

На правах рукописи



ЛЕНЬШИН АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

ВОРОНЕЖ 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет».

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, **Домашевская Эвелина Павловна**

Официальные оппоненты: **Павлов Дмитрий Алексеевич**, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", физический факультет, кафедра физики полупроводников, электроники и нанoeлектроники, заведующий кафедрой
Аверин Игорь Александрович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет», факультет информационных технологий и электроники, кафедра нано- и микроэлектроники, заведующий кафедрой
Калинин Юрий Егорович, доктор физико-математических наук, профессор, Заслуженный работник высшей школы РФ, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», факультет радиотехники и электроники, кафедра физики твердого тела, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург

Защита состоится **«18» февраля 2021** г. в **15-10** на заседании диссертационного совета Д 212.038.10 в Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. **428**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте: <http://www.science.vsu.ru/dissinfo&cand=3300>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь
 диссертационного совета Д 212.038.10
 кандидат физико-математических наук, доцент



Степкин В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

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 относятся 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.

Целью исследования является

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 постобработок 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 наноструктур 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

- 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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов 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 нанокомпозитов на основе пористого кремния могут быть использованы для создания широкого спектра многофункциональных материалов на основе кремниевой технологии для целей оптоэлектроники, включая гибридную электронику $\text{A3B5}/\text{Si}$, сенсоры 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.

Методы исследования.

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 многофункциональными свойствами использовались следующие методы:

- Ультратонкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия УМРЭС (USXES) дает информацию о распределении плотности электронных состояний в валентной зоне. Распределение интенсивности в эмиссионных полосах в одноэлектронном приближении имеет вид:

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

где $|M_{ck}|^2$ – квадрат матричного элемента вероятности перехода электрона из состояния с волновой функцией ψ_k в валентной зоне на остоновый уровень с волновой функцией ψ_c , в то время как плотность состояний в неупорядоченных полупроводниках можно представить в виде:

$$g(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_f \delta(E - E_k),$$

- Спектроскопия квантового выхода (ближняя тонкая структура края рентгеновского поглощения) XANES дает информацию о распределении плотности электронных состояний в зоне проводимости кремния на основе выражения для поглощения рентгеновского излучения:

$$\mu(h\nu) \sim v^3 \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu),$$

где $M_{fi} = \int \varphi_f H^* \varphi_i dr$ – матричный элемент вероятности перехода электрона с остонового уровня с волновой функцией φ_i и собственным значением E_i в состоянии зоны проводимости с волновой функцией φ_f и собственным значением E_f , H^* – оператор возмущения, $h\nu$ – энергия поглощенного фотона синхротронного излучения.

Измеряемый в синхротронном эксперименте на отражение от образца квантовый выход внешнего фотоэффекта рентгеновских лучей $\chi(\lambda)$ пропорционален коэффициенту поглощения $\mu(\lambda)$ вблизи краёв поглощения.

- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия XPS дает информацию о химической природе и зарядовом состоянии исследуемых элементов в нанослоях, характеризует химические связи, возникающие в результате межатомных взаимодействий путем измерения кинетической энергии электрона, вылетающего из образца- $E_{кин}$; и определения энергия связи валентного или остонового электрона с атомом исследуемого вещества $E_{св}$: на основе соотношения:

$$h\nu = E_{св} + E_{кин} + \Phi_{spec},$$

где $h\nu$ – энергия налетающих моноэнергетических фотонов; Φ – уровень Ферми материала спектрометра Φ_{spec}

- Спектроскопия фотолюминесценции ФЛ дает информацию о характере зона-зонных переходов и ширине запрещенной зоны полупроводниковых материалов.

-Инфракрасная спектроскопия (FTIR) несет информацию о присутствии в исследуемых материалах различных групп и химических связей, внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействиях, сорбционных/десорбционных процессах.

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 пористого кремния:

- Образцы пористого кремния с различными размерами пор, в том числе многослойные;
- Нанокомпозиты на основе пористого кремния с осажденными 3d-металлами группы железа, а также оловом и индием, полученные методами химического и электрохимического осаждения, золь-гель методом, методом магнетронного распыления;
- Образцы наногетероструктур группы AlN, выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) на подложках пористого кремния;
- Нанопорошки, полученные из пористого кремния, с осажденными нейротропными лекарственными средствами (Винпоцетин, Афобазол);
- Образцы пористого кремния с осажденным органическим красителем Родамин Б.

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 нанокомпозитов 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 ~2.1эВ на ~ 25% по сравнению с аналогичной гетероструктурой без буферного слоя в результате уменьшения количества дефектов в столбиках пористой структуры $\text{In}_{33}\text{Ga}_{67}\text{N}$.

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 ~2.1эВ на ~ 25% по сравнению с аналогичной гетероструктурой без буферного слоя в результате уменьшения количества дефектов в наноклончатой 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,), 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 "EcoSS 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 нанокompозитов на основе por-Si были разработаны непосредственно автором или при его активном участии. Большинство исследуемых образцов в работе получены лично автором или при его непосредственном участии. 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 МОСVD 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.

Структура и объем 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность работы, цели и задачи, их научная и практическая значимость в области физики и технологии, полупроводниковых наноструктур и наноматериалов, а также основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор основных свойств пористого кремния и композитов на его основе вместе с областями их применения. Описываются особенности электрохимического, химического и других методов формирования пористых структур и нанокомпозитов. Излагаются 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. Описывается оригинальная методика определения фазового состава поверхностных слоёв по ультрамягким эмиссионным рентгеновским спектрам, а также методики получения ИК-спектров и спектров фотолюминесценции ФЛ образцов. В заключении дается обоснование актуальности проводимых в диссертации исследований.

Проведенный анализ многочисленных исследований пористого кремния, как одного из первых видов кремниевых наноструктур, обладающих люминесцентными свойствами, показывает, что в настоящее время актуальны задачи не только установления преимущественного механизма возникновения ФЛ и его зависимости от методики формирования, но значительно актуальнее проблемы сохранения и управления их фотолюминесцентными свойствами. Несмотря на интенсивную видимую люминесценцию por-Si и его технологичность, этот материал обладает недостаточно стабильными свойствами во времени, подвержен влияниям внешней среды, что проявляется в деградации («старении») материала на атмосфере, в условиях повышенной влажности, направленного освещения.

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 функциональными свойствами (прежде всего, ФЛ) и атомным и электронным строением, морфологией и фазовым составом por-Si . При этом существенное внимание должно быть уделено вопросам изменения состава химических связей por-Si не только в поверхностных, но и более глубоких слоях, 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 нанокомпозиты металл(оксид металла)/пористый кремний или гибридные органо-неорганические композиты, представляют собой еще более сложные многокомпонентные гибридные объекты для исследования, с одной стороны, сочетающие преимущества компонентов системы, с другой стороны, частично наследующие их недостатки, которые необходимо анализировать и контролировать, чтобы ими управлять. Эти структуры имеют большие перспективы для создания широкого круга качественно новых материалов, проявляющих многофункциональные свойства, среди которых сенсорные, люминесцентные и магнитные свойства.

Однако, несмотря на большой объем данных об используемых методах и материалах для получения гибридных структур на основе пористого кремния, до сих пор наблюдается разброс мнений о механизмах возникновения в них новых функциональных свойств.

Поэтому фундаментом для исследований таких сложных систем является *установление закономерностей формирования композитов и механизмов влияния внедряемых металлов и других сложных органических веществ на свойства как самой матрицы пористого кремния при использовании различных методик синтеза, так и исследование*

уникальных «кооперативных» эффектов, при которых появляются новые функциональные свойства общей системы, нехарактерные для ее отдельных частей.

Прикладным аспектом реализации поставленных задач является разработка на основе полученных закономерностей методик управления функциональными характеристиками и свойствами таких сложных объектов на основе выявленных взаимосвязей между морфологией, атомным и электронным строением, составом поверхностных связей наноструктур на основе пор-Si.

Вторая глава посвящена исследованию особенностей формирования и закономерностей электронного и атомного строения различных структур пористого кремния, используемых далее в качестве 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 объему, 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.

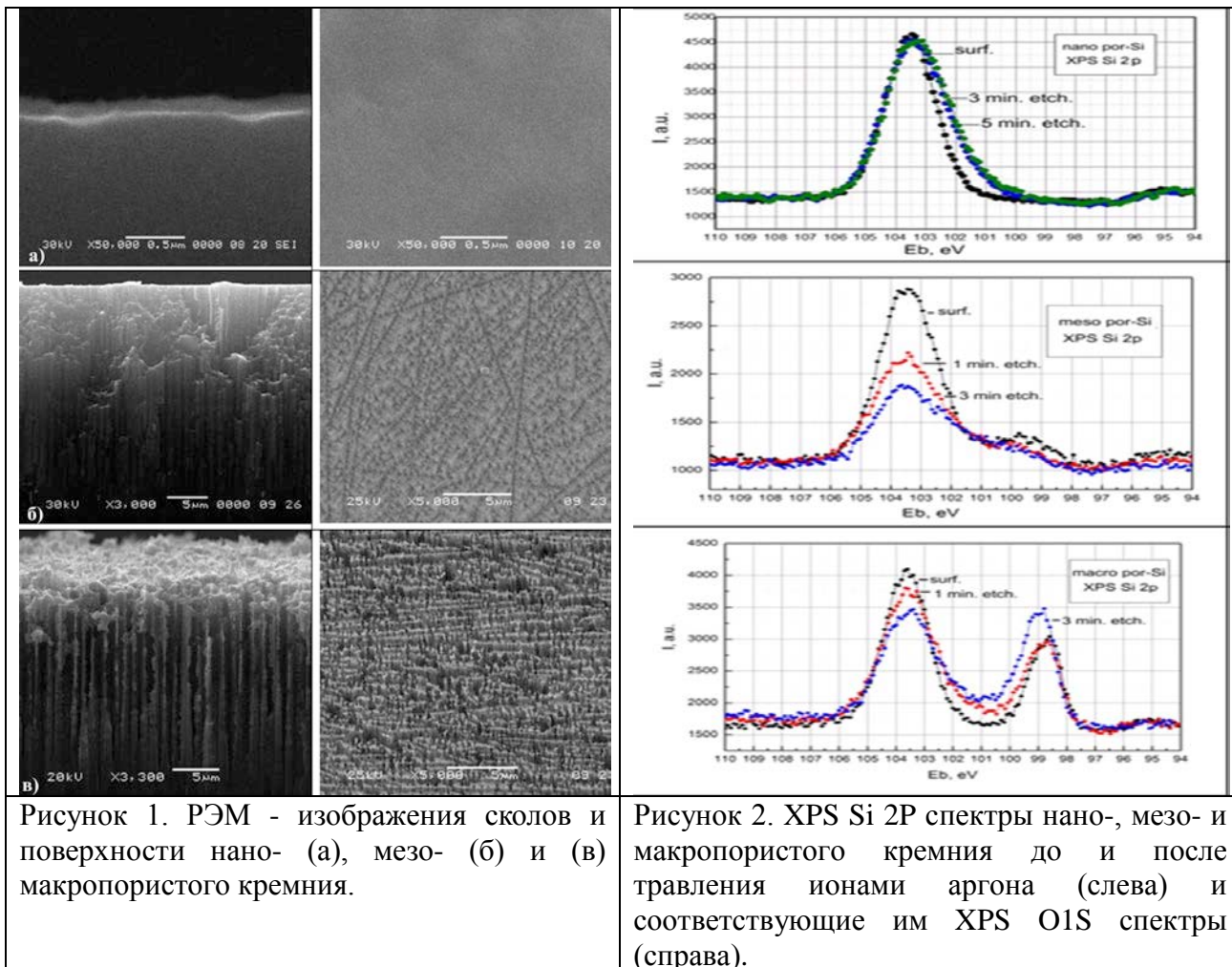


Рисунок 1. РЭМ - изображения сколов и поверхности нано- (а), мезо- (б) и (в) макропористого кремния.

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

В соответствии с размерами пор полученные структуры условно подразделяются на нанопористый кремний с диаметрами пор $d \leq 5$ нм (Рис.1а), мезопористый кремний с диаметрами пор $d \leq 100$ нм (Рис.1б) и макропористый кремний с диаметрами пор в интервале 100-250 нм (Рис.1в). Исследования состава пор-Si с различными размерами пор комплексом методов рентгеновской и оптической спектроскопии показали, что образцы после длительного хранения на атмосфере содержат фазы кристаллического, аморфного и

разупорядоченного кремния, а также субоксидов 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 в мезо-, и особенно нанопористом кремнии, 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 взаимодействии с атмосферой, что приводит к более глубокому окислению.

Для макропористого кремния, полученного по различным методикам, хранящегося в лабораторных условиях, особенностью морфологии которого является наличие достаточно крупных (диаметром около 150 нм и выше) вертикальных столбов, разделенных порами примерно такого же размера (Рис. 1в), характерным является 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.

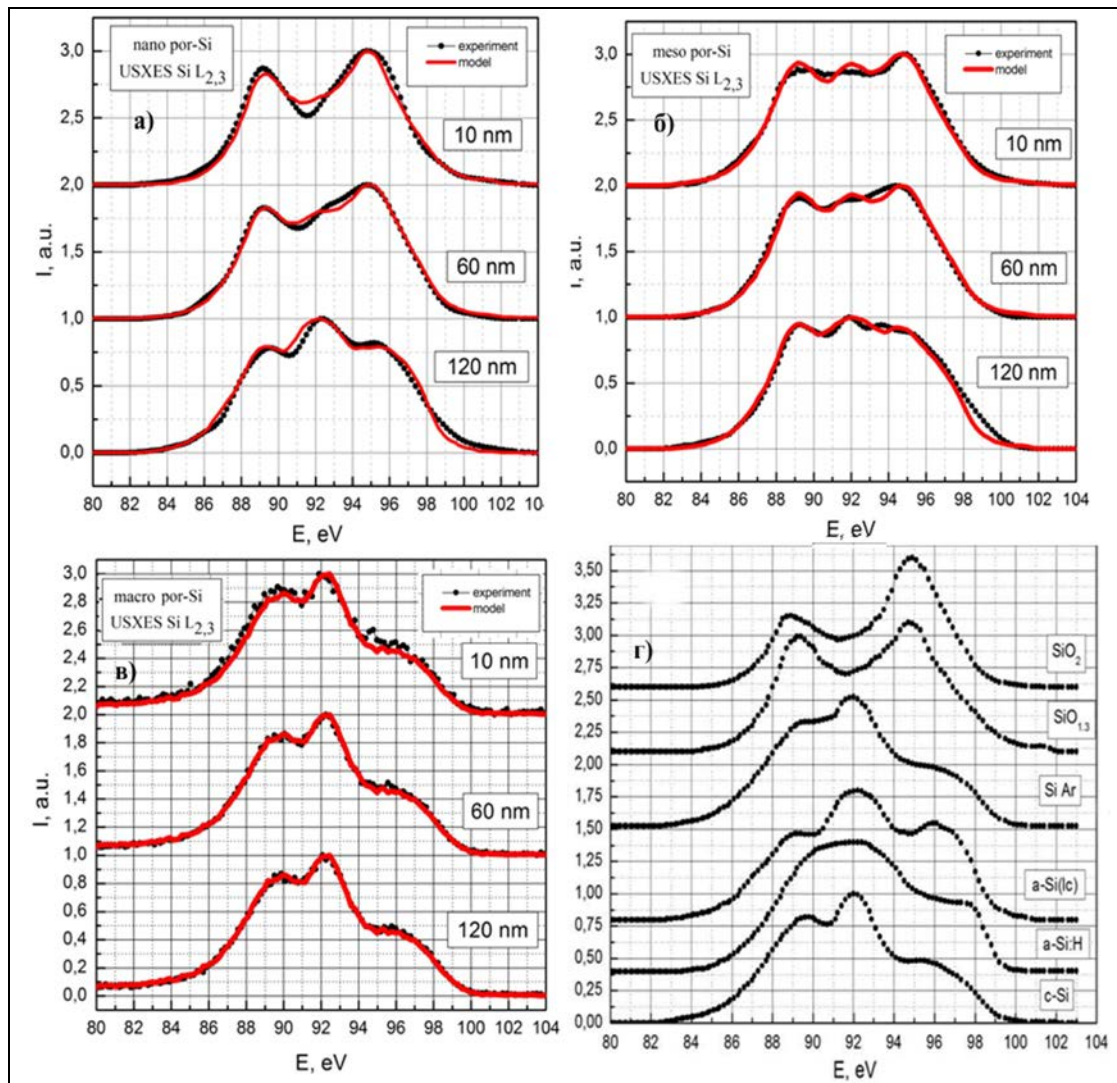


Рисунок 3. USXES Si L_{2,3} спектры нано-, мезо- и макропористого кремния (а-в) полученные при глубине анализа 10нм, 60нм и 120нм и г) спектры эталонных образцов.

По данным рентгеноэлектронной спектроскопии XPS (Рис.2) и рентгеновской эмиссионной спектроскопии USXES (Рис.3), процессы естественного старения por-Si на

атмосфере определяются взаимодействием поверхности пор с кислородом, при котором происходит окисление образовавшегося в процессе электрохимического травления на стенках пор аморфного и частично разупорядоченного кремния с формированием субоксидов и диоксида кремния. В первые дни после получения образцов эти процессы естественного окисления идут наиболее интенсивно, особенно в поверхностных слоях, поэтому и проявляются наиболее заметно на спектрах nano por-Si (Рис.2 и 3).

С увеличением вклада дефектных субоксидов кремния в фазовый состав пористого кремния происходит снижение интенсивности ФЛ образцов (Рис.4), поскольку дефекты SiO_x, являются наиболее вероятными центрами безызлучательной рекомбинации, негативно влияющей на излучающие свойства в видимом диапазоне оптического спектра.

Одновременно с уменьшением содержания нанокристаллической и аморфной фаз кремния по отношению к оксидным фазам в процессе естественного старения происходит сдвиг пика ФЛ в сторону больших энергий (Рис.4). В рамках квантово – размерной модели такой сдвиг пика фотолюминесценции por-Si можно связать с уменьшением размеров нанокристаллов/кластеров кремния в процессе окисления, приводящего к увеличению ширины запрещенной зоны (оптической щели).

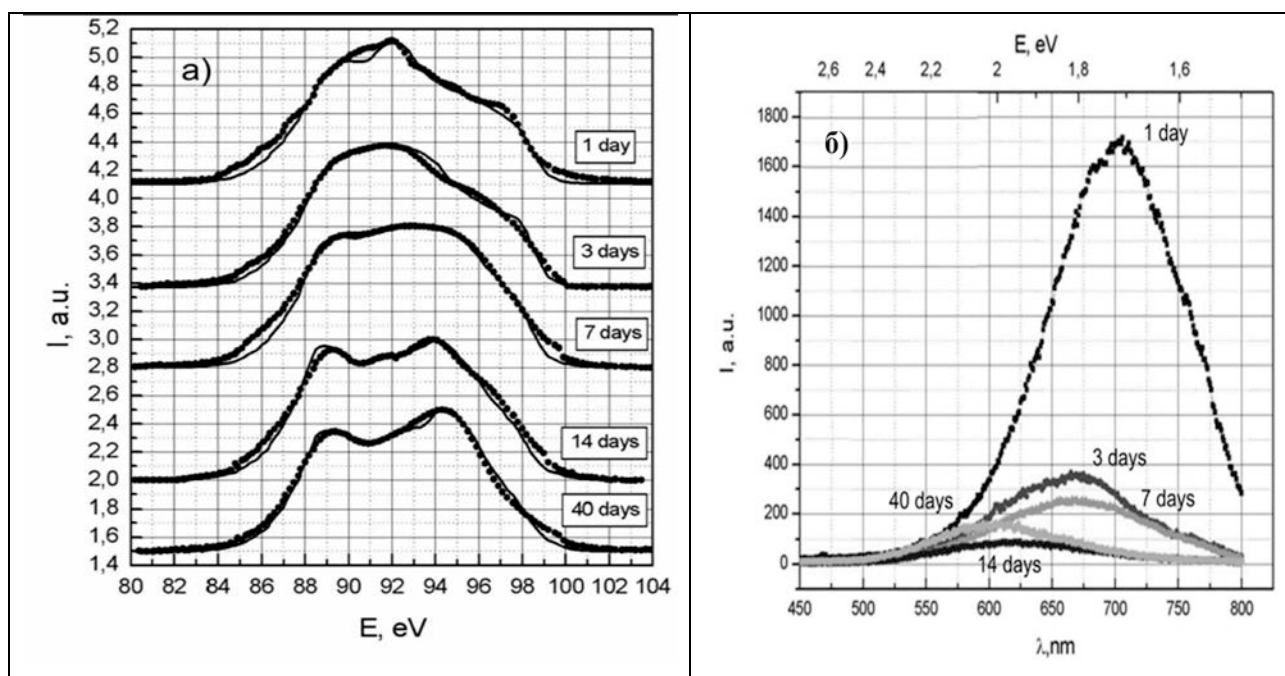


Рисунок 4. Si L_{2,3} USXES спектры (а) и ФЛ-спектры ($\lambda_{\text{возб}}=405$ нм) (б) образцов пористого кремния, полученных на подложках КЭФ (111) и выдержанных на атмосфере от 1 до 40 дней.

Исследование механических напряжений пластин por-Si показали, что с увеличением времени старения на атмосфере (4.5 мес.), уменьшение размеров нанокристаллов кремния сопровождается увеличением параметров элементарной ячейки por-Si (данные дифракции) по сравнению с параметром монокристаллической подложки c-Si из-за напряжений, связанных с увеличением доли окисла в пористом слое.

На ИК-спектрах пропускания (НПВО) всех образцов, имеющих наиболее яркую фотолюминесценцию, в значительной степени выражена широкая полоса 600-700 см⁻¹ с пиком в области 616 см⁻¹, характерным для связей Si-Si, которая исчезает в образцах, не обладающих ФЛ (Рис.5). Этот эффект наличия/отсутствия ИК-полосы с максимумом 616 см⁻¹ можно использовать в качестве методики экспресс-контроля качества получаемого пористого кремния для нужд оптоэлектроники.

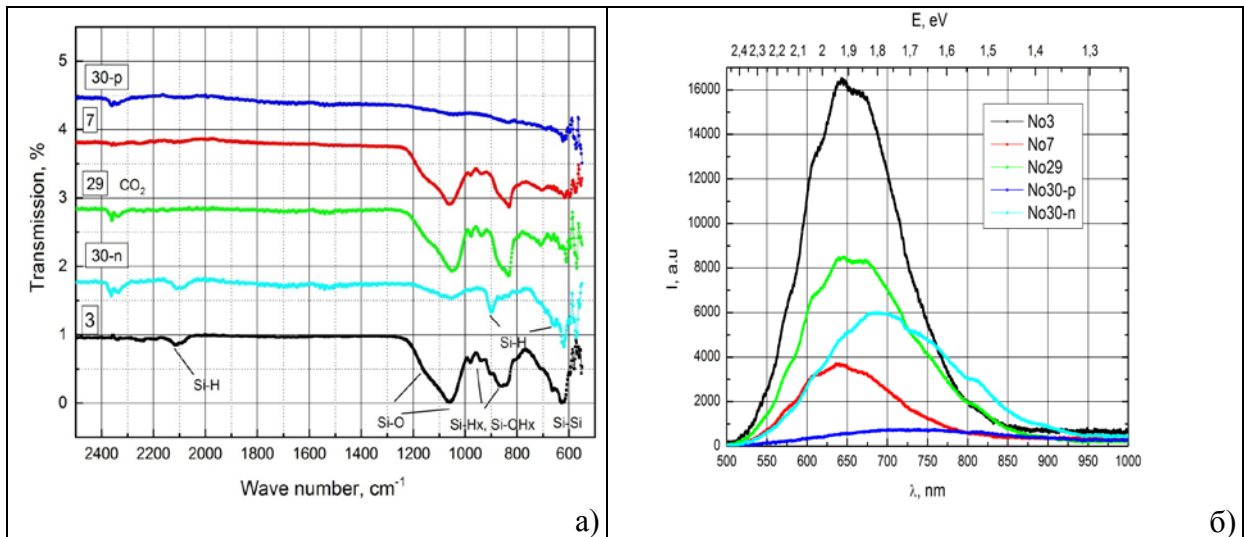


Рисунок 5. Si L_{2,3} USXES спектры а) и б) ФЛ-спектры ($\lambda_{\text{возб}}=405$ нм) образцов пористого кремния, полученных на подложках КЭФ (111) и выдержанных на атмосфере 30 дней.

Исследование реакции образцов мезо- и макропористого кремния на воздействие имитатором солнечного излучения в режиме, приближенном к режиму работы солнечного элемента, методами ИК и Рамановской спектроскопии показало, что masco por-Si по своему поведению гораздо ближе к кристаллическому кремнию, чем мезопористый. 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, связанная с разрывом кремний-водородных связей при десорбции водорода с поверхности и образованием на оборванных связях 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-Hx (~900 см⁻¹) и соответствующему росту кислородсодержащих связей O_xSiH (~ 840-890 см⁻¹) и аналогичному перераспределению в области ~2100-2250 см⁻¹.

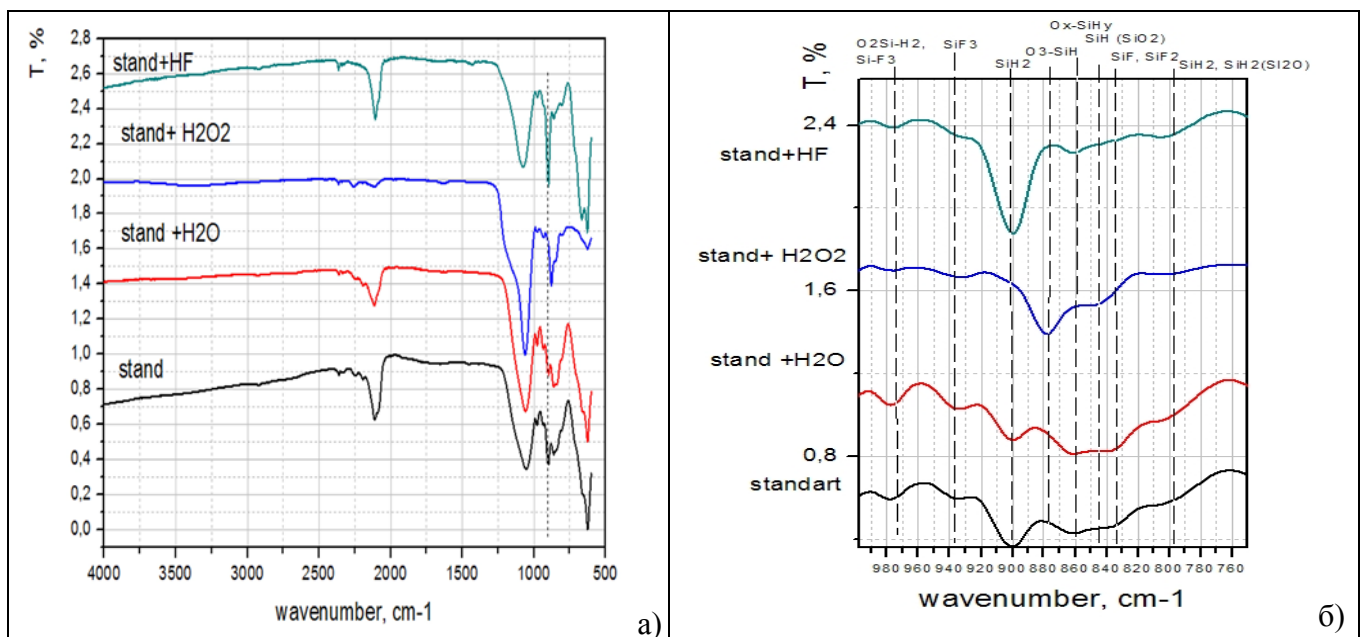


Рисунок 6. а) ИК-спектры пропускания образцов пористого кремния с различной постобработкой, б) те же спектры в области 700-1000 см⁻¹ (3 дня после получения образцов).

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 (рис.6).

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 ($\sim 35\%$) в анализируемых слоях (рис.7).

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 на поверхности, 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, особенно в области систем точечной доставки лекарств.

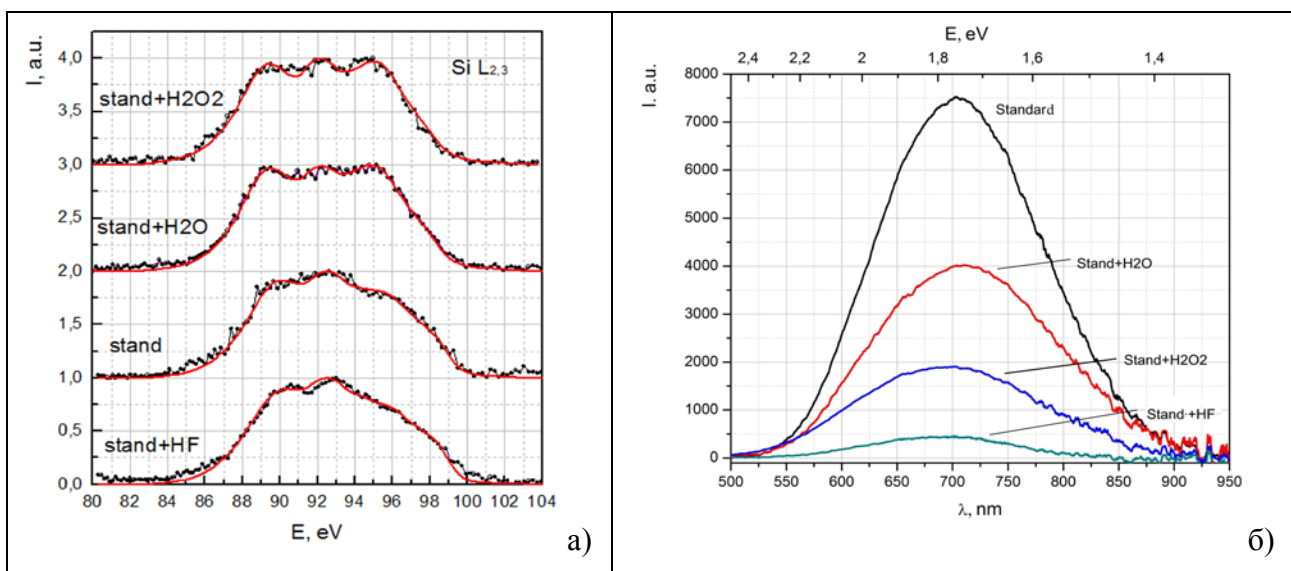


Рисунок 7. а) USXES Si L_{2,3} спектры образцов пористого кремния с различной постобработкой, б) спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния до и после постобработки.

Постобработка в перечисленных средах приводят к уменьшению интенсивности полосы ФЛ исходных образцов por-Si при сохранении её положения и ширины (Рис.7б). Поэтому, исходя из квантово-размерной модели его ФЛ, можно подтвердить 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 (ПАК) приводит к уменьшению количества кремний-водородных и оборванных связей и этим снижает чувствительность поверхности к направленному воздействию излучения в видимом диапазоне. Обнаружены два механизма взаимодействия ПАК с поверхностью por-Si –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 ФЛ (рис.8 и рис.9).

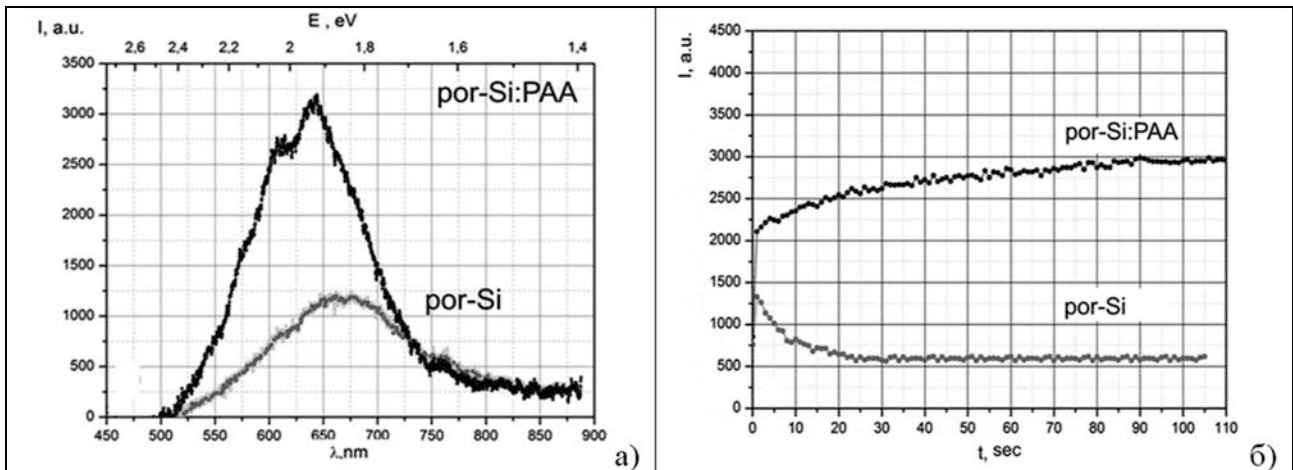


Рисунок 8. а) Спектры ФЛ пористого кремния и пористого кремния, обработанного ПАК(РАА), б) кинетика деградации ФЛ пористого кремния и пористого кремния, обработанного раствором ПАК(РАА) (1 месяц после получения образцов, λ возб = 405 нм)

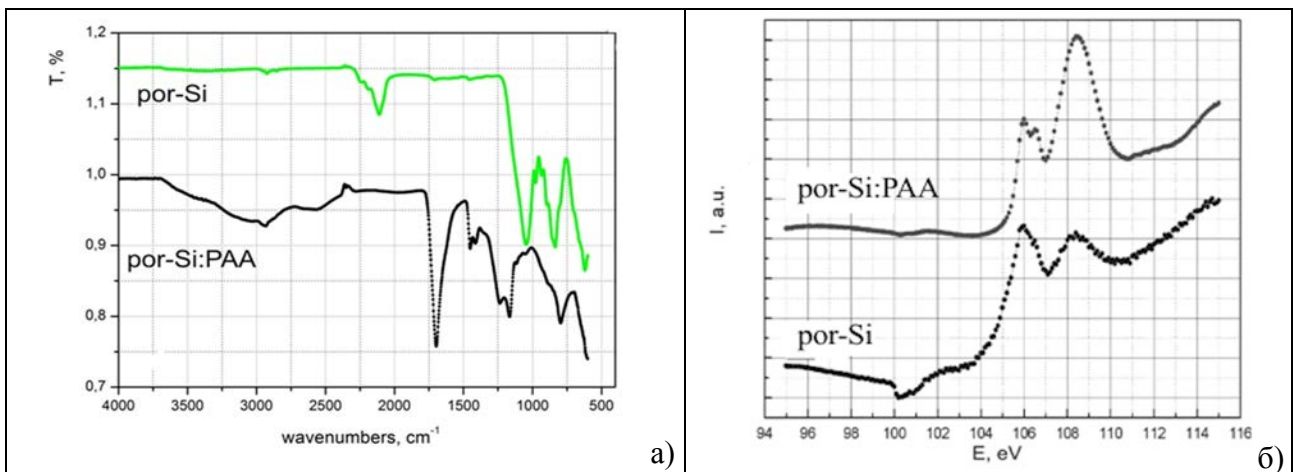


Рисунок 9. а) ИК-спектры пропускания пористого кремния и por-Si, обработанного ПАК(РАА), б) XANES Si $L_{2,3}$ спектры образцов без обработки и после обработки в ПАК.

Показано, что обработка пористого кремния в тетраэтилортосиликате (ТЭОС) (рис. 10), в отличие от процедуры простого отжига por-Si, не только оставляет неизменным положение пика ФЛ, но и меньше гасит ее интенсивность, что способствует более эффективному использованию пористого кремния в оптоэлектронике.

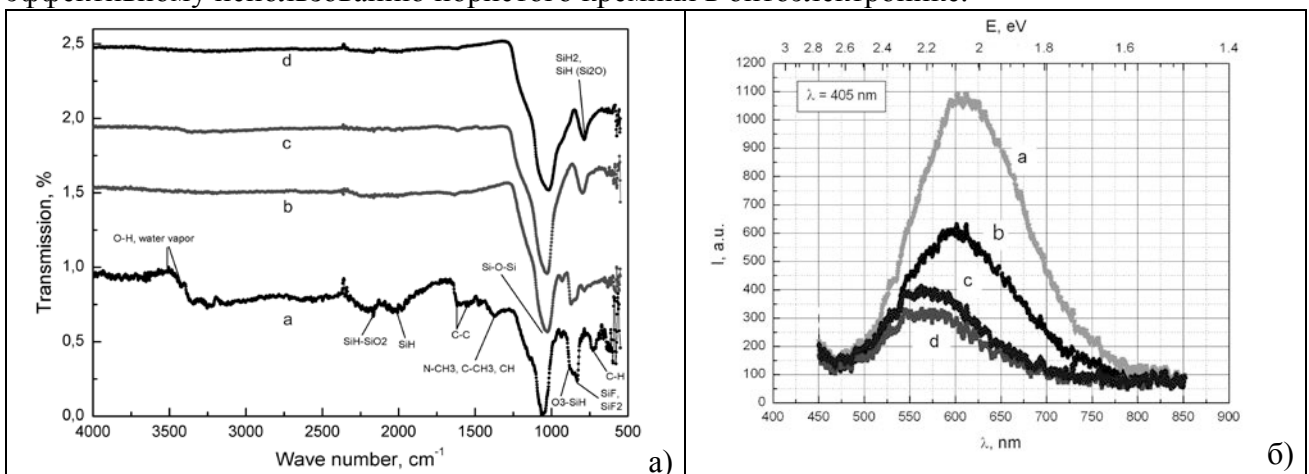


Рисунок 10. Спектры ИК и ФЛ образцов а) исходного пористого кремния б) por-Si после обработки в ТЭОС в) por-Si, отожженного при 600°C д) por-Si, обработанного в ТЭОС и затем отожженного при 600°C.

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 безизлучательной рекомбинации, является важным практическим результатом и может расширить применение этого материала в областях связанных с фотоникой и альтернативной энергетикой.

В третьей главе представлены разработанные методики формирования нанокompозитов 3d-металл/ por-Si при электрохимическом осаждении и соосаждении железа и кобальта в матрицу пористого кремния (мезопористого). На основе совокупности данных рентгеновской и оптической спектроскопии анализируются особенности формирования, состав и функциональные характеристики нанокompозитов 3d-металл(оксид металла)/пористый кремний. Рассматриваются изменения электронно-энергетической структуры нанокompозитов 3d-металлов в зависимости от осаждаемого металла, фариации 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 фотолюминесцентные свойства разработанных композитов.

Впервые методами ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) и спектроскопии поглощения с привлечением РЭМ, ИК-спектроскопии и исследований ФЛ, получены комплексные данные об особенностях электронно-энергетического строения, составе и морфологии нанокompозитов металл (оксид металла)/ por-Si , сформированных методиками электрохимического осаждения металла в пористый слой.

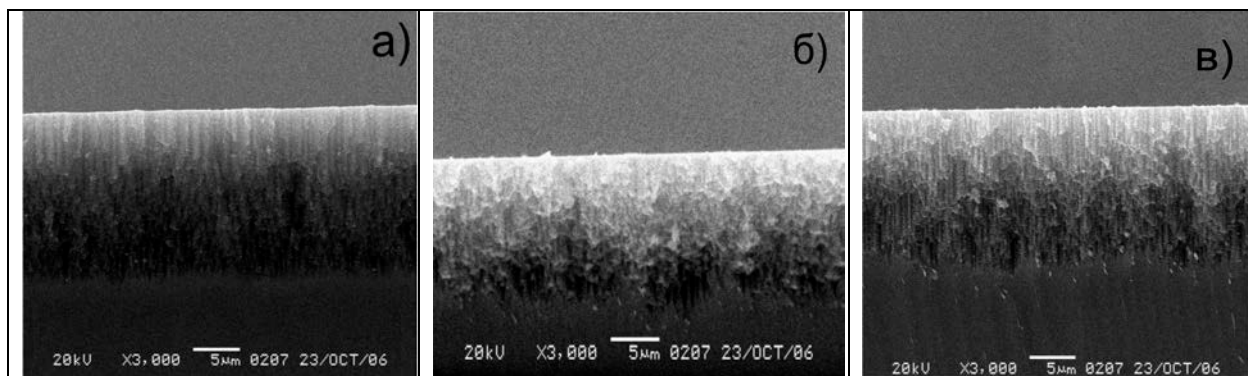


Рисунок 11. РЭМ-изображение скола исходного por-Si и por-Si с электрохимически осажденными железом por-Si:Fe (б) и кобальтом por-Si:Co (с)

Железо осаждается на поверхности por-Si относительно ровным слоем со слабо выраженным рельефом. Элементный анализ на сколах образцов por-Si:Fe показал присутствие Fe только в поверхностном слое. Кобальт также заполняет поры в самой верхней части пористого слоя, однако в глубине пор он осаждается преимущественно в виде отдельных гранул. Элементный анализ сколов образцов, полученных совместным осаждением двух металлов, показывает присутствие Fe и Co, сравнимое с образцами por-Si:Fe и por-Si:Co . Данные были подтверждены методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии. Анализ спектров УМРЭС для глубин анализа 20 и 60 нм (Рис. 12) показывает, что осаждение железа приводит к заметному уменьшению содержания оксидных фаз кремния (суммы SiO_x и SiO_2) и практически полному исчезновению фазы SiO_x , но появлению фазы силицида железа FeSi (~ 9 мол. %) при глубине анализа 20 нм, вклад которой на глубине анализа 60 нм не превышает погрешность моделирования (~5 мол. %).

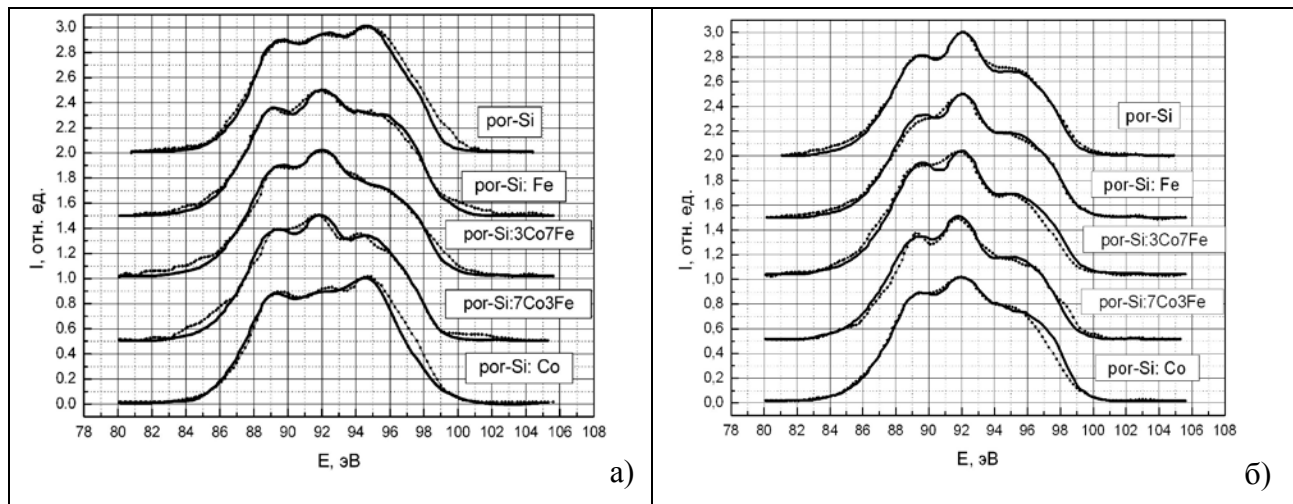


Рисунок 12. USXES Si $L_{2,3}$ спектры пористого слоя образцов с осаждёнными Co, Fe, соосаждёнными Co и Fe в соотношения 3:7 и 7:3, а также чистого por-Si. Время выдержки на атмосфере - 6 дней. Глубина анализа а) 20 нм; б) 60 нм.

При осаждении кобальта происходит небольшое увеличение степени окисления кремния в пористом слое, преимущественно до фазы SiO_2 , при сохранении относительного содержания оксидных и неокисленных фаз. И наблюдается образование фазы дисилицида кобальта CoSi_2 (~ 10 мол. %) по всей глубине анализа 60 нм.

Различное поведение двух металлов в композитах объясняется меньшим проникновением атомов железа в поры по сравнению с кобальтом. Образованием поверхностной пленки железа/оксида железа на пористом кремнии с ее последующим окислением можно объяснить также значительное снижение оксидных фаз кремния в поверхностном слое. Одновременно возникающие довольно существенные механические напряжения в этом слое приводят не только к снижению доступа в поры кислорода, но и способствуют разупорядочению Si. В результате большей химической активности атомов железа некоторое их количество формирует связи типа Fe-Si на поверхности пористого слоя.

Осаждение в por-Si менее химически активного кобальта не приводит к значительному уменьшению содержания оксидной фазы кремния (как суммы SiO_x и SiO_2), а лишь изменяет соотношения данных фаз в пользу стехиметрического оксида SiO_2 . При этом атомы Co проникает вглубь пор, образуя в них частицы нанометровых и даже субмикронных размеров.

В образцах с соосаждёнными Fe и Co при увеличении концентрации Co в растворе осаждения 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 FeSi и CoSi_2 .

Для образцов композитов por-Si3:Co7Fe и por-Si:7Co3Fe 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. Внедрение 3d – металлов в матрицу пористого кремния не влияет на положение «потолка» валентной зоны исследуемых образцов.

В XANES Si $L_{2,3}$ спектрах образцов, выдержанных на атмосфере в течение 20 дней (рисунок 13), отчётливо наблюдается край кремния в области 100-102 эВ, который соответствует аморфному кремнию (особенно в образцах с большим содержанием Co), что также подтверждается данными XPS.

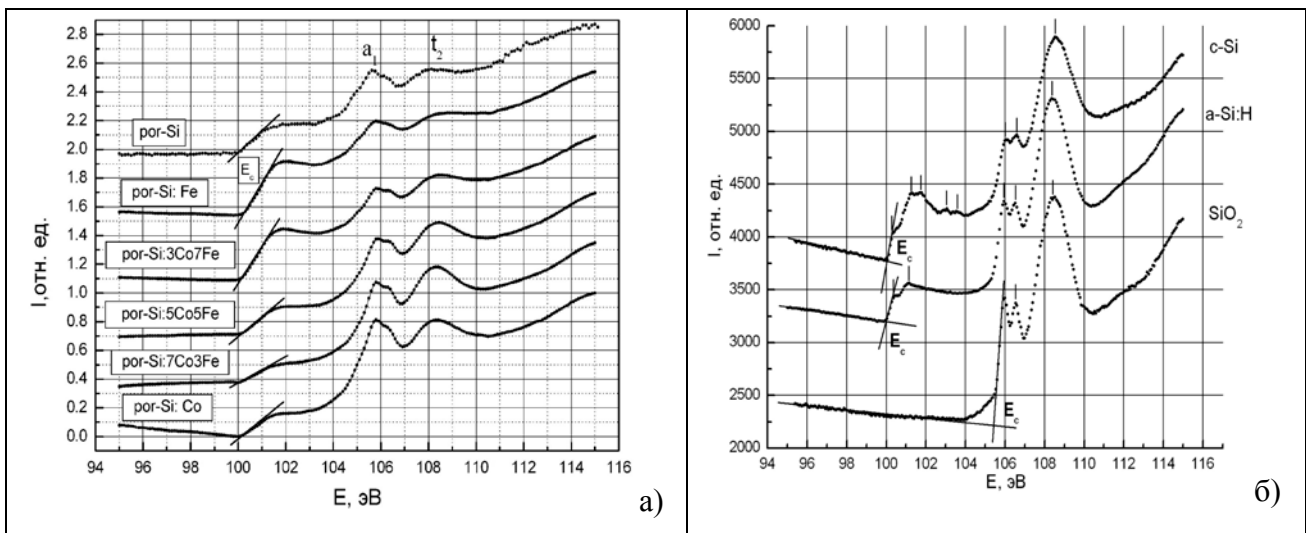


Рисунок 13. XANES Si $L_{2,3}$ спектры образцов а) исходного пористого кремния и образцов пористого кремния с осаждёнными Fe и Co (выдержка 20 дней, глубина анализа ~ 5 нм); б) эталонных соединений c-Si, аморфного кремния a-Si:H и стехиометрического SiO_2

Моделирование Fe и Co L_3 края экспериментально полученных спектров XANES образцов por-Si:Fe и por-Si:Co проводилось по принципу, аналогичному моделированию спектров USXES с использованием литературных эталонных спектров чистого железа и кобальта, а также их оксидов (рис. 14). Моделирование показало, что Fe в пористом слое присутствует в основном в виде Fe_2O_3 , с примесью оксидов FeO и Fe_3O_4 . Соотношение фаз $Fe_2O_3 : Fe_3O_4 : FeO = 0.5 : 0.3 : 0.2$. В качестве основных соединений кобальта в пористом слое с осаждённым Co выступают металлический кобальт и оксид Co_2O_3 в соотношении примерно 0.6:0.4. При выдержке на атмосфере в течение длительного времени (6 месяцев) у образцов исходного пористого кремния и у нанокomпозитов Fe и Co на его основе, на поверхности появляется оксидный слой кремния толщиной ≤ 5 нм, превышающий естественный слой оксида на монокристаллическом кремнии.

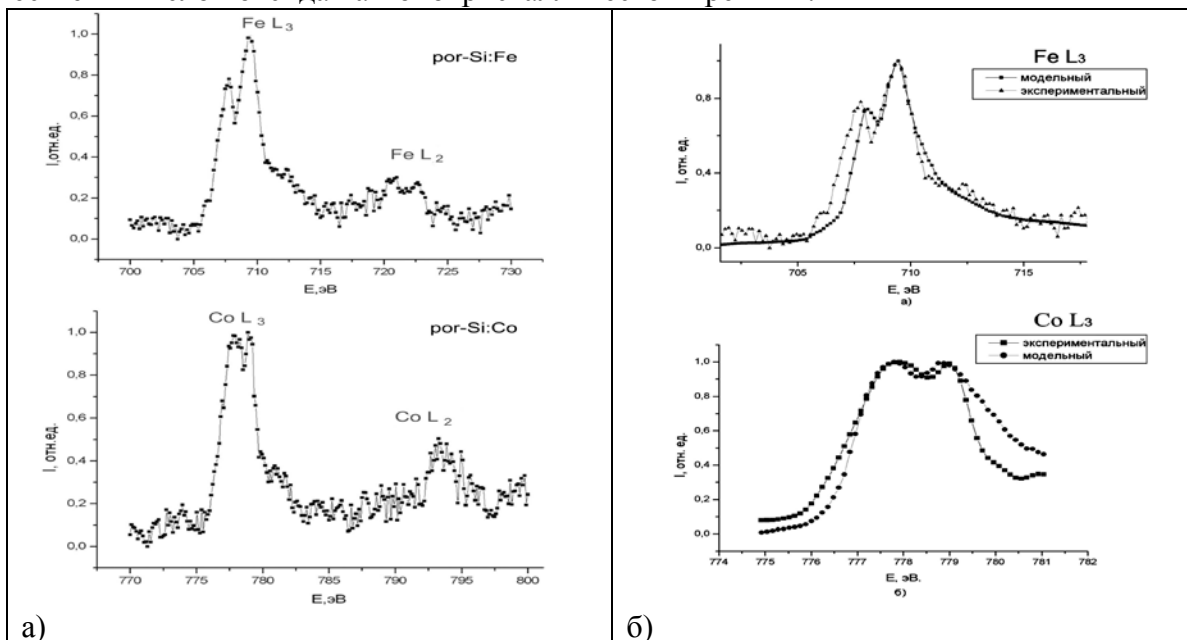


Рисунок 14. XANES а) L_α спектры Fe и Co в матрице пористого кремния (Fe L_α для образца por-Si:Fe - верх; Co L_α для образца por-Si:Co - низ); б) Экспериментальные и модельные XANES Fe L_3 спектры для образцов por-Si:Fe (верх) и Co L_3 для образцов por-Si:Co (низ).

По данным ИК-спектроскопии нанокomпозитов, хранившихся в естественных условиях более месяца, при незначительном влиянии электрохимического осаждения

кобальта, осаждение железа приводит к заметному увеличению полосы, соответствующей связям кремний-водород ($2050-2250 \text{ см}^{-1}$) что свидетельствует о том, что осаждение железа может способствовать сохранению водорода 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 форме и особенностям к спектру, полученному при осаждении того или иного металла.

Исследование фотолюминесцентных характеристик композитов показали, что пики ФЛ спектров образцов с Co и Ni при возбуждении источником с $\lambda = 250 \text{ нм}$ сдвинуты на 20 нм ($\sim 0.1 \text{ эВ}$) в сторону коротких длин волн относительно образцов por - Si и por - Si:Fe, что, вероятно, связано с изменениями в механизме ФЛ (рис. 15а). Полосы ФЛ нанокompозитов (ист. возбуждения $\lambda = 337 \text{ нм}$) выдержанные до съемки на атмосфере в течение 6 месяцев практически одинаковы по ширине и несколько различаются по интенсивности и расположению пика фотолюминесценции (рис. 15б).

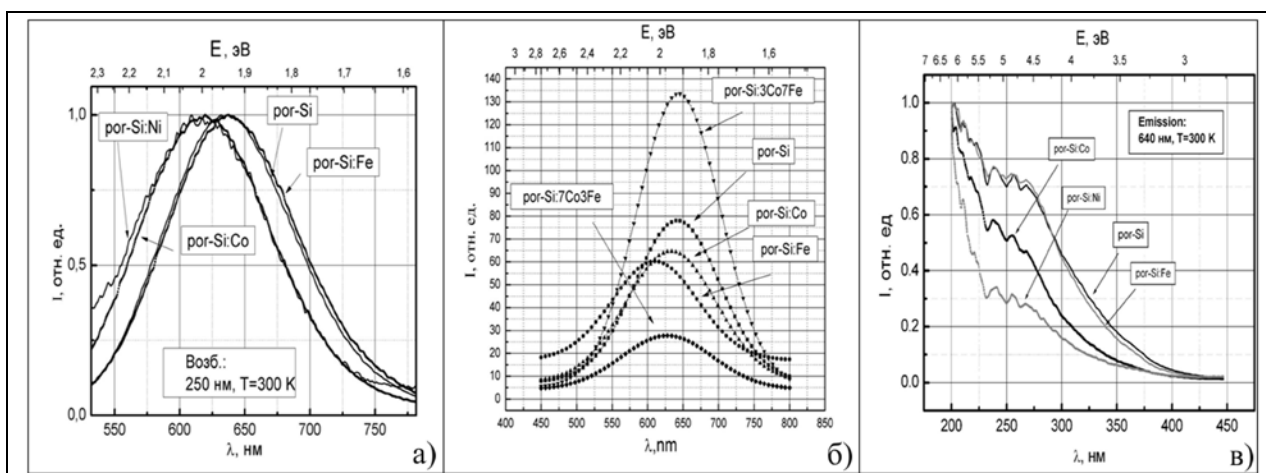


Рисунок 15. Спектры ФЛ образцов исходного por-Si и с осаждёнными 3d-металлами, а) нормированные на единицу, λ возб. = 250 нм; б) ненормированные спектры ФЛ, λ возб. = 337 нм; в) нормированные спектры возбуждения ФЛ. Время старения образцов 180 дней.

По истечении полугода после получения образцов интенсивность фотолюминесценции нанокompозита por-Si:3Co7Fe наблюдается существенно выше (в 2 раза), чем у исходного пористого кремния и других нанокompозитов серии. 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. Эти данные подтверждают предположение об уменьшении излучательного времени жизни экситонов у образцов с Co и Ni (и соответствующие изменения в спектре ФЛ).

Таким образом, исследования фотолюминесценции показывают, что оптические свойства нанокompозитов на основе пористого кремния с ферромагнетиками можно изменять путём введения определенного переходного металла или смеси металлов в матрицу пористого кремния. 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. На основании полученных результатов предложены топологические модели нанокompозитов и электронно-энергетические диаграммы 3d-металл/por-Si.

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. Показана

перспективность формирования гибридных наногетереструктур AlN/Si через буферный «податливый» слой пористого кремния (AlN/por-Si/Si).

При формировании композитов золь-гель методика позволяет добиться более равномерного распределения металла по глубине в поверхностном пористом слое по сравнению с электрохимической методикой. Тем не менее, сформированные **золь-гель методом** нанокompозиты в зависимости от параметров формирования и содержания внедряемого металла несколько различаются между собой как распределением размеров кластеров на поверхности, так и размерами пор. Исследования методом XPS показали, что в золь-гель композитах олово, например, присутствует, в основном в виде диоксида, с небольшой долей неокисленного металлического олова (рис. 16-18).

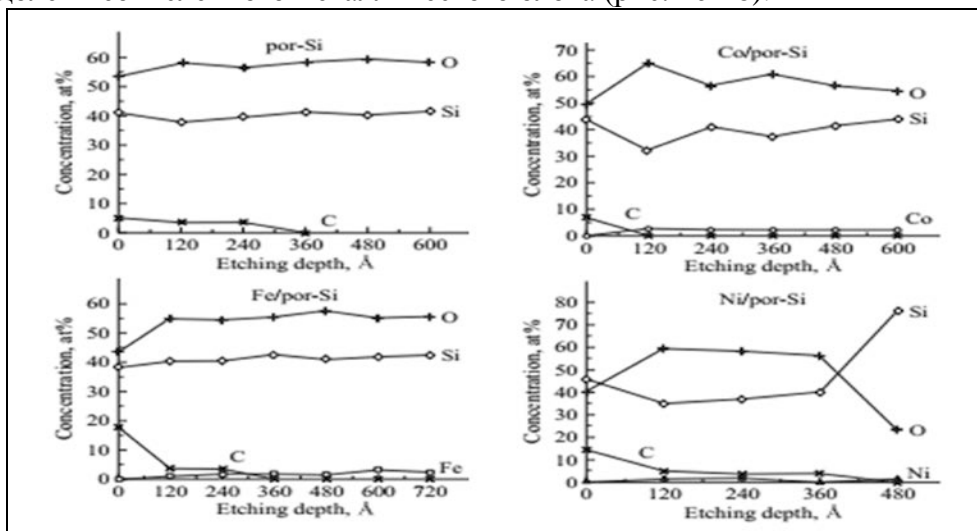


Рисунок 16. Профили относительной концентрации элементов в образцах por-Si с осажденными золь – гель методом металлами.

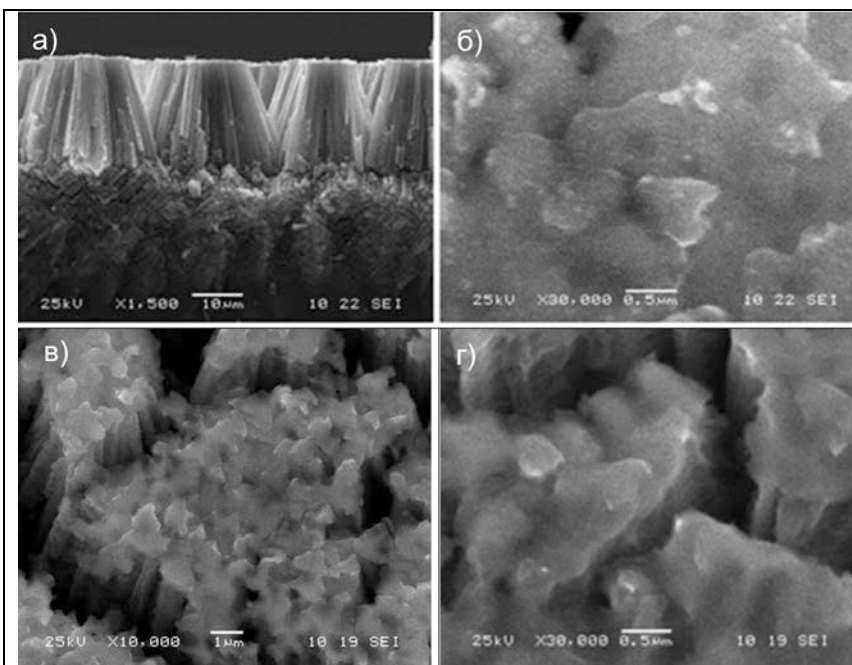


Рисунок 17. РЭМ - изображения а) типичного скола и поверхности нанокompозитов пористого кремния с осажденными золь-гель методом б) Sn, в) Co, г) Ni.

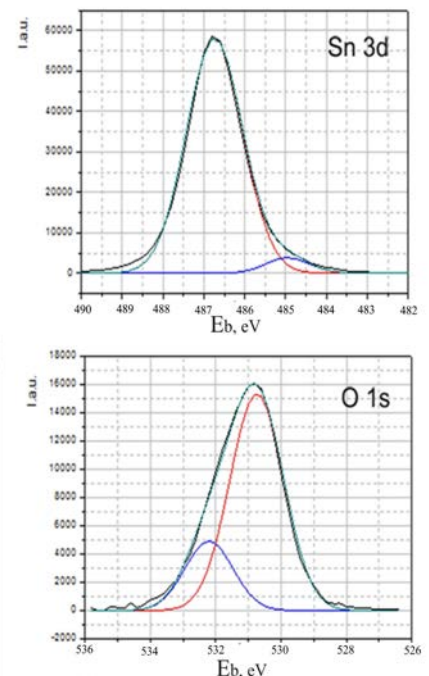


Рисунок 18. XPS Sn 3d5/2 и O1S спектры золь-гель нанокompозитов SnO₂-SiO₂.

Установлено, что золь-гель методика формирования композитов способствует, в соответствии с данными ИК-спектроскопии, сохранению водорода в порах, благодаря покрытию поверхности пор металлооксидной пленкой.

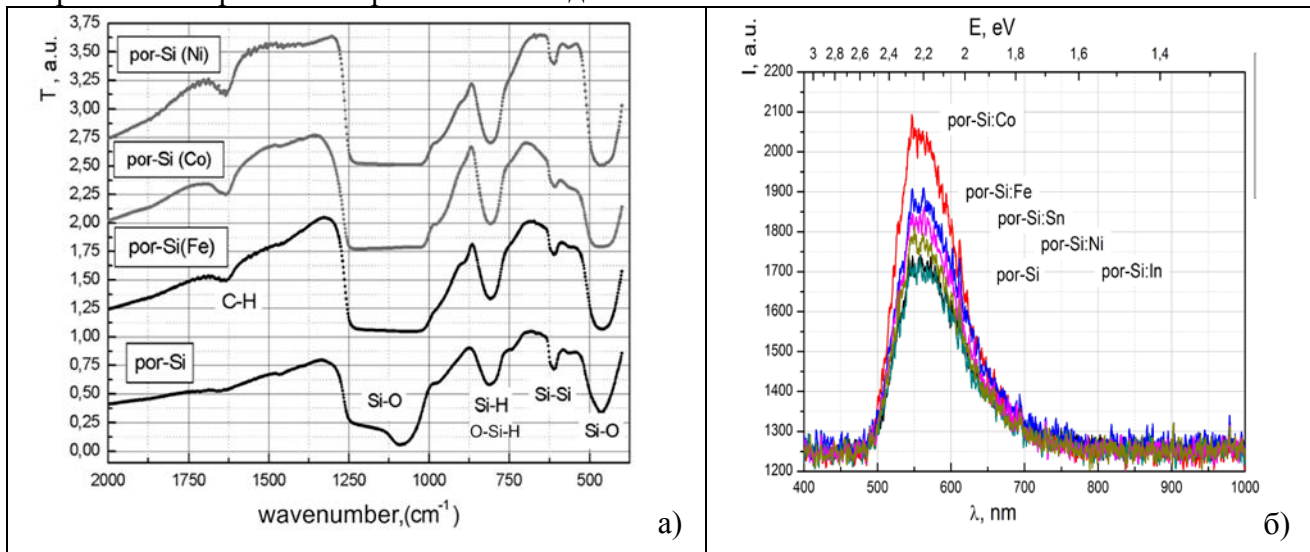


Рисунок 19. а) ИК-спектры и б) ФЛ-спектры золь-гель нанокompозитов на основе *por-Si* (λ возб = 405 нм, 6 месяцев после получения образцов).

Показано, что осаждение металлооксидных пленок 3d-металлов золь-гель методом на поверхность пористого кремния способствует повышению интенсивности/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.

При осаждении металлооксидов золь-гель методом на подложки пористого кремния, по сравнению с подложками из стекла и пластин *c-Si*, наблюдается наибольшая чувствительность (S) к газам-реагентам (табл. 1). Показано, 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 увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа «электронный нос».

Таблица 1. Значения чувствительности для образцов композитов на основе пористого кремния и ($S_{Re} = Re_{атм}/Re_{газ}$, $S_{Im} = Im_{атм}/Im_{газ}$)

Материал подложки	Осажденный металлооксид	Атмосфера	S_{Re}	S_{Im}
<i>por-Si</i>	-	пары ацетона	1,44	1,61
<i>c-Si</i>	Fe_2O_3	пары ацетона	0,35	0,11
<i>por-Si</i>		пары ацетона	0,63	0,54
<i>c-Si</i>	SnO_2	пары ацетона	1,02	0,84
<i>por-Si</i>		пары ацетона	0,76	1,28
<i>c-Si</i>	NiO	пары ацетона	0,45	0,54
<i>por-Si</i>		пары ацетона	2,84	2,39
<i>c-Si</i>		пары этанола	0,31	0,46
<i>por-Si</i>		пары этанола	1,94	1,9

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.

Исследование сформированных *магнетронным распылением* олова нанокompозитов пористого кремния с осажденными тонкими слоями олова различной (более чем в два раза, 50 нм и 20 нм) толщины методами РЭМ и XPS показало, что сформированные в поверхностных слоях образцов нанокompозиты 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) в сторону преобладания оксидных и субоксидных фаз олова в нанокompозитах. При этом доля окисленного олова в фазовом составе композитов уменьшается от поверхности к объему образца.

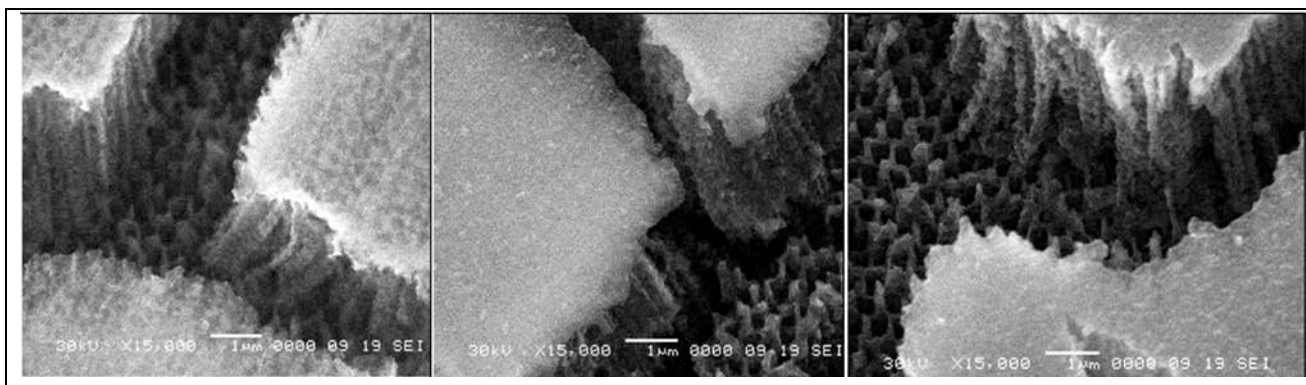


Рисунок 20. РЭМ - изображения поверхности исходного por-Si, «тонкого (20 нм)» и «толстого (50 нм)» композита с нанесенным магнетронным распылением Sn (слева направо).

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.

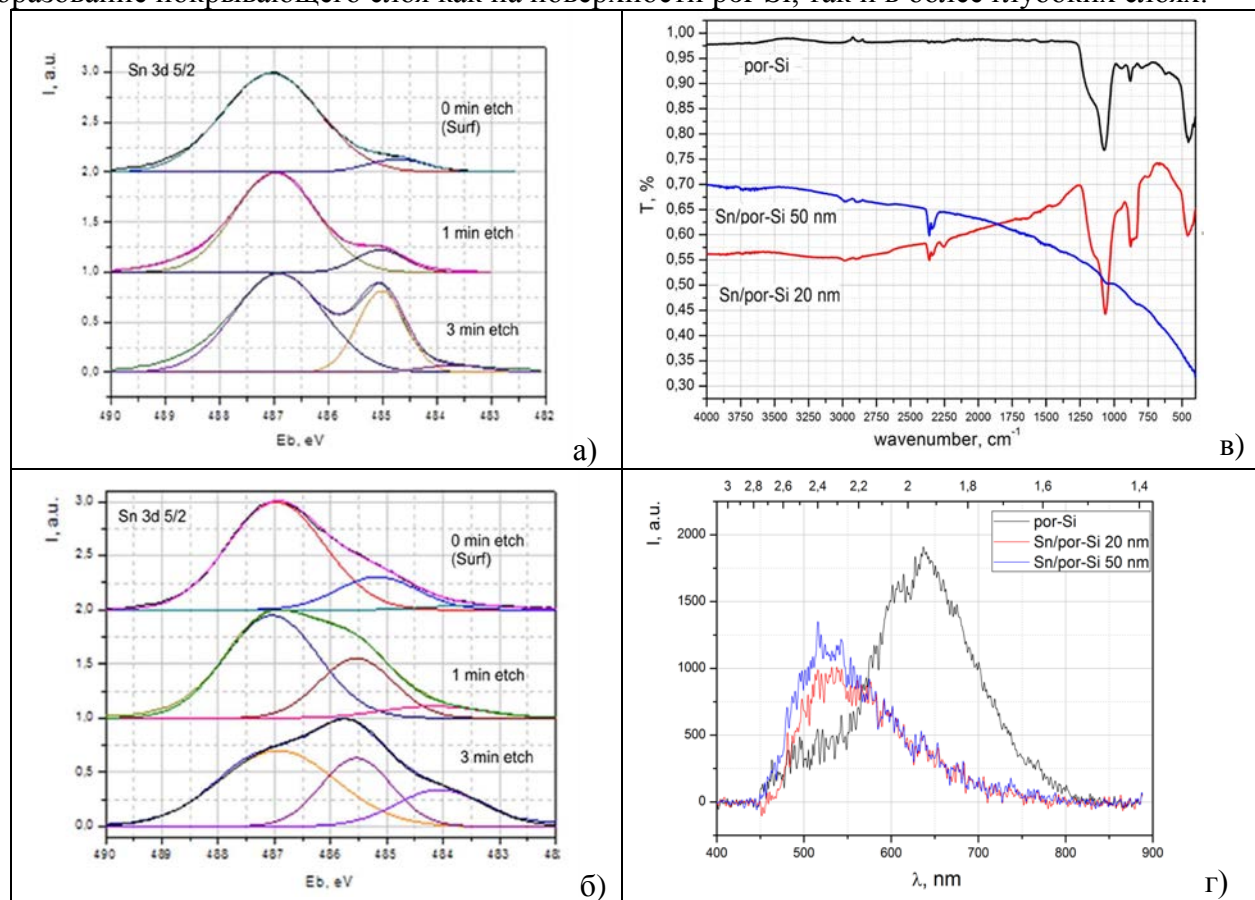


Рисунок 21. XPS Sn 3d_{5/2} спектры а) «толстого» и б) «тонкого» композита Sn/por-Si для разной глубины анализа (~1, 3, 7 нм); в) ИК и г) ФЛ спектры образцов исходного por-Si, «толстого» и «тонкого» композита Sn/por-Si (λ возб = 405 нм).

В том случае, 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 композите подтверждено наблюдением уровня поверхностных плазмонов при 507.7эВ. Пик ФЛ полученной структуры наноконкомпозитов (520 нм) существенно сдвигается в сторону меньших длин волн по сравнению с por-Si (650 нм) при заметном снижении интенсивности.

Методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (МПЭ ПА) на подложках Si(111) и por-Si/c-Si(111) сформированы интегрированные гетероструктуры с нанокolonчатой морфологией слоя In_xGa_{1-x}N гексагональной сингонии при значении x~0.33. Анализ распределения размеров нанокolonн In_xGa_{1-x}N на поверхности двух типов образцов (Рисунок 25) показывает, что в случае эпитаксиального роста такой структуры на por-Si большинство нанокolonн (>75%) имеют размер ~40нм, в то время как при росте на c-Si размер колонн статистически варьируется в пределах 20 – 60 нм.

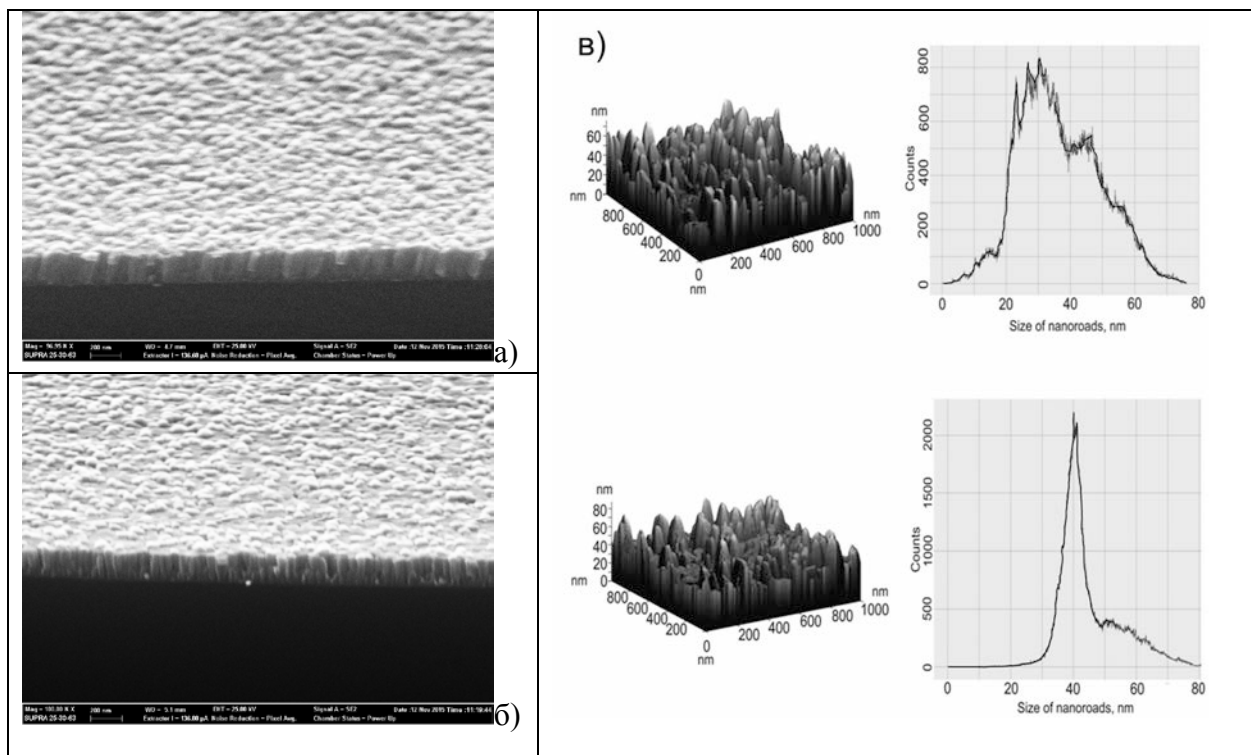


Рисунок 22. РЭМ-изображения образцов In_xGa_{1-x}N, полученных на подложках а) кристаллического (a_cryst), и б) нанопористого кремния (a_por). в) АСМ-данные: верх) рельеф поверхности и распределение по размерам нанокolonок In_xGa_{1-x}N на поверхности образца a_cryst (на c-Si); низ) на поверхности образца a_por (на por-Si).

Основные параметры, характеризующие кристаллическую структуру нанокolonчатой пленки In_xGa_{1-x}N, такие как параметры кристаллической решетки, их расхождение с параметрами монокристаллической подложки кремния и возникающие в этом случае напряжения, могут быть определены из прямых рентгенодифракционных измерений кривых качания (рисунок 23).

Установлено, что формирование гетероструктуры с нанокolonчатой морфологией пленки In_xGa_{1-x}N на подложке por-Si/c-Si(111) методом МПЭ ПА азота с использованием буферного пористого слоя por-Si приводит к более равномерному росту гетероструктуры, снижению механических напряжений и плотности дефектов по сравнению с аналогичными характеристиками In_xGa_{1-x}N/c-Si без буферного слоя (Таб 2).

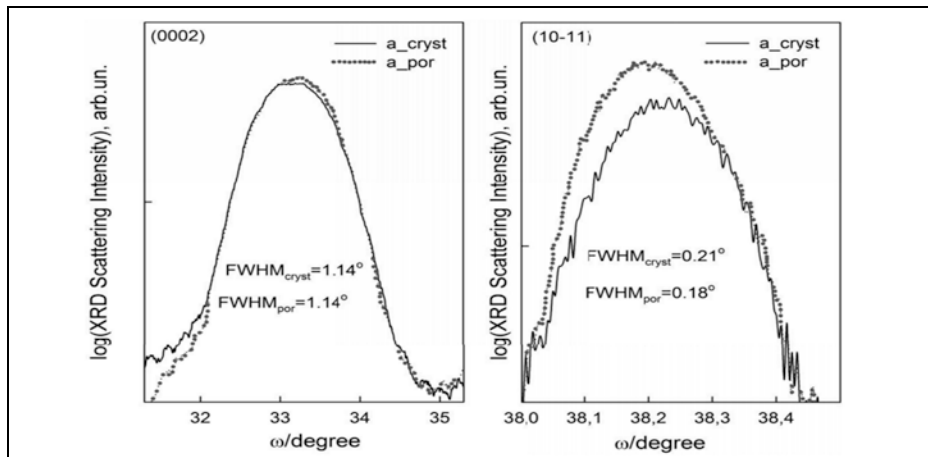


Рисунок 23. Экспериментальные кривые качания для образцов в геометрии 2θ - ω . а – съемка рефлекса (0002); б - съемка рефлекса $(10\bar{1}1)$.

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа (ϵ_{xx} и ϵ_{zz} - компоненты деформации, ρ_{screw} , ρ_{edge} , -плотности винтовых и краевых дислокаций, D – коэф искажения)

	c	a	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	ρ_{screw} , cm^{-1}	ρ_{edge} , cm^{-1}	Distortion D
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

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 наноколонн $In_xGa_{1-x}N$ 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 наноколоннами сечением в пределах 20 – 60 нм.

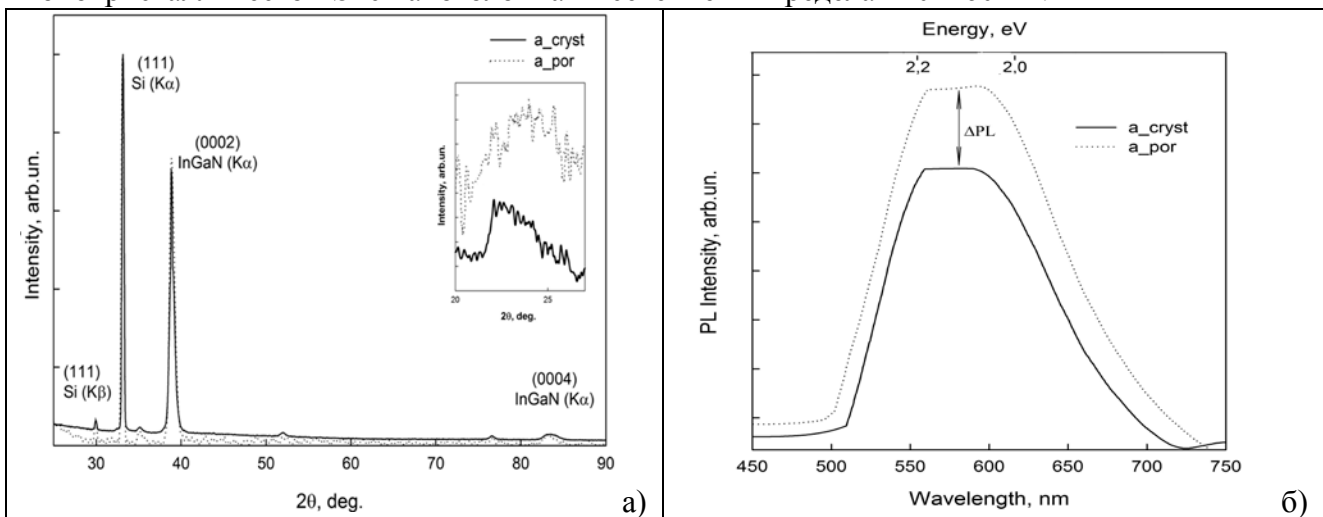


Рисунок 24. Дифрактограммы образцов гетероструктур $In_xGa_{1-x}N$, выращенных на кристаллическом и пористом кремнии. б) Фотолуминесценция эпитаксиальных пленок ($\lambda_{возб} = 266$ нм) $In_xGa_{1-x}N$ при комнатной температуре.

Интенсивность квантового выхода от образца гетероструктуры $In_xGa_{1-x}N$ /por-Si/c-Si в области 550 нм на $\sim 25\%$ выше, чем интенсивность гетероструктуры без буферного слоя при одинаковой полуширине эмиссионной линии. Таким образом, предложенный подход к интеграции соединений типа A3N и кремниевой подложки с помощью переходного пористого слоя кремния имеет высокие перспективы относительно внедрения в стандартные технологии оптоэлектроники.

В пятой главе представлены особенности формирования, состав и функциональные характеристики низкоразмерных органо-неорганических гибридных систем на основе пористого кремния для медицинских применений, механизмы сорбции/десорбции нейротропных лекарственных средств «Винпоцетин» и «Афобазол», а также органического красителя Родамин Б на поверхности пористого кремния. Показано, что полученные системы доставки обладают *in vitro* пролонгированным действием, сравнимым со степенью высвобождения данных лекарственных веществ из микрокапсулированных форм.

Методикой электрохимического травления с последующим измельчением пористого слоя получены нанопорошки различного размера и состава (рис. 25). Показано влияние размера частиц и состава химических связей поверхности нанопорошков кремния на их реакционную способность (рис. 26).

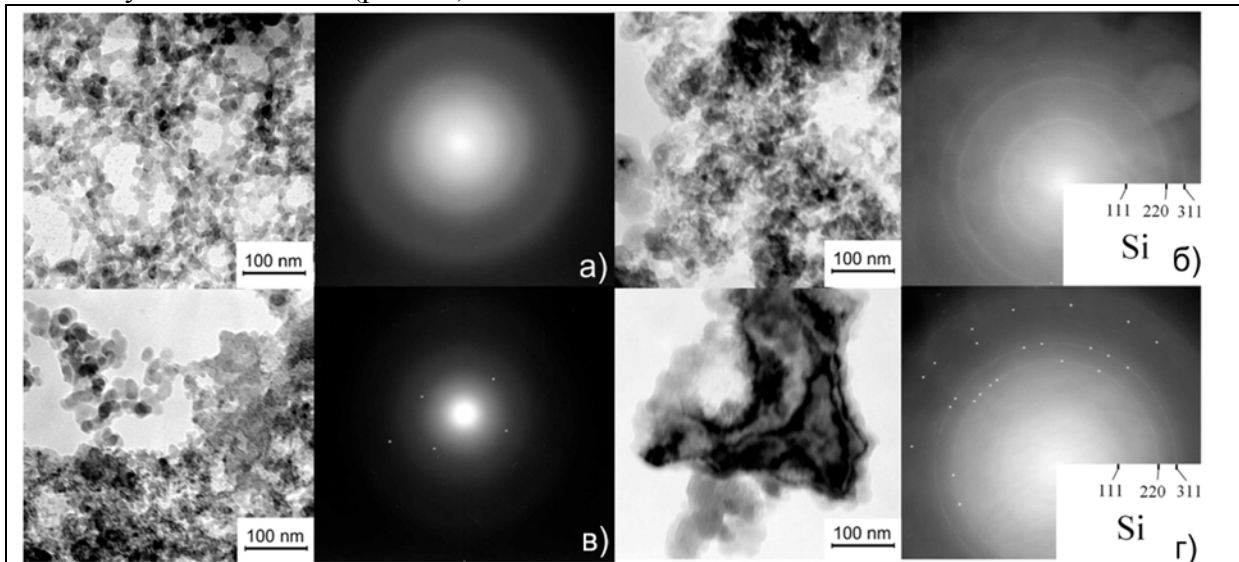


Рисунок 25. ПЭМ - изображения и общая дифракция порошков а) «Полисорб», б) НК1, в) НК2, г) НК3.

Установлено, что наиболее химически активным является нанопорошок из пористого кремния с самой большой удельной площадью поверхности, обладающей значительным количеством связей кремний – водород. В качестве образцов сравнения использовались порошок *c*-Si с частицами микронных размеров и наночастицы SiO₂ («Полисорб»). Колебания рН – фактора для нанопорошков *por*-Si в дистиллированной воде может быть объяснено конкурирующими механизмами адсорбции/десорбции на оборванных связях кремния, связях кремний-кислород и кремний-водород.

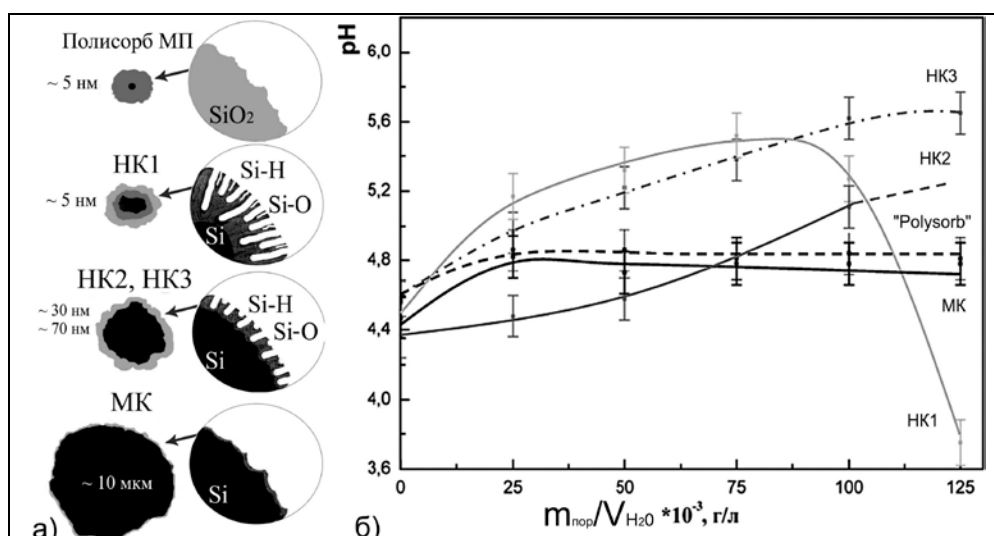


Рисунок 26. а) Топологические модели порошков на основе кремния; б) зависимости изменения рН дистиллированной воды от концентрации нанопорошка кремния в растворе.

Микрокристаллический порошок кремния и наноразмерный коллоидный SiO_2 при добавлении в дистиллят проявляют слабую реакционную способность, практически не зависящую от концентрации добавленных порошков.

ФЛ порошка 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, что наглядно демонстрирует нам основной квантово-размерный механизм ФЛ исследуемых структур на основе por-Si (рис. 27). В порошках из por-Si , разделенных центрифугированием, с помощью UV-спектроскопии определены энергии прямых переходов, лежащие в области 2.3-2.5 эВ для более легких частиц с размерами нанокристаллов ~ 2 нм, и в области 1.8-2 эВ для более тяжелых фракций нанопорошков с размерами нанокристаллов ~ 3 нм.

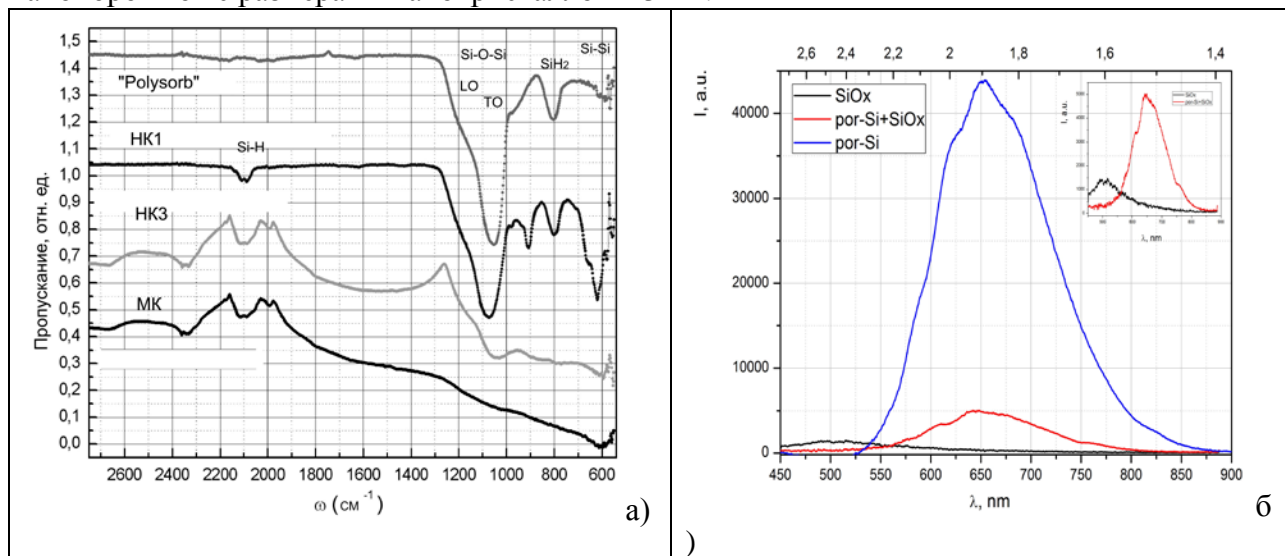


Рисунок 27. ИК-спектры пропускания и спектры ФЛ порошков и наноструктур: por-Si , пленки SiO_x (300нм) на c-Si , и порошка пористого кремния, механически отделенного и помещенного на поверхность пленки SiO_x . На вставке: спектр ФЛ пленки SiO_x , порошка $\text{por-Si} + \text{SiO}_x$ (λ возб = 405 нм).

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.

Сравнительный анализ ИК-спектров образцов исходного пористого кремния и образцов после осаждения афобазола (Рис. 28) показывает заметное присутствие афобазола на поверхности пористого кремния, что проявляется в виде появления дополнительных выраженных особенностей спектра в области 1200-1750 cm^{-1} , в том числе характерных пиков поглощения в области 1440-1470 cm^{-1} , а также полос в областях 2800-2900 cm^{-1} и 3000-3600 cm^{-1} . Это свидетельствует, в целом, о сохранении алифатических групп (C_xH_y) и пурина (C_xN_y) и показывает отсутствие заметного химического взаимодействия между афобазолом и кремнием, т.е. о возможности высвобождения препарата в неизменном виде.

Сравнительный анализ ИК-спектров образцов исходного пористого кремния и образцов после осаждения винпоцетина (Рис. 28) показывает присутствие винпоцетина на поверхности пористого кремния, что проявляется в виде появления дополнительных выраженных особенностей спектра в области 1200-1750 cm^{-1} , в том числе соответствующих винпоцетину пиков поглощения в области при 1720, 1607, 1680 cm^{-1} .

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).

Установлено, что полученные системы доставки на порошках из пористого кремния обладают *in vitro* пролонгированным действием, сравнимым со степенью высвобождения данных лекарственных веществ из микрокапсулированных форм. Таким образом, показана возможность использования порошков из пористого кремния в качестве средства пролонгированной доставки афобазола, винпоцетина и перспективность дальнейших фармакологических исследований.

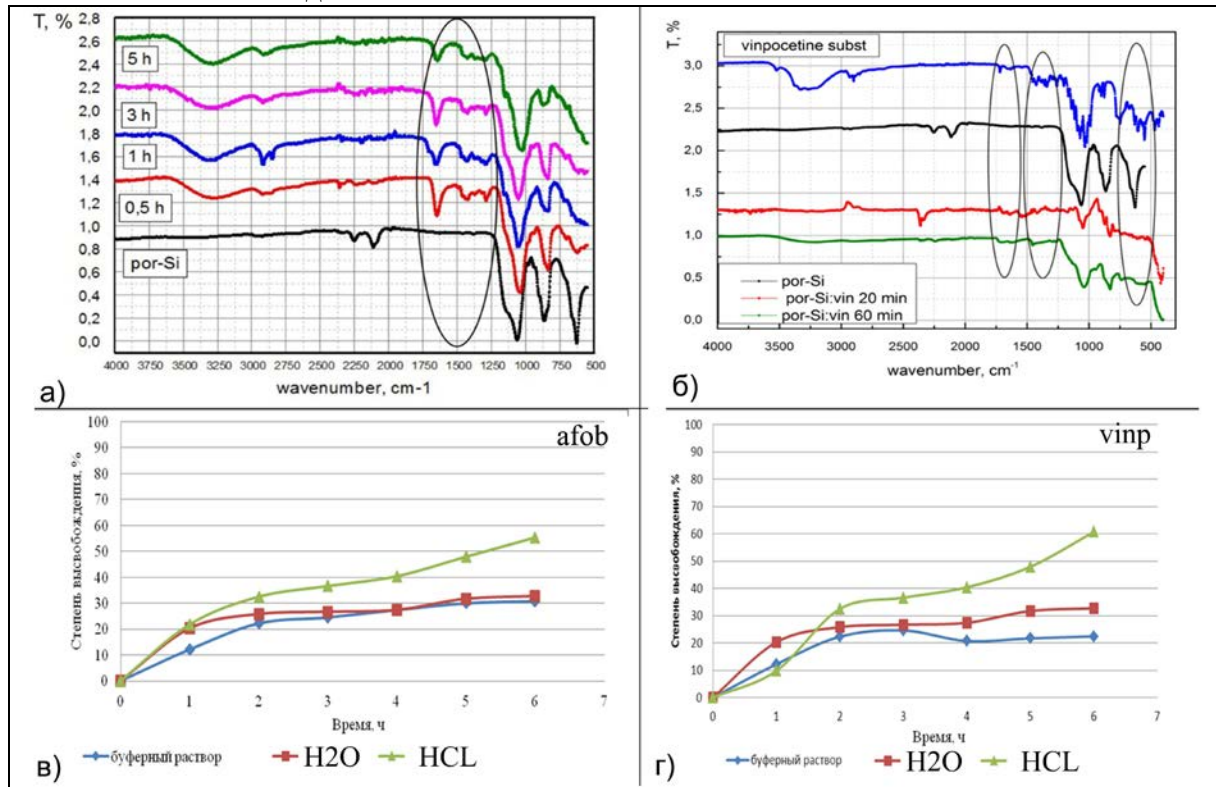


Рисунок 28. ИК-спектры пропускания пористого кремния с осажденным а) афобазолом, б) винпоцетином в зависимости от времени осаждения; динамика высвобождения в) афобазола г) винпоцетина из наночастиц в различные среды.

Кроме того, сравнение энергий Гиббса десорбции винпоцетина с поверхности незамещенного кремния (с-Si) и кремния с группами –Н и –ОН 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 рН (6.8 и 7.0). 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.

Для органического красителя Родамин Б было показано, что адсорбция на пористый кремний 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 (рис. 29), 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 (Рис. 30).

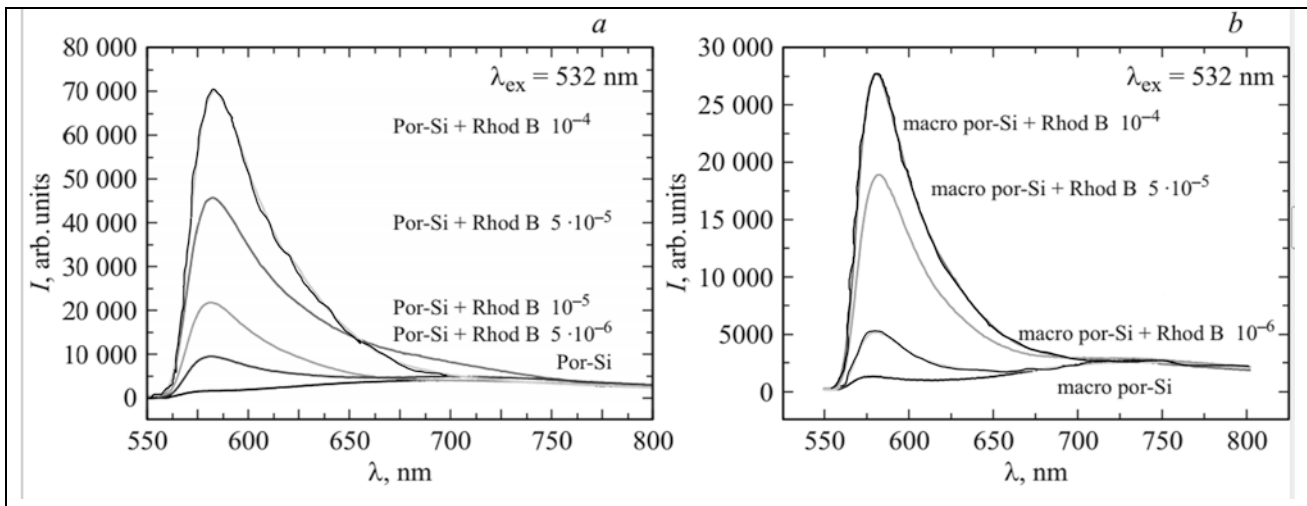


Рисунок 29. Спектры фотолуминесценции образцов а) мезо и б) макропористого кремния с осажденным родамином Б, $\lambda_{\text{возб}}=532$ нм.

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 (рис. 30). 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 Rhod B.

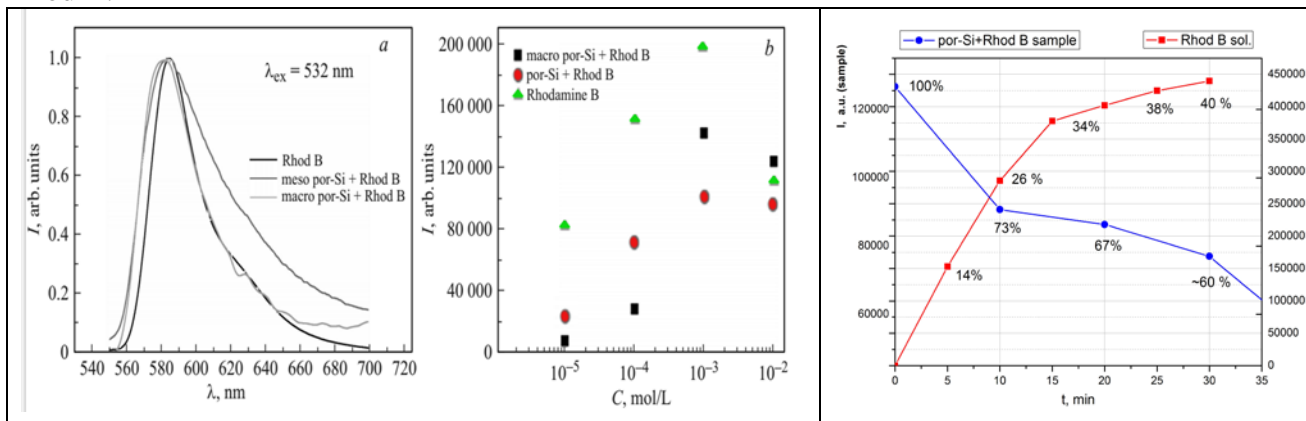


Рисунок 30. а) Нормированные спектры ФЛ образцов макро и мезо por-Si с осажденным красителем (конц от 10^{-5} моль/л), а также исходного раствора красителя с конц. 10^{-5} моль/л, возб. 532 нм; б) зависимость интенсивности пика в растворе родамина и на образцах мезо- и макро por-Si с родамином Б от концентрации красителя. $\lambda_{\text{ex}} = 532$ нм. в) зависимости изменения интенсивности ФЛ при десорбции красителя в растворе и на поверхности образца.

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 нанокompозитов 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 нанокompозитах Sn/ por-Si пик ФЛ смещается в сторону больших энергий на максимальную величину до ~ 2.4 эВ (520 нм), по сравнению с por-Si ~ 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 ~ 2.1 эВ от гетероструктуры $\text{In}_{33}\text{Ga}_{67}\text{N}/\text{por-Si}(111)/\text{Si}(111)$ 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 por-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 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Investigations of the composition of macro-, micro- and nanoporous silicon surface by ultrasoft X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy./ A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, E.P. Domashevskaya, A.N. Bel'tyukov, F.Z. Gil'mutdinov // Applied Surface Science.- 2015.- 359.- 550–559.

2. Structural, optical and morphological properties of hybrid heterostructures on the basis of GaN grown on compliant substrate por-Si(111) / P.V. Seredin, A.S. Lenshin, A.M. Mizerov, Harald Leiste, Monika Rinke // *Applied Surface Science*.- 2019.- 476.- 1049–1060.

3. Preparation and degradation of the optical properties of nano, meso-, and macroporous silicon/A.S. Lenshin ,P.V. Seredin, B.L. Agapov, D.A. Minakov, V.M. Kashkarov // *Materials Science in Semiconductor Processing*.- 2015.- V. 30.- P.25–30.

4. Origins of photoluminescence degradation in porous silicon under irradiation and the way of its elimination/ A.S. Lenshin, P.V. Seredin, V.M. Kashkarov, D.A. Minakov // *Materials Science in Semiconductor Processing*.- 2017.- 64.- P. 71–76.

5. Ultrathin nano-sized Al₂O₃ strips on the surface of por-Si. / P.V. Seredin, A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, A.N.Lukin, I.N.Arsentiev, A.D.Bondarev, I.S.Tarasov//*Materials Science in Semiconductor Processing*.- 2015- 39.- P. 551–558.

6. Investigations of nanoreactors on the basis of p-type porous silicon: Electron structure and phase composition./ A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, Yu. M. Spivak, V.A. Moshnikov // *Materials Chemistry and Physics*.-2012.- V. 135.-Iss. 2–3. P. 293–297

7. Porous silicon with embedded metal oxides for gas sensing applications/ V. A. Moshnikov, I. Gracheva, A. Lenshin et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*.-2012.-V. 358.- Iss. 3.- P. 590–595.

8. 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.- Vol. 6.- P. 337–338 .

9. Composition of nanocomposites based on thin layers of tin on porous silicon formed by magnetron sputtering/ A.S. Lenshin, V.M. Kashkarov, E.P. Domashevskaya, P.V. Seredin, S.V. Ryabtsev, A.N. Bel'tyukov, F.Z. Gil'mutdinov // *Physica B*.-2017.- 504.- P. 1–8

10. Influence of por-Si sublayer on the features of heteroepitaxial growth and physical properties of In_xGa_{1-x}N/Si(111) heterostructures with nanocolumn morphology of thin film/ P.V. Seredin, D.L. Goloshchapov, A.S. Lenshin, A.M. Mizerov, D.S. Zolotukhin// *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. -2018. - 104.- P. 101–110.

11. Investigations of Porous Silicon with Deposited 3D-Metals by Auger- and Ultrasoft X-Ray Emission Spectroscopy. / E. P. Domashevskaya, A. S. Lenshin, V. M. Kashkarov, I. N. Shabanova, and N. A. Terebova.//*Journal of Nanoscience and Nanotechnology* . - 2012. - V. 12, . - №11 . - P. 8806-8810

12. Леньшин А.С. Особенности оптических характеристик пористого кремния и их модификация с использованием химической обработки поверхности //Физика и техника полупроводников. – 2018. -том 52, -вып. 3, с. 342-348.

13. Состав и строение слоев нанопористого кремния с гальванически осажденным Fe и Co / В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, А.Е. Попов и др. // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2008. – Т.72, №4. - С. 484 – 490.

14. Исследование поверхностных слоев пористого кремния с внедренными металлами Fe, Co и Ni методами Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии./ Э. П. Домашевская, А. С. Леньшин, В. М. Кашкаров, И. Н. Шабанова, Н. С. Теребова // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*.- 2012.- № 2.- С. 11–16

15. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния. / А.С.Леньшин, В.М. Кашкаров, С.Ю. Турищев, М.С.Смирнов, Э.П. Домашевская // *Журнал технической физики*.- 2012. - т.82.- вып. 2.- С. 150-152.

16. Леньшин А.С. Исследования морфологических особенностей роста и оптических характеристик многослойных образцов пористого кремния, выращенных на подложках n-типа с эпитаксиально нанесенным p+-слоем./ А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В. Середин, Д.А. Минаков, Б.Л. Агапов, М.А. Кузнецова, В.А. Мошников, Э.П. Домашевская//*Физика и техника полупроводников*. - 2012. - том 46. - вып. 8. - С. 1101-1107

17. Химическая модификация поверхности пористого и профилированного кремния в растворе акриловой кислоты./ В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, П.В. Середин, Б.Л. Агапов,

- В.Н. Ципенюк// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2012.- № 9.- С. 80–86.
18. Состав и реакционная способность нанопорошков пористого кремния./ А. С. Леньшин, В. М. Кашкаров, Д. Л. Голощапов, П. В. Середин, К. А. Полуместная, Е. В. Мараева, С. А. Солдатенко, Ю. А. Юраков, Э. П. Домашевская //Неорганические материалы, 2012.- т. 48.- № 10.- С. 1091–1096.
19. Иванников С.Н. Особенности фотоэмиссии органических красителей в матрице пористого кремния/ С.Н. Иванников, И.В. Кавецкая, В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин. //Письма в ЖТФ.- 2012.- т. 38, вып. 23 . - С. 77-82.
20. Оптические свойства пористого кремния, обработанного в тетраэтилортосиликате/ А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, В.Н. Ципенюк, П.В. Середин, Б.Л. Агапов, Д.А. Минаков, Э.П. Домашевская. //Журнал технической физики. - 2013.- том 83.-вып. 2. - С. 36-140.
21. Особенности структурных и оптических свойств пористого кремния, полученного в р+-эпитаксиальном слое на n-Si(111)/ А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, Д.А.Минаков, Б.Л.Агапов, Э.П.Домашевская, В.В.Ратников, Л.М.Сорокин // ЖТФ, 2013.- т. 83.- вып. 3.- С. 96-100.
22. Особенности формирования золь-гель методом композитов 3d-металл/пористый кремний и их оптические свойства/ А.С. Леньшин , П.В. Середин , Д.А. Минаков , В.М. Кашкаров , Б.Л. Агапов , Э.П. Домашевская , И.Е. Кононова , В.А.Мошников , Н.С. Теребова , И.Н. Шабанова // Физика и техника полупроводников. -2014.-том 48.- вып. 4. – С. 570 - 575.
23. Исследования наноразмерных пленок Al₂O₃, полученных на пористом кремнии методом ионно-плазменного распыления/ П.В. Середин, Д.Л. Голощапов, А.С. Леньшин, А.Н. Лукин, И.Н. Арсентьев, А.Д. Бондарев, И.С. Тарасов. //Физика и техника полупроводников. - 2015. - том 49. - вып. 7. - С. 936-941
24. Особенности изменения с течением времени оптических характеристик нано-, мезо- и макропористого кремния/ А.С.Леньшин , В.М. Кашкаров , П.В. Середин , Д.А. Минаков , Э.П. Домашевская // ЖТФ.- 2015.-т. 85.- вып. 7, С. 151-155.
25. Изучение роли полиакриловой кислоты в процессе модификации поверхности пористого кремния с целью усиления и стабилизации его фотолюминесценции/ И. В. Кавецкая, В.М. Кашкаров, П. В. Середин, Д. А. Минаков, А. С. Леньшин// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2015. - № 8. - С. 89–92
26. Особенности формирования золь-гель методом наноструктурированных систем на основе оксидов олова и индия в матрице пористого кремния и их оптические свойства./ А.С.Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В.Середин , Д.А.Минаков , И. Е.Кононова, В. А. Мошников // Физика и химия стекла.- 2015.- Т. 41.-№4-с. 558-564.
27. Исследование процессов деградации оптических свойств мезо- и макропористого кремния при воздействии имитатором солнечного излучения/В.С. Левицкий, А.С. Леньшин, П.В. Середин, Е.И. Теруков// Физика и техника полупроводников.- 2015.- том 49.- вып. 11.- С. 1540-1545.
28. Исследование особенностей осаждения органического красителя Родамин Б на поверхность пористого кремния с различным размером пор/ А.С. Леньшин, П.В. Середин, И.В. Кавецкая, Д.А. Минаков, В.М. Кашкаров//Физика и техника полупроводников.- 2017.- том 51.- вып. 2.- С. 193-197.
29. Состав нанокompозитов из тонких слоев олова на пористом кремнии, сформированных методом магнетронного распыления/ А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, Э.П. Домашевская, П.В. Середин, А.Н. Бельтюков, Ф.З. Гильмутдинов. //Физика твердого тела.- 2017.- том 59.- вып. 4.- 773-782.
30. Полковникова Ю. А. Наночастицы с нейротропными лекарственными средствами на основе пористого кремния/ Ю. А. Полковникова, А. С. Леньшин, П. В. Середин, Д. А. Минаков. //Неорганические материалы.- 2017.- том 53.- № 5.- с. 479–485.
31. Полковникова Ю. А. Исследования по разработке наночастиц с афобазолом на

основе пористого кремния/ Ю. А. Полковникова, А. С. Леньшин, П. В. Середин. //Биофармацевтический журнал. 2017.- Т. 9.- №2.- С. 43-47

32. Моделирование и анализ молекулярной динамики систем «кремний - растворитель - винпоцетин» и «диоксид кремния - растворитель - винпоцетин»/ Ю. А. Полковникова, А. С. Леньшин, А.А.Глушко, О.М. Хишова //Разработка и регистрация лекарственных средств.- 2017.- № 4 (21) .- С. 44-49.

33. Полковникова Ю. А. Квантово-химическое моделирование десорбции винпоцетина с поверхности частиц кремния и диоксида кремния/ Ю. А. Полковникова, А. С. Леньшин, А.И. Сливкин.//Химико-фармацевтический журнал.- 2019.- Т. 53.- №2.- С. 57-61

34. Исследование влияния переходного слоя нанопористого кремния на атомное и электронное строение, а также оптические свойства гетероструктур $A_3N/por-Si$, выращенных методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии/ П.В. Середин, А.С. Леньшин, Д.С. Золотухин, Д.Л. Голощапов, А.М. Мизеров, И.Н. Арсентьев, А.Н. Бельтюков//Физика и техника полупроводников.- 2019.- т. 53.- вып. 7.-С. 1010-1016

Монографии:

1. Особенности формирования пористого кремния и его нанокompозитов : монография / А.С. Леньшин.— Саарбрюккен : Lap Lambert Academic Publishing, 2013 .— 218 с. — Тираж не указан. 13,6 п.л. — ISBN 978-3-659-41683-5.

2. Исследование, технология и использование нанопористых носителей лекарств в медицине//Под ред. Акад РАН В.Я, Шевченко, акад РАН О.И. Киселева, проф. В.Н. Соколова.-Спб.:Химиздат. 2015.-368 с. ISBN 978-5-93808-255-7

Патенты по теме диссертации

1. Способ получения нанопорошков пористого кремния: патент на изобретение № 2652259 Рос. Федерация: С01В 33/021, С25В 1/00 /А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В.Середин, заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет.- №2017105546,заявл. 20.02.2017, опубл.: [25.04.2018](#) Бюл. № [12](#)

2. Способ получения нанопрофилированной ультратонкой пленки Al_2O_3 на поверхности пористого кремния: патент на изобретение №2634326 Рос. Федерация H01L 21/316, B82B 3/00 /А.С. Леньшин, П.В.Середин, И. Н.Арсентьев, А. Д.Бондарев, И. С. Тарасов, заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет.- №2015151596,заявл. 01.12.2015, , опубл.: 25.10.2017 Бюл. № [30](#)

3. Способ получения порошков пористого кремния: патент на изобретение № [2572128](#) Рос. Федерация С01В 33/021 , В82В 3/00 / А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, П.В.Середин, заявитель и патентообладатель Воронежский государственный университет.- №2014131500/05, заявл. 29.07.2014, опубл.: 27.12.2015 Бюл. № [10](#)

4. Стеклоиономерный цемент с добавлением наночастиц кремния : патент на изобретение № 2438645 Рос. Федерация А61К 6/02 , В82У 5/00 / Э.С. Каливрадзиян, В. М. Кашкаров, Ж. В. Гаврилова, Чиркова Н.В., П. И. Манеляк, М.А. Крючков, А. С. Леньшин, Д.Л. Голощапов, заявитель и патентообладатель Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко.- №2010108567/15,заявл. 09.03.2010, опубл.:20.09.2011 Бюл. № 1.

5. Цинк-фосфатный цемент для фиксации несъемных конструкций зубных протезов с добавлением наночастиц кремния : патент на изобретение №2428165 Рос. Федерация А61К 6/06 , В82У 5/00 / Э.С. Каливрадзиян, В. М. Кашкаров, Ж. В. Гаврилова, Чиркова Н.В., П. И. Манеляк, М.А. Крючков, А. С. Леньшин, Д. Л. Голощапов, заявитель и патентообладатель Воронежская государственная медицинская академия им. Н.Н. Бурденко.- №2010105771/15, заявл. 17.02.2010, опубл.:10.09.2011 Бюл. № 25.