученной

структуры существенно сдвигается в сторону меньших длин волн (520 нм), при этом интенсивность ФЛ композитов заметно снижается.

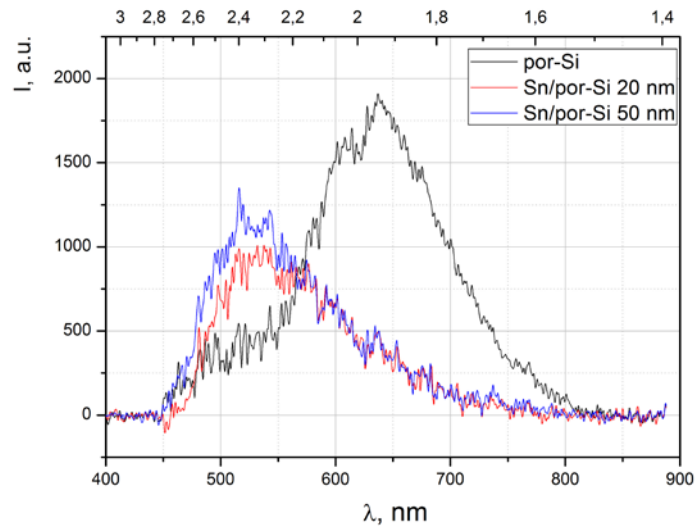


Рисунок 4.30. Спектры ФЛ образцов исходного por-Si, «толстого» и «тонкого» композита Sn/por-Si.

Поскольку образец исходного por-Si также находился в камере при формировании композита, то можно утверждать, что изменение положения пика ФЛ не связано с влиянием технологических параметров процедуры магнетронного осаждения. Кроме того, по данным ИК и XPS мы установили, что после нанесения металлического (оксидного) состав пористой матрицы меняется незначительно. Следовательно, учитывая, что глубина возбуждения ФЛ образцов при $\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм составляет $\sim 10\text{-}30$ нм (см. Глава 2), существенные изменения в ФЛ свойствах образца могут быть обусловлены: а) частичным отражением пленкой возбуждающего излучения, б) локальное перераспределение заряда при введении металла в поры и экранирование экситонов, как в случае электрохимического осаждения, в) сокращением в анализируемом композитном слое по сравнению с исходным por-Si количества нанокристаллов(кластеров) кремния, уменьшение их среднего размера. Кроме того, для кремниевых наноструктур, обладающих сравнительно низкой интенсивностью ФЛ возможно усиление роли центров излучательной рекомбинации дефектных оксидов кремния SiO_x, пик ФЛ которых также приходится на область 500-550 нм [240].

4.5. Особенности формирования наноструктур Al_2O_3 на пористом кремнии методом ионно-плазменного распыления

Масштабирование размеров функциональных элементов на его основе частично сдерживается развитием технологии создания качественного слоя изолятора, причем в последнее время все активнее на эту роль претендует оксид алюминия Al_2O_3 [241-243], который имеет высокую термическую стабильность, диэлектрическую постоянную ~ 11 и широкую область оптической прозрачности в диапазоне 200-5000 нм. Кроме того Al_2O_3 может быть достаточно эффективно внедрен в стандартные CMOS технологии, что имеет огромное значение как для электроники, так и для оптики. Кроме того, формирование на кремниевой подложке пленки оксида алюминия привлекает повышенный интерес в связи с его отличным потенциалом для высокоэффективной и однородной пассивации поверхности кристаллического кремния (c-Si), которая имеет решающее значение при создании кремниевых солнечных элементов [244, 245].

Использование пористого кремния весьма перспективно в виду создания на его основе "податливых" (compliant) подложек, т.е. искусственно созданной платформы для эпитаксиального наращивания пленок A_3B_5 . Известно, что слои пористого кремния имеют коэффициенты упругости существенно более низкие, чем у полупроводников группы A_3B_5 . Использование таких искусственных подложек является одним из путей реализации интегральных схем на кремнии с оптическими связями. Однако формирование подобных многослойных наногетероструктур подразумевает использование в большинстве случаев достаточно тонких (несколько сот нанометров) слоев нанопористого кремния без существенных морфологических неоднородностей (крупных пор, больших перепадов высот на поверхности), которые могут препятствовать формированию последующих слоев без их существенной деформации.

Поэтому, учитывая существенный интерес к формированию A_3B_5 -Si структур, а также их интеграции с кремнием [246-248], целью работы стало получение наноразмерных пленок Al_2O_3 на поверхности нанопористого кремния, а также фундаментальные исследования структурных, оптических и морфологических свойств этих материалов.

В данной работе совместно с научной группой проф. И.С. Тарасова ФТИ им. А.Ф. Иоффе, с использованием метода ионно-плазменного распыления была получена и исследована гетерофазная структура $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$. Слой пористого кремния в структуре был получен методом электрохимического травления монокристаллических пластин кремния ориентации (111) с удельным сопротивлением пластины - 10 Ом*см в спиртовом растворе плавиковой

кислоты по стандартной методике [132]. Толщина пористого слоя составляла ~ 200 нм, средний диаметр пор менее 5 нм.

Далее с использованием метода ионно-плазменного распыления на слой пористого кремния наносилась пленка Al_2O_3 . Для этого производилась бомбардировка мишени из алюминия марки А-99.99 ионами кислорода в плазме чистого кислорода (марки ОСЧ) без специального добавления аргона. Было подобрано оптимальное соотношение потенциалов катода, анода, мишени и образца, а также давление кислорода в рабочей камере установки, когда наблюдалось устойчивое горение плазмы. Рабочее давление варьировалось в диапазоне $1-3 \times 10^{-3}$ мм.рт.ст., подложка за время процесса напыления разогревалась до 150–200°С.

Процесс образования пленки складывался из нескольких составляющих: а) образование окисной пленки на поверхности мишени с последующим выбиванием ионами кислорода молекул Al_2O_3 , которые далее осаждались на подложку, б) выбивание ионами кислорода атомов Al с последующим окислением в межэлектродном пространстве (вероятность такого процесса достаточно мала), в) осаждение атомов Al на подложку с последующим их окислением на поверхности, г) осаждение атомов Al в виде металлического алюминия. Варьируя параметры процесса, такие как ток катода, потенциалы анода, мишени и образца, температуру подложки, давление, степень очистки и состав (смесь кислорода и аргона) рабочего газа, можно изменять соотношение вкладов а), б), в) и г) в результирующий процесс, меняя тем самым состав и свойства напыляемой пленки, в том числе степень кристалличности аморфной пленки Al_2O_3 . При определенных условиях вклад составляющей г) можно свести практически к нулю. Немаловажное значение для устойчивости горения кислородной плазмы в процессе напыления составляла предварительная подготовка оснастки рабочей камеры установки. Чтобы исключить накопление заряда на диэлектрической пленке оксида алюминия, осевшей на оснастке от предыдущего процесса, перед каждым процессом производилось запыление всей оснастки камеры (включая держатель образца) алюминием посредством распыления алюминиевой мишени в плазме аргона. Для повышения устойчивости процесса горения кислородной плазмы в рабочей камере была разработана специальная конструкция анодной пластины из нержавеющей стали.

Исследования фазового состава и структурного качества полученного гетерофазного образца $Al_2O_3/p\text{-}Si/Si(111)$ мы проводили методами рентгеновской дифракции, с использованием дифрактометра ДРОН 4-07 с кобальтовой трубкой.

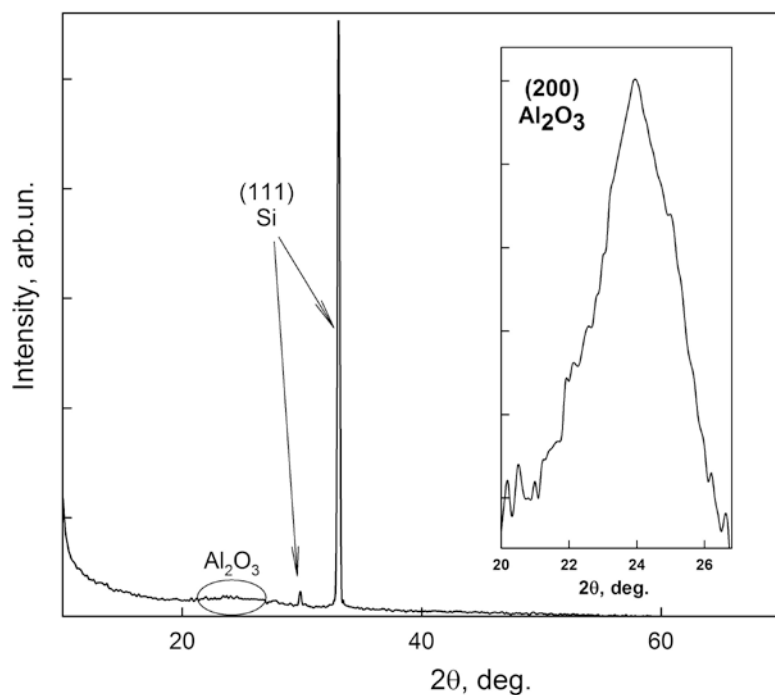


Рисунок 4.31. Данные рентгеновской дифрактометрии структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si/Si}(111)$.

На дифрактограмме присутствуют две высокоинтенсивные линии, которые относятся к дифракции от плоскости (111) от монокристаллической подложки. Что касается фазового состава нанесенной пленки, то исходя из данных рентгеноструктурного анализа, пленка находится в аморфном состоянии, о чем свидетельствует галообразный фон на малых углах. Кроме того, в области малых углов $2\theta \sim 23.9^\circ$ (вкладка к Рисунок 4.31) присутствует малоинтенсивная широкая дифракционная линия. Сопоставляя полученные данные с информацией базы данных ICDD было установлено, что этот брегговский рефлекс однозначно соответствует дифракционной линии (200), которая является самой сильной линией для фазы Al_2O_3 centrosymmetric симметрии (карточка ICDD 00-031-0026). То есть, можно сделать вывод о зарождении в аморфной пленке кристаллитов фазы Al_2O_3 .

Данные, полученные методами растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии о морфологии структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si/Si}(111)$, (Рисунок 4.32, 4.33) позволили уточнить толщины слоев и особенности рельефа поверхности. Хорошо видно, что на 180 нм слое пористого кремния растет островковая пленка Al_2O_3 толщиной ~ 100 нм. В то же время, на подложке кристаллического кремния пленка (которая используется далее как эталон) получается сплошной. Используя приставку для рентгеновского микроанализа *INCA 250* к электронному микроскопу JEOL JSM6380 мы уточнили концентрации элементов входящих в состав пленки гетерофазной структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si/Si}(111)$. Эксперимент показал, что в пленке

присутствует алюминий (~38 ат.%) и кислород (~62 ат.%), что подтверждает рост пленки состава близкого к Al_2O_3 .

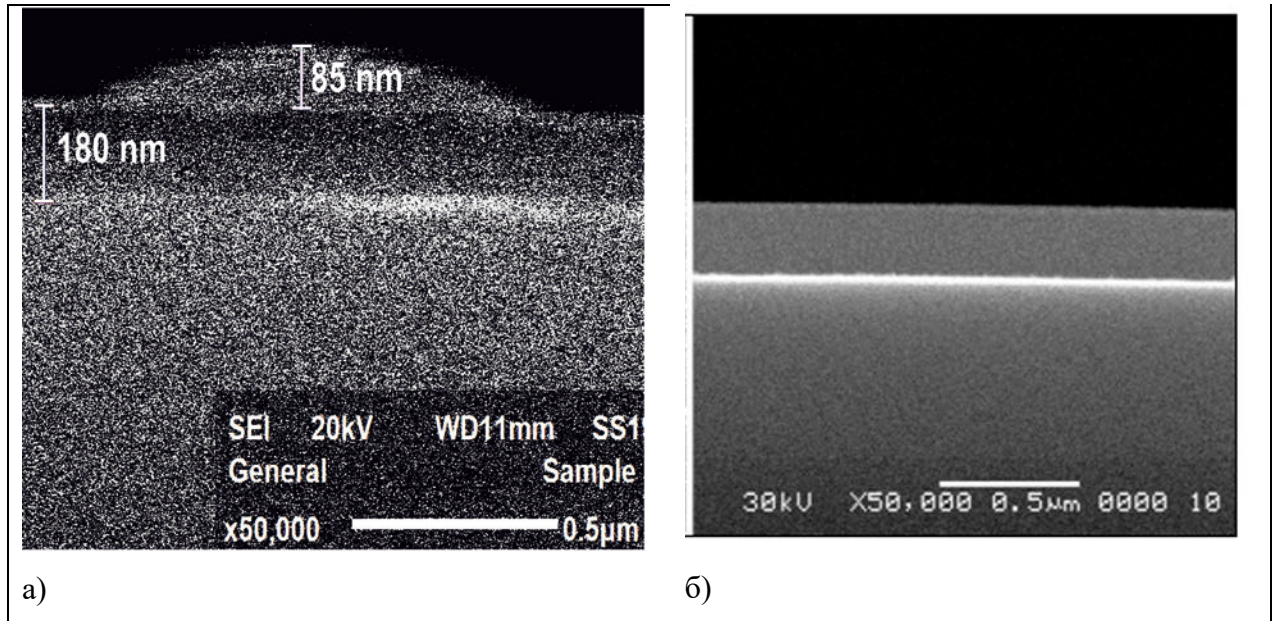


Рисунок 4.32. РЭМ-изображения скола структур а) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si/Si}(111)$, и б) пленки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$, полученной тем же методом.

На рисунке 4.33 представлены АСМ-изображения (микроскоп SOLVER P47, NT-MDT) морфологии и распределения фаз по поверхности образца пористого кремния с осажденными наноразмерными островками оксида алюминия (слева) и исходного por-Si (справа).

Анализ результатов атомно-силовой микроскопии системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si/Si}(111)$ показывает наличие на ее поверхности двух различных фаз: оксида алюминия (светлые полосы на изображении фазового контраста) и пористого кремния (темный фон). Полосы (нити) оксида алюминия на поверхности пористого кремния достигают нескольких микрометров в длину, при этом их толщина и высота, как правило, не превышает 70-80 нм. Кроме того, нити Al_2O_3 имеют взаимную ориентацию и упорядоченно расположены на поверхности на расстоянии 300-500 нм друг от друга. Такое взаимное расположение нитей Al_2O_3 , как видно из сравнения АСМ-изображений, обусловлено особенностями морфологии пористого слоя, на котором пленка была выращена, в свою очередь зависящего от кристаллографической ориентации и сопротивления исходной пластины c-Si и параметров анодирования, т.е. полученный в результате травления подложки пористый слой задает особенности морфологии осажденного на него впоследствии оксида алюминия. Следует отметить, что на изображениях наблюдаются отдельные участки (островки) диаметром менее 100 нм, которые возможно также соответствуют оксиду алюминия. Профиль поверхности итоговой структуры наглядно демонстрирует периодичность расположения нитей Al_2O_3 и их среднюю высоту, а также

уровень перепадов по высоте рельефа подложки (≤ 10 -20 нм) и хорошо согласуется с данными РЭМ.

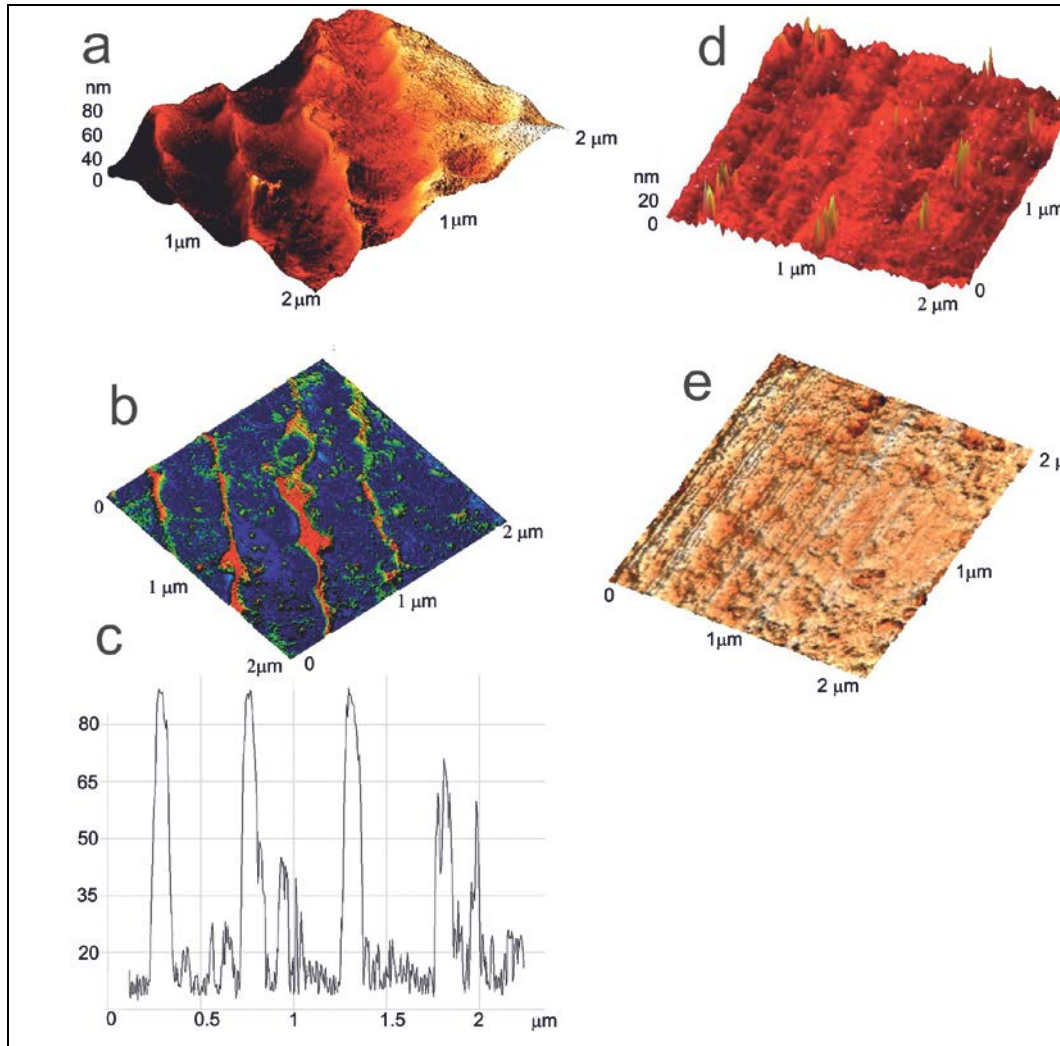


Рисунок 4.33. Результаты атомно-силовой микроскопии структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ (слева) и исходного por-Si (справа): (a,d) -морфология, (b,e) -фазовый контраст, и с) - профиль поверхности образца $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$.

Оптические свойства структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ изучались в диапазоне 190-900нм, методом UV-спектроскопии, с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8 до 80° . Была использована использованием методики съемки на отражение в ультрафиолетовом и видимом диапазонах электромагнитного излучения, позволяющей получать информацию от тонких пленок, нанесенных на оптически более плотные и объемные подложки. Электромагнитное излучение проникает через тонкую пленку и, отражаясь от подложки, снова проходит через пленку. Таким образом, мы получаем так называемые спектры отражения-пропускания. Причем рабочая схема приставки позволяет

получать абсолютное отражение. Спектры отражения нами были получены при различных углах падения в диапазоне $8 - 67^{\circ}$.

На рисунке 4.34 представлены спектры отражения-пропускания гетерофазной структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$, пленки оксида алюминия на кристаллической подложке $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ при углах падения 8 и 45° и структуры пористого кремния, на котором впоследствии была выращена пленка оксида алюминия $\text{por-Si}/\text{Si}(111)$.

Необходимость получения спектров отражения-пропускания образца при разных углах падения излучения на пленку заключается в применении для расчетов разработанной нами методики определения дисперсии показателя преломления по интерференционной картине [249], описанной, в том числе в нашей предыдущей работе [243].

Используя соотношение связывающее толщину пленки d и показателя преломления n

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)(n^2 - \sin^2 \alpha)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.5)$$

с использованием данных, полученных из анализа максимумов и минимумов в спектрах отражения-пропускания для двух углов падения, мы можем рассчитать дисперсию показателя преломления для образца. Здесь λ_1 и λ_2 - длины волн максимумов/минимумов интерференции в спектре, N - порядок интерференции, n - показатель преломления пленки, α - угол падения излучения на пленку. При проведении расчета необходимо учесть, что в пределах изменения длины волны показатель преломления изменяется незначительно.

Выбирая различные углы падения, мы можем получить достаточное количество точек для построения дисперсионной зависимости показателя преломления пленки от длины волны. Стоит отметить, поскольку нанополоски Al_2O_3 на поверхности имеют некоторый разброс по размерам, это проявляется в появлении дополнительных особенностей в спектрах отражения-пропускания в области 400-600 nm (Рисунок 4.34а).

На рисунке 4.34б представлены спектры гетерофазной структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ и исходной подложки пористого кремния. Данные, полученные методом ФЛ-спектроскопии (Рисунок 4.34б) также подтверждают, что полученные полоски достаточно хорошо пропускают электромагнитное излучение. Для исследований ФЛ использовался спектрально-люминесцентный комплекс с монохроматором МДР-4, $\lambda_{\text{возб}} = 337\text{nm}$. Лазер фокусировался на нужной точке при помощи микроскопа, исследуемая площадь поверхности составляла $4-8 \mu\text{m}^2$. ФЛ спектры имеют сходную форму и положение максимума, что указывает на то, что фотолюминесценция конечной структуры определяется ФЛ пористого слоя и островковая пленка не вносит существенных изменений в ее механизм. При этом наиболее вероятно, что положение и ширина полосы ФЛ определяется совместным вкладом от нанокристаллов кремния различного размера, кроме того на форму полосы также могут оказывать влияние

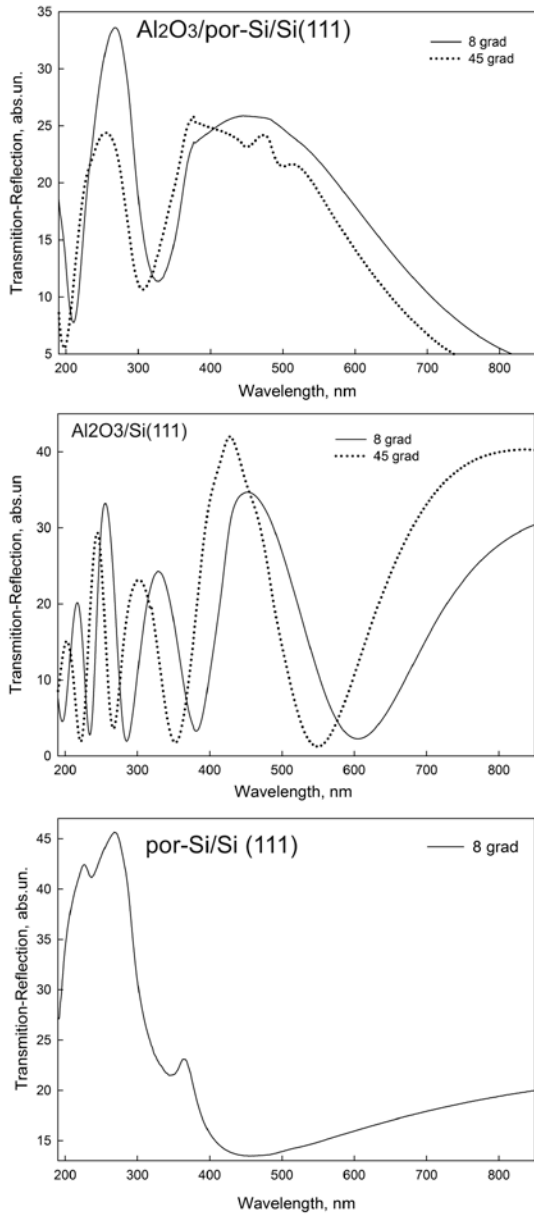
различные дефекты в пористом слое, оборванные связи и адсорбированные группы, представляющие собой центры безызлучательной рекомбинации (см. предыдущую главу). И то, что интенсивность ФЛ «конечной» гетерофазной структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ в области 2.2 -2.6 эВ (560-470 нм) на ~30 % выше, чем у исходного пористого кремния, может быть связано с частичной пассивацией пленкой Al_2O_3 этих БР - центров.

На рисунке 43.4с представлены результаты расчета показателя преломления исследуемых структур. Расчеты показателя преломления нанопористого кремния (помимо формулы 1) были проведены с использованием экспериментальных данных по оптическому преломлению подобных структур при угле падения излучения близкому к нормальному ($\sim 0^\circ$) [250,251] с применением следующего соотношения:

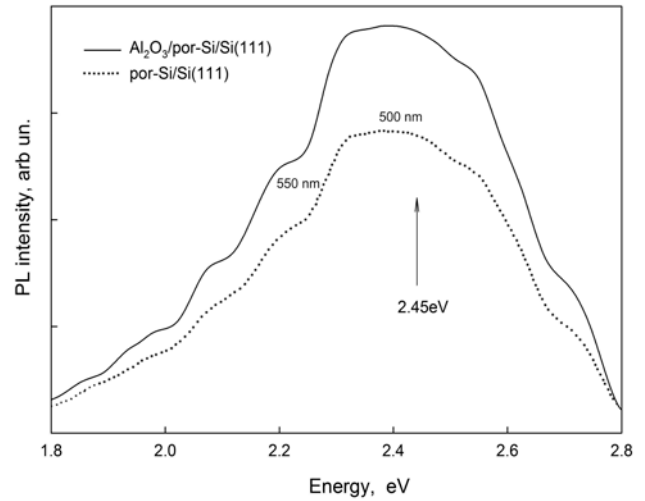
$$n = \frac{1 + \sqrt{R_{ps}}}{1 - \sqrt{R_{ps}}} \quad (4.6)$$

где R_{ps} –это показатель преломления пористого кремния.

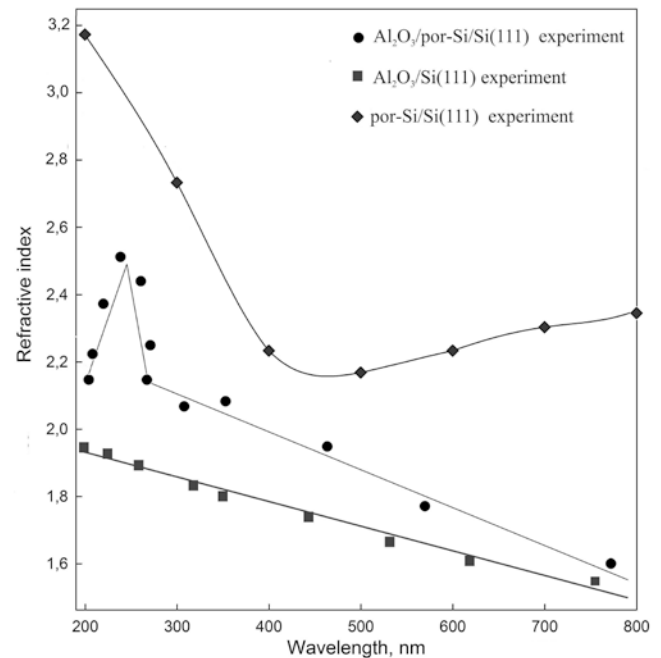
Хорошо заметно, что величина показателя преломления пленки гетерофазной структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ расчет с уменьшением длины волны, а в области длин волн ~ 230 нм наблюдается резкий скачок показателя преломления. Это может свидетельствовать о близости фундаментального края поглощения пленки Al_2O_3 при указанной длине волны [252, 253]. Кроме того, показатель преломления структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ во всем диапазоне длин волн выше, чем у пленки Al_2O_3 , выращенной в тех же условиях на монокристаллическом $\text{Si}(111)$, но существенно ниже, чем показатель преломления исходной структуры por-Si . И только в диапазоне длин волн 250-500 нм показатель преломления структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ и показатель преломления por-Si отличаются не так сильно. Как видно из полученных результатов (коэффициент отражения-пропускания, форма и характер кривых, наличие интерференции), в области 190-900 нм пленка структуры достаточно хорошо пропускает электромагнитное излучение.



a)



б)



в)

Рисунок 4.34 а) Спектры отражения-пропускания в области 190 – 900 нм структур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$, $\text{por-Si}/\text{Si}(111)$; б) ФЛ спектры структур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ и $\text{por-Si}/\text{Si}(111)$; в) дисперсия показателя преломления исследуемых структур.

С целью выявления механизмов оптического поглощения в структуре $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ нами были построены спектры оптического поглощения, полученные от гетерофазной структуры, от используемой подложки $\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ и от пленки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$. Для этого по вышеописанной методике мы получили спектры пропускания-отражения при максимальном для прибора угле падения излучения на структуру 67° . Далее с использованием возможностей программы Omnic спектр пропускания-отражения был перестроен в спектр поглощения с

учетом формулы Ламберта-Бугера: $T = \exp[-D]$, где T — пропускание, D — оптическая плотность.

Спектр оптического поглощения (отражения - поглощения) сложной гетерофазной структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ в нашем случае является суперпозицией спектров поглощения отдельных фаз. Т.е. $D = \sum D_i$. Графический анализ спектров позволил выявить отдельные участки, с линейной зависимостью $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов, что может указывать на наличие в этой спектральной области прямых разрешенных переходов (Рисунок 4.35). Линейная экстраполяция данных участков к нулевому значению позволила определить энергию прямых переходов.

Проведенный анализ дает основания утверждать, что в полученной нами структуре поглощение электромагнитного излучения происходит за счет прямых разрешенных межзонных переходов со значениями энергии $E_1 = 2.60 \text{ eV}$, $E_2 = 3.25 \text{ eV}$ и $E_3 = 5.60 \text{ eV}$. Первые два перехода (присутствующие в обоих спектрах) относятся к прямым разрешенным межзонным переходам, происходящим в слое пористого кремния, в то время как третий переход по своей энергетической величине соответствует ширине запрещенной зоны фазы Al_2O_3 . Нужно отметить, что для структуры $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$ определенные величины прямых переходов немного меньше (на $\sim 0.1-0.2 \text{ эВ}$) по сравнению с подложкой $\text{por-Si}/\text{Si}(111)$, вероятно, это связано с точностью методики расчетов (аппроксимирования и пересчета спектров пропускания- отражения в спектры поглощения).

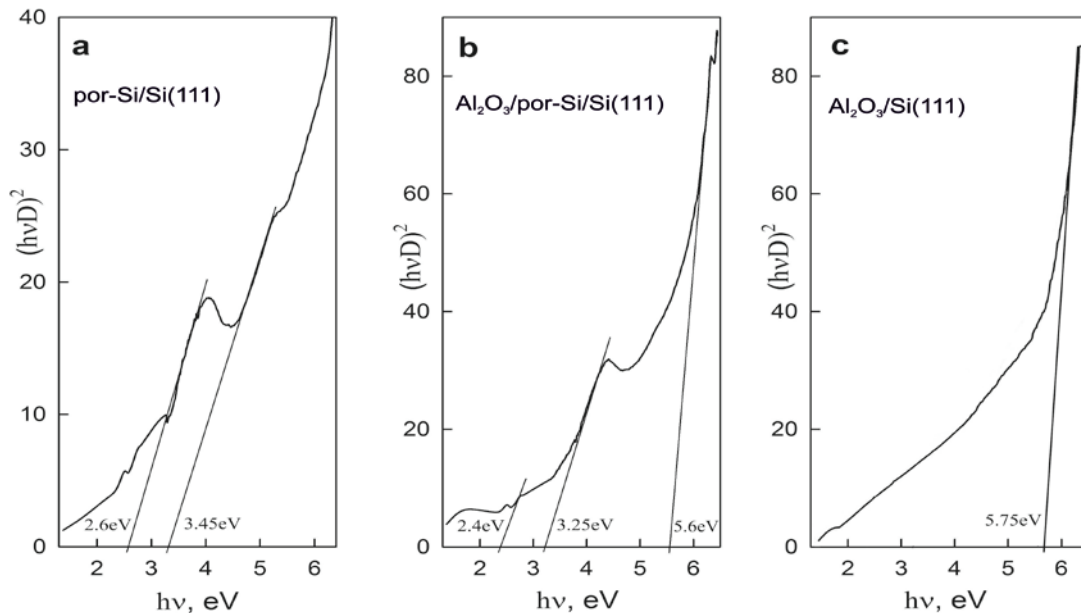


Рисунок 4.35. Зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для структур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{por-Si}/\text{Si}(111)$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$, $\text{por-Si}/\text{Si}(111)$.

Следует подчеркнуть, что максимум в дисперсии показателя преломления пленки Al_2O_3 , выращенной на *por-Si*, совпадает со значением края оптического поглощения, рассчитанного из зависимости $(D \cdot hv)^2$, что подтверждает наши предположения о величине ширины запрещенной зоны пленок оксида алюминия Al_2O_3 ($E_g \sim 5.60$ эВ). Тем не менее, полученные значения ширины запрещенной зоны для выращенных пленок Al_2O_3 , несколько меньше, чем полученные на подобных структурах (6.2-6.6 эВ) в работах [243,254]. Это можно связать, с учетом данных микроанализа, с возникающими структурными дефектами пленок из-за несовершенства методики осаждения.

Обзор современных источников литературы показал, что до нашей работы пленки Al_2O_3 на пористой кремниевой подложке были успешно выращены Fugu Zhong и др. с помощью золь-гель метода [255]. Авторам этой работы удалось показать увеличение интенсивности фотолюминесценции от слоя пористого кремния, покрытого оксидом алюминия Al_2O_3 , что весьма перспективно при разработке оптоэлектронных устройств на основе этой системы. Сравнивая литературные данные с результатами полученными в нашей работе, можно утверждать, что с использованием метода ионно-плазменного распыления на слое пористого кремния также могут быть получены ультратонкие наноструктурированные пленки Al_2O_3 . Низкая температура роста ($\sim 150^\circ C$) позволяет получить пленку оксида алюминия в аморфном состоянии, однако при этом в ее объеме происходит зарождение кристаллитов Al_2O_3 centrosymmetric симметрии. Пленка оксида алюминия на слое пористого кремния может быть получена в виде ориентированных в одном направлении нитей Al_2O_3 , расположенных на поверхности на расстоянии 300-500 нм друг от друга. Результаты оптической спектроскопии показывают, что гетерофазная структура $Al_2O_3/por-Si/Si(111)$ отлично пропускает электромагнитное излучение в области 190-900 нм.

Таким образом, на основании комплекса полученных данных можно сделать вывод, что метод ионно-плазменного распыления имеет высокий потенциал при создании в больших масштабах пленок Al_2O_3 пленки на пористой кремниевой подложке. Сформированные на поверхности гетерофазной структуры в виде наноразмерных структурированных нитей пленки Al_2O_3 могут служить оптическими проводящими каналами и достаточно эффективно внедрены в стандартные технологии, что имеет огромное значение для микро и оптоэлектроники. По результатам работы был получен патент на методику **RU2015151596A**, дата приоритета **2015-12-01** «[Способ получения нанопрофилированной ультратонкой пленки \$Al_2O_3\$ на поверхности пористого кремния](#)».

4.6. Влияние буферного слоя por-Si на особенности гетероэпитаксиального роста методом МПЭ и характеристики гетероструктур на основе твердых растворов $(\text{In,Ga})\text{N}$.

В настоящее время большой интерес вызывают гетероструктуры на основе $(\text{Al,In,Ga})\text{N}$ системы материалов, которая используется как для изготовления радиационно-стойких, высокотемпературных транзисторов с высокой подвижностью (HEMT в англоязычной литературе) так и для оптоэлектронных приборов ультрафиолетового диапазона. Твердые растворы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ являются идеальными кандидатами для разнообразных оптоэлектронных применений. Благодаря тому, что ширина запрещенной зоны $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ может изменяться в диапазоне энергий от 0.7 до 3.4 eV, т.е. в зависимости от содержания индия может располагаться как в ИК, так и в UV диапазоне, эти твердые растворы активно используются как при конструировании свето- и лазерных диодов, так и солнечных элементов [256,257]. Однако, в силу отсутствия коммерчески доступных гомоэпитаксиальных подложек, ростовые процессы производятся на гетероэпитаксиальных подложках $c\text{-Al}_2\text{O}_3$, 6H-SiC и $\text{Si}(111)$, сильно рассогласованных по параметрам решетки и коэффициентам температурного расширения [258]. В силу низкой стоимости и широкого распространения кремниевой технологии, $\text{Si}(111)$ подложки являются наиболее перспективными для получения приборных ГС на основе $(\text{Al,In,Ga})\text{N}$ системы материалов.

Эпитаксиальный рост слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, подходящих для оптоэлектронных устройств, на подложках Si - достаточно сложная задача [257-259]. Внушительная разница между постоянными кристаллической решетки и коэффициентами теплового расширения у твердых растворов AlN и подложки Si , весьма серьезно затрудняют рост пленки хорошего качества. Кроме того при росте тройного твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ часто происходит либо разделение фаз, либо имеет место небольшая флуктуация состава, что приводит появлению структурных дефектов, действующих как центры безызлучательной рекомбинации. Еще одним фактором, влияющим на качество пленок и соответственно коммерческую привлекательность финальных устройств на основе $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ является тот факт, что технологам все еще не удалось преодолеть текущие трудности с созданием гетероструктур в основе которых низкодефектные монокристаллические твердые растворы $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с высоким содержанием индия в составе и низкой плотностью дислокаций.

Эти трудности все еще преодолеваются исследователями, однако разработка новых подходов к эпитаксиальному росту нитридов на Si с применением молекулярно пучковой эпитаксии (МПЭ) уже позволила повысить качество пленки, получаемой на подложке кристаллического Si до уровня активных применений в оптоэлектронике. Одним из перспективных подходов к интеграции $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ и Si используемых в рамках МПЭ является

создание наноклончатой структуры на поверхности подложки. Выращенные в виде нанопроводов/наностолбиков твердые растворы $In_xGa_{1-x}N$ являются уникальной платформой для дальнейшего роста гетероструктур. Хорошо известно, что именно в этой геометрии может быть значительно снижена энергия упругих напряжений, вызванная несоответствием параметров кристаллических решеток в гетеропаре $In_xGa_{1-x}N/Si$ [260-264].

Снижение упругой энергии, возникающей из-за несоответствия параметров решетки, с помощью создания слоя наностолбиков и их последующей коалесценции, может играть важную роль в последующем росте на них низкодефектной монокристаллической пленки $In_xGa_{1-x}N$.

Еще одним весьма перспективным подходом для роста слоя A_3B_5 на кремнии является использование буферного слоя нанопористого Si. В наших предыдущих работах было показано, что рост на нанопрофилированной поверхности кремния с существенно развитым рельефом (протопористый кремний) способствует интеграции A_3B_5 материалов с Si. В экспериментах по росту GaAs на por-Si были отмечены значительно меньшие остаточные напряжения в монокристаллической пленке и ее рост без использования переходного слоя в виде наноклончатой структуры [265,266]. Мы полагаем, что такой подход по созданию “податливых” подложек, в основе которых нанопористый буферный слой, сформированный непосредственно на Si, и выращенная на нем наноклончатая структура является весьма перспективным подходом к интеграции $A_{III}N$ материалов с кремнием.

Таким образом, в данном параграфе описываются исследования влияния буферного слоя por-Si на особенности гетероэпитаксиального роста и физические свойства гетероструктур на основе соединений $In_xGa_{1-x}N$ морфологией пленки в виде наноклонн.

Для исследования влияния буферного слоя por-Si на особенности гетероэпитаксиального роста и физические свойства гетероструктур на основе соединений $(In,Ga)N/Si$ с наноклончатой морфологией пленки в едином эпитаксиальном процессе была выращена серия тестовых образцов. Были получены два типа образцов гетероструктур: (a) $(In,Ga)N/Si(111)$ (образец a_cryst) и $(In,Ga)N/por-Si/Si(111)$ (образец a_por).

Буферный слой пористого кремния в структуре a_por мы получали методом электрохимического травления монокристаллических пластин кремния ориентации (111) в спиртовом растворе плавиковой кислоты по стандартной методике [266]. Его характеристики достаточно хорошо описаны в предыдущем параграфе. Толщина пористого слоя составляла менее 50 нм, средний размер пор $\sim 3-5$ нм

Слои $In_xGa_{1-x}N$ с наноклончатой морфологией пленки выращивались в рамках одного технологического процесса методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) на установке промышленного типа Veeco Gen 200 на подложках, прошедших предварительную химическую подготовку по методу Ширази. Удаление защитного

слоя оксида кремния с подложек осуществлялось во время их отжига в ростовой камере при температуре подложки $T_S=850^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. Слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с толщиной ~ 150 нм выращивался при постоянных значениях температуры подложки $T_S=400^\circ\text{C}$ в единичных стехиометрических условиях роста при равных соотношениях потоков металлов третьей группы ($F_{\text{III}}=F_{\text{Ga}}+F_{\text{In}}$) и активированного азота $F_{\text{III}}\sim F_{\text{N}}\sim 0.06$ мкм/ч, где поток индия составлял $F_{\text{In}}\sim 0.02$ ML/s, поток галлия - $F_{\text{Ga}}\sim 0.04$ ML/s.

Исследования качества гетероинтерфейсов были выполнены на электронном микроскопе JEOL JSM6380. Концентрации элементов в твердом растворе были уточнены методом рентгеновского микроанализа с использованием приставки INCA. Изучение морфологии поверхности проводили с использованием сканирующего зондового микроскопа Femtoscan-001 NT MDT в режиме атомно-силовой микроскопии.

Исследования образцов методом XPS были выполнены на лабораторном спектрометре фирмы SPECS, возбуждение Mg K_α . Анализ состава образцов композитов указанным методом проводился как в поверхностных слоях ~ 1 нм, так и на различной глубине, задаваемой временем травления образца. Травление поверхности в течение 30 сек. осуществлялось ионами аргона с энергией 4 кэВ, плотность ионного тока составляла 30 мкА/см², скорость травления образцов 1.5 - 2.5 нм/мин. Таким образом, глубина анализа образцов данной методикой составляла от ~ 1 - 2 х нм. При определении энергий связи основных уровней элементов гетероструктуры в качестве реперной линии была использована линия C1s естественных углеводородных загрязнений поверхности любого образца, не подвергнутого специальной очистке, приведенная к энергии $E_b[\text{C1s}]=285$ eV. Идентификация XPS основных уровней элементов и их химического состояния проводилась с использованием базы данных рентгеновских фотоэлектронных спектров NIST.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили методом рентгеновской дифракции, с использованием дифрактометра ДРОН 4-07 с кобальтовой трубкой $\text{CoK}\alpha=1.790$ Å.

Структурное качество образцов, определение параметров решеток твердых растворов (кривые качания) проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Seifert 3003 HR с четырех кружным гониометром и монохроматизированным излучением меди с длиной волны $\text{CuK}\alpha_1=1.5405$ Å.

Спектры Рамановского рассеяния были получены на микроскопе Renishaw 1000 с x50 NPlan объективом и возбуждением от аргонового лазера с длиной волны 514.5 nm.

Оптические свойства образцов изучались в диапазоне 190 - 900 нм, методом ультрафиолетовой (UV) спектроскопии, с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer, оснащенного универсальной приставкой URA, позволяющей получать спектры отражения в интервале углов падения от 8 до 80 град.

Спектры фотолюминесценции (PL) гетероструктур получены при комнатной температуре на установке фотолюминесценции и оптического отражения Accent RPM Sigma (Accent Optical Technologies, США), при возбуждении лазером с длиной волны 266 нм и интенсивностью лазерного излучения ~ 3 мВт/см².

Концентрация носителей и тип проводимости определялись с помощью эффекта Холла методом Ван дер Пау при комнатной температуре с использованием установки Escoria-3000 (Корея). Планарные серебряные контакты толщиной 30 нм были нанесены на пленки методом магнетронного напыления.

РЭМ-микроскопия сколов гетероструктур, (Рисунок 4.36 и 4.37), позволила уточнить ожидаемую толщину слоя и оценить морфологию сформированной структуры. Как видно из полученных данных наноколончатый слой, выращенный на кристаллическом кремнии имеет толщину порядка 170 нм, в то время как на пористом слое его толщина составила ~ 140 нм. Кроме того хорошо видно, что при росте на пористом слое степень коалесценции (срачивания) наноколон $In_xGa_{1-x}N$ значительно выше.

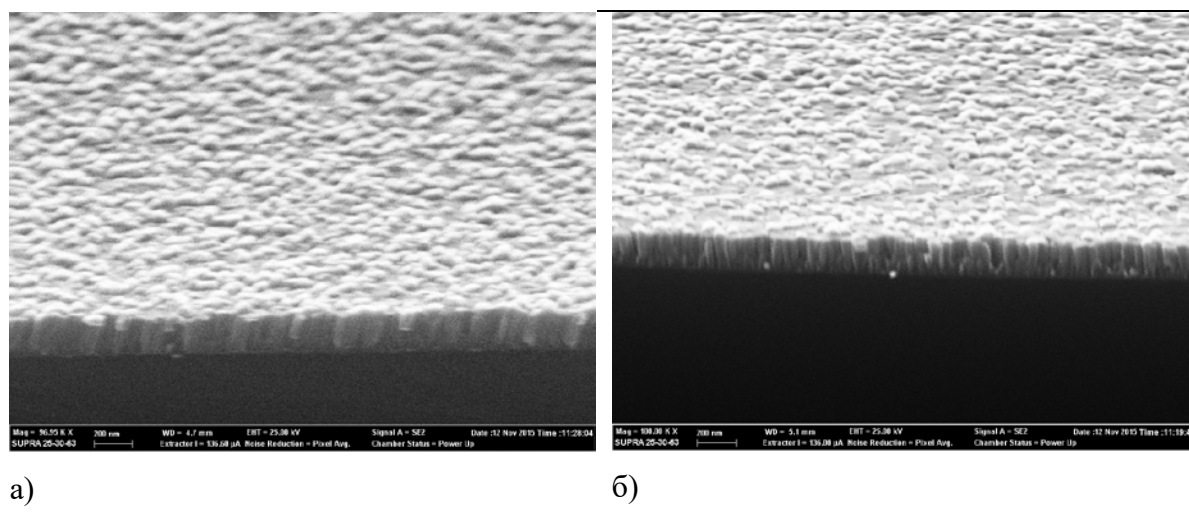


Рисунок 4.36. РЭМ-изображения образцов $In_xGa_{1-x}N$, полученных на подложках а) кристаллического (a_cryst) и б) нанопористого кремния (a_por).

Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами атомно-силовой микроскопии, представленной на рисунке 4.38. Эксперимент показывает, что плотность наноколонн $In_xGa_{1-x}N$ на микроучастках поверхности значительно выше для образца, выращенного на слое пористого кремния.

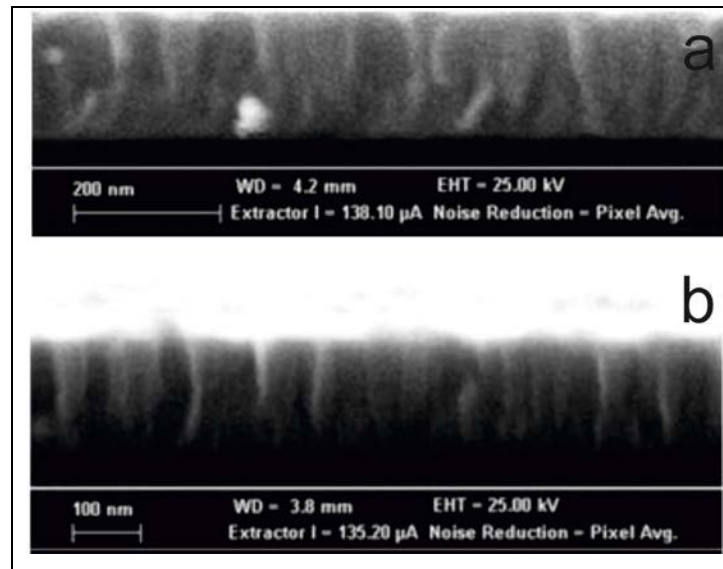


Рисунок 4.37. РЭМ-изображения сколов образцов $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, полученных на подложках а) кристаллического (a_cryst) и б) нанопористого кремния (a_por).

Кроме того, анализ распределения размеров наноколонн $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на поверхности двух типов образцов (Рисунок 4.38) показывает, что в случае эпитаксиального роста такой структуры на пор-Si большинство наноколонн (>75%) имеют размер ~40 нм, в то время как при росте на c-Si размер наноколонн статистически варьируется в пределах 20 – 60 нм.

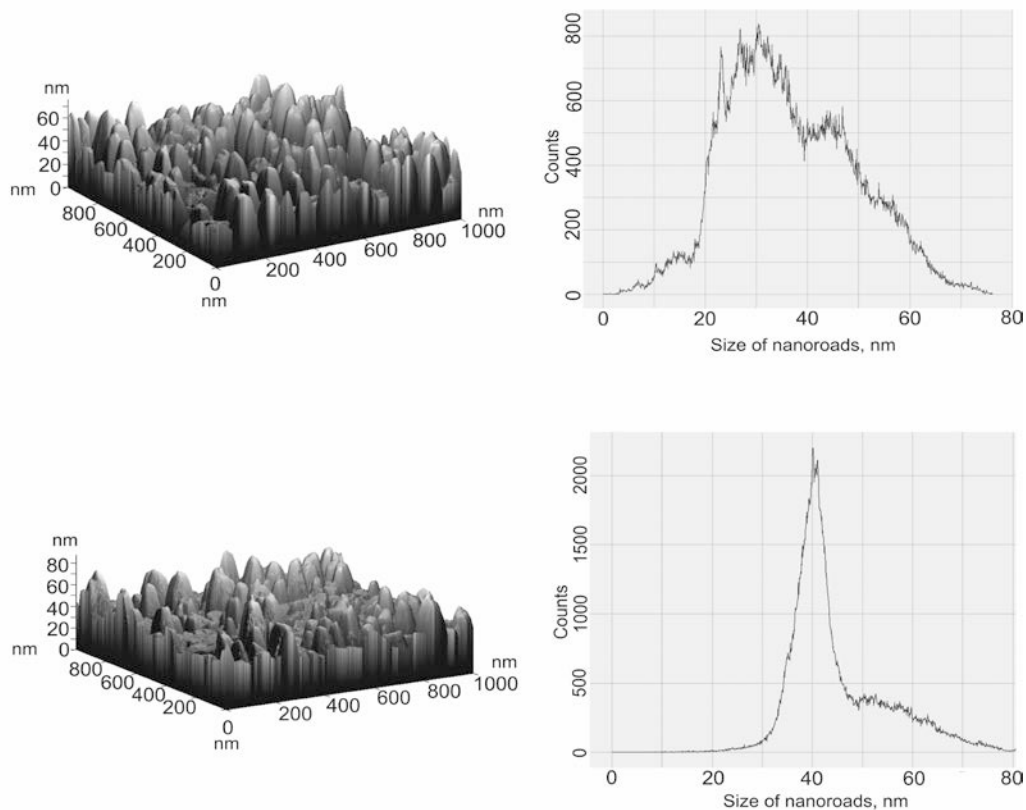


Рисунок 4.38. АСМ-данные: верх) рельеф поверхности и распределение по размерам нанокколонок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на поверхности образца a_crystal (выращенного на c-Si); низ)

рельеф поверхности образца a_por и распределение по размерам нанокколонок $In_xGa_{1-x}N$ на поверхности образца a_por (выращенного на por-Si).

Электрофизические измерения

Измерения типа проводимости, концентраций, а также подвижности носителей заряда методом Ван дер Пау при комнатной температуре показали, что нанокolonчатая пленка $In_xGa_{1-x}N$ для образцов обоих типов имеет p-тип проводимости. При этом величина Холловской концентрации примеси находится на уровне $3.0 - 3.64 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а подвижность носителей заряда $\sim 104 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (См. Таблицу 4.6). Отметим, что если подвижность носителей для образцов находится на одном уровне, то концентрация носителей заряда в слое, выращенном на пористом кремнии por-Si на $\sim 20\%$ выше, чем для слоя на c-Si.

Таблица 4.6. Описание образцов и результаты электрофизических методов измерений

Образец	Состав, x	Концентрация носителей заряда, см^{-3}	Подвижность, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
a_cryst	0.32	$3.00 \cdot 10^{19}$	104.7
a_por	0.34	$3.64 \cdot 10^{19}$	103.4

Элементный и фазовый анализ методами рентгеновской спектроскопии

Используя приставку для рентгеновского микроанализа к электронному микроскопу, мы определили концентрации элементов, входящих в состав гетероструктур. Для анализа использовалось ускоряющее напряжение электронов 10 кВ и исследовались участки образца порядка $750 \times 750 \text{ мкм}$. Эффективная глубина микроанализа составила порядка $\sim 0.25 \text{ мкм}$. Эксперимент показал, что концентрация атомов индия в твердом растворе находится на уровне 31-33% для обоих образцов.

С применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), которая позволяет исследовать химический состав поверхности, мы уточнили концентрации атомов в образцах $In_xGa_{1-x}N$, выращенных на кристаллическом и пористом кремнии. В качестве эталона использовалась пленка монокристаллического GaN толщиной 3 мкм, полученная методом МПЭ на подложке Al_2O_3 . XPS спектры основных уровней Ga $2p_{3/2}$, O 1s и In $3d_{5/2}$ приведены на рисунках 4.39- 4.41.

На рис 4.39 представлены XPS Ga $2p_{3/2}$ спектры исследованных образцов. Ga 2p полосы образцов наногетероструктур на кремнии и на пористом кремнии шире, чем полоса «эталонного» образца GaN с обеих сторон. При этом на пористом кремнии в области больших энергий связи спектр более интенсивный, чем на кристаллическом. Разложение спектров Ga 2p на компоненты показывает, что «эталонный» образец С 314, действительно, в основном

представляет собой GaN – основной пик ($E_b=117.8$ eV), возможно наличие небольшого количества (боковые компоненты) металлического галлия (116.5 eV) и оксида Ga_2O_3 (119 eV). Для образцов, выращенных на кремнии, также основным остается пик, соответствующий GaN, однако вклад боковых компонент растет, при этом у пленки на пористом кремнии область, соответствующая Ga_2O_3 является наиболее выраженной.

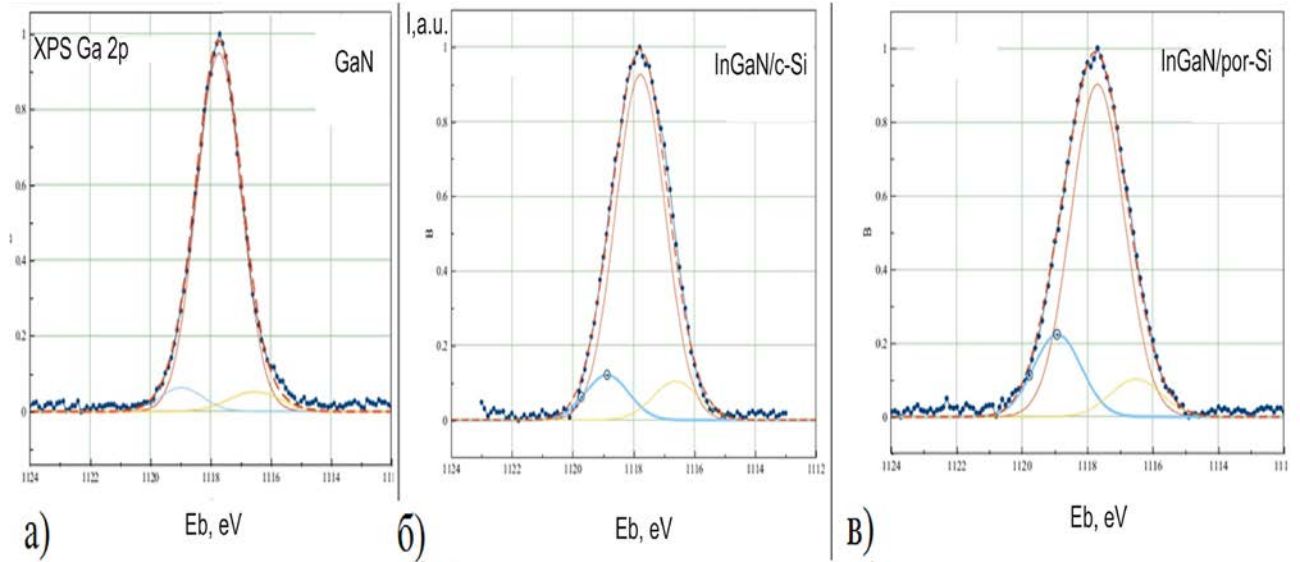


Рисунок 4.39. Ga $2p_{3/2}$ спектры эталонного образца GaN и наноструктур, выращенных на кристаллическом и пористом кремнии

Сравнительный анализ O 1s полос наногетероструктур (Рисунок 4.40) показывает, что со стороны меньших энергий связи спектры образцов и на кристаллическом и на пористом кремнии уширены по сравнению с эталоном. Разложение XPS O 1s спектра на компоненты показывает присутствие кислорода на поверхности образцов в 2-х зарядовых состояниях, более интенсивная компонента 532.5 эВ (адсорбированный кислород) и менее интенсивная с $E_b = 530.5$ эВ (кислород в связи с металлом). Согласно базе данных NIST эти оксиды Ga_2O_3 или In_2O_3 . При этом на эталонном образце GaN менее интенсивная компонента 530.5 эВ практически не наблюдается, что хорошо согласуется с данными анализа XPS Ga2p спектров образцов.

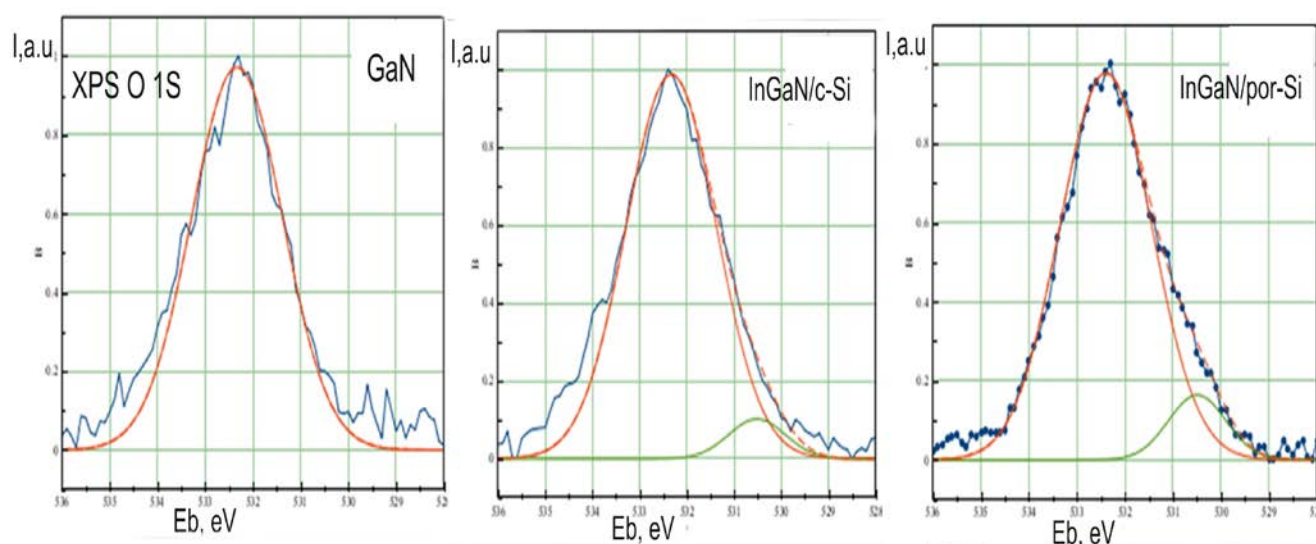


Рисунок 4.40 O 1s спектры эталонного образца GaN и наноструктур, выращенных на кристаллическом и пористом кремнии.

Спектры N 1s полученных образцов по форме и положению полосы совпадали со спектром эталона GaN ($E_b=397,8$ эВ).

Содержание In и его фазовый состав в образцах InGaN были определены по форме, положению и интенсивности пиков XPS In 3d_{5/2} спектров (Рисунок 4.41). Разложение спектров на компоненты показывает, что In в образцах находится преимущественно в металлической форме (пик с $E_b=443.8-444$ эВ), однако при этом заметен существенный вклад от оксида In₂O₃ ($E_b= 444,7-444,9$ эВ).

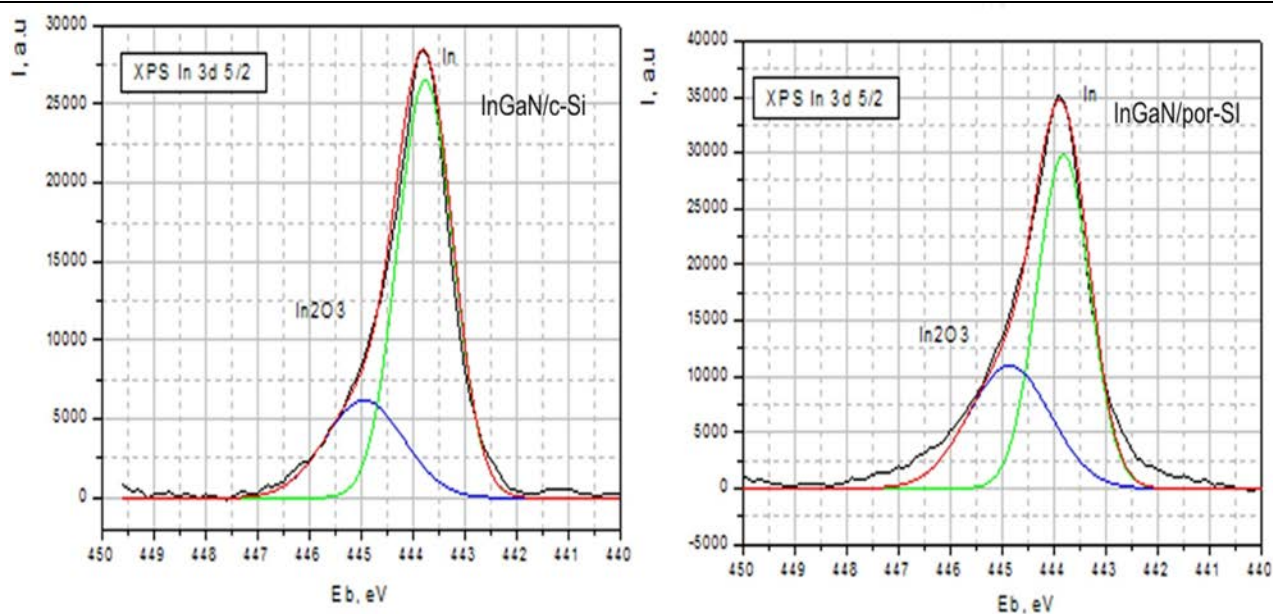


Рисунок 4.41. In 3d_{5/2} спектры наноструктур, выращенных на кристаллическом и пористом кремнии.

В целом, окисление как In, так и Ga в слон $In_xGa_{1-x}N$, выращенного на пористом кремнии (образец a_por), немного выше, чем для образца, выращенного на кристаллическом кремнии.

Как показано в работе [267] содержание индия в пленке может быть рассчитано на основе следующего соотношения:

$$X_{In} = \frac{I_{In3d5}/F_{In3D5}}{(I_{In3d5}/F_{In3D5} + I_{Ga2p3}/F_{Ga2p3})} \quad (4.7)$$

где I – интегральная интенсивность фотоэлектронных максимумов соответствующих линий в спектре, а F – фактор чувствительности ($F_{Ga2p3}=2.75$ и $F_{In3d5}=4.53$). Определенные на основе соотношения (1) значения концентрации атомов In составили $x_{a_cryst}=0.32$ и $x_{a_por}=0.34$ для образцов a_cryst и a_por соответственно (см. Таблицу 4.6), что хорошо согласуется с данными микроанализа.

Дифрактометрические исследования

На рисунке 4.42 приведены обзорные дифрактограммы для исследованных образцов a_cryst и a_por. Хорошо заметно, что на дифрактограммах обоих гетероструктур наиболее интенсивной линией является дифракция от плоскости (111) подложки Si. Что же касается остальных максимумов, то они являются дифракционными рефлексами (0002) и (0004) твердого раствора $In_xGa_{1-x}N$ ($x \sim 0.33$) с вюрцитной симметрией кристаллической решетки.

Следует отметить, что на малых углах дифракции у образцов наблюдается низкоинтенсивный галообразный фон, что свидетельствует о существовании аморфной фазы в составе эпитаксиальной пленки (см. вкладку к Рисунок 4.42). Учитывая, что интенсивность этой дифракции выше для образца a_por, можно доподлинно утверждать, что объем аморфной фазы больше для гетероструктуры, выращенной на слое пористого кремния por-Si.

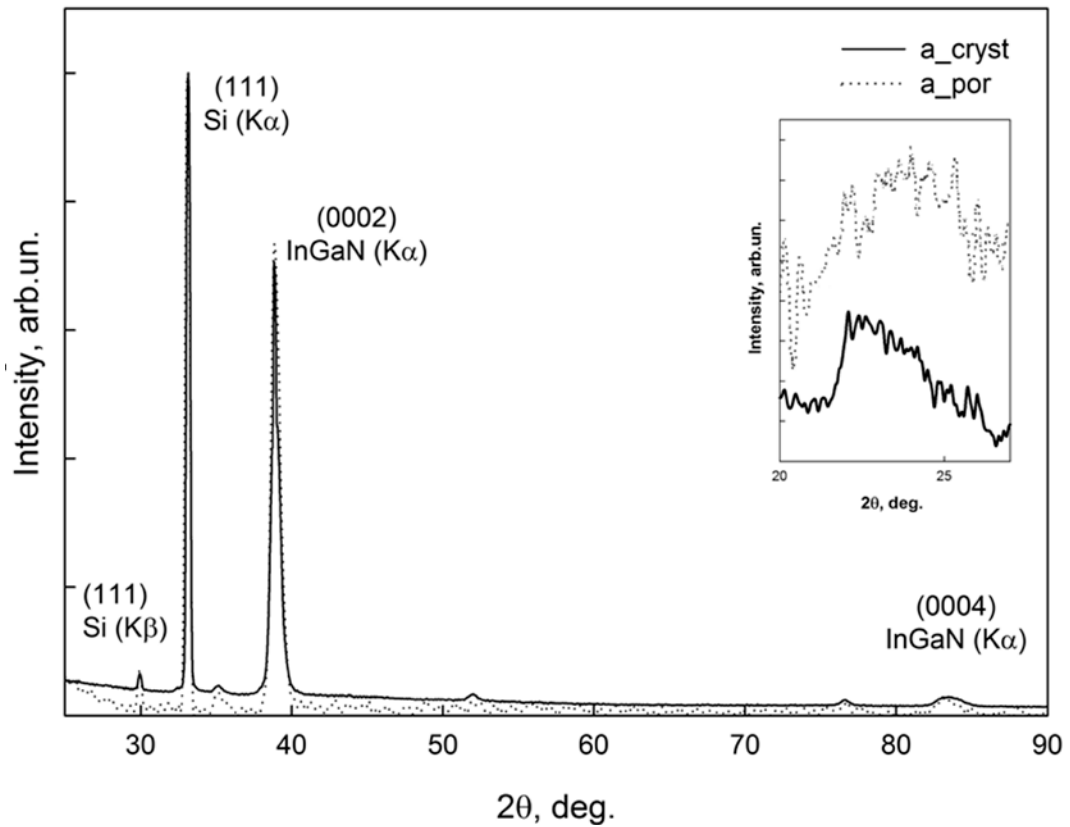


Рисунок 4.42. Дифрактограммы образцов гетероструктур $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, выращенных на кристаллическом и пористом кремнии.

Хорошо известно, что основные параметры, характеризующие кристаллическую структуру наноклончатой пленки $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, такие как параметры решетки, их несоответствие параметрам монокристаллической подложки и возникающие в этом случае напряжения, могут быть определены из прямых измерений кривых качания.

На рисунке 4.43 представлены экспериментальные кривые качания для исследованных образцов в геометрии 2θ - ω . Симметричный скан был выполнен для рефлекса (0002), а ассиметричный для отражения $(10\bar{1}1)$.

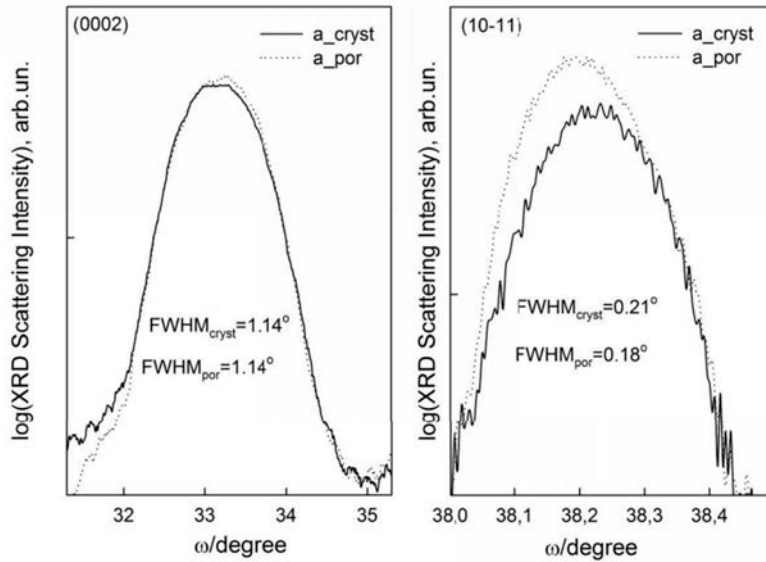


Рисунок 4.43 Экспериментальные кривые качания для образцов в геометрии 2θ - ω . а – съемка рефлекса (0002); б - съемка рефлекса $(10\bar{1}1)$.

Используя уравнение Бреггов $2d_{hk(k+l)} \sin\theta = n\lambda$ из данных для симметричного рефлекса (0002) и соотношения $d_{000l} = c/l$ можем найти параметр c . Далее используя рассчитанное значение параметра c , а также данные ассиметричного отражения $(10\bar{1}1)$ и соотношение

$$d_{hk-(k+l)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (4.8)$$

можем найти параметр a .

Рассчитанные параметры кристаллических решеток представлены в Таблице 4.7.

Таблица 4.7 Результаты рентгеноструктурного анализа

	c	a	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	$\rho_{\text{screw}},$ cm^{-1}	$\rho_{\text{edge}},$ cm^{-1}	Distortion
a_cryst	5.4005	3.0178	-0.087	$7.06 \cdot 10^{-3}$	$3.15 \cdot 10^{10}$	$1.97 \cdot 10^9$	-0.081
a_por	5.4156	3.0253	-0.086	$7.04 \cdot 10^{-3}$	$3.10 \cdot 10^{10}$	$1.60 \cdot 10^9$	-0.082

Для напряженной вюрцитной гетероструктуры $In_xGa_{1-x}N$ компоненты деформации ϵ_{xx} и ϵ_{zz} (параллельный и перпендикулярный к поверхности пленки) определяются как

$$\epsilon_{xx} = \frac{a - a_0(x)}{a_0(x)}, \quad \epsilon_{zz} = \frac{c - c_0(x)}{c_0(x)} \quad (4.9)$$

где \mathbf{a} и \mathbf{c} - измеренные параметры решетки, тогда как $a_0(x)$ и $c_0(x)$ - полностью релаксированные параметры решетки.

Зависимость для параметров решеток твердого раствора $In_xGa_{1-x}N$, а также для коэффициента Пуассона может быть записана в виде линейного закона Вегарда

$$a_0(x) = a_0^{GaN} + (a_0^{InN} - a_0^{GaN})x \quad (4.10)$$

$$\nu = 0.210 + (0.399 - 0.210)x \quad (4.11)$$

где $a_0^{GaN} = 5.1850 \text{ \AA}$, $a_0^{InN} = 3.1892 \text{ \AA}$, $c_0^{GaN} = 5.7233 \text{ \AA}$, $c_0^{InN} = 3.5378 \text{ \AA}$

$$\nu^{GaN} = 0.210 \quad \nu^{InN} = 0.399$$

Здесь параметры решеток и коэффициенты Пуассона бинарных соединений, рассчитанные из констант тензора упругих напряжений C_{ij} , приведены на основе данных [268] и практически совпадают с наиболее часто используемыми значениями [269,270]

Основываясь на теории упругости, деформация в плоскости роста ϵ_{xx} связана линейно с деформацией в направлении роста ϵ_{zz} через соотношение:

$$D = \frac{\epsilon_{zz}}{\epsilon_{xx}} \quad (4.12)$$

где D - коэффициент дисторсии (искажения).

Рассчитанные нами с учетом значения компонент деформации ϵ_{xx} и ϵ_{zz} , а также величина коэффициента дисторсии, возникающей в нанокolonчатом слое, приведены в Таблице 4.7

Эпитаксиальный рост $In_xGa_{1-x}N$ в виде нанокolonчатой структуры, а также разница в параметрах решетки подложки и твердого раствора и коэффициентах их теплового расширения во время роста приводят к появлению большого числа дефектов в виде краевых и винтовых дислокаций. Эти дислокации проходят вдоль оси c кристаллической решетки, а их векторы Бюргерса характеризуют искажения, вызванные в кристаллической решетке дислокациями [271]. Как уже было сказано ранее, дислокации играют важную роль в релаксации напряжений кристаллических решеток при создании финальных оптоэлектронных устройств.

В виду того, что появление различных по типу дислокаций вызывает уширение дифракционных рефлексов, то для того, чтобы оценить плотность дислокаций в $In_xGa_{1-x}N$ зачастую используют данные рентгеновских кривых качания.

Для расчета плотности краевых дислокаций используют ассиметричный скан, в то время как для оценки плотности винтовых дислокаций применяют симметричное отражение [271].

В соответствии с данными работ [272,273] плотность дислокаций может быть вычислена исходя из следующего соотношения:

$$\rho_{Dis} = \rho_{edge} + \rho_{screw} \quad (4.13)$$

$$\rho = \frac{\beta^2_{(hkl)}}{4.35b^2} \quad (4.14)$$

$$b^2_{screw} = 2.65a_0^2(x), \quad b^2_{edge} = 1.3a_0^2(x) \quad (4.15)$$

Здесь $a_0^2(x)$ – ненапряженный параметр твердого раствора $In_xGa_{1-x}N$ с составом x .

Величины векторов Бюргерса b_{screw} и b_{edge} для $In_xGa_{1-x}N$ вычислены на основе предложенных в [273] подходов и линейного закона Вегарда для параметров решетки. Рассчитанная плотность краевых и винтовых дислокаций для исследованных в работе образцов представлена в Таблице 4.7.

Хорошо известно, что для $In_xGa_{1-x}N$ типичная плотность винтовых дислокаций, характеризующихся вектором Бюргерса $\langle 001 \rangle$ имеет величину $10^8 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а краевых (вектор Бюргерса $1/3\langle 110 \rangle$) порядка $10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$. Сравнивая полученные нами результаты и уже известные литературные данные можно отметить, что плотность дислокаций в слое $In_xGa_{1-x}N$ с нанокolonчатой морфологией лежит на границе значений, характерных для эпитаксиального сплошного слоя $In_xGa_{1-x}N$.

Рамановская спектроскопия

Спектры Рамановского рассеяния гетероструктур $In_xGa_{1-x}N$, выращенных на кристаллическом и пористом кремнии, приведены на рисунке 4.44 Основными колебаниями в Рамановских спектрах образцов обоих типов являются разрешенные E2 и A1(LO) фононы $In_xGa_{1-x}N$ с сингонией вюрцита, расположенные в области $\sim 610 \text{ см}^{-1}$ и 670 см^{-1} , а также высокоинтенсивные моды от монокристаллической подложки Si. Рядом с высокоинтенсивной модой подложки Si в области 520 см^{-1} в спектрах обоих образцов присутствует еще одна фононная мода E1 (LO) от $In_xGa_{1-x}N$. Появление этого фонона в спектре происходит вследствие того, что Рамановский сигнал может также распространяться перпендикулярно боковым стенкам нанокolonн $In_xGa_{1-x}N$. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами уже известной работы [274]

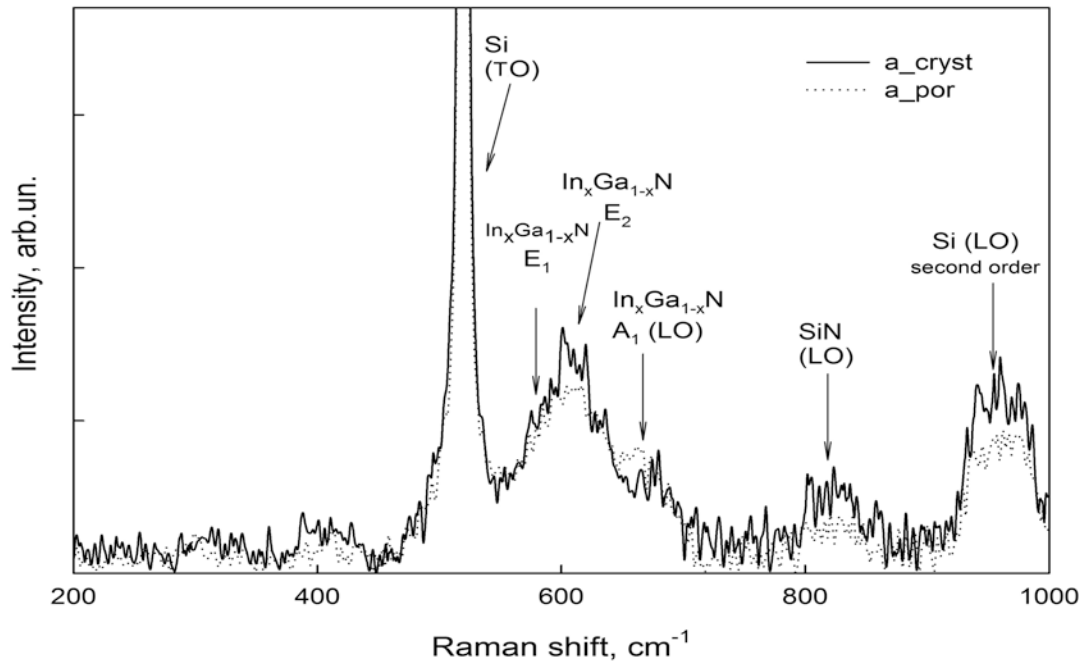


Рисунок 4.44. Спектры Рамановского рассеяния гетероструктур $In_xGa_{1-x}N$, выращенных на кристаллическом и пористом кремнии.

Отметим, что соотношение интенсивностей фоновых мод E_2 и A_1 (LO) характерно для роста наноклончатой структуры [274], однако большие полуширины линий в Рамановском спектре подтверждают данные рентгеновской дифракции о том, что $In_xGa_{1-x}N$ находится в напряженном, нерелаксированном состоянии.

Помимо основных интенсивных мод в Рамановских спектрах обоих образцов присутствует низкоинтенсивное колебание в области 820 cm^{-1} , которое вероятнее всего можно отнести к аморфной фазе нитрида кремния SiN [275], образующейся в результате непреднамеренной нитридизации подложки на начальной стадии гетероэпитаксиального роста образцов.

Полученный результат совпадает с данными рентгеновской дифрактометрии об образовании аморфного подслоя. Анализ полученных результатов показал, что определенные нами экспериментально частоты основных фоновых мод в Рамановских спектрах не совсем совпадают с уже имеющимися литературными данными [276]. Вероятно, это происходит вследствие возникновения биаксиальной деформации в эпитаксиальном слое, что приводит к изменению частоты фоновых мод структуры вюрцитного $In_xGa_{1-x}N$ в Рамановском спектре [276-278].

Фотолюминесценция образцов

Как видно из полученных результатов рост эпитаксиальной пленки $In_xGa_{1-x}N$ с наноклончатой морфологией на подложках Si с переходным пористым слоем сказывается на

структурном качестве эпитаксиальных пленок, тонких структурных свойствах, а также изменении их стехиометрии. Это в свою очередь неизменно должно отразиться на характере и величине квантового выхода фотolumинесценции от эпитаксиальной пленки, т.е. на энергетических характеристиках $In_xGa_{1-x}N$. Для проверки этого утверждения нами были получены спектры фотolumинесценции образцов при комнатной температуре. Экспериментальные спектры фотolumинесценции образцов приведены на рисунке 4.45

Хорошо видно, что в спектре обоих образцов присутствует единственный максимум в области длин волн 500-700 нм, соответствующий эмиссии зона-зона от твердого раствора $In_xGa_{1-x}N$. Максимум интенсивности в спектре фотolumинесценции образца, a_cryst выращенного на c-Si, расположен около 574 нм (2.16eV), а у образца a_por, выращенного на пористом слое por-Si в области 585 нм (2.11eV).

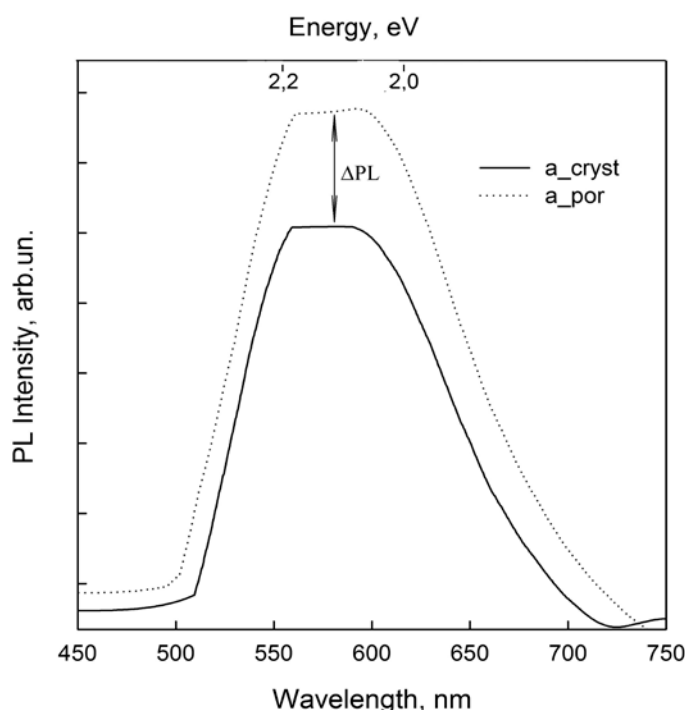


Рисунок 4.45. Фотolumинесценция эпитаксиальных пленок $In_xGa_{1-x}N$ при комнатной температуре.

Небольшой энергетический сдвиг ($\sim 0.05\text{eV}$) полосы фотolumинесценции в спектрах образцов может быть обусловлен разницей в составе твердого раствора, а также возникновением внутренних напряжений в эпитаксиальном слое из-за рассогласования параметров кристаллической решетки эпитаксиального слоя и подложки.

Следует отметить, что при одинаковой полуширине эмиссионной линии интенсивность квантового выхода фотolumинесценции от образца гетероструктуры, выращенной на por-Si (образец a_por) выше на $\sim 25\%$, чем интенсивность от пленки, выращенной на c-Si (образец a_cryst).

Как показано в работе [278], положение максимума интенсивности спектров ФЛ для $In_xGa_{1-x}N$ твердых растворов имеет непрямую связь с шириной запрещенной зоны и составом твердого раствора.

$$E_{PL}(x) = -1.54 + 1.45E_g(x), \quad (4.16)$$

Линейная зависимость ширины запрещенной зоны твердого раствора $In_xGa_{1-x}N$ (аналогичная закону Вегарда для параметра кристаллической решетки) может быть задана следующим соотношением:

$$E_g(x) = 3.51 - 2.75x, \quad (4.17)$$

Формула (8) записана с учетом того, что ширина запрещенной зоны $E_{gGaN}=3.510\text{eV}$, а $E_{gInN}=0.76\text{eV}$.

Принимая во внимание соотношения (7) и (8) из экспериментальных значений максимумов эмиссии фотолюминесценции можем рассчитать концентрации индия в эпитаксиальной пленке для исследованных образцов. Расчетное содержание индия в твердом растворе $In_xGa_{1-x}N$ составило $x_{a_cryst} \approx x_{a_por} \approx 0.33 - 0.34$, что достаточно хорошо согласуется с данными микроанализа и XPS-спектроскопии.

UV спектроскопия

Оптические свойства эпитаксиальных гетероструктур $In_xGa_{1-x}N$ в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (190-900 nm) мы исследовали с применением методики съемки на отражение, апробированный в серии наших предыдущих работ [266,279,280]. Предлагаемая методика позволяет получить информацию об оптических свойствах тонких пленок, сформированных на объемных подложках.

Получая спектры отражения-пропускания образца при разных углах падения излучения на пленку по интерференционной картине может быть определена дисперсия показателя преломления [266,280].

Используя соотношение связывающее толщину пленки d и показателя преломления n

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)(n^2 - \sin^2 \alpha)^{\frac{1}{2}}}, \quad (4.5)$$

а также данные, полученные из анализа максимумов и минимумов в экспериментальных спектрах отражения-пропускания для двух углов падения, мы можем рассчитать дисперсию показателя преломления для образца. Здесь λ_1 и λ_2 - длины волн максимумов/минимумов интерференции в спектре, N - порядок интерференции, n - показатель преломления пленки, α - угол падения излучения на пленку. При проведении расчета необходимо учесть, что в пределах изменения длины волны показатель преломления изменяется незначительно. Выбирая

различные углы падения, мы можем получить достаточное количество точек для построения дисперсионной зависимости показателя преломления пленки от длины волны. На рисунке 4.46 приведены расчетные значения (точки) показателя преломления для исследованного образца, а также аппроксимированная зависимость.

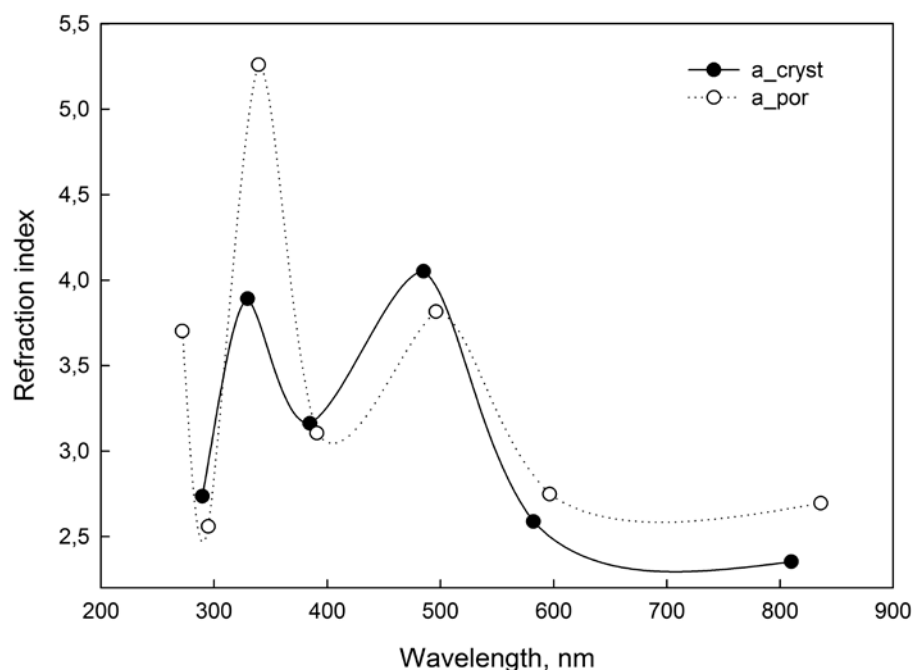


Рисунок 4.46. Дисперсия показателя преломления эпитаксиальных пленок $In_xGa_{1-x}N$.

Хорошо заметно, что величина показателя преломления пленки $In_xGa_{1-x}N$ с наноколнчатой морфологией монотонно возрастает с уменьшением длины волны. При этом в областях длин волн 320-340 nm (~ 3.6 eV), 470-500 nm (~ 2.5 eV) наблюдаются экстремумы дисперсии показателя преломления для обоих образцов (Рисунок 9). Этот факт может свидетельствовать о близости краев фундаментального поглощения эпитаксиальной пленки при указанной длине волны [252,253].

С целью выявления механизмов оптического поглощения в эпитаксиальном слое $In_xGa_{1-x}N$ экспериментальные спектры пропускания-отражения от гетероструктур, полученные при угле падения электромагнитного излучения близком к нормали в области длин волн 190-900 nm, были трансформированы в спектры поглощения. Пересчет был выполнен с использованием программы OMNISC с учетом формулы Ламберта-Бугера:

$$T = \exp[-D], \text{ где } T \text{ — пропускание, } D \text{ — оптическая плотность.}$$

На рисунке 4.47 представлены зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для образцов гетероструктур, которые были рассчитаны из спектра зеркального отражения с использованием соотношений Крамерса-Кронига [249].

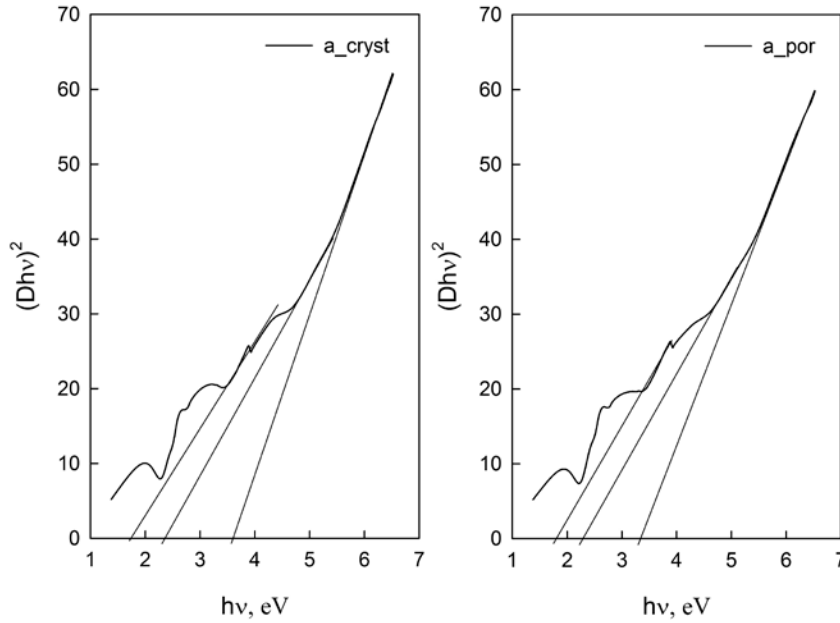


Рисунок 4.47. Зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для гетероструктур $In_xGa_{1-x}N$ на кремнии и пористом кремнии.

Графический анализ зависимостей $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов позволяет выявить отдельные участки с линейной зависимостью $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов, что может указывать на наличие в этой спектральной области прямых разрешенных переходов (Рисунок 10). Линейная экстраполяция данных участков к нулевому значению позволяет определить энергию прямых переходов, характерных для образцов. Энергии прямых разрешенных межзонных переходов, определенные из графических зависимостей, для обоих образцов приведены в Таблице 4.8.

Анализ полученной нами информации показывает, что переходы с энергией 2.28 – 2.35 eV (присутствующие в обоих спектрах) относятся к прямым разрешенным межзонным переходам зона – зона $\Gamma_{6V} - \Gamma_{1C}$ в эпитаксиальном слое $In_xGa_{1-x}N$. Энергия этих переходов совпадает со значением ширины запрещенной зоны $In_xGa_{1-x}N$ заданного состава и находится в хорошем согласовании с уже имеющимися данными [281].

Таблица 4.8. Результаты анализа зависимостей $(D \cdot hv)^2$ образцов гетероструктур. [281-283]

Образец	Прямые переходы и особенности в УФ спектрах гетероструктур, а также их принадлежность			
	SiN зона-зона	$In_xGa_{1-x}N$ $\Gamma_6V - \Gamma_1C$	Si $\Gamma_{25}' - \Gamma_{15}$	Si $\Lambda_3 - \Lambda_1$
a_cryst	1.76	2.35	3.62	-
a_por	1.77	2.28	-	3.35

Следует подчеркнуть, что максимумы в дисперсии показателя преломления эпитаксиальной пленки выращенной как на c-Si, так и на por-Si, хорошо совпадают со значениями краев оптического поглощения, которые были рассчитаны из зависимости $(D \cdot hv)^2$, а также с литературными данными, что подтверждает наши предположения о величинах ширины запрещенной зоны у нанокколонок $In_xGa_{1-x}N$.

Переход в области 3.6 eV в спектре гетероструктуры a_cryst и переход с энергией 3.3 eV в спектре гетероструктуры a_por в соответствии с литературными данными относятся к прямым разрешенным переходам в кремнии [284]. При этом первый из них является переходом $\Gamma_{25}' - \Gamma_{15}$, а второй переходом $\Lambda_3 - \Lambda_1$, появление которого в соответствии с нашими данными, характерно для пористого кремния [265,266].

Что касается перехода с энергией ~ 1.78 eV, присутствующего в спектрах обоих образцов, то он совпадает с шириной запрещенной зоны соединения SiN, аморфного и нанокристаллического кремния и является переходом зона-зона. Этот результат находится в согласии с данными рентгеновской дифракции и Рамановской спектроскопии об образовании аморфной фазы нитрида кремния в эпитаксиальной пленке.

Стоит отметить, что определенные нами в результате расчетов энергии прямых переходов, имеют небольшой сдвиг относительно литературных данных, однако он не превышает 0.2 eV. Этот сдвиг имеет место, так как зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов были построены не из прямых данных (спектров пропускания/поглощения пленок), а были рассчитаны с использованием результатов пересчета спектров пропускания-отражения в спектры поглощения.

Резюмируя вышесказанное, с использованием метода молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота на подложке Si(111) и por-Si(111) нами были выращены интегрированные гетероструктуры с наноклончатой морфологией пленки $In_xGa_{1-x}N$.

Полученная нанокolonчатая пленка $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ имеет вюрцитную симметрию кристаллической решетки и состав $x \sim 0.33$. Состав нанокolonнок подтвержден тремя независимыми методами: рентгеновского микроанализа, фотоэлектронной и фотолюминесцентной спектроскопии. Эпитаксиальный слой $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ имеет р-тип проводимости, при этом величина Холловской концентрации примеси находится на уровне $3.0 - 3.64 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а подвижность носителей заряда $\sim 104 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Однако, при одинаковом уровне подвижности носителей заряда для обоих образцов концентрация носителей заряда $\sim 20\%$ выше для пленки, выращенной на пористом кремнии. Результаты АСМ показали, что плотность нанокolonн $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на микроучастках поверхности значительно выше для образца a_pog, выращенного на слое пористого кремния. Причем рост нанокolonчатой структуры на слое пористого кремния приводит к тому, что средний размер более чем $>75\%$ нанокolonн составляет $\sim 40 \text{ нм}$, в то время как при росте на подложке кристаллического кремния размер нанокolonн на поверхности статистически варьируется в пределах $20 - 60 \text{ нм}$.

Расчет, выполненный из данных рентгеновских кривых качания, показал, что рост нанокolonн $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на пористом слое приводит к снижению величины компонент деформации ϵ_{xx} и ϵ_{zz} , а также плотности краевых и винтовых дислокаций по сравнению с величинами аналогичных коэффициентов для слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на монокристаллическом Si. Снижение плотности краевых дислокаций для образца на пористом слое отмечено на уровне 25% , по сравнению с гетероструктурой на кристаллическом кремнии Si(111). Рост нанокolonнок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ на пористом слое Si положительно отражается на оптических свойствах гетероструктур. При неизменной полуширине эмиссионной линии в спектре ФЛ интенсивность квантового выхода от образца гетероструктуры, выращенной на пористом буферном слое Si выше на величину $\sim 25\%$, чем интенсивность от пленки, выращенной на кристаллическом кремнии.

Похожие результаты [284] наблюдаются и случае роста структур GaN методом МПЭ ПА на той же установке Veeco Gen 200, тех же подложек. Для активации азота применялся высокочастотный (13.56 МГц) плазменный источник Riber RFN 50/63. Непосредственно перед ростом подложки отжигались в ростовой камере установки для МПЭ ПА при температуре $T_s = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. После этого подложки Si(111) были нитридизованы при $T_s = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в потоке активированного азота, соответствующем эквивалентной скорости роста структур GaN порядка 0.1 мкм/ч , для формирования переходного слоя нитрида кремния на поверхности Si(111). На рис 4.48 представлены РЭМ изображения скола и поверхности образцов GaN, выращенных на подложках кристаллического (a-c) и пористого кремния (d-f), а на рисунке 4.49 профиль поверхности структур и распределение

распределение по размеру неоднородностей (сросшихся колонн) на поверхности этих структур, полученных методом АСМ.

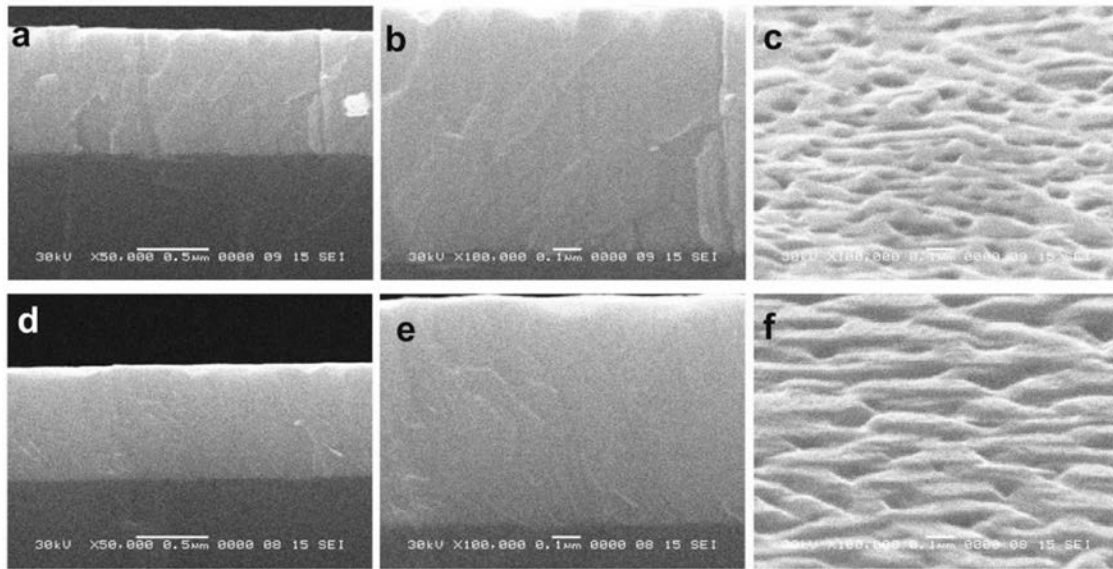


Рисунок 4.48. РЭМ-изображения скола и поверхности структур GaN/c-Si (a-c) и GaN/por-Si (d-f).

Согласно полученным данным микроскопии поверхность образцов выращенных на пористом кремнии более гладкая, с меньшими перепадами по высоте и более узким распределением по размерам неоднородностей поверхности.

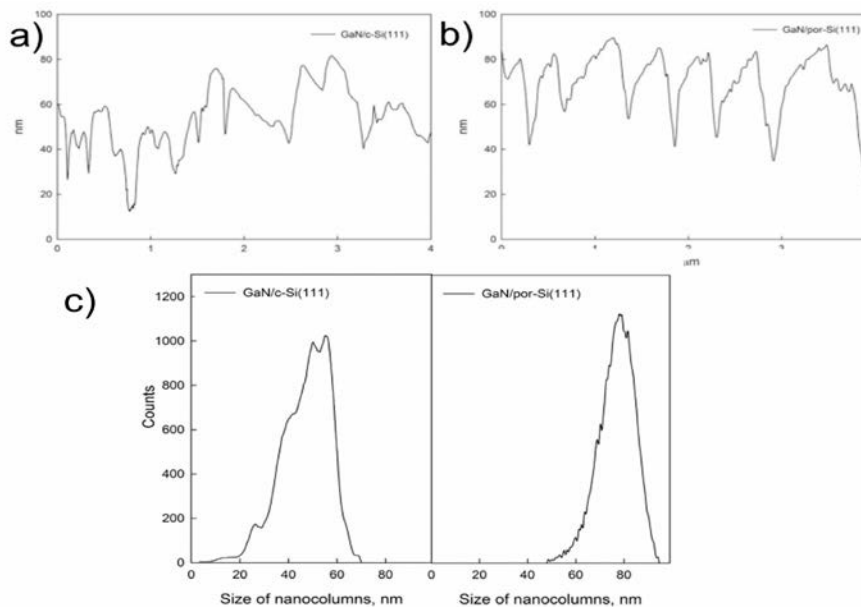


Рисунок 4.49. АСМ-профили поверхности структур а) GaN/c-Si, б) GaN/por-Si, в) распределение по размерам неоднородностей (коалесцированных колонн) на поверхности структур GaN/c-Si и GaN/por-Si.

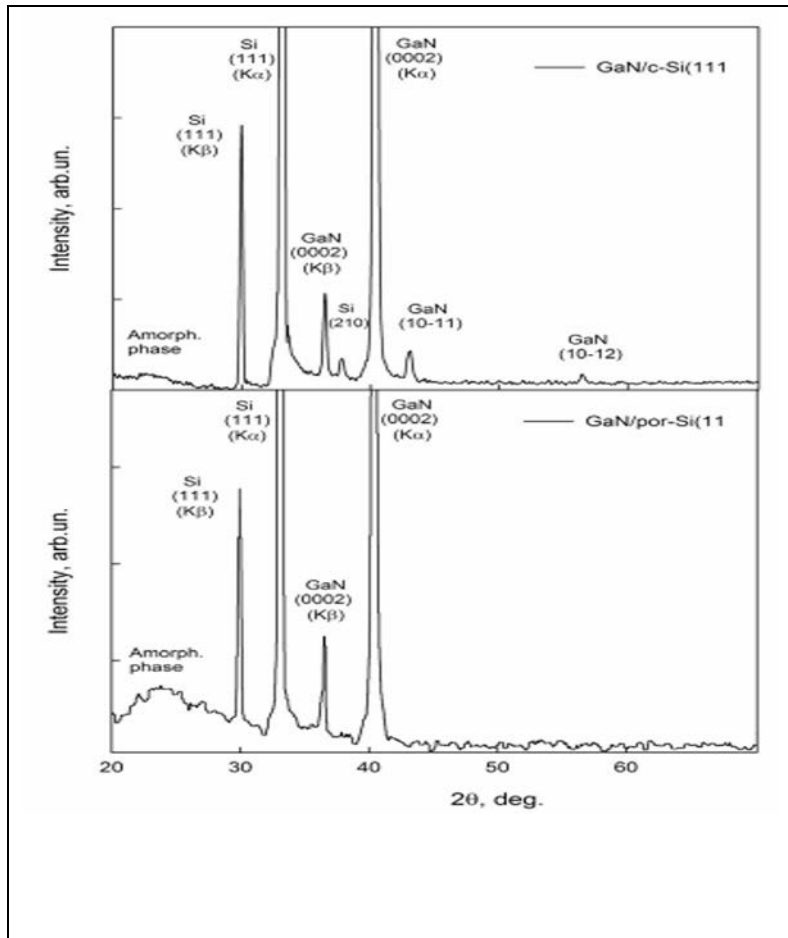


Рисунок 4.50. XRD- спектры структур GaN/c-Si и GaN/por-Si, выращенных МПЭ ПА.

Исследования методом рентгеновской дифракции подтверждают данные, полученные методами РЭМ и АСМ. На дифрактограмме образца, выращенного на подложке кристаллического кремния, наблюдаются больше рефлексов, соответствующих различной ориентации наноколонн GaN, что свидетельствует о большей неоднородности этой пленки по сравнению с со структурой, выращенной на por-Si.

Таким образом, описанный нами подход к интеграции АИИИ соединений и кремниевой подложки имеет высокий потенциал и достаточно эффективно может быть внедрен в стандартные технологии оптоэлектроники.

Основные результаты и выводы Главы 4

Получены новые комплексные данные об особенностях строения, состава и морфологии нанокompозитов металл(оксид металла)/por-Si, сформированных по различным методикам осаждения металла в матрицу пористого слоя.

Сформированные *золь-гель методом* нанокompозиты в зависимости от параметров формирования и содержания внедряемого металла различаются между собой как распределением размеров кластеров на поверхности, так и размерами пор. Исследования методом XPS показали, что в золь-гель композитах олово присутствует, в основном, в виде диоксида, с небольшой долей неокисленного металлического олова, что может оказывать влияние на функциональные характеристики структуры.

В композитах 3d-металл/пористый кремний, золь-гель методика позволяет добиться более ровного распределения металла по глубине в поверхностном пористом слое по сравнению с электрохимической методикой.

Золь-гель методика формирования композитов способствует сохранению водорода в порах, в соответствии с данными ИК-спектроскопии, благодаря покрытию поверхности пор металлооксидной пленкой.

Показано, что осаждение металлооксидных пленок 3d-металлов золь-гель методом на поверхность пористого кремния способствует повышению интенсивности и стабилизации фотолюминесценции, за счет пассивации центров безизлучательной рекомбинации и более медленного окисления пористой матрицы вследствие окисления металла на поверхности пор. При этом пик ФЛ композитов 3d-металлов, олова и индия относительно исходного por-Si смещается в сторону меньших длин волн (с 600-650 нм у исходного до 550 нм) вследствие отжига.

Наибольшая чувствительность к газам-реагентам наблюдается при осаждении металлооксидов золь-гель методом на подложки пористого кремния, по сравнению с подложками из стекла и пластин c-Si.

В условиях изменения газовой среды можно управлять импедансным откликом путем наложения на систему сенсорных структур возмущающего воздействия с переменной частотой, что раскрывает новые перспективы увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа «электронный нос».

Таким образом, *золь-гель метод* является достаточно стабильным и воспроизводимым способом формирования пленочных композитов в матрице пористого кремния с точки зрения относительной устойчивости и воспроизведения функциональных характеристик.

Сформированные *магнетронным распылением* олова наноконпозиты Sn/por-Si содержат фазы диоксида олова, субоксида/монооксида олова и металлического олова, доля которого увеличивается от поверхности к объему образца, при незначительном изменении фазового состава матрицы пористого кремния por-Si. Пик ФЛ полученной структуры наноконпозитов (520 нм) существенно сдвигается в сторону меньших длин волн по сравнению с por-Si(650 нм) при заметном снижении интенсивности.

С использованием *ионно-плазменного распыления* на слоях пористого кремния получены ультратонкие наноструктурированные пленки Al_2O_3 . Низкая температура роста ($\sim 150^\circ C$) позволяет получить пленку оксида алюминия в аморфном состоянии с зародышами нанокристаллов Al_2O_3 центросимметричной симметрии.

Гетерофазная структура Al_2O_3 /por-Si/Si(111) хорошо пропускает электромагнитное излучение в области 190-900 нм. Таким образом, метод ионно-плазменного распыления имеет высокий потенциал при создании в больших масштабах пленок Al_2O_3 на пористой кремниевой подложке.

Сформированные ионно-плазменным методом нитевидные гетерофазные структуры Al_2O_3 /por-Si/Si(111) могут служить оптическими проводящими каналами.

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота на подложках Si(111) и por-Si(111) сформированы интегрированные гетероструктуры с наноклончатой морфологией слоя $In_xGa_{1-x}N$ гексагональной сингонии при значении $x \sim 0.33$.

При одинаковом уровне подвижности носителей заряда для обоих образцов концентрация носителей заряда $\sim 20\%$ выше для пленки, выращенной на пористом кремнии. Рост более однородных по сечению наноклонн $In_xGa_{1-x}N$ на пористом слое (~ 40 нм) приводит к снижению величины компонент деформации, плотности краевых и винтовых дислокаций по сравнению с величинами аналогичных коэффициентов для слоя $In_xGa_{1-x}N$ на монокристаллическом Si с наноклоннами сечением в пределах 20 – 60 нм

Интенсивность квантового выхода в спектре ФЛ от образца гетероструктуры, выращенной на пористом буферном слое Si, выше на $\sim 25\%$ при одинаковой полуширине эмиссионной линии.

Таким образом, предложенный подход к интеграции соединений типа AlN и кремниевой подложки с помощью переходного пористого слоя кремния имеет высокий потенциал и достаточно эффективно может быть внедрен в стандартные технологии оптоэлектроники.

Глава 5. Особенности формирования, состав и функциональные характеристики низкоразмерных гибридных систем для медицинских применений

Введение

Среди многих областей применения пористого кремния одной из наиболее востребованных в настоящее время является биомедицина. В биомедицинских устройствах porous-Si может быть использован в качестве различных функциональных элементов [285-292]: в качестве материала-носителя для адресной доставки лекарств, в том числе нескольких лекарственных препаратов одновременно, в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, в инженерии тканей, в биодатчиках различного типа, для получения биомедицинских изображений, в том числе для визуализации опухолей, при лечении глазных заболеваний. Модифицированные слои пористого кремния могут быть использованы в биосенсорах различного назначения. Биосенсоры и лаборатории-на-чипе на основе porous-Si используют для обнаружения различных анализируемых веществ, глюкозы, ДНК, антител, вирусов и бактерий. Это электрические, электрохимические, оптические сенсоры, с использованием меток и др. [286, 293].

Интерес к пористому кремнию с точки зрения проблем биомедицины обусловлен несколькими ключевыми особенностями porous-Si, в том числе хорошей биосовместимостью, возможностью модификации химических свойств поверхности и управления морфологией пористого слоя. При управлении морфологией пористого слоя и составом поверхности пористый кремний может быть успешно использован для доставки различных терапевтических средств, начиная от малых молекул препаратов до больших пептидов/белковых терапевтических препаратов. В [289] указывают на необходимость пассивировать поверхность пористого кремния из-за его высокой реакционной способности. Как правило, это достигается путем термического окисления, или гидрокарбонизации, гидросилилирования. Такая модификация поверхности, в свою очередь, позволяет также управлять загрузкой и высвобождением лекарственных препаратов.

Одной из важнейших проблем является создание универсальных методов визуализации для диагностики и лечения заболеваний [95]. Молекулярная визуализация является мощным средством для количественных оценок физиологических изменений в естественных условиях при использовании неинвазивных датчиков изображения. Эти датчики используются для изображения конкретной клетки или тканей в любой области организма. В настоящее время, работы с изображениями является неотъемлемой частью клинических протоколов предоставления морфологических, структурных, метаболических и функциональных информации.

Использование тераностических (theranostic) микро- или наночастиц, сочетающих в себе терапевтические и диагностические возможности, очень перспективно и многообещающе для продвижения биомедицины к направлению персонализированной медицины. При таком подходе биологические процессы можно будет непосредственно контролировать непосредственно при проведении процедуры лечения. В обзоре [95] представлены последние инновационные диагностические аспекты визуализации материалами на основе пористого кремния и подчеркивается их потенциал как тераностических платформ и инструментов для клиники.

Использование неорганических мезопористых материалов для доставки препаратов, слабо растворимых в воде (для повышения их растворения и проникновения), является динамично развивающимся направлением в фармацевтике [289]. Преимущества пористых материалов для применения в доставке лекарств связаны с тем, что эти материалы характеризуются большой площадью поверхности и большим объемом пор. В таких материалах возможно размещение значительного количества полезного груза и контроль скорости высвобождения лекарства путем управления значениями пористости и удельной площади поверхности. Технология получения por-Si и его пост-обработки позволяют, получать матрицы-носители с различной морфологией и химическими свойствами поверхности, а также защищать их от преждевременного разрушения. Управляя свойствами por-Si , можно получить материал, способный адсорбировать из желудочно-кишечного тракта в системный кровоток. Основной проблемой в отношении клинического применения порошков пористого кремния являются вопросы безопасности для здоровья человека. В этом направлении сейчас проводятся активные исследования, которые показывают, что большинство из порошков por-Si безопасны и выводятся из организма в виде ортокремниевой кислоты.

Таким образом, пористый кремний обладает рядом достоинств для применения в биомедицине: а) биосовместимость, т.е. способность материала встраиваться в организм, не вызывая побочных клинических проявлений, б) способность индуцировать клеточный или тканевой ответ, необходимый для достижения оптимального терапевтического эффекта; - биodeградируемость, т.е. растворяется и усваивается; в) относительная простота технологии получения; г) управляемость свойствами, варьирование пористости, удельной площадью поверхности поверхности, гидрофобностью-гидрофильностью, зарядовым состоянием поверхности (работа выхода) в широких диапазонах); д) многофункциональность, т.е. одновременно материал является не только матрицей-носителем, но и одновременно сенсор, маркером и т.д.

Для многих применений por-Si в биомедицине необходимо изготавливать микро- и наноразмерные порошки на его основе. При этом с одной стороны возникает необходимость

разработки технологических приемов по приготовлению нанопорошков пористого кремния, разделению их по размерам, выбору условий хранения. С другой стороны, необходима информация о свойствах и составе, и об эволюции во времени свойств индивидуальных частиц таких пористых наноразмерных порошков, а также о влиянии внешних условий на их свойства, таких температуры, влажности, освещенности и др. Также важно исследование влияния наночастиц пористого кремния, особенно модифицированных другими веществами, с точки зрения безопасности и взаимодействия с живыми организмами.

5.1. Состав и реакционная способность нанопорошков пористого кремния.

Как было отмечено во введении, актуальность использования наноразмерных кремниевых порошков заключается в наличии у них большой удельной поверхности, насыщенной дефектными и слабыми связями, которые обуславливают высокую реакционную способность данного материала. Ультрадисперсные порошки кремния находят широкое применение в химической промышленности в качестве адсорбентов, каталитических добавок, применяются при производстве керамики и цементов, используются в различных областях медицины в качестве носителя лекарственных препаратов, антибактериальных веществ, при блокировании и подавлении злокачественных опухолей и при искусственном протезировании зубов.

Нанопорошки из пористого кремния Si/SiO_2 являются перспективными каталитическими добавками при синтезе фосфатов кальция для биомедицины, поскольку при синтезе ортофосфатов кальция с целью улучшения различных биологических свойств имплантатов в костной и стоматологической ортопедии немаловажным фактом является скорость образования биопокровов на поверхности имплантата и скорость образования керамических материалов для протезирования. Нанопорошки используются и для улучшения качества зубных цементов, придания им стекловидности, прозрачности, блеска [294,295].

В работах [296,297] было отмечено, что добавка различных веществ, входящих в малой концентрации в биологические структуры, увеличивает скорость процессов кристаллизации ортофосфатов кальция из исходных растворов, в том числе и кремния, который присутствует в естественной структуре кости в 0,8% доли от общей массы ортофосфатов кальция (ОФК). В процессах, включающих жидкофазный синтез фосфатов кальция в присутствии SiO_2 одним из значимых показателей являются значения pH, которые могут индуцировать включение Si в дефектную структуру ОФК. В ряде работ было показано, что при взаимодействии подобных структур с водой протекают активные процессы выделения/поглощения количества водорода, кислорода и OH – групп на поверхности [298,299].

Морфология и функциональные характеристики нанопорошков кремния зависят от условий получения и последующей обработки. Известны несколько способов получения нанопорошков кремния и оксида кремния, например, посредством абляции кристаллических пластин кремния импульсным лазерным излучением, методом пиролиза газа моносилана и др.

В данном исследовании мы используем электрохимическую методику получения из пористого кремния с последующим измельчением пористого слоя. При этом целью было установление особенностей зависимости реакционной/сорбционной способности порошков Si/SiO₂ от их размера и состава. Изучение активности порошков из пористого кремния было проведено по отношению к тестовой жидкости - дистиллированной воде.

Серия нанопорошков Si/SiO₂ (НК1-3) с различной площадью поверхности была получена отслаиванием и ультразвуковым дроблением пористого кремния [300,301] на подложках различного удельного сопротивления и типа легирования. НК1 - порошок, полученный на пластинах кремния КЭФ (n-тип), электрохимическим травлением монокристаллического кремния в спиртовом растворе плавиковой кислоты с последующим высушиванием и измельчением ультразвуком в хлороформе, НК3 – порошок, полученный на пластинах кремния КДБ (p-типа) по той же методике; НК2 – порошок, полученный на пластинах КЭФ, электрохимическим травлением c-Si в растворе HF с последующим измельчением ультразвуком в изопропиловом спирте и высушиванием. В качестве эталонов для сравнения использовались: порошок микрокристаллического кремния с размерами частиц ~ 10 мкм (МК), полученный механическим дроблением монокристаллического кремния марки КДБ, а также коммерческий образец энтеросорбента «Полисорб МП», состоящий из коллоидного SiO₂ с диаметром частиц ~ 10 нм.

Исследования состава и микроструктуры порошков проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) ЭМВ -100АК с использованием методик общей дифракции и светлопольного анализа. Исследования методами инфракрасной (ИК) спектроскопии проводились с использованием приставки для измерения поглощения/пропускания тонкопленочных образцов к ИК-Фурье-спектрометру VERTEX 70 (BRUKER). Определение удельной поверхности порошков проводился методикой тепловой десорбции азота на приборе Сорби N4.1. Потенциометрические измерения выполняли с использованием жидкостного анализатора Эксперт–001–3 (0.1)

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии

На рисунке 5.1 представлены ПЭМ-изображения и общая дифракция исследуемых образцов нанопорошков кремния «Полисорб», НК1, НК2, НК3. Порошок, используемый в качестве эталона сравнения (Полисорб) является аморфным, что соответствует паспортным

данным материала. Размер частиц по данным ПЭМ составляет ~10 нм (Рис 1 а). Электронограммы исследуемых нанопорошков свидетельствуют о том, что в образцах наблюдается как кристаллическая, так и аморфная фазы.

Порошок НК 1 представляет собой аморфный материал (Рисунок 1б). Кроме того, на дифракционной картине наблюдаются отдельные точки, что может свидетельствовать о незначительном присутствии кристаллической фазы в образце. Порошок НК2 (Рисунок 1 в) состоит из более крупных частиц (темные вкрапления на рисунке) кремния, что проявляется в виде выраженных колец отражений кремния (111), (220), (311). Также для данного материала характерно наличие некоторого количества аморфной фазы, которая проявляется в виде размытых колец, наряду с отражениями для поликристаллов, и присутствует на изображении в виде светлой составляющей.

Присутствие точек на дифракционных кольцах электронограммы порошка НК3 свидетельствует о том, что в данном материале имеются крупные частицы. Данные микродифракции позволяют говорить о том, что нанокристаллы кремния в порошке НК 3 покрыты аморфной фазой, что проявляется в «размывании» колец отражений (111), (220) и (311) и подтверждается данными ПЭМ, на фоне которых просматриваются точечные рефлексы.

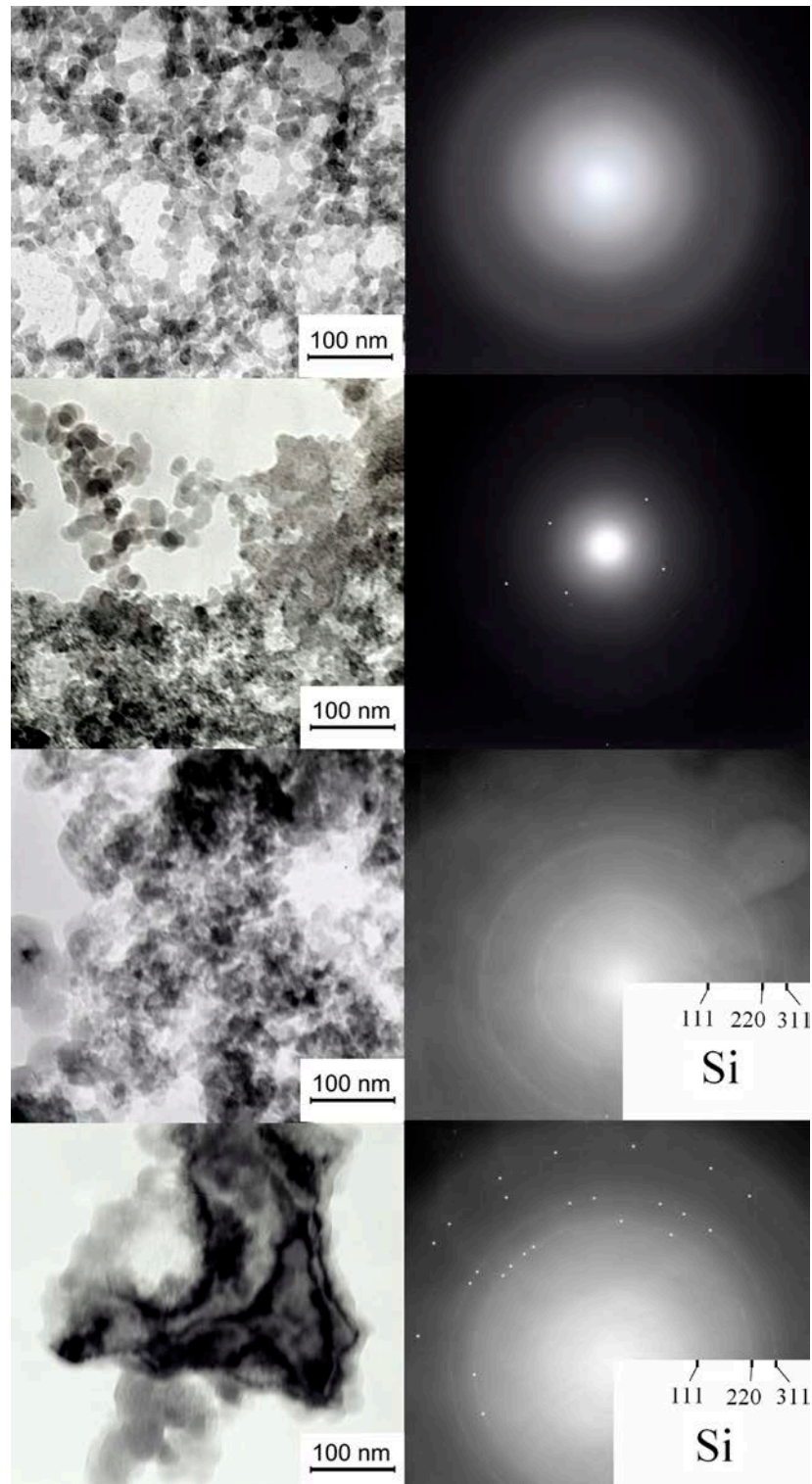


Рисунок 5.1. ПЭМ - изображения и общая дифракция порошков (сверху вниз) «Полисорб», НК1, НК2, НК3.

Определение площади удельной поверхности и расчет размеров частиц с использованием методики тепловой десорбции азота.

Определение удельной поверхности является одним из самых распространенных методов исследования пористых и порошковых материалов. Со значением удельной поверхности связаны такие характеристики порошков, как каталитическая активность, электростатические свойства, светорассеяние, способность к агломерации, способность удерживать влагу, продолжительность хранения [219]

Для оценки величины удельной поверхности и размера частиц используется явление физической адсорбции инертного газа на исследуемом образце. Данный способ исследования реализуется в приборах Сорби N4.1. Для расчетов удельной поверхности используется теория Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) [219]. Расчеты были проведены при четырех относительных парциальных давлениях азота в смеси.

В таблице 5.1 приведены значения удельной поверхности образцов, рассчитанные по методу БЭТ, и соответствующие размеры частиц в образце, рассчитанные в приближении их одинакового размера, сферической формы и отсутствия пор. Измерения площади удельной поверхности и расчет размеров эталонного порошка «Полисорб МП» подтверждают указанные производителем данные и данные ПЭМ.

Таблица 5.1. Удельные площади поверхности и размеры частиц кремниевых нанопорошков, полученных с использованием методики ТДА.

	НК 1	НК 2	НК 3	«Полисорб»
$S_{уд}$, м ² /г (БЭТ)	500 ±30	60 ± 5	30 ± 3	246±6
Размер частиц, нм (при $\rho_{si} \approx 2.6$ г/см ³)	~ 5	~ 30	~ 60	~10

Для нанопорошков из пористого кремния самой большой площадью удельной поверхности обладает порошок НК1, его $S_{уд}$ эквивалентна площади удельной поверхности для порошка кремния с диаметром частиц 5 нм. Измерения $S_{уд}$ для НК2 и НК3 показали, что данные порошки имеет больший размер частиц, что согласуется с данными ПЭМ и общей дифракции. В ходе работы были проведены испытания устойчивости нанопорошков к нагреванию с использованием станции подготовки образцов SorbiPrep. Образцы были подвержены нагреванию в 200 °С в потоке инертного газа (гелия) в течение 30 минут. Измерения удельной площади поверхности нанопорошков кремния после нагревания показали термическую устойчивость среднего размера исследуемых частиц.

рН-метрия водных растворов нанопорошков Si.

Было проведено исследование влияние добавления порошков Si на рН дистиллированной воды с сопротивлением 0,35 МОм•см. Потенциометрические измерения выполняли с использованием жидкостного анализатора Эксперт–001–3(0.1). Относительная погрешность прибора для измерения рН составляло 2,5%. Для контроля рН исследуемых растворов использовали стеклянный электрод марки ЭЛС-43-07. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод марки ЭВС-1М3.1. Между измерениями электроды промывались дистиллированной водой в течение 30 сек..

Как было показано выше, исходный пористый слой кремния состоит из совокупности нанокристаллов, покрытых нанослоями аморфного кремния, субоксидов и диоксида кремния в различных пропорциях. При этом соотношение фаз и характеристики кремниевых наноструктур существенно зависят от методики и условий их получения.

Предполагаемые топологические модели порошков на основе кремния представлены на рисунке 5.2а. В рамках данной модели, наночастица имеет кремниевое ядро, покрытое слоем сложного фазового состава, в который входят аморфный-гидрированный кремний, субоксид и диоксид кремния. С уменьшением размера полученных по одной методике частиц, доля аморфных и оксидных фаз кремния в составе порошка растет в случае получения порошков в кислород содержащей среде.

Зависимость рН дистиллированной воды от количества добавленного порошка кремния представлены на рисунке 5.2б.

Микрокристаллический порошок кремния (МК) и наноразмерный коллоидный SiO₂ («Полисорб») незначительно изменяли рН дистиллята при первоначальном добавлении. В течение 15 минут после добавления всех порошков в раствор от 10-100 мг/л рН исследуемых растворов увеличивался.

По данным рН-метрии, нанопорошки кремния НК2 и НК3, размерами 30 и 50 нм (таблица 1), показали сходное поведение – постепенное увеличение рН с увеличением количества порошка в дистилляте. Похожее поведение, а именно процесс аккумуляирования водорода порошками кремния, наблюдалось в работе [302].

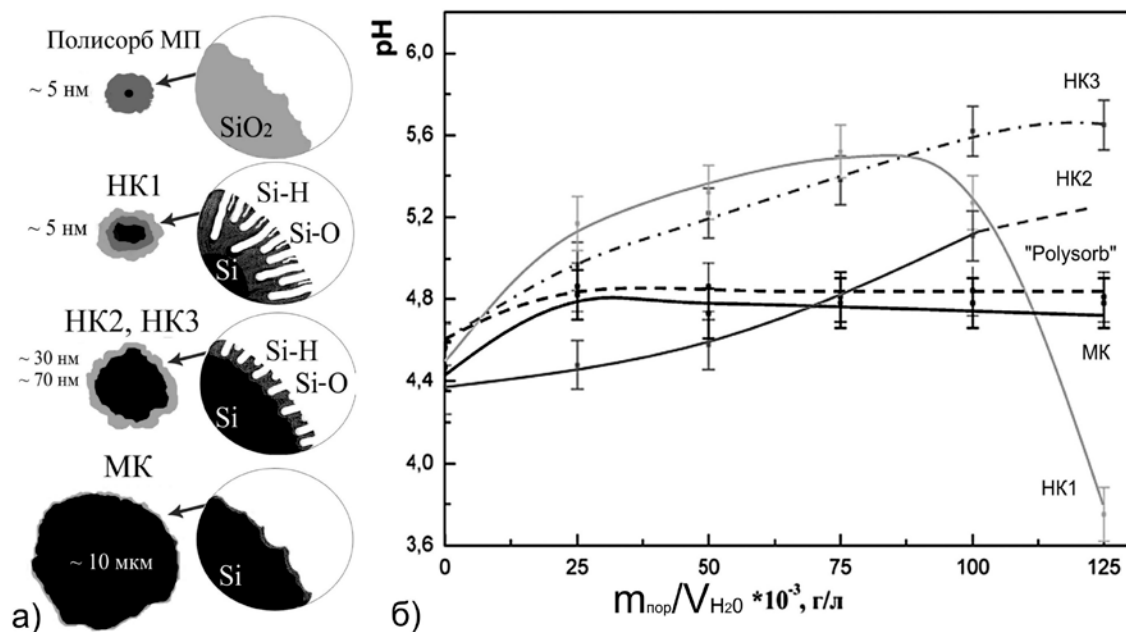


Рисунок 5.2. а) Топологические модели порошков на основе кремния; б) зависимости изменения рН дистиллированной воды от концентрации нанопорошка кремния в растворе.

Наиболее реакционно способным в воде оказался порошок из пористого кремния НК1, с размерами частиц ~ 5 нм, имеющий самую большую удельную площадь поверхности. Зависимость изменения рН воды при добавлении порошка НК1 характеризуется наличием широкого максимума. При концентрациях порошка в дистилляте менее 75 мг/л наблюдается рост рН с $4,4 \pm 0,1$ до $5,6 \pm 0,1$. Однако при больших концентрациях (более 75 мг/л) происходит резкое падение рН до уровня ниже начального. Вероятно, это обусловлено образованием конгломератов кремниевых частиц порошка НК1 в растворе через слабые и оборванные связи с выделением атомарного водорода, что также наблюдалось в работах [298, 299], при достижении концентрации $\sim 0,80$ мг/л.

ИК – спектроскопия

Исследования методами инфракрасной спектроскопии проводились с использованием приставки для измерения поглощения/пропускания тонкопленочных образцов к ИК-Фурье-спектрометру VERTEX 70. ИК-спектры пропускания кремниевых порошков представлены на рисунке 5.3.

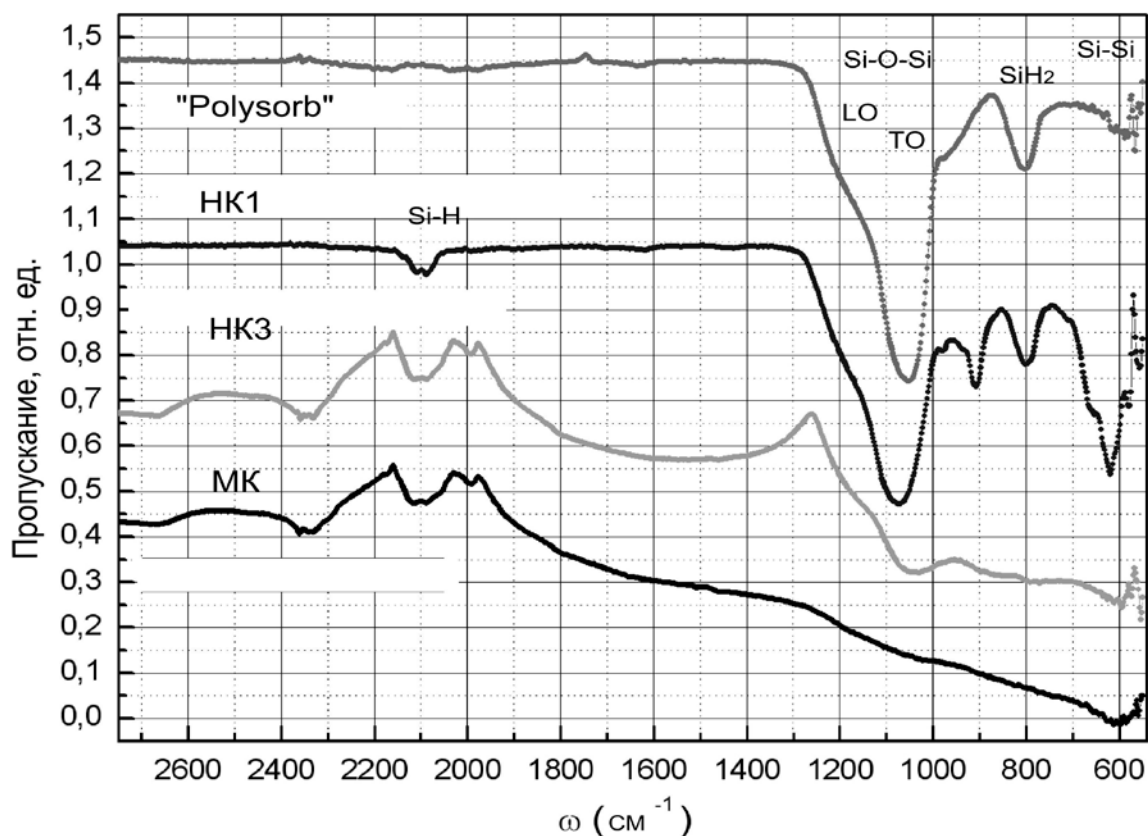


Рисунок 5.3. ИК-спектры пропускания порошков на основе кремния.

Интерпретация колебаний кремниевых связей в порошках проводилась на основе литературных данных [154]. Полосы поглощения, наблюдаемые в ИК - спектрах порошков из пористого кремния и других порошках представлены в таблице 5.2.

ИК – спектры пропускания порошков пористого кремния показывают значительные различия в их составе. Порошки микрокристаллического кремния (МК), полученного механическим измельчением пластин и слабо взаимодействующие с водой, содержат, в основном, связи Si-Si, при этом на спектре наблюдаются полосы ($2106-2140\text{ см}^{-1}$), соответствующие валентным колебаниям связей кремний-водород. Данные связи, по-видимому, образуются на поверхности порошка кремния при его измельчении, ввиду увеличения количества дефектов/оборванных связей кремния на поверхности микрокристалла.

ИК – спектр пропускания порошка с наиболее крупными частицами НК3, в целом, подобен спектру пропускания порошка МК. Отличием его спектров является присутствие у порошка НК3 полосы в области $1000-1200\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям валентных и мостиковых связей с кислородом Si-O-Si. Учитывая тот факт, что добавление порошка НК3 приводит к значительным изменениям pH в щелочную сторону, можно предположить для всех порошков определенное участие данных связей, вместе с оборванными связями кремния на поверхности, в механизмах активного взаимодействия со средой, приводящих к увеличению

pH. Полосы пропускания соответствующие связям кремний - водород в области 800 см^{-1} и 900 см^{-1} практически не выражены. В то же время, следует учитывать, что у этих порошков по сравнению с МК удельная площадь поверхности существенно выше (на два порядка), следовательно физическая адсорбция водорода, без образования связей S-H_x, может проходить гораздо интенсивнее. Для порошка НК2 спектр пропускания аналогичен.

Таблица 5.2. Полосы поглощения, наблюдаемые в ИК - спектрах порошков пористого кремния.

Положение линий поглощения, см^{-1}					Интерпретация [154]
	SiO ₂ «Полисорб» (10 нм)	НК1 (5 нм)	НК3 (70 нм)	МК (10 мкм)	
616	610	615	605	610	Si-Si валентные симметричные
804	803	803			SiH ₂ скручивающие, SiH (Si ₂ O)
906		906			SiH ₂ ножничные
1060	1060	1070	1053		Si-O-Si валентные (TO)
1170	1190	1195			Si-O-Si валентные (LO)
2087		2090	2090	2090	SiH валентные продольные
2106		2110	2125	2125	SiH ₂ валентные продольные
2140			2125	2125	SiH _n валентные продольные

ИК-спектры порошков НК1 и «Полисорб» с частицами наименьшего размера имеют гораздо более выраженные особенности по сравнению со спектрами порошков НК3 и МК. На спектрах пропускания порошка «Полисорб», наблюдаются выраженные особенности, соответствующие связям кремний-кислород ($1000\text{-}1200\text{ см}^{-1}$), кремний - водород (800 см^{-1}), и кремний – кремний (620 см^{-1}). На спектре пропускания порошка НК1 присутствует мода в области 900 см^{-1} , соответствующая SiH₂ ножничным колебаниям, не наблюдающаяся в других порошках. Кроме того, существенно более выраженные особенности спектра, соответствующие связям кремний – кремний (620 см^{-1}), выражены кремний-кислород ($1100\text{-}1200\text{ см}^{-1}$) и кремний – водород ($780\text{-}830\text{ см}^{-1}$), ($2106\text{-}2140\text{ см}^{-1}$).

Сравнивая реакционные способности порошков с данными ИК-спектроскопии, можно отметить следующее: добавление порошка энтеросорбента «Полисорб МП» в дистиллированную воду приводит к первичному увеличению pH среды, как и у других

порошков, впоследствии практически не изменяющегося с увеличением концентрации порошка в воде. Данный факт может служить подтверждением нашего предположения об участии связей Si–O–Si в механизме увеличения pH среды. В то же время, наличие особой конфигурации связей кремний – водород (SiH₂ ножничные, 900 см⁻¹) только в порошках НК1 может быть связано с его нестандартным поведением (увеличением pH при малых концентрациях, и резкое снижение при дальнейшем добавлении порошка) в дистиллированной воде, что коррелирует с вышеизложенными модельными представлениями о процессах, происходящих на поверхности наночастиц.

Таким образом, показано влияние размера частиц и состава на нанопорошков кремния их реакцию способность. Установлено, что наиболее химически активным является нанопорошок из пористого кремния с самой большой удельной площадью поверхности 500 м²/г (размерами частиц ~ 5 нм), имеющий значительное количество связей кремний – водород. Нестандартное поведение данного порошка в дистиллированной воде может быть объяснено конкурирующими механизмами адсорбции/десорбции на оборванных связях кремния, связях кремний-кислород и кремний-водород. Порошки кремния размерами 30 и 50 нм с близким химическим составом имеют сходные характеристики по результатам потенциометрии. pH среды для данных структур практически линейно растет с увеличением их концентрации в растворе. Микрористаллический порошок кремния и наноразмерный коллоидный SiO₂ при добавлении в дистиллят проявляют слабую реакцию способность, практически не зависящую от концентрации добавленных порошков.

5.2 Исследование слоев и нанопорошков пористого кремния методами ультрафиолетовой спектроскопии и ФЛ

Существует ряд вопросов, которые необходимо прояснить для дальнейшего совершенствования технологии получения наноструктур для медицинских применений, в том числе вопросы об особенностях формирования и структуре образцов, полученных по конкретным методикам, а также оптических свойств таких материалов, установить возможные отличия в структуре и свойствах нанопорошка пористого кремния от исходного пористого слоя, отработать методики получения частиц определенного размера.

В данном параграфе обсуждается влияние электрохимического травления на особенности оптических свойств полученных образцов, и особенности изменения оптических свойств при измельчении пористого слоя в порошок.

Образцы пористого кремния получены методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния марки КЭФ <100> с удельным сопротивлением $0.2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ с одинаковыми плотностью тока $j=25 \text{ мА/см}^2$ и временем травления 10 минут. В качестве растворов травления использовались спиртовой раствор плавиковой кислоты с добавлением перекиси водорода [125, 128] для «мезопористого кремния» с диаметрами пор 50-150 нм и раствор диметилформамида [125, 127] для «макропористого» с размером пор $\sim 250 \text{ нм}$ (Рисунок 5.4). РЭМ изображения образцов получены на микроскопе JEOL JSM 6380LV. Исследования нанопорошков кремния методом ПЭМ были выполнены на электронном микроскопе Libra 120 Carl Zeiss.

Оптические свойства образцов изучались в диапазоне 190–900 нм методом UV-спектроскопии, с помощью прибора LAMBDA 650 фирмы Perkin Elmer. Для изучения оптических свойств в UV диапазоне у сформированных методом анодного травления слоев был использован подход с применением методики съемки на отражение [266,303]. Спектры пропускания-отражения исследованных образцов были получены при угле падения электромагнитного излучения 67° в области 190-900 нм.

Порошок пористого кремния был получен из образцов мезо и макропористого кремния механическим отделением пористого слоя и последующим дроблением в ультразвуковой ванне (5 мин., 100 Вт, 35 кГц) с последующим центрифугированием при 3000 об/мин на легкую и тяжелую фракции. РЭМ полученных образцов пористого кремния и ПЭМ порошков представлены на рисунке 5.4. Размеры отдельных полученных фрагментов варьировались от 20 до 50 нм. При этом полученные из мезопористого кремния частицы по данным ПЭМ оказались в большей степени окислены по сравнению с частицами, полученными из макропористого кремния (Рисунок 5.4 с, d), то есть для исследованных порошков, полученных из пористого

кремния с различным размер пор, качественно сохраняются те же особенности фазового состава, как и у исходного пористого слоя.

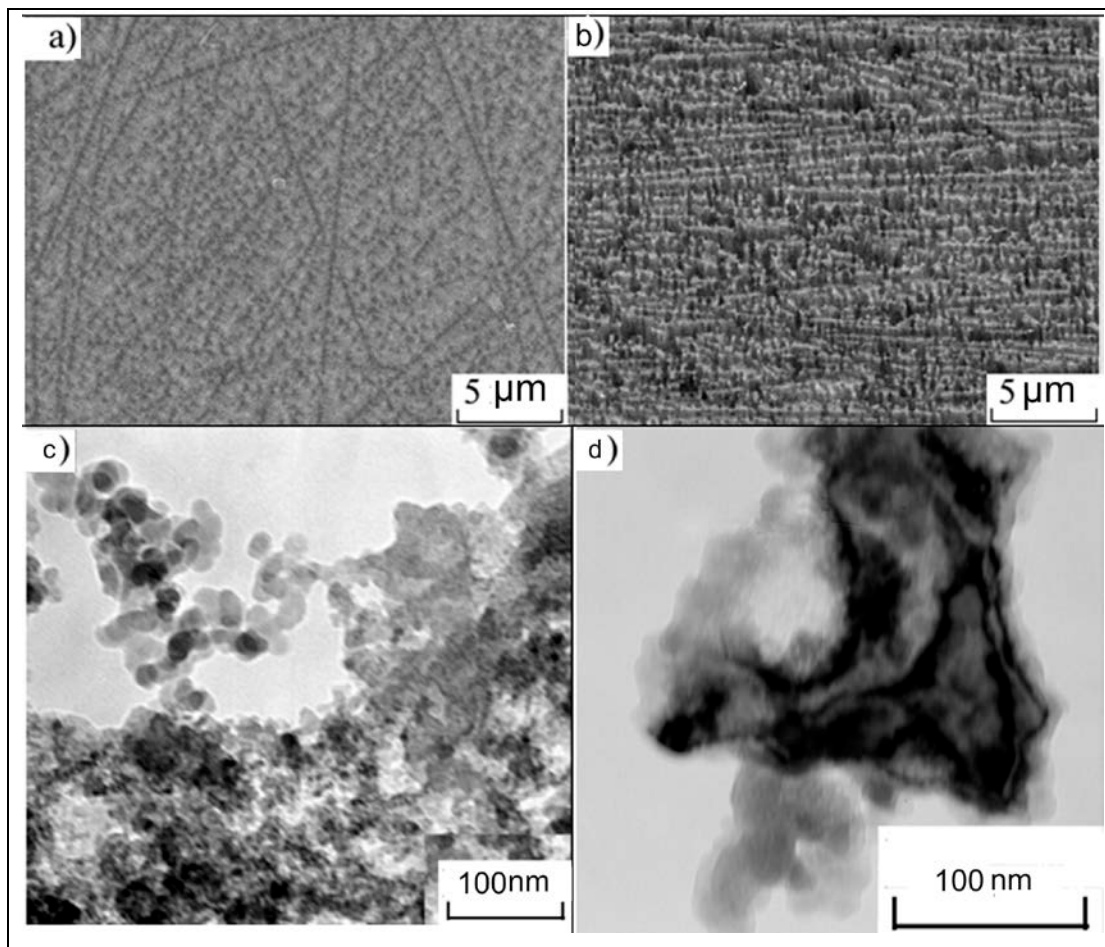


Рисунок 5.4. РЭМ поверхности а) «мезопористого» кремния, б) «макропористого» кремния, ПЭМ изображение с) порошка «мезопористого» кремния, d) порошка «макропористого» кремния.

С целью выявления механизмов оптического поглощения в пористых слоях, сформированных методом электрохимического травления, с использованием возможностей программы OPUS Bruker и учетом формулы Ламберта-Бугера:

$T = \exp[-D]$, где T — пропускание, D — оптическая плотность, мы перестроили спектры пропускания-отражения в спектры поглощения.

На рисунке 5.5 представлены зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для монокристаллического Si, а также образцов пористого кремния, которые была рассчитана из спектра зеркального отражения с использованием соотношений Крамерса-Кронига [249]. Графический анализ зависимостей $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов позволил выявить отдельные участки, с линейной зависимостью $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов, что может указывать на наличие в этой спектральной области прямых разрешенных переходов (Рисунок 5.6). Линейная

экстраполяция данных участков к нулевому значению позволяет определить энергию прямых переходов, характерных для образцов.

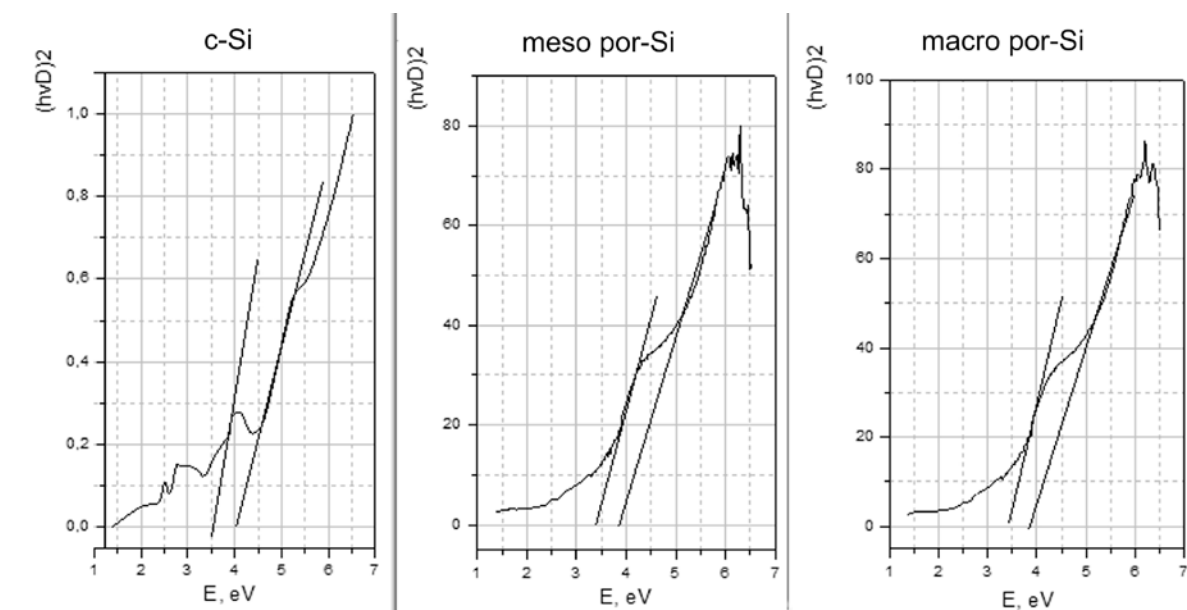


Рисунок 5.5 Зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для кристаллического, «мезо»- и «макропористого» кремния.

У всех образцов пористого кремния наблюдаются выраженные прямые переходы из валентной зоны в зону проводимости как у исходной подложки с энергией 3.7 эВ, соответствующие переходу $\Lambda_3-\Lambda_1$. Кроме того на спектре образцов мезо и макропористого кремния наблюдаются переходы с энергией $\sim 3,5$ эВ, соответствующие прямым переходам $\Gamma_{25'}$ – Γ_{15} , и они существенно более выражены по сравнению с подложкой [281].

После отделения пористого слоя с образцов и центрифугирования на более легкую и тяжелую фракции мезо и макропористого кремния были построены аналогичные зависимости для полученных порошков (рис .3)

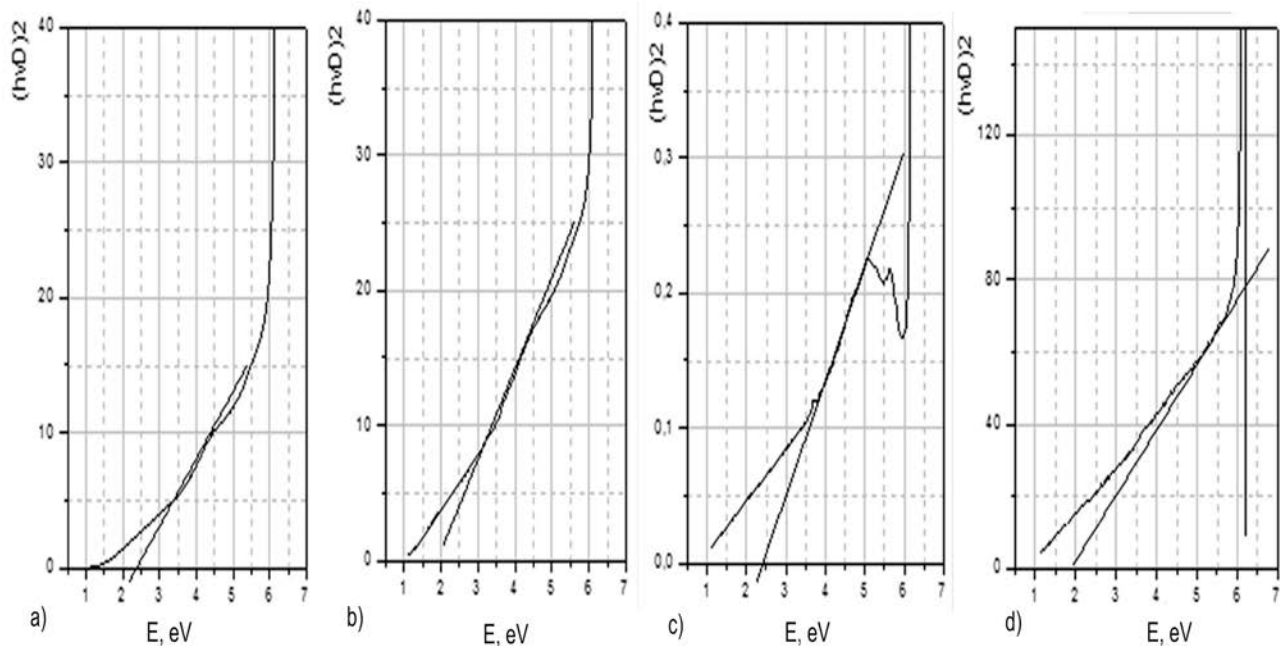


Рис 5.6. Зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для а) легкой и б) тяжелой фракции порошков «мезопористого» кремния, а также с) легкой и д) тяжелой фракции порошков «макропористого» кремния.

На зависимости $(D \cdot hv)^2$ от энергии квантов для полученных порошков не наблюдается прямых переходов 3.7 эВ и 3.5 эВ, что может свидетельствовать о том, что данные переходы наблюдались на рис 5.6 благодаря влиянию подложки. При этом можно касательными определить следующие возможные прямые переходы в областях 2.3-2.5 эВ для более легких порошков, соответствующих согласно [304] нанокристаллам с размерами ~ 2 нм) и переходом 1.8- 2 эВ (соответствующим частицам с размерами ~ 3 нм) для более тяжелых фракций нанопорошков мезо и макро пористого кремния. Данный результат хорошо согласуется с известными данными, что полоса фотолюминесценция нанокристаллов кремния в пористом кремнии [132,304], как раз находится в области 1.6-2.5 эВ с наиболее интенсивным пиком в около 2 эВ (Рисунок 5.7).

ФЛ спектры порошка мезопористого кремния (механически полученного из пористого слоя без центрифугирования) на пластине с-Si, пленки SiO_x (300 нм) на с-Si [305] и порошка пористого кремния, механически отделенного и для наглядности помещенного (несколько крупинок) на поверхность пленки SiO_x, представлены на рисунке 5.7. Спектры фотолюминесценции измеряли с использованием установки на базе волоконно-оптического спектрометра USB4000-VIS-NIR (350-1000 нм), OceanOptics при одинаковых параметрах эксперимента. В качестве источника возбуждения ФЛ использовался светоизлучающий диод фирмы HP Lightning, максимум длины волны излучения которого $\lambda=375$ нм (~ 3.3 эВ). Образцы были получены за 6 мес. до съемки.

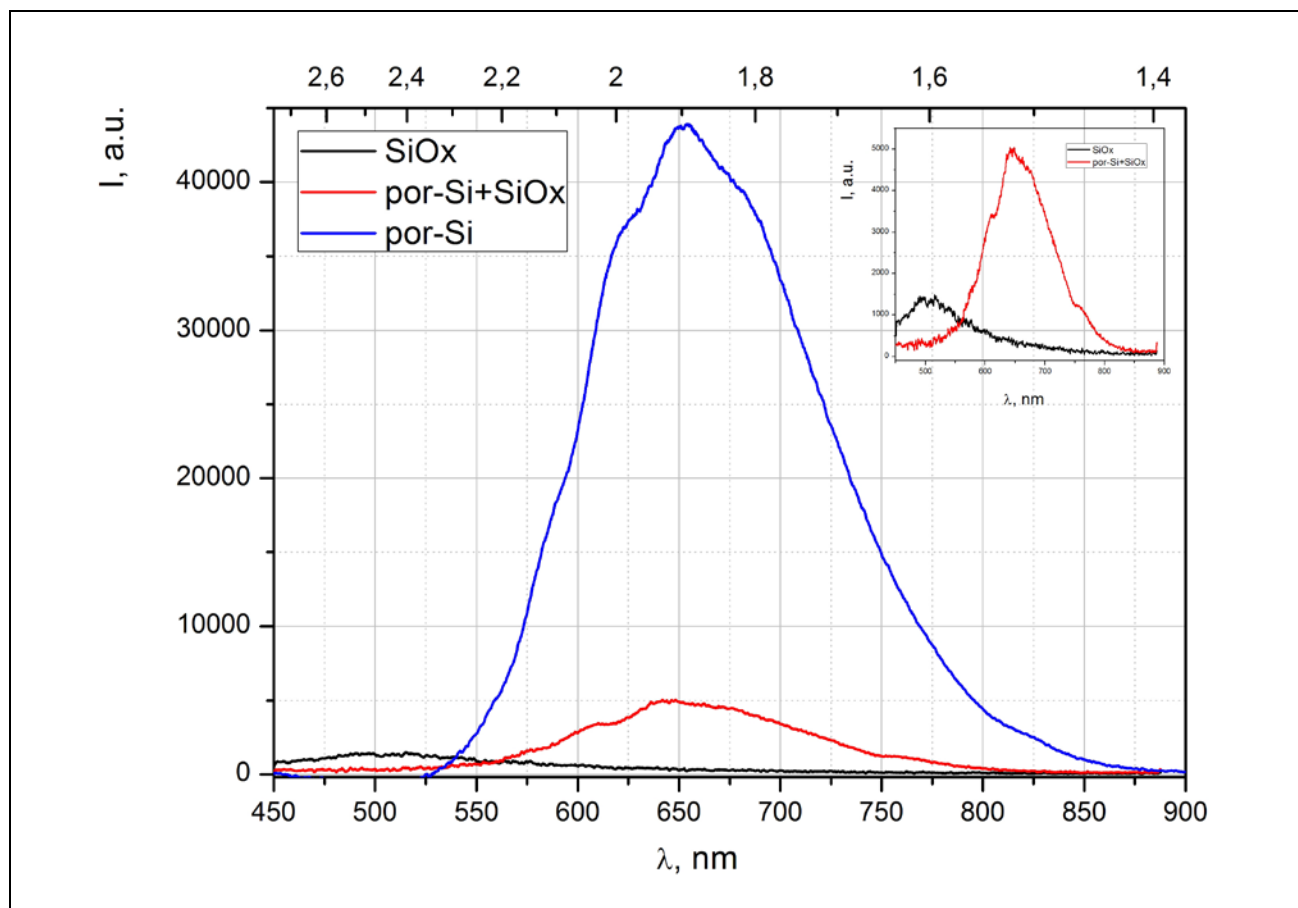


Рисунок 5.7. Спектры фотолюминесценции порошков por-Si, пленки SiO_x (300nm) на c-Si, и порошка пористого кремния, механически отделенного и помещенного на поверхность пленки SiO_x. На вставке: крупно спектр ФЛ пленки SiO_x, порошка por-Si + SiO_x.

Данные ФЛ показывают, что ФЛ порошка пористого кремния (механически отделенного, без разделения на фракции) по форме и положению максимума (~ 650 nm) полосы не отличается от ФЛ исходного пористого слоя и имеет достаточно высокую интенсивность ФЛ по сравнению с люминесцирующими пленками SiO_x с максимумом ФЛ в области 550 nm. Кроме того, данный эксперимент подтверждает, что для мезопористого кремния основной вклад в ФЛ вносит квантово-размерный эффект.

5.3 Нанопорошки пористого кремния с нейротропными лекарственными средствами

Адресная доставка лекарств – одна из наиболее важных проблем современной фармакологии. В первую очередь, это связано, зачастую, с низкой эффективностью традиционных способов введения лекарств, при использовании которых только небольшая часть препарата попадает непосредственно в очаг заболевания. Кроме того, многие лекарства обладают побочными эффектами, ограничивающими допустимые дозы. Поэтому разработка контейнеров для адресной доставки лекарств в настоящее время одна из главных задач данной научной области.

Разработка новых лекарственных форм нейробиофармакологических лекарственных препаратов ограничена двумя существенными проблемами: преодолением гематоэнцефалического барьера и проблемой селективности действующего агента по отношению к клеткам-мишеням в центральной нервной системе. Для решения этих проблем на современном этапе развития нейробиофармакологии особенно перспективным представляется применение технологических подходов, позволяющих создавать многофункциональные высокоселективные наносистемы, способные доставлять транспортируемый агент сначала в церебральные микрососуды, а затем в интерстициальную жидкость и непосредственно к клеткам-мишеням в головном мозге [306,307].

Наночастицы представляют собой универсальную систему для доставки лекарственных веществ, высвобождение которых может происходить как с поверхности наночастицы, так и из всей массы в результате ее распада. Ввиду своей биосовместимости и технологичности, перспективной основой для данной системы доставки являются наночастицы на основе оксида кремния и пористого кремния [308-312]. Лекарственные препараты, созданные на основе кремниевых наноструктур, обладают основными свойствами, предъявляемыми к системам направленного транспорта лекарственных средств: легким высвобождением лекарственного средства при достижении заданной цели, возможность парентерального введения, в частности внутривенного введения. Так, на основе диоксида кремния получен осажденный силикагель с активным материалом, размер частиц около 1 мкм. (патент US № 4746513, кл. A01N 25/10, 1986 г.). В патенте RU № 2173140, кл. A61K 9/50, 2000 г. описан способ получения кремний-органоллипидных микрокапсул, состоящий в том, что перед смешиванием липофильных и гидрофильных компонентов в липидную фракцию вводят в допустимых количествах кремний органические полимерные соединения. А в патенте RU № 2372890, кл. A61J3/00, 2009 г. описан способ получения наноразмерной системы доставки лекарственных средств на основе диоксида кремния мет-энкефалина на гидрозоле наночастиц диоксида кремния.

Исходя из достоинств пористого кремния, его использование в качестве системы доставки таких перспективных лекарственных веществ как афобазол, винпоцетин может позволить повысить эффективность лечения больных с различными видами заболеваний центральной нервной системы [7, 313]. При этом самым очевидным способом получения систем доставки на основе пористого кремния является выдерживание пластин в растворе лекарственных веществ в течение определенного времени.

В данном параграфе представлены эксперименты по получению наночастиц осажденными афобазолом ($C_{15}H_{21}N_3O_2S$) и винпоцетином ($C_{22}H_{26}N_2O_2$), а также исследования их состава и функциональных характеристик. В экспериментальных исследованиях в качестве активных фармацевтических субстанций использованы 2-[(2-Морфолиноэтил)тио]-5-этоксibenзимидазола дигидрохлорид (афобазол) (Рисунок 5.8), этил-(Зальфа,1бальфа)-эбурнаменин-14-карбоксилат (винпоцетин) (Рисунок 5.9) и вспомогательные вещества, разрешенные к медицинскому применению и отвечающие требованиям нормативной документации.

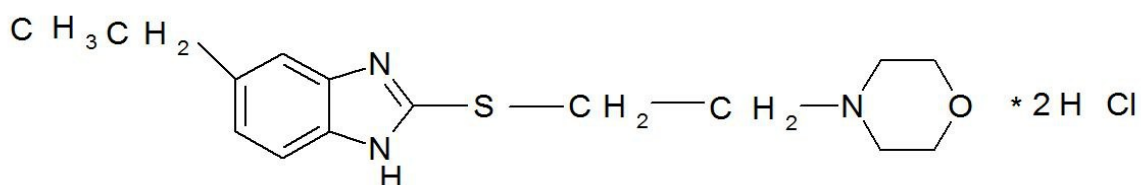


Рисунок 5.8. Структурная формула афобазола.

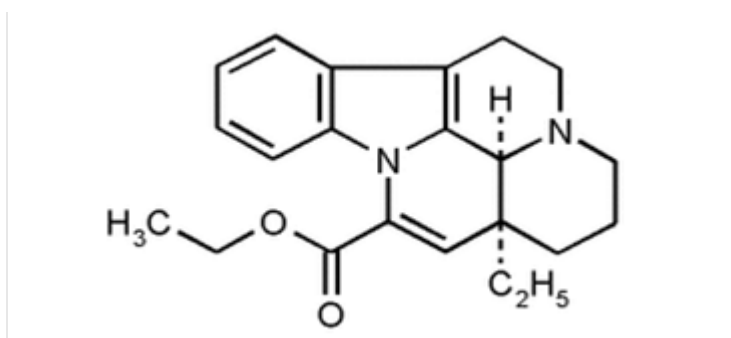


Рисунок 5.9. Структурная формула винпоцетина.

Образцы пористого кремния получены двусторонним анодным электрохимическим травлением полированных с обеих сторон пластин монокристаллического кремния в растворах плавиковой кислоты в режиме постоянного тока с последующей промывкой в дистиллированной воде и изопропиловом спирте и измельчением в спирте пористого слоя ультразвуком до порошкообразного состояния. Для получения образцов использовались

пластины n-типа с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0.3 Ом*см. Образцы мезопористого кремния получены в спиртовом растворе плавиковой кислоты с добавлением перекиси водорода. Плотность тока анодирования составляла 15 мА/см². Средний диаметр пор в полученном по описанной выше методике электрохимического травления в мезопористом кремнии составляет от 50 до 100 нм. [127, 218,314].

С целью изучения процесса сорбции винпоцетина, афобазола на поверхности пластины пористого кремния погружали в 5% раствор каждого лекарственного вещества. Пластины выдерживали в течение от 30 минут до 5 часов. Для измерения удельной площади поверхности использовалась методика тепловой десорбции азота с расчетом размеров частиц по теории БЭТ [218]. В процессе получения порошков пористый слой образцов механически удалялся с последующей обработкой ультразвуком. Удельная площадь поверхности порошков мезопористого кремния, рассчитанная по методу БЭТ, $S_{уд} (БЭТ)=60\pm 5$ м²/г и соответствующие ей средний размер частиц в образце ~ 30 нм (при $\rho \approx 2.6$ г/см³), рассчитанные исходя из приближения, что частицы одинаковы по размеру, сферической формы и не имеют пор, хорошо соответствуют полученным в предыдущем параграфе данным ПЭМ.

Особенности сорбции исследовали методом ИК-спектроскопии, которую проводили с использованием приставки для измерения поглощения/пропускания тонкопленочных образцов к ИК-фурье спектрометру VERTEX 70 (BRUKER). Сравнительный анализ ИК-спектров образцов исходного пористого кремния и образцов после осаждения афобазола (Рисунок 5.10) показывает заметное присутствие афобазола на поверхности пористого кремния, что проявляется в виде появления дополнительных выраженных особенностей спектра в области 1200-1750 см⁻¹, в том числе характерных пиков поглощения в области 1440–1470 см⁻¹, а также полос в областях 2800-2900 см⁻¹ и 3000-3600 см⁻¹. Это свидетельствует, в целом, о сохранении алифатических групп (СxНy) и пурина (СxNHу) и показывает отсутствие заметного химического взаимодействия между афобазолом и кремнием, т.е. о возможности высвобождения препарата в неизменном виде. Положение особенностей ИК-спектров для осаждаемых лекарственных препаратов определялось с использованием базы данных [AIST:Spectral Database for Organic Compounds,SDBS](#) [315].

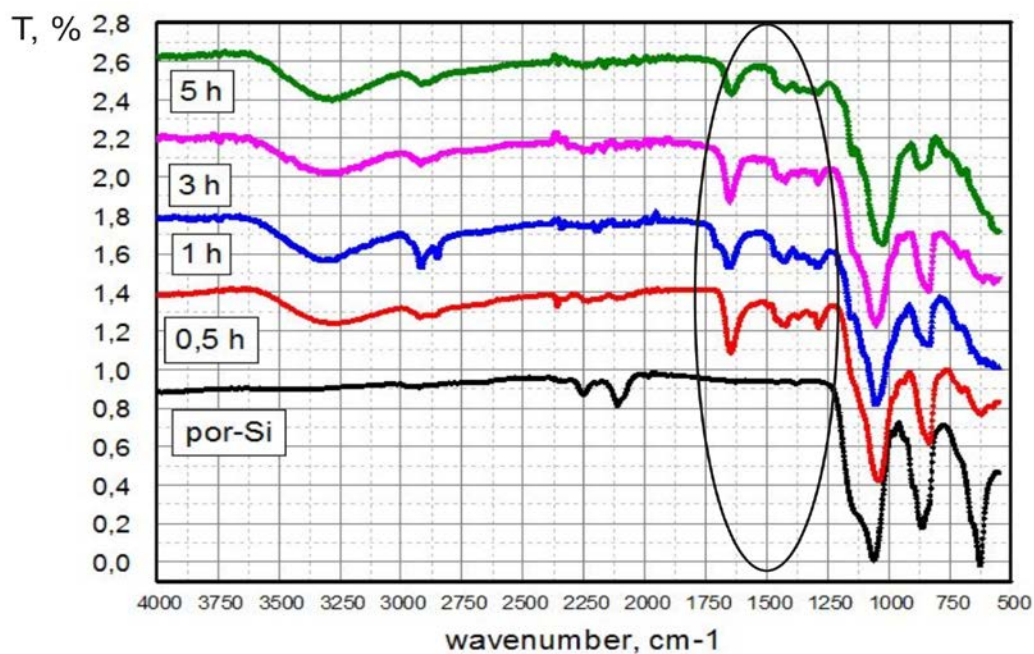


Рисунок 5.10. ИК-спектры пропускания пористого кремния с осажденным афобазолом в зависимости от времени осаждения

Сравнительный анализ ИК-спектров образцов исходного пористого кремния и образцов после осаждения винпоцетина (Рисунок 5.11) показывает присутствие винпоцетина на поверхности пористого кремния, что проявляется в виде появления дополнительных выраженных особенностей спектра в области 1200-1750 см⁻¹, в том числе соответствующих винпоцетину пиков поглощения в области при 1720, 1607, 1680 см⁻¹.

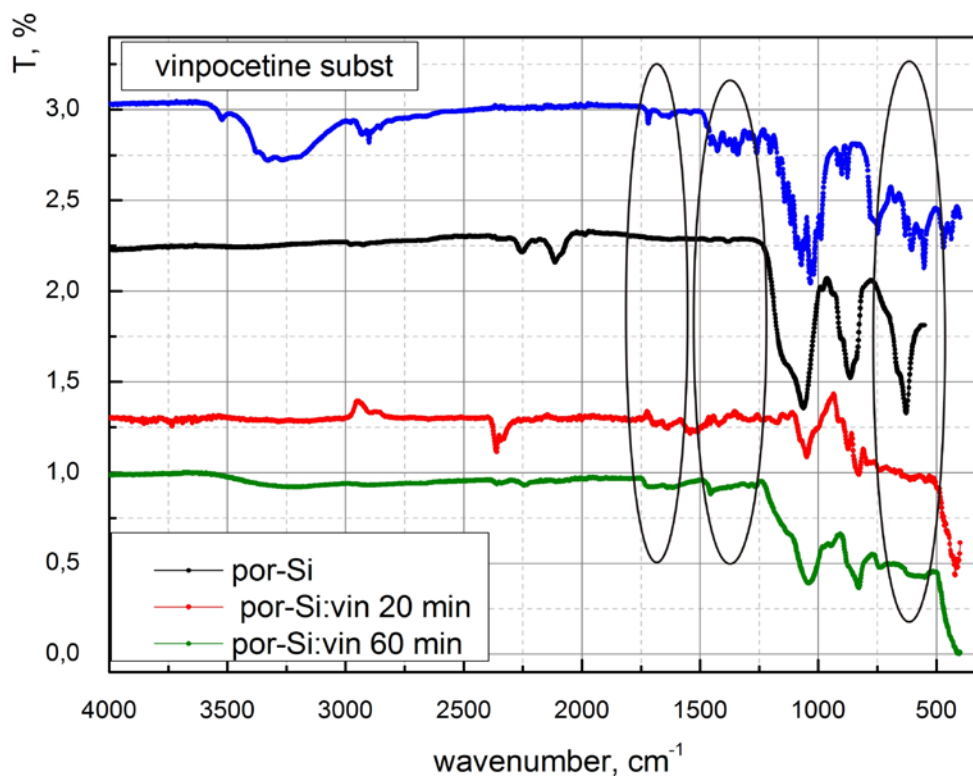


Рисунок 5.11 ИК-спектры пропускания пористого кремния с осажденным винпоцетином в зависимости от времени осаждения.

Таблица 5.3. Полосы поглощения функциональных групп осажденных лек. препаратов в ИК-спектрах исследуемых образцов [315,316].

Функциональная группа	Волновые числа, cm^{-1}
Карбонильная группа -C = O	1800–1680
Амиды	3500–3200; 830–850 3450–3310; 1650–1550 1780; 1380; 830
Карбоксильные кислоты	1650–1550; 1440–1335; 770–400; 1690
$\text{CH}_x\text{-O}$, $\text{CH}_x\text{-N}$	2900–2800

С целью проверки отсутствия влияния лекарственных веществ на поверхность пористого кремния для образцов были сняты спектры фотолуминесценции кремния и кремния с осажденными винпоцетином и афобазолом. Измерения спектров ФЛ проводили на

автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе с монохроматором МДР-4. Для возбуждения был использован лазер с длиной волны излучения 405 нм.

Спектры люминесценции пористого кремния и пор-Si с осажденными лекарственными препаратами представлены на рисунке 5.12

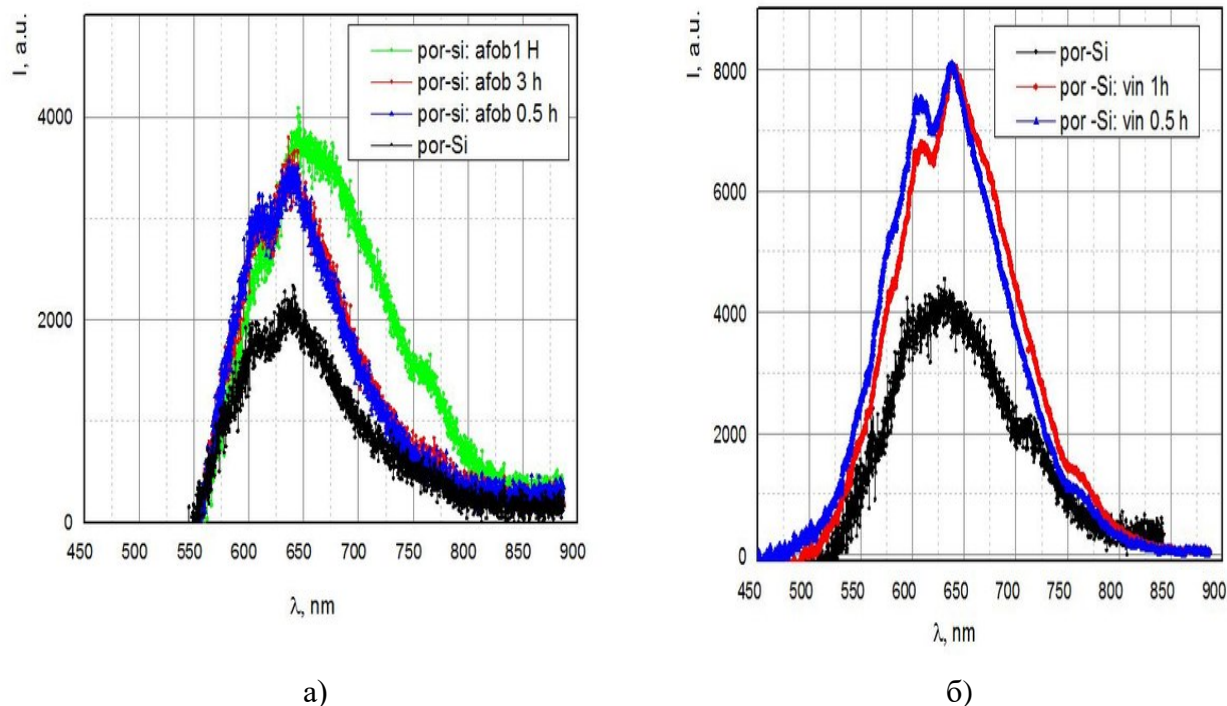


Рисунок 5.12 Спектры фолюминесценции пористого кремния и пористого кремния с осажденными а) афобазолом, б) винпоцетином (съемка через 2 недели после получения образцов).

Пик полосы люминесценции исходного пористого кремния, и пористого кремния с осажденными винпоцетином и афобазолом находится в одной и той же области (600-700 нм), форма и ширина полосы ФЛ также значительно не изменилась. Это подтверждает отсутствие значительного химического взаимодействия между лекарственными веществами и пористым кремнием. Изменения интенсивности ФЛ наиболее вероятно, происходят за пассивации центров безызлучательной рекомбинации при процедуре осаждения лекарственных препаратов.

С целью установления возможных дальнейших фармакокинетических исследований в фармацевтической технологии проводятся сравнительные исследования динамики высвобождения лекарственных веществ в диализные среды.

Высвобождение лекарственных веществ из наночастиц изучали методом диализа через полупроницаемую целлофановую мембрану (толщина 0,25 мм, размер пор 50 мкм) при температуре $37 \pm 0,5$ °С. В качестве сред высвобождения были выбраны: вода очищенная, 0,01

М раствор соляной кислоты и буферный раствор (рН-6,8). Объем среды растворения 100 мл. Пробы диализата (5 мл) отбирали через каждый час. Объем среды восполняли тем же растворителем. Для определения содержания афобазола использовали спектрофотометрический метод в УФ-области (302 ± 2 нм). Для определения содержания винпоцетина использовали спектрофотометрический метод в УФ-области (314 ± 2 нм). Концентрацию веществ в растворах находили по калибровочному графику. Расчет количества лекарственных веществ (X , %), продиализировавших за определенный промежуток времени с учетом невозвращенного вещества, проводили по формуле:

$$X_{i(t)} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} + C_x$$

(5.1)

где $X_{i(t)}$ - количество лекарственного вещества, %; C_i - содержание лекарственных веществ в пробе (5 мл диализата), %; V_1 - объем диализата, мл (100 мл); V_2 - объем диализата, отобранного для анализа, мл (5 мл); C_x - количество лекарственного вещества, содержащегося в ранее отобранных пробах диализата; i - номер пробы по порядку ее отбора.

Данные, полученные в ходе исследований, статистически обрабатывали с помощью пакета программ «Microsoft Excel» с использованием t-критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 в соответствии с требованиями ГФ XIII.

На рисунке 5.13 представлена динамика высвобождения афобазола из наночастиц в различные среды: воду очищенную, буферный раствор, 0,01 М раствор кислоты хлористоводородной.

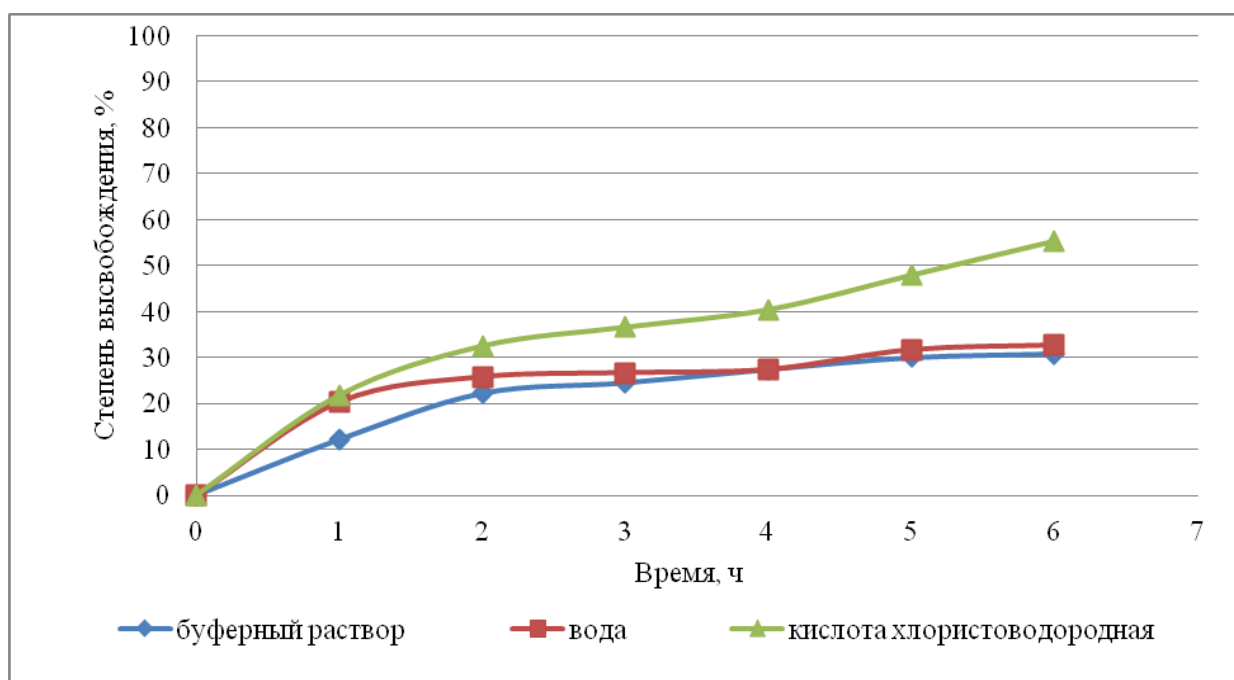


Рисунок 5.13. Динамика высвобождения афобазола из наночастиц в различные среды.

Из данных графика видно, что концентрация афобазола в диализных средах нарастает постепенно и к 6 часам эксперимента становится наибольшей в среде 0,01 М соляной кислоты и составляет 55%. Высвобождение в среду буферного раствора является наименьшим и составляет 32%.

Концентрация винпоцетина в диализной среде возрастет также постепенно. Отмечено более полное высвобождение в диализную среду, представляющую собой 0,01 М раствор кислоты хлористоводородной - К 6 часам эксперимента концентрация винпоцетина составляет 60% (Рисунок 5.14). При этом более медленное высвобождение происходит из наночастиц в среду буферного раствора и составляет 22,4 % за 6 часов.

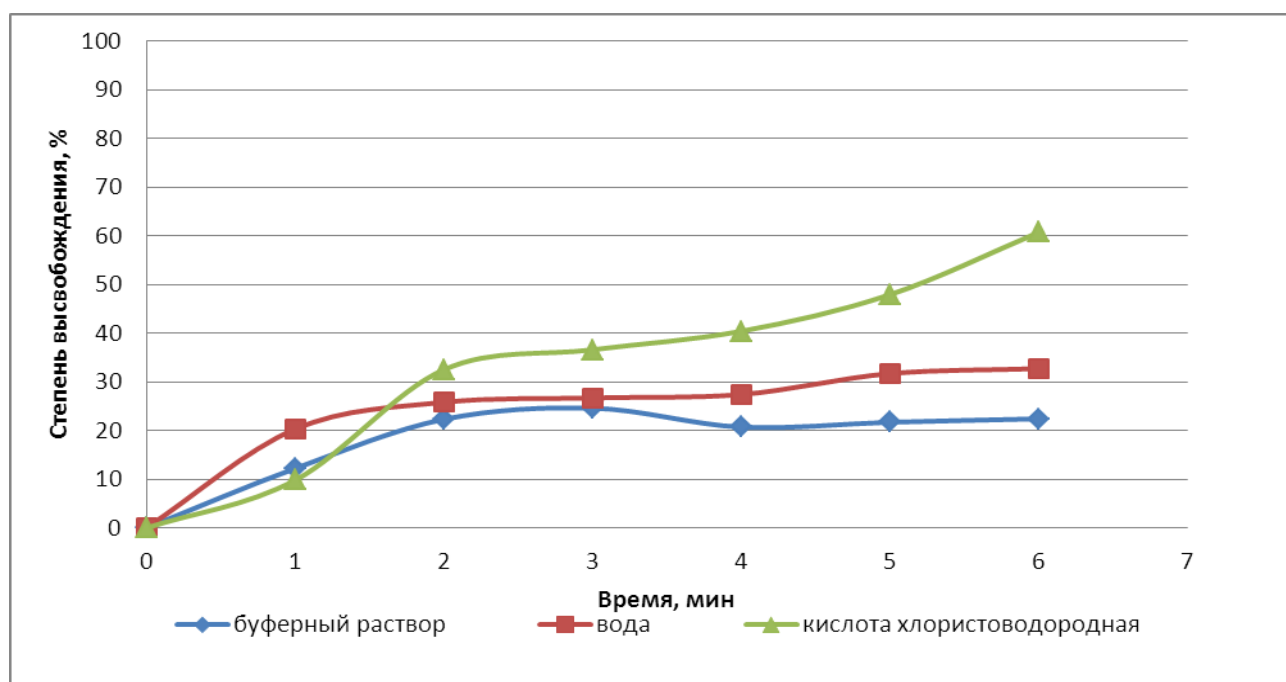


Рисунок 5.14. Динамика высвобождения винпоцетина из наночастиц в различные среды.

В таблицах 5.4 и 5.5 представлена сравнительная характеристика степени высвобождения афобазола и винпоцетина из наночастиц и микрокапсул, полученных ранее методом диспергирования в системе жидкость-жидкость с оболочками различной природы [317,318].

Данные, представленные в таблицах, подтверждают пролонгированное высвобождение лекарственных веществ из систем доставки: наночастиц и микрокапсул. Следовательно, такая форма доставки лекарственных веществ может быть рекомендована в случаях, когда требуется более «плавное» и продолжительное действие либо частый прием лекарственного вещества по той или иной причине затруднен.

Таблица 5.4. Сравнительная характеристика степени высвобождения афобазола из различных систем доставки

Форма	Высвобождение	Время
Микрокапсулы желатина	27,6 % и 98,2 %	1 и 6 часов соотв. в среду HCl
Микрокапсулы воск: масло какао	12,3 % и 65,3 %	1 и 6 часов соотв. в среду HCl
Наночастицы пористого кремния	21,8 % и 55,3 %	1 и 6 часов соотв. в среду HCl

Таблица 5.5. Сравнительная характеристика степени высвобождения винпоцетина из различных систем доставки

Форма	Высвобождение	Время
Микрокапсулы (оболочка этилцеллюлоза)	32% и 70%	1 и 6 часов соотв. в среду HCl
Микрокапсулы (оболочка желатин)	60% и 94%	1 и 6 часов соотв. в среду HCl
Микрокапсулы (оболочка альгинат натрия)	90-100%	2 часа в среду HCl
Наночастицы пористого кремния	9,8% и 60,7%	1 и 6 часов соотв. в среду HCl

Проведенные исследования показали возможность сорбции на мезопористый кремний лекарственных веществ нейротропного действия - афобазола и винпоцетина с использованием простых и недорогих технологических подходов. Установлено, что механизм сорбции этих лекарственных веществ на поверхность пористого кремния имеет преимущественно физический характер. Полученные системы доставки обладают *in vitro* пролонгированным действием, сравнимым со степенью высвобождением данных лекарственных веществ из микрокапсулированных форм.

Таким образом, показана возможность использования наночастиц пористого кремния в качестве средства пролонгированной доставки афобазола, винпоцетина и перспективность дальнейших фармакологических исследований.

5.4. Квантово-химические расчеты свободной энергии связывания и энергии активации десорбции систем «кремний - растворитель - винпоцетин» и «диоксид кремния - растворитель - винпоцетин».

Квантово-химический расчет свободной энергии связывания молекулы винпоцетина с поверхностью частиц кремния и диоксида кремния

Важную роль в решении задач адресной доставки лекарственных препаратов является установление механизмов и расчет соответствующих функциональных параметров, характеризующих адсорбцию и десорбцию лекарственных препаратов на частицы-носители различного состава. Целью исследования в данной работе был сравнительный анализ термодинамических характеристик связывания широко используемого препарата «Винпоцетин» с поверхностью кремния и оксида кремния из водной среды. Совместно с коллегами на базе кафедры неорганической, физической и коллоидной химии Пятигорского медико-фармацевтического института (филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России) были проведены квантово-химические расчет свободной энергии связывания молекулы винпоцетина с поверхностью частиц кремния и диоксида кремния, с учетом наличия водородных и ОН связей на поверхности [319,320]. Правильная интерпретация экспериментальных данных, полученных при изучении высвобождения действующего вещества из таких систем, как наночастицы, не возможна без понимания физико-химических процессов, происходящих на молекулярном уровне. Применение методов молекулярного моделирования для данных целей позволяет выявить межмолекулярные взаимодействия, связанные с характеристиками исследуемых процессов. При этом достоверность результатов моделирования зависит от выбора математической модели. Наиболее точными методами моделирования молекулярных систем являются методы *ab initio*, учитывающие квантовую природу исследуемых объектов. Данная группа методов позволяет наиболее полно учитывать различные виды внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, что является необходимым для достоверного предсказания физико-химических свойств надмолекулярных систем [321-323].

Расчет энтальпии, энтропии и энергии Гиббса производился для процесса десорбции винпоцетина с поверхности адсорбента. Для этой цели предварительно рассчитывались энтальпии и энтропии начального и конечного состояний процесса. В качестве начальных состояний рассматривались конформации адсорбата на межфазной поверхности, а в качестве конечного состояния – винпоцетин в водном окружении и поверхность адсорбента в контакте с водой.

Для моделирования процесса адсорбции и десорбции винпоцетина на поверхности кремния и оксида кремния в различных средах предварительно [319] были построены модели

компонентов исследуемых систем и вычислены заряды их атомов квантово-химическим методом. В качестве компонентов исследуемых систем использованы модели молекулы винпоцетина в виде основания и в виде катиона, а также модели фрагментов кристаллической решетки кремния и оксида кремния. Пространственные модели компонентов были построены с использованием программы Nupur Chem 8,01 (лицензия HC80SA-4-1BBF6). Для построенных моделей молекул произведена оптимизация геометрии методом молекулярной механики mm+ [323]. После этого оптимизация геометрии производилась с использованием метода *ab initio* (UHF 3-21G*). Далее осуществлялся расчет зарядов атомов методом *ab initio* (DFT UB3LYP 6-31G*) [319,324]

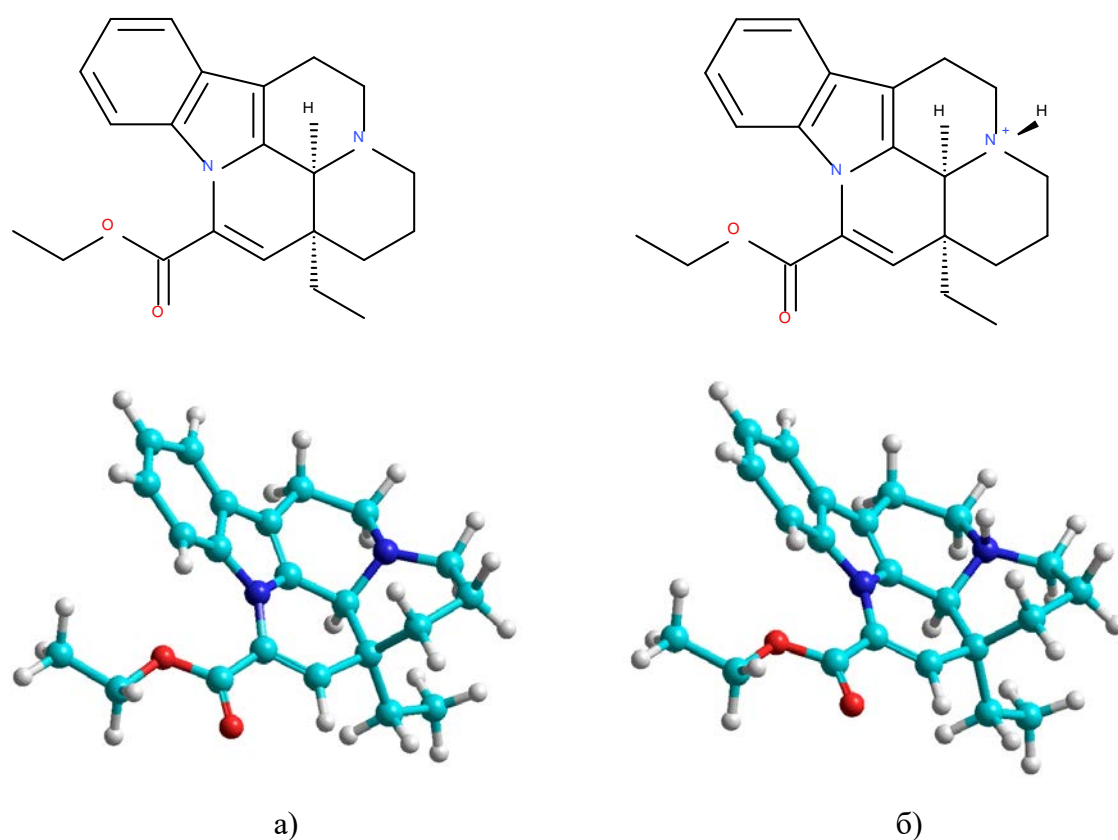


Рисунок 5.15 Химическая структура и пространственное строение винпоцетина (А – основание, Б – катион)

Для расчета термодинамических характеристик десорбции винпоцетина с поверхности кремния и оксида кремния были использованы конформации молекулы винпоцетина у поверхности адсорбента, полученные в процессе моделирования молекулярной динамики [319]. Для обоих состояний проводилась оптимизация геометрии в силовом поле Amber94 в программе Биоэврика [325-328]. В зависимости от растворителя были использованы различные степени протонирования молекул. При моделировании высвобождения винпоцетина в кислую

водную среду ($\text{pH} = 2$) использовался катион винпоцетина. Структура поверхности кремния варьировалась в зависимости от величины pH . Гидроксильные группы на поверхности оксида кремния частично ионизировались для вычислений при pH 6,8 и pH 7.

Для квантово-химического расчета термодинамических характеристик из систем, использовавшихся при моделировании молекулярной динамики, были выделены фрагменты начального и конечного состояний (Рисунок 5.16 – 5.24): 1)винпоцетин - адсорбент,2)растворитель (вода), 3)адсорбент, 4) винпоцетин – растворитель (вода).

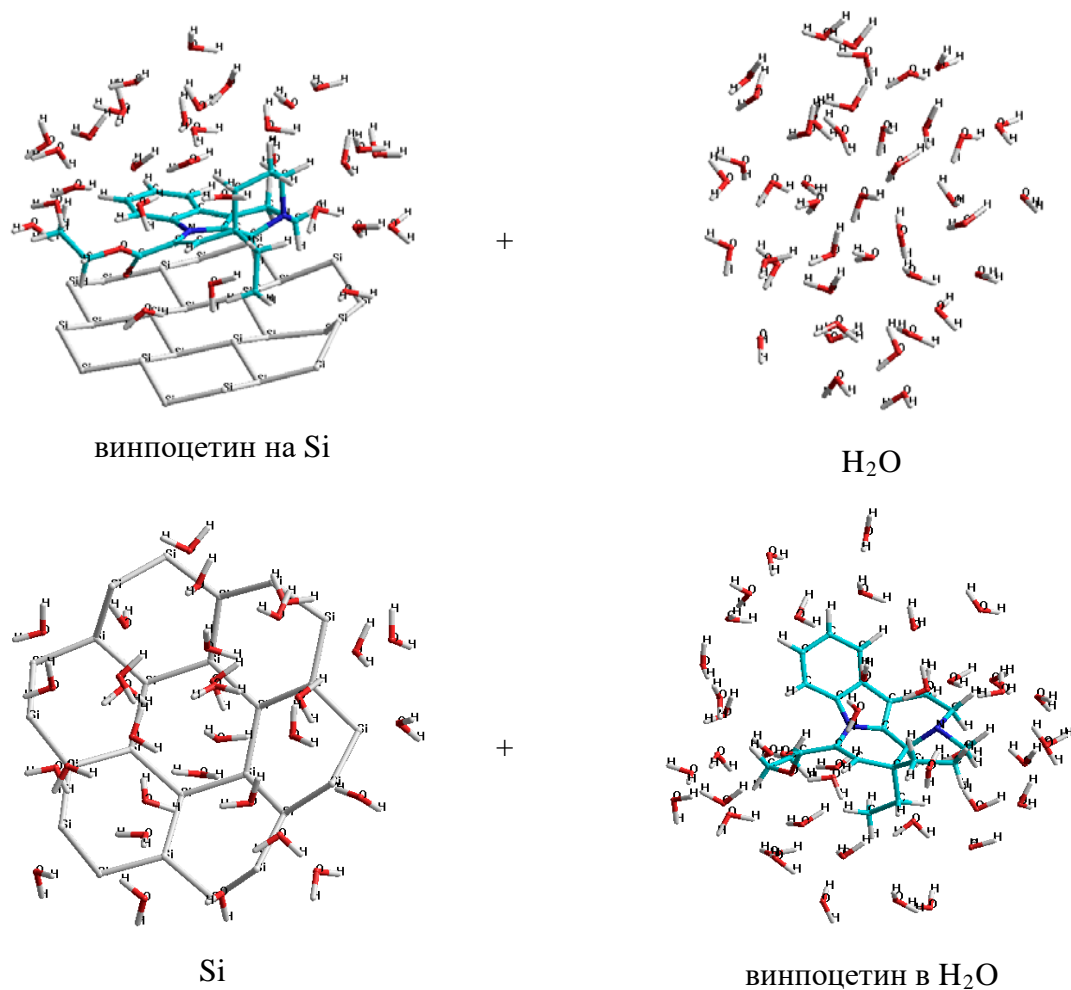


Рисунок 5.16. Десорбция винпоцетина с поверхности кремния в воду

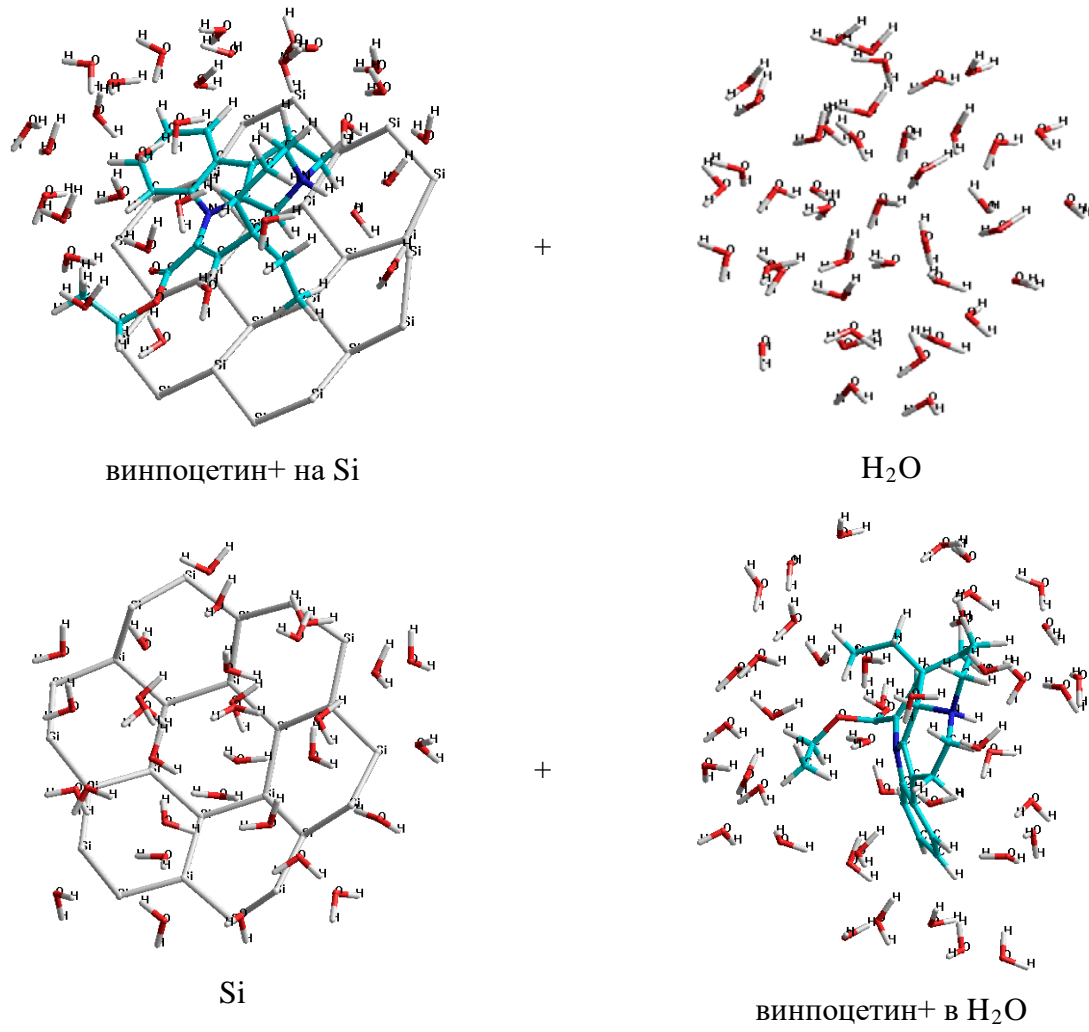


Рисунок 5.17 . Десорбция катиона винпоцетина с поверхности кремния в воду.

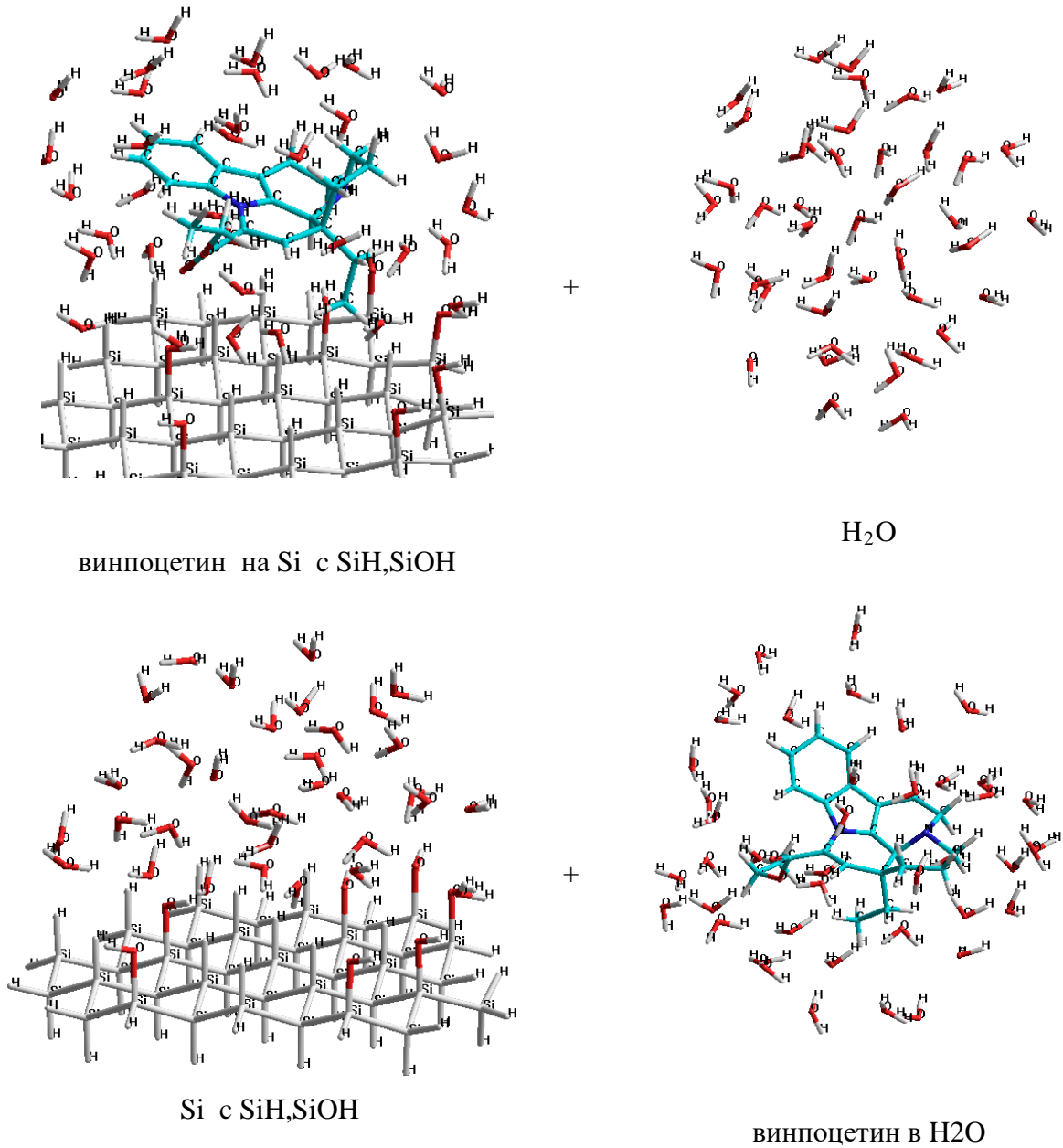
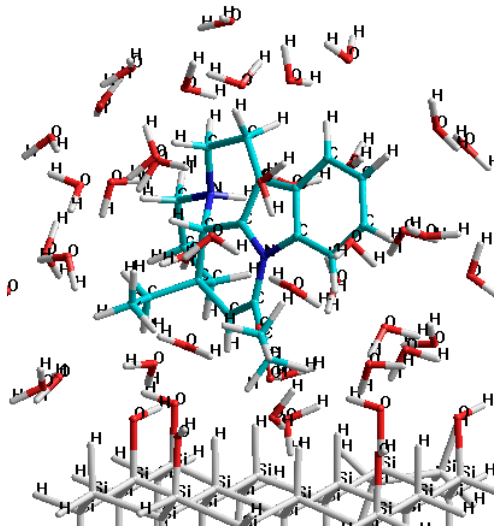
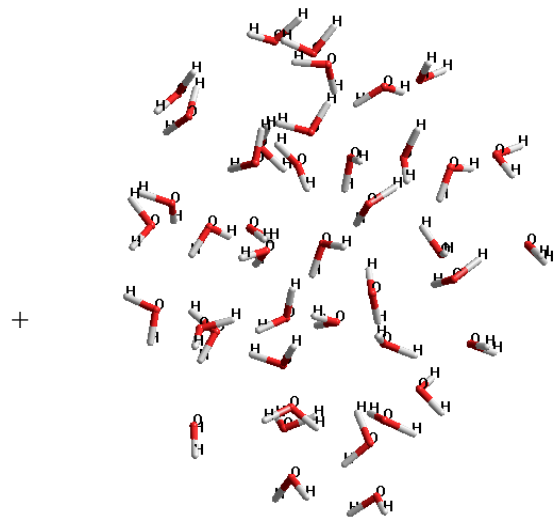
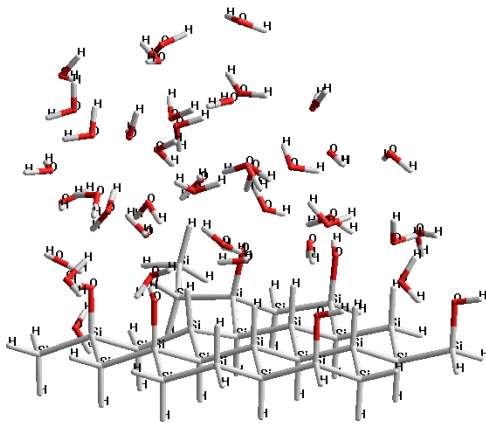


Рисунок 5.18. Десорбция винпоцетина с поверхности кремния с группами SiH и SiOH в воду.

винпоцетин⁺ на Si с SiH, SiOHH₂O

Si с SiH, SiOH

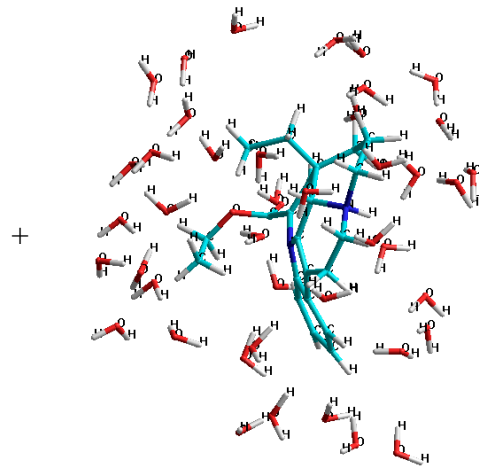
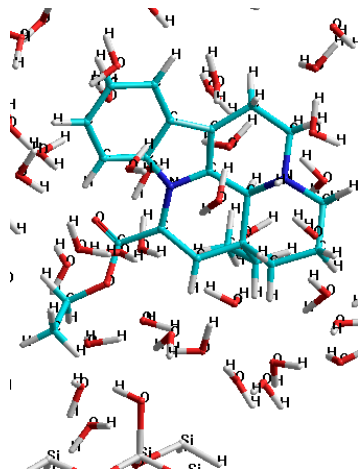
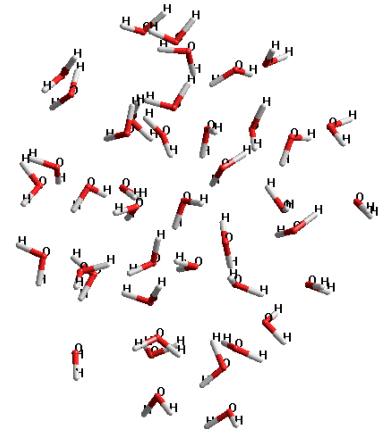
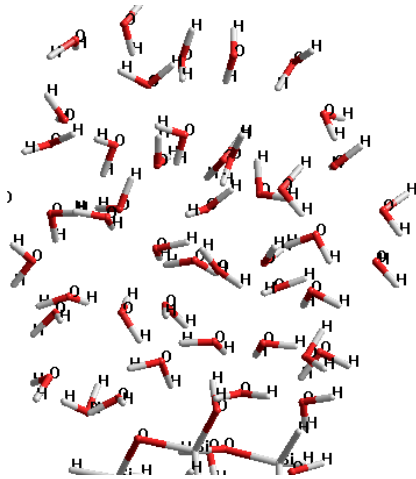
винпоцетин⁺ в H₂O

Рисунок 5.19 . Десорбция катиона винпоцетина с поверхности кремния с группами SiH и SiOH в воду.

винпоцетин+ на SiO₂H₂OSiO₂

+

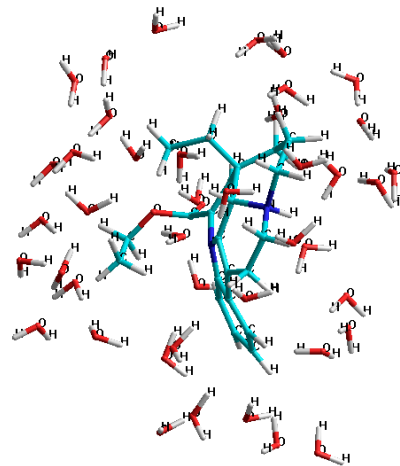
винпоцетин+ в H₂O

Рисунок 5.20. Десорбция катиона винпоцетина с неионизированной поверхности оксида кремния (SiO₂) в воду.

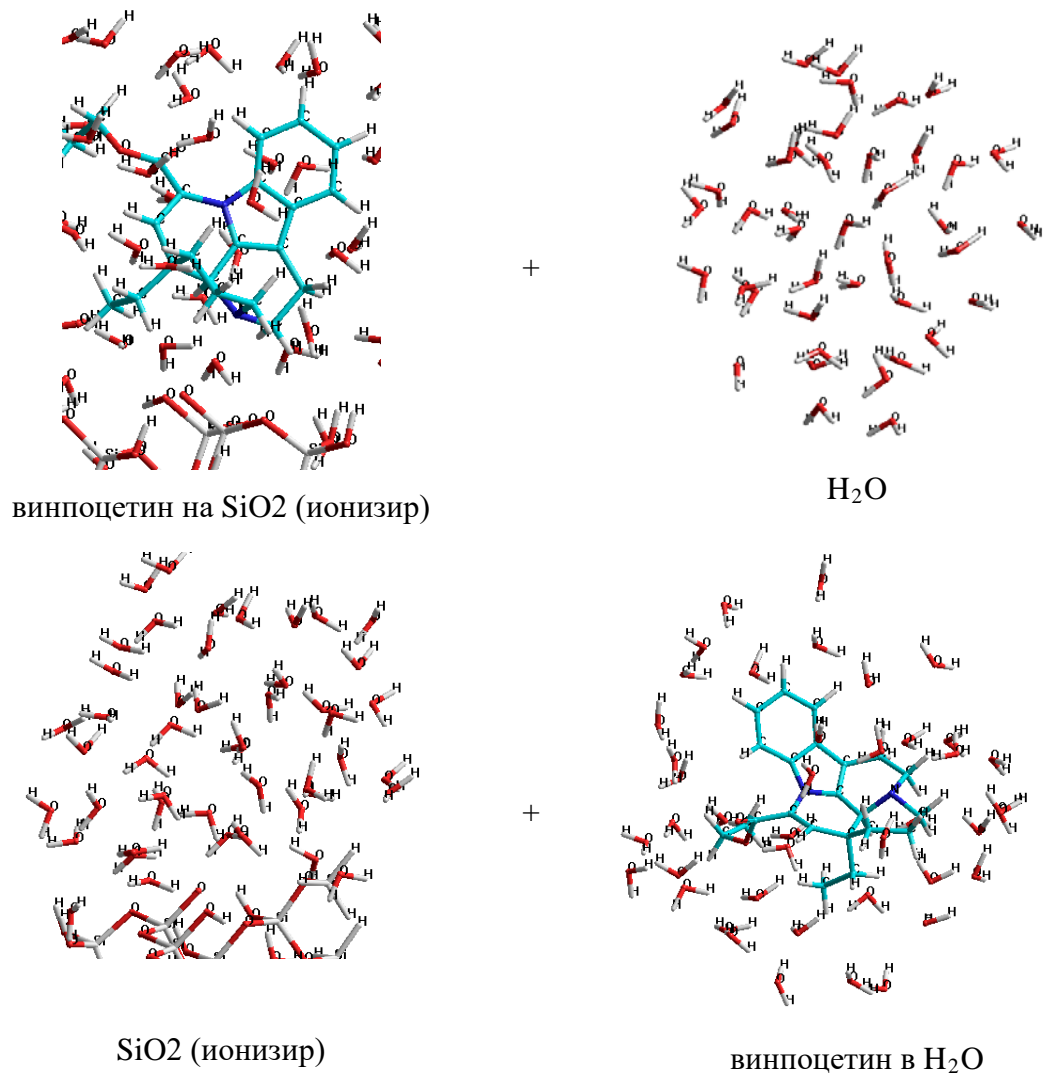


Рисунок 5.21. Десорбция винпоцетина с ионизированной поверхности оксида кремния (SiO₂) в воду.

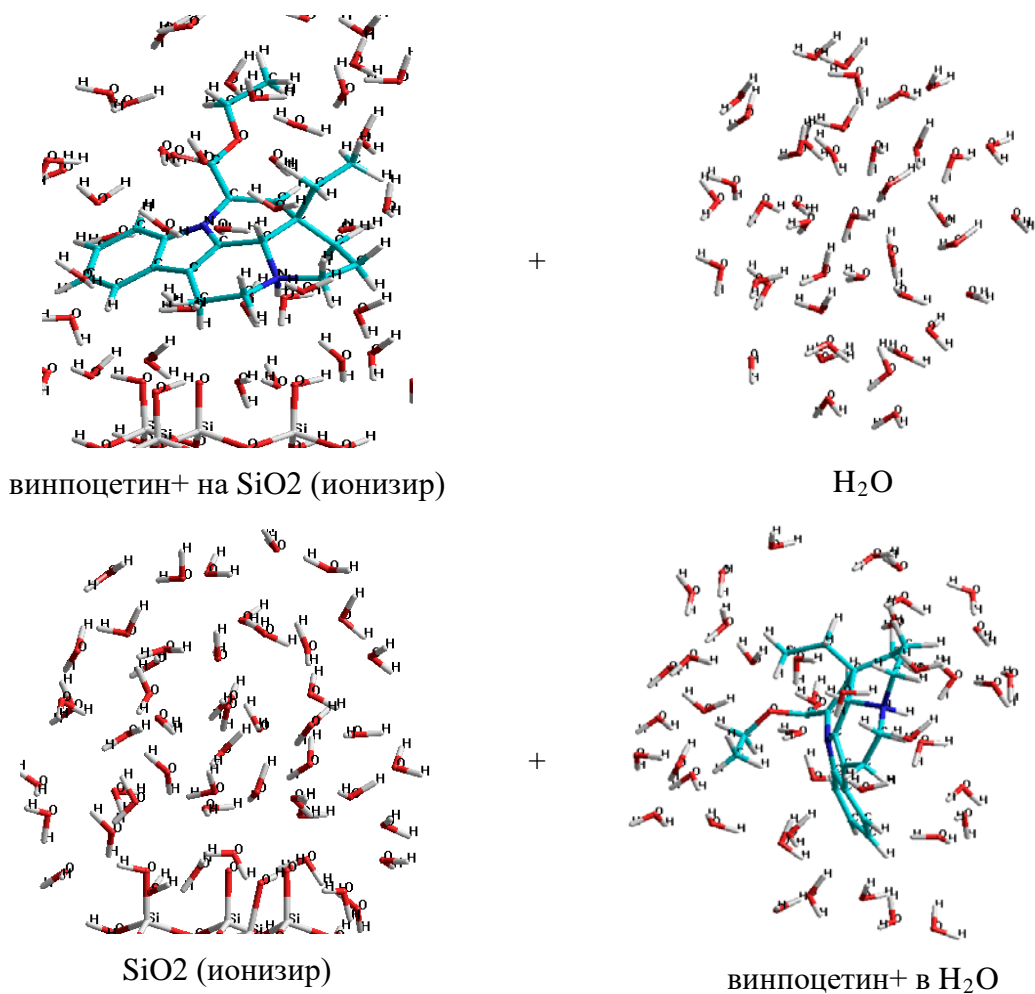


Рисунок 5.22. Десорбция катиона винпоцетина с ионизированной поверхностью оксида кремния (SiO₂) в воду.

Для выделенных систем проводился колебательный анализ с использованием неограниченного метода Хартри-Фока в базе STO-3G в программе Orca 4.0. В результате были получены термодинамические характеристики моделируемых фрагментов систем (энтальпия и энтропия) [329- 332]. Результаты представлены в таблицах 5.6 и 5.7.

Таблица 5.6. Результаты квантово-химического расчета энтальпии (ΔH) десорбции винпоцетина

Система	Энтальпия системы, кДж/моль				Энтальпия десорбции, кДж/моль
	Винпоцетин на поверхности адсорбента	Растворитель	Адсорбент без винпоцетина	Винпоцетин в растворителе	
Si - винпоцетин	-10269.14	-3522.23	-9176.46	-4614.72	529.11
Si - винпоцетин ⁺	-10269.57	-3147.35	-9176.46	-4240.44	74.28
SiH,SiOH - винпоцетин	-14469.89	-3522.23	-13377.24	-4614.72	429.26
SiH,SiOH - винпоцетин ⁺ (1)*	-11909.16	-3147.35	-10815.97	-4240.44	286.55
SiH,SiOH - винпоцетин ⁺ (2)*	-10074.54	-3147.35	-8981.37	-4240.44	233.18
SiO ₂ (нейтр.) - винпоцетин ⁺ (1)*	-6133.77	-3147.35	-5040.57	-4240.44	301.13
SiO ₂ (нейтр.) - винпоцетин ⁺ (2)*	-6433.54	-3147.35	-5340.32	-4240.44	358.98

* - в скобках указаны номера конформаций винпоцетина на поверхности адсорбента

Из результатов квантово-химических расчетов энтальпии десорбции винпоцетина с поверхности кремния и оксида кремния можно сделать вывод о том, что высвобождение катиона винпоцетина с поверхности кремния и оксида кремния в воду энергетически более выгодно по сравнению с основанием винпоцетина.

Таблица 5.7. Результаты квантово-химического расчета энтропии (ΔS) десорбции винпоцетина

Система	Энтропия системы, кДж/моль				Энтропия десорбции, кДж/моль
	Винпоцетин на поверхности адсорбента	Растворитель	Адсорбент без винпоцетина	Винпоцетин в растворителе	
Si - винпоцетин	0.1797	0.1704	0.1750	0.1769	0.001821
Si - винпоцетин+	0.1789	0.1679	0.1750	0.1760	0.004103
SiH,SiOH - винпоцетин	0.1863	0.1704	0.1832	0.1769	0.003341
SiH,SiOH - винпоцетин+ (1)*	0.1846	0.1679	0.1806	0.1760	0.004015
SiH,SiOH - винпоцетин+ (2)*	0.1847	0.1679	0.1801	0.1760	0.003462
SiO ₂ (нейтр.) - винпоцетин+ (1)*	0.1794	0.1679	0.1746	0.1760	0.003228
SiO ₂ (нейтр.) - винпоцетин+ (2)*	0.1803	0.1679	0.1759	0.1760	0.003580

*- в скобках указаны номера конформаций винпоцетина на поверхности адсорбента

Положительная величина энтропии десорбции винпоцетина с поверхности кремния и оксида кремния в водную среду является фактором способствующим высвобождению данного вещества. Далее производился расчет энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) десорбции винпоцетина по формулам:

$$\Delta H = (H_{\text{адсорбент}} + H_{\text{винп.-растворитель}}) - (H_{\text{винп.-адсорбент}} + H_{\text{растворитель}}) \quad (5.2)$$

$$\Delta S = (S_{\text{адсорбент}} + S_{\text{винп.-растворитель}}) - (S_{\text{винп.-адсорбент}} + S_{\text{растворитель}}) \quad (5.3)$$

С использованием полученных энтальпий и энтропий рассчитывались энергии Гиббса (ΔG) десорбции винпоцетина для температуры 310 К по формуле (таблица 5.8.):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ где } T - \text{температура, К.} \quad (5.4)$$

Таблица 5.8. Результаты квантово-химического расчета энергии Гиббса десорбции винпоцетина

Система	Энергия Гиббса системы, кДж/моль				Энергия Гиббса десорбции, кДж/моль
	Винпоцетин на поверхности адсорбента	Растворитель	Адсорбент без винпоцетина	Винпоцетин в растворителе	
Si – винпоцетин	-10324.84	-3575.05	-9230.70	-4669.55	528.54
Si - винпоцетин+	-10325.04	-3199.41	-9230.70	-4294.99	73.01
SiH,SiOH - винпоцетин	-14527.66	-3575.05	-13434.03	-4669.55	428.22
SiH,SiOH - винпоцетин+ (1)*	-11966.38	-3199.41	-10871.94	-4294.99	285.31
SiH,SiOH - винпоцетин+ (2)*	-10131.79	-3199.41	-9037.19	-4294.99	232.11
SiO ₂ (нейтр.) - винпоцетин+ (1)*	-6189.39	-3199.41	-5094.69	-4294.99	300.13
SiO ₂ (нейтр.) - винпоцетин+ (2)*	-6489.45	-3199.41	-5394.84	-4294.99	357.87

* - в скобках указаны номера конформаций винпоцетина на поверхности адсорбента

Результаты квантово-химического расчета энергии Гиббса десорбции винпоцетина с поверхности кремния и оксида кремния позволяют учесть влияние энтропии и температуры на энергию десорбции. Полученные результаты свидетельствуют о более высоком сродстве к адсорбенту винпоцетина в виде основания, по сравнению с катионом.

Полученные результаты далее были использованы для оценки термодинамических характеристик адсорбции винпоцетина на кремнии и оксиде кремния при различных значениях рН растворителя (воды).

Учитывая показатель константы диссоциации винпоцетина $pK_a = 7,1$ используя уравнение Гендерсона-Хассельбаха можно рассчитать относительное содержание винпоцетина-основания и винпоцетина катиона в растворе [333,334]:

$$\alpha = \frac{10^{\text{pH}-\text{pK}_a}}{1 + 10^{\text{pH}-\text{pK}_a}}$$

$$\beta = 1 - \alpha$$

(5.5)

где α и β относительное содержание винпоцетина-основания и винпоцетина-катиона в растворе соответственно.

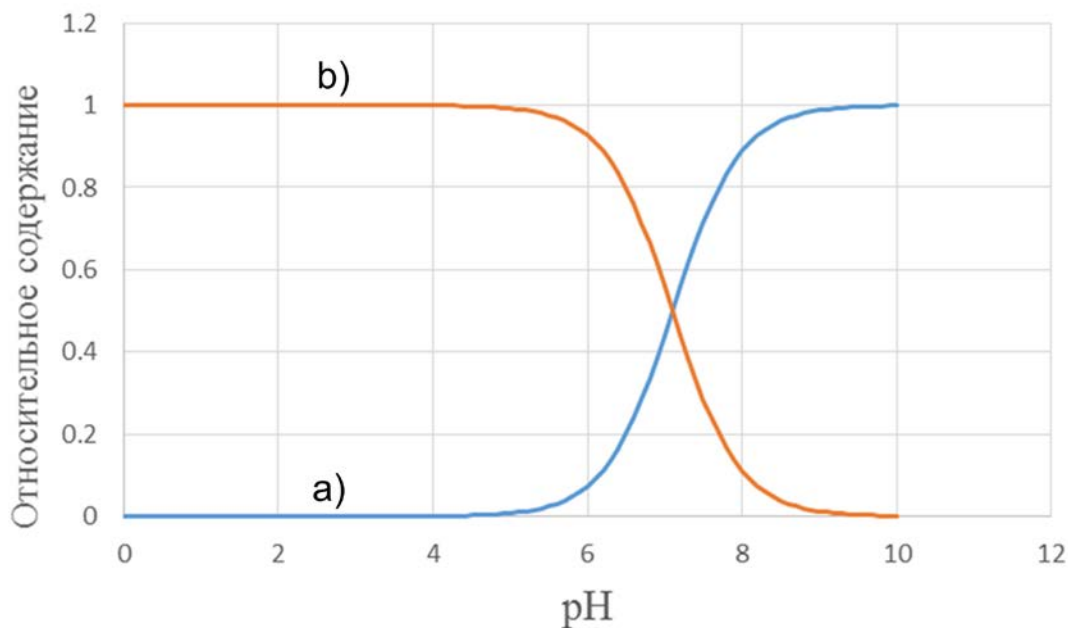


Рисунок 5.23. Относительное содержание винпоцетина-основания (а) и винпоцетина-катиона (б) в растворе в соответствии с уравнением Гендерсона-Хассельбаха

Учитывая доли ионизированных и неионизированных молекул винпоцетина при различных pH и термодинамические характеристики адсорбции, полученные для обеих форм винпоцетина на различных адсорбентах были рассчитаны термодинамические характеристики десорбции винпоцетина при различных pH. Для этого были рассчитаны взвешенные средние энтальпии, энтропии и энергии Гиббса десорбции. В качестве весов были использованы относительные содержания винпоцетина и винпоцетина-катиона при различных pH (таблица 5.9).

Таблица 5.9. Термодинамические характеристики десорбции винпоцетина с поверхности кремния и оксида кремния для различных значений рН.

Адсорбент	рН	Доля основания	Доля катиона	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/(моль*К)	ΔG , кДж/моль
Si	2.0	0.00	1.00	74.28	0.004103	73.01
Si	6.8	0.33	0.67	226.13	0.003341	225.09
Si	7.0	0.44	0.56	275.63	0.003091	274.67
Si с радикалами -Н и -ОН	2.0	0.00	1.00	259.87	0.003739	258.71
Si с радикалами -Н и -ОН	6.8	0.33	0.67	316.42	0.003606	315.30
Si с радикалами -Н и -ОН	7.0	0.44	0.56	334.86	0.003563	333.75
SiO ₂	2.0	0.00	1.00	330.05	0.003404	328.00
SiO ₂	6.8	0.33	0.67	349.10	0.003334	348.07
SiO ₂	7.0	0.44	0.56	364.28	0.003265	363.27

Расчеты показали, что эффективность высвобождения винпоцетина из частиц кремния и оксида кремния (SiO₂) связано с термодинамическими характеристиками процесса десорбции. Сравнение энергий Гиббса десорбции винпоцетина с поверхности незамещенного кремния и кремния с группами –Н и –ОН на поверхности позволяет сделать вывод о более прочном связывании винпоцетина при наличии гидроксильных групп на поверхности адсорбента. Вероятно, это объясняется образованием водородных связей адсорбата с адсорбентом.

Энергия Гиббса десорбции винпоцетина с поверхности оксида кремния имеет большие значения по сравнению с десорбцией с поверхности кремния при соответствующих значениях рН. Вероятно, это объясняется способностью поверхности оксида кремния к ионизации при рН 6.8 и 7.0, а также большим количеством гидроксильных групп на поверхности данного адсорбента. Полученные данные позволяют сделать вывод о более прочном связывании винпоцетина с поверхностью оксида кремния по сравнению с поверхностью кремния. Также на основе проведенных расчетов можно сделать заключение об уменьшении прочности связывания винпоцетина с поверхностью кремния и оксида кремния при уменьшении величины водородного показателя.

Квантово-химическое моделирование десорбции винпоцетина с поверхности частиц кремния и диоксида кремния

Для исследуемой системы был проведен сравнительный анализ энергии активации десорбции винпоцетина с поверхности кремния и диоксида кремния. С целью изучения энергетического профиля десорбции винпоцетина с поверхности кремния и оксида кремния для выделенных систем осуществлялось моделирование молекулярной динамики методом молекулярной механики в силовом поле Amber94 [335] с использованием программы Биоэврика[325-328]. При этом на молекулу винпоцетина воздействовала постоянная сила 3 кДж/(моль*нм), направленная перпендикулярно поверхности адсорбента в сторону растворителя. Моделирование проводилось с использованием термостата Берендсена с шагом 0.1 фс и временем релаксации термостата 10 фс в течение 600 пс. Далее из полученных при данном моделировании молекулярной динамики траекторий были выделены состояния системы с шагом 6400 фс. Для данных состояний проведено квантово-химическое моделирование неограниченным методом Хартри-Фока (базисный набор STO-3G) в программе Orca 4.0. В результате были определены электронные энергии выделенных состояний[332].

В процессе моделирования оценивалась энергия вандерваальсова взаимодействия молекулы винпоцетина с адсорбентом, величина которой использовалась в качестве критерия десорбции (Рисунок 5.24).

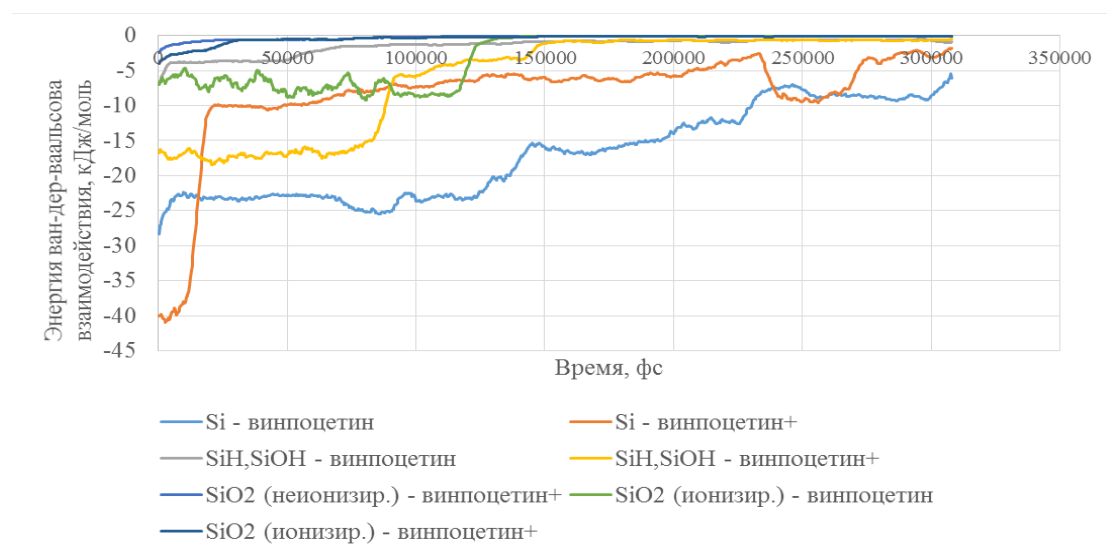


Рисунок 5.24. Изменение энергии вандерваальсова взаимодействия молекулы винпоцетина с адсорбентом в процессе моделирования молекулярной динамики

Из Рисунок 5.24 видно, что с течением времени энергия вандерваальсова взаимодействия молекулы винпоцетина с адсорбентом приближается к нулю, что соответствует десорбции и

переходу в растворитель. На рисунке 5.25 показаны изменения электронной энергии моделируемых систем относительно начального состояния.

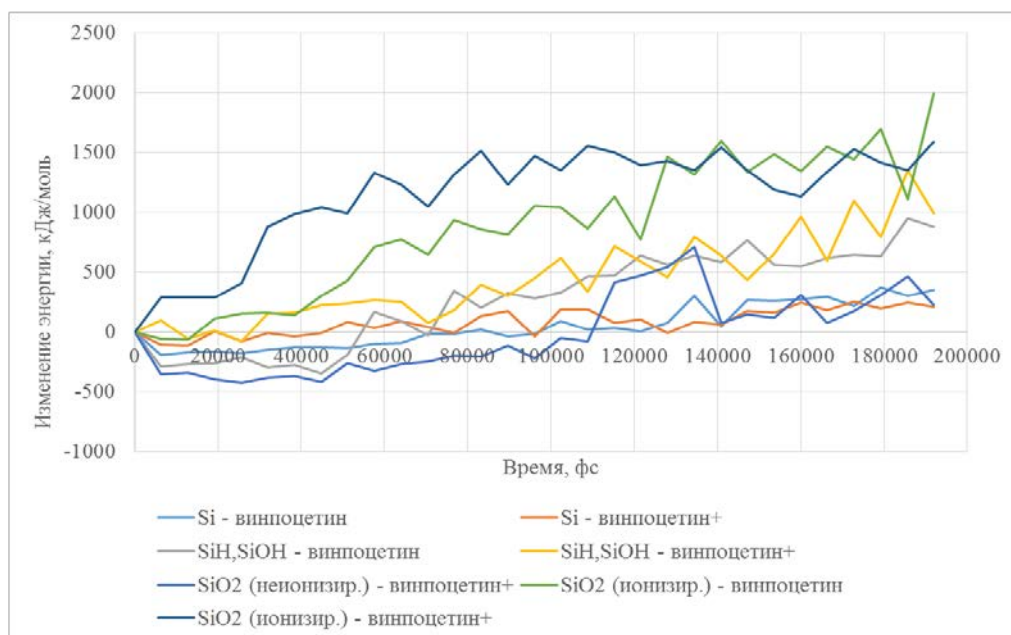


Рисунок 5.25 Изменение электронной энергии систем «кремний – винпоцетин» и «оксид-кремния – винпоцетин» в процессе моделирования молекулярной динамики

Для определения энергии активации определялась разница между средней энергией десорбированного состояния молекулы винпоцетина в воде и средней энергией в адсорбированном состоянии. В качестве критерия десорбированного состояния была использована энергия вандерваальсова взаимодействия, стремящаяся к нулю при десорбции.

С целью определения энергий активации перехода винпоцетина с поверхности адсорбента в водную среду были определены разности между электронными энергиями систем после перехода в воду и в начальном (адсорбированном) состоянии (таблица 5.10).

Таблица 5.10 Энергии активации перехода винпоцетина в воду с поверхности адсорбента по результатам квантово-химических расчетов методом Хартри-Фока (см. Рисунок 2-8)

Система	E^* , кДж/моль
Si - винпоцетин	347.30 ± 132.98
Si - винпоцетин ⁺	110.66 ± 74.01
SiH, SiOH – винпоцетин	317.78 ± 219.21
SiH, SiOH - винпоцетин ⁺	481.53 ± 187.50
SiO ₂ (неионизир.) - винпоцетин ⁺	144.10 ± 173.68
SiO ₂ (ионизир.) - винпоцетин	1218.33 ± 305.41
SiO ₂ (ионизир.) - винпоцетин ⁺	964.66 ± 334.39

Относительное содержание винпоцетина-основания и винпоцетина катиона в растворе было рассчитано с использованием уравнения Гендерсона-Хассельбаха, учитывая показатель константы диссоциации винпоцетина $pK_a = 7,1$ (Рисунок 5.23). Учитывая доли ионизированных и неионизированных молекул винпоцетина при различных pH и энергии активации десорбции, полученные для обеих форм винпоцетина для различных адсорбентов, были рассчитаны энергии активации десорбции винпоцетина при различных pH. В таблице 5.11 представлены рассчитанные взвешенные средние энергии активации десорбции винпоцетина в соответствии с относительным содержанием основания и катиона винпоцетина в зависимости от pH.

Для оценки достоверности различия полученных энергий активации были рассчитаны величины критерия Стьюдента. По результатам оценки критерия Стьюдента можно сделать вывод о том, что рассчитанная энергия активации десорбции винпоцетина с поверхности оксида кремния при pH 6,8 и 7 статистически значимо ($p < 0,05$) выше по сравнению с другими адсорбентами и с энергией активации при десорбции с оксида кремния при pH = 2. Энергия активации десорбции винпоцетина с поверхности кремния с поверхностью SiH и SiOH в зависимости от pH статистически значимо не отличается. Энергия активации с поверхности кремния без заместителей с высокой достоверностью меньше при pH 2 по сравнению с pH 6,8 и 7 ($p < 0,01$).

Таблица 5.11. Энергии активации перехода винпоцетина в воду с поверхности адсорбента по результатам квантово-химических расчетов методом Хартри-Фока для различных рН

Адсорбент	рН	Доля основания	Доля катиона	E^* , кДж/моль
Si	2	0.00	1.00	110.66 ± 74.01
Si	6.8	0.33	0.67	327.64 ± 66.35
Si	7	0.44	0.56	422.11 ± 71.88
Si с радикалами -Н и -ОН	2	0.00	1.00	481.53 ± 187.50
Si с радикалами -Н и -ОН	6.8	0.33	0.67	426.86 ± 144.76
Si с радикалами -Н и -ОН	7	0.44	0.56	409.04 ± 142.61
SiO ₂	2	0.00	1.00	144.10 ± 173.68
SiO ₂	6.8	0.33	0.67	1049.35 ± 244.98
SiO ₂	7	0.44	0.56	1076.96 ± 230.24

Таким образом, установлено, что молекулярный механизм десорбции винпоцетина различается в зависимости от адсорбента и состояния ионизации, которое в свою очередь зависит от величины рН. При десорбции с гидрофобной поверхности кремния без заместителей определяющую роль в процессе десорбции играют неполярные взаимодействия между адсорбентом и винпоцетином. При десорбции с поверхности кремния с заместителями –Н и –ОН важную роль в связывании и механизме десорбции играют как неполярные взаимодействия, так и образование водородных связей. На основе квантово-химической оценки энергии активации можно сделать вывод о более прочном связывании винпоцетина с оксидом кремния в водной среде при рН 6,8 и 7 по сравнению с кремнием. Наиболее вероятно, что при значениях рН, близких к 7, частичная ионизация гидроксильных групп оксида кремния становится причиной повышения прочности связывания винпоцетина (винп. катиона) с поверхностью оксида кремния. При рН 2 энергии активации десорбции винпоцетина с поверхности кремния и оксида кремния статистически неразличимы и имеют статистически значимо значительно меньшие значения по сравнению с энергиями активации при рН 6,8 и 7.

5.5. Исследование особенностей осаждения органического красителя Родамин – Б на поверхность пористого кремния с различным размером пор.

В настоящее время в мире активно ведутся поиски простых в формировании биосовместимых систем для точечной доставки различных лекарственных препаратов, органических красителей и биомаркеров. Одним из перспективных материалов для формирования таких систем является пористый кремний, обладающий высокой сорбционной способностью и возможностью варьирования составом поверхности и морфологией пор. Наночастицы, полученные посредством удаления пористого слоя с поверхности кремниевой пластины, как было установлено, могут переноситься с кровотоком в живом организме и накапливаться в опухолевых тканях. Если на поверхность таких частиц адсорбировать органический краситель, то при фотовозбуждении люминесценция красителя будет наблюдаться в зоне локализации опухоли [336,337]. В результате локализацию опухоли можно будет идентифицировать. Кроме того, люминесценцию красителя можно значительно усилить, если агломераты из молекул красителя удастся разделить на отдельные кластеры. Поры в кремнии способствуют такому разбиению, и если существует возможность передачи возбуждения от внешнего источника в виде фотовозбужденных электронов в пористом слое молекулам родамина, то тогда эффективность люминесценции в такой комбинированной структуре будет усиливаться.

В данном параграфе представлены исследования влияния осаждения красителя Родамин Б на поверхность пористого кремния, химический состав и оптические свойства этой системы, проводится поиск оптимальных технологических параметров осаждения и изучается зависимость свойств и взаимодействие красителя с пористым кремнием с двумя различными размерами пор: до 100 нм и от 100 до 250 нм.

Родамин Б (Rhodamine B, $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) – известный и хорошо изученный органический краситель, представитель группы флуоресцентных красителей, хорошо растворим в воде (примерно 50 г/л) и имеет высокую стабильность к действию света, применяется для определения интенсивности и направления потоков жидкости. В биологии краситель используется при окраске препаратов для микроскопии. На рисунке 5.26 представлены пространственная формула Родамина Б и его ИК-спектр пропускания.

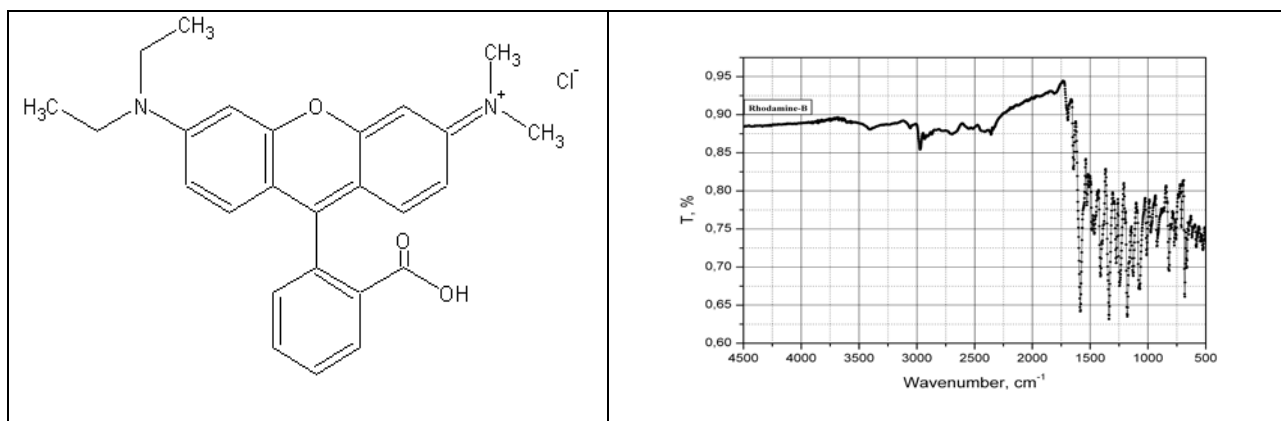


Рисунок 5.26 а) Пространственная формула Родамина Б, б) ИК-спектр пропускания порошка Родамина Б.

Образцы пористого кремния с двумя различными средними размерами пор, условно названные «мезопористый» и «макропористый», были получены электрохимическим травлением пластин $c\text{-Si}(100)$ с удельным сопротивлением $0.3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, легированного фосфором, в спиртовом растворе плавиковой кислоты с добавлением перекиси водорода и в спиртовом растворе диметилформамид (ДМФА)/плавиковая кислота [17,338]. Травление проводили в спиртовом растворе плавиковой кислоты при плотности тока 15 мА/см^2 , время травления — 10 мин. Толщина пористого слоя в образцах составляла 10-12 мкм. Сразу после получения образцы погружались в спиртовой раствор красителя Родамин – Б на 30 минут с последующей сушкой при комнатной температуре. Концентрация красителя в растворе варьировалась от 10^{-6} до 10^{-2} моль/л.

Морфология поверхности образцов пористого кремния была исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JEOL – JSM 6380LV. ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния были получены на ИК- спектрометре Vertex70 (Bruker) с использованием приставки (НПВО).

Измерения фотолюминесценции образцов проводились при комнатной температуре с помощью автоматизированного спектрального комплекса, собранного на основе монохроматора МДР-23 и ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов. Для возбуждения использовались лазеры с длиной волны 532 нм и 405 нм. Исследования образцов методами инфракрасной спектроскопии и фотолюминесценции производились через неделю после их получения.

На рисунке 5.27 представлены РЭМ - изображения скола и поверхности образцов пористого кремния, на который проводилось осаждение красителя. Размеры пор в образцах «мезопористого» кремния составляют ~ 50 -100 нм в диаметре. Поры расположены перпендикулярно поверхности пластины при толщине пористого слоя ~ 10 -12 мкм.

Поверхность образцов «макропористого» кремния несколько более разупорядочена по сравнению с «мезопористым», однако в целом поры размером 100-250 нм также расположены перпендикулярно поверхности пластины.

Удельная площадь поверхности подобных образцов по данным, полученным ранее с использованием методики тепловой десорбции азота [301], составляла $S_{уд} \approx 60 \text{ м}^2/\text{г}$ для мезопористого кремния, и для $S_{уд} \approx 30 \text{ м}^2/\text{г}$ для макропористого.

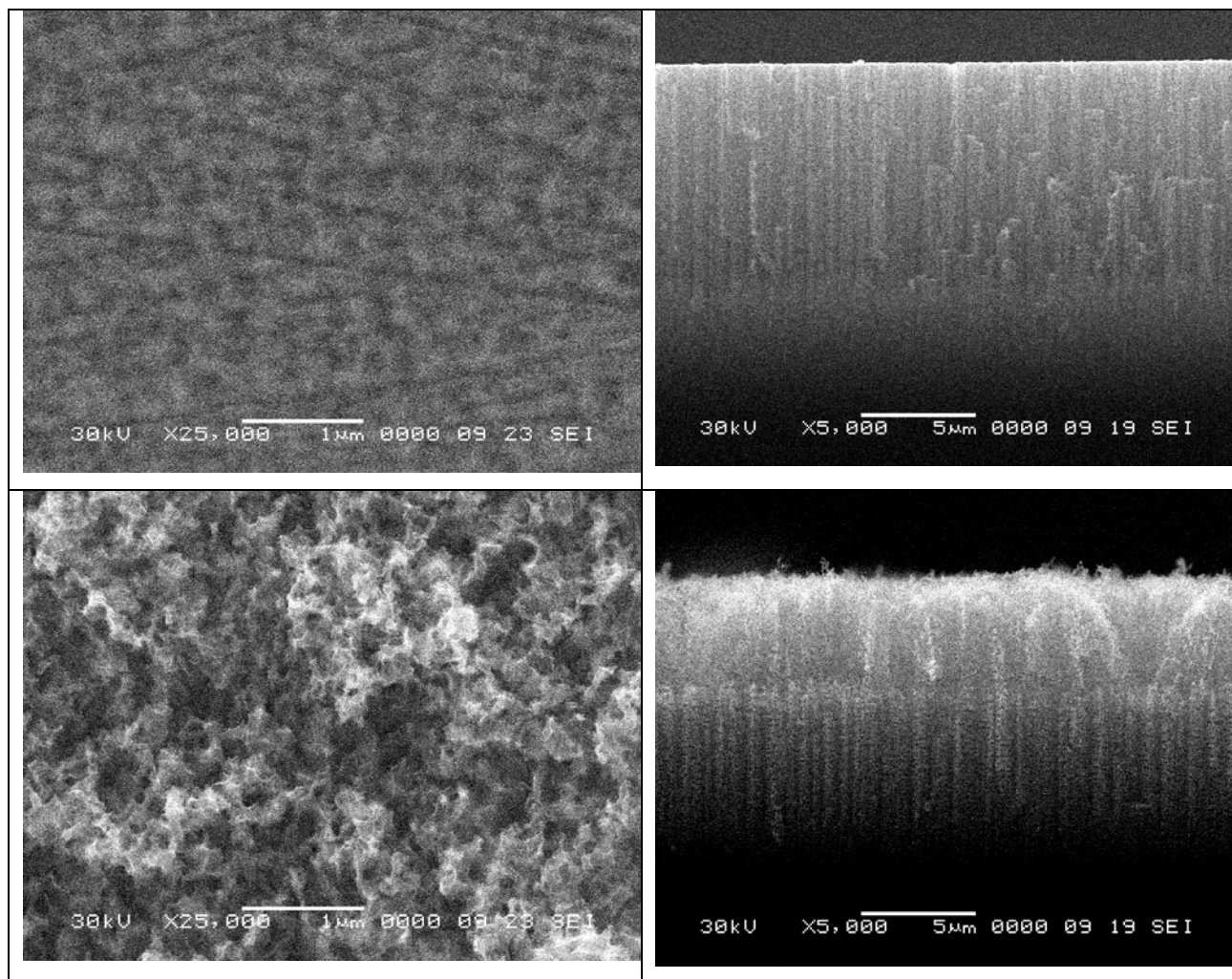


Рисунок 5.27. Растровая электронная микроскопия поверхности и скола образцов а) «мезопористого» и б) «макропористого» кремния.

Осаждение родамина - Б из спиртового раствора в концентрациях от 10^{-6} до 10^{-3} моль/л в течение 20 минут по данным РЭМ не привело к существенным изменениям морфологии поверхности образцов. При этом с увеличением концентрации красителя в растворе осаждения наблюдалось изменение цвета пористого кремния с оранжевого, характерного для исследуемых образцов [17, 338] на красный, характерный для красителя.

На рисунке 5.28 представлены ИК-спектры пропускания образцов мезо и макропористого кремния с осажденным в различной концентрации родамином. На спектрах

всех образцов мезопористого кремния наблюдаются характерные для подобных структур полосы поглощения [127,154]. Это полосы, соответствующие связям Si-Si (616 см^{-1}), Si-O-Si ($484, 1050 - 1200 \text{ см}^{-1}$), Si-H и Si-H_x ($664, 906, 2100- 2200 \text{ см}^{-1}$), O₃SiH ($843, 2250 \text{ см}^{-1}$), Si-OH (3660 см^{-1}), а также следы адсорбции CO₂ (2350 см^{-1}) на поверхность пористого кремния [154].

На ИК-спектре красителя родамина Б, использованного нами для осаждения, наиболее ярко выраженные узкие полосы наблюдаются в диапазоне $1000 - 1750 \text{ см}^{-1}$ и, в основном, это различные типы колебаний C-H связей. При этом спектр использованного в работе красителя (Рисунок 5.26 б) достаточно точно совпадает со спектром, имеющимся в Spectral Database for Organic Compounds [315].

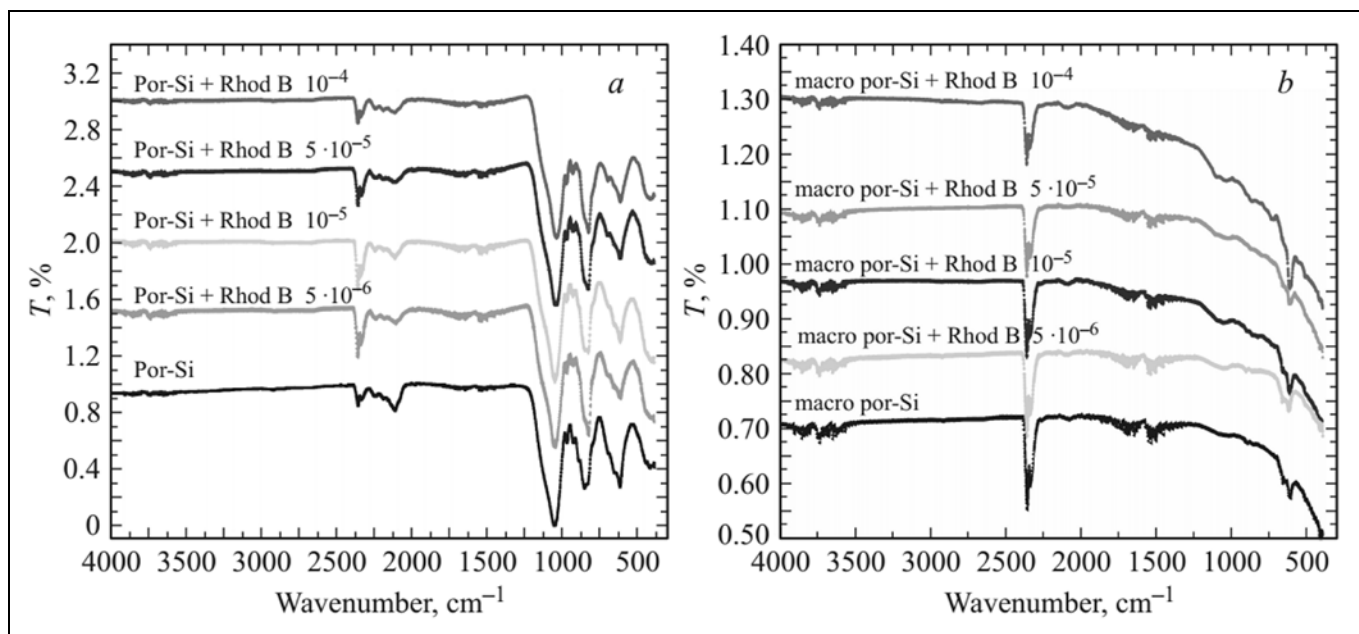


Рисунок 5.28. ИК – спектры пропускания а) мезопористого, б) макропористого кремния с осажденным родамином Б.

На спектрах мезопористого кремния с осажденными красителями, характерные для родамина особенности практически не заметны, по-видимому, по причине достаточно низкого количества молекул родамина по сравнению с материалом матрицы. После осаждения родамина по сравнению с исходной подложкой пористого кремния на всех спектрах наблюдается относительное снижение интенсивности полосы $2120-2200 \text{ см}^{-1}$, соответствующей связям Si-H_x, увеличивается интенсивность сдвоенной полосы, характерной для связей O₃SiH и Si-H ($840-910 \text{ см}^{-1}$), при этом после осаждения родамина Б пик, соответствующий колебаниям связей O₃SiH становится доминирующим в данной полосе. Соотношение интенсивности полосы $1060-1200 \text{ см}^{-1}$, соответствующей связям Si-O-Si, к полосе $600-660 \text{ см}^{-1}$, соответствующей связям Si-Si, после осаждения красителя остается приблизительно одним и

тем же, при этом несколько увеличивается интенсивность полосы 460 см^{-1} , также соответствующей колебаниям связей кремний-кислород.

Анализ образцов макропористого кремния с использованием метода ИК-спектроскопии показывает, что в целом пористый слой этих структур мало окислен, поскольку отсутствуют выраженные особенности в области $1060\text{-}1200\text{ см}^{-1}$, и близок по своему составу к кристаллическому кремнию исходной подложки, что также подтверждается данными предыдущих исследований [127]. При этом, помимо связей кремний-кремний (616 см^{-1}), кремний – водород (664 см^{-1}), на спектрах макропористого кремния наблюдается ряд особенностей ($1500\text{-}1700\text{ см}^{-1}$, 3250 см^{-1} $3600\text{-}3800\text{ см}^{-1}$), соответствующих, согласно литературным данным [154], преимущественно адсорбированным из атмосферы водороду парам воды, углекислому газу, свободным и образовавшим связь с кремнием ОН-группам. Фактически, осаждение родамина из раствора на поверхность макропористого кремния заметного влияния на состав его поверхности не оказывает.

Таким образом, по результатам данных ИК-спектроскопии можно сделать вывод о достаточно малом влиянии процедуры химического осаждения красителя на состав поверхности пористого кремния, которое может заключаться в подокислении поверхности пористого кремния, и проявляется в мезопористом кремнии в частичной замене связей Si-H_x на связи Si-O-Si и O_3SiH . При этом от концентрации красителя в растворе осаждения в пределах диапазона нашего эксперимента практически не зависит. Повторное исследование ИК-спектров образцов спустя 8 недель показало, что осаждение Родамина Б практически не влияет на процессы естественного старения por-Si .

Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре с использованием лабораторного Рамановского спектрометра Raman Microscope RamMics M532 EnSpectr. В качестве источника возбуждения использовали 532 нм Nd:YAG -лазер. На рисунке 5.29 представлены спектры исходной подложки c-Si , подложки c-Si с нанесенным Родамином Б ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и мезопористого кремния с нанесенным Родамином Б ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), на вставке к нему - спектры Родамина Б из работы [339].

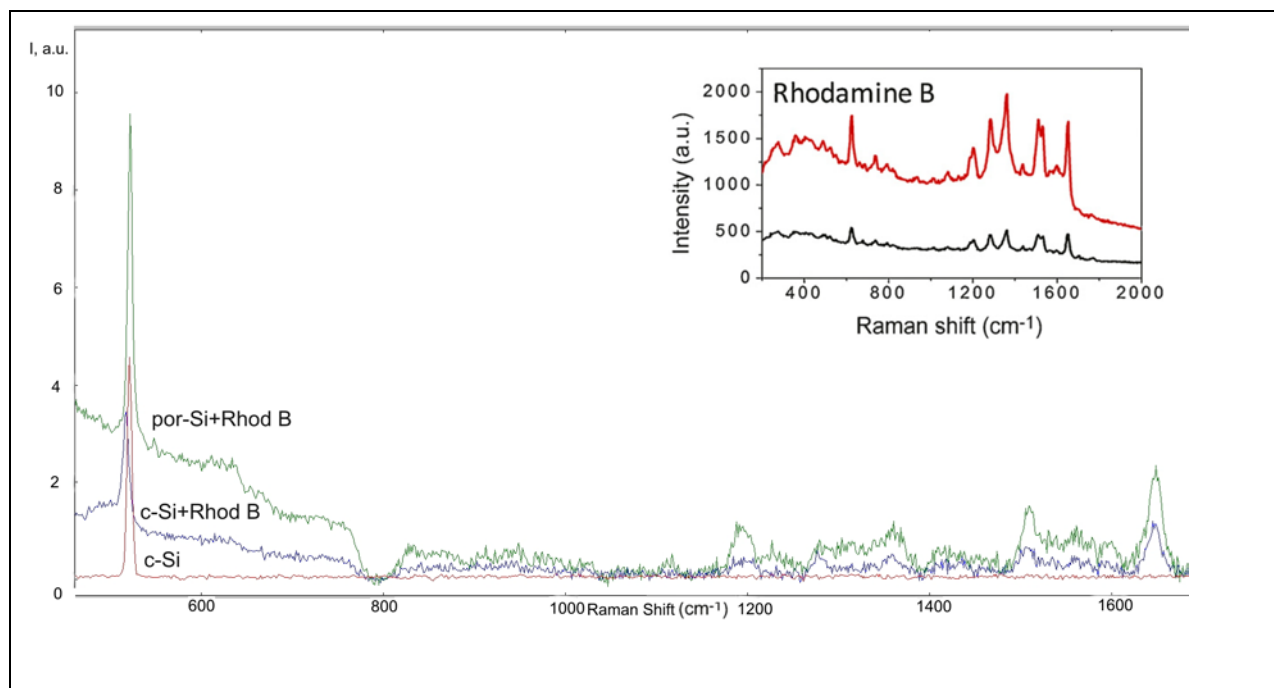


Рисунок 5.29. КР- спектры образцов c-Si, c-Si+Rhod B ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), por-Si +Rhod B ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л); вкладка: КР- спектры Родамина Б на наноструктурах графена[339].

Наиболее интенсивный пик на КР-спектрах образцов ($\sim 520.7 \text{ см}^{-1}$) соответствует кристаллическому кремнию, на спектрах образцов с осажденным красителем наблюдаются особенности в области $600\text{-}700 \text{ см}^{-1}$ и $1200\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$ характерные для Родамина Б. Таким образом, методом Рамановской спектроскопии достоверно подтверждается как присутствие Родамина Б на поверхности образцов, так и достаточно небольшое воздействие его на поверхность пористого кремния.

Фотолюминесценция образцов пористого кремния с осажденным родамином Б исследовалась при воздействии возбуждающего излучения 405 и 532 нм. Данные длины волн, согласно литературным данным, оптимальны для изучения ФЛ пористого кремния (405 нм) и родамина (532 нм) [340, 341], поскольку энергия возбуждения соответствует ширине оптической щели исследуемых материалов. Характерные спектры возбуждения и флуоресценции Родамина Б, полученные с помощью спектрофлуориметра “Флюорат-02-Панорама”, а также типичные спектры ФЛ пористого кремния и пористого кремния с химически осажденным родамином Б (10^{-5} моль/л, $\lambda_{\text{ex}}=532 \text{ нм}$) приведены на рисунке 5.30. Интенсивность ФЛ образца por-Si с осажденным Родамином Б значительно выше, чем у исходного пористого кремния и основной пик поглощения расположен в области $\sim 580\text{-}590 \text{ нм}$, где располагается пик ФЛ у красителя.

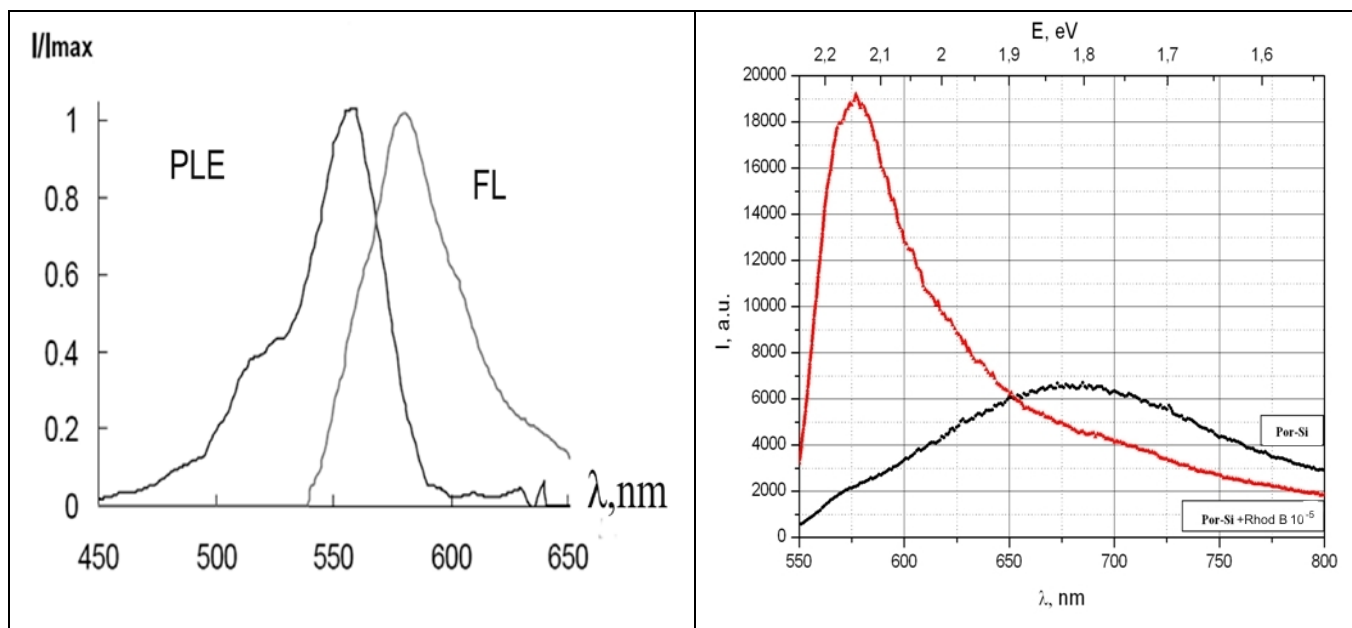


Рисунок 5.30. Характерные спектры фотовозбуждения и флуоресценции раствора Родамина Б, б) ФЛ por-Si и por-Si+Rhod B (при $\lambda_{ex}=532$ нм).

Спектры фотолюминесценции были исследованы в зависимости от концентрации осажденного в пористый кремний красителя, при этом было проведено сравнение интенсивности, положения и формы спектров ФЛ образцов со спектрами исходных растворов осаждения красителя концентрации от 10^{-6} до 10^{-2} моль/л (Рисунок 5.31 и Рисунок 5.32).

На рисунке 5.31 представлены спектры ФЛ растворов родамина различной концентрации, снятые при возбуждении источниками с длиной волны 532 нм, оптимальной для красителя, и 405 нм, чтобы впоследствии определить степень влияния осаждения на ФЛ пористого слоя. Форма спектра и положение пика ФЛ растворов Родамина Б соответствует известным литературным данным, интенсивность ФЛ растет с увеличением концентрации красителя в растворе и затем при высоких концентрациях (более $\sim 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в зависимости от длины волны возбуждающего излучения) начинает снижаться. Наплыв 600 - 650 нм на спектре ФЛ растворов красителя, как и образцов por-Si с осажденным красителем (Рисунок 5.32), наиболее вероятно, появляется вследствие образования более крупных агломератов молекул родамина [341].

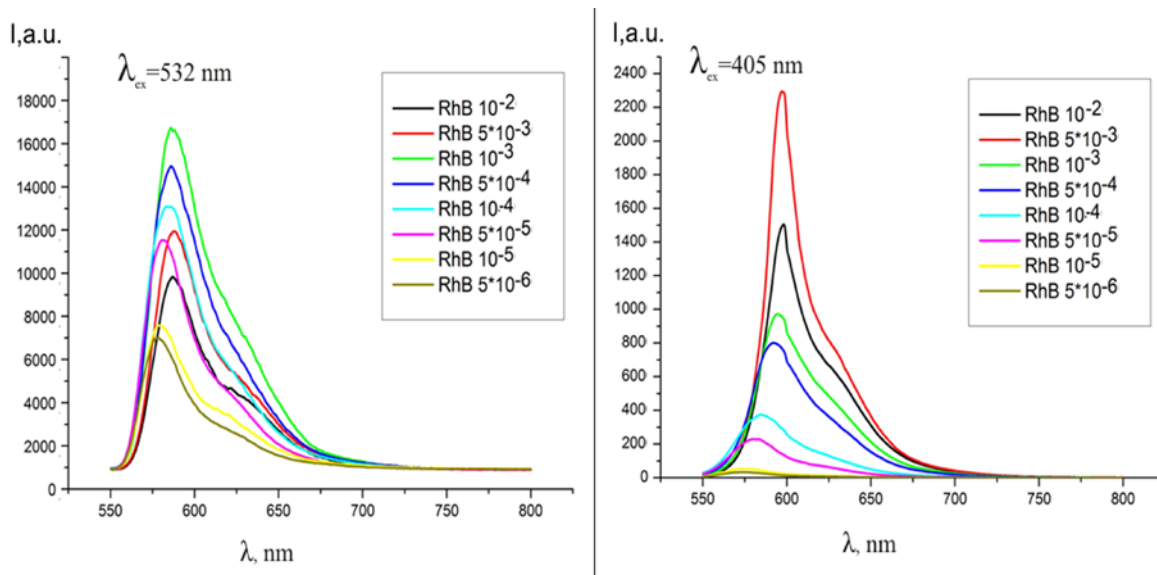


Рисунок 5.31 Спектры фотолюминесценции растворов Родамина Б различной концентрации снятые при разных длинах волн возбуждающего излучения а) 532 нм, б) 405 нм.

Рассмотрим спектры фотолюминесценции образцов, полученные при возбуждении источником с длиной волны 532 нм.

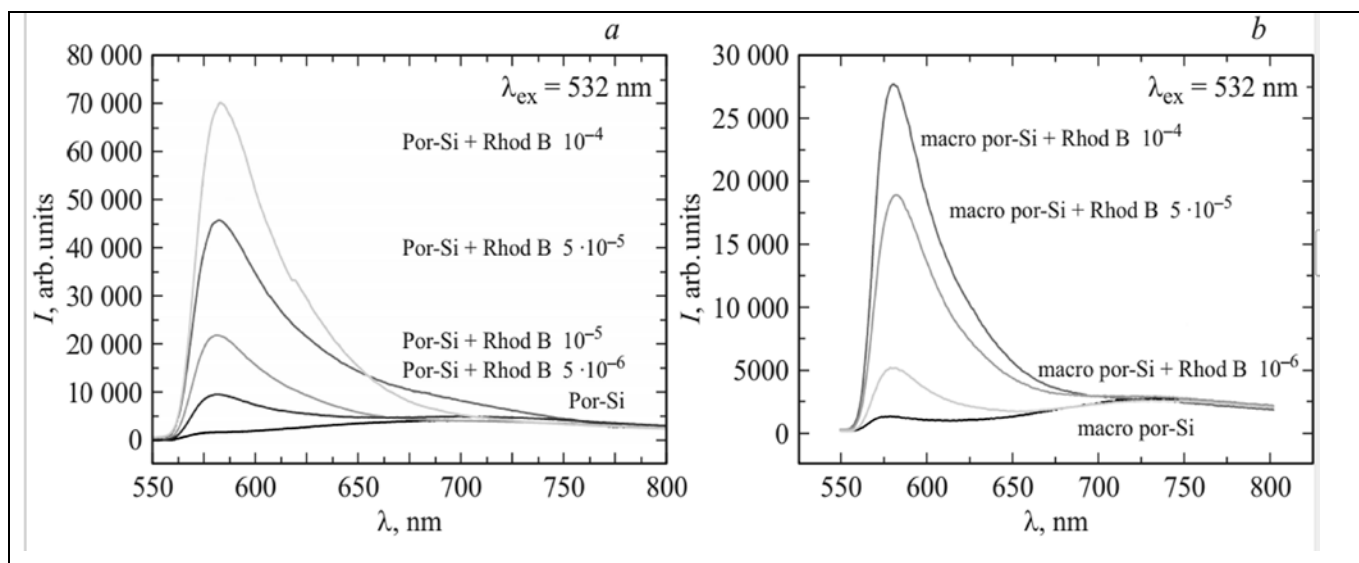


Рисунок 5.32 Спектры фотолюминесценции образцов а) мезо и б) макропористого кремния с осажденным родамином Б, длина волны возбуждающего излучения $\lambda_{ex}=532$ нм.

Спектр ФЛ пористого кремния с осажденным красителем, по своей форме и положению главного максимума в области 590 нм достаточно близок к спектру ФЛ раствора Родамина Б аналогичной концентрации. Наплыв 600 - 650 нм на спектре ФЛ образцов с осажденным красителем и раствором красителя, наиболее вероятно, появляется вследствие образования более крупных агломератов молекул Родамина [341]. Кроме того, на спектрах ФЛ образцов с осажденным красителем также наблюдается особенность в области 650-750 нм, связанная с ФЛ

от пористого слоя, что подтверждается спектрами ФЛ исходного мезо и макропористого кремния, обычно [176,342] имеющих при данном возбуждении пик ФЛ в этой области. Спектры ФЛ образцов мезопористого кремния с осажженным Родамином Б по сравнению с макропористыми аналогами имеют более выраженную область спектра 600 – 700 нм (Рисунок 5.33а), что может быть связано с вкладом ФЛ от пористого слоя и присутствием большего количества «крупных» агломератов красителя на поверхности.

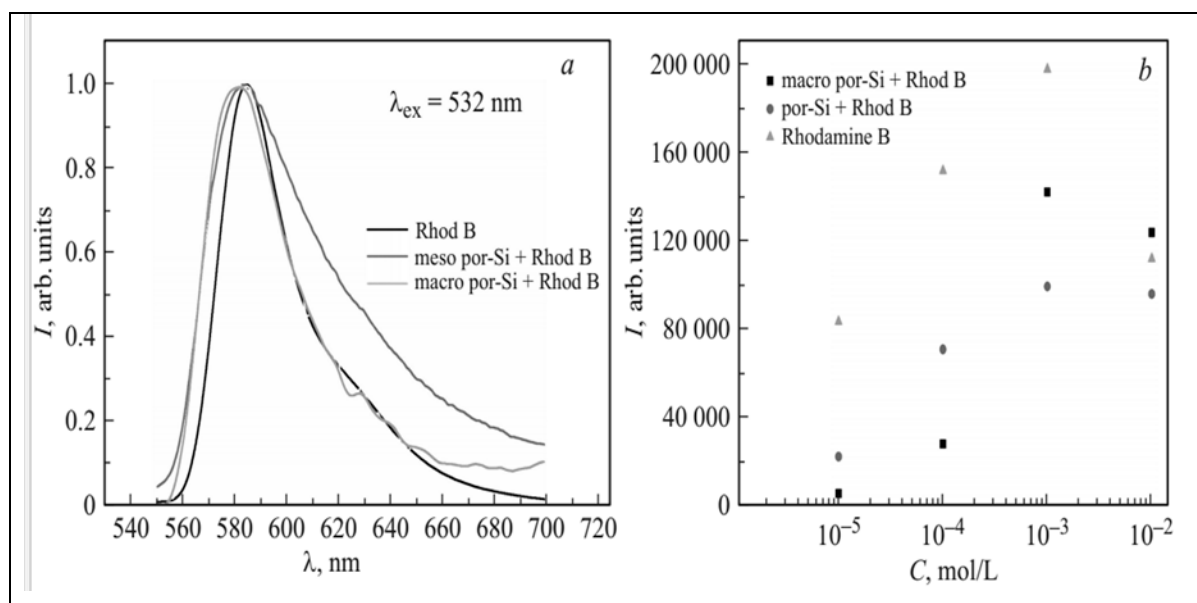


Рис 5.33. а) Нормированные спектры ФЛ образцов макро и мезо por-Si с осажженным красителем из раствора с концентрациями от 10^{-5} моль/л, а также исходного раствора окрасителя с конц. 10^{-5} моль/л, возб. 532 нм; б) зависимость интенсивности пика в растворе родамина и на образцах мезопористого и макропористого кремния с родамином Б от концентрации красителя. $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм.

Для образцов por-Si с осажженным родамином Б, аналогично раствору красителя, наблюдается рост интенсивности ФЛ с увеличением концентрации осажженного красителя от 10^{-6} до 10^{-3} моль/л, а при дальнейшем увеличении концентрации осажженного родамина интенсивность ФЛ падает (рис 7б). Мы связываем этот эффект с концентрационным тушением ФЛ красителя, поскольку известно, что при высоких концентрациях Родамина Б возможна агломерация молекул красителя в крупные кластеры. Это процесс сопровождается снижением эффективности люминесценции по сравнению с более мелкими кластерами и молекулами [341]. При этом интенсивность фотолюминесценции образцов пористого кремния с красителем в среднем в 2-3 раза ниже, чем интенсивность ФЛ растворов, из которых проводилось осаждение.

Кроме того, был проведен эксперимент по десорбции Родамина Б с поверхности мезопористого кремния, который заключался в следующем: Образец, полученный осаждением

красителя из раствора с конц. 10^{-3} моль/л, с некой начальной концентрацией красителя (100%) на его поверхности, помещался в изопропиловый спирт, где постепенно происходил процесс десорбции красителя. Изопропанол был выбран в качестве среды для десорбции, поскольку является химически нейтральным по отношению к пористому кремнию и хранение в нем образцов por-Si в течение нескольких дней на состав и оптические свойства образцов не оказывает заметного влияния. Спектры ФЛ регистрировались при комнатной температуре при возбуждении лазером с $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм через определенные промежутки времени как с образца, так и с полученного за это время раствора Родамина Б. В результате были построены временные зависимости изменения интенсивности ФЛ красителя (пик ФЛ 580-590 нм) в растворе и на поверхности образца (Рисунок 5.34).

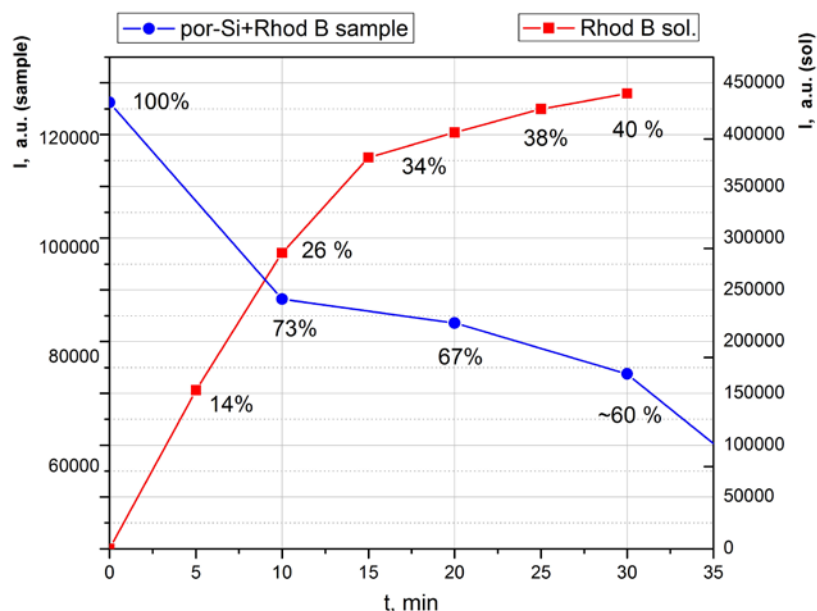


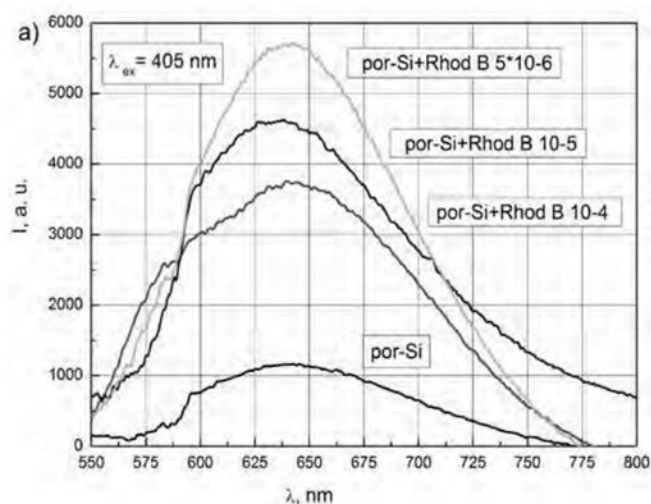
Рисунок 5.34. Зависимости изменения интенсивности ФЛ в процессе десорбции красителя в растворе и на поверхности образца.

Полученные зависимости достаточно хорошо коррелируют между собой, это подтверждает, что уменьшение интенсивности ФЛ образцов при погружении их в изопропанол происходит, в основном, из-за десорбции молекул красителя с поверхности. Таким образом, зависимость изменения интенсивности ФЛ спектров от времени выдержки в десорбирующей среде $I(t)/I_0 \cdot 100\%$ будет полуколичественно характеризовать изменение концентрации красителя в процессе десорбции.

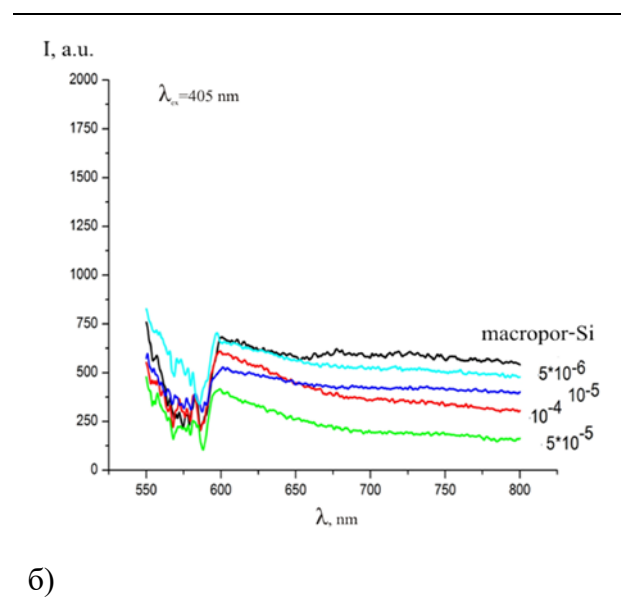
Анализ зависимостей показывает, что наиболее активно процесс десорбции с поверхности образца проходит в первые 10 минут, за которые его интенсивность ФЛ падает на ~25-30% от начальной, в последующие 20 минут интенсивность ФЛ образцов падает до 60%.

Рассмотрим спектры фотолюминесценции образцов, полученные при возбуждении источником с длиной волны 405 нм (Рисунок 5.35). В случае мезопористого кремния возбуждение поверхности образцов с длиной волны 405 нм приводит к люминесценции с максимумом в области 650 нм, проявляющейся вследствие квантово-размерного эффекта в содержащихся в пористом слое кремниевых нанокристаллах [2], что является типичным для подобных образцов [17,338]. Осаждение красителя в пористый кремний не приводит при $\lambda_{ex} = 405$ нм к изменению положения максимума и формы полосы его фотолюминесценции (Рисунок 5.35а), что, в совокупности с данными ИК-спектроскопии может свидетельствовать о преимущественно физическом характере адсорбции Родамина Б на пористый слой без существенных изменений в фазовом составе пористого слоя.

При этом интенсивность фотолюминесценции образцов пористого кремния с осажденным красителем растет по сравнению с исходным пористым кремнием, что может быть вызвано совокупностью факторов, такими как, дополнительным вкладом от люминесценции родамина в данной области, которая, хотя и не является основной по интенсивности частью спектра ФЛ красителя, в зависимости от концентрации молекул в растворе может меняться по интенсивности из-за их агломерации (хвост ФЛ Родамина Б). Также свой вклад вносит изменение количества и отношения Si-Hx и O₃SiH связей на поверхности образцов кремния при обработке в растворе красителя, которые могут проявлять себя как центры безызлучательной рекомбинации [176]. В случае макропористого кремния (Рисунок 5.35 б) при возбуждении источником с длиной волны 405 нм полоса ФЛ с пиком 600-650нм, характерным для пор-Si, наблюдается слабо, на уровне шума, следы ФЛ от красителя также не выражены.



а)



б)

Рисунок 5.35. Спектры фотолюминесценции образцов а) мезо и б) макропористого кремния с осажденным родамином Б, длина волны возбуждающего излучения $\lambda_{ex}=405$ нм.

Таким образом, показано, что для мезо и макропористого кремния адсорбция Родамина Б имеет преимущественно физический характер и слабо влияет на состав поверхности. Интенсивность люминесценции образцов пористого кремния с осажденным красителем при возбуждении с длиной волны 532 нм, как и интенсивность ФЛ спиртового раствора Родамина Б растет с увеличением концентрации осаждаемого красителя до определенного предела, положение основного пика ФЛ этих образцов остается постоянным и соответствует основному пику ФЛ родамина. Также обнаружено, что при высоких концентрациях красителя в растворе осаждения (более 10^{-3} моль/л) начинается уменьшение интенсивности ФЛ образцов (возб. 532 нм), связанное с концентрационным тушением красителя. При этом интенсивность ФЛ образцов пористого с осажденным Родамином Б в 2 – 3 раза ниже, чем интенсивность ФЛ спиртового раствора красителя той же концентрации. Было установлено, что десорбция красителя в химически нейтральную среду (изопропиловый спирт) наиболее активно происходит в первые 10 минут. Учитывая, что нанокремний, и пористый кремний в частности, как правило, является биологически совместимым материалом, он может быть использован как наноструктурированный контейнер для загрузки, транспортировки и эффективного высвобождения заключенных в нем молекул красителя-RhB.

Основные результаты и выводы Главы 5

Показано влияние размера частиц и фазового состава нанопорошков кремния на их реакционную способность. Установлено, что наиболее химически активным является нанопорошок из пористого кремния с самой большой удельной площадью поверхности, обладающей значительным количеством связей кремний – водород. Колебания рН –фактора для нанопорошка в дистиллированной воде может быть объяснено конкурирующими механизмами адсорбции/десорбции на оборванных связях кремния, связях кремний-кислород и кремний-водород. Микрористаллический порошок кремния и наноразмерный коллоидный SiO_2 при добавлении в дистиллят проявляют слабую реакционную способность, практически не зависящую от концентрации добавленных порошков.

В порошках из por-Si , разделенных центрифугированием, определены энергии прямых переходов, в области 2.3-2.5 эВ для более легких частиц, соответствующих нанокристаллам с размерами ~ 2 нм, и в области 1.8- 2 эВ, соответствующим частицам с размерами ~ 3 нм, для более тяжелых фракций нанопорошков мезо и макропористого кремния.

ФЛ порошка из пористого кремния без разделения на фракции) по форме и положению максимума ~ 650 нм полосы не отличается от ФЛ исходного пористого слоя и имеет достаточно высокую интенсивность ФЛ по сравнению с люминесцирующими пленками SiO_x с максимумом ФЛ в области 550 нм.

Показана возможность сорбции на мезопористый кремний лекарственных веществ нейротропного действия - афобазола и винпоцетина с использованием простых и недорогих технологических подходов. Установлено, что механизм сорбции этих лекарственных веществ на поверхность por-Si имеет преимущественно физический характер. Полученные системы доставки обладают *in vitro* пролонгированным действием, сравнимым со степенью высвобождения данных лекарственных веществ из микрокапсулированных форм. Таким образом, показана возможность использования пористого кремния в качестве средства пролонгированной доставки афобазола, винпоцетина и перспективность дальнейших фармакологических исследований.

Расчеты показали, что эффективность высвобождения винпоцетина из частиц кремния и оксида кремния (SiO_2) связана с термодинамическими характеристиками процесса десорбции. Сравнение энергий Гиббса десорбции винпоцетина с поверхности незамещенного кремния (c-Si) и кремния с группами $-\text{H}$ и $-\text{OH}$ на поверхности позволяет сделать вывод о более прочном связывании винпоцетина при наличии гидроксильных групп на поверхности адсорбента. Это может быть объяснено образованием водородных связей адсорбата с адсорбентом. Рассчитанная энергия Гиббса десорбции винпоцетина с поверхности оксида кремния имеет

большие значения по сравнению с десорбцией с поверхности кремния при соответствующих значениях pH (6.8 и 7.0). Вероятно, это объясняется способностью поверхности оксида кремния к ионизации при pH 6.8 и 7.0, а также большим количеством гидроксильных групп на поверхности данного адсорбента. Полученные данные позволяют сделать вывод о более прочном связывании винпоцетина с поверхностью оксида кремния по сравнению с поверхностью кремния. Расчеты также показывают уменьшение прочности связывания винпоцетина с поверхностью кремния и оксида кремния при уменьшении величины водородного показателя. При pH 2 энергии активации десорбции винпоцетина с поверхности кремния и оксида кремния статистически неразличимы и имеют значительно меньшие значения по сравнению с энергиями активации при pH 6,8 и 7.

Таким образом, молекулярный механизм десорбции винпоцетина различается в зависимости от адсорбента и состояния ионизации, которое в свою очередь зависит от величины pH. При десорбции с гидрофобной поверхности кремния без заместителей определяющую роль в процессе десорбции играют неполярные взаимодействия между адсорбентом и винпоцетином. При десорбции с поверхности кремния с заместителями –Н и –ОН важную роль в связывании и механизме десорбции играют как неполярные взаимодействия, так и образование водородных связей.

Показано, что для мезо- и макропористого кремния адсорбция Родамина Б имеет преимущественно физический характер и слабо влияет на состав пористой матрицы. Интенсивность ФЛ образцов пористого кремния с осажденным красителем при возбуждении с длиной волны 532 нм, как и интенсивность ФЛ спиртового раствора Родамина Б растет с увеличением концентрации осаждаемого красителя до определенного предела, положение основного пика ФЛ этих образцов остается постоянным и соответствует основному пику ФЛ родамина. При высоких концентрациях красителя в растворе осаждения (более 10^{-3} моль/л) происходит уменьшение интенсивности ФЛ образцов (возб. 532 нм), связанное с концентрационным тушением красителя.

Интенсивность ФЛ образцов пористого кремния с осажденным Родамином Б в 2 – 3 раза ниже, чем интенсивность ФЛ спиртового раствора красителя той же концентрации.

Установлено, что десорбция красителя в химически нейтральную среду (изопропиловый спирт) наиболее активно происходит в первые 10 минут, что является адекватным временем действия для использования исследуемых структур в целях медицинской диагностики. Поскольку пористый кремний является биологически совместимым материалом, он может быть использован как наноструктурированный контейнер для загрузки, транспортировки и эффективного высвобождения заключенных в нем молекул красителя-RhB.

5.7. Основные результаты и выводы

1. Разработаны технологические режимы анодного травления монокристаллического кремния для формирования пористых слоев с тремя уровнями размеров пор: макропористый кремний с диаметрами пор в интервале $d \sim 100-250$ нм, мезопористый кремний с диаметрами пор $d \leq 100$ нм и нанопористый кремний с диаметрами пор $d \leq 5$ нм, которые содержат фазы кристаллического, разупорядоченного кремния, а также субоксида и диоксида кремния.
2. Процессы естественного старения por-Si на воздухе, наиболее активные в первые дни, определяются взаимодействием поверхности пор с кислородом и сопровождаются сдвигом пика ФЛ в сторону больших энергий, обусловленным увеличением ширины запрещенной зоны (оптической щели) por-Si до ~ 1.9 эВ в результате уменьшения размеров "ядра" из нанокристаллов кремния, а рост вклада SiO_x в поверхностном слое/оболочке por-Si приводит к уменьшению интенсивности ФЛ.
3. Разработанные методики постобработки и функционализации образцов por-Si в различных средах (дистиллированная вода, перекись водорода, растворы плавиковой и полиакриловой кислот) подтверждают квантово-размерный механизм возникновения ФЛ, в соответствии с которым состав и толщина «оболочки» из аморфных и оксидных фаз на кристаллическом "ядре" влияют на интенсивность и положение полосы ФЛ por-Si .
4. Показано, что разработанная методика постобработки por-Si в полиакриловой кислоте (ПАК) приводит к уменьшению количества кремний-водородных и оборванных связей и таким образом снижает чувствительность поверхности к направленному воздействию излучения в видимом диапазоне.
5. Предложена методика экспресс-контроля люминесцентных свойств пористого кремния для нужд оптоэлектроники путем регистрации пика 616 см^{-1} , характерного для связей Si-Si, на ИК-спектрах пропускания.
6. Формирование нанокомпозитов металл/ por-Si (металлы Fe, Co, Ni, Sn, In) при электрохимическом осаждении металлов из электролитов и золь-гель методом влияет на положение пика ФЛ (при эл.-хим. осаждении смещается в сторону больших энергий до ~ 2.0 эВ, в случае золь-гель до ~ 2.3 эВ) и стабилизирует интенсивность ФЛ во времени (до 180 дней). В сформированных *магнетронным распылением* олова нанокомпозитах Sn/ por-Si пик ФЛ смещается в сторону больших энергий на максимальную величину до ~ 2.4 эВ (520 нм), по сравнению с $\text{por-Si} \sim 1.8$ эВ (650 нм), при заметном снижении интенсивности.
7. Впервые методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота на подложках $\text{por-Si}(111)/\text{Si}(111)$ с пористым буферным слоем сформированы интегрированные гетероструктуры с нанокolonчатой морфологией верхнего слоя

$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ гексагональной сингонии при значении $x \sim 0.33$. В результате снижения величин компонент деформации, плотности краевых и винтовых дислокаций интенсивность квантового выхода ФЛ с максимумом $\sim 2.1 \text{ эВ}$ от гетероструктуры $\text{In}_{33}\text{Ga}_{67}\text{N}/\text{rog-Si}(111)/\text{Si}(111)$ с пористым буферным слоем выше на $\sim 25\%$ по сравнению с аналогичной гетероструктурой без буферного слоя.

8. Показана возможность сорбции на мезопористый кремний лекарственных веществ нейротропного действия - афобазола и винпоцетина и установлен преимущественно физический механизм сорбции этих лекарственных веществ на поверхность rog-Si . Полученные системы доставки обладают *in vitro* пролонгированным действием, сравнимым со степенью высвобождения данных лекарственных веществ из микрокапсулированных форм.

9. Установлен преимущественно физический характер адсорбции красителя Родамина Б на мезо- и макропористом кремнии, при которой интенсивность ФЛ родамина при возбуждении с длиной волны 532 нм, растет с увеличением концентрации осаждаемого красителя при постоянстве положения пика ФЛ. Десорбция красителя Родамин Б в нейтральную среду (изопропиловый спирт) наиболее активно происходит в первые 10 минут, что является адекватным временем действия для использования исследуемых структур в целях медицинской диагностики.

1. Бреслер М. С. Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния / М. С. Бреслер, И. Н. Ясиевич // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. 27, № 5. – С. 871-883.
2. Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers / L. T. Canham // Applied Physics Letters. – 1990. – Vol. 57, No.10. – P. 1046-1048.
3. Cullis A. G. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon / A. G. Cullis, L. T. Canham // Nature. – 1991. – Vol. 353. – P. 355.
4. Хейфец Л. И. Многофазные процессы в пористых средах / Л. И. Хейфец, Д. В. Неймарк. – Москва : Химия, 1982. – 320 с.
5. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский [и др.]. – Ленинград : Химия, 1990. – 256 с.
6. Зимин С. П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами. / С. П. Зимин // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 101-107.
7. Canham L. Handbook of Porous Silicon / L. Canham. – Basel, Switzerland : Springer, 2014.
8. Кашкаров П. К. Необычные свойства пористого кремния / П. К. Кашкаров // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 102-107.
9. Легированный эрбием окисленный пористый кремний для интегральных оптических волноводов / В. П. Бондаренко [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 1999. – Т. 25, вып. 17. – С. 69-73.
10. Быстрые экзотермические процессы в пористом кремнии / С. К. Лазарук [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 1. – С. 149-152.
11. Использование процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния в микросистемных устройствах / С. К. Лазарук [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, № 9. – С. 1130-1134.
12. Горячев Д. Н. Свободные люминесцирующие слои пористого кремния / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 12. – С. 1636-1639.
13. Анизотропные фотонные кристаллы и микрорезонаторы на основе мезопористого кремния / О. А. Акципетров [и др.] // Физика твердого тела. – 2005. Т. 47, вып. 1. – С. 150-152.
14. Кварцевые микротрубки на основе макропористого кремния / Е. В. Астрова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, № 9. – С. 1121-1124.
15. Технология получения гетеропереходов в решетке двумерного фотонного кристалла на основе макропористого кремния / Ю. А. Жарова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 8. – С. 1136-1143.
16. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications / V. A. Moshnikov [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – Vol. 358, Iss. 3. – P. 590-595.
17. Химическая модификация поверхности пористого и профилированного кремния в растворе акриловой кислоты / В. М. Кашкаров [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 9. – С. 80-86.
18. ZnO-porous silicon nanocomposite for possible memristive device fabrication / L. Martínez [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2014. – Vol. 9. – P. 437.
19. Lehmann V. Porous silicon formation: A quantum wire effect / V. Lehmann, U. Gosele // Applied Physics Letters. – 1991. – Vol. 58, No. 8. – P. 856-858.
20. Jung K. H. Photoluminescence, structure, and composition of laterally anodized porous Si / K. H. Jung, S. Shih, D. L. Kwong // Journal of the Electrochemical Society. – 1992. – Vol. 139, No. 10. – P. 3363-3370.
21. Salonen J. The room temperature oxidation of porous silicon / J. Salonen, V. P. Lehto, E. Laine // Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 120. – P. 191-198.

22. Michael Kelly T. Mechanisms of photoluminescent quenching of oxidized porous silicon / Michael Kelly T., Andrew B. Bocarsly // *Applications to chemical sensing. Coordination Chemistry Reviews.* – 1998. – Vol. 171. – P. 252-259.
23. Oxygen-related surface states and their role in photoluminescence from porous Si / Xi-Mao Bao [et al.] // *Solid State Communications.* – 1999. – Vol. 109. – P. 169-172.
24. Debajyoti D. Quantum confinement effects in nano-silicon thin films / D. Debajyoti // *Solid State Communications.* – 1998. – Vol. 108, No. 12. – P. 983-987.
25. Hong K. H. Density-of-states in a rough quantum wire / K. H. Hong, K. W. Tse, P. Y. Foo // *Solid State Communication.* – 1998. – Vol. 105, No. 6. – P. 363-365.
26. George C. John. Theory of the Photoluminescence Spectra of Porous Silicon / George C. John, Vijai A. Singh // *Physical Review B.* – 1994. – Vol. 50, No. 8. – P. 5329 -5334.
27. Mangolini L. High-Yield Plasma Synthesis of Luminescent Silicon Nanocrystals / L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshage // *Nanoletters.* – 2005. – Vol. 5, No. 4. – P.655-659.
28. Strong visible photoluminescence from hollow silica nanoparticles / Alban Colder [et al.] // *Nanotechnology. Letter to the editor.* – 2004. – Vol. 15. – L. 1-4.
29. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement / G. Ledoux [et al.] // *Applied Physics Letters.* – 2002. – Vol. 80, No. 25. – P. 4834-4836.
30. Delerue C. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon / C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo // *Physical Review B.* – 1993. – Vol. 48, No. 15. – P. 11024-11036.
31. Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell / Y. Kanemitsu [et al.] // *Physical Review B.* – 1993. – Vol. 48, No. 7. – P. 4883-4886.
32. Kanemitsu Y. Luminescence properties of nanometer-sized Si crystallites: Core and surface states / Y. Kanemitsu // *Physical Review B.* – 1994. – Vol. 49, No. 23. – P. 16845-16848.
33. Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals / Y. Kanemitsu [et al.] // *Physical Review B.* – 1997. – Vol. 55, No. 12. – P. R7375-R7378.
34. Время-разрешенная фотолюминесценция пористого кремния / А. В. Андриянов [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* – 1993. – Т. 27, № 1. – С. 136-140.
35. Кашкаров П. К. Люминесценция пористого кремния / П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко // *Природа.* – 1995. – № 12. – С. 12-20.
36. Photoluminescence of porous silicon layers formed in ion-implanted silicon wafers / Yu. P. Piryatinskii, N. Klyui, A. Rozhin // *Technical Physics Letters.* – 2000. – Vol. 26, No. 11. – P. 944-946
37. Hummel R. E. Novel technique for preparing porous silicon / R. E. Hummel, S. Chang // *Applied Physics Letters.* – 1992. – Vol.61, No. 16. – P. 1965-1967.
38. Короткоживущая зеленая полоса и временная эволюция спектра фотолюминесценции пористого кремния / А. В. Андриянов [и др.] // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 1992. – Т. 56, вып. 5. – С. 242.
39. Zangoie S. Microstructural control of porous silicon by electrochemical etching in mixed HCl or HF solutions / S. Zangoie, R. Jansson, H. Arwin. // *Applied Surface Science.* – 1998. – Vol. 136. – P. 123-130.
40. Photoemission study of porous silicon /A. Roy [et al.] // *Applied Physics Letters.* – 1992. – Vol. 61, No. 14. – P. 1655-1657.
41. Сравнительное исследование оптических свойств пористого кремния и оксидов SiO и SiO₂ / А. Н. Образцов [и др.] // *Физика и техника полупроводников.* – 1999. – Т. 33, № 3. – С. 322 – 326.
42. Two-peak photoluminescence and light-emitting mechanism of porous silicon / S. L. Zhang [et al.] // *Physical Review B.* – 1995. – Vol. 51, No. 16. – P. 11194-11197.
43. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen / M. V. Wolkin [et al.] // *Physical Review Letters.* – 1999. – Vol. 82, No. 1. – P. 197-200.

44. Silicon Nanocrystals: Structural and Optical Properties and Device Applications / F. Iacona [et al.] // *Silicon Nanophotonics. Basic Principles, Present Status and Perspectives* / ed. by L. Khriachtchev. – Singapore, 2009. – P. 149178.
45. Optical properties of passivated Si nanocrystals and SiO_x nanostructures / L. N. Dinh [et al.] // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54, No. 7. – P. 50295037.
46. Fauchet P. M. Light emission from Si quantum dot / P. M. Fauchet // *Materials Today*. – 2005. – Vol. 8, No. 1. – P. 26-33.
47. Photoluminescence in amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering / B. T. Sullivan [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Vol. 69, No. 21. – P. 3149-3151.
48. Lockwood D. J. Quantum Confined Luminescence in Si/SiO₂ Superlattices / D. J. Lockwood, Z. H. Lu, J.-M. Baribeau // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 76, No. 3. – P. 539541.
49. Lu Z. H. Quantum confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices / Z. H. Lu, D. J. Lockwood, J.-M. Baribeau // *Nature*. – 1995. – Vol. 378. – P. 258260.
50. Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films / T. Inokuma [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 83, No. 4. – P. 2228-2234.
51. Чугров И. А. Формирование и оптоэлектронные свойства периодических структур с массивами нанокристаллов кремния в диэлектрике : дис. ... канд. физ.-мат. наук / И. А. Чугров. – Нижний Новгород, 2012. – 153 с.
52. Origin of the blue and red photoluminescence from aged porous silicon / L. Peng [et al.] // *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 58, No. 7. – P. 4057 – 4065.
53. Два источника возбуждения фотолюминесценции пористого кремния / Н. Е. Корсунская [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 1997. – Т. 31, № 8. – С. 908-911.
54. Chang I. M. Study of the photoluminescence instability of porous silicon under light illumination / I. M. Chang, J. C. Fan, Y. F. Chen // *Solid State Communication*. – 1996. – Vol. 100, No. 3. – P. 157-162.
55. Fischer M. Long-time stability of photoluminescence in porous silicon / M. Fischer, B. Hillerich, F. Kozłowski // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 372. – P. 209-211.
56. Sanders G. D. Theory of optical properties of quantum wires in porous silicon / G. D. Sanders, J. C. Chang // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45. – P. 9202.
57. Механизм переноса и инжекции носителей в пористый кремний при его электролюминесценции в электролитах / Д. Н. Горячев [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2000. – Т. 34, № 2. – С. 227-233.
58. Koshuda N. Visible electroluminescence from porous silicon / N. Koshuda, H. Koyama // *Applied Physics Letters*. – 1992. – Vol. 60. – P. 2514.
59. Chen Z. Visible light emission from heavily doped porous silicon homojunction pn diodes / Z. Chen, G. Borman, R. Ochoa // *Applied Physics Letters*. – 1992. – Vol. 62. – P. 708.
60. Photoluminescence spectra from porous silicon (111) microstructures: Temperature and magnetic - field effects / C. Y. Perry [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1992. – Vol. 60, No. 25. – P. 3117-3119.
61. Magnetic properties of light-emitting porous silicon / R. Laiho [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 1993. – Vol. 57, No. 1-6. – P. 197-200.
62. Компан М. Е. Orientation-dependent Faraday effect in thin films of porous silicon / М. Е. Компан, И. Ю. Шибанов, Я. Салонен // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41, № 1. – С. 54-56.
63. Fedorovich R. D. Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles / R. D. Fedorovich, A. G. Naumovets, P. M. Tomchuk // *Physics Reports*. – 2000. – Vol. 328(2-3). – P. 74.
64. Carpenter M A. Metal oxide nanomaterials for chemical sensors / M. A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov. – New York : Springer, 2013. – 548 p.

65. Gopel W. Solid-state chemical sensors: atomistic models and research trends / W. Gopel // *Sensors and Actuators*. – 1989. – P. 167-193.
66. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties : a review / Y-F. Sun [et al.] // *Sensors*. – 2012. – Vol. 12(3). – P. 2610-2631.
67. Brinker C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C. J. Brinker, G. W. Scherer. – San Diego : Academic Press, 1990. – 908 p.
68. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and applications / Ed. Sumio Sakka. – New York, 2004. – Vol. 1-3.
69. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes / I. E. Gracheva [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2012. – Vol. 358, Iss. 2. – P. 433-439.
70. Investigations of nanocomposite magnetic materials based on the oxides of iron, nickel, cobalt and silicon dioxide / I. E. Gracheva [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2013. – Vol. 74, No. 5. – P. 656-663.
71. Gopal Reddy C.V. Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials / C. V Gopal Reddy, S. V. Manorama, V. J. Rao // *Journal of Materials Science Letters*. – 2000. – Vol. 19, No. 9. – P. 775.
72. Srivastavaa R. Ferrite materials: introduction, synthesis techniques, and applications as sensors / R. Srivastavaa, B. C.Yadav // *International Journal Green Nanotechnol.* – 2012. – Vol. 4(2). – 141-154.
73. Co/Si(111) interface formation at room temperature / J. Derrien [et al.] // *Physical Review B*. – 1987. – Vol. 36. – P. 6681.
74. The Fe/Si(100) interface / J. M. Gallego [et al.] // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 46. – P. 13339.
- 75 .Electrodeposition of metals into porous silicon / M. Jeske [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 255. – P. 63-66.
76. Fe and Co Nanowires and Nanotubes Synthesized by Template Electrodeposition / J. Verbeeck [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150, No. 10. – E 468.
77. Hamadache F. Electrodeposition of Fe-Co alloys into nanoporous p-type silicon: Influence of the electrolyte composition / F. Hamadache // *Journal of Materials Research*–2002. – Vol. 17, No. 5, May. – P. 1074-1084.
78. Виноградов А. Н. Магнитооптические и магнитные свойства нанокompозитов гранулированный кобальт – пористый кремний / А. Н. Виноградов // *Письма в Журнал технической физики*. – 2001. – Т. 27, № 13. – С. 84-89.
79. Исследование рентгеноаморфных пленок кобальта магнитооптическим методом/ Л. В. Никитин [и др.] // *Физика металлов и металловедение*. – 1991. – № 2. – С. 92-99.
80. Optical and magneto-optical spectra of insulating granular system Co-Al-O / E. Gan'shina [et al.] // *Journal of the Magnetism Society of Japan*. – 1999. – Vol. 23. – P. 379-381.
81. Statistical Mechanics and its Applications / E. Gan'shina [et al.] / E. Gan'shina [et al.] // *Physica A*. – 1997. – Vol. 241, No. 1. – P. 45-51.
82. Magneto-optical properties of Co-Pd alloy films with perpendicular magnetic anisotropy / E. Gan'shina [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – Vol. 185, No. 3. – P. 258-265.
83. Исхаков Р. С. Магнитоструктурные исследования ферромагнитных нитей сплава CoNi(P) в матрице пористого кремния / Р. С. Исхаков // *Письма в Журнал технической физики*. – 2003. – № 7. – С. 29.
84. Ганьшина Е. А. Структура и магнитооптические свойства гранулированных нанокompозитов пористый кремний-кобальт / Е. А. Ганьшина // *Физика твердого тела*. – 2005.– Т. 47, № 7. – С. 1333-1337.
85. Оптические свойства нанопористого кремния, пассивированного железом / О. Ю. Шеваченко [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44, № 5. – С. 669-673.

86. Enhancement of porous silicon photoluminescence by electroless deposition of nickel / S. Amdouni [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2015. – Vol. 157. – P. 93-97.
87. Mesoporous silica nanoparticles for intracellular controlled drug delivery / J. L. Vivero-Escoto [et al.] // *Small*. – 2010. – Vol. 6, No. 18. – P. 1952-1967.
88. Seven challenges for nanomedicine / W. R. Sanhai [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3. – P. 242-244
89. Bisi O. Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // *Surface Science Reports*. – 2000. – Vol. 38. – P. 1-126.
90. In vivo delivery of a peptide, ghrelin antagonist, with mesoporous silicon microparticles / M. Kilpeläinen [et al.] // *Journal of Controlled Release*. – 2009. – Vol. 137. – P. 166-170.
91. Tao S. L. Microfabricated drug delivery systems: from particles to pores / S. L. Tao, T. A. Desai // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2003. – Vol. 55. – P. 315-328.
92. FTRIFS biosensor based on double layer porous silicon as a LC detector for target molecule screening from complex samples / Y. Shang [et al.] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2010. – Vol. 25. – P. 1056-1063.
93. Development of drug delivery systems based on nanostructured porous silicon loaded with the anti-tumoral drug emodin adsorbed on silver nanoparticles / M. Hernández [et al.] // *Nanostructured Thin Films*. – 2012. – Vol. 8465. – P.1-5.
94. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине / под ред. В. Я. Шевченко, О. И. Киселева, В. Н. Соколова. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2015. – 368 с.
95. Nanostructured porous silicon in preclinical imaging: Moving from bench to bedside / H. A. Santos [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2013. – Vol. 28, No. 02. – P. 152-164.
96. Mesoporous silicon: a platform for the delivery of therapeutics / C. A. Prestidge [et al.] // *Expert Opinion on Drug Delivery*. – 2007. – Vol. 4, No. 2. – P. 101-110.
97. Jarvis K. L. Surface chemistry of porous silicon and implications for drug encapsulation and delivery applications / K. L. Jarvis, T. J. Barnes, C. A. Prestidge // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2012. – Vol. 175. – P. 25-38.
98. Porous silicon in drug delivery devices and materials / E. J. Anglin [et al.] // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2008. – Vol. 60. – P. 1266-1277.
99. Drug permeation across intestinal epithelial cells using porous silicon nanoparticles / L. M. Vimbo [et al.] // *Biomaterials*. – 2011. – Vol 32. – P. 2625-2633.
100. Stewart M. P. Chemical and biological applications of porous silicon technology / M. P. Stewart, J. M. Buriak // *Advanced Materials*. – 2000. – Vol. 12, No. 12. – P. 859-869.
101. Горячев Д. Н. Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 494-498.
102. Зимин С. П. Формирование двухсторонней пористой структуры при электрохимическом травлении кремния методом Унно-Имаи/ С. П. Зимин, М. Н. Преображенский, Д. С. Зимин // *Письма в Журнал технической физики*. – 2000. – Т. 26, вып. 1. – С. 24-29.
103. Д. Ф. Тимохов. Влияние кристаллографической ориентации кремния на формирование кремниевых нанокластеров в процессе анодного электрохимического старения / Д. Ф. Тимохов, Ф. П. Тимохов // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 95-99.
104. Андриянов А.В. Получение и исследование por-Si в порошкообразной форме./ А. В. Андриянов, Л. В. Беляков// *Физика и техника полупроводников*. 1995.– Т. 29, № 4. – С. 733-741
105. P. Allongue, V. Costa-Keiling, H. Gerischer. Etching of Silicon in NaOH Solutions II. Electrochemical Studies of n - Si (111) and (100) and Mechanism of the Dissolution// *Journal of Electrochemical Society*. 1993. -140.- P. 1009 -1014.

- 106 Леньшин А. С. Особенности электронно-энергетического строения и оптических свойств нанокompозитов с железом и кобальтом в пористом кремнии : дис. ... канд. физ.-мат. Наук : 01.04.10 / А. С. Леньшин. – Воронеж, 2009. – 155 с.
107. Морозов Г. К. К вопросу о механизме формирования пористого кремния / Г. К. Морозов, А. В. Жерздев // Физика и техника полупроводников. – 1994. – Т. 28, № 6. – С. 949-953.
108. Примаченко В. Е. Физика легированной металлами поверхности полупроводников / В. Е. Примаченко, О. В. Снитко. – Киев : Наукова думка, 1988. – 230 с.
109. Porous Silicon: A Template for the Preparation of Nanophase Metals and Bimetallic Aggregates / I. Coulthard [et al.] // Physica Status Solidi A. – 2000. – Vol. 182. – P. 157.
110. Ronkel F. Electrical contact to porous silicon by electrodeposition of iron/ F. Ronkel, J.W. Schultze, R. Arens-Fischer // Thin Solid Films. - 1996.- 276. P. 40-43.
111. Aylett B.J., Metallisation of porous silicon by chemical vapour infiltration and deposition/ B.J. Aylett [et al.] // Thin Solid Films.- 1996.- 276.- P. 253-256.
112. Hamadache F. Interface investigations of iron and cobalt metallized porous silicon: AES and FTIR analyses/ Hamadache F. [et al.] // Phys. stat. sol. (a).- 2003.- 197, No. 1.- P. 168.
113. Особенности формирования металлооксидных пористых структур в золь-гель системах $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-CoO}$ / В. С. Левицкий [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. вып. 5. – С. 725-733.
114. Серегин Д. С. Формирование мезопористых силикатных пленок золь-гель методом с использованием полиэтиленгликолей / Д. С. Серегин, К. А. Воротилов, А. С. Сигов // Вестник МГТУ МИРЭА. – 2015. – № 2(7). – С. 304-315.
115. Дульцев Ф. Н. Тонкие пленки как основа химических и биологических сенсоров : дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.21 / Ф. Н. Дульцев. – Новосибирск, 2007. – 267 с.
116. Зимкина Т. М. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия / Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. – Ленинград: Издательство Ленинградского государственного университета, 1971. – 132 с.
117. Немошкаленко В. А. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии / В. А. Немошкаленко, В. Г. Алешин. – Киев: Наукова думка, 1974. – 376 с.
118. Мануковский Э. Ю. Электронная структура, состав и фотолюминесценция пористого кремния : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Э. Ю. Мануковский. – Воронеж, 2000. – 129 с.
119. Determination of the phase composition of the surface layers in porous silicon using ultrasoft X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy techniques / V. A. Terekhov [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2001. – Vol. 114-116. – P. 895-900.
120. Исследование электронной структуры аморфного кремния и силицина методом рентгеновской спектроскопии/ А. И. Машин А. И. [и др.] // Физика и техника полупроводников – 2001. – Т.35, №8. – С. 995.
121. XPS, USXS and PLS investigations of porous silicon / E. P. Domashevskaya [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1998. – Vol. 88-91. – P. 969-972.
122. Фелдман Л. Основы анализа поверхности и тонких плёнок / Л. Фелдман, Д. Майер. – Москва : Мир, 1989. – 344 с.
123. Методы исследования атомной структуры и субструктуры материалов: учебное пособие/ В. М. Иевлев [и др.]. – Воронеж : Воронежский государственный технический университет, 2001. – 446 с.
124. Гремлих Г.-У. Язык ИК-спектров / Г.-У. Гремлих. – 2-е перераб. изд. –Москва : Брукер Оптик, 2002. – 94 с.
- 125 Оптические характеристики различных структур пористого кремния / А. С. Леньшин [и др.] // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, вып. 2. – С. 70-75.
- 126 Electron structure of porous silicon obtained without the use of HF acid / V. M. Kashkarov [et al.] // Physica. Status Solidi C. – 2009. – Vol. 6, No. 7. – P. 1557-1560.

- 127 Preparation and degradation of the optical properties of nano-, meso-, and macroporous silicon / A. S. Lenshin [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 30, February. – P. 25-30.
128. Оптические свойства пористого кремния, обработанного в тетраэтилортосиликате / А. С. Леньшин [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2013. – Т. 83, вып. 2. – С. 36-140.
129. Shirley D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold / D. A. Shirley // *Physical Review B*.- 1972.-5.- P. 4709 – 4713.
130. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. - URL: <http://srdata.nist.gov/xps>.
131. Shulakov A. S. X-ray emission depth-resolved spectroscopy for investigation of nanolayers / A. S. Shulakov // *Journal of Structural Chemistry, Supplement*. – 2011. – Vol. 52. – P. S1-S12.
132. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния / А. С. Леньшин [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2012. – Т. 82, вып. 2. – С. 150-152.
133. Gautier G. Porous silicon for electrical isolation in radio frequency devices: A review / G. Gautier, P. Leduc // *Applied Physics Reviews*. – 2014. – Vol. 1. – P. 011101.;
134. Рентгеновские и синхротронные исследования пористого кремния / В. Н. Сивков [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2013. – Т. 47, вып. 8. – С. 1048-1054.
135. Hollinger G. Probing the transition layer at the SiO₂-Si interface using core level photoemission / G. Hollinger, F. J. Himpsel // *Applied Physics Letters*. – 1984. -44(1).– P. 93-95.
136. Investigations of the composition of macro-, micro- and nanoporous silicon surface by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy / A. S. Lenshin [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 359. – P. 550-559.
137. Formation of porous silicon using an ammonium fluoride based electrolyte for application as a sacrificial layer / M. Kuhl [et al.] // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 1998. – Vol. 8. – P. 317-322.
138. Jakubowicz J. Characterization of porous silicon prepared by powder technology / J. Jakubowicz, K. Smardz, L. Smardz // *Physica E*. – 2007. – Vol. 38. – P. 139-143.
139. Depth-resolved soft x-ray emission spectroscopy of Si-based materials / A. V. Zimina [et al.] // *Surface Review and Letters*. – 2002. – Vol. 9. – P. 461-467.
140. Evolution of nanoporous silicon phase composition and electron energy structure under natural ageing / S. Yu. Turishchev [et al.] // *Physica Status Solidi C*. – 2009. –Vol. 6, No. 7. – P. 1651-1655.
141. Синхротронные исследования особенностей электронно-энергетического спектра кремниевых наноструктур / Э. П. Домашевская [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 335-340.
142. XANES, USXES and XPS investigations of electron energy and atomic structure peculiarities of the silicon suboxide thin film surface layers containing Si nanocrystals / V. A. Terekhov [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2010. – Vol. 42. – P. 891-896.
143. Электронное строение массивов нитевидного кремния, сформированного методом MAWCE / С. Ю. Турищев [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2016. – Т. 18, No 1. – С. 130-141.
144. Wiech G. Electronic structure of amorphous :H alloy films studied by x-ray emission spectroscopy: Si K, Si L, and O K emission bands / G. Wiech, H.-O Feldhutter, A. Simunek // *Physical Review B*. – 1993. – Vol. 47. – P. 6981-6989.

145. Состав и строение слоев нанопористого кремния с гальванически осажденным Fe и Co / В. М. Кашкаров [и др.] // Известия РАН. Сер. физическая. –2008. – Т. 72, № 4. – С. 484-490.
146. Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления / П. Г. Травкин [и др.] // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – № 4. – С. 3-8.
147. Рентгеновская дифрактометрия и электронная микроскопия слоев пористого Si на разных стадиях окисления на воздухе / В. В. Ратников [и др.] // Физика твердого тела. – 2009. –Т. 51, вып. 12. –С. 2289-2295.
148. Скрышевский, И. В. Гаврильченко Особенности атомного и электронного строения оксидов на поверхности пористого кремния по данным XANES / Э. П. Домашевская [и др.] // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. –2010. – № 5. – С. 28-33.
149. Grunthaner F. J. Radiation-induced defects in SiO₂ as determined with XPS / F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, J. Maserjian // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1982. – Vol. NS-29, No. 6, December.
150. Grau M. Structural and Optical Properties of Annealed Porous Silicon Bragg Reflector for Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells / M. Grau [et al.] //Energy Procedia.-2011.- 10 – p. 8 – 13
151. Pavesi L. All porous silicon microcavities: growth and physics / L. Pavesi, V. Mulloni // Journal of Luminescence. – 1998. – Vol. 80 (1-4). – P. 43-52.
152. Золотарев В. М. Методы исследования материалов фотоники: элементы теории и техники : учебное пособие / В. М. Золотарев. – Санкт-Петербург : СПбГУ ИТМО, 2008. – 275 с.
153. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния / А. С. Леньшин [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2011. –Т. 37, вып. 17. – С. 1-8.
154. Tolstoy V.P. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films. / V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky -Wiley Interscience, A John Wiley&Sons, Inc., 2003.-710.
155. Исследование электронного строения и химического состава пористого кремния, полученного на подложках n и p-типа методами XANES и ИК- спектроскопии / А. С. Леньшин [и др.] // Физика и техника полупроводников. –2011. – Т. 45, вып. 9. – С. 1229-1234.
156. Рентгенодифракционное исследование реальной структуры микроканального кремния / Е. В. Астрова [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2001. – Т. 27. № 2. – С. 1-8.
157. Исследования морфологических особенностей роста и оптических характеристик многослойных образцов пористого кремния, выращенных на подложках n-типа с эпитаксиально нанесенным p+-слоем / А. С. Леньшин [и др.] // Физика и техника полупроводников. –2012. – Т. 46, вып. 8. – С. 1101-1107
158. Особенности структурных и оптических свойств пористого кремния, полученного в p+-эпитаксиальном слое на n-Si(111) / А. С. Леньшин [и др.] // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, вып. 3. – С. 96-100.
159. Трионы в кремниевых нанокристаллах в матрице аморфного гидрогенизированного кремния / А. В. Белолипецкий [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014 – Т. 48, № 2. – С. 249-252.
160. Гибкие солнечные модули на основе аморфного гидрогенизированного кремния / Г. М. Аблаев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, № 5. – С. 693-696.
161. Влияние фемтосекундного лазерного облучения пленок аморфного гидрогенизированного кремния на их структурные, оптические и фотоэлектрические

- свойства / А. В. Емельянов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, № 6. – С. 769-774.
162. Влияние условий получения пленок полиморфного кремния на их структурные, электрические и оптические свойства / М. В. Хенкин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, № 9. – С. 1283-1286.
163. Structure and composition of silicon microarrays subjected to cyclic insertion and extraction of lithium / E. V. Astrova [et al.] // Technical Physics. 2015.- vol. 60, iss. 4. - P. 473-476
164. Интеркаляция лития в тонкие пленки аморфного кремния / Т. Л. Кулова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 4. – С. 473.
165. Отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов на основе пористого кремния / Е. В. Астрова [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – (2011). – Т. 37, вып. 15. – С. 87-94.
166. Исследование структуры, элементного и фазового состава композитных слоев Fe₃O₄-SiO₂ методами растровой электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и тепловой десорбции азота / В. И. Альмяшев [и др.] // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, вып. 11. - С. 2086-2090.
167. Tardon S. Characterization of the interface properties in a-Si : H/c-Si heterostructures by photoluminescence / S. Tardon, R. Brüggemann // Journal of Physics D : Applied Physics, 2010. – Vol. 43(11). – P. 115102.
168. S. Abolmasov S. N. In situ photoluminescence system for studying surface passivation in silicon heterojunction solar cells / S. N. Abolmasov, Pere Roca Cabarrocas // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2015. – Vol. 33. – P. 021201.
169. Stress mapping on the porous silicon microcapsules by Raman microscopy / D. Naumenko [et al.] // Microelectronic Engineering. – 2012. – Vol. 98. – P. 488.
170. H. Campbel. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors / H. Campbel, P. M. Fauchet // Solid State Commun. – 1984. – Vol. 58, No. 10. – P. 739.
171. В. С. Левицкий Обработка рамановских спектров аморфного и микрокристаллического кремния / В. С. Левицкий // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. – 2013. – № 3. – С. 3-8
172. Heikkinen J. J. Grafting of functionalized silica particles with polyacrylic acid / J. J. Heikkinen, J. P. Heiskanen, O. E. O Hormi // Polymers for advanced technologies. – 2006. – Vol. 17, No. 6. – P. 426-429.
173. Formation and application of porous silicon / H. Foll [et al.] // Materials Science and Engineering R. – 2002. – Vol. 280. – P. 1-49.
174. Приготовление и исследование карбидизированного пористого кремния / О. М. Сресели [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 5. – С. 605-610.
175. Золотов А. В. Моделирование процессов термического отжига и высокотемпературной карбонизации пористого кремния : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. / А. В. Золотов. – Ульяновск, 2007. – 139 с.
176. Исследование процессов деградации оптических свойств мезо- и макропористого кремния при воздействии имитатором солнечного излучения / В. С. Левицкий [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, вып. 11. – С. 1540-1545.
177. Методы измерений спектральных характеристик и распознавания элементов зерновых смесей в системах сепарации реального времени / Э. К. Алгазинов [и др.] // Измерительная техника. – 2014. – № 1. – С. 36-41
178. Кинетика затухания и возрастания фотолюминесценции пористого кремния под действием непрерывного лазерного излучения / К. С. Журавлев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1994. – Т. 28, вып. 3. – С. 482-487.

179. Костишко Б. М. Эволюция фотолюминесценции пористого кремния при одновременном термическом и лазерном воздействии / Б. М. Костишко, А. М. Орлов, Т. Г. Емельянов // Письма в Журнал технической физики. – 1996. – Вып. 10. – С. 68-73.
180. О первичной люминесценции пористого кремния / М. Е. Компан [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. ?, № 6. – С. 1095-1103
181. Костишко Б. М. Химическая обработка пористого кремния и изменение его фотолюминесценции при непрерывном лазерном облучении / Б. М. Костишко, А. М. Орлов, Т. Г. Емельянов // Письма в Журнал технической физики. – 1995. – Вып. 19. – С. 32-37.
182. A study of the role of polyacrylic acid in the surface modification of porous silicon with the aim of enhancing and stabilizing silicon photoluminescence / R. Wywalez [et al.] // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol. 7. – P. 76.
183. Изучение роли полиакриловой кислоты в процессе модификации поверхности пористого кремния с целью усиления и стабилизации его фотолюминесценции / И. В. Кавецкая [и др.] // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. – № 8. – С. 89-92.
184. Umemura J. Infrared Spectra and Molecular Configurations of Liquid and Crystalline Acrylic Acids / J. Umemura, S. Hayashi // *Bulletin of Institute Chemical Research Kyoto Univ.* – 1974. – Vol. 52, No. 4. – P. 585-595.
185. Уразаев В. Гидрофильность и гидрофобность / В. Уразаев // Технологии электронной промышленности. – 2006. – № 3. – С. 33-36.
186. Кашутина М. В. Силилирование органических соединений / М. В. Кашутина, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский // *Успехи химии*. – 1975. – Т. 44, С. 1620-1625.
187. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов / А. И. Максимов [и др.] – Санкт-Петербург : Издательство СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2007. – 156 с.
188. Becerril-Espinoza F. G. Formation of Si/SiO_x interface and its influence on photoluminescence of Si nano-crystallites/ F. G. Becerril-Espinoza, T. V. Torchynskaa, M. Morales Rodriguez // *Microelectronics Journal*. – 2003. – Vol. 34. – P. 759-761.
189. Wu X. L. Stabilized electronic state and its luminescence at the surface of oxygen-passivated porous silicon / X. L. Wu, S. J. Xiong, D. L. Fan // *Physical review B*. – 2000 – Vol. 62, No. 12. – P. 7759-7762.
190. Исследование электронного строения и фазового состава пористого кремния / А. С. Леньшин [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2012. – Т. 38, № 3. – С. 383-392.
191. Electron structure of iron and cobalt nanocomposites on the basis of porous silicon / V. M. Kashkarov [et al.] // *Physica Status Solidi C*. – 2009. – Vol. 6, No. 7. – P. 1656-1660.
192. Модифицирование поверхностей композитов наночастицами металлов / Н. В. Соцкая [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2010. – Т. 46, № 11. – С. 1316-1322.
- Список литературы.
193. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур / В. А. Мошников [и др.] – Санкт-Петербург : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. – 144 с.
194. Simultaneous changes in the photoluminescence, infrared absorption and morphology of porous silicon during etching by HF / T. Ya. Gorbach [et al.] // *Semiconductor Science and Technology*. – 1996. – Vol. 11. – P. 601-607.
195. Investigations of Porous Silicon with Deposited 3D-Metals by Auger- and Ultrasoft X-Ray Emission Spectroscopy / E. P. Domashevskaya [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 12, No. 11. – P. 8806-8810
196. Получение нанокompозитов пористого кремния с железом и кобальтом и исследование их электронного строения методами рентгеновской спектроскопии / В. М. Кашкаров [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35, вып. 17. – С. 89-96.
197. Gudat W. Close Similarity between Photoelectric Yield and Photoabsorption Spectra in the Soft-X-Ray Range / W. Gudat, C. Kunz // *Physical Review Letters*. – 1972. – Vol. 29, No. 3. – P. 169-172.

198. Литовченко В. Г. Основы физики микроэлектронных систем металл – диэлектрик – полупроводник / В. Г. Литовченко, А. П. Горбань. – Киев : Наукова Думка. – 1978. – 316 с.
199. Nicollian E. H. MOS (metal-oxide-semiconductor) physics and technology / E. H. Nicollian, J. R. Brews. – New York : Wiley, 1984. – 760 p.
200. Grunthaner F. J. Radiation induced defects in SiO₂ as determined with XPS / F. J. Grunthaner, P. J. Grunthaner, J. Maserian // IEEE Transactions on Nuclear Physics. – 1982. – Vol. 29, No. 6. – P. 1462.
201. Chemical effects at metaloxide interfaces studied by x-ray-absorption spectroscopy / T. J. Regan [et al.] // Physical Review B. – 2001. – Vol. 64. – P. 214422.
202. Determination of formal oxidation of Co in MBE-grown Co-doped TiO₂ anatase epitaxial films by XAS / S. A. Chambers [et al.] // Thin Solid Films – 2002. – V.418.-P. 197–210
203. Румш М.А., Лукирский А.П., Щемелов В.Н. К вопросу о применении вторичноэлектронных умножителей для изучения мягких рентгеновских спектров// Изв. АН СССР. Сер. Физ. -1961. -Т. 25.- № 8. - С. 1060-1065
204. Нефёдов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений : Справочник / В. И. Нефёдов. – Москва : Химия, 1984. – 256 с.
205. Leisenberg F. A high resolution XPS study of a complex insulator: the case of porous silicon / F. Leisenberg // Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 108. – P. 273-281.
206. Воробьев Л. Е. Оптические свойства наноструктур / Л. Е. Воробьев. – Санкт-Петербург : Наука, 2001. – 188 с.
207. Energy Levels and Negative Photoconductivity in Cobalt-Doped Silicon / Claude M. Petchina [et al.] // Physical Review. – 1966. – Vol. 143, Iss. 2. – P. 634-636.
208. Energy levels of silicon doped with iron / H. R. Szawelska [et al.] // Journal Physica. C : Solid State Physica. – 1981. – Vol. 14. – P. 4131-4140.
209. Mendoza D. Optical Properties of Sol-Gel-Prepared Iron-Doped SiO₂ / D. Mendoza // Neorganicheskie Materialy. – 2002. – Vol. 38, No. 1. – P. 55-57.
210. A comparative electrochemical study of iron deposition onto n- and p-type porous silicon prepared from lightly doped substrates / Farid A. Harraz [et al.] // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50, Iss. 27. – P. 5340-5348.
211. Ворончихин А. С. Формирование интерфейсных фаз силицидов железа на поверхности окисленного кремния в режиме твердофазной эпитаксии / А. С. Ворончихин // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77, вып. 12. – С. 55-60.
212. Pasa A. A. Electrodeposition of co thin films and co/cu spin-valves on silicon / A. A. Pasa // Proceedings of the Magnetic materials, processes, and devices VI. The Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 137. – P. 147 -151.
213. Investigations of the electron energy structure and phase composition of porous silicon with different porosity / S. Yu. Turishchev [et al.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2007.– Vol. 445. – P. 156-158
214. Максимов А. И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / А. И. Максимов [и др.]. – 2-е изд. – Санкт-Петербург: Элмор, 2008. – 225 с.
215. Gas sensing properties of nanocrystalline NiO and Co₃O₄ in porous silica sol-gel films// C. Cantalini [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Vol. 108. – P. 184-192.
216. Kupriyanov L. Yu. Semiconductor sensors in physico-chemical studies / L. Yu. Kupriyanov. – Amsterdam : Elsevier, 1996. – 400 p.
217. Comparative study of nanocrystalline SnO₂ materials for gas sensor application: thermal stability and catalytic activity / K. G. Pavelko [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – Vol. 137. – P. 637-643.
218. Леньшин А. С. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота / А. С. Леньшин, Е. В. Мараева// Известия государственного электротехнического университета «ЛЭТИ». Сер. Физика твердого тела и электроника. – 2011. – № 6. – С. 9-16.

219. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов. – Новосибирск : Наука, 1999. – 470 с.
220. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – 2-е изд. – Москва : Мир, 1984. – 310 с.
221. Особенности формирования пористых структур на основе диоксида кремния и оксидов металлов золь-гель методами / В. С. Левицкий [и др.] // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2012. – вып. 4. – С. 48-54.
222. Шабанова Н. А. Основы золь-гель-технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – Москва : Академкнига, 2004.
223. . Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – Москва : Химия, 2000.
224. Рамбиди Н. Г. Структура полимеров – от молекул до наноансамблей / Н. Г. Рамбиди. – Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2009.
225. Исследование структуры поверхности газочувствительных слоев SnO₂, полученных методом золь-гель-технологии / А. И. Максимов [и др.] // Вестник Новгородского государственного университета. Сер. Технические науки. – 2003. – Вып. 23. – С. 10-13.
226. Левицкий В. С. Исследование каталитических материалов, полученных методом золь-гель технологии, в системе Si-Co-O / В. С. Левицкий, А. И. Максимов, С. Ю. Землякова // Известия государственного электротехнического университета. Сер. Физика твердого тела и электроника. – 2011. – Вып. 9. – С. 24-31.
227. The study of metal-oxide sol-gel nanocomposites using scanning probe microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy / A. S. Lenshin [et al.] // Journal of Physics : Conference Series. – 2018. – Vol. 1038. – P. 12045.
228. Исследование поверхностных слоев пористого кремния с внедренными металлами Fe, Co и Ni методами Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/ Э. П. Домашевская [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 2 – С. 11-16.
229. Леньшин А. С. Особенности формирования пористого кремния и его нанокompозитов : монография / А. С. Леньшин. – Саарбрюккен : Lap Lambert Academic Publishing, 2013. – 218 с.
230. Применение метода нейронных сетей для анализа отклика однокристалльной мультисенсорной системы идентификации газов / В. В. Сысоеви [и др.] // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2007. – № 1(21), вып. 1. – С. 80-87.
231. Грачева И. Е. Анализ процессов на поверхности газочувствительных наноструктур методом спектроскопии полной проводимости / И. Е. Грачева, В. А. Мошников, Ю. В. Осипов // Известия государственного электротехнического университета «ЛЭТИ». – 2008. – № 6. – С. 19-24.
232. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors / V. A. Moshnikov / [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – Vol. 356, No. 37-40. – P. 2020-2025.
233. Грачева И. Е. Автоматизированная комбинированная установка для исследования газочувствительности полупроводниковых наноматериалов в постоянном и переменном электрических полях / И. Е. Грачева, В. А. Мошников, М. Г. Аньчков // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – № 2. – С. 93.
234. The preparation and properties of “porous silicon–nickel ferrite” nanoheterocomposites for gas detectors / I. E. Kononova [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2014. – Vol. 71, Iss. 2. – P. 234-240.
235. Грачева И. Е. Полупроводниковые сетчатые наноструктурированные композиты на основе диоксида олова, полученные золь-гель методом, для газовых сенсоров : дис. ... канд. физ.-мат. наук / И. Е. Грачева. – Санкт-Петербург, 2009. – 231 с.

236. Рябцев С. В. Электрофизические и оптические свойства различных наночастиц оксида олова : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / С. В. Рябцев. – Воронеж, 2011. – 273 с.
237. Особенности формирования золь-гель методом композитов 3d-металл/пористый кремний и их оптические свойства / А. С. Леньшин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, вып. 4. – С. 570-575.
238. Соцкая Н. В. Физико-химические свойства поверхностей, модифицированных наночастицами металлов / Н. В. Соцкая // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. № 5. – С. 643-652.
239. XPS исследования особенностей окисления наноразмерных пленок Ni/Si (100) / Э. П. Домашевская [и др.] // Журнал структурной химии. Приложение. – 2011. – Т. 52, № 7. – С. 119-125.
240. Состав и оптические свойства аморфных пленок-SiOx:H с нанокластерами кремния / В. А. Терехов [и др.] // Физика и техника полупроводников – 2016. – Т. 50, вып. 2. – С. 212-217.
241. Lin H. C. Leakage current and breakdown electric-field studies on ultrathin atomic-layer-deposited Al₂O₃ on GaAs / H. C. Lin, P. D. Ye, G. D. Wilk // Applied Physics Letter. – 2005. – Vol. 87. – P. 182904.
242. Submicrometer Inversion-Type Enhancement-Mode InGaAs MOSFET With Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃ as Gate Dielectric / Y. Xuan [et al.] // IEEE Electron Device Letter. – 2007. – Vol. 28. – P. 935.
243. Структура и оптические свойства тонких пленок Al₂O₃, полученных методом реактивного ионно-плазменного распыления на подложках GaAs(100) / П. В. Середин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, № 11. – С. 1564-1569.
244. Modulation of atomic-layer-deposited Al₂O₃ film passivation of silicon surface by rapid thermal processing/ Dong Lei [et al.] // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99. – P. 052103.
245. Chemical and structural study of electrically passivating Al₂O₃/Si interfaces prepared by atomic layer deposition / V. Naumann [et al.] // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2012. – Vol. 30. – P. 04D106.
246. Monolithic integration of optical grade GaAs on Si (001) substrates deeply patterned at a micron scale / Bietti [et al.] // Applied Physics Letter. – 2013. – Vol. 103. – P. 262106.
247. Hybrid integration for silicon photonics applications / L. Grenouillet[et al.] // Optical and Quantum Electronic. – 2012. – Vol. 44. – P. 527.
248. Bolkhovityanov Y. B. GaAs epitaxy on Si substrates: modern status of research and engineering / Y. B. Bolkhovityanov, O. P. Pchelyakov // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. – 2008. – Vol. 51. – P. 437.
249. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов. – Москва : Наука, 1977.
250. Optical properties of porous silicon. Part III: Comparison of experimental and theoretical results / Andrea Edit Pap [et al.] // Optical Materials. – 2006. – Vol. 28. – P. 506-513.
251. Electroluminescence from aluminum-porous silicon reverse bias Schottky diodes formed on the base of highly doped n-type polysilicon / S. Lazarouk [et al.] // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 276. – P. 296-299.
252. Kuzmenko A. B. Kramers-Kronig constrained variational analysis of optical spectra / A. B. Kuzmenko // Review of Scientific Instruments. – 2005. – Vol. 76. – P. 083108.
253. Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research / V. Lucarini [et al.]. – Berlin : Springer-Verlag, 2005. – 160 p.
254. Structural and XPS characterization of ALD Al₂O₃ coated porous silicon / I. Iatsunskyi [et al.] // Vacuum. – 2015. – Vol. 113. – P. 52-58
255. Nano-Al₂O₃ Film Prepared on Porous Silicon by Sol-Gel Method / Furu Zhong [et al.] // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 148-149. – P. 841.

256. Electroluminescence properties of InGaN/GaN multiple quantum well-based LEDs with different indium contents and different well widths / C. Li [et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – P. 15301
257. Emission control of InGaN nanocolumns grown by molecular-beam epitaxy on Si(111) substrates / S. Albert [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 99. – P. 131108.
258. Effects of Substrate Temperature on Indium Gallium Nitride Nanocolumn Crystal Growth / S. Keating [et al.] // **Crystal Growth & Design**. – 2011. – Vol. 11. – P. 565-568.
259. Kikuchi A, Tada M, Miwa K, Kishino K. Growth and characterization of InGaN/GaN nanocolumn / *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, –2006, – p. 6129-6134.
260. Efficient broad color luminescence from InGaN/GaN single quantum-well nanocolumn crystals on Si (111) substrate. / W. Zhang [et al.] // *Optical Materials* –2017. –Vol. 72. – P. 422–426.
261. GaN nanocolumn arrays with diameter 30 nm prepared by two-step selective area growth / T. Kano [et al.] // *Electron Letter*. – 2015. – Vol. 51. – P. 2125–2131.
262. Compliant substrate technology: Integration of mismatched materials for opto-electronic applications / K. Vanhollebeke [et al.] // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2000. – Vol. 41. – P. 1-55.
263. Shetty S. Growth of high quality GaN nanowalls on Si(111) surface / S. Shetty, S. M. Shivaprasad // *IEEE 2nd International Conference on Emerging Electronics (ICEE)*. – 2014. – P. 1-4.
264. Epitaxial Growth of InGaN Nanowire Arrays for Light Emitting Diodes / C. Hahn [et al.] // *ACS Nano*. – 2011. –5.–P. 3970–3976
265. Impact of the substrate misorientation and its preliminary etching on the structural and optical properties of integrated GaAs/Si MOCVD heterostructures / P. V. Seredin [et al.] // *Physica E : low-dimensional systems and nanostructures*. – 2018. – Vol. 97. – P. 218-225.
266. Ultrathin nano-sized Al₂O₃ strips on the surface of por-Si / P. V. Seredin [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 39. – P. 551–8.
267. Modified InGaN/GaN quantum wells with dual-wavelength green-yellow emission / Z. L. Fang [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115. – P. 043514.
268. Adachi S. Properties of semiconductor alloys: group-IV, III-V and II-VI semiconductors / S. Adachi. – Chichester, U.K : Wiley; 2009.
269. Moram MA, Barber ZH, Humphreys CJ. Accurate experimental determination of the Poisson's ratio of GaN using high-resolution x-ray diffraction / M. A. Moram, Z. H. Barber, C. J. Humphreys // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102. – P. 023505.
270. Wright A. F. Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN. / A. F. Wright // *Journal Applied Physics*. – 1997. – Vol. 82. – P. 2833-9.
271. Dislocation density assessment via X-ray GaN rocking curve scans / I. Booker [et al.] // *Physica Status Solidi C*. – 2010. – Vol. 7. – P. 1787-1789.
272. Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry / T. Metzger [et al.] // *Philosophical Magazine*. – 1998. – Vol. 77. – P. 1013-1025.
273. Origin of hexagonal-shaped etch pits formed in (0001) GaN films / S. K. Hong [et al.] // *Applied Physics Letter*. – 2000. – Vol. 77:– P. 82-4.
274. Raman scattering by longitudinal optical phonons in InN nanocolumns grown on Si(111) and Si(001) substrates / S. Lazić [et al.] // *Physica E : low-dimensional systems and nanostructures* – 2008. – Vol. 40. – P. 2087-90.
275. Rapid thermal annealing effects on the structural properties and density of defects in SiO₂ and SiN_x:H films deposited by electron cyclotron resonance / San Andrés E. [et al.] // *Journal Applied Physics*. – 2000. – Vol. 87. – P. 1187-92.

- 276 Raman study of the A1(LO) phonon in relaxed and pseudomorphic InGaN epilayers / M. R. Correia [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 83. – P. 4761–3.
- 277 Raman Scattering Study of In_xGa_{1-x}N Alloys with Low Indium Compositions / L. Teng [et al.] // *Chinese Physics Letters*. – 2012. – Vol. 29. – P. 027803.
- 278 Structural analysis of InGaN epilayers / K. P. O'Donnell [et al.] // *J Phys Condens Matter* – 2001. – Vol. 13. – P. 6977. doi:10.1088/0953-8984/13/32/307.
- 279 Splitting of transverse optical phonon modes localized in GaAs quantum wires on a faceted (311)A surface / V. A. Volodin [et al.] // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1997. – Vol. 66. – P. 47-51.
- 280 Distinctions of the growth and structural-spectroscopic investigations of thin AlN films grown on the GaAs substrates / P. V. Seredin [et al.] // *Phys B Condens Matter*. – 2016. – Vol. 495. – P. 54-63.
281. Тауц Я. Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра / Я. Тауц // *Успехи физических наук* – 1968. – Т. 94, № 3. – С. 501-534.
282. Optical properties of silicon nitride films deposited by hot filament chemical vapor deposition / S. V. Deshpande [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – Vol. 77. – P. 6534-6541.
283. Band transitions in wurtzite GaN and InN determined by valence electron energy loss spectroscopy / P. Specht [et al.] // *Solid State Commun.* – 2005. – Vol. 135. – P. 340-344.
284. Structural, optical and morphological properties of hybrid heterostructures on the basis of GaN grown on compliant substrate por-Si(111) / P. V. Seredin [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 476. – P. 1049-1060.
285. Biomedical applications of nanostructured porous silicon: a review / J. Raul [et al.] // *J. Nanophoton.* – 2010. – Vol. 4(1). – P. 042502.
286. Functionalised porous silicon as a biosensor: emphasis on monitoring cells in vivo and in vitro / B. Gupta [et al.] // *Analyst*. – 2013. – Vol. 138. – P. 3593-3615.
287. Nanostructured Porous Silicon-Solid Lipid Nanocomposite: Towards Enhanced Cytocompatibility and Stability, Reduced Cellular Association, and Prolonged Drug Release / Dongfei Liu [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23, Iss. 15. – P. 1893-1902.
288. Barnes T. J. Recent advances in porous silicon technology for drug delivery / T. J. Barnes, L. J. Karyn., C. A. Prestidge // *Therapeutic Delivery*. – 2013. – Vol. 4, No. 7. – P. 811-823.
289. Co-delivery of a hydrophobic small molecule and a hydrophilic peptide by porous silicon nanoparticles / D. Liu [et al.] // *Journal of Controlled Release*. – 2013. – Vol. 170, Iss. 2. – P. 268-278.
290. Antibody-Functionalized Porous Silicon Nanoparticles for Vectorization of Hydrophobic Drugs / E. Secret [et al.] // *Advanced Healthcare Materials*. – 2013. – Vol. 2, Iss. 5. – P. 718-727.
291. Xu W. Mesoporous systems for poorly soluble drugs / W. Xu, J. Riikonen, V. P. Lehto // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2013. – Vol. 453, Iss. 1. – P. 181-197.
292. Porous silicon biosensor: Current status / S. Dhanekar [et al.] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2013. – Vol. 41. – P. 54-64.
293. Porous silicon optical filters for biosensing applications / M. Arroyo-Hernández [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – Vol. 352, Iss. 23-25. – P. 2457-2460.
- 294 Пат. 2428165 РФ. Цинк-фосфатный цемент для фиксации несъемных конструкций зубных протезов с добавлением наночастиц кремния / В. М. Кашкаров [и др.]. – № 2010105771/15; заявл. 17.02.2010; опубл. 10.09.2011.- Бюл. № 1.- 6 с.
- 295 Пат. 2438645 РФ. Стеклоиономерный цемент с добавлением наночастиц кремния / Э. С. Каливрадзиян [и др.]. – № 2010108567/15; заявл. 09.03.2010; Опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. - 6 с.
296. Revisiting silicate substituted hydroxyapatite by solid-state NMR / G. Gasqueres [et al.] // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2008. – № 46. – P. 342-346.

297. A comparative study on the in the vivo behaviour of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules / N. Patel [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2002. – № 13. – P. 1199-1206.
298. Равновесные и неравновесные процессы на пористом кремнии / Е. А. Тутов [и др.] // *Письма в Журнал технической физики*. – 2006. – Т. 32, вып. 13. – С. 6-11.
299. Тутов Е. А. Гетерофазные процессы при взаимодействии пористого кремния с водой. / Е. А. Тутов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9, вып. 1. – С. 131-136.
300. Взаимодействие инфракрасного излучения со свободными носителями заряда в мезопористом кремнии / Л. А. Осминкина [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2004. – Т. 38, № 5. – С. 603-609.
301. Состав и реакционная способность нанопорошков пористого кремния / А. С. Леньшин [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1091-1096.
302. Аккумуляция водорода порошками кремния в плазме ВЧ –индукционного разряда / А. А. Ковалевский [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81, № 10. – С. 140-143.

Список литературы

303. Distinctions of the growth and structural-spectroscopic investigations of thin AlN films grown on the GaAs substrates / P. V. Seredin [et al.] // *Physica B : condensed matter*. – 2016. – Vol. 495. – P. 54-63.
304. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size / G. Ledoux[et al.] // *Physical review B*. – 2000. – Vol. 62, No. 23. – P. 5943-15951.
305. Влияние импульсного фотонного отжига на фазовый состав и электронное строение пленок SiO_x, имплантированных углеродом / Д. Е. Спириин [и др.] // *Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Физика. Математика*. – 2013. – № 2. – С. 106-113.
306. Чехонин В. П. Медицинские наночастицы и наноконтейнеры в диагностике и векторной терапии заболеваний ЦНС / В. П. Чехонин, В. П. Баклаушев, Д. А. Кузнецов // *Вестник Российского государственного медицинского университета*. – 2010. – № 4. – С. 10-15.
307. Бирам Д. А. Фармацевтическая нанотехнология как ключевой фактор экономического развития / Д. А. Бирам, Д. К. Смагулова, Б. Кенич // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. – 2015. – № 3(12). – С. 98-101.
308. Нанотехнологии в медицине и фармацевтике / А. И. Марахова [и др.] // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. – 2015.– № 1(10). – С. 72-78.
309. Duncan R. Polymer-drug conjugates: towards a novel approach for the treatment of endocrine-related cancer / R. Duncan // *Nature Reviews Cancer*. – 2006. – Vol. 6. – P. 688-701.
310. Diffusion and Molecular Exchange in Hollow Core–Shell Silica Nanoparticles / A. Pochert [et al.] // *Langmuir*. – 2015. – Vol. 31. – P. 10285-0295.
311. Kumar D. Sathis. Porous silicon – a novel / Kumar D. Sathis, Banji David, Madhavi Bindu // *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. – 2009. – Vol. 1. – P. 8-16.
312. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / О. И. Ксенофонтова [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т. 84, вып. 1. – С. 67-78.
313. Современные подходы к диагностике, профилактике и терапии когнитивных нарушений при дисциркуляторной энцефалопатии / В. Ю. Лобзин [и др.] // *Неврология, нейропсихиатрия, психосоматика*. – 2014. – № 2. – С. 51-56.
314. Lenshin A. S. Study of the deposition process of vinpocetine on the surface of porous silicon / A. S. Lenshin, Yu. A. Polkovnikova, P. V. Seredin // *Results in Physics*. – 2016. – № 6. – P. 337-338.
315. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. – URL: <http://sdb.sdb.aist.go.jp>
316. Structure Determination of Organic Compounds / E. Pretsch [et al.]. – Berlin; Heidelberg : Springer-Verlag, 2009. – 443 p.

317. Polkovnikova Yu. A. Biopharmaceutical Investigations of Microcapsulated Drug Formulation of Vinpocetine / Yu. A. Polkovnikova // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2016. – Vol. 9(29).
318. Полковникова Ю. А. Высвобождение винпоцетина из микрокапсулированной формы / Ю. А. Полковникова, А. И. Сливкин // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2016. – Т. 50, № 8. – С. 56-58.
319. Моделирование и анализ молекулярной динамики систем «кремний – растворитель – винпоцетин» и «диоксид кремния – растворитель – винпоцетин» / Ю. А. Полковникова [и др.] // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. – 2017. – № 4 (21). – С. 44-49.
320. Quantum-chemical calculation of the free energy of binding of vinpocetine molecules with surface of silicon and silicon dioxide / Y. Polkovnikova [et al.] // *Marmara Pharmaceutical Journal (Journal of Research in Pharmacy)*. – 2018. – Vol 22, Iss. 4. – P. 474-483. DOI: 10.12991/jrp.2018.86
321. Моделирование процесса высвобождения винпоцетина из микрокапсул с гидрофобной оболочкой / Ю. А. Полковникова [и др.] // *Фармация и фармакология*. – 2017. – № 5(4). – С. 344-367.
322. Изучение взаимодействия производных 4-оксопиримидина с активным центром циклооксигеназы-2 методом молекулярной динамики / Т. А. Гендугов [и др.] // *Современные проблемы науки и образования*. – 2015. – № 2-2. – С. 1-4.
323. J. Brian Teppen. HyperChem, release 2: molecular modeling for the personal computer / J. Brian Teppen // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* – 1992. – Vol. 32. – P. 757-759
324. Clare B. W. Semi-empirical atomic charges and dipole moments in hypervalent sulfonamide molecules: descriptors in qsar studies / B. W. Clare, C. T. Supuran // *Journal of Molecular Structure : Theochem*. – 1998. – Vol. 428. – P. 109-121.
325. Минкин В. И. Строение молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – Ростов-на-Дону : Феникс, 1997. – 560 с.
326. Arivazhagana M. Vibrational spectroscopic (FTIR and FT-Raman), first-order hyperpolarizability, HOMO, LUMO, NBO, Mulliken charge analyses of 2-ethylimidazole based on Hartree-Fock and DFT calculations / M. Arivazhagana, S. Manivela, S. Jeyavijayanb // *Spectrochim Acta A*. – 2015. – Vol. 134. – P. 493-501.
327. Molecular Mechanism of Selective Binding of Peptides to Silicon Surface / S. K. Ramakrishnan [et al.] // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 2014. – Vol. 54(7). – P. 2117-2126.
328. Force field and a surface model database for silica to simulate interfacial properties in atomic resolution / F. S. Emami [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2014. – Vol. 26(8). – P. 2647-2658.
329. Modeling complex and multi-component food systems in molecular dynamics simulations on the example of chocolate conching / M. Greiner [et al.] // *Journal of Functional Foods*. – 2014. – Vol. 5(2). – P. 235-242.
330. Feller S. E. Molecular dynamics simulations of lipid bilayers / S. E. Feller // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2000. – Vol. 5(3). – P. 217-223.
331. Leo D. Confined water/oil interface. Molecular dynamics study / D. Leo, J. Maranon // *Journal of Molecular Structure : Theochem*. – 2004. – Vol. 672(1-3). – P. 221-229.
332. A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules / W. D. Cornell [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117(19). – P. 5179-5197.
333. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H. J. C. Berendsen [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 81(8). – P. 3684-3690.
334. Efficient implementation of the analytic second derivatives of hartree-fock and hybrid dft energies: a detailed analysis of different approximations / D. Bykov [et al.] // **Molecular Physics**. – 2015. – Vol. 113(13). – P. 1961-1987.

335. Sedghi M. Atomistic molecular dynamics simulations of crude oil/brine displacement in calcite mesopores / M. Sedghi, M. Piri, L. Goual // *Langmuir*. – 2016. – Vol. 32(14). – P. 3375-3384.
336. Brightly luminescent organically capped silicon nanocrystals fabricated at room temperature and atmospheric pressure / K. Kusová [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4(8). – P. 4495.
337. Anglin E. J. D-r of Philosophy in Chemistry Thesis. University of California, San Diego. – California, USA, 2007. – 178 p.
338. Особенности фотоэмиссии органических красителей в матрице пористого кремния / С. Н. Иванников [и др.] // *Письма в Журнал технической физики*. –2012. – Т. 38, вып. 23. – С. 77-82.
339. Chaoliang Tan. Synthesis and applications of graphene-based noble metal nanostructures / Chaoliang Tan, Xiao Huang, Hua Zhang // *Materials Today*. –2013. – Vol. 16, No. 1-2, January/February.
340. Cullis A. G. The structural and luminescence properties of porous silicon / A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 82(3). – P. 909.
341. Features of fluorescence of nanocomposites of nanoparticle CdS/organic dyes/PMMA / V. A. Svetlichnyi[et al.] // *Izvestia VUZov. Ser. Fizika*. – 2010. – No. 11/3. – P. 69-72.
342. Sailor M. J. Photoluminescence - Based Sensing With Porous Silicon Films, Microparticles, and Nanoparticle / M. J. Sailor, E. C. Wu // *Advanced_Functional_Materials*. – 2009. – Vol. 19(20). – P. 3195.