

Шевченко В. Б.

Навчальний посібник

***Поруватий кремній: синтез, властивості,
використання***

Зміст

Вступ	6
1.Методи синтезу та механізми формування поруватого кремнію	17
1.1. Хімія поверхні кремнію та реакції, що призводять до розчинення кремнію.....	18
1.2. Метод електрохімічного травлення.....	21
1.2.1 Механізми електрохімічного розчинення кремнію та формування пор.....	25
1.2.2. Структура поруватих шарів	31
1.3. Метод хімічного травлення та його модифікації.	33
1.4. Створення багатошарових структур та композитних матеріалів на основі поруватого кремнію.....	Ошибка!
Закладка не определена.9	
1.4.1. Формування багатошарових поруватих структур.....	Ошибка! Закладка не определена.9
1.4.2. Створення нанокompозитів.	Ошибка! Закладка не определена.1
2. Хімічний склад поруватого кремнію. Способи модифікації його поверхні.	Ошибка! Закладка не определена.4

2.1 Зміни при зберіганні у повітрі	44
2.2 Еволюція структури та складу у водних розчинах	54
2.3. Застосування явищ взаємодії поруватого кремнію з оточуючими середовищами.	57
2.4 Модифікація поверхні поруватого кремнію. Композитні матеріали.	Ошибка! Закладка не определена.
3. Люмінесценція поруватого кремнію	Ошибка! Закладка не определена.6
3.1. Фотолюмінесценція	Ошибка! Закладка не определена.6
3.2. Моделі фотолюмінесценції	Ошибка! Закладка не определена.3
3.2.1. Квантові розмірні ефекти в наноструктурованому кремнії та “кремнієві” моделі фотолюмінесценції.....	74
3.2.2. Моделі, побудовані з залученням кремнієвих сполук	82
3.2.3. Комбіновані механізми	85
3.3. Вплив молекулярного оточення на фотолюмінесценцію поруватого кремнію	Ошибка! Закладка не определена.
3.4. Електролюмінесценція	Ошибка! Закладка не определена.
4. Електричні властивості поруватого кремнію	94

5. Оптичні властивості нанокompозитів на основі поруватого кремнію	97
5.1. Моделі ефективного середовища.....	99
5.1.1. Моделі ізотропного ефективного середовища ...	101
5.1.2. Врахування анізотропії форми в моделях ефективного середовища	105
5.2. Подвійне променезаломлення.....	108
5.3. Дихроїзм.....	114
5.4. Фотонно - кристалічні структури	115
5.4.1. Одновимірні фотонно - кристалічні структури на основі поруватого кремнію і окисленого поруватого кремнію	118
5.4.2. Дво - та тривимірні фотонно - кристалічні структури	121
6. Застосування наноструктурованого кремнію в біології та медицині.....	123
6.1. Матриці для адресної доставки ліків та візуального контролю лікування	125
6.2. Поруватий кремній в якості біокаталізатора	129
6.2.1. Фотосенсибілізована генерація синглетного кисню у поруватому кремнії.	129

6.2.2. Лікування онкологічних захворювань **Ошибка!** **Закладка не определена.**

6.3. Використання поруватого кремнію в тканинній інженерії та ортопедії. 133

6.4. Матриці для медичних технологій та біосенсиори. 135

Список літератури 137

Вступ

Сьогодні поруватий кремній (ПК) в різних його модифікаціях, включаючи кремнієві наночастинки, нанонитки і тонкі плівки, завдяки його унікальним фізико-хімічним властивостям має широкі перспективи використання в різноманітних областях, таких як нано- та оптоелектроніка, сенсорика, сучасна біологія і медицина та багатьох інших [1-5].

ПК представляє собою монокристалічний кремній з розвиненою системою пор [6-7]. Пори можуть утворювати губчасту структуру або канали, які розділені кристалічними кремнієвими стінками. Особливим типом ПК є окремі кремнієві нитки на підкладці. Поруватий кремній є цікавим для вивчення матеріалом перш за все тому, що є повністю сумісним з кремнієвою технологією (а кремній в свою чергу є базовим матеріалом електроніки), та завдяки своїй

унікальній морфології, що дозволяє в широких межах змінювати його властивості.

Згадаємо, що широке використання монокристалів кремнію в пристроях електроніки пов'язано з широким набором позитивних властивостей, багатьох з яких немає у інших напівпровідникових матеріалів [4,8]. Кремній як хімічний елемент широко поширений в природі, і його вміст в земній корі становить 29,5%. Він технологічний, інертний у звичайних умовах, витримує високі температури, що супроводжують процес виготовлення приладів та інтегральних схем. Для створення діелектричних шарів немає необхідності спеціально шукати діелектричні матеріали. Власний окисел SiO_2 , що формується на кремнії при високих температурах в окислювальному середовищі, чудово виконує ізолюючі та маскуючі функції. У кристалічній решітці атоми кремнію займають лише 25% об'єму, в результаті чого матеріал має малу густину ($2,32 \text{ г/см}^3$) і допускає сильне легування елементами III і V груп. Концентрація носіїв заряду в результаті цього може змінюватися в широких межах - від 10^{10} до 10^{21} см^{-3} . Високі значення коефіцієнтів дифузії легуючих елементів в кремнії дозволяють формувати локальні області мікронних і субмікронних розмірів з дірковим (p - Si) або електронним (n - Si) типом провідності,

сукупність яких і складає основу інтегральної схеми або напівпровідникового приладу.

Однак монокристалічний кремній має і недоліки. Один з них пов'язаний з відносно невисокою рухливістю носіїв заряду (для електронів $1400 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, дірок $600 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$), що обмежує швидкодію приладів. Для порівняння інший напівпровідник - арсенід галію GaAs має рухливість електронів при кімнатній температурі $8500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. В результаті цього з'явився новий технологічний напрям, що отримав назву арсенід – галієвої мікроелектроніки. Інший недолік монокристалічного кремнію полягає в тому, що його не можна використовувати для створення світловипромінювальних приладів. Світловипромінювальні структури широкого спектрального діапазону виготовляють на основі інших напівпровідників (GaAs, GaP, GaN, ZnS, ZnSe та ін), проте вирішення цієї проблеми в перспективі все ж можливо в рамках кремнієвої технології. В даний час існують два підходи до цієї проблеми. Один з них полягає в легуванні кремнію рідкоземельними елементами (Er, Eu, Gd), в результаті чого такий модифікований кремній набуває випромінювальних властивостей в інфрачервоному діапазоні. Інший підхід полягає у формуванні на поверхні або в об'ємі діелектричних матеріалів (наприклад, SiO_2) кремнієвих кристалів нанометрових розмірів.

На схемі, наведеній нижче видно, що кремній існує у кількох структурних модифікаціях. Їм відповідають різні фізичні властивості, різні галузі застосування, але всі ці матеріали є сумісними і взаємно доповнюючими один одного, в результаті чого забезпечують широкі можливості кремнієвої технології. Поруватий кремній виділений як окрема структурна модифікація.

Структурні модифікації кремнію [4].



Коли говорять про ПК обов'язково уточнюють дві ключові характеристики цього матеріалу—показник поруватості та геометрію пор [9-10].

Поруватість ПК визначається формулою:

$$p = \frac{\rho_{Si} - \rho_{por}}{\rho_{Si}}$$

де ρ_{Si} и ρ_{por-Si} — густина монокристалічного та поруватого кремнію, відповідно.

Для ПК вона може дорівнювати від 5 до 95%. Форма та розміри пор також можуть бути різними в залежності від умов виготовлення матеріалу. Шари ПК за розміром пор можуть бути поділені на мікропоруваті (характерний діаметр пор складає менше 2 нм), мезопоруваті (з діаметром пор 2-50 нм) та макропоруваті (з перерізом більше 50 нм). Іноді в літературі використовують термін нанопоруватий кремній (розмір пор складає одиниці нм).

Різноманіття морфології пор ПК неминуче призводить до різноманіття оптичних, електричних, механічних характеристик матеріалу. Так в залежності від умов виготовлення величина питомого опору поруватого кремнію може змінюватися від 10^{-2} до 10^{11} Ом · см, діелектричної проникності в діапазоні 1,75-12 і показника заломлення - 1,2-3,5. Крім цього необхідно мати на увазі, що покриття стінок

пор може мати різний хімічний склад, що також помітно впливає на властивості поруватого кремнію.

Характерною властивістю поруватого кремнію є велика питома площа його внутрішньої поверхні. Залежно від величини поруватості і конфігурації пор вона може становити для макропоруватого кремнію від 10 до 100 м²/см³, для мікропоруватого навіть до 1000 м²/см³. Наявність розвиненої хімічно активної поверхні визначило перші області практичного застосування поруватого кремнію в мікроелектроніці, а саме створення: товстих діелектричних шарів; діелектричних розділових областей; глибоких легованих шарів; шарів для гетерування небажаних домішок [11].

Для створення кремнієвих приладів, що працюють при високих напругах, виникла необхідність в товстих діелектричних шарах завтовшки понад 10 мкм. Відомо, що товщина діелектричних плівок SiO₂, що отримують методом термічного окислення кремнію, не перевищує декількох мікрон. Для створення товстих діелектричних плівок було запропоновано використовувати шари поруватого кремнію. При термічному окисленні за рахунок розвиненої системи пор молекули кисню здатні пройти на всю товщину поруватого кремнію і повністю його окислити. Оптимальними для цих цілей виявилися шари з поруватістю

близько 50%. Відомо, що окислення кожного атому кремнію приводить до збільшення об'єму пов'язаної з ним твердої фази SiO_2 в 2,27 рази, при цьому оксид займає об'єм пор. Важливо відзначити, що процес формування діелектричних плівок з використанням поруватих шарів відбувається при температурах нижчих, ніж при традиційному термічному окисленні кремнію, що є економічно привабливим фактором.

ПК допоміг і у вирішенні іншої задачі – виготовлення структури "кремній на ізоляторі" (КНІ), що була створена для виключення струмів витоку між активними елементами інтегральних схем через кремнієву підкладку. В якості ізолюючої основи КНІ-структур вже в перших експериментах добре зарекомендував себе окислений поруватий кремній. Послідовність технологічних операцій включала в себе формування поруватого кремнію, вирощування на його поверхні шару монокремнія з наступним прокисленням поруватого матеріалу.

Збільшення ефективного коефіцієнта дифузії легуючої домішки в ПК в порівнянні з монокристалічним кремнієм дозволила використовувати цей матеріал ($p=15\%$) для створення високолегованих областей в процесі виготовлення потужних високовольтних транзисторів.

ПК було також запропоновано використовувати як гетер рухливих металічних домішок в процесі

високотемпературного відпалу. Для їх видалення на неробочій поверхні пластини формували ПК ($p=56\%$). Проводили відпал в атмосфері інертного газу тривалістю, достатньою для дифузії домішок із об'єму монокристала в ПК. Після цього ПК окислювали при високій температурі і домішки «замуровувалися» в окислі, який згодом стравлювався.

Поруватий кремній може бути підкладкою не тільки для вирощування монокристалічних плівок кремнію. Низькопоруваті шари ($p < 30\%$) виявилися ефективними в якості буферного шару при епітаксії монокристалічних плівок інших напівпровідників на кремнії. Однією з основних умов проведення процесу епітаксії є умова близькості величин постійних решіток кремнію і матеріалу, що наноситься. Однак для багатьох напівпровідникових матеріалів і кремнію цей критерій не виконується, внаслідок чого на поверхні формуються плівки з поганими структурними характеристиками. Використання проміжних шарів поруватого кремнію дозволило вирішити завдання вирощування якісних плівок напівпровідників GaAs, PbS, PbTe та інших.

До 90-х років область застосування поруватих шарів кремнію була пов'язана в основному з великою площею його внутрішньої поверхні та електрофізичними властивостями.

Після відкриття ефективної фотолюмінесценції (ФЛ) ПК при кімнатній температурі у видимій області спектра [12] з'явилася перспектива його використання для створення кремнієвої оптоелектроніки. Виявилось можливим отримувати матеріал, що випромінює світло червоного, зеленого і синього кольорів, необхідних для виготовлення кольорових дисплеїв. На початку 1990-х років були створені перші електролюмінесцентні прилади на основі поруватого кремнію, які випромінювали світло в багат шаровій структурі прозорий електрод - поруватий кремній - монокристалічний кремній - метал при протіканні струму. Ефективність перших електролюмінесцентних приладів була невелика ($10^{-5}\%$), і електролюмінесцентні структури швидко деградували. В даний час розробляються шляхи створення стабільних у часі структур.

Для нанокристалів з розмірами менше 4 нм в поруватому кремнії спостерігаються квантування енергетичного спектру та збільшення ширини забороненої зони. Можливості технології виготовлення ПК дозволяють отримувати квантові точки, квантові нитки, елементи з різною фрактальною розмірністю. Тому нанопоруватий кремній слід розглядати як один з матеріалів наноелектроніки. Більше того, перспективним виявилось заповнення пор іншими хімічними

сполуками, що дало можливість формувати низькорозмірні елементи в об'ємі поруватого кремнію.

Технологія виготовлення ПК дозволяє отримувати багат шарові структури із заданими поруватістю і геометрією пор для різних шарів, а отже необхідними фізичними властивостями [1]. Наочним прикладом використання багат шарових поруватих структур, що складається з шарів з різними показниками заломлення, є створення світловодних елементів [13]. Для поруватого кремнію цей показник залежить від поруватості. Іншим прикладом використання багат шарових поруватих структур є їх застосування в якості інтерференційних фільтрів в оптиці для інфрачервоної, видимої або ультрафіолетової області спектра. Інтерференційний фільтр Фабрі - Перо на основі поруватого кремнію являє собою семишарову структуру, в якій між товщиною шарів поруватого кремнію та їх коефіцієнтами заломлення існує певний взаємозв'язок. Застосування таких фільтрів дозволяє при проходженні світла виділити з нього вузький інтервал довжин хвиль ~ 10 нм. Крім цього поруватий кремній має низьку теплопровідність (на два-чотири порядки менше ніж у монокристалічного кремнія), що дає можливість використовувати його в якості теплоізоляційного шару в пристроях кремнієвої електроніки.

Макропоруватий кремній з регулярною структурою і діаметром пор порядку кількох мікрометрів є перспективним кандидатом для створення інтегральних конденсаторів і фотонних кристалів [3,4,13]. Формування якісних періодичних структур є складним багатоетапним процесом. На першому етапі на поверхні кремнієвої пластини створюється плівка SiO_2 , в якій методом фотолітографії формується сітка правильних отворів (вікон). Далі у вікнах створюються ямки травлення у вигляді перевернутої піраміди. Після цього проводиться електрохімічне травлення при додатковому підсвічуванні з тильного боку.

Завдяки сильно розвиненій поверхні поруватий кремній доволі чутливий до різних хімічних впливів. При цьому суттєво змінюються фізико-хімічні властивості ПК. З одного боку, це є негативним фактором, що призводить до нестабільності ПК, з іншого – позитивним, бо дозволяє використовувати цей матеріал для створення датчиків. Великі перспективи поруватий кремній має для створення датчиків вологості, газових, хімічних і біологічних сенсорів. Принцип дії таких датчиків заснований на впливі зовнішніх молекул на електронний стан поверхні. У разі поруватого кремнію за рахунок великої питомої площі поверхні цей вплив стає більш ефективним і сенсори мають високу чутливість. Зазвичай такі датчики фіксують зміну

електричних та оптичних властивостей поруватого кремнію при наявності в контрольованому середовищі заданих молекул і хімічних сполук. Цікавим видається застосування поруватого кремнію в якості робочого елемента біохімічних і біологічних сенсорів.

Сьогодні поруватий кремній має широкі перспективи використання в сучасній біології та медицині. Особливу увагу науковці приділяють розробкам, що дозволять в майбутньому застосовувати ПК для терапії, *In Vitro* та *In Vivo* візуалізації і діагностики [2,3,5]. Кремнієві наноструктуровані матеріали відрізняються відносно високою та легко керованою швидкістю деградації в біологічному середовищі з утворенням нетоксичних продуктів, що легко виводяться з організму. Отже, поруватий кремній є біосумісним та біодеградуючим матеріалом. ПК може проявляти також властивості біоактивного матеріалу – певним чином реагувати з тканинами організму.

Окрім великих перспектив широкого застосування в приладах різного призначення ПК є дуже цікавим модельним об'єктом для дослідження процесів адсорбції, окислення, каталізу, багатьох квантових явищ.

1. Методи синтезу та механізми формування поруватого кремнію.

Вперше поруватий кремній був отриманий у середині 1950-х років в ході досліджень процесу електрохімічного полірування поверхні кремнію у водних розчинах HF [14]. Така операція необхідна для надання робочій поверхні ідеально гладкого, дзеркального стану. У ході травлення було виявлено, що при певних режимах (низької густини анодного струму і високої концентрації HF в електроліті) замість процесу електрополірування спостерігалось утворення забарвлених плівок на поверхні кремнію. Було встановлено, що кольорові шари мають у своєму об'ємі мережу дрібних пор. Сьогодні метод електрохімічного травлення є основним методом отримання ПК. Завдяки детальному вивченню та різноманітним вдосконаленням даний метод дозволяє в широких межах варіювати поруватість, геометрію пор, товщину шарів ПК, та забезпечує високу відтворюваність поруватих структур.

1.1. Хімія поверхні кремнію та реакції, що призводять до розчинення кремнію.

Утворення поруватого кремнію включає реакції Si - Si, Si - H, Si - O і Si - F зв'язків на поверхні кристала кремнію. Відносні сили зв'язків, отримані з термодинамічних вимірювань молекулярних аналогів, наведені в таблиці 1.1

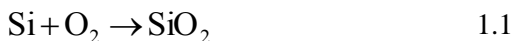
[3]. Можна було б припустити, що сили цих зв'язків визначатимуть відносну стабільність кожного виду на поверхні кремнію. Однак набагато більш важливу роль відіграє електронегативність елементів. Так, зв'язки Si-H є неполярними, вони пасивують поверхню кремнію у водних розчинах, тоді як зв'язок Si-F є високореакційним. Такі електронегативні елементи, як O і F, утворюють полярні зв'язки Si-X, що робить атом кремнію чутливим до нуклеофільної атаки. Отже, поверхня щойно виготовленого поруватого кремнію покрита пасивуючим шаром зв'язків Si-H з незначними кількостями видів Si-F і Si-O.

Табл.1.1. Ентальпії деяких зв'язків Si - X.

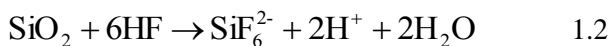
Зв'язок	Ентальпія, ккал/моль
Si – Si	74-79
Si – H	72-95
Si – O	123
Si – F	158

Оксиди кремнію та їх розчинення в HF та лугах [3].

Кремній є термодинамічно нестійким на повітрі або у воді; він спонтанно реагує з ними з утворенням шару оксиду:

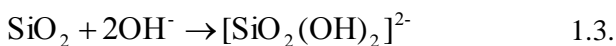


SiO_2 утворює пасивуючу плівку на кристалічному кремнії. Таким чином, для формування поруватого кремнію в розчині потрібна добавка для розчинення оксиду і продовження електрохімічного окислення. Зв'язок Si-F є єдиним зв'язком, сильнішим за Si-O, що і обумовлює основну хімічну реакцію розчинення, що використовується для отримання поруватого кремнію. В присутності водного розчину HF SiO_2 розчиняється з утворенням SiF_6^{2-} :



Ця реакція використовується, наприклад, для видалення шарів при обробці кремнієвих пластин в мікроелектроніці. Іон гексафториду кремнію (SiF_6^{2-}) є стабільним розчинним у воді діаніоном. Таким чином, фторид є найважливішою добавкою, що використовується при формуванні поруватого кремнію. Він розчиняє оксид, який інакше зупиняв би реакцію електрохімічної корозії.

За відсутності іонів фтору SiO_2 на поверхні кремнієвої пластини захищає кремній від подальшого окислення. Хоча це справедливо в кислих або нейтральних водних розчинах, а в лужних розчинах гідроксидні іони атакують і розчиняють оксид:



Подвійно протонувана форма кремнієвої кислоти $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ є лише однією з багатьох водорозчинних форм оксиду кремнію. Основним блоком таких форм є тетраедр SiO_4^{4-} , відомий як ортосилікатний іон. Її повністю протонований вид - ортокремнієва кислота $\text{Si}(\text{OH})_4$, часто використовується в літературі для позначення всіх водорозчинних форм кремнієвої кислоти.

Іон $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, що фігурує у рівнянні 1.3, присутній тільки у високоосновних ($\text{pH} > 12$) розчинах. У нейтральних або кислих розчинах переважною мономерною формою є $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Слід відмітити, що після хімічного або електрохімічного травлення в розчинах, що містять HF , поверхня кремнію виявляється пасивованою атомами H (рис. 1.1).

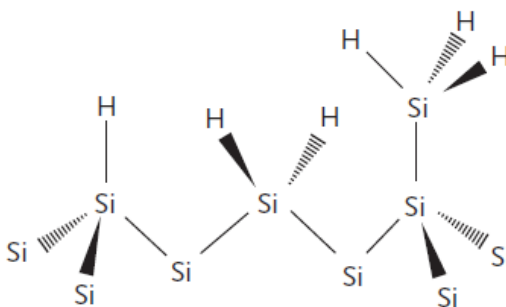


Рис.1.1. Три типи поверхневих гідридів SiH , SiH_2 і SiH_3 на поверхні поруватого кремнію.

1.2. Метод електрохімічного травлення.

Установка для анодування в найпростішому варіанті може включати фторопластову електролітичну комірку, платиновий електрод великої площі й джерело постійного струму [15]. На рис. 1.2а схематично зображена така однокоміркова конфігурація установки. Для рівномірного розподілу струму по площі на тильну поверхню підкладки наносять електричний контакт — металеве напилення. Найчастіше травлення проводять у розчині плавикової кислоти в етанолі, інколи використовують водний розчин HF , а також більш складні електроліти.

Більш складною є двокоміркова установка для електрохімічного травлення кремнію, що представлена на рис. 1.2б. Однак саме така конструкція комірки має ряд переваг. Так, немає необхідності в металевому напиленні на тильну поверхню підкладки, оскільки в цьому випадку реалізується контакт електроліт-кремній з тильного боку кремнієвої пластини, який, як правило, є більш однорідним.

а)

б)

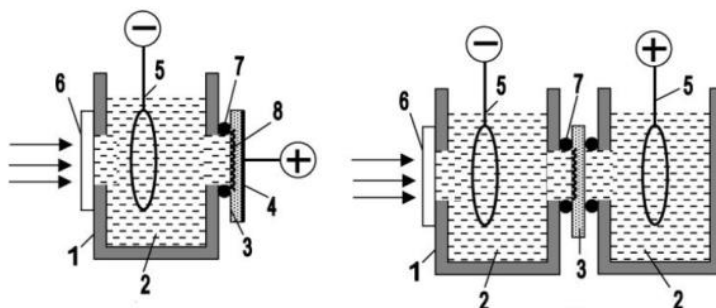
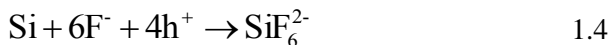


Рис.1.2. Електролітична комірка для виготовлення шарів поруватого кремнію:(а) – одно коміркова конфігурація, (б) – двокоміркова конфігурація. 1 – тefлонова ванна, 2 – електроліт, 3 – кремнієва підкладка, 4 – металевий контакт, 5 – платиновий електрод, 6 – кварцове вікно, 7 – ущільнювальне кільце, 8 – поруватий кремній. Стрілками позначено опромінення (за необхідності) комірки.

Відсутність металевого напilenня робить зразки більш зручними для термічної та ряду хімічних післяанодних обробок, проведення вимірів деяких властивостей зразків. Склад електроліту в двох частинах - комірках може відрізнятися.

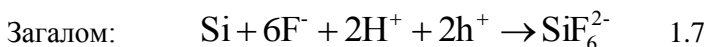
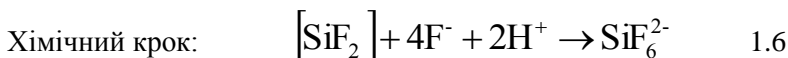
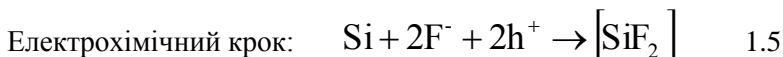
Під дією додатнього потенціалу на поверхні монокристалічного кремнію, зануреного в водний розчин HF, відбуваються багатоступінчасті електрохімічні реакції, детально описані в [11,15].

Серед них чотирихелектронне електрохімічне окислення кремнію, що відбувається на аноді [3]:



Процес анодного окислення кремнію, що відбувається за 4-електронною реакцією, представленою рівнянням 1.4, реалізується коли електрокорозійна реакція працює на «повній швидкості», поруватий кремній при цьому не формується. Цей процес відповідальний за електрополірування.

Також може відбуватися двоелектронне електрохімічне окислення кремнію, що включає дві складові:



Двоелектронний процес, що описується рівнянням 1.7, переважає при застосуванні більш низьких потенціалів, і він є відповідальним за формування поруватого кремнію.

Типова вольт-амперні характеристика зразків Si в електроліті на основі плавикової кислоти показана на рис. 1.3. Формування мікро- та мезопор відбувається при малих струмах, тобто в області А (реалізується двоелектронне електрохімічне окислення кремнію). Залежність струму від

напруги тут експоненційна. В області напруг С відбувається електрополірування поверхні Si (відбувається чотирьохелектронне електрохімічне окислення кремнію).

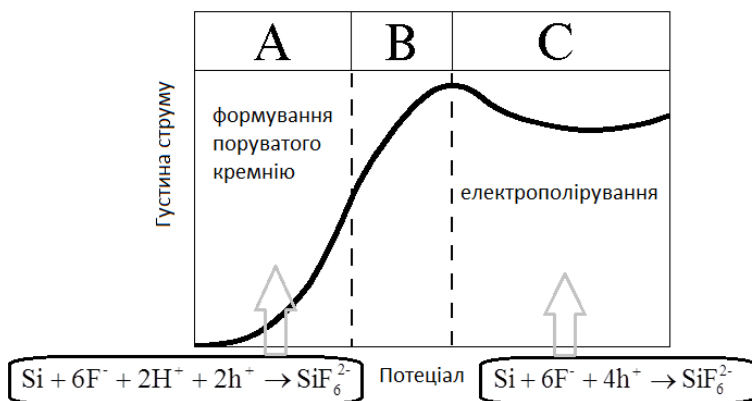


Рис. 1.3. Вольт-амперна характеристика кремнію в електроліті на основі плавикової кислоти.

А діапазон напруг В — це певна перехідна область, у якій процеси електрополірування й утворення пор змагаються за контроль над морфологією поверхні. Результатом тут є порувата структура поверхні, причому діаметр пор є тим більшим, чим ближче значення напруги до області С.

Зауважимо, що умови утворення ПК в пластинах діркового й електронного типу провідності істотно відрізнятимуться через відмінності в концентрації дірок. В кремнії *p*-типу дірки є неосновними носіями і їх концентрація є малою, тому для проходження анодної

електрохімічної реакції необхідний зовнішній чинник, який стимулював би генерацію дірок, наприклад, нагрівання або дія електромагнітного випромінювання.

1.2.1. Механізми електрохімічного розчинення кремнію та формування пор.

Утворення пор в поруватому кремнії – складний процес, на якій впливають багато електронних і хімічних факторів, який був детально досліджений і обговорений в [6,7,16-18]. Велика кількість параметрів пороутворення, таких як склад електроліту, тип і концентрація легуючої домішки кремнієвої пластини, прикладена напруга, температура анодування та багато інших впливають на процес утворення поруватої структури. Отже, існує ряд конкуруючих механізмів, що беруть участь в цьому процесі, і які представлені на рис.1.4.

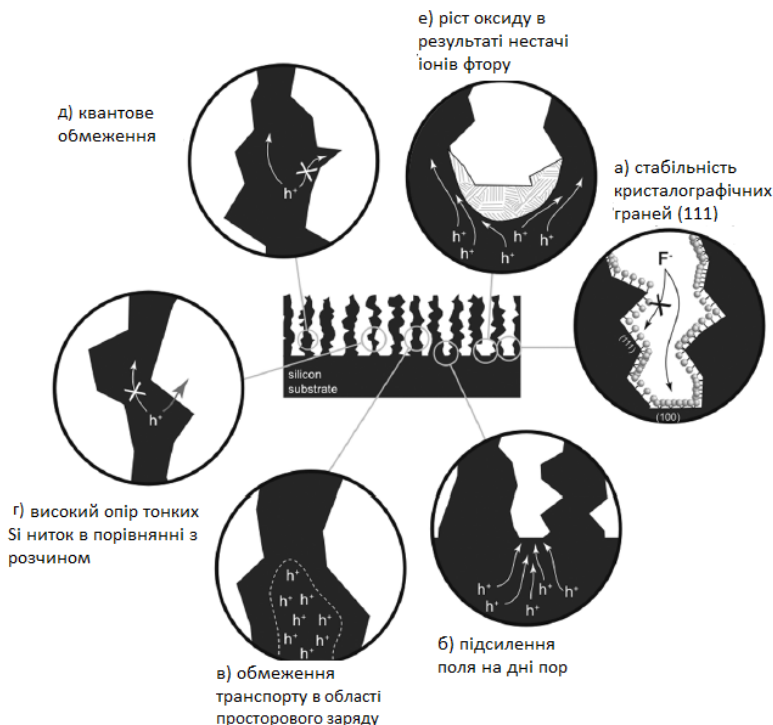


Рис. 1.4. Схематичне зображення найбільш важливих механізмів пороутворення в поруватому кремнії [3].

(а) Кристалографічна поверхня (100) містить напружені Si-H зв'язки, і є, більш схильною до розчинення в порівнянні з іншими поверхнями. На відміну від неї грань (111) містить зв'язки Si - H, які є перпендикулярними до поверхні і набагато стабільнішими. Відмінна реактивність різних граней кристала призводить до "кристалографічно" орієнтованого росту пор, що поширюються в першу чергу в напрямку $\langle 100 \rangle$.

(б) Малий радіус кривизни на кінчику (тобто внизу) пори породжує область посиленого електричного поля, яке притягує дірки валентної зони.

(в) Область просторового заряду – це область, в якій носії вичерпані внаслідок вигину зон поблизу інтерфейсу кремній/електроліт. Він збільшується зі зменшенням концентрації легуючої домішки, тому цей механізм переважно визначає розмір макропор для низьколегованого Si p - типу.

г) При зменшенні діаметру кремнієвої нитки її опір для транспорту валентних дірок збільшується. При критичному діаметрі ниток (зазвичай кілька нм для р-типу кремнію), струм тече переважно по електроліту у порах, тому реакція анодного розчинення кремнію йде лише на кінцях пор. Цей механізм відповідає за стійкість мікропоруватого шару, що утворився, до електрохімічного розчинення.

(д) Збільшена через просторове квантове обмеження заборонена зона найменших залишкових кремнієвих областей між порами призводить до нестачі дірок в цих областях.

(е) При нестачі іонів фтору поблизу інтерфейсу кремній/розчин, на межі поділу формується оксид кремнію. В сформованому оксиді дірки відсутні, але вони продовжують брати участь у окисленні інтерфейсу кремній/порувацій кремній. Це призводить до розширення пор, і в кінцевому рахунку, вилученню поруватого шару (електрополірування).

Таблиця 1.2 Морфологія пор і домінуючі механізми формування в залежності від концентрації легуючої домішки

кремнієвої пластини (“+” відповідає опору 0.1 – 0.01 Ом см, “++” відповідає опору 0.01 – 0.001 Ом см або менше.).

Тип пор	Тип кремнію	Механізми
Мікропори	p (невироджений)	орієнтований рост пор, посилене електричне поле, тунелювання, квантове обмеження
Мезопори	p ⁺ , p ⁺⁺ , n ⁺ (вироджений)	посилене електричне поле, тунелювання
Макропори	n (невироджений)	просторово обмежений заряд

Різні механізми взаємодії кремнію з електролітом в тій чи іншій мірі реалізуються в процесі електрохімічного травлення в залежності від типу провідності і концентрації легуючої домішки кремнієвої пластини (табл.1.2). В результаті цього існує залежність структури ПК від характеристик пластини [3].

Розчинення кремнію на молекулярному рівні в процесі утворення ПК представлено на рис. 1.5. Як відмічалось в електроліті поверхня кремнію переважно пасивована воднем. Електронегативність Н приблизно

дорівнює електронегативності Si, тому поляризувальна дія зв'язків Si-H на зв'язки Si-Si є незначною. У зв'язку з цим насичена воднем поверхня кремнію є стійкою до дії іонів фтору за відсутності дірок у приповерхневій області Si. Коли ж дірка досягає поверхні, то один із зв'язків Si-H розривається, і водень може бути заміщений фтором. Поляризаційний вплив зв'язка Si-F на сусідні зв'язки кремнію є суттєвим, і наступний іон F^- є здатним замістити другий атом H. При цьому утворюється молекула водню, і один електрон інjektується в кремнієвий електрод. Завдяки поляризації, яка викликається групами Si-F, густина електронів на “задніх” зв'язках Si-Si зменшується. В результаті подальшої реакції з H_2O або HF ці зв'язки легко руйнуються. Якщо атом кремнію вилучається з атомарно плоскої поверхні, то на ній залишається “провал” атомного розміру, а поверхневі атоми Si знов виявляються зв'язаними з воднем. Така зміна в геометрії поверхні змінюватиме розподіл електричного поля таким чином, що чергова дірка рухатиметься переважно до цієї точки. В результаті неоднорідність поверхні збільшуватиметься.

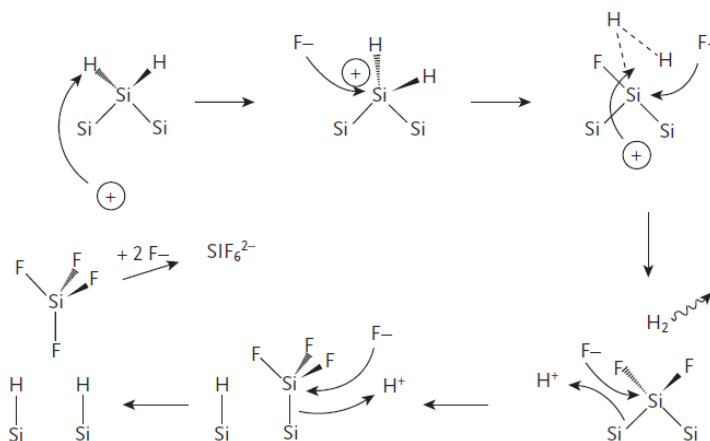


Рис. 1.5. Механізм розчинення кремнієвої поверхні в HF під час формування пор.

Описана вище схема реалізується коли кількість іонів фтору є достатньою, і процес проходить відповідно до реакції двоелектронного електрохімічного окислення кремнію. Однак, якщо концентрація HF в електроліті є низькою, окислені атоми кремнію генеруються на поверхні занадто швидко, щоб бути атакованими F^- , а молекули води приймають на себе роль нуклеофіла (рис. 1.6). Механізм реакції зміщується до утворення Si-O зв'язків, і реалізується чотирьохелектронне електрохімічне окислення кремнію. Ізолюючий оксид припиняє поширення пори. Після цього дірки потребують переміщення в інше місце для окислення атома Si, доступного для іонів фтору з електроліту.

Результатом є витончення кремнієвих пластів. Такий процес призводить до електрополірування. Електрополірування включає повне розчинення кремнію без утворення пор, і спостерігається, коли густина струму велика або концентрація HF в електроліті низька.

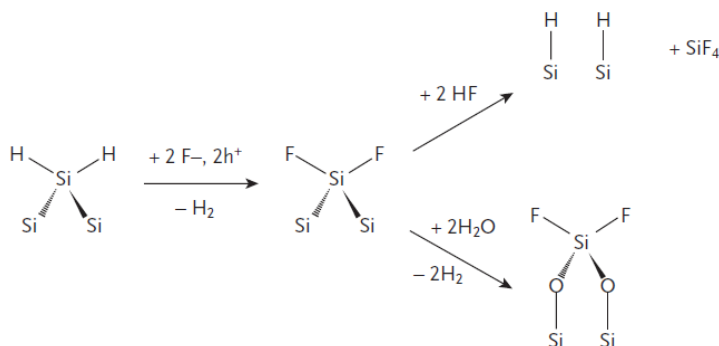


Рис. 1.6. Електрохімічне окислення кремнію може відбуватися двома шляхами, в залежності від кількості іонів фтору в електроліті. Верхня гілка відповідає окисленню кремнію, коли присутній надлишок HF. Нижня - випадку, коли корозійний струм перевищує швидкість дифузії HF, в результаті чого з поверхнею починає реагувати вода, і утворюється ізолюючий оксид.

1.2.2 Структура поруватих шарів.

Структура шарів поруватого кремнію залежить від параметрів процесу анодування та післяанодної обробки, а також від типу кремнієвої підкладки і концентрації легувальної домішки в ній.

На рис. 1.7. представлені структури ПК, що можуть бути отриманими на підкладках невідродженого кремнію n-типу (макропоруватий кремній) та вродженого кремнію р-типу (мезопоруватий кремній). Для утворення регулярних макропоруватих структур, рис.1.7а, створювалися затравні ямки травлення із застосуванням фотолітографії.

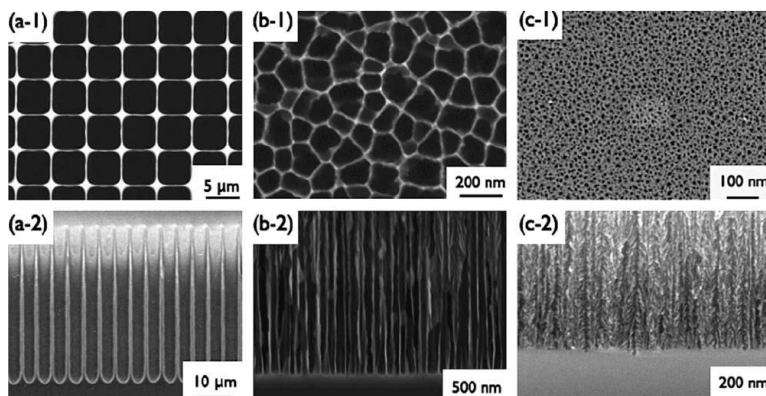


Рис. 1.7. РЕМ зображення поверхні (1) та перерізу (2) макропоруватого (а, б), та мезопоруватого (в) кремнію.

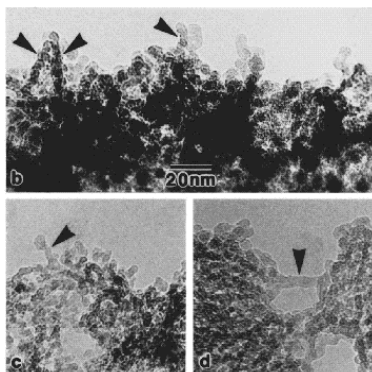


Рис. 1.8. Структура пор у не виродженому кремнії р-типу: ПЕМ зображення нанопоруватого кремнію.

“Тубкоподібна” структура пор у не виродженому кремнії р-типу показана на рис. 1.8.

Сьогодні метод електрохімічного травлення є добре вивченим та вдосконаленим і дозволяє контролювано вирощувати шари ПК з різною морфологією. Більш докладно про особливості морфології та структури поруватих шарів та їх залежність від умов формування можна дізнатися в роботах [3,6,7,15,19].

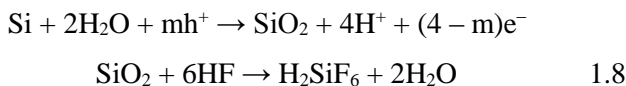
1.3. Метод хімічного травлення та його модифікації.

Стандартний метод хімічного травлення здійснюється без застосування освітлення та електричного поля в травнику, що

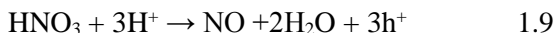
вміщує окислювальний агент (суміш HF, HNO₃). Цей метод не потребує спеціального обладнання і дозволяє отримувати поруваті структури на основі кремнію на ізолюючих підкладках та кремнієві структури складної форми [6,15, 20].

Хімічне травлення може розглядатися як локалізований електрохімічний процес, де реакції починаються хімічно. На поверхні формуються мікрокатод та мікроанод, через які під час травлення тече струм. Анодною реакцією в такому випадку є розчинення кремнію, катодною – відновлення HNO₃, яке приводить до інжекції дірки в кремній. Причому катод і анод не є фіксованими протягом всього процесу травлення.

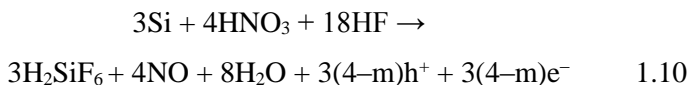
Реакція, що відбувається на аноді [6,15]:



Реакція, що відбувається на катоді:



Реакція в загальному вигляді:



Основними недоліками цього методу є не досить висока відтворюваність, гірша ніж у випадку одержаних анодуванням однорідність шарів, низька швидкість хімічного

травлення, а також значно вужчі можливості керування поруватістю та геометрією пор ПК.

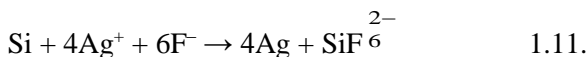
Для розширення можливостей методу були розроблені наступні його різновиди: метод фотохімічного травлення, метод хімічного травлення кремнію в паровій фазі, метод метал-стимульованого травлення кремнію, метод реактивного іонного травлення [6, 15, 21-24].

Фотохімічне, або індуковане лазером, травлення застосовується для формування ПК без току при опроміненні лазером пластин n-типу, як правило, в суміші HF та H₂O₂ [6,21]. Носії заряду для хімічної реакції з'являються в кремнії завдяки фотогенерації. Опромінення лазером з енергією фотонів від 1.59 до 2.71 eV здійснюється крізь розчин, час опромінення варіюється від кількох хвилин до кількох годин. Швидкість травлення залежить від кількості генерованих дірок, а отже, від потужності опромінення.

Метод *метал-стимульованого травлення кремнію* спочатку був запропонований для пришвидчення процесу хімічного травлення. Але згодом особливо корисним метод метал-стимульованого травлення кремнію виявився для формування макропоруватого кремнію на низькоомній р-типу або n-типу Si підкладці [6,15]. Ідея полягає в наступному: для того, щоб сформувати макропори необхідно перерозподілити дірки в підкладці і акумулювати їх в місцях

травлення макропори. При цьому наночастинки благородних металів виступають в якості каталізатора.

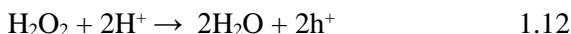
На практиці сформувати наночастинки каталізатора, наприклад Ag, найпростіше шляхом занурення підкладки у водний розчин HF і AgNO₃. При цьому відбувається реакція:



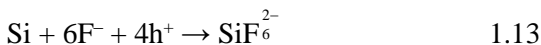
А на поверхні кремнієвої пластини формуються частинки Ag. Після формування металевих частинок на підкладці проводять її хімічне травлення в розчині HF/H₂O₂.

Процес метал-стимульованого травлення, як і хімічного, виникає як локалізований електрохімічний процес [23], де металева частинка є локальним катодом, а кремній поблизу металевої частинки – локальним анодом.

На мікроскопічному катоді (поверхня Ag, що контактує з електролітом) відбувається реакція:



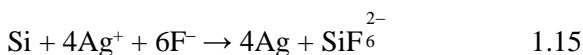
На мікроскопічному аноді (Si, що є в безпосередньому контакті з Ag) іде реакція:



Отже, Ag може окислитися перекисом водню H₂O₂ перетворюючись на іон Ag⁺ згідно реакції:



З іншого боку іони Ag^+ можуть швидко відновитися захопивши електрони на інтерфейсі кремнію та металевої частинки. Дірки, що з'являються при цьому в кремнії, беруть участь в процесі розчинення кремнію в області біля металевої частинки. Відбувається реакція



Таким чином в місці локалізації частинки формується пора.

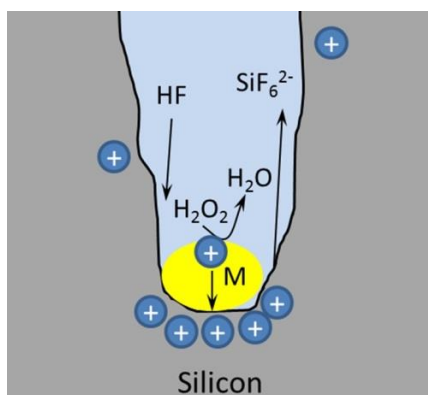
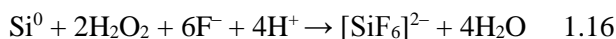


Рис. 1.9. Процес формування макропори.

Загальна реакція процесу травлення може бути записана так:



Морфологія синтезованого макропоруватого кремнію залежить як від початкового розподілу частинок кремнію по поверхні та від їх розміру, так і від умов процесу травлення.

Сьогодні метод метал-стимульованого травлення більш широко використовується для отримання кремнієвих нанониток.

Метод *хімічного травлення кремнію в паровій фазі* суміші кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3$ використовується коли є небажаним занурення пластини в рідкий розчин кислот, наприклад, при формуванні антивідбиваючого шару ПК на поверхні сонячного елемента. Травлення проводиться в герметичному реакторі, де компоненти травника при підвищеній температурі знаходяться в паровій фазі [6,22]. Застосовуючи парову фазу при хімічному травленні кремнієвої пластини, можна виготовляти мезопоруваті (діаметр пор 10-20 нм) та мікропоруваті (діаметр пор 2-5 нм) структури.

Реакційне іонне травлення є найпоширенішим методом сухого травлення, який поєднує в собі вплив хімічно активних газових радикалів і бомбардування іонами [6]. Завдяки комбінації хімічної взаємодії та іонного бомбардування швидкість травлення може бути в десять разів більшою, ніж для кожного агента впливу окремо. Для реакційного іонного травлення використовують чисті SF_6 , Cl_2 або газові суміші SF_6/O_2 , $\text{SF}_6/\text{C}_4\text{F}_8$ та інші. Цим способом вирощують переважно впорядковані макропоруваті структури, що застосовують як фотонні кристали.

1.4. Створення багат шарових структур та композитних матеріалів на основі поруватого кремнію.

Необхідність розробляти технології формування складних структур та нанокompозитів на основі поруватого кремнію пов'язана з великою кількістю потенційних застосувань у спінтроніці, магнітних і магнітооптичних пристроях, сенсоріці, біомедицині, тощо [1,2,5,13, 23]. Поєднання поруватого кремнію з одним або кількома матеріалами, які також є наноструктурованими внаслідок їх осадження в поруватій матриці, призводять до створення нанокompозитів зі специфічними фізичними властивостями, викликаними нанометровим розміром. В наступних розділах будуть розглядатися їх властивості, що залежать від природи матеріалів, що наповнюють ПК, а також від їх морфології.

1.4.1. Формування багат шарових поруватих структур.

Поруватий кремній, у вигляді шаруватої структури з різними поруватостями, може бути сформований або шляхом зміни густини струму анодування або використовуючи періодично леговані кремнієві підкладки [1,13]. Перший спосіб використовується у випадку, коли необхідно змінити

поруватість та незначно розмір пор. Якщо потрібно кардинально змінити розмір та геометрію пор, застосовують другий підхід.

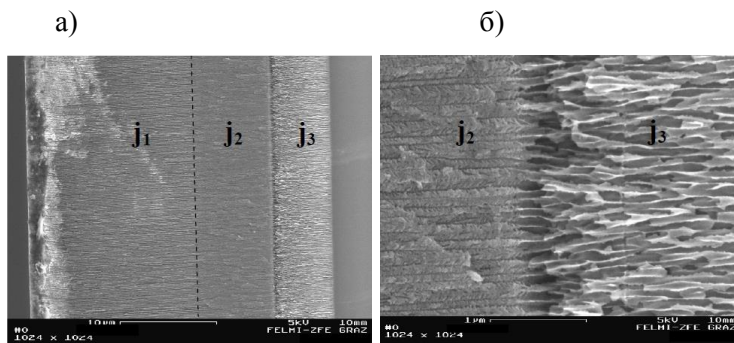


Рис.1.10. РЕМ зображення: а) область переходу між трьома поруватими шарами кремнію з різною поруватістю, що формувалися при трьох різних густинах струму ($j_1=75$ мА/см², $j_2=50$ мА/см², $j_3=125$ мА/см²); б) границя між двома шарами, що виготовлені при j_2 та j_3 . Товщина перехідного шару значно нижче 100 нм [1].

На рис.1.10 показана структура, що складається з трьох шарів з різними поруватостями, які травилися при трьох різних густинах струму. Середні діаметри пор для цих шарів були 40, 25 та 105 нм відповідно. Формування шаруватой структури є можливим завдяки тому, що реакції розчинення відбуваються переважно на кінчиках пор, а вже сформований поруватий кремній залишається практично незмінним.

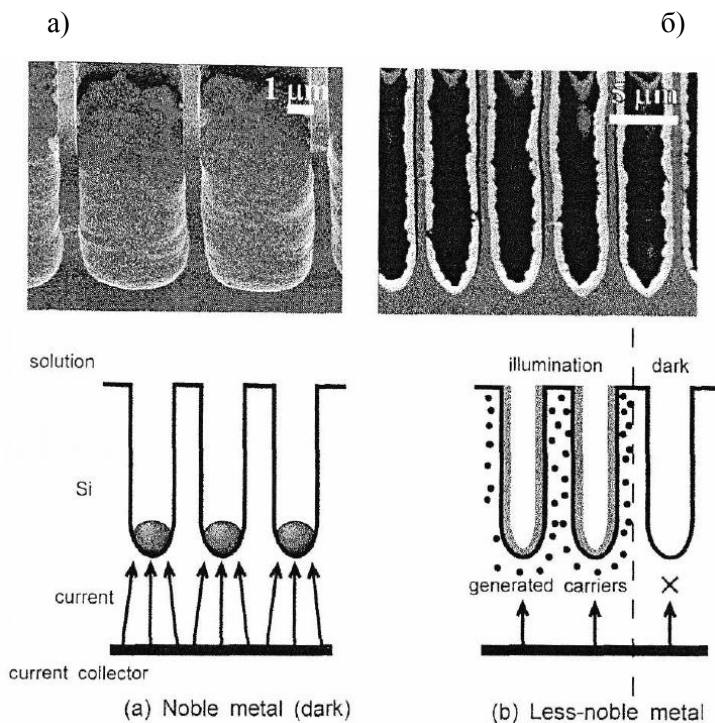


Рис.1.11. РЕМ зображення, на яких показано: (а) осадження міді в макропорах кремнієвої матриці р-типу у вигляді стрижнів; (б) осадження нікелю, що покриває стінки пор [1].

1.4.2. Створення нанокомпозитів.

Виготовлення композитних матеріалів має дві стадії. По-перше, створення поруватої кремнієвої матриці. По-друге, наповнення матриці ПК.

Осадження металів в поруватому кремнії здійснюється частіше з газової фази або електрохімічним способом. В

результаті електроосадження різних металів формуються різні за структурою матеріали (рис.1.11). Результати осадження залежать як від параметрів процесу, наприклад, складу електроліту, так і від природи металу [1,23].

При створенні композитних матеріалів також особлива увага приділяється самоорганізованому мезопоруватому кремнію, що має квазірегулярне розташування пор і використовується як шаблон для заповнення феромагнітними металами (рис 1.12).

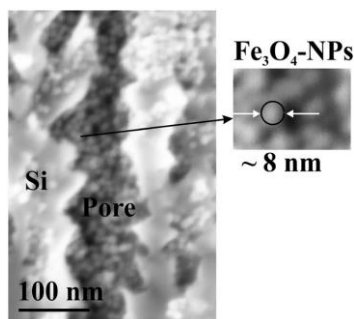


Рис. 1.12. РЕМ нанокompозитної системи ПК/ Fe₃O₄.

Іноді ПК використовується в якості шаблону для виготовлення наноструктурного композиту [1,3]. Різноманітні розчинені або розплавлені органічні полімери і біополімери можуть бути занурені під тиском в порувату матрицю. Композит може бути використаний або в такому

вигляді, або кремнієвий шаблон може бути видалений шляхом хімічного розчинення. Після видалення шаблону отримується полімерна структура, що повторює структуру пор шаблону (рис.1.13). Такі структури використовуються для створення датчиків, оптичних фільтрів, що деформуються і набувають різних форм, та в якості матеріалів, що розсмоктуються [24].



Рис.1.13. Схема виготовлення наноструктурного композиту ПК-полімер та репліки.

Оскільки матриця ПК, що складається з нанокристалічних доменів, є досить крихкою, її використання (особливо коли матеріал піддається механічним навантаженням), є утрудненим. Для підвищення хімічної та механічної стійкості поруватої кремнієвої матриці застосовують полімеризацію і «зшивання» поруватої матриці Si. Каталітичні реакції генерують матрицю композита ПК / полімер, в якій полімер ковалентно приєднаний до поверхні поруватого кремнію через Si-C зв'язки (рис.1.14). Хімічна і механічна стійкості хімічно «зшитій» матриці поруватого Si

значно покращені в порівнянні з вихідним немодифікованим поруватим Si.

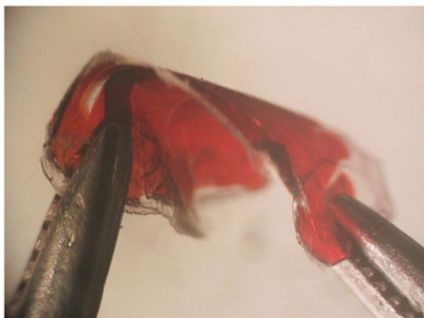


Рис.1.14. Фотографія хімічно «зшитої» матриці ПК.

2. Хімічний склад поруватого кремнію. Способи модифікації його поверхні

2.1. Зміни при зберіганні у повітрі

Відомо, що ПК має сильно розвинену поверхню (площа поверхні може сягати $1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$). Це пояснює високу хімічну активність поруватого кремнію. Під час електролітичного травлення відбувається утворення сполук кремнію з продуктами анодних реакцій. Після виготовлення зразка при його зберіганні ПК реагує з хімічними компонентами навколишнього середовища, киснем та водою, зокрема.

Таким чином, поруватий кремній чутливий до різних хімічних впливів [25,26]: з одного боку це є негативним фактором, що призводить до нестабільності ПК на повітрі – ефект старіння (зміна властивостей ПК з часом під впливом оточуючого середовища); з іншого - позитивним фактором, бо дозволяє використовувати цей матеріал для створення датчиків, поверхонь-каталізаторів, створення нових нанокompозитних середовищ, а також функціоналізувати його поверхню та інших.

Для контролю хімічного складу поверхні ПК частіше за все використовується ІЧ-спектроскопія. Перевагами методу є простота, той факт, що метод є неруйнівним. Однак він дозволяє оцінити загальну кількість певних зв'язків в зразку, до того ж не має високої чутливості до всіх зв'язків, присутніх в зразку. Щоб оцінити зміну складу зразка з глибиною шару використовується метод вторинної іонної мас спектроскопії (ВІМС). Обидва методи добре реєструють водень, що дуже важливо у випадку ПК.

Методом ВІМС було визначено, що поверхню стінок пор щойно анодованого поруватого шару вкриває речовина, що складається в першу чергу з водню, але вміщує також високу концентрацію фтору. Кисень, вуглець та азот є незначними домішками в щойно анодованому ПК. На рис. 3.1 а) видно, що концентрації фтору, кисню та водню постійні по

всій глибині поруватого шару, в той час як концентрації вуглецю та азоту мають різкий приповерхневий пік та зменшуються з глибиною шару. В результаті тривалого зберігання зразка ПК на повітрі його склад суттєво змінюється, що ілюструє рис. 3.1 б). Вміст фтору монотонно спадає з часом експозиції на повітрі. Кількість кисню та вуглецю навпаки сильно зростає з часом і через 10 тижнів зберігання збільшується в 35 та 20 разів відповідно в порівнянні із щойно анодованим зразком. Концентрація водню змінюється слабо, і для зразка, що зберігався 10 тижнів, збільшується майже вдвічі.

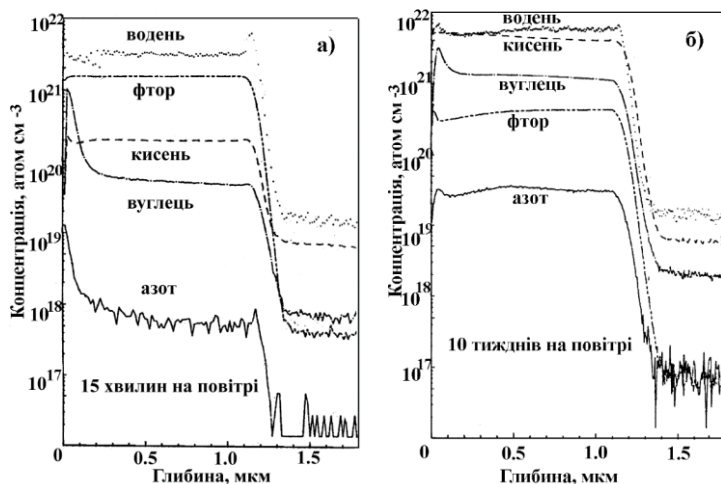


Рис.2.1. Розподіл основних домішок за глибиною поруватого шару в а) щойно виготовленому та б) зістареному зразках (дані ВІМС).

Таким чином, згідно [25] фторована гідридна поверхня щойно анодованого ПК з часом зберігання на повітрі стає сильно забрудненою киснем та вуглецем.

Хімічний склад та конфігурацію зв'язків домішкових атомів на поверхні кремнієвих кристалітів за допомогою ІЧ-спектрів досліджують, відстежуючи зазвичай смуги в діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ [27, 28]. Піки в діапазоні $2000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ обумовлені валентними коливаннями зв'язків Si-H. Причому, смуга поглинання при 2095 см^{-1} приписується моді розтягу Si-H в конфігурації $\text{SiH}_2\text{-SiH}$, при 2120 см^{-1} — $\text{Si}_2\text{H-SiH}$, при 2135 см^{-1} — $\text{Si}_3\text{-SiH}$, при 2155 см^{-1} — $\text{Si}_2\text{O-SiH}$, при 2200 см^{-1} — $\text{SiO}_2\text{-SiH}$ та при 2250 см^{-1} — $\text{O}_3\text{-SiH}$.

Смуга поглинання в ІЧ спектрах при 1100 см^{-1} , а також її плече при 1190 см^{-1} , пов'язані з модою розтягу зв'язків Si-O-Si. Таке розщеплення пояснювалося упорядкуванням містків Si-O-Si або існуванням двох типів зв'язків Si-O-Si в ПК. В останньому випадку це може бути кисень як атом занурення та кисень в преципітатах SiO_2 або субокислах на поверхні. Внесок у довгохвильове плече досліджуваної смуги може давати також мода розтягу подвійних зв'язків Si=O .

Широка смуга в діапазоні $3100\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ розглядається як суперпозиція щонайменше двох ліній,

пов'язаних з коливаннями О-Н в молекулах H_2O та SiOH групах на поверхні ПК.

Спектри ІЧ пропускання щойно виготовленого ПК та ПК після перебування на повітрі показані на рис. 2.2. Отже, поверхня щойно виготовленого ПК пасивована переважно воднем. Причому при збільшенні поруватості поверхні (а отже в деякій мірі і її шорсткості) доля зв'язків Si-H_2 та Si-H_3 зростає. Зростає також і кількість водню на одиницю маси ПК.

Процеси взаємодії поруватого кремнію з оточуючим середовищем, є подібними до процесів, що відбуваються на пасивованій воднем поверхні монокристалічного кремнію в атмосфері, що вміщує кисень та воду. Особливості пов'язані з морфологією ПК.

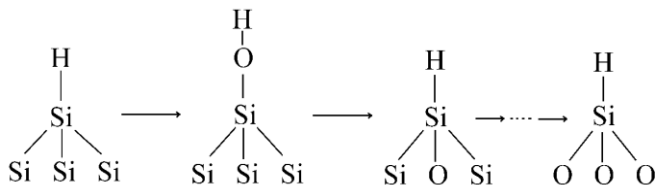
Процес окислення поверхні кремнію сильно залежить від температури та складу окислюючої атмосфери. Можна виділити два різновиди: окислення у вологому повітрі та окислення у сухому O_2 . Формування оксиду на кремнії при високих температурах (800–1300 °C) є частиною кремнієвої технології, тому добре вивчене. Слід відмітити, що термічне окислення дозволяє виростити шари SiO_2 товщиною кілька мкм, але товщинах оксиду кремнію більше 10 мкм цей процес суттєво лімітується дифузією окислювача до поверхні поділу Si/SiO_2 .

Однак, при кімнатній температурі поверхня виявляється вкритою тонкою (1-3 нм) плівкою аморфного оксиду кремнію навіть при тривалому перебуванні кремнію на повітрі. Окислення кремнієвої поверхні при кімнатній температурі на повітрі включає кілька стадій та потребує участі в цьому процесі води та кисню одночасно.

Початкова стадія взаємодії поверхні кремнію з повітрям характеризується формуванням Si-OH зв'язків за рахунок насичення обірваних кремнієвих зв'язків та при заміщенні зв'язків Si-H. У вологій атмосфері відбувається дисоціативна адсорбція молекул води на обірваних кремнієвих зв'язках з утворенням Si-OH та Si-H зв'язків. Далі реалізується механізм окислення “задніх зв'язків” кремнію і формування комплексів $\text{Si}_y\text{O}_{3-y}\text{-SiH}$, $y = 0 \div 2$.

Механізм окислення зв'язків Si-Si (табличне значення енергії яких дорівнює 74 ккал/моль) реалізується у випадку, коли енергія зв'язків Si-Si стає суттєво меншою за енергію зв'язків Si-H (72 ккал/моль), що може статися при створенні зв'язків Si-OH або Si-O. В кремній-кисневих комплексах електронна густина зміщується від атома Si в бік більш електронегативного атому O, в результаті чого енергія зв'язків Si-Si зменшується, і процес окислення відбувається за участю “задніх” зв'язків Si-Si. Якщо сусідній атом кремнію зв'язаний з воднем, подальше окислення саме

“задніх” суміжних зв’язків Si-Si обумовлюється тим, що в результаті описаних вище перетворень їх енергія виявляється меншою ніж Si-H. Таким чином, окислення відбувається через стадію формування комплексів $O_3\text{-SiH}$.



Цей механізм окислення добре простежується в спектрах ІЧ поглинання ПК (рис 2.2). На початковій стадії окислення інтенсивність смуг при 2250 см^{-1} , обумовлених зв’язками Si-H в конфігурації $O_3\text{-SiH}$ зростає, що свідчить про окислення так званих “задніх” кремнієвих зв’язків. Інтенсивність смуги в області 2200 см^{-1} , що приписують модам зв’язків Si-H в атомних комплексах $\text{SiO}_2\text{-SiH}$, при цьому є малою. Виділити смугу коливань Si-H в комплексі $\text{Si}_2\text{O-SiH}$ (її положення за літературними даними $2150\text{-}2160\text{ см}^{-1}$) не можливо з причини її близького розташування до смуги зв’язків Si- H_3 ($2140\text{-}2145\text{ см}^{-1}$). Однак, збільшення поглинання в усій області $2150\text{-}2160\text{ см}^{-1}$ не спостерігається. Це свідчить, що комплекси $\text{SiO}_2\text{-SiH}$ та $\text{Si}_2\text{O-SiH}$ є лише проміжними при формуванні поверхневих груп $O_3\text{-SiH}$.

Протягом всього часу експозиції у повітрі інтенсивності смуг в області $2090\text{-}2140\text{ см}^{-1}$, обумовлених

коливними модами зв'язків Si-H_x , зменшуються, в той час як інтенсивність смуги Si-O-Si зв'язків зростає. Зростання інтенсивності смуги Si-O-Si на більш пізніх стадіях свідчить про формування шару оксиду кремнію на поверхні кремнію.

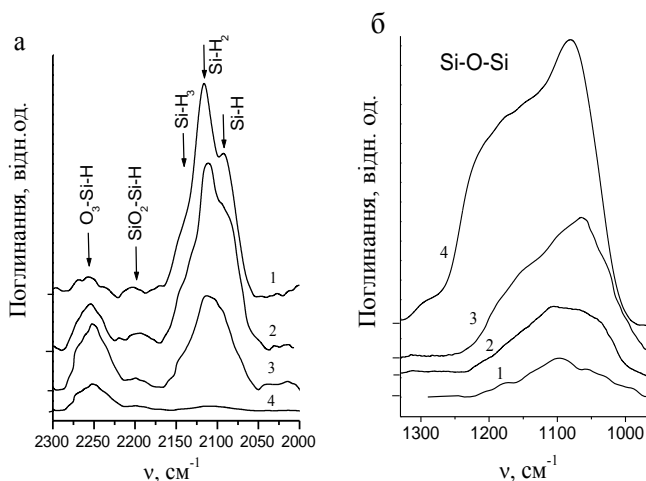


Рис 2.2. Спектри ІЧ поглинання зразків ПК, що зберігалися на повітрі при кімнатній температурі 6 (1), 90 (2) 160 (3) та 360 (4) діб [27].

Швидкість початкової стадії окислення залежить від властивостей кремнієвої пластини, а саме від якості пасивації поверхні, що визначається мікронерівностями поверхні. Початкова стадія окислення відбувається на дефектних місцях, наприклад, атомах сходинки кристалографічних площин, де Н-пасивація не є ідеальною і присутні обірвані

кремнієві зв'язки або зв'язки Si-H, що характеризуються меншою енергією зв'язку. Шорсткість поверхні визначається способом хімічної обробки кремнію. Швидкість окислення залежить також від кристалографічної орієнтації поверхні пластини і є мінімальною для Si(111), що ідеально пасивована моногідридами Si-H, орієнтованими нормально до поверхні.

Особливості процесу окислення поруватого кремнію пов'язані з його морфологією та станом поверхні, утвореної в процесі електрохімічного травлення. Було виявлено, що швидкість окислення та вміст субокислів залежать від типу та рівня легування пластини, на якій сформований ПК. Така залежність обумовлюється різною морфологією шарів ПК, а саме, різними долями площин певної орієнтації внутрішньої поверхні зразків ПК.

На поверхні кремнію може формуватися оксид кремнію нестехіометричного складу, особливо коли товщина шару є невеликою. Кількість та склад оксиду кремнію можна оцінити, аналізуючи смугу в області $1000-1300\text{ см}^{-1}$, яка, судячи з її форми, є неелементарною (рис.2.2,б). Можна бачити, що крім інтенсивності в процесі окислення змінюється положення максимуму та форма цієї смуги. Для вихідного зразка, що контактував з повітрям кілька днів, спостерігається максимум при 1104 см^{-1} , а також інтенсивне

плече в низькоенергетичній області. Смуга при 1104 см^{-1} характерна для коливань Si-O-Si в об'ємному кремнії. Широке плече в низькочастотній області можна пов'язати з нестехіометрією окислу [110]. При збільшенні ступеню окислення форма смуги змінюється – збільшується інтенсивність низькочастотного крила спектру і для зразка, який зберігався 160 діб (крива 3 на рис 2.2, б), максимум спостерігається при 1064 см^{-1} , що вказує на формування окислу з невеликим відхиленням від стехіометричного складу (за розрахунками $\text{SiO}_{1,8}$). Для сильно окисленого зразка (крива 4) положення смуги ПК співпадає з положенням смуги аморфного SiO_2 , але форма смуги суттєво відрізняється (рис.2.3).

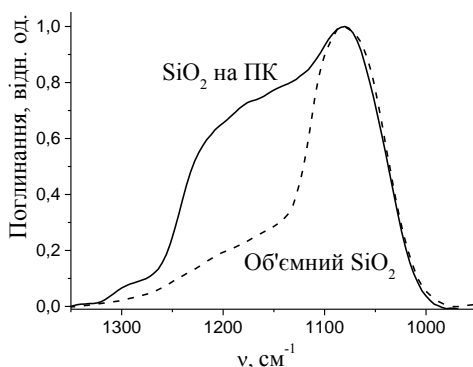


Рис 2.3. Порівнянні смуг поглинання зв'язків Si-O-Si в нормованих спектрах зразків ПК, що зберігалися на повітрі у природних умовах 360 діб та аморфного SiO_2 .

Це пов'язано з тим, що поверхня наночастинок, на якій формується оксид не має визначеної орієнтації відносно площини поверхні зразка.

Для вивчення складу окислу кремнію на поверхні кремнієвої структури також застосовується метод РФЕС (рентгенівської фотоелектронної спектроскопії), аналізується зсув піку Si 2p, що відповідає енергії зв'язку електрону в кремнії на рівні 2p.

2.2. Еволюція структури та складу у водних розчинах

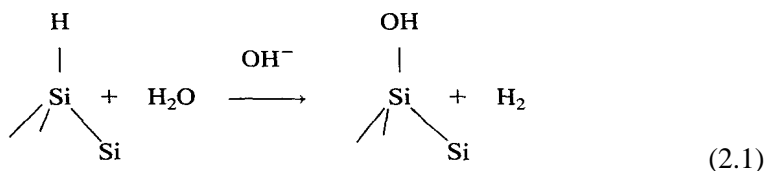
Біомедичні напрямки використання ПК вимагають його контакту з водними розчинами. Як відомо, контакт води з ПК відбувається також при виготовленні, промивці зразків та ряді досліджень [2,3,29]. Результатом взаємодії поверхні ПК з водою є перетворення, що суттєво впливають на властивості ПК [27,30].

Особливою властивістю мезо та мікропоруватого кремнію є ефективне травлення в воді та водних розчинах з утворенням кремнієвої кислоти, що реалізується завдяки морфології та розміру наноструктури такого матеріалу. Швидкість такого процесу визначається як властивостями ПК, так і характеристиками водних розчинів. Як було встановлено, перехід кремнію в розчин у вигляді Si(OH)_4

відбувається значно інтенсивніше при перевищенні рН значення 7, а також темп процесу збільшується при підвищенні рН. Значний вплив на швидкість травлення ПК має і склад розчинених речовин.

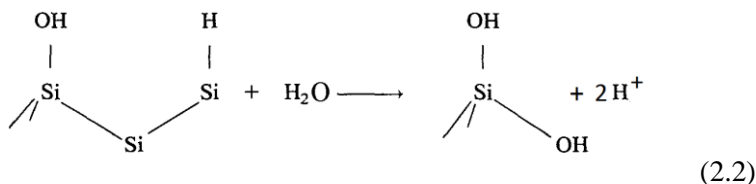
Особливості процесу взаємодії ПК з водою в порівнянні з монокристалічним кремнієм, як і в випадку інших середовищ, визначаються його структурою. Це дозволяє використовувати відомі дані для кремнію з урахуванням морфології поруватого шару.

Як відомо, окислення силанів водою відбувається по механізму нуклеофільного заміщення, причому OH^- є каталізатором реакції [145].

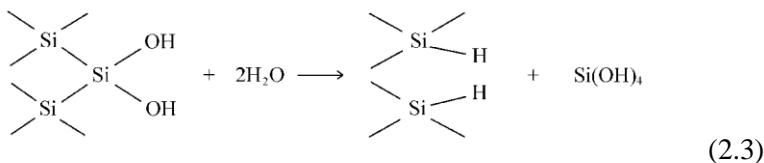


На поверхні необробленого ПК атоми Si переважно зв'язані з одним або двома атомами H. Якщо на початку даний атом Si був зв'язаний з двома атомами H, наступним кроком в механізмі взаємодії ПК з водою є заміщення групою OH другого атома H. У випадку окислення $\text{Si}_3\text{-Si-H}$ комплексу другою групою OH буде заміщуватися атом Si. Як відомо, OH групи на поверхні кремнію (утворені згідно з реакцією 2.1) поляризують та дестабілізують «задні» зв'язки Si-Si, що

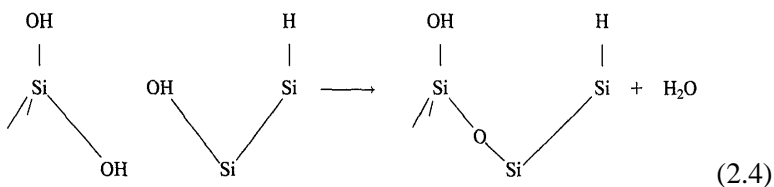
робить можливим хімічну атаку цих зв'язків полярними молекулами H_2O .



Далі може відбуватися розчинення кремнію з відновленням зв'язків Si-H на поверхні.



Можлива також реакція конденсації і утворення груп Si-O-Si, наприклад за схемою :



Формування кремній-кисневих зв'язків може відбуватися і за рахунок окислення розчиненим киснем. В порівнянні з окисленням у повітрі, кількість оксиду в ПК, обробленому в водному розчині, є меншою (ефективна товщина оксиду в цьому випадку залежить від початкового

складу зразка), але склад оксиду є близьким до стехіометричного як і в попередніх випадках.

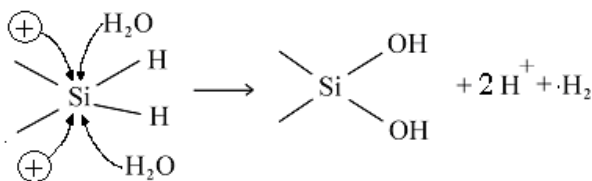
Реакція ПК з водою буде відбуватися при умові, якщо буде існувати електричне поле, обумовлене наявністю негативних зарядів поблизу поверхні ПК. Таке поле створюється іонами OH^- з боку електроліту та дірками в ПК і залежить від рН розчину. При збільшенні рН розчину швидкість реакції зростає.

2.3. Застосування явищ взаємодії поруватого кремнію з оточуючими середовищами.

Нестабільність властивостей ПК, що заважає його використанню, наприклад, в оптоелектроніці, стає перевагою в живих системах, де основну роль грають метастабільні структури. Надто стабільні структури, такі як наночастинки золота, фулерени та ряд інших наноматеріалів можуть бути токсичними і тому потенційно небезпечними. Кремнієві наноструктуровані матеріали відрізняються відносно високою та легко керованою швидкістю деградації в біологічному середовищі з утворенням нетоксичних продуктів, що легко виводяться з організму. Це явище отримало назву біодеградації, та відбувається згідно з реакціями 2.1-2.3, оскільки біологічні середовища є водними розчинами. Швидкість та ступінь біодеградації залежить від

поруватості та геомерії пор ПК з одного боку, та від складу біологічного середовища з іншого. Найбільш ефективно деградують високопороваті мікропороваті шари ПК.

Інше застосування явищ взаємодії ПК з оточуючими середовищами реалізовано в сенсориці. Явище взаємодії ПК з водним розчином було запропоновано використовувати також і для визначення характеристик останнього [31]. Так, структури з ПК можна використовувати в якості рН сенсора, що ґрунтується на факті залежності стаціонарного потенціалу ПК від рН водних електролітів в діапазоні рН від 3 до 10 (рис. 2.4). Накопичення від'ємного заряду на ПК є показником його взаємодії з водним розчином, що видно з узагальненої (2.1 та 2.2) формули.



2.5

Результати роботи по розробці цього сенсера підтверджують існування прямої залежності хімічних перетворень в ПК від рН розчину.

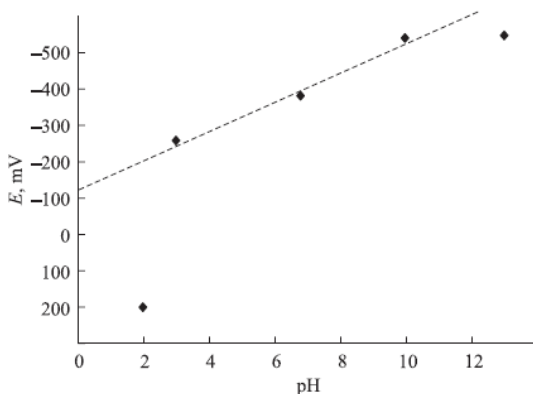


Рис. 2.4. Залежність стаціонарного потенціалу ПК від рН водних електролітів [31].

Поруватий кремній використали і для створення сенсору вологості ємнісного типу, чутливого в діапазоні 0-100% [32]. Справа в тому, що фізична адсорбція пари води в мікропорах та капілярна конденсація в мезопорах призводять до ефективного збільшення діелектричної проникності ПК, а отже і ємності системи Al/por-Si/n-Si (рис. 2.5). Час взаємодії ПК і води в таких системах є достатньо малим, щоб виключити окислення матеріалу.

Найбільш популярними сьогодні є газові датчики та біосенсиори, що працюють на зміні оптичних та електричних властивості ПК [2, 33]. Принципи роботи останніх ми розглянемо в розділі 5.

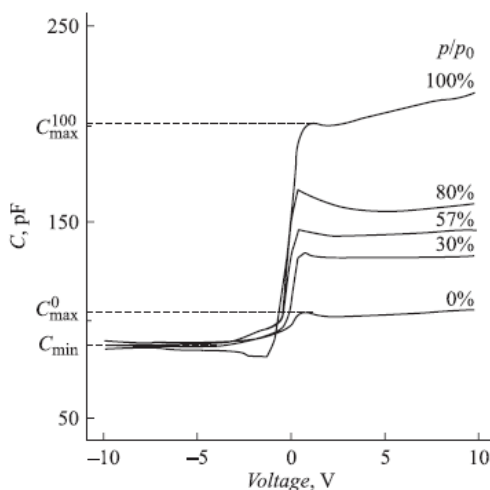


Рис. 2.5. Високочастотна вольт-фарадна характеристика системи Al/por-Si/n-Si та її зміна при варіації вологості повітря в діапазоні 0-100% [32].

Велика площа внутрішньої поверхні (до $1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$) наноструктурного поруватого кремнію, вкрита зв'язками Si-H_x, що дозволяє розглядати цей матеріал як перспективний накопичувач водню. Здатність поруватого кремнію накопичувати і віддавати водень багаторазово при повторних анодних обробках, а також сумісність технології виготовлення приладів на основі поруватого кремнію зі стандартними процесами мікроелектроніки є безперечними перевагами цього матеріалу. Наведені в літературі розрахунки кількості водню, що може бути накопичено в

поруваному кремнії, дають величину більше 5% по масі, що задовольняє вимогам до матеріалів паливних елементів [34].

Відомо, що при певних умовах наноструктурний поруватий кремній здатний горіти та вибухати, при цьому енергетичний ефект цих процесів вищий за аналогічну величину для вуглеводневих матеріалів [35]. Розглядалися можливості ініціювання процесів вибуху та горіння термічним, механічним, електричним способом, лазерним опроміненням, що розриває поверхневі Si-H зв'язки. Реакція є однією з найефективніших з відомих вибухових реакцій, заснованих на енергії хімічних зв'язків. Її високий енергетичний вихід (~ 10 кДж/г) обумовлений великою ентальпією утворюваних Si-O зв'язків та унікальними структурними властивостями поруваного кремнію, що складається з системи кремнієвих нанокристалів, вкритих воднем. Нажаль при старінні кількість водню, що накопичений на поверхні ПК, зменшується, але водневу пасивацію поверхні кремнію можна відновити шляхом короткотермінової обробки в HF.

Підготовка зразків ПК, здатних горіти та вибухати, включає в себе їх просочення водними розчинами речовин, що в подальшому забезпечать протікання високоенергетичної реакції окислення (наприклад, NaClO_4 , KNO_3 , тощо) та їх сушку[34,35]. Завдяки низькій

теплопровідності ПК швидке відведення тепла хімічних реакції стає неможливим. В залежності від морфології зразка ПК можна реалізувати як процес горіння так і вибуху. На рис. 2.6 продемонстровано використання вибуху ПК для розділення кремнієвих пластин на дві частини.

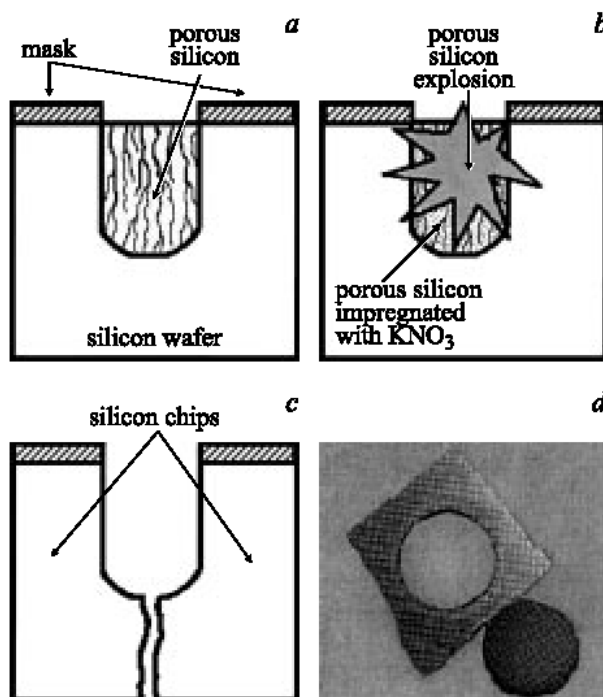


Рис.2.6. Використання вибуху ПК для розділення кремнієвих пластин на дві частини: а) формування поруватого кремнію за допомогою локального анодування з використанням маски; б) ініціювання процесу вибуху в ПК, що був просочений KNO_3 ; в) розділені кремнієві чіпи; д) їх фотографія [34].

2.4. Модифікація поверхні поруватого кремнію. Композитні матеріали

Окислення внутрішньої поверхні ПК, є одним зі способів стабілізації фізико-хімічних властивостей цього матеріалу. Для таких цілей використовується частіше термічне окислення, анодне окислення, фотоокислення, окислення в рідині [27]. Іншим ефективним способом стабілізації ПК є заміна поверхневих Si-H зв'язків на зв'язки Si-C. Способи модифікації поверхні поруватого кремнію, що застосовуються для біомедичних напрямків використання ПК, і які називаються функціоналізацією поверхні, ми розглянемо в розділі 5.

Як приклад композитних матеріалів на основі ПК розглянемо системи поруватий кремній - магнітний матеріал, способи створення яких були викладені в розділі 1. Для формування таких систем було використано як макропоруватий так і мезопоруватий кремній. Геометрія пор кремнію і просторовий розподіл магнітних матеріалів визначають магнітні властивості композитів. Було визначено кореляцію між морфологією та магнітною поведінкою таких напівпровідниково-магнітних систем [1,23].

Перспективність отримання сітки магнітних циліндрів в кремнієвій матриці зв'язується з можливістю створення на їх

основі пристроїв для надщільного магнітного запису, а ряду гібридних матеріалів.

Також ПК є перспективною матрицею для формування наночастинок $3d$ –металів малих розмірів, що не втратили своїх магнітних властивостей. Відомо, що при зменшенні розмірів частинок для $3d$ -металів відбувається перехід в однодоменний та суперпарамагнітний стан. Для сферичних частинок Fe, Co і Ni величина D_{crit} 14 нм, 70 нм і 50 нм відповідно, а для Fe_3O_4 і $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ - 128 і 166 нм. Запобігти переходу можна охолоджуючи матеріал, зменшуючи теплову енергію, і, як наслідок, відсуваючи межу переходу в суперпарамагнітний стан. Але більш перспективним методом є змінювати мікроструктуру і геометричну форму частинок, намагаючись додатково фіксувати магнітний момент.

У випадку використання в біомедицині (наприклад для візуалізації ракових клітин або клітинної терапії) необхідно щоб частинки були суперпарамагнітними, але магнітна взаємодія між ними була мінімальною. Було створено суперпарамагнітні нанокомпозитні системи (ПК/ Fe_3O_4) з максимальним магнітним моментом (рис. 1.12). Виявилось, що температура переходу в суперпарамагнітний стан залежить від розміру частинок і відстані між ними, а отже може визначатися розміром та морфологією пор матриці ПК [23].

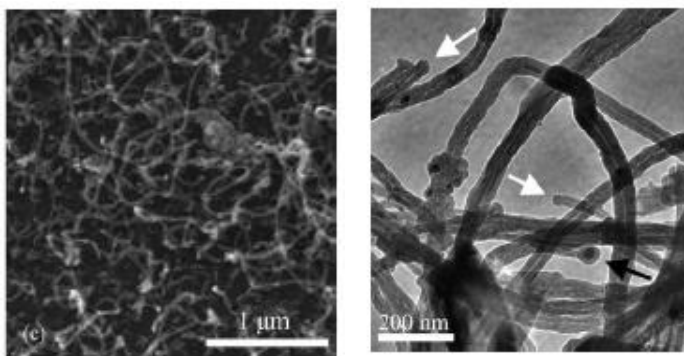


Рис. 2.7. РЕМ зображення ВНТ на ПК [35].

Особлива морфологія ПК, а також легкість керування його структурою дозволили використовувати ПК як підкладку для зростання вуглецевих нанотрубок (ВНТ), в тому числі масивів орієнтованих ВНТ [35]. Існує два шляхи отримання масивів орієнтованих ВНТ: орієнтація вже існуючих ВНТ, і зростання орієнтованих НТ на підкладках, використовуючи каталітичні методи. Наночастинки заліза, нікелю та інших каталізаторів були сформовані в результаті просочування ПК солями цих металів та подальшого відпалу. Підкладка поміщалася в середу буферного газу і ацетилену, що знаходилися при температурі 700°C, де відбувався каталітичний процес термічного розпаду ацетилену і ріст ВНТ (рис. 2.7). На ПК вирощувалися в основному

багатостінні нанотрубки, а їх діаметр визначався розміром пор, де формувалися наночастинки каталізатора.

Як ми вже зауважували, ПК є підкладкою для епітаксії багатьох напівпровідників. Крім цього, на цій підкладці можливий процес кристалізації білків або ріст кристалічної форми SiO_2 –тридиміту при кімнатній температурі (рис. 2.8), хоча ріст фази тридиміту на монокристалічному Si можливий при температурах вищих за 1000°C [36].

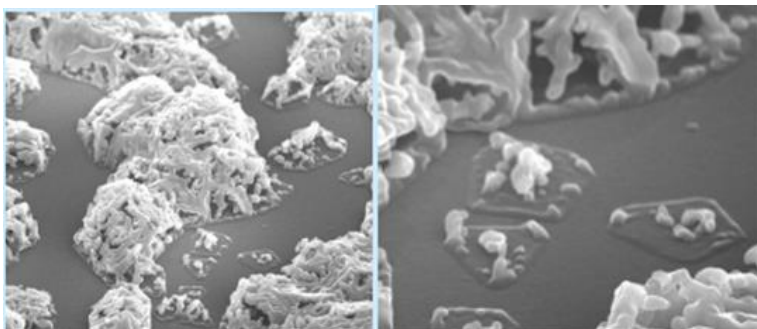


Рис. 2.8. РЕМ зображення тридиміту на ПК [36].

3. Люмінесценція поруватого кремнію.

3.1. Фотолюмінесценція.

В 1990 р. Sanham відкрив інтенсивну видиму ФЛ ПК при кімнатній температурі [12]. Ця люмінесценція була набагато більш ефективною, ніж зон-зонна ІЧ-люмінесценція

об'ємного Si при тих самих умовах. Це відкриття спричинило лавиноподібне збільшення числа публікацій, присвячених поруванню кремнію.

Цікаво, що передумови для відкриття видимої люмінесценції ПК виникли ще багато років тому, проте їм не приділили належної уваги. Вже Ulir [14] звернув увагу на брунатний або червоний колір шарів ПК, який принаймні вказує на збільшену ширину забороненої зони в порівнянні з об'ємним кристалічним Si.

Зараз відомо, що в ПК за спектральним положенням можна виділити чотири окремі смуги ФЛ [9,10,27]. Найчастіше в спектрах ПК спостерігається червона смуга ФЛ . “Червоною” або “червоно-помаранчевою” її називають через видимий колір свічення, хоча в її складі присутнє випромінення в діапазоні від ІЧ- до зеленої області. Вона називається “S”-смугою.

В окисленому ПК спостерігається також F-смуга в блакитно-зеленому спектральному діапазоні. Таку назву вона набула завдяки швидкому часу згасання (\approx нс), яке не залежить від характеристик збуджуючого світла, довжини хвилі реєстрації та температури.

Крім двох смуг у видимому діапазоні в спектрах ПК була зареєстрована при кімнатній температурі ІЧ-люмінесценція з максимумом в інтервалі від 1.1 до 1.2 мкм.

Вперше ця смуга спостерігалась в зразках, відпалених у високому вакуумі.

Найчастіше реєстрованою і найкраще вивченою є, безперечно, головна червона смуга люмінесценції. Нижче ми розглянемо основні її властивості. Для спрощення червону ФЛ ПК надалі називатимемо просто ФЛ ПК.

З численних вимірювань відомо, що спектр ФЛ ПК при кімнатній температурі найчастіше складається з широкої безструктурної гауссоподібної, проте трохи асиметричної головної смуги. Максимум цієї ФЛ розташовано в діапазоні 550-900 нм, точне положення залежить від умов виготовлення та подальшої обробки зразка. Ширина смуги також сильно залежить від зазначених умов і може змінюватись у діапазоні від 0.1 до 0.5 еВ.

Ця смуга є, як правило, найбільш інтенсивною в спектрі ПК. Її зовнішній квантовий вихід при відповідних умовах може досягати величини 20%.

Було встановлено, що ефективна ФЛ спостерігається для зразків, поруватість яких вища за деякий поріг поруватості, хоч інтенсивність ФЛ не є пропорційною площі внутрішньої поверхні матеріалу. Для щойно анодованих зразків висока поруватість є суттєвою умовою високої ефективності ФЛ [1].

При збільшенні густини струму анодування і таким чином, збільшенні поруватості, як правило, спостерігався короткохвильовий зсув смуги ФЛ (рис. 3.2), однак інтенсивність ФЛ змінювалася немонотонно.

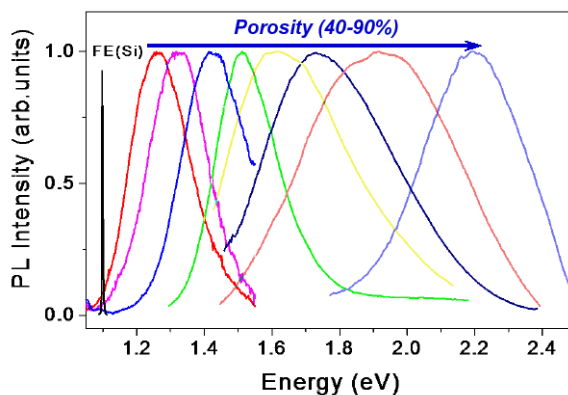


Рис. 2.2. Залежність форми та положення смуги ПК від поруватості зразка (інтенсивності ФЛ нормовані) [9].

Характеристики спектра ФЛ сильно залежать не тільки від умов виготовлення зразка, але й від умов вимірювання спектра, таких як температура, зовнішній тиск, а також інтенсивність та довжина хвилі збудження.

Так було виявлено, що при зниженні температури від кімнатної до 100K інтенсивність ФЛ суттєво зростає. При збільшенні температури вище кімнатної відбувається падіння

інтенсивності ФЛ та зсув смуги в бік довгих хвиль. При нагріванні зразків ПК до 400-700°C ФЛ зникає зовсім.

Відомо, що видима смуга ФЛ ефективно збуджується фотонами високих енергій (блакитної та ультрафіолетової областей спектра). Було показано, що інтенсивність люмінесценції має нелінійну залежність від інтенсивності збуджуючого випромінення W . При високих інтенсивностях збуджуючого випромінення спостерігається насичення інтенсивності люмінесценції та короткохвильовий зсув смуги ФЛ [37].

Кінетика згасання ФЛ ПК не є експоненційною [38]. В кінетиці ФЛ ПК виділяють дві компоненти: швидку піко-наносекундну та повільну мікросекундну. Відносна доля цих компонент у згасанні залежить від довжини хвилі реєстрації. Характерні часи кінетики можна наближено описати експоненційним законом $\tau \sim \exp(-h\nu/\Delta\epsilon)$, де $\Delta\epsilon$ — стала, тобто згасання відбувається швидше на коротших хвилях (рис. 5.3). Відповідно під час спектроскопічних вимірювань із часовим розділенням при збільшенні часу затримки спектр зсувається в бік довгих хвиль.

Швидкість кінетики люмінесценції ПК залежить від температури зразка. Зокрема при гелієвих температурах кінетика на кілька порядків повільніша, ніж при кімнатній температурі.

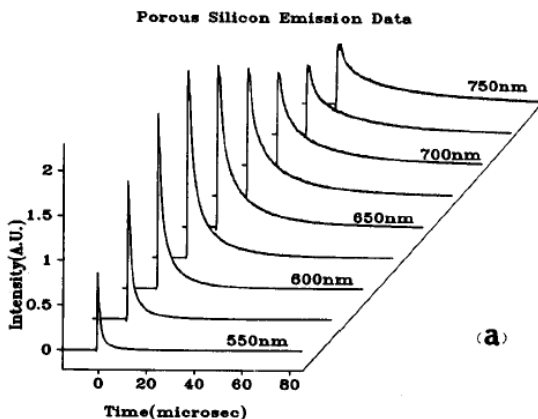


Рис. 3.2. Залежність згасання ФЛ ПК від довжини хвилі спостереження [38].

Повільна (мікросекундна) компонента згасання ФЛ дуже добре описується так званою розтягнутою експонентою [27]: $I(t) = I_0 \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right]$, де τ — час життя, а β — дисперсійний фактор. Такий закон згасання характерний для разупорядкованих систем.

Однією з особливостей люмінесценції поруватого кремнію є деградація або втома люмінесценції, суть якої полягає в зменшенні інтенсивності люмінесценції при стаціонарних умовах фотозбудження [39, 27]. Тривале опроміннення зразка ПК лазером приводить також до зсуву смуги люмінесценції в довгохвильовий бік, оскільки

короткохвильова частина спектру згасає в більшій мірі та швидше (рис.3.3). Релаксацийні процеси втоми люмінесценції є суттєво більш швидкими на короткохвильовому крилі смуги. Вид кривих релаксації інтенсивності відповідає розтягнутим експонентам виду $A \exp\left(-t/\tau\right)^b$, де τ – характерний час згасання ФЛ, b – параметр, що змінюється від 0 до 1.

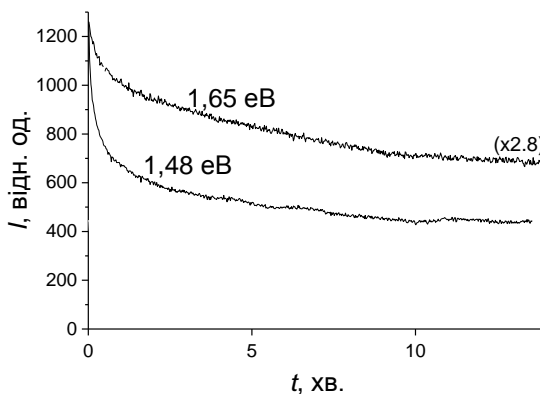


Рис. 3.3. Деградація ФЛ при опроміненні світлом з довжиною хвилі 488 нм.

В складних ефектах втоми люмінесценції грають роль кілька механізмів деградації. Таким чином, на деградацію можуть впливати фотохімічні, фототермічні,

фотоелектричні та фотоструктурні ефекти [27]. Найбільш ймовірною причиною втоми в ПК є народження під дією світла безвипромінювальних центрів типу обірваних зв'язків кремнію. Було встановлено, що зменшення ефективності ФЛ щойно виготовлених зразків на повітрі супроводжувалося оптично індукованою десорбцією водню (якщо енергія опромінення перевищує 3,0 eV). Підтвердженням такого механізму втоми люмінесценції є значне підвищення фотостабільності ПК для зразків, що підлягали швидкому термічному окисленню, в результаті якого відбувалася заміна водневого покриття на високоякісний SiO₂.

3.2. Моделі фотолюмінесценції

Враховуючи особливості структури, велику площу внутрішньої поверхні, та різні сполуки, що вкривають цю поверхню, науковцями було запропоновано велику кількість моделей для пояснення природи ФЛ ПК, які можна поділити на такі групи [9,10,27]:

- моделі, в яких припускається, що природа люмінесценції обумовлена специфічними властивостями кремнієвої структури;
- моделі, що свідчать про виключну роль кремнієвих сполук у випромінювальній рекомбінації в ПК;

- моделі, які враховують внесок у ФЛ як нанорозмірної кремнієвої структури, так і сполук на поверхні цієї наноструктури.

3.2.1. Квантові розмірні ефекти в наноструктурованому кремнії та “кремнієві” моделі фотолюмінесценції

В статті, де вперше повідомлялося про видиму ФЛ ПК при кімнатній температурі [12] Sanham запропонував модель, згідно якої люмінесценцію ПК спричиняє зон-зонна випромінювальна рекомбінація в наноструктурах кремнію, заборонена зона якого розширена завдяки ефекту розмірного квантування в порівнянні із забороненою зоною об'ємного кремнію.

Як відомо, кремній є непрямоzonним напівпровідником, відповідно при переході 1-2 (рис. 3.4), в результаті якого буде випромінюватися фотон, збереження квазіімпульса є неможливим і перехід буде забороненим. Реалізувати такий перехід можна тільки за участі третьої частинки – фонона, що на порядки знижує ймовірність такого переходу в порівнянні з випадком прямоzonних напівпровідників (GaAs). Люмінесценція в c-Si спостерігається при низьких температурах і її квантовий вихід є не вищим за 10^{-4} .

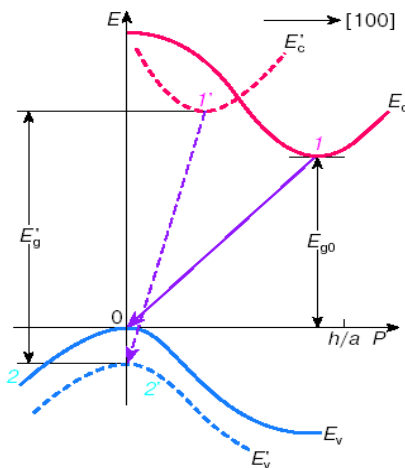


Рис. 3.4. Залежність енергії електрона від квазіімпульсу для монокристалічного кремнію $E_c(P)$, $E_v(P)$ та кремнієвої квантової нитки $E_c'(P)$, $E_v'(P)$.

Якщо кремній перевести до наноструктурованого стану, то його електронні властивості можна змінити. А саме, якщо розміри наноструктури стають співмірними з довжиною хвилі де Бройля, починають проявлятися квантово розмірні ефекти – ширина забороненої зони кремнію E_{g0} збільшується до E_g' :

$$E_g' = E_{g0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_n c^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_p c^2}, \quad (3.1)$$

де m_n та m_p - ефективні маси електрона та дірки.

Заборонена зона ПК залишається непрямою, але мінімум зони провідності зміщується ліворуч і таким чином зменшується різниця квазіімпульсів в станах 1' та 2' (рис.3.4). Крім того для наноструктур стає помітним прояв співвідношення невизначеностей Гейзенберга і спостерігається послаблення правила відбору по хвильовому вектору, що робить можливим високий квантовий вихід для “непрямозонного” кремнію.

Структурами, що випромінюють, можуть бути як кремнієві нитки, так і ізольовані нанокристаліти кремнію. Було висловлено припущення, що в щойно виготовленому ПК випромінюють нитки, а в окисленому – ізольовані кристаліти. Але ймовірно в спектр ФЛ ПК дають внесок як нитки, так і квантові точки, а співвідношення цих внесків залежить від умов виготовлення зразка.

Зрозуміло, що характеристики смуги ФЛ будуть залежати від розмірів та форми кремнієвих наноструктур. Внаслідок квантово-розмірного ефекту ширина забороненої зони як нитки, так і квантової точки є збільшеною по відношенню до ширини забороненої зони монокристалічного кремнію (рис.3.5).

Система енергетичних рівнів частинки у прямокутній тривимірній (обмеженій у трьох напрямках) квантовій ямі з нескінченно високими стінками описується формулою:

$$E_{3D} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) = E_{2D} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \cdot \frac{n_z^2}{c^2}, \quad (3.2)$$

де a, b, c — розміри тривимірної квантової ями; E_{2D} — енергетичне положення частинки у двовимірній квантовій ямі (коли $c \gg a, b$), $n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \dots$ — квантові числа.

Найнижчий енергетичний рівень частинки у тривимірній квантовій ямі:

$$E_{3D}^0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) = E_{2D}^0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mc^2}, \quad (3.3)$$

де E_{2D}^0 — відповідно найнижчий енергетичний рівень у двовимірній квантовій ямі.

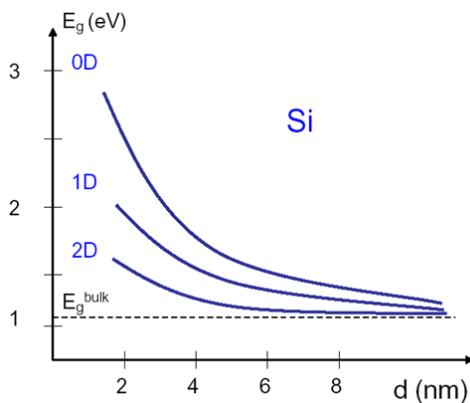


Рис. 3.5. Розрахунок забороненої зони методом ефективної маси. Квантово-розмірний ефект посилюється при переході від 2D до 0D.

Отже, як бачимо, у тривимірному нанокристаліті Si з розмірами $a \times b \times c$ заборонена зона буде збільшеною в порівнянні з забороненою зоною обмеженої у двох вимірах квантової дротинки з відповідними поперечними розмірами a і b на величину $\Delta E \sim 1/c^2$. Отже смуга ФЛ, джерелом якої є квантові точки є зміщеною по відношенню до смуги ФЛ, джерелом якої є квантові дротинки з тими ж поперечними розмірами, що і у квантових точок.

Експериментальним підтвердженням збільшення забороненої зони ПК (рис.3.6). є той факт, що край

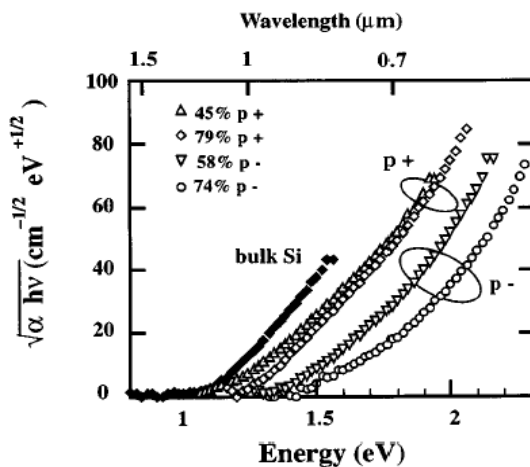


Рис. 3.6. Край поглинання ПК, вирощеного на підкладках з різним типом та рівнем легування, а також монокристалічного кремнію.

поглинання для ПК є зміщеним у високоенергетичний бік, причому суттєво більший зсув спостерігається для зразків, вирощених на підкладці р'-типу, на яких формується ПК з найменшими розмірами наноструктур (2-5 нм).

Згідно квантово-розмірної моделі параметри ФЛ залежать від змін випромінювального та безвипромінювального каналів рекомбінації:

- ✓ причиною зростання інтенсивності ФЛ є ріст ймовірності випромінювальних переходів зі зменшенням діаметру нанокристалітів;
- ✓ причиною збільшення $I_{\text{ФЛ}}$ в ПК є локалізація носіїв заряду в ізольованих нанокристалітах, що обмежує ймовірність безвипромінювальної рекомбінації;
- ✓ зростання інтенсивності ФЛ може відбуватися внаслідок зменшення кількості центрів безвипромінювальної рекомбінації, якими в ПК є обірвані кремнієві зв'язки на поверхні, при покращенні якості пасивації нанокристалітів.

На користь квантово-розмірної моделі свідчать наступні факти.

- 1) Дослідження більшості науковців свідчать, що ПК є кристалічним матеріалом.
- 2) Розмір кристалітів корелює з положенням максимуму ФЛ.

- 3) Люмінесценція спостерігається в зразках з різним покриттям поверхні кремнієвої структури та прямо не залежить від площі внутрішньої поверхні ПК.
- 4) Існує кількісна відповідність між експериментально визначеним часом затухання ФЛ та розрахованим в моделі квантових ниток та квантових точок випромінювальним часом життя.

Про причетність саме кристалітів до люмінесценції в ПК свідчить і той факт, що аналогічну люмінесценцію показують окремі кристаліти Si, метод формування яких не мав нічого спільного з анодним травленням.

Отже, в рамках розглянутої вище моделі свічення в ПК виникає внаслідок випромінювальної рекомбінації вільних носіїв заряду або екситонів в кремнієвих наноструктурах. Проте центрами свічення в нано-Si можуть бути, наприклад, поверхневі стани або дефекти кремнієвої структури.

Авторами роботи [40] побудовано модель ФЛ на поверхневих станах в нанорозмірних (2-4 нм) кристалітах. Рівні станів знаходяться в забороненій зоні ($E_0 \approx 2.4$ eV) нанокристаліта Si на характерних відстанях порядку 0.3 eV від валентної зони та зони провідності (рис. 3.7). Центри свічення локалізовані в масштабі 5-10 Å один від одного. За припущенням, головна смуга ФЛ складається з двох смуг, за

які відповідають різні механізми рекомбінації. Швидку зелену смугу ФЛ спричиняє рекомбінація вільного носія з носієм, локалізованим на поверхневому стані. Згідно з зазначеним положенням рівня у забороненій зоні, максимум цієї смуги розташовано на $h\nu=E_1\approx 2.1$ еВ. Повільна довгохвильова смуга пов'язана з тунельною рекомбінацією просторово рознесених електрона і дірки, захоплених на сусідні поверхневі стани. Її максимум буде відповідно на 0.3 еВ зсунутий відносно максимуму зеленої смуги, $E_2\approx 1.8$ еВ. Зон-зонна рекомбінація вільних носіїв вважається малоімовірною. Така модель добре пояснює багатоекспоненційну кінетику згасання, залежність положення смуги ФЛ від середньої величини кристаліта.

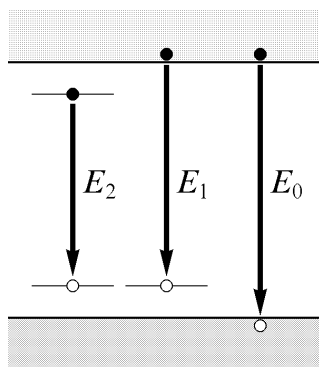


Рис. 3.7. Випромінювальні переходи в моделі рекомбінації на поверхневих станах [40]. Індекси 0, 1 і 2 показують число станів, які беруть участь у переході.

3.2.2. Моделі, побудовані з залученням кремнієвих сполук

Як уже згадувалося, ПК, окрім власне кремнію, має значний вміст інших елементів [10,27,41]. Їх позитивний вплив на люмінесценцію поруватого кремнію підтверджено експериментально. У моделях, де відводиться переважна роль кремнієвій матриці, цим елементам відводиться здебільшого другорядна роль пасиваторів поверхні, в кращому випадку їх вважають причетними до формування центрів випромінювання у кремнієвій структурі. Однак існують моделі видимої люмінесценції ПК, де випромінювальна рекомбінація пов'язана зі сполуками кремнію, розташованими на поверхні сформованої поруватої структури.

Типовим представником цього типу гіпотез є припущення, де ФЛ пов'язується з молекулами, хемісорбованими на ПК, який характеризується великою площею поверхні. Згідно з припущенням, у люмінесценції беруть участь більше одного типу молекул, цим пояснюється різниця спектральних і температурних властивостей свічення різних зразків ПК.

Найбільш поширеними домішками в щойно сформованому ПК є водень, фтор, кисень та вуглець.

Зважаючи на це, дослідники проводять паралелі між властивостями ПК та відомими люмінесцентними кремнієвими сполуками, які містять перелічені елементи. Так, Brandt та ін. припускають, що люмінесценція в ПК відбувається в сполуках кремнію з киснем і воднем, похідних від силосену $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ (в загальному випадку — $\text{Si}_6\text{O}_{3+n}\text{H}_{6-m}$). Такий висновок робиться на основі експериментальних даних, які показують, що силосен і ПК мають широкі смуги ФЛ в одній і тій же спектральній області. Було встановлено, що спектри ІЧ-поглинання ПК і силосену фактично однакові. Спектри КР обох матеріалів також виявляють схожі риси, як і спектри збудження.

Крім підтверджень подібності матеріалів на основі своїх експериментів, автори показують переваги своєї моделі на основі даних, отриманих іншими дослідниками: 1) зміна положення максимуму спектра люмінесценції ПК може пояснюватися заміною водню на інші ліганди кремнієвого кільця; 2) у видимій електролюмінесценції ПК під час анодного травлення вбачається аналог хемілюмінесценції силосену під час окиснення; 3) в обох матеріалах спостерігається втома люмінесценції; 4) в обох матеріалах згасання ФЛ не є експоненційним і залежить від положення максимуму спектра; 5) спектр ФЛ як ПК, так і силосену при

збільшенні $h\nu$ збудження зсувається в напрямку високих енергій.

Існують моделі, де джерелом люмінесценції в щойно виготовленому ПК є сполуки кремнію та водню на поверхні кремнієвої наноструктури, такі як полісилани SiH_x або олігосиланові містки $-(\text{SiH}_2)_n$. Слід зауважити, що слабким місцем кожної з моделей, які залучають водневі сполуки для пояснення ФЛ в ПК, є неспроможність пояснити деякі дані експериментів по високотемпературному окисненню поруватого шару і старінню ПК. В результаті таких процесів зменшення кількості водневих зв'язків кремнію супроводжується не зменшенням, а збільшенням інтенсивності ФЛ.

З метою зняття протиріч між “гідридною” моделлю ФЛ і структурними особливостями люмінесцентного окисленого ПК Prokes припустив [41], що механізми ФЛ для свіжого й окисненого зразків є різними. Центрами ФЛ окисленого зразка можуть бути дефекти окислу. Так, червона ФЛ пов'язується з наявністю немісткових кисневих діркових дефектних центрів (nonbridging oxygen hole center, в аббревіатурі NBOHC). Як і ПК, об'єкти цього типу характеризуються неекспоненційною кінетикою згасання ФЛ. Для зразків, що вміщують такі дефекти, спостерігаються збільшення інтенсивності ФЛ і короткохвильовий зсув

спектра під час зберігання на повітрі (за рахунок насичення ОН-групами).

Аморфний кремній також пропонувався в якості джерела ФЛ ПК. Відомо, що збільшення вмісту водню в аморфному кремнії призводить до розширення його забороненої зони. Відомо також, що через сильну розупорядкованість його структури спостерігається послаблення правил відбору по хвильовому вектору. Отже, при відповідних умовах аморфна кремнієва структура спроможна випромінювати у видимому діапазоні. Отже, коли за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії в ПК була виявлена аморфна фаза Si, з'явилася модель, де випромінює «забруднена» аморфна фаза.

3.2.3. Комбіновані механізми.

В розглянутих вище моделях і збудження, і випромінювальна рекомбінація відбуваються або в залишковому кремнієвому скелеті, або в кремнієвій сполуці, яка вкриває поверхню цього скелету. В експериментальних даних можна знайти свідчення про важливість для люмінесценції і нанорозмірної структури Si, і атомів чи молекул інших речовин. Тому виникла необхідність побудови моделі, яка враховує внески як безпосередньо наноструктурованого кремнію, так і сполук, на його розвиненій поверхні [27,42]. Цей тип моделей можна

поділити на дві групи. До першої групи відносяться гіпотези, де збудження відбувається в наноструктурі Si, а випромінювальна рекомбінація в кремнієвій сполуці, або навпаки. До іншої групи входять моделі, які припускають, що обидва об'єкти дають випромінювальний внесок у люмінесценцію, тобто спектр ФЛ складається з кількох смуг, обумовлених незалежними механізмами. Розглянемо ці моделі докладніше.

Один із варіантів моделі першої групи (див. рис. 3.8) припускає, що збудження і випромінювальна рекомбінація відбуваються в різних об'єктах: поглинання кванту світла відбувається внаслідок міжзонного переходу в нанорозмірному кристаліті Si, а рекомбінація — на точкових дефектах та домішках у тонких шарах сполуки SiO₂, яка вкриває цей кристаліт.

В іншому варіанті збудження відбувається також в нанокристалітах кремнію, фотолюмінесценція ж обумовлена аннігіляцією екситонів, локалізованих на зв'язках Si=O.

Зміщення спектра ФЛ при зміні зовнішніх умов (температури, освітлення, навколишнього середовища), енергії кванту збудження, при обробці в різних речовинах, а також кінетичні особливості люмінесценції можуть свідчити, що спектр ФЛ ПК складний.

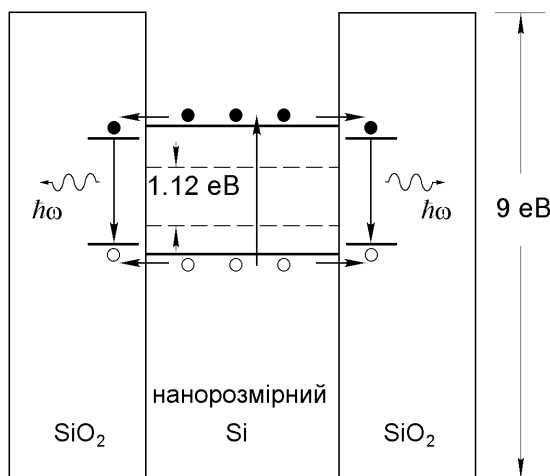


Рис. 3.8. До пояснення комбінованої моделі випромінювальної рекомбінації [42]

Виявилося, що форму спектральної кривої ФЛ ПК можна досить точно описати двома гауссіанами. Тому досить часто дослідники роблять припущення про участь двох незалежних каналів рекомбінації із різними механізмами у формуванні червоної смуги ФЛ. Так, наприклад, крім смуги, обумовленої квантово-розмірними ефектами в наноструктурі Si, в спектрі може бути присутня смуга з іншим механізмом — наприклад, пов'язана з окислом. Це припущення базується на особливостях поведінки спектрів ФЛ зразків ПК при їх старінні на повітрі.

3.3. Вплив молекулярного оточення на фотолюмінесценцію поруватого кремнію.

Зважаючи на широкі можливості використання ПК завдяки фотолюмінесценції, її дослідженню приділяється багато уваги. Як вже згадувалося, завдяки сильно розвиненій поверхні поруватий кремній доволі чутливий до молекулярного оточення: на поверхні може відбуватися як адсорбція молекул із оточуючого середовища, так і зміна хімічного складу поверхні. При цьому суттєво змінюються фізико-хімічні властивості ПК, в тому числі люмінесценція.

Було виявлено [43], що стабільність ФЛ ПК суттєво залежить від оточуючої атмосфери (N_2 , H_2 , O_2). Лазерне опромінення зразків в атмосфері кисню приводило до значного зменшення ефективності люмінесценції (з частковим її відновленням після освітлення в N_2) та зсуву максимуму в бік довгих хвиль. При опроміненні щойно виготовлених зразків в N_2 та H_2 інтенсивність ФЛ не змінювалася. Така поведінка ФЛ пов'язана зі зміною електронних властивостей поверхні ПК.

При витримці ПК у лабораторному та вологому повітрі простежувалося збільшення інтенсивності ФЛ в процесі окислення ПК (в другому випадку значно швидше), а на певному етапі старіння – суттєвий короткохвильовий зсув максимуму ФЛ [27,44].

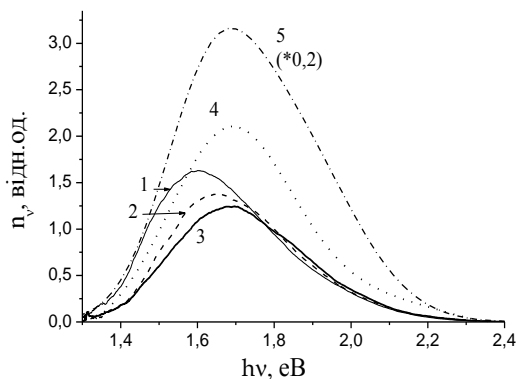


Рис 3.9. Спектри фотолюмінесценції зразків ПК, що зберігалися на повітрі при кімнатній температурі 1 (1), 15 (2), 51 (3), 90 (4) та 360 (5) діб.

Еволюція спектра ФЛ при окисненні на повітрі, коли спостерігається високоенергетичний зсув спектра ФЛ, узгоджується з квантово-розмірною моделлю. Зміщення максимуму спектра ФЛ в короткохвильовий бік при окисненні ПК можна традиційно пояснити зменшенням розмірів нанокристалів. У випадку коли високоенергетичний зсув максимуму супроводжується зменшенням інтенсивності ФЛ (рис. 3.9, початкова стадія старіння), можна припустити (і це підтверджується експериментально), що на даному етапі відбувається зростання концентрації обірваних кремнієвих зв'язків. Підсилення безвипромінювального каналу рекомбінації при незмінному часі випромінювальної

рекомбінації також приводить до короткохвильового зсуву смуги люмінесценції. Якщо інтерпретувати факт збільшення інтенсивності ФЛ без зсуву максимуму при старінні ПК (кінцева стадія старіння) в квантоворозмірній моделі ФЛ, зростання квантового виходу можна пояснити більш якісною пасивацією нанокристалітів, яка формується поступово при довготривалому знаходженні ПК на повітрі, а також збільшенням числа нанокристалітів певного розміру.

Еволюція спектру ФЛ при обробці ПК у водних розчинах залежала від ступіню природного окислення зразка. Для щойно виготовлених зразків спостерігалось немонотонна залежність інтенсивності ФЛ ПК від часу витримки в водних розчинах подібна до тої, що є при старінні у повітрі. Однак інтенсивність ФЛ при витримці у воді збільшувалася максимум в 3 рази. Для частково окислених на повітрі зразків інтенсивність ФЛ в холі обробки тільки збільшувалася. Час стабілізації ФЛ у водному середовищі був значно меншим ніж у повітрі і складав кілька днів. Така поведінка ФЛ добре пояснюється тим, що у воді відбуваються не лише процеси окислення, але і розчинення ПК [30].

В ряді робіт здійснювалося контрольоване видалення та нанесення адсорбата на поверхню ПК з різних середовищ, що виявилось корисним для вирішення проблем підвищення

деградаційної стійкості та визначення механізму видимої люмінесценції ПК.

Зміна люмінесцентних властивостей ПК після нанесення на його поверхню алмазоподібної плівки (АПП осаджувалася з плазми ВЧ розряду при низькому тиску та кімнатній температурі підкладки) в [45] пояснювалась утворенням в процесі вирощування АПП вуглецевих кластерів на поверхні кремнієвих ниток. Ці кластери можуть виступати в якості ефективних центрів випромінювальної рекомбінації, при цьому ПК може грати роль генератора носіїв заряду. Наявність вуглецевих кластерів на думку науковців і призводила до спектральних змін ФЛ в довгохвильовій області спектра та росту інтенсивності короткохвильової (наносекундної) ФЛ.

Для вирішення проблеми реалізації електричних контактів, необхідних для електролюмінесцентних приладів, та, одночасно, покращення стабільності ПК, що знаходиться в оточуючому середовищі, було запропоновано нанесення органічних груп на поверхню зразків ПК. Нанесення метилових груп [46] покращило стабільність поверхні ПК в порівнянні зі зразками з водневим покриттям і привело до невеликого короткохвильового зсуву максимуму ФЛ та до росту інтенсивності ФЛ. Спектри ІЧ-поглинання показали

часткову заміну водневого шару, що вкриває щойно анодовані зразки, органічними групами.

3.4. Електролюмінесценція

Найбільш привабливі перспективи практичного використання поруватого кремнію як матеріалу для створення світловипромінюючих пристроїв (світлодіодів, плоских кольорових дисплеїв) пов'язані з електролюмінесценцією цього матеріалу. Передбачається, що світлодіоди з поруватого кремнію будуть значно дешевші, ніж вироблені зараз на базі напівпровідникових сполук. Електролюмінесцентний випромінювач з поруватого кремнію може бути доведений до мікронних розмірів і суміщений з іншими напівпровідниковими елементами на одному кремнієвому кристалі. Це дозволить здійснювати швидкодіючу оптичну обробку інформації, тобто зробити наступний крок у розвитку інформаційних та комп'ютерних технологій. Однак на шляху реалізації подібних завдань постають проблеми.

Для отримання електролюмінесценції необхідні перш за все хороші електричні контакти, що забезпечують інжекцію носіїв заряду в поруватий кремній. В якості одного з таких контактів зазвичай використовують напівпрозорі шари металів, наприклад золота, прозорі оксиди металів або

полімери, що проводять. Можливий також рідкий електролітичний контакт. Другим електродом виступає кремнієва підкладка, на якій сформовано поруватий шар. При пропусканні електричного струму між контактами енергія носіїв заряду, що інжектуються, в результаті їх випромінювальної рекомбінації в шарі поруватого кремнію переходить у світло. У твердофазних електролюмінесцуючих структурах квантовий вихід не перевищує $10^{-20}\%$. Помітно більші значення квантового виходу (0,3%) отримані в системах з рідким контактом, проте їх практичне використання складніше, ніж твердотільних елементів.

Отримані в даний час значення квантового виходу для ЕЛ в поруватому кремнії значно менше, ніж величина квантового виходу для ФЛ, що складає, як уже зазначалося, одиниці та десятки відсотків. Менші значення для ЕЛ пов'язані зі складністю введення збуджених носіїв в порувату структуру. Тому оптимізація електричних характеристик контактів в електролюмінесцентних пристроях на основі поруватого кремнію має першочергове значення. Іншою проблемою у використанні ЕЛ поруватого кремнію є нестабільність його випромінювальних характеристик.

4. Електричні властивості ПК.

В основу класифікації електричних властивостей ПК покладені морфологічні особливості поруватого матеріалу, відмінності у величині поруватості та утворенні збіднених областей в кремнієвій монокристалічній матриці [47]. Класифікація електричних властивостей ПК передбачає поділ поруватого матеріалу на чотири групи (рис.4.1), кожна з яких має індивідуальний набір властивостей.

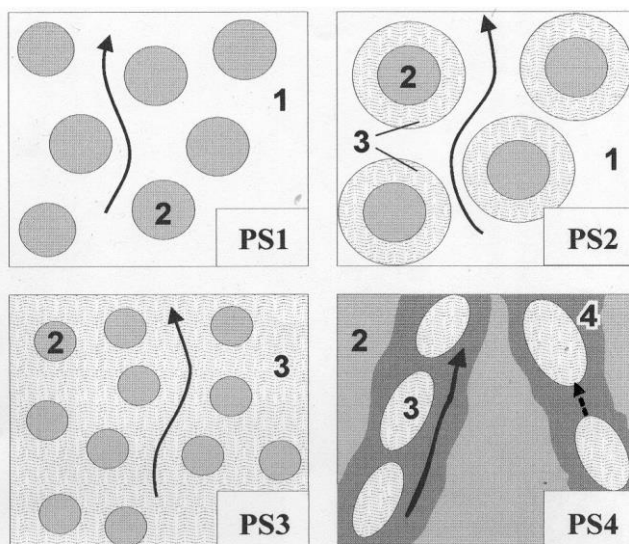


Рис.4.1. Схематичне зображення процесів переносу носіїв у ПК різних груп. 1 - вихідна монокристалічна матриця, 2 - пори, 3 - збіднені області, 4 - фаза продуктів електрохімічних або хімічних реакцій [47].

До першої групи (PS1) відноситься поруватий матеріал, у якого збіднені області або відсутні або слабо виражені. Такий ПК формується на сильно легованих сурмою кремнієвих пластинах і має поруватість 8-27%. Перенесення носіїв заряду в такому ПК відбувається відповідно до теорії ефективного середовища в моделі «кремній + пори».

Другу групу (PS2) утворюють поруваті структури, у яких великі пори далеко відстоять одна від одної і тому збіднені області навколо пор не перекриваються. Прикладом є макропоруватий кремній з поруватістю 5-10%, отриманий на слабо легованих фосфором пластинах. Холівські вимірювання засвідчили, що концентрація електронів в області навколо пор зменшується, а збільшення питомого опору ПК в цьому випадку не відповідає теорії ефективного середовища для вагової поруватості, але узгоджується з цією теорією при врахуванні додаткового об'єму, що зайнятий збідненими областями. Перенос електронів в PS2 пов'язаний з рухом носіїв по низькоомним незбідненим ділянкам кремнієвої матриці у відповідності з теорією ефективного середовища в моделі «кремній + пори + збіднені області».

У третю групу (PS3) входять поруваті структури з сильно розвиненою мережею дрібних пор, що мають відносно невисокий показник поруватості (менше 40%).

Збіднені області сусідніх пор (за рахунок малої відстані між стінками пор) перекриваються і весь монокристалічний остов представляє собою коралоподібну структуру, що складається в загальному випадку з областей з різним ступенем збіднення, а в граничному випадку - з кремнію з власною провідністю. Прикладом PS3 є мезопоруватий кремній з малою поруватістю, сформований на p+-Si. Дрейф носіїв заряду здійснюється по високоомній кремнієвій матриці.

Четверта група (PS4) включає в себе структури з високою поруватістю (більше 45-50%), для яких структура матеріалу, а, отже, і механізм провідності, зазнають значних змін. У такому ПК нанокристаліти кремнію розмірами від одиниць до десятків нанометрів є областями кремнію, що можуть бути оточені продуктами електрохімічних реакцій або продуктами хімічної взаємодії з оточуючим середовищем. При розмірах кристалітів менше 4 нм в них починають виникати квантово-розмірні ефекти, що призводять до квантування енергетичного спектру носіїв, до збільшення ширини забороненої зони і до зменшення діелектричної проникності. Для нанокристалітів кремнію характерні процеси збіднення, концентрація носіїв у них становить $10^{10} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$, однак величина провідності вже визначається не стільки концентрацією носіїв, скільки характером переносу. Провідність в такій структурі сильно

залежить від питомого опору середовища продуктів електрохімічних реакцій і може здійснюватися по матриці, що оточує кристаліти (близької за властивостями до α - Si:H для щойно виготовленого зразка) або за допомогою міжкристалічних перескоків, коли питомий опір середовища, що оточує нанокристаліти досить великий. Останній випадок може мати місце при формуванні на поверхні поруватої кремнієвої матриці високоомних оксидів SiO_x .

Запропонована класифікація електричних властивостей ПК дозволяє пояснити різноманіття властивостей переходів ПК / метал і ПК / Si.

5. Оптичні властивості нанокompatитів на основі поруватого кремнію

Простота методики отримання і можливість керувати властивостями поруватих напівпровідників, змінюючи режим формування, роблять їх досить зручними об'єктами для створення нових фотонних середовищ [13,48]. До числа важливих властивостей поруватих напівпровідників відносяться менші, ніж в об'ємних матеріалах, показник заломлення і діелектрична проникність, що може виявитися корисним як для створення різних оптичних покриттів, так і для вирішення завдання формування середовищ з низькою

діелектричною проникністю, досить актуальною у світі зменшення розмірів компонентів в комп'ютерній індустрії. Дуже важливі для практичних застосувань і сильно розвинена поверхня поруватих середовищ, і можливість їх заповнення різними газами і діелектричними рідинами, що дозволяє використовувати такі середовища в якості сенсорів.

Особливої уваги заслуговують такі нанокompозитні середовища, в яких наноб'єкти розташовані більш-менш впорядковано і/або характеризуються анізотропною формою. Останній фактор є основною причиною виникнення оптичної анізотропії і, зокрема, подвійного променезаломлення форми в таких середовищах.

Одним з найперспективніших поруватих напівпровідників для створення оптичних середовищ та пристроїв на їх основі є поруватий кремній.

У тому випадку, коли характерні розміри пор і нанокристалів багато менш за довжину хвилі випромінювання, наноструктуровані напівпровідники можна розглядати як однорідне оптичне середовище, що має деякий ефективний показник заломлення, відмінний від показників заломлення речовин, що утворюють наноструктуру (так звана модель ефективного середовища) [49,50]. Вибираючи параметри обробки, можливо в широких межах керувати структурними (поруватість, розмір та форма пор і

нанокристалів) властивостями поруватих напівпровідників і, як наслідок, їх оптичними параметрами (показником заломлення, величинами подвійного променезаломлення і дихроїзма), а також товщиною сформованих поруватих шарів, щоб створити необхідні оптичні середовища та пристрої, включаючи фотонні кристали.

5.1. Моделі ефективного середовища.

Дуже важливу роль в оптиці нанокомпозитних середовищ відіграє так звана модель ефективного середовища. Суть цієї моделі полягає в тому, що ансамбль нанокластерів можна розглядати як нове середовище з ефективною діелектричною проникністю. Очевидною перевагою даного підходу є те, що в його рамках для аналізу поширення випромінювання в нанокомпозитному середовищі немає необхідності розв'язувати рівняння Максвелла в кожній точці простору. Як правило, в моделі ефективного середовища для оптичних задач користуються електростатичним наближенням, умовою якого є малий розмір як наночастинок, так і відстаней між ними в порівнянні з довжиною оптичної хвилі в середовищі. В іншому випадку неминуче постає завдання врахування розсіяння на частинках, з яких складається нанокомпозитне середовище, і інтерференції розсіяних хвиль.

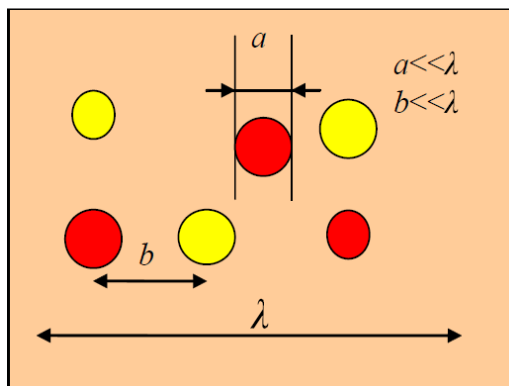


Рис.5.1. Електростатичне наближення в моделі ефективного середовища.

У рамках моделі ефективного середовища, знаючи оптичні параметри кожного з компонентів композитної середовища, а також їх концентрацію і геометричну форму, в принципі можна визначити ефективні параметри всього середовища як цілого. Для цього треба зв'язати електричну індукцію $\langle \mathbf{D} \rangle$, усереднену за об'ємом (V), розміри якого набагато перевищують розміри неоднорідностей діелектричної проникності,

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{D}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad 5.1$$

і величину напруженості зовнішнього електричного поля \mathbf{E}_0 . Тут $\mathbf{D}(\mathbf{r})$, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ і $\varepsilon(\mathbf{r})$ - локальні (в точці з радіус-вектором \mathbf{r}) значення електричної індукції, напруженості електричного поля і діелектричної проникності. Цей зв'язок і визначає

ефективну діелектричну проникність ε_{eff} композитної середовища:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \mathbf{E}_0 \quad 5.2$$

Локальне поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ залежить від форми частинки. В загальному випадку інтегрування у формулі (1) зустрічає значні труднощі. Точне визначення ε_{eff} можливо в декількох виключних випадках, наприклад у випадку ламінарної структури, що складається з паралельних шарів діелектриків з проникностями ε_1 та ε_2 , що чергуються. Для інших завдань доводиться розглядати різні наближення, вираховуючи локальні поля з розв'язку задач електростатики. Одними з найбільш широко застосовних моделей ефективного середовища є моделі Максвелла - Гарнета і Бруггемана, що обумовлено насамперед їх фізичною наочністю.

5.1.1. Моделі ізотропного ефективного середовища.

Моделі ізотропного ефективного середовища Максвелла - Гарнета і Бруггемана базуються на вирішенні задачі електростатики про локальне поле в кулі. Розглянемо кулю (рис.5.2) з діелектричної проникністю ε_1 , яка оточена діелектричним середовищем з проникністю ε_2 . Локальне поле \mathbf{E}_1 всередині кулі складається із зовнішнього поля \mathbf{E}_0 і поля

поляризованої сфери (поля Лоренца) $\mathbf{E}_d = -\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$,

напрямок якого залежить від співвідношення величин ε_1 та ε_2

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d = \mathbf{E}_0 - \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}\mathbf{E}_0 \quad 5.3$$

де

$$\mathbf{P} = \chi_0 \mathbf{E}_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \mathbf{E}_0 \quad 5.4$$

- вектор поляризації середовища в кулі, а χ_0 - величина поляризуємості сфери.

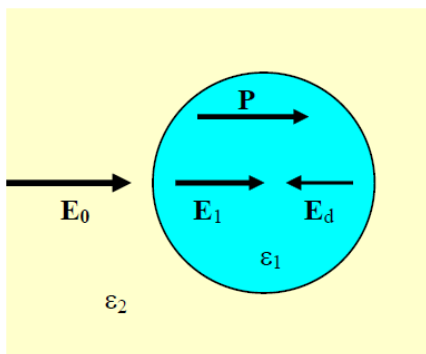


Рис.5.2. Локальне поле в кулі, $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$.

Модель Максвелла – Гарнета [49]. Розглянемо об'єм V , утворений середовищем з проникністю ε_2 з окремими сферичними включеннями з діелектричної проникністю ε_1 . Поляризація даного об'єму складається з поляризацій кожного зі сферичних включень:

$$\chi = \frac{1}{V} \sum_i V_i \chi_0 = f_1 \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad 5.5$$

де V_i - об'єм i -тої частинки, а $f_1 = \frac{1}{V} \sum_i V_i$ - об'ємний фактор заповнення. Даний об'єм буде характеризуватися ефективною діелектричною проникністю ε_{eff} . Якщо цей об'єм має форму кулі і оточений середовищем з діелектричною проникністю ε_2 , то поляризуємість такого об'єму відповідно до 5.4 дорівнюватиме

$$\chi = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_2} \quad 5.6$$

З 5.5 та 5.6 випливає формула Максвелла - Гарнета

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad 5.7$$

Як видно, компоненти композитного середовища нерівноправні. Прийнято вважати, що модель Максвелла - Гарнета працює, коли один матеріал є матрицією, а другий утворює в ній ізольовані включення, причому об'ємна частка останніх невелика (так звані матричні середовища).

Модель Бруггемана [50]. У тому випадку, коли в композитному середовищі не можна виділити матрицю і включення (так зване статистичне середовище), часто користуються моделлю, запропонованою Бруггеманом. Розглянемо середовище, утворене кулями з двох матеріалів

(рис.5.3). У даній моделі вважається, що кожна частка поміщена не в середовище матриці, а в деяке ефективне середовище з ефективною діелектричною проникністю ε_{eff} , що відрізняється від діелектричної проникності ε_1 , ε_2 кожного з компонентів. Крім того, робиться припущення, що на кожную кулю діє поле, яке є усередненим по всьому об'єму.

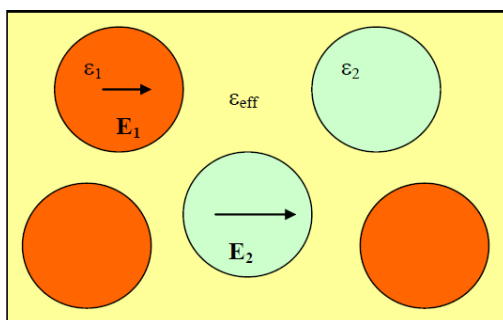


Рис.5.3. Статистичне середовище, що описується моделлю Бруггемана

Таким чином, середнє поле $\langle \mathbf{E} \rangle$ визначається полями \mathbf{E}_1 і \mathbf{E}_2 , що існують в кулях з ε_1 та ε_2 відповідно:

$$\langle \mathbf{E} \rangle = f_1 \mathbf{E}_1 + f_2 \mathbf{E}_2 \quad 5.8$$

де f_1 та f_2 - відповідні фактори заповнення ($f_1 + f_2 = 1$).

Враховуючи зв'язок $\langle \mathbf{E} \rangle$, \mathbf{E}_1 і \mathbf{E}_2 отримуємо

$$\langle \mathbf{E} \rangle = f_1 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} \langle \mathbf{E} \rangle + f_2 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} \langle \mathbf{E} \rangle \quad 5.9$$

$$1 = f_1 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} \quad 5.10$$

Або в іншій формі:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} = 0 \quad 5.11$$

У даному випадку два компоненти, що формують нанокompозитне середовище, рівноправні. Умовою застосовності даної моделі є обмеження на фактори заповнення, обумовлене вимогою контакту між нанокластерами (перколяційні межі):

$$\frac{1}{3} < f < \frac{2}{3} \quad 5.12$$

В результаті аналізу оптичних властивостей поруватого кремнію на основі моделей ефективного середовища було показано, що для мезопоруватого кремнію невеликої поруватості задовільні результати дає застосування моделі Бруггемана. Для мікропоруватого кремнію, розміри нанокристалів в якому складають одиниці нанометрів, застосування цієї моделі вимагає врахування квантово-розмірного ефекту.

5.1.2. Врахування анізотропії форми в моделях ефективного середовища.

Звернемо увагу на те, що в анізотропному середовищі діелектрична проникність залежить від напрямку

електричного поля. Ми маємо справу з анізотропією, зумовленої структурою системи і формою компонентів, що утворюють композитне середовище. Таку анізотропію прийнято називати анізотропією форми [13].

Локальне поле в еліпсоїді. Моделі ефективного середовища Максвелла - Гарнета і Бруггемана допускають своє узагальнення на випадок анізотропії форми складових часток середовища. Нехай, наприклад, середовище містить рідкі включення у формі еліпсоїдів (модель Максвелла - Гарнета) або складається з таких еліпсоїдів (модель Бруггемана). Нам знову потрібно звернутися до вирішення завдання електростатики, на цей раз до задачі про локальне поле в еліпсоїді. Як і у випадку кулі, поляризація діелектрика зменшує поле всередині еліпсоїда. Поле E_1 всередині діелектрика складається із зовнішнього поля E_0 і деполаризуючого поля E_d . Компоненти поля всередині еліпсоїда дорівнюють:

$$\begin{aligned} E_{1x} &= E_{0x} - 4\pi L_x P_{1x} \\ E_{1y} &= E_{0y} - 4\pi L_y P_{1y} \\ E_{1z} &= E_{0z} - 4\pi L_z P_{1z} \end{aligned} \tag{5.13}$$

L - фактор деполаризації. Таким чином, для однорідного прикладеного зовнішнього поля результуюче поле всередині еліпсоїда буде також однорідним, хоча воно і не обов'язково

буде збігатися за напрямком із зовнішнім полем. Величину L можна визначити, розв'язавши рівняння Лапласа в еліптичних координатах. Різним головним осям відповідають різні величини L ; три фактори деполяризації для трьох головних осей еліпсоїда (x , y і z) пов'язані між собою співвідношенням

$$L_x + L_y + L_z = 1 \quad 5.14$$

Узагальнення моделей Максвелла - Гарнета і Бруггемана на випадок анізотропії.

Для моделі Максвелла - Гарнета розглянемо включення у формі еліпсоїдів. Тоді модифікована формула буде мати вигляд

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{L(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2) + \varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + L(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad 5.15$$

У моделі Бруггемана слід вважати, що в середовищі з ефективною діелектричною проникністю знаходяться еліпсоїди з матеріалів з ε_1 та ε_2 . Узагальнена формула Бруггемана набуде вигляду

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + L(\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff})} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + L(\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff})} = 0 \quad 5.16$$

Різним напрямками поля будуть відповідати різні фактори деполяризації і, як наслідок, різні величини ефективної діелектричної проникності, що дозволяє врахувати анізотропію за допомогою моделі ефективного середовища.

Відзначимо, що для наночастинок сферичної форми ($L = 1/3$) формули 5.15 та 5.16 перейдуть в 5.7 та 5.11 відповідно.

5.2. Подвійне променезаломлення поруватого кремнію

Кремній має ґратку високої симетрії типу алмаза (симетрія $m\bar{3}m$) і, як наслідок, має подвійне променезаломлення. У кристалічного кремнію максимальна величина подвійного променезаломлення спостерігається для світлової хвилі, що розповсюджується вздовж кристалографічного напрямку $[110]$, і становить $\Delta n = n_{\langle 110 \rangle} - n_{\langle 100 \rangle} = 5 \times 10^{-6}$. Оскільки при електрохімічному травленні сильнолегованого кристалічного кремнію з дірковим типом провідності ($p^{++}\text{-Si}$) переважним напрямком зростання пор є напрямком вздовж кристалографічних осей (100) (рис. 5.4), то симетрія поруватого шару знижується в порівнянні з кристалічним кремнієм, що проявляється у виникненні так званого "подвійного променезаломлення форми". Для шарів ПК, отриманих на підкладці з орієнтацією поверхні (100) , оптична вісь спрямована вздовж кристалографічного напрямку $[100]$, а подвійне променезаломлення стає помітним тільки при падінні випромінювання на поверхню зразка під кутом до нормалі. У разі використання пластин з низькою симетрією поверхні, наприклад (110) і (211) , шари

мезопоруватого кремнію мають властивості одновісного кристала, у якого оптична вісь лежить у площині поверхні.

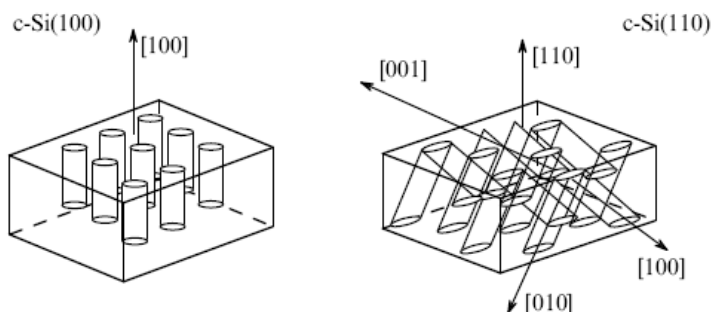


Рис. 5.4. Схематичне зображення розташування пор в ПК, отриманому на пластинах з орієнтацією поверхні (100) і (110).

Відомо, що подвійне променезаломлення в багатьох середовищах може бути викликано виникненням напруг. Однак рентгенівський аналіз нанокристалів ПК свідчить про збереження в ПК структури типу алмазу. Зроблені на підставі аналізу пружньооптичних констант оцінки показують, що подвійне променезаломлення, яке обумовлене спотворенням кристалічної решітки в даному випадку дуже мале, тобто кожен кремнієвий нанокристал є оптично ізотропним. Таким чином, подвійне променезаломлення в ПК можна пояснити анізотропією форми пор і нанокристалів.

Сформовані на пластинах з орієнтацією поверхні (110) шари мезопоруватого ПК мають властивості негативного одновісного кристала (рис. 5.5). При цьому оптична вісь ПК, виготовленого на підкладці $p^{++}\text{-Si}$, лежить у площині поверхні і збігається з кристаллографічним напрямком [001].

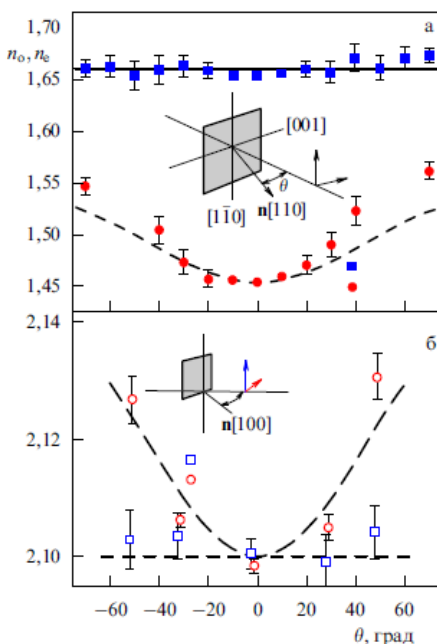


Рис. 5.5. Залежності показників заломлення в ІЧ діапазоні від кута падіння випромінювання на плівку для ПК, отриманого на підкладках з орієнтаціями (110) (а) і (100) (б). □, ■ і суцільні криві відповідають звичайній хвилі, о, ● і штрихові криві (розраховані за формулами 5.17 та 5.18) - незвичайній хвилі.

Дійсно, при обертанні зразка навколо осі [110] для поляризованого паралельно цій осі випромінювання показник заломлення практично не змінюється, як це і повинно бути для звичайної хвилі. Навпаки, для випромінювання, що є поляризованим в одній площині з віссю [001], показник заломлення залежить від кута падіння на зразок. Залежність показника заломлення для незвичайної хвилі від кута між оптичною віссю і напрямком хвильового вектора задається формулою

$$n_e(\theta) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}}, \quad 5.17$$

де кут θ пов'язаний з кутом падіння випромінювання на зразок θ_0 як

$$\cos \theta = \frac{1}{n_e(\theta)} \sin \theta_0. \quad 5.18$$

Як видно з рис. 5.5а, дійсно спостерігається узгодженість експериментальних даних і результатів розрахунків за формулами 5.17 та 5.18.

Величина подвійного променезаломлення істотно залежить від поруватості, а отже і від густини струму травлення. Як видно з рис. 5.6, збільшення поруватості супроводжується зменшенням ефективних показників заломлення для звичайної і незвичайної хвиль і зростанням величини подвійного променезаломлення $\Delta n = n_o - n_e$, яка для

високопоруватих шарів досягала 0,24 в ІЧ області при середній величині показника заломлення $(n_o + n_e)/2 = 1,3$. Відзначимо, що це значення Δn перевищує аналогічну величину для ісландського шпату ($\Delta n = 0,15$).

Тип подвійного променезаломлення і розташування оптичної вісі залежать від морфології поруватого шару, яка визначається рівнем легування вихідного кристалічного кремнію, орієнтацією його поверхні і густиною струму травлення.

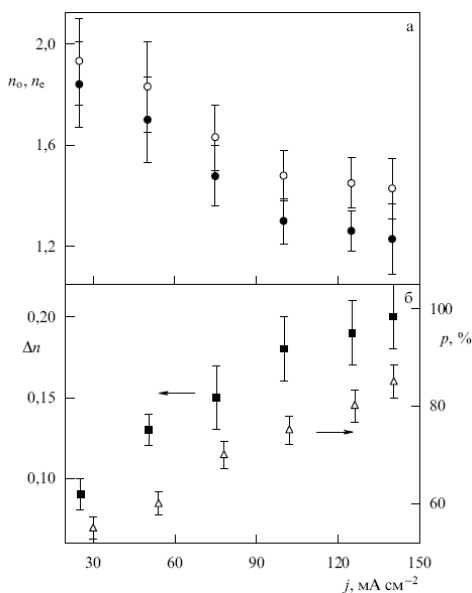


Рис. 5.6. Залежності (а) показників заломлення для звичайної і незвичайної хвиль (о та ● відповідно), (б) величини подвійного променезаломлення (■), а також поруватості (△) від густини струму травлення.

Використання кристалічного кремнію з тією ж орієнтацією поверхні (110), але з меншим рівнем легування (p^+-Si , 20-100 мОм см) призводить до того, що в даному випадку оптична вісь, хоча і лежить в площині поверхні, збігається з кристалографічним напрямком $[1\bar{1}0]$. Така структура також проявляє властивості негативного кристала. Цікаво відзначити, що на відміну від випадку $p^{++}-Si$, із зростанням густини струму травлення і поруватості величина подвійного променезаломлення зменшується. Дані ефекти викликані менш упорядкованим розташуванням пор в ПК, отриманому на основі p^+-Si .

У шарах ПК, виготовлених на підкладці з орієнтацією поверхні (100), пори розташовуються по нормалі до поверхні (див. рис. 5.4). Це обумовлює позитивний тип подвійного променезаломлення в таких шарах. Залежність показників заломлення для звичайної і незвичайної хвиль для ПК, сформованого на підкладці орієнтації (100) з питомим опором 15 мОм см від кута падіння випромінювання на зразок наведена на рис. 5.5б. Дійсно, дана плівка ПК проявляє властивості позитивного кристала, як це і передбачається теорією.

Варто також відзначити, що величиною подвійного променезаломлення можна управляти, заповнюючи пори діелектричними рідинами. Зокрема, ця ідея

використовувалася для детектування конденсації рідин в порах.

Дисперсія оптичних параметрів і моделювання оптичної анізотронії в поруватому кремнії.

Використовуючи узагальнену модель Бруггемана, можна розрахувати показники заломлення ПК. При цьому ПК розглядається як ансамбль еліпсоїдів обертання, осі яких спрямовані паралельно; напрямок осей обертання еліпсоїдів збігається з оптичною віссю. Вибір даної моделі виправданий реальною формою кремнієвих нанокристалів, що спостерігалася за допомогою електронної та атомно-силової мікроскопії. У розрахунку для визначення діелектричної проникності кристалічного кремнію використовувалася відома залежність його показника заломлення від довжини хвилі.

5.3. Дихроїзм

Вимірювання коефіцієнта поглинання ПК в діапазоні 0,54-0,82 мкм в плівках, виготовлених на пластинах p^{++} -Si з орієнтацією (110), показали, що для випромінювання, поляризованого вздовж кристалографічного напрямку [110], ця величина вище ніж для випромінювання, поляризованого вздовж [001]. Із зменшенням довжини хвилі величина дихроїзма $\Delta k = \text{Im } n_o - \text{Im } n_e$ зростає (рис. 5.7). Цей факт також

добре описується запропонованою вище моделлю (експериментальні дані і результати розрахунку для довжин хвиль понад від 0,6 мкм). Однак для довжин хвиль менше 0,52 мкм величина Δk падає зі зменшенням довжини хвилі. Така немонотонна залежність від довжини хвилі пов'язана з виходом з меж застосування статичного наближення ефективного середовища і частковою деполяризацією випромінювання, що проходить через плівку ПК, викликану розсіюванням на наночастинках.

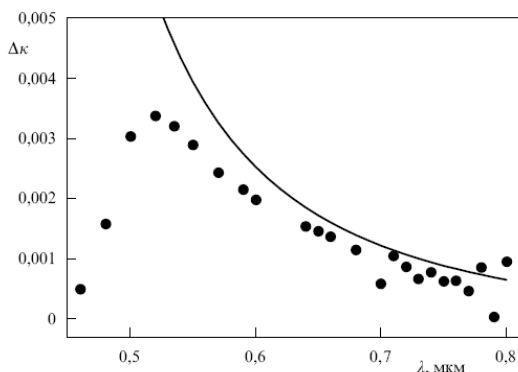


Рис.5.7. Дисперсія величини дихроїзму в (110) ПК, поруватість 74%. Суцільна лінія - результат розрахунку з використанням узагальненої моделі Бруггемана.

5.4. Фотонно - кристалічні структури.

До фотонних кристалів відносяться такі композитні середовища, у яких неоднорідності періодично впорядковані,

причому період є співмірним з довжиною хвилі. Поширення світла в таких середовищах аналогічно руху електрона в періодичному потенціалі кристала. Зокрема, для деякого спектрального діапазону інтерференція хвиль призводить до виникнення заборони на поширення світла в деяких напрямках. За аналогією з твердим тілом ми можемо говорити про фотонну заборонену зону (ФЗЗ). Фотонні кристали з успіхом можна виготовити на основі поруватого кремнію. Оскільки поруватість і показник заломлення визначаються густиною струму в процесі електрохімічного травлення, то періодично змінюючи цю величину, можна створювати шаруваті структури з шарами різної поруватості, а отже, з різними показниками заломлення.

У кремнії n-типу вдається створити макропоруваті структури, що представляють собою дво- та тривимірні фотонні кристали з ФЗЗ в інфрачервоному діапазоні. Для цього спочатку за допомогою фотолітографії розмічаються місця, в яких з'являться пори, потім шляхом травлення в лузі в них створюються ямки, які є зародками для пор. Макропори формуються в процесі фотоелектрохімічного травлення. Таким чином створюються двовимірні фотонні кристали, ФЗЗ яких лежить в спектральному діапазоні від 8 до 1,3 мкм. Періодичні зміни інтенсивності підсвічування, що

призводять до зміни діаметра пор, дозволяють сформувати тривимірний фотонний кристал.

Методом фотолітографії з подальшим анізотропним травленням також можуть бути створені так звані "щілинні структури", що представляють собою шари монокристалічного кремнію, що чергуються з щілинами характерної товщини порядку декількох мікрометрів.

Оптично неоднорідні середовища є в деякому сенсі протилежністю середовищ, що були описані в рамках наближення ефективного середовища. Під оптично неоднорідними будемо розуміти такі композитні середовища, в яких або розміри складових компонентів, або відстані між ними співмірні з довжиною оптичної хвилі. До числа таких систем відносяться, з одного боку, неупорядковані середовища, що характеризуються значним розсіюванням, а з іншого боку, середовища, в яких чергування областей з різними показниками заломлення відбувається впорядкованим чином, наприклад періодично (фотонні кристали). Спільним для таких систем є необхідність врахування інтерференції розсіяних (у першому випадку) і відбитих (у другому) хвиль. Розглянемо лінійні оптичні властивості одно- і двовимірних фотонно - кристалічних структур, сформованих на основі поруватого кремнію.

5.4.1. Одновимірні фотонно - кристалічні структури на основі поруватого кремнію і окисненого поруватого кремнію

Спектри відбиття і пропускання. Одновимірні фотонно - кристалічні структури на основі ПК були отримані шляхом періодичного чергування густин струму при електрохімічному травленні кристалічного кремнію. Основний спосіб опису отриманих багатошарових структур - це вимірювання їх спектру відбиття або пропускання. Форма такого спектру може бути розрахована з використанням, наприклад, матричного методу. У таких системах положення ФЗЗ визначається товщинами та ефективними показниками заломлення шарів ПК (тобто, в кінцевому рахунку, їх поруватістю) (рис. 5.8а-в). В багатошаровій системі, що складеться з шарів, що чергуються, з ефективними показниками заломлення n_1 , n_2 та товщинами d_1 , d_2 відповідно, умова виникнення ФЗЗ першого порядку з центром на довжині хвилі λ буде мати вигляд:

$$n_1 d_1 + n_1 d_1 = \frac{\lambda}{2} \quad 5.19$$

Відзначимо, що величина коефіцієнта відбиття, а також крутизна меж ФЗЗ визначається кількістю періодів в багатошаровій структурі (рис. 5.8г-е). Порушення періодичності структури є аналогом дефекту в твердому тілі і веде до виникнення вузьких смуг пропускання в спектрах.

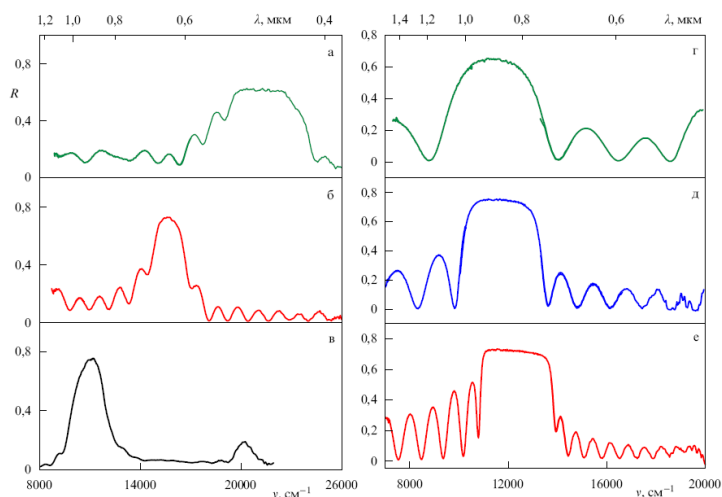


Рис 5.8. (а - в) Спектри відбиття багат шарової структури на основі ПК з різними періодами (товщина шарів збільшується від рис. а до рис. в). (г-е) Спектри відбиття багат шарової структури на основі ПК для різної кількості періодів: 3 (г), 6 (д), 12 (е).

Використовуючи шари ПК з властивістю подвійного променезаломлення, можна сформувати одновимірний фотонний кристал, у якого положення фотонних заборонених зон залежить від поляризації (рис. 5.9). Подібні багат шарові структури можуть бути корисними для створення дихроїчних дзеркал і фільтрів.

Обмеження на застосування ПК, такі як непрозорість у видимому діапазоні і повільне окислення на повітрі

поширюються і на виготовлені з нього багат шарові структури. Виходом може бути окислення таких структур.

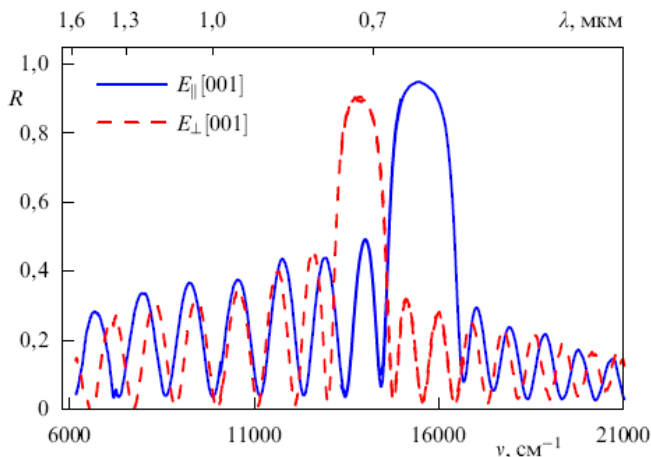


Рис 5.9 Спектри відбивання багат шарової структури на основі анізотропного поруватого кремнію.

Спектри пропускання вихідної багат шарової структури, , та структури, отриманої з неї в результаті прогріву при температурі 950°C протягом 2 годин, представлені на рис. 5.10. Оскільки показники заломлення окисленого ПК менше, ніж показники заломлення неокисленого ПК, положення ФЗЗ зміщується в синій бік (з 3000 до 4500 cm^{-1}). Якість структури при цьому помітно не погіршується: пропускання в ФЗЗ залишається гранично низьким, в спектрі зберігаються резонанси пропускання поза ФЗЗ.

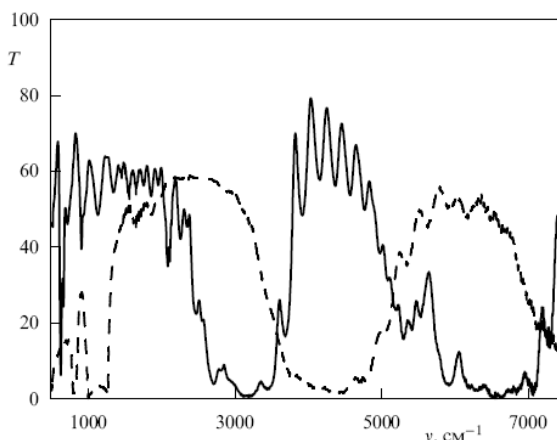


Рис. 5.10. Спектри пропускання багат шарових структур на основі ПК: вихідної (суцільна лінія) і отриманої в результаті її термічного окислення (штрихова лінія).

5.4.2. Дво - та тривимірні фотонно - кристалічні структури.

Як уже згадувалося, на основі кремнію можуть бути створені дво - та тривимірні фотонні кристали (на основі макropоруватого кремнія). Відзначимо, що в цих структурах вид спектра відбиття (пропускання) залежить від кристалографічного напрямку фотонного кристала. Отримано дані, що хоча в тривимірному фотонному кристалі високої якості з кубічної структурою (період 2 мкм) повна ФЗЗ не виникає, поширення світла в ній заборонено для широкого діапазону частот і напрямків хвильових векторів. Спектр відбивання такого фотонного кристала містить

широкий діапазон, що характеризується коефіцієнтом відбивання, близьким до одиниці. Подібні структури можуть бути досить корисні для розробки лазерних середовищ.

Подвійне променезаломлення в ІЧ діапазоні. Завдяки високій упорядкованості пор і кремнієвих елементів в фотонному кристалі він повинен проявляти властивості середовища зі значним подвійним променезаломленням. Дійсно, в двовимірному фотонному кристалі з радіусом пори 0,644 мкм і відстанню між порами 1,5 мкм величина подвійного променезаломлення сягає 0,366. Максимальна величина подвійного променезаломлення може реалізовуватися в структурі, утвореній паралельними шарами кремнію, розділеними пустотами (щілинами) - в щілинних структурах (спостерігалися значення $\Delta n=0,77$).

Елементи управління світлом на основі фотонно - кристалічних структур. Разом зі створенням нових лазерних середовищ найбільш перспективним застосуванням фотонно-кристалічних структур є розробка оптичних пристроїв для управління світлом. Тут принципову роль відіграє можливість генерувати носії заряду в напівпровіднику при його освітленні. У щілинних структурах цей факт призводить до зростання поглинання на три порядки. Зміна показника заломлення за рахунок генерації носіїв заряду під дією фемтосекундного лазерного імпульсу здатна призвести до

зсуву положення ФЗЗ; тривалість цього процесу визначається часом життя нерівноважних носіїв. Цікавими є експерименти по зануренню в щілини рідких кристалів, що також є способом управління подвійним променезаломленням такої композитної системи.

6. Застосування наноструктурованого кремнію в біології та медицині

Ідея використовувати наночастинки для діагностики та лікування найрізноманітніших захворювань не нова. Однак застосування наноматеріалів пов'язано з величезним ризиком внаслідок високої токсичності або самих наночастинок (які часто легко проникають в тканини, але важко виводяться) або елементів, що входять до їх складу (наприклад, важкі елементи, з яких складаються квантові точки) .

Велику роль тут грає фагоцитарна система організму, що розпізнає і інкапсулює чужорідні об'єкти. Результатом цього стає токсична дія препарату. До того ж частинки, які виконали свою функцію, повинні мати здатність до біорозкладання і утворення нетоксичних метаболітів, що легко виводяться з організму.

З іншого боку, такі наночастинки в організмі повинні мати певний час життя, якого було б достатньо для діагностування або лікування захворювання. На сьогоднішній день особливий інтерес викликають поруваті наночастинки, які складаються з елементів, що входять до складу живих організмів. Це й зрозуміло - такі наноматеріали зазвичай не викликають алергічних реакцій, вони потенційно можуть бути розщеплені в організмі і виведені з нього, а в порах можна розмістити лікарські препарати.

Одним з таких матеріалів є поруватий кремній. В організмі здорової людини вагою 50-70 кг вміст Si складає 0.5-1 г, що робить його 3-м мікроелементом після заліза та цинку. Крім того, Si у вигляді наночастинок розчиняється в організмі людини зі швидкістю від 1 нм (кисле середовище) до 1000 нм (лужне середовище) в день з утворенням ортокремнієвої кислоти. Реакції, що відбуваються на поверхні кремнію при її контакті з водним середовищем були представлені в розділі 2(2.1-2.3).

Отже, поруватий кремній є біосумісним матеріалом та має властивість біодеградації у водних розчинах, з яких складається живий організм. Ці властивості, а також доступна технологія отримання поруватих форм кремнію, що дозволяє керувати розмірами кремнієвих фрагментів,

розмірами пор (від нанометрів до мікрометрів) та значенням поруватости ПК, робить цей матеріал цікавим для використання в біомедицині [2,3,51-54].

Можна виділити наступні напрямки застосування поруватого кремнію в біомедицині [2,3,5,8,53,54,56].

- Матриці для адресної доставки ліків (а також систем, що дозовано доставляють в організм ліки) та візуального контролю лікування.
- Біокатализатор (ПК є сенсibilізатором синглетного кисню).
- Імпланти (наприклад с).
- Матриці та підкладки для медичних технологій (для вирощування клітин, для біосенсорів).

6.1. Матриці для адресної доставки ліків та візуального контролю лікування

Методів виготовлення кремнієвих поруватих частинок - наноконтейнерів для ліків є декілька, але найдоступнішим є наступний: формування шарів ПК за допомогою електрохімічного травлення та подрібнення шару при обробці ультразвуком. Після фільтрування отримана субстанція буде складатися з наночастинок необхідного розміру (діаметром близько 100 нм, розмір пор в матеріалі частинок 3-10 нм). Підбираючи параметри процесу формування ПК можна добитися існування

фотолюмінесценції в ближній інфрачервоній області спектру (650-900 нм), яка дуже зручна в роботі *in vivo*, оскільки ні тканини, ні органи не поглинають світло в цій області.

Безумовно в процесі розробки кремнієвих наносистем для використання в біомедицині виникали деякі труднощі. Наприклад, деякі форми нанокремнію є гідрофобними, що утруднює отримання їх водних суспензій та вимагає додаткової обробки для надання матеріалу гідрофільних властивостей. Іноді застосовується покриття частинок полімерною оболонкою для зниження швидкості розчинення в організмі або для запобігання їх деградації під час зберігання до використання.

Схема формування/роботи наноконтейнера включає в себе капсулювання ліків в матриці наночастинок із ПК, доставка наночастинок в певну точку організму, вивільнення ліків в результаті розчинення ПК [2,3,5].

Слід зауважити, що швидкість вивільнення ліків залежить від морфології ПК (чим більша площа внутрішньої поверхні, тим активніше реагує ПК з водними середовищами) та пасивації поверхні ПК. Для біозастосувань використовують ПК, пасивований Si-H, Si-O, Si-C зв'язками. Найвища швидкість розчинення у водних розчинах характерна для ПК, пасивованого Si-H зв'язками, найбільш стабільним є ПК, пасивований Si-C зв'язками. Отже, час

вивільнення ліків можна змінювати в широкому діапазоні, варіюючи структуру та хімічне покриття поверхні ПК.

Розмір пор також може впливати на структуру речовини ліків, наприклад, знаходження в дуже малих порах може запобігти кристалізації речовини ліків, що іноді є негативним фактором, його намагаються уникнути.

Розглянемо детальніше способи заповнення наноконтейнерів ліками. Введення ліків здійснюється, як правило, шляхом просочування поруватого матеріалу розчинами препаратів або при їх адсорбції на поверхні частинок ПК із розчинів при довготривалій витримці в розчинах ліків.

Імобілізація ліків може здійснюватися за рахунок приєднання молекул ліків до лінкерів модифікованої поверхні поруватої частинки. Якщо приєднувати їх до Si-O зв'язків, то вивільнення ліків відбудеться легше, в порівнянні з випадком приєднання до Si-C зв'язків.

Захоплення речовини ліків може бути здійснено при окисленні ПК. Ліки у молекулярному вигляді або у вигляді наночастинок можуть затримуватися у матриці ПК при частковому окисленні поруватого шару Si. При окисленні відбувається збільшення об'єму матеріалу поруватої матриці (перехід Si в SiO₂), що приводить до зменшення діаметру

(об'єму) пор і блокування речовини ліків в певному місці в порах.

Захоплення позитивно заряджених ліків в поруватий SiO_2 шар може бути здійснено при іонній адсорбції. Якщо поруватий SiO_2 (окислений поруватий Si) має негативний поверхневий заряд, молекули з позитивними зарядами будуть спонтанно адсорбуватися на внутрішніх стінках пор і поверхні. Цей метод зазвичай використовується для завантаження білків.

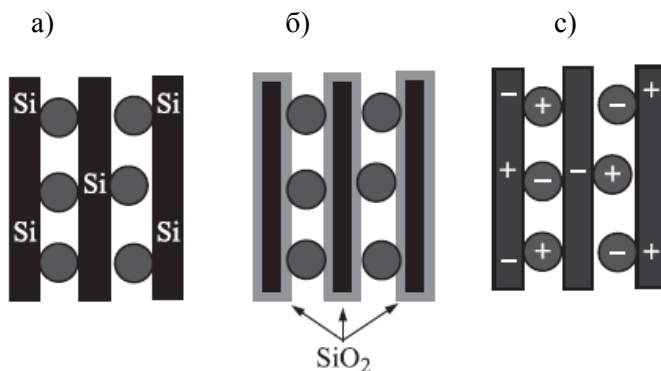


Рис.6.1. Способи іммобілізації ліків в кремнієвому контейнері: (а) ковалентне зв'язування, (б) окиснення, (в) електростатичні взаємодії [5].

Візуальний контроль кількості ліків та ступеню деградації ПК можна здійснити з використанням оптичних властивостей поруватого кремнію. Зміна показника

заломлення композитної плівки (ПК + ліки) призводить до зсуву інтерференційних смуг Фабрі-Перо.

6.2. Поруватий кремній в якості біокаталізатора

6.2.1. Фотосенсибілізована генерація синглетного кисню у поруватому кремнії.

Нанокристали кремнію (nc-Si) можуть виступати в якості ефективних фотосенсибілізаторів синглетного кисню [55]. Даний вид збудженого молекулярного кисню відрізняється високою хімічною активністю, що обумовлює його застосування в біології, екології та медицині, зокрема, для фотодинамічної терапії онкологічних захворювань. Відомо, що основний стан молекули O_2 є триплетним (стан зі спіном 1), позначається як $^3\Sigma$. Два збуджені стани зі спіном 0, які є синглетними, з енергіями 0,98 eV та 1,63 eV позначаються відповідно символами $^1\Delta$ та $^1\Sigma$ (рис.6.2). Відзначимо, що використання фотосенсибілізатора для генерації синглетного кисню необхідно, оскільки пряме оптичне збудження станів $^1\Delta$ та $^1\Sigma$ заборонено правилами відбору за спином і орбітальним квантовим числом. Кисень в основному триплетному стані є хімічно неактивним.

Було встановлено, що при фотозбудженні nc-Si з розмірами структури порядку декількох нанометрів

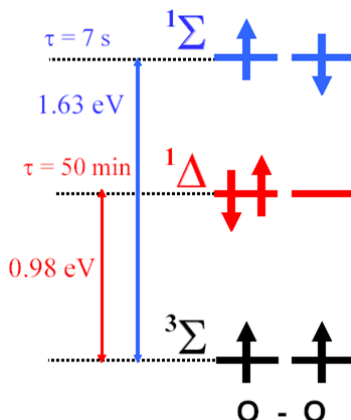


Рис.6.2. Електронні рівні молекули O_2 .

виникають екситони, які можуть ефективно передавати свою енергію молекулам O_2 , адсорбованим на поверхні нанокристалів (рис.6.3). Це обумовлено близькістю енергій екситонів в нанокристалічному кремнії до енергій електронних переходів в молекулах O_2 , в результаті чого реалізується процес резонансної передачі заряду (механізм Декстера). Фотосенсибілізація процесу генерації синглетного кисню за допомогою нанокристалічного кремнію реалізована при адсорбції O_2 з газової фази (рис.6.3), з водних (рис.6.4) та неводних розчинів [55-56]. Гасіння ФЛ ПК в даних випадках є наслідком передачі фотозбудження нанокристалічного кремнію молекулам O_2 .

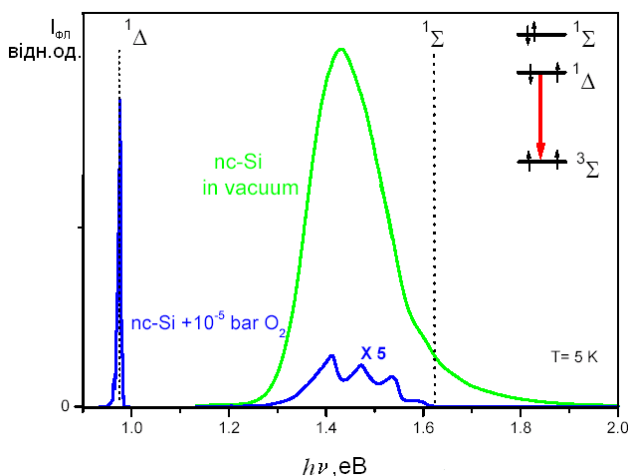


Рис.6.3. Передача енергії від екситонів в нанокристалах кремнію до молекул O_2 . Видно, що в кисневій атмосфері фотолюмінесценція нанокристалів кремнію гаситься (в порівнянні з ФЛ у вакуумі) в результаті передачі енергії збудження молекулам кисню.

Для отримання порошку нанокристалічного кремнію часто використовують шари ПК. Сформовані методом електрохімічного травлення шари поруватого кремнію відокремлюють від підкладки короточасним сильним збільшенням густини струму. Потім їх висушують на повітрі, після чого механічно подрібнюють до стану порошку з максимальними розмірами гранул порядку декількох мікрометрів або обробляють ультразвуком і отримують ще менші розміри гранул.

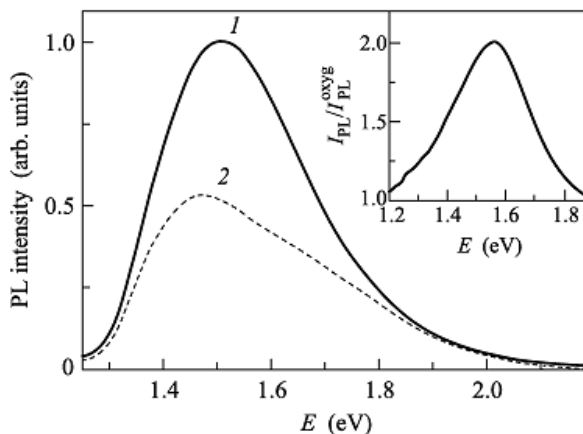


Рис.6.4. Спектри ФЛ суспензій у воді без розчиненого кисню (1) і після її насичення киснем при тиску 760 тор (2). Вставка показує ступінь гасіння ФЛ після насичення суспензії киснем.

6.2.2. Лікування онкологічних захворювань

Здатність нанокристалічного кремнію виступати в якості ефективного фотосенсибілізатора синглетного кисню можна використовувати для придушення процесу розмноження ракових клітин. Здатність нанокристалів кремнію генерувати синглетний кисень може знайти застосування в фотодинамічній терапії онкологічних захворювань [56].

Після опромінення суспензій нанокристалічного кремнію (при концентрації в розчині $\sim 0,5$ г/л і вище) з раковими клітинами має місце значне зменшення числа живих клітин в

порівнянні з контрольною групою. При концентрації 2,5 г/л фіксувалася загибель близько 80 % клітин (рис.6.5). Водночас, в темряві вплив нанокристалічного кремнію практично відсутній у всьому використаному діапазоні концентрацій. Отже, можна зробити висновок про те, що загибель ракових клітин пов'язана з впливом фотосенсибілізованого активного кисню, зокрема, з окисленням речовини клітин синглетним киснем.

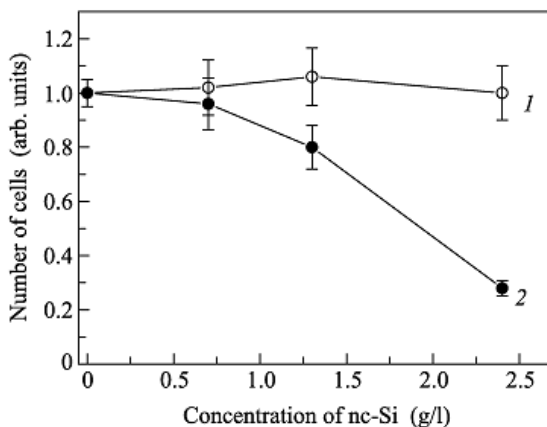


Рис.6.5. Залежності числа ракових клітин від концентрації nc-Si після знаходження протягом 1 год в темряві (1) та після освітлення (2).

6.3. Використання поруватого кремнію в тканинній інженерії та ортопедії.

Нещодавно було показано, що кремнієві частинки можуть бути використані в тканинній інженерії та ортопедії для

відновлення елементів сполучної тканини [5]. Зокрема, поруватий Si стимулює зростання остеобластів, впливаючи на фазу мінералізації кісток. Зазвичай ПК використовується в складі композитного матеріалу - в комплексі з будь-яким біосумісним полімером. В якості таких полімерів можуть використовуватися полілактид, полідіметілсілоксан, поліетилен або полікапролактон. Комбінування поруватого кремнію з біосумісними полімерами має ряд переваг в порівнянні з використанням цих компонентів окремо. Наприклад, поєднання поруватого Si з полікапролактоном (PCL) збільшує міцність матеріалу. Крім того, Si-PCL композити легко проникні для води, що сприяє природній біодеградації ПК. Швидкість руйнування ПК лінійно залежить від його вмісту в композиті і від розміру частинки-композита.

Сьогодні також активно ведеться розробка композитів, що вміщують ПК та поліпропілен фумарата (PPF). Дослідники вважають, що використання такого матеріалу дозволить пацієнтам пересуватися через кілька днів після введення композиту. В даному випадку поруватий кремній виконує подвійну функцію: переносить ростові фактори, що сприяють росту кістки, і вбудовується в кісткову тканину, забезпечуючи швидке її відновлення.

6.4. Матриці для медичних технологій та біосенсиори.

Значний інтерес представляє використання ПК як матеріалу підкладинок для біомолекул. Чутливість деяких характеристик ПК до сорбованої на його поверхні речовини дозволяє отримати принципово новий тип підкладки, властивості якої можна використовувати для характеристики сорбованих об'єктів, і створювати на основі ПК біосенсиори.

Ми вже розглядали перспективи використання поруватого кремнію для створення різноманітних сенсорів. Однак найбільш цікавим видається застосування поруватого кремнію в якості робочого елемента біохімічних і біологічних сенсорів, з використанням його оптичних та електричних властивостей.

Оптичними біосенсорами реєструється, як правило, зміна показника заломлення ПК при утворенні різних молекулярних комплексів або зміна його фотолюмінесценції. Явище зміни інтенсивності фотолюмінесценції поруватого кремнію пропонувалося використовувати в ензимних і імунних сенсорах [2,3,53]. Так, авторами роботи [53] в основу розробки імунних сенсорів для визначення рівня міоглобіну було покладено явище падіння інтенсивності фотолюмінесценції ПК при утворенні специфічного імунного комплексу антиген-антитіло на його поверхні. За

припущенням авторів причиною такої поведінки ФЛ було зростання кількості обірваних зв'язків кремнію, які є центрами безвипромінювальної рекомбінації в цьому матеріалі. При розробці ДНК сенсорів на основі ПК сьогодні частіше використовується зміна показника заломлення [2,3,54]. В такому інтерференційному біосенсорі подія гібридизації ДНК-ДНК супроводжується червоним зсувом через збільшення усередненого показника заломлення, коли ДНК-мішень реагує з іммобілізованою нуклеїною кислотою ДНК.

Сьогодні ПК можна сміливо назвати матеріалом з високим потенціалом для біомедичних застосувань, враховуючи, що кількість перспективних напрямків його використання останнім часом постійно зростає.

Список літератури

1. Granitzer P., Rumpf K. Porous Silicon—A Versatile Host Material // *Materials*. 2010, Vol.3. P. 943-998.
2. Tieu T. et al. Advances in Porous Silicon–Based Nanomaterials for Diagnostic and Therapeutic Applications // *Adv. Therap.* 2018. P. 1800095 (1-25).
3. Sailor M. J. Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications, First Edition. 2012. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
4. Зимин С. П. Пористый кремний - материал с новыми свойствами // *Соросовский Образовательный Журнал*. 2001. № 1. С. 102–107.
5. Ксенофонтова О.И. и др. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине // *ЖТФ*. 2014, Т. 84, № 1. С. 67-78.
6. Korotcenkov G., Cho B.K. Silicon Porosification: State of the Art // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2010. Vol. 35, № 3. P. 153–260.
7. Zhang G.X. Porous Silicon Morphology and Formation Mechanisms // *Mod. Asp. Electrochem.* 2005. Vol. 39. P. 65–133.
8. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. - 648 с.

9. Properties of Porous Silicon / Ed. L. Canham. - DERA: Malvern, UK, 1997. 405 p.
10. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // J.Appl.Phys. 1997- 82, № 3. P.909-965.
11. Лабунів В. А., Бондаренко В. П., Борисенко В.Е. Пористий кремній в напівпровідниковій електроніці // Зарубежна електронна техніка. 1978. Vol. 15. P. 185.
12. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl.Phys.Lett. 1990. Vol. 57, №10. P.1046-1048.
13. Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Оптичні властивості нанокміпозитів на основі пористих систем // УФН. 2007 Т. 177. С. 619–638.
14. Uhler A. Electrolytic shaping of germanium and silicon // Bell Syst.Tech.J. 1956. Vol.35, №2. P. 333-347.
15. Ісаєв М.В., Шевченко В.Б., Войченко К.В. Синтез та методи контролю параметрів поруватого кремнію. В.: Нілан ЛТД, 2017.- 128 с.
16. Lehmann V., Gösele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58, № 8. P. 856.
17. Beale M.I.J. et al. Microstructure and formation mechanism of porous silicon // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 46, № 1. P. 86.
18. Smith R.L., Collins S.D. Generalized model for the diffusion-limited aggregation and Eden models of cluster

growth // Phys. Rev. A. American Physical Society, 1989. Vol. 39, № 10. P. 5409–5413.

19. Kim D.-A. et al. Structural and optical features of nanoporous silicon prepared by electrochemical anodic etching // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 230, № 1–4. P. 125–130.
20. Vázsonyi É. et al. Porous silicon formation by stain etching // Thin Solid Films. 2001. Vol. 388, № 1–2. P. 295–302.
21. Kolasinski K.W. et al. In situ photoluminescence studies of photochemically grown porous silicon // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 2000. Vol. 69, № January. P. 157–160.
22. Saadoun M. et al. Vapour-etching-based porous silicon: a new approach // Thin Solid Films. 2002. Vol. 405, № 1–2. P. 29–34.
23. Granitzer, P. et al. Porous silicon /Fe₃O₄-nanoparticle composite and its magnetic behavior. ECS Trans. 2008, 16. P. 91–99.
24. Coffey, J.L. et al. Porous silicon-based scaffolds for tissue engineering and other biomedical applications. Phys. Status Solidi A Appl. Res. 2005. Vol. 202. P. 1451–1455.
25. Canham L.T. et al. Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature // J.Appl.Phys. 1991. Vol. 70, №1. P.422-431.
26. Maruyama T. and Ohtani S. Photoluminescence of porous silicon exposed to ambient air // Appl.Phys.Lett. 1994. Vol. 65, №11. P.1346-1348.
27. Шевченко Б.В. Модифікація поверхні пористого

кремнію та її вплив на оптичні властивості. Дис. на зд. н. с. к.ф.-м.н. 2007. 144 с.

28. Beckmann K.H. Investigation of the chemical properties of stain films of silicon by means of infrared spectroscopy // Surf. Sci. 1965. Vol.3. P. 314-332.
29. Anderson S.N. et al. Dissolution of different forms of partially porous silicon wafers under simulated physiological conditions // Phys. Stat. Sol. (a) 2003. Vol. 197, №2. P.331-335.
30. V.B. Shevchenko et al., Evolution of photoluminescence and chemical composition of the nanostructured silicon in water solutions // Phys. Stat. Sol. (C) 2008. Vol. 5. №12. P.3818-21
31. Тутов Е.А. и др. Равновесные и неравновесные электродные процессы на пористом кремнии // Письма в ЖТФ. 2006, Vol. 32, №13. С.6-11.
32. Тутов Е.А. и др. Влияние адсорбции паров воды на вольт-фарадные характеристики гетероструктур с пористым кремнием // ЖТФ 2003, 73, 83-89.
33. Вашпанов Ю.А., Смынтына В.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников. Одесса: Астропринт. 2005. 216 с.
34. Lazarouk S.K. et al. Explosion and combustion of nanostructure porous silicon in microsystem devices // Semiconductors. 2007, Vol. 41. P. 1130 –1134.

35. Kordas K. et al. Carbon nanotube synthesis on oxidized porous silicon *Applied Surface Science* // 2005. Vol. 252 P. 1471–1475
36. Stolyarova S. et al. NF_3 induced photoluminescence enhancement and crystalline oxide growth in porous silicon // *physica status solidi (a)* 2007. Vol. 197(2) P. 388-392.
37. Быковский Ю.А. и др. Фотофизические процессы, стимулированные в нанопористом кремнии мощным лазерным излучением. // *ЖЭТФ*. 2000. Т. 117, №1. С.136-144.
38. Kanemitsu Y. et al. Hydrogen termination and optical properties of porous silicon: Photochemical etching effect // *Jpn.J.Appl.Phys.* 1993. Vol. 32, №1B. P.411-414.
39. Журавлев К.С. и др. Кинетика затухания и возрастания фотолюминесценции пористого кремния под действием непрерывного лазерного излучения // *ФТП*. 1994. Т. 28, №3. С.482-487.
40. Qin G.G. and Jia Y.Q. Mechanism of the visible luminescence in porous silicon // *Solid State Commun.* 1993. Vol. 86, №9. P.559-563.
41. Prokes S.M. and Glembocki O.J. Role of interfacial oxide-related defects in the red-light emission in porous silicon // *Phys.Rev.B*. 1994. Vol. 49, №3. P.2238-2241.
42. Kanemitsu Y., Okamoto S. Resonantly excited photoluminescence from porous silicon: Effect of surface

oxidation on resonant luminescence spectra // Phys.Rev.B. 1997. Vol. 56, №4. P.R1696-R1699

43. Tischler M.A., Collins R.T., Stathis J.H., and Tsang J.C. Luminescence degradation in porous silicon // Appl.Phys.Lett. 1992. Vol. 60, №5.- P.639-641.
44. Makara V.A., Vakulenko O.V., Shevchenko V.B. Post-anodic formation of luminescent porous silicon layers in atmospheric ambient // Functional materials. 2005, № 1. C.78-82.
45. Пирятинский Ю.П., Семенович В.А., Ключ Н.И. и др. Особенности разрешенной во времени фотолюминесценции систем пористый кремний– алмазоподобная пленка углерода // ЖТФ. 1998. Т. 68, №4.- С.83-87
46. Warntjes M., Vieillard C., Ozanam F., and Chazalviel J.- N. Electrochemical methoxylation of porous silicon surface // J.Electrochem.Soc. 1995. Vol. 142, №12.- P.4138-4142.
47. Зимин С. П. Классификация электрических свойств пористого кремния // ФТП. 2000. Т. 34, №3.- С.359-363.
48. Sakoda K. Optical Properties of Photonic Crystals. Berlin - Heidelberg: Springer, 2001. 226 p.
49. Maxwell Garnett J.C. Colours in metal glasses and in metallic films // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1904. Vol. 203. P. 385-420.

50. Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogen Substanzen // Ann. Phys.(Leipzig). 1935. Vol. 24. P. 634-664.
51. Ferreira M.P.A. et al. In vitro and in vivo assessment of heart-homing porous silicon nanoparticles // Biomaterials. 2016. Vol. 94. P. 93-104
52. Gongalsky M.B. et al. Porous silicon nanoparticles as biocompatible contrast agents for magnetic resonance imaging // Applied Physics Letters 2015. Vol. 107, № 23. P. 233702-1-233702-4
53. V.M. Starodub, L.L. Fedorenko, A.P. Sisetskiy, N.F. Starodub // Sens. Actuators. 1999. Vol.58. P. 409 (1999)
54. Vilensky R. et al. Oxidized Porous Silicon Nanostructures Enabling Electrokinetic Transport for Enhanced DNA Detection // Adv. Funct. Mater. 2015, Vol. 25. P. 6725–6732
55. D. Kovalev Resonant electronic energy transfer from excitons confined in silicon nanocrystals to oxygen molecules // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 137401.
56. Тимошенко В. Ю. и др. Кремниевые нанокристаллы как фотосенсибилизаторы активного кислорода для биомедицинских применений // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83, № 9. С. 492–495.