

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УДК 546.28:620.183.25

На правах рукописи

**ЕРМУХАМЕД ДАНА**

**Оптические и структурные свойства микроструктурированного кремния, полученного металл-стимулированным химическим травлением**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:  
Мұсабек Г.Қ., PhD

Зарубежный консультант:  
Сиваков В.А., PhD (Лейбницский  
Институт фотонных технологий,  
Германия, г. Йена)

Республика Казахстан  
Алматы, 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1 КРЕМНИЕВЫЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)</b> .....	10
1.1 Кремниевые микро- и наноструктуры.....	10
1.2 Методы получения микроструктурированного кремния.....	12
1.2.1 Методы формирования по принципу «снизу-вверх».....	12
1.2.2 Методы формирования по принципу «сверху-вниз».....	15
1.3 Физические свойства микроструктурированного кремния.....	20
1.3.1 Структурные свойства.....	20
1.3.2 Оптические свойства.....	23
1.3.3 Электрические свойства.....	26
1.4 Водородная энергетика, как одно из наиболее перспективных направлений альтернативной энергетики.....	28
1.5 Генерация водорода с помощью полупроводниковых материалов.....	31
1.6 Современные материалы, используемые для генерации водорода.....	37
1.7 Генерация водорода с помощью кремниевых микроструктур.....	39
1.8 Выводы из обзора литературы и постановка задач.....	43
<b>2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТ</b> .....	44
2.1 Методика получения кремниевых микроструктур методом МСХТ.....	44
2.2 Исследование структуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии.....	45
2.3 ИК спектроскопия.....	48
2.4 Измерения спектров отражения и пропускания в УФ-видимом-ближнем ИК диапазонах.....	49
2.5 Измерения спектров комбинационного рассеяния света.....	51
2.6 Измерение спектров околопорогового поглощения рентгеновского излучения.....	53
2.7 Измерения количества генерируемого водорода.....	55
2.8 Выводы по разделу 2.....	58

<b>3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>59</b>
3.1 Результаты СЭМ исследований структуры и морфологии поверхности кремниевых микроструктур, полученных методом МСХТ.....	59
3.1.1 Структура и морфология нитевидных кремниевых микроструктур р-типа проводимости.....	59
3.1.2 Структура и морфология нитевидных кремниевых микроструктур n-типа проводимости.....	64
3.1.3 Структура и морфология высоколегированных кремниевых микроструктур n-типа проводимости.....	67
3.1.4 Структура и морфология кремниевых микроструктур с наночастицами серебра.....	68
3.2 Результаты исследования морфологии и фазового состава поверхности нитевидных кремниевых микроструктур методом околопорогового поглощения рентгеновского излучения.....	71
3.3 Результаты исследования оптических свойств кремниевых микроструктур.....	78
3.4 Результаты исследования процессов генерации водорода при взаимодействии нитевидных кремниевых микроструктур, получаемых методом МСХТ с водой.....	84
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>91</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>	<b>93</b>

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

c-Si – кристаллический кремний  
ФЛ – фотолюменесценция  
ПК – пористый кремний  
КНН – кремниевые нанонити  
VLS – пар-жидкость-твердое тело  
CVD – химическое осаждение из паровой фазы  
КМ – кремниевые микроструктуры  
МСХТ – металл-стимулированное химическое травление  
НЧ серебра – наночастицы серебра  
ВЗ – валентная зона  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
XRD – спектроскопия диффракции рентгеновских лучей  
XANES – спектроскопия околопорогового поглощения рентгеновского излучения  
КРС – комбинационное рассеяние света  
RCF – модель угломерного кругового спектрального фильтра  
a-Si – аморфный кремний  
КПД – коэффициент полезного действия  
СЭ – солнечный элемент  
g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – графитовый нитрид углерода  
ИК – инфракрасный  
УФ – ультрафиолетовый  
E<sub>g</sub> – ширина запрещенной зоны  
ГХ – газовая хроматография  
ВЛ – высоколегированный  
НЛ – низколегированный  
СЗ – реакция серебряного зеркала  
эВ – электрон-вольт  
нм – нанометр  
мкм – микрометр  
Si – кремний  
H<sub>2</sub> – водород  
O<sub>2</sub> – кислород

## ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика работы.** Исследование физико-химических свойств и применение микроструктурированных материалов для приложений альтернативной энергетики является одним из ключевых приоритетных направлений развития современной науки о материалах. Настоящая диссертационная работа на соискание степени доктора PhD посвящена исследованию корреляции структурных и оптических свойств микроструктурированного кремния для использования в приложениях водородной энергетики. В работе рассматривается влияние морфологии и оптических свойств кремниевых микроструктур, получаемых металл-стимулированным химическим травлением на эффективность генерации водорода при их взаимодействии с водой и водно-спиртовыми растворами. В качестве практического применения показано, что исследуемые структуры могут быть успешно использованы для эффективной генерации водорода как за счет химической реакции окисления поверхности структур, так и за счет фотокаталитических реакций на окисляющейся поверхности.

**Актуальность темы.** Наличие нехарактерных физических свойств у наноструктурированных материалов, отличающихся от объемных материалов делают их перспективными материалами для различных приложений. Особый интерес исследователей проявляется к полупроводниковым наноматериалам, так как они являются основным материалом современной электроники, интеграция с которой является неотъемлемой частью успешного применения во многих направлениях. Среди полупроводниковых материалов кремниевые микро- и наноструктуры являются одними из наиболее часто исследуемых материалов, область применения которых простирается от наноэлектроники до биомедицины. Хотя на сегодняшний день авторитетными научными изданиями опубликованы сотни различных обзоров, описывающих различные свойства кремниевых микро- и наноструктур, все еще остаются открытыми вопросы касательно корреляции структурных особенностей с их физическими свойствами с целью прецедентного управления в различных применениях.

Также, стоит отметить, что кремниевые микро- и наноструктуры могут быть получены недорогим и простым в исполнении методом металл-стимулированного химического травления, привлекающее все большее внимание исследователей в последние годы. Метод металл-стимулированного химического травления является одним из методов понижения размерности кремниевых материалов, пригодных к использованию в промышленных масштабах, что делает материалы полученные этим методом еще более привлекательными с практической точки зрения.

Одним из перспективных применений кремниевых микро- и наноструктур является водородная энергетика, основанная на использовании молекулярного водорода в качестве топлива. Поскольку доля альтернативной энергетики в

производстве потребляемой электроэнергии становится все больше с каждым годом, постоянно идет поиск как новых материалов для получения доступной энергии, так и оптимизация уже существующих технологий. Успехи в развитии ряда водородных технологий (таких как топливные элементы, транспортные системы на водороде, металлогидридные и многие другие) указывают на то, что использование водорода в ряде случаев экономически целесообразно уже сейчас. В качестве перспективного материала для водородной энергетики может послужить и микроструктурированный кремний, так как, данный материал недорогой, химически активный и обладает рядом других уникальных свойств. В настоящий момент активно ведутся работы по исследованию фотокаталитических свойств кремниевых микро- и наноструктур и их применению для разложения воды и генерации молекулярного водорода таким образом. Также с помощью фоторазложения непригодной для питья и орошения воды на составляющие газы водород и кислород, и затем восстановления в жидкой фазе, можно технически реализовать недорогие химические реакторы по очистке воды.

Принимая во внимание приведенное выше, ясно, что проведение исследований по детальному изучению структурных свойств и их влиянию на другие физические свойства кремниевых микроструктур с целью их использования для генерации водорода, является на сегодняшний день актуальной задачей как для современного материаловедения, так и для водородной энергетики в целом.

**Целью работы** является определение оптимальных условий формирования кремниевых микроструктур и выявление закономерностей влияния структурных и оптических свойств исследуемых микроструктур на эффективность генерации водорода при реакциях их взаимодействия с водой и водными растворами для применения в водородной энергетике.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- исследовать особенности формирования кремниевых микроструктур на поверхности кремниевых монокристаллических пластин р- и n-типа проводимости методом металл-стимулированного химического травления;
- исследовать структурные свойства кремниевых микроструктур, морфологию их поверхности и химический состав приповерхностных слоев;
- исследовать оптические свойства кремниевых микроструктур и их взаимосвязь со структурными особенностями;
- исследовать зависимость эффективности генерации водорода от морфологии и оптических свойств кремниевых микроструктур.

**Объектом исследования** являются кремниевые микроструктуры.

**Предметом исследования** являются закономерности влияния морфологии и оптических свойств кремниевых микроструктур на эффективность генерации водорода при их взаимодействии с водой и водными растворами.

**Методы исследования.** Физико-химические свойства кремниевых микроструктур, полученных металл-стимулированным химическим травлением исследовались с помощью следующих методов: сканирующая электронная микроскопия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопия околопорогового поглощения рентгеновского излучения. Количество генерируемого водорода при взаимодействии исследуемых кремниевых микроструктур с водой и водными растворами измерялось с помощью метода газовой хроматографии.

**Научная новизна** работы заключается в том, что:

- впервые экспериментально показано, что у основания высоколегированных кремниевых микроструктур n-типа проводимости образуется пористый слой, наличие которого приводит к увеличению эффективности генерации водорода в среднем в 2 раза по сравнению с использованием низколегированных микроструктур n- и p-типа проводимости за счет увеличения удельной площади активной пассивированной поверхности.

- впервые метод спектроскопии околопорогового поглощения рентгеновского излучения был использован для измерения спектров поглощения рентгеновского синхротронного излучения вблизи края поглощения кремния  $L_{2,3}$  и края поглощения К кислорода кремниевых микроструктур, получаемых методом металл-стимулированного химического травления по всей их длине, что позволило на глубине до 10 нм более точно определить элементный и фазовый состав поверхностных слоев кремниевых микроструктур.

- проведено детальное исследование взаимосвязи структурных и оптических свойств вертикально ориентированных массивов кремниевых нитеобразных микроструктур, исследована и объяснена зависимость коэффициента полного отражения от геометрических параметров слоев кремниевых микроструктур, получаемых металл-стимулированным химическим травлением, в широком спектральном диапазоне 250-2200 нм.

- впервые рассмотрены механизмы генерации водорода при взаимодействии кремниевых вертикально ориентированных микроструктур с водой под освещением светодиодным источником белого света. Экспериментально установлено, что генерация водорода происходит в следствие комплексного процесса, состоящего из преимущественно окисления поверхности кремниевых микроструктур и параллельного фотоиндуцированного разложения молекул воды на субоксидных группах  $SiO_x$  (где  $1.3 < x < 1.7$ ).

**Основные положения, выносимые на защиту**

1. В процессе металл-стимулированного химического травления высоколегированных ( $n \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) кремниевых монокристаллических пластин n- типа в растворе 5M HF:  $H_2O_2$  (30%) при объемном соотношении (10:1) в течение 10 минут происходит образование дополнительного слоя пористого

кремния толщиной  $2.8 \pm 0.1$  мкм между синтезируемым слоем кремниевых вертикально ориентированных микроструктур и исходной подложкой, наличие которого приводит к росту эффективности генерации водорода в 2 раза по сравнению с низколегированными микроструктурами, где не происходит формирование дополнительного пористого слоя.

2. Впервые методом спектроскопии околопорогового поглощения рентгеновского излучения была исследована структура и фазовый состав кремниевых вертикально ориентированных микроструктур, полученных металл-стимулированным химическим травлением по всей их длине, что позволило определить присутствие активных субоксидных групп  $\text{SiO}_{1.3}$  и  $\text{SiO}_{1.7}$ , наличие которых приводит к росту эффективности фотоиндуцированного выделения водорода при взаимодействии этих структур с водой.

3. Кремниевые микроструктуры, полученные методом металл-стимулированного химического травления, характеризуются низкими значениями коэффициента полного отражения света ( $R$ ) 1-6% в УФ области спектра (250-400 нм), что обусловлено эффектом многократного отражения от стенок вертикально ориентированных КМ и дальнейшим поглощением в структуре, и высокими значениями  $R$  (80-90%) в ИК области (900-2000 нм) за счет вклада рассеяния Ми.

4. Генерация молекулярного водорода при взаимодействии высоколегированных кремниевых микроструктур n-типа проводимости с водой под освещением светодиодным источником белого света мощностью  $20 \text{ мВт/см}^2$  происходит за счет комплекса реакций: окисления поверхности микроструктур и фотоиндуцированного разложения молекул воды, катализируемого слоем субоксида кремния  $\text{SiO}_x$  (где  $1.3 < x < 1.7$ ).

**Теоретическая и практическая значимость исследования** заключается в том, что представленные в работе результаты исследований структурных и оптических свойств кремниевых микроструктур являются важным вкладом в развитие представлений о физических процессах в микроструктурированных полупроводниковых материалах. Практическая значимость исследований заключается в возможности использования микроструктурированного кремния в процессах генерации водорода для применения в водородной энергетике, а также для очистки грязной воды.

**Личный вклад автора.** Принимала участие во всех основных этапах исследовательской работы: проводила эксперименты по получению кремниевых микро- и наноструктур методом металл-стимулированного химического травления, спектроскопические измерения, эксперименты по измерению и определению количества выделяемого водорода при химических реакциях между исследуемыми структурами и водными растворами, анализ и обработку данных. Измерения проводились на физико-техническом факультете



КазНУ им. аль-Фараби, а также во время стажировок в Лейбницском институте фотонных технологий (г. Йена, Германия).

**Апробация работы.** Результаты исследований, приведенные в данной работе, были доложены на Международных конференциях: «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование» (Алматы, Казахстан, 2016), 17<sup>th</sup> International multidisciplinary scientific geoconference SGEM-2017 «Nano, bio, green and space-technologies for a sustainable future». (Albena, Bulgaria 2017), X Международная студенческая конференция “Современные глобальные тренды: вызовы и риски для Центральной Азии” (Алматы, 2018), V Международная научная конференция “Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов” (Алматы, 2018), 19<sup>th</sup> International multidisciplinary scientific geoconference SGEM-2019 «Nano, bio, green and space-technologies for a sustainable future» (Albena, Bulgaria 2019).

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** подтверждаются публикациями в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК и в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья.

**Публикации.** Основные результаты работы представлены в 13 научных публикациях, из которых 3 статьи опубликованы в международных рецензируемых журналах (Scientific reports IF-4.011; Materials Research Express IF-1.449; Краткие сообщения по физике ФИАН IF-0,325.); 3 статьи в журналах, рекомендованных ККСОН МОН РК – «Известия НАН РК, серия «физико-математическая» серия «химия и технологии» и «Журнал проблем эволюции открытых систем»; 7 работ в трудах международных конференций.

**Связь темы диссертации с планами научных работ.** Диссертационная работа частично была выполнена в соответствии с планами научно-исследовательского гранта, финансируемого КН МОН РК в 2018-2020 гг.: «Развитие методов оптимизации, ориентированных на широкий класс прикладных задач нанотехнологий», ИРН № AP05133366.

#### **Объем и структура диссертации**

Диссертация написана на 101 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех разделов, заключения и списка использованных источников, содержит 57 рисунков и 1 таблицу. Список использованных источников включает 123 наименования.

# 1 КРЕМНИЕВЫЕ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

## 1.1 Кремниевые микро- и наноструктуры

В настоящее время кристаллический кремний (с-Si) является основным материалом современной микроэлектроники, поэтому в течение последних 20 лет наблюдается бурное развитие кремниевых нанотехнологий, которые могли бы быть легко интегрированы в различные приборы и устройства.

Свойства микро- и наноструктурированного кремния существенно отличаются от свойств объемного кремния из-за квантово-размерного эффекта [1], поверхностных эффектов и локального поля [2], зависящего от формы наноструктур и их количества. В современной литературе кремниевые наноструктуры подразделяют на трехмерные (3D) наноконпозиты, двумерные (2D) квантовые ямы, одномерные (1D) нанотрубки, наностержни, нанонити, и наконец, нульмерные (0D) квантовые точки, наночастицы и нанокристаллы [2, p. 131].

Первые упоминания о кремниевых микро- и наноструктурах относятся к 1990 гг., когда была открыта фотолюминесценция (ФЛ) пленок пористого кремния (ПК), которая объясняется как следствие квантово-размерного эффекта в кремниевых нанокристаллитах [3]. ПК является одним из наиболее широко распространенных и хорошо изученных видов кремниевых структур пониженной размерности. Такой вид кремниевых наноструктур получали с помощью электрохимического травления поверхности монокристаллических кремниевых подложек.

Кроме фотолюминесцентных свойств ПК обладает также электролюминесцентными свойствами [4], хотя прогресс в создании светоизлучающих и электрооптических устройств на его базе достаточно ограничен. На протяжении последнего десятилетия, детальному исследованию подверглись уникальные оптические и фотофизические свойства этого материала. В частности, было обнаружено влияние пористости на показатель преломления ПК и на базе этого принципа созданы одномерные фотонные структуры [5]. Установлено, что адсорбированные на поверхности пористого кремния молекулы оказывают влияние как на показатель преломления, так и на интенсивность ФЛ (фотолюминесценции). В совокупности с крайне высокой удельной поверхностью ПК (до  $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ), этот факт послужил основой для разработки сенсоров различных органических молекул. В 1999 году в пористом кремнии был обнаружен эффект лазерно-стимулированной десорбции/ионизации [6], который на сегодняшний день активно используется для разработки новых методов масс-спектрометрии, составляя конкуренцию традиционному методу матричной десорбции/ионизации. Последние тенденции в изучении и практическом применении ПК связаны с биомедициной. Как

известно, в этой области различные наноструктуры находят все более широкое применение. Пористый кремний, в отличие от многих других материалов, биологически инертен, что в совокупности с большой удельной поверхностью и ФЛ свойствами открывает широкие перспективы в области его применений для доставки лекарств, создания биосенсоров и для фотодинамической терапии [7].

В целом ПК диамагнетик. Но в результате модифицирования и окисления поверхности возникают парамагнитные дефекты [8]. Магнитные свойства материала могут быть улучшены, например, путем внедрения супер-парамагнитных наночастиц. Полученный нанокompозит показывает переход свойства между супер-парамагнитным и заблокированным состоянием в зависимости от размера внедренных частиц и расстояния между ними [8, p. 2]. Это позволяет настраивать магнитные свойства. Что касается применимости, данная система представляет интерес не только для магнитных, но и для биомедицинских применений из-за биосовместимости обеих материалов [8, p. 7].

Кремниевые нанонити (КНН), являются частным случаем структур ПК, но отличаются тем, что поры строго ориентированы вдоль кристаллографического направления исходной подложки. Такие структуры также имеют ряд особенностей и их можно использовать для применений в различных областях микро- и наноприборостроения. Например, экспериментальные транзисторные структуры, изготовленные из КНН превосходят характеристики обычных планарных устройств. Кроме того, экспериментальные биосенсоры на основе КНН отличаются сверхчувствительностью и высокой селективностью. Это позволяет обнаружение на уровне вплоть до одной молекулы, что может оказать существенное влияние на диагностику заболеваний и созданию новых лекарств [9].

Нанокристаллы Si обладают огромной удельной поверхностью, эффективной фотолюминесценцией, являются сенсбилизаторами генерации синглетного кислорода, а также являются биodeградирующими в организме человека. Таким образом, кремниевые наноструктуры стали широко применяться не только в микроэлектронике [10] и оптоэлектронике (в светоизлучающих приборах, в световодах, в солнечных элементах), но и в других междисциплинарных областях, таких как биомедицина и сенсорика [11, 12].

Исходя из вышесказанного, очевидно, что на сегодняшний день значимость кремниевых микро- и наноструктур в различных областях техники и технологии растет стремительно с каждым днем. Кремниевые микро- и наноструктуры, обладающие уникальными физико-химическими свойствами являются одним из наиболее перспективных материалов широкого круга мультидисциплинарных задач.

## 1.2 Методы получения микроструктурированного кремния

Относительно характера исполнения все методы получения микро- и наноструктурированного кремния можно подразделить на методы с технологическими подходами «снизу-вверх» и «сверху-вниз». Методы, использующие подход «сверху-вниз» зарекомендовали себя как более простые в исполнении и недорогие, например, такие как, лазерная абляция [13], химическое травление [14] и методы роста из растворов [15]. Методы же с подходом «снизу-вверх» требуют больших экономических и энергетических затрат, например, вакуумное осаждение из химической фазы [16], молекулярно-лучевая эпитаксия [17], термическое испарение [18].

### 1.2.1 Методы формирования по принципу «снизу-вверх»

Рассмотрим основные методы формирования кремниевых структур пониженной размерности по принципу «снизу-вверх».

#### *Метод «пар-жидкость-твердое вещество»*

Метод «пар-жидкость-твердое вещество» (англ. vapour-liquid-solid, VLS) является одним из наиболее широко известных методов роста полупроводниковых и металлических микро- и наноразмерных структур. Рост структур инициируется с помощью тонкого слоя катализатора из благородного металла. Данный метод успешно используется для формирования одномерных (1-D) микро- и наноструктур, таких как наностержни и нанонити.

Для формирования структур КНН в качестве катализаторов можно использовать частицы Au, Pt, Ag, Ni, Pd или Cu [19]. На рисунке 1.1 показано схематическое представление этапов реализации метода VLS с использованием золотых частиц в качестве катализатора.

Как показано на рисунке, катализатор образует жидкие капли когда температура подложки нагревается выше температуры плавления катализатора в процессе химического осаждения из газовой фазы (англ. chemical vapour deposition, CVD). Такая температура также называется температурой эвтектики. Для Au она составляет примерно 363 °C [18, p. 417]. Эвтектический сплав Au-Si образуется во время плавления на границе раздела Au/Si, которая является предпочтительной областью для зарождения и роста кремниевых микроструктур (КМ).

Сплав Au-Si начинает плавиться при нагревании, это позволяет абсорбировать элементы прекурсора (источник кремния), таких как силан (SiH<sub>4</sub>) или тетрахлорид кремния (SiCl<sub>4</sub>) [20]. С помощью инертных газоносителей, таких как Ar, He или H<sub>2</sub>, пары прекурсора переносятся к поверхности Si подложки, на которой находятся осажденные частицы Au [21]. При дальнейшем нагревании сплав Au-Si становится перенасыщенным и начинается зарождение КНН. Рост нитей продолжается до тех пор, пока происходит процесс осаждения из потока пара. Таким образом, наночастицы Au располагаются на верхних кончиках сформированных КМ.

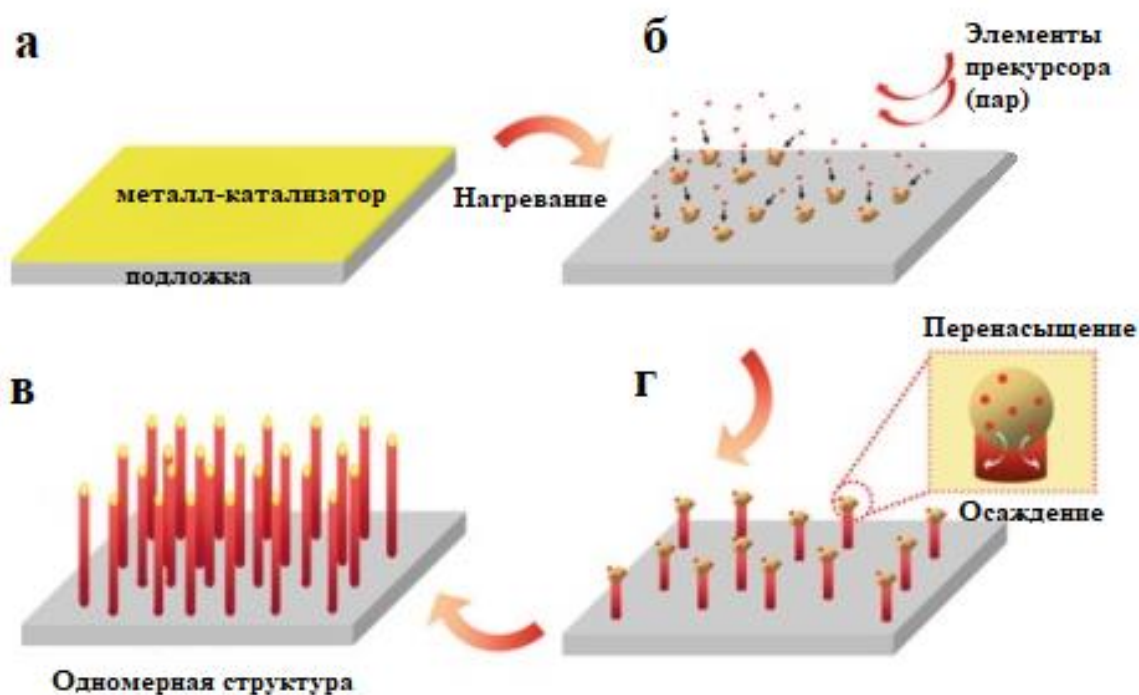


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение этапов роста кремниевых микро- и наноструктур методом VLS при использовании золота в качестве катализатора реакции [22]

Направление роста нитей методом VLS зависит главным образом от их диаметра. Вагнер и Эллис, одни из первых описавших данный метод, в своих экспериментах использовали Si подложки с кристаллографической ориентацией  $\langle 111 \rangle$  и структуры выросли вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . Дальнейшие исследования показали, что КНН с малыми диаметрами (6,7 нм) растут вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ , а более крупные КНН (диаметром 20,6 нм) - вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  [23].

Эти наблюдения были подтверждены Жонгом и его коллегами [21, р. 182]. Они обнаружили, что 95% нитей с диаметрами 3-10 нм растут в направлении  $\langle 110 \rangle$ ; 61% нитей с диаметрами 10-20 нм растут вдоль направления  $\langle 112 \rangle$  и 64% нитей с диаметрами 20-30 нм растут вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ . Опираясь на эти результаты было определено предпочтительное направление роста КНН. Для КМ малого диаметра это направление  $\langle 110 \rangle$ , а для толстых КНН - вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ .

Метод VLS имеет ряд недостатков такие как, то, что КНН, выращенные этим методом, имеют неупорядоченную морфологию и контроль над направлением роста полностью зависит от диаметра нитей [23, р. 2215]. Также метод VLS является достаточно дорогим, экологически маловыгодным и сложным, состоящим из множества этапов. Важной проблемой и наиболее существенным недостатком метода VLS является загрязнение КНН золотом

или другим металлом-катализатором. Сплав золота не удаляется и сохраняется на вершине нитей. Это связано с диффузией атомов золота при высоких температурах, оно распространяется по поверхности КНН даже при температурах ниже 600 °С. В результате это приводит к остальдовскому созреванию частиц золота на боковых стенках и на вершине КНН [24].

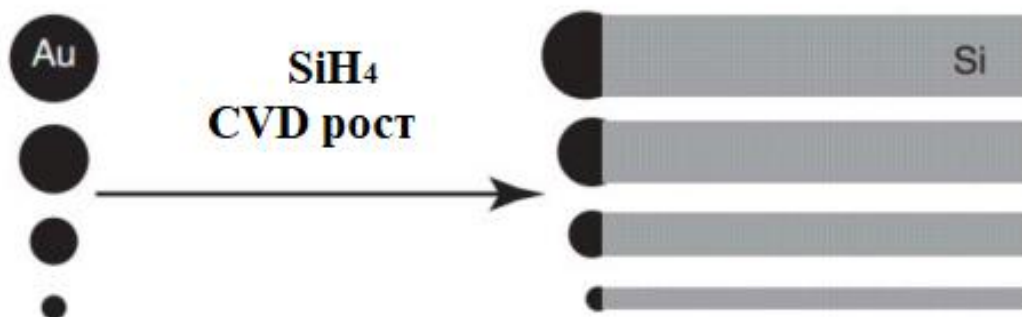


Рисунок 1.2 – Схематическое представление взаимосвязи размера образующихся методом VLS КНН с диаметром осажденных наночастиц Au [21, р. 210]

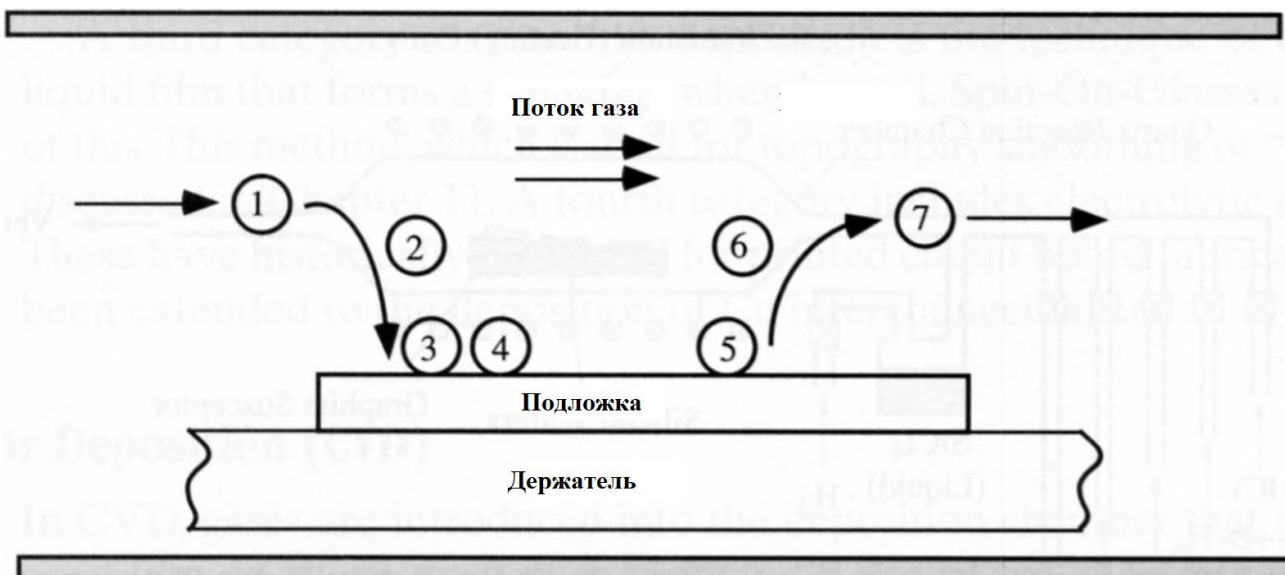
#### *Термическое испарение*

Метод термического испарения также используется для синтеза кремниевых микроструктур. Получение КМ производится при высокой температуре и относительно низком давлении. В качестве источника кремния используется SiO в парообразной форме. При высоких температурах (850 - 1300 °С) пары SiO разлагаются и атомы кремния осаждаются, инициируют рост КНН [25].

КНН, выращенные путем термического испарения, обычно имеют кристаллическое кремниевое ядро, окруженное более толстым слоем аморфного SiO<sub>2</sub>. Диаметр полученных нитей варьируется от 30 до 200 нм [24, р. 5].

Поскольку метод термического испарения является частным случаем CVD метода, для формирования структур КНН используется стандартное вакуумное оборудование. На рисунке 1.3 приведена схема, иллюстрирующая основные этапы процесса осаждения из газовой фазы.

Рост структур методом CVD осуществляется в семь основных этапов, показанных на рисунке. На первом этапе реагенты с помощью принудительной конвекции переносятся в реакционную зону, после чего происходит перенос реагентов на поверхность подложки посредством диффузии. Далее как показано на рисунке 1.3 происходят процессы адсорбции, десорбции и удаления побочных продуктов реакций из зоны осаждения.



1 – перенос реагентов в зону реакции путем вынужденной конвекции; 2 – перенос реагентов на поверхность подложки посредством диффузии; 3 – адсорбция реагентов на поверхности подложки; 4 – процессы на поверхности: химическое разложение, поверхностная миграция, внедрение в приграничные слои и др.; 5 – десорбция с поверхности; 6 – перенос побочных продуктов реакции через приграничные слои; 7 – перенос побочных продуктов реакции из зоны осаждения

Рисунок 1.3 – Основные этапы процесса CVD [26]

### 1.2.2 Методы формирования по принципу «сверху-вниз»

Теперь рассмотрим основные методы получения кремниевых структур пониженной размерности методами, использующими технологический подход «сверху-вниз». Основная идея подхода заключается в получении микро- и наноструктурированного кремния в результате уменьшения структуры по направлению «сверху-вниз».

#### *Электрохимическое травление*

Исторически одним из первых и наиболее широко известных методов формирования по принципу «сверху-вниз» является метод электрохимического травления. Первоначально электрохимическое травление использовали для полировки поверхности монокристаллических кремниевых пластин. Этот метод в основном используется для получения губчатых и столбчатых структур пористого кремния. Физико-химические свойства ПК исследуются на протяжении последних 30 лет. Материал обладает уникальными свойствами, позволяющими применять его в широком диапазоне сфер: от микроэлектроники до биомедицины.

Процесс электрохимического травления проводится во фторопластовой электрохимической ячейке, где кремниевая пластина выполняет роль анода (рисунок 1.4) [27].

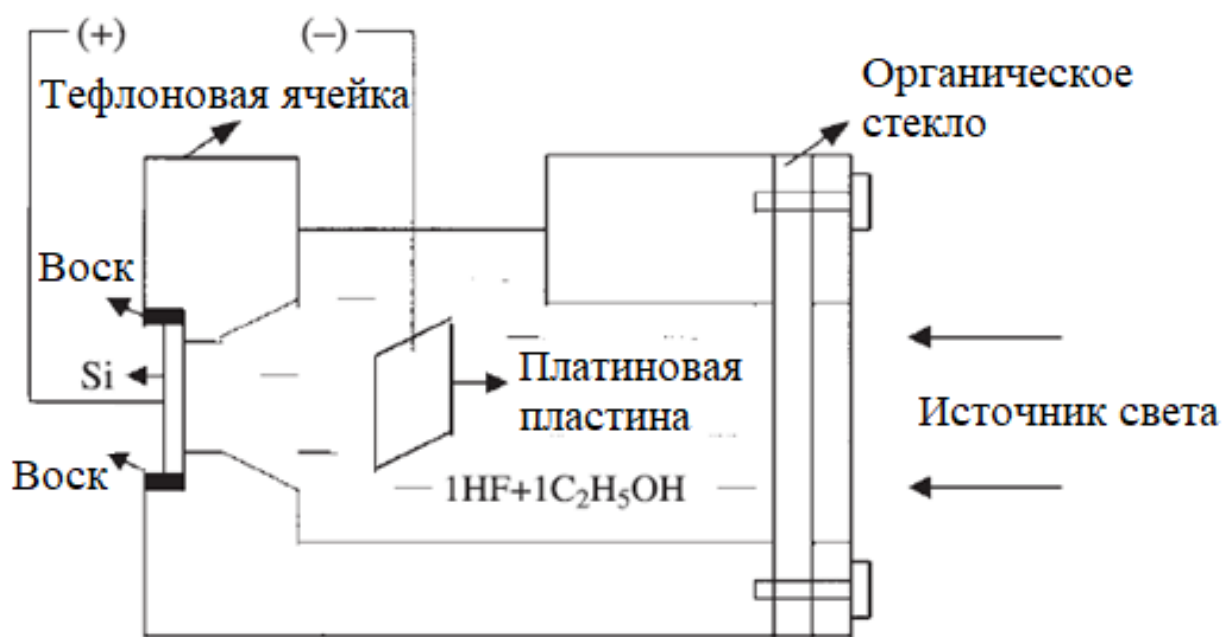
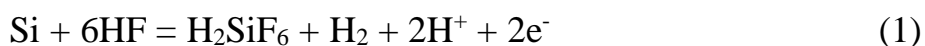


Рисунок 1.4 – Схема электрохимической ячейки для получения пористого кремния [27, с. 792]

В качестве электролита используется плавиковая кислота (HF) с различными хорошо смачиваемыми с поверхностью кремния органическими добавками. Чаще всего используются этанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Катод изготавливается из материала, не взаимодействующего с плавиковой кислотой, такого как платина или спектрально-чистый графит [28].

В результате электрохимической реакции, происходящей на поверхности кремниевой пластины, формируются слои ПК. Общая реакция порообразования выглядит следующим образом:



H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (кремний фтор водородистая кислота) является конечным продуктом реакции растворения кремния, который свидетельствует о том, что в течение порообразования только два доступных электрона атома кремния участвуют в граничном переносе заряда, а остальные два подвергаются коррозионному высвобождению водорода.

Время травления определяет толщину слоя ПК, в то время как плотность тока, состав электролита и удельное сопротивление подложки – его пористость.



Порообразование приводит к формированию губчатой (в разные стороны) или столбчатой (в одном приоритетном направлении) микро- или наноструктуры. Таким образом, контролируя режимы электрохимического травления, можно добиться управления параметрами ПК и получать как одномерные, так и трехмерные наноструктуры с заданными свойствами.

#### *Метод металл-стимулированного химического травления*

Относительно новым, хорошо исследованным, простым в исполнении, широко применяемым методом, который не требует применения внешних систем является метод металл-стимулированного химического травления (МСХТ). МСХТ позволяет получать одномерные пористые кремниевые микро- и наноструктуры, которые в литературе также называют кремниевыми нанонитями.

Метод МСХТ впервые был описан как метод синтеза пористого кремния в химических ваннах, содержащих плавиковую кислоту (HF), перекись водорода ( $H_2O_2$ ) и азотную кислоту ( $HNO_3$ ) в 1997 году. Ли и Бон [29] были первыми учеными, которые подробно исследовали механизмы МСХТ и описали их в 2000 году.

При проведении МСХТ должны выполняться три главных условия: 1) наличие комплексообразующих реагентов; 2) наличие металлических наночастиц – катализаторов реакции и 3) наличие окислителя с более высоким восстановительным потенциалом, чем у растворяемого полупроводникового материала.

В процессе синтеза КНН методом МСХТ на первом этапе происходит химическое осаждение наночастиц металла-катализатора. Кремний растворяется в составе, содержащим HF, деионизированную воду и соль осаждаемого на поверхность кристаллической подложки металла (Ag, Au или Pt [30]). Чаще всего в МСХТ для травления кремниевых подложек используется серебро, которое растворяется в форме нитрата серебра ( $AgNO_3$ ).

На начальном этапе травления материал кремниевой подложки начинает растворяться под частицами серебра, формируя небольшие углубления [31]. Образование углублений связано с тем, что валентные электроны атомов Si переносятся на ионы  $Ag^+$ , в то же время кремний окисляется до  $SiO_2$  и вытравливается в HF. Наночастицы (НЧ) серебра погружаются в углубления, которые имеют тот же диаметр, и играют роль катализатора во время образования КНН.

Ку и соавторы [32] определили, что плотность упаковки НЧ серебра также может зависеть от уровня легирования кремниевой пластины. Они обнаружили, что плотность упаковки увеличивается при повышении уровня легирования (см. рисунок 1.5). Это связано с тем, что рост наночастиц осуществляется в основном вокруг дефектных состояний, так как энергетический барьер в этой

области низкий, что идеально подходит для окислительно-восстановительных реакций.

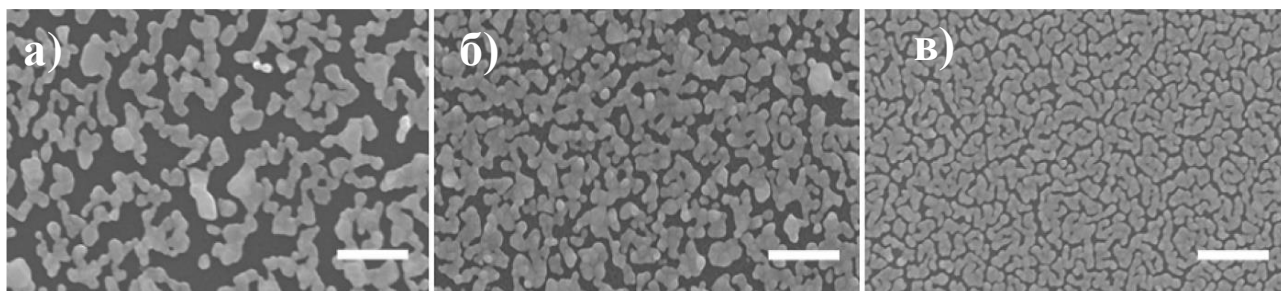
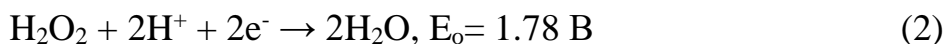


Рисунок 1.5 – Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии НЧ серебра, осажденных на поверхность c-Si пластин с различными уровнями легирования: (а) 1-5 Ом·см; (б) 0,3-0,8 Ом·см и (в) 0,008-0,02 Ом·см. Время осаждения 1 минута при концентрации 5 мМ AgNO<sub>3</sub> и шкале 500 нм [32, р. 4541]

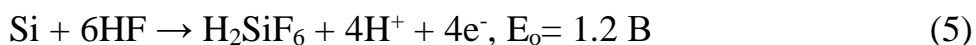
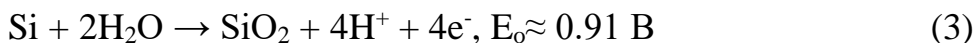
Для получения КНН могут быть использованы окислители с большим по сравнению с Si восстановительным потенциалом, такие как Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, MnO<sup>4-</sup>, HNO<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Среди перечисленных H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (перекись водорода) считается предпочтительным окислителем. Это связано с тем, что H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> имеет более высокий электрический потенциал, чем валентная зона кремния, а также с тем, что ее электрический потенциал является наибольшим по сравнению с другими упомянутыми окислителями [33].

Когда образцы погружаются в раствор, содержащий H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> происходят еще две одновременные окислительно-восстановительные реакции. Сторона с наночастицами, обращенная к травильному раствору, действуют как катодный участок, а сторона, обращенная к кремнию как анодный участок. В результате протекают следующие реакции:

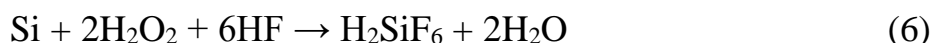
*Катод (Сторона с Ag, обращенная к раствору):*



*Анод (Сторона с Ag, обращенная к Si):*



*Полная реакция:*



Во время реакции, описываемой уравнением (2) НЧ серебра, находящиеся в углублениях на поверхностях кремниевой подложки захватывают электроны из Si. Эти электроны затем переносятся в  $\text{H}_2\text{O}_2$  для восстановления [32, р. 4540]. Из-за того, что  $\text{H}_2\text{O}_2$  имеет положительный электрохимический потенциал больше, чем валентная зона (ВЗ) Si, дырки легко проникают в ВЗ Si. Инжекция дырок приводит к окислению Si во время анодных реакций, описываемых уравнениями (3) и (4). На аноде, где окисляется Si появляются электроны и протоны для его восстановления.  $\text{SiO}_2$  образуется сразу в результате реакции (3) и снимается с помощью травления в HF, как показано в уравнении (5) и на рисунке 1.6 (а). При восстановлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  НЧ серебра погружаются в углубления, тем самым формируя поры и КНН как показано на рисунке 1.6 (б). Травление Si происходит на границе НЧ серебра/Si.

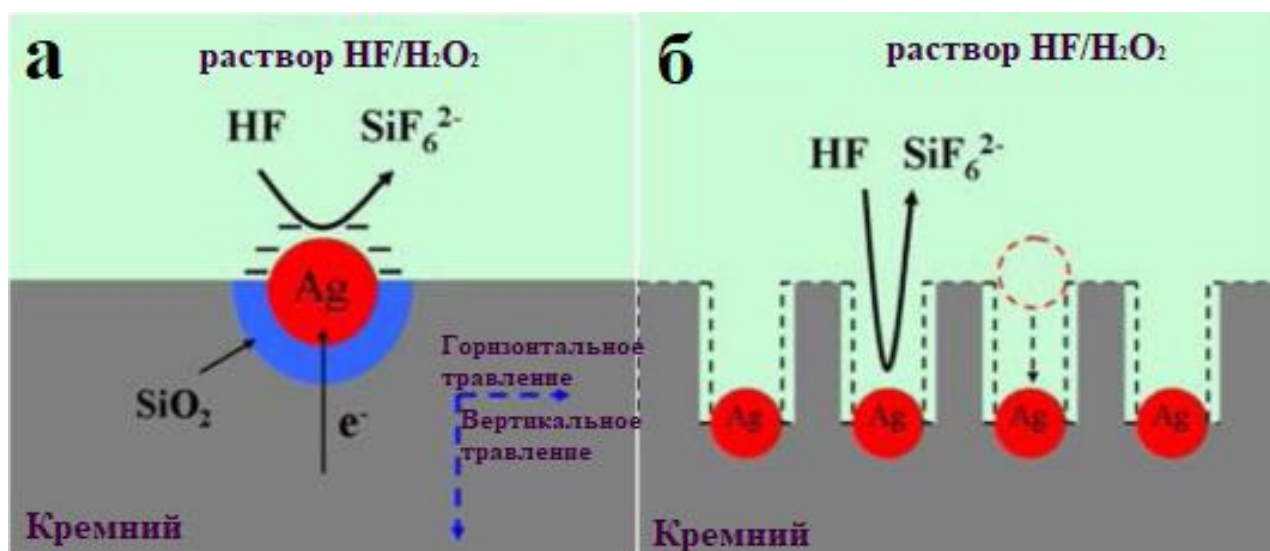
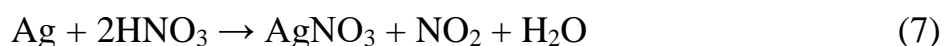


Рисунок 1.6 – Механизм образования КНН в результате синтеза методом МСХТ [34]

НЧ серебра обычно растворяются в концентрированной азотной кислоте ( $\text{HNO}_3$ ). Ниже приведены реакции растворения НЧ серебра в концентрированном и разбавленном растворе  $\text{HNO}_3$  [35]:

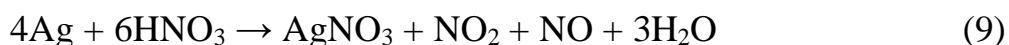
Для концентрированного  $\text{HNO}_3$ :



Для разбавленного  $\text{HNO}_3$ :



При объединении уравнений (7) и (8):



Уравнения (7) - (9) показывают, что НЧ серебра могут быть растворены по-разному в зависимости от концентрации используемой азотной кислоты. В результате образующийся  $\text{AgNO}_3$  также растворяется в воде.

Таким образом для получения кремниевых микро- и наноструктур используются два основных технологических подхода формирования: «снизу-вверх» и «сверху-вниз». Главным недостатком методов с подходом «снизу-вверх» является использование дорогого в обслуживании вакуумного оборудования и высокое энергопотребление. Методы, использующие подход формирования структур «сверху-вниз» зарекомендовали себя как более приемлемые и экономичные. Среди них метод МСХТ является недорогим, простым в исполнении, репродуцируемым методом получения одномерных кремниевых микро- и наноструктур или КНН. Вариация режимов МСХТ на всех трех этапах дает возможность получать структуры с заданными структурными параметрами и как следствие, физическими свойствами при решении конкретных прикладных задач.

### **1.3 Физические свойства микроструктурированного кремния**

В настоящий момент активно развиваются техника и нанотехнологии, и значимость науки о новых материалах растет с каждым днем. Известно, что изменение структуры материала приводит к изменению его физико-химических свойств. Для успешного применения того или иного материала в различных отраслях нужно уметь контролировать свойства материала и создавать материалы с заданными свойствами. Кремниевые микро- и наноструктуры являются очень популярным материалом для ряда различных применений. Рассмотрим основные физические свойства таких структур.

#### **1.3.1 Структурные свойства**

Для того, чтобы применять материал для какого-либо приложения важно понимать структуру этого материала. В настоящее время для исследования структурных свойств материалов используются такие методы как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектроскопия дифракции рентгеновских лучей (англ. X-ray diffraction, XRD), спектроскопия околопорогового поглощения рентгеновского излучения (англ. X-Ray Absorption near edge spectroscopy, XANES).

Морфология и структура массивов КНН сильно зависят также от кристаллографической ориентации начальной кремниевой пластины. Для исследования влияния кристаллографической ориентации на структуру нитей были взяты две пластины кремния с различной ориентацией Si (100) и Si (111) [36]. Далее на их поверхности при одинаковых условиях методом МСХТ были сформированы КМ. Для этого обе пластины предварительно были погружены в раствор  $0,02\text{M AgNO}_3 : 5\text{M HF}$  в течение 30 секунд. Затем для роста КНН использовался раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%): 5 М HF в соотношении (1:10).

На рисунке 1.7 показаны снимки СЭМ поперечного сечения пластины монокристаллического кремния p-типа с кристаллографической ориентацией (100) (рисунок 1.7а) и с кристаллографической ориентацией (111) (рисунок 1.7б). На рисунке 1.7а видны прямые, перпендикулярные к поверхности пластины КНН, в то время как на рисунке 1.7б наблюдается зигзагообразный рост нитей. Это предположительно связано с пластической деформацией [36, p. 5510].

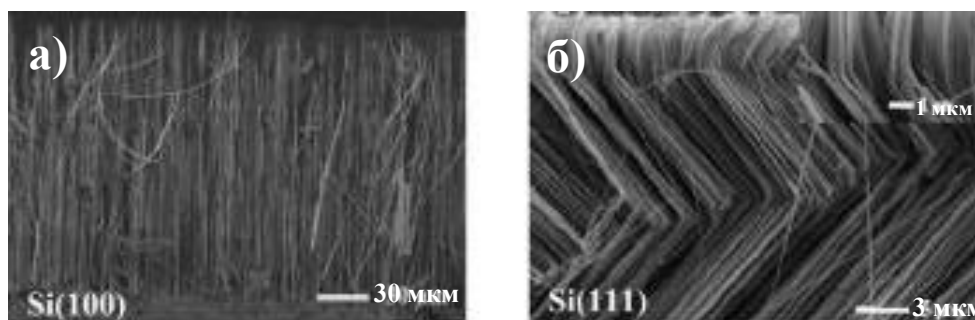


Рисунок 1.7 – Микрофотографии СЭМ поперечного сечения: (а) пластины Si p-типа с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением (0,7-1,5 Ом см); (б) пластины Si p-типа с кристаллографической ориентацией (111) и удельным сопротивлением (1-20 Ом см) [36, p. 5512]

Дифракция рентгеновских лучей (XRD) – это метод исследования строения кристаллов и изменений их кристаллической структуры. Например, Разек с соавторами [37] исследовали спектры XRD КНН, синтезированных методом МСХТ (см. рисунок 1.8). В спектрах КНН они наблюдали пик, связанный с с-Si (100), подтверждающий, кристалличность внутренней структуры нитей, поскольку исходным материалом была пластина с-Si (100). Исследователи также сняли КНН механически с поверхности подложки, и снова измерили XRD спектр отдельных КМ и снова детектировали такой же пик, связанный с с-Si (100).

Кристалличность КНН была также подтверждена исследованиями ПЭМ. Группа Хохбаума [38] также провела измерение и анализ спектров XRD КНН,

которые показали уширение пика c-Si (100), связанное с доминированием наноразмерного кристаллического кремния.

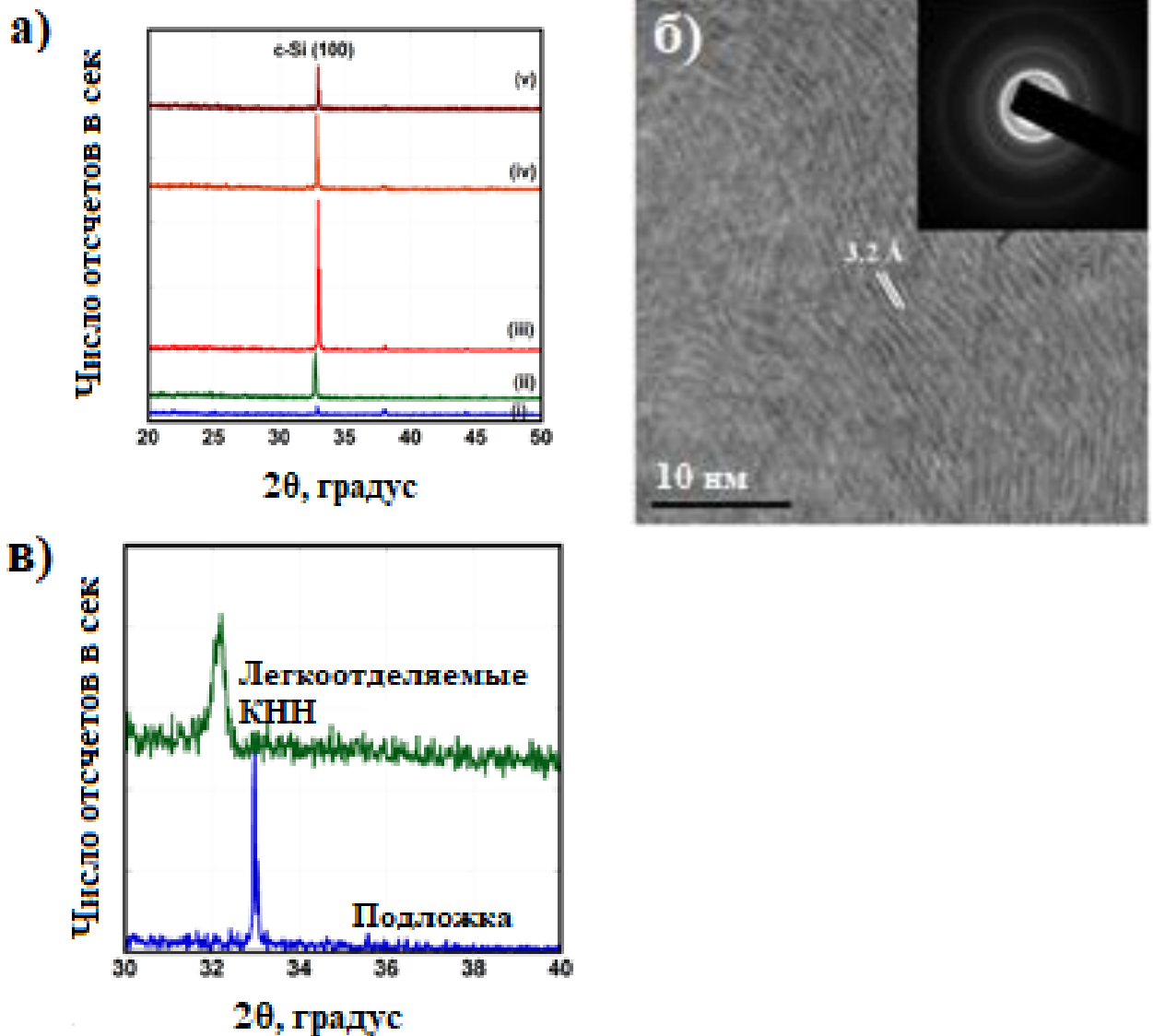


Рисунок 1.8 – (а) Спектры рентгеновской дифракции КНН; (б) Изображения ПЭМ с высоким разрешением и просвечивающей спектроскопии дифракции электронов снятых с подложки КНН,; (в) Сравнение спектров рентгеновской дифракции подложки Si и снятых с подложки КНН [37, р. 194310]

Авторы статьи [32, р. 4542] определили, что КНН остаются кристаллическими, и химическое травление не нарушает и не изменяет их кристалличности. Электронно-дифракционные исследования также показали хорошую монокристалличность, поскольку КНН показывают точечные, а не кольцевые структуры, что обычно характерно для поликристаллического кремния [39].

### 1.3.2 Оптические свойства

#### *Комбинационное рассеяние света*

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), как известно, является неразрушающим методом для характеристики изменений в кристалличности и квантово-размерных эффектов в кремниевых микроструктурах. Большинство исследований спектроскопии КРС обычно фокусируются на пике c-Si при  $520\text{ см}^{-1}$ , связанном с модой оптических фононных колебаний первого порядка Si-Si. Форма этого пика для КНН отличается от объемного Si. Изменения для нитей характеризуются понижением волнового числа (частоты) и сопровождается расширением асимметричного пика [40] (рисунок 1.9).

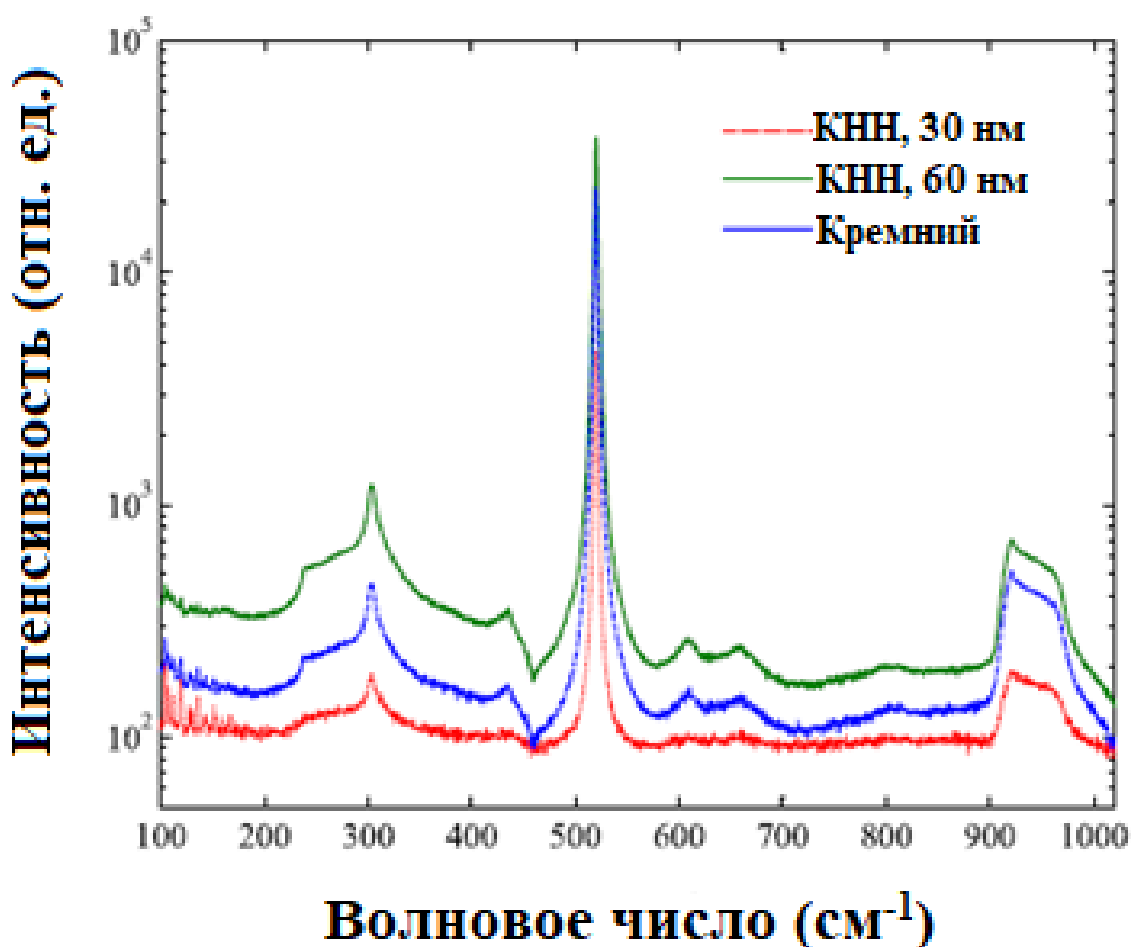


Рисунок 1.9 – Спектры комбинационного рассеяния света для образцов кремния и КНН диаметром 30 и 60 нм, показывающие хорошо выраженные и одинаковые многофононные пики. Эти пики отсутствуют в КНН, выращенных методом VLS [40, p. 275707]

Существуют различные факторы, способствующие снижению или расширению пика комбинационного рассеяния света c-Si. К таким факторам

относятся кристалличность, степень легирования, аморфизация, размерность, температура, растворение материала [41, 42]. Также одним из влияющих факторов является ограничение по фононам, в основном распознаваемое по КНН диаметром менее 10 нм. Обычно методом МСХТ формируются нити диаметром выше этого диапазона. Эффект пространственного ограничения фононов с точки зрения сдвига и уширения был изучен группой Рихтера, а также Кэмпбеллом и Фуше. Он известен как модель угломерного кругового спектрального фильтра (англ. rolling-circle spectral filter (RCF)), которая предсказывает изменения сигнала комбинационного рассеяния света (сдвиг и уширение пика) при изменении диаметров КМ. Однако, авторы работы [43] наблюдали сдвиги вниз примерно на  $10 \text{ см}^{-1}$  для нитей с диаметром 10-15 нм, что противоречит значению  $1 \text{ см}^{-1}$ , предсказанному моделью RCF.

Внутренний нагрев был зарегистрирован как другой важный эффект, который может вызвать изменения в форме пика комбинационного рассеяния света при  $520 \text{ см}^{-1}$ . Этот эффект нагревания происходит во время комбинационного рассеяния из-за высокой мощности лазера, используемого для сканирования образцов, с понижением до  $10 \text{ см}^{-1}$ . Ван и соавторы [44] определили, что мощность лазера менее 2,5 мВт не вызывает никакого внутреннего нагрева нитей. Тем не менее, Хорасанинежад и др. [40, р. 255710] обнаружили, что даже при увеличении мощности лазера до 9,75 мВт изменения в форме пика не наблюдаются, что говорит об отсутствии влияния мощности лазера на КМ. Предполагается, что КНН, синтезированные помощью МСХТ, имеют более высокую теплопроводность чем нити малого диаметра, в которых наблюдался нагрев.

Третий фактор, который влияет на форму пика (сдвиг вниз и расширение), вызван напряжением более толстых слоев  $\text{SiO}_2$ , покрывающие нити с кристаллическим ядром. Тонкий слой  $\text{SiO}_2$  может вызвать смещение около  $4 \text{ см}^{-1}$  из-за растягивающего напряжения. Ван и соавторы [41, р. 14003] обнаружили, что естественный слой  $\text{SiO}_2$  толщиной 5 нм, покрывающий КНН, может вызвать смещение вниз на  $3 \text{ см}^{-1}$  (с  $520$  на  $517 \text{ см}^{-1}$ ) для пика c-Si из-за напряжения. Для подтверждения своих выводов КНН были погружены в HF для удаления естественного оксидного слоя, который не показал значительного сдвига по сравнению с пиком c-Si объемного Si. Адачи с коллегами [45] наблюдали широкий пик расположенный при  $480 \text{ см}^{-1}$ , характерный для аморфного кремния (a-Si), а также плечо на пике a-Si, связанном с c-Si ( $520 \text{ см}^{-1}$ ).

Важно отметить, что при анализе спектров комбинационного рассеяния света кремниевых микро- и наноструктур, также обращают внимание на наличие еще двух видимых пиков при  $300 \text{ см}^{-1}$  и широкий пик от  $900$  до  $1000 \text{ см}^{-1}$  для КНН. Наличие этих пиков связано с поперечной акустической системой второго порядка при критической точке X для пика  $300 \text{ см}^{-1}$  и поперечной оптической точки в точке L для пика  $900 \text{ см}^{-1}$ ; эти пики также



подтверждают кристалличность [44, р. 16829]. Группа во главе с Кристиансен [42, р. 1712] наблюдала высокую интенсивность пика с-Si для вертикально ориентированных КНН. Они объяснили это хорошим поглощением света по сравнению с объемным Si.

### *Оптическое отражение*

Многие кремниевые мкроструктуры проявляли себя как материалы с очень низким отражением и высокой поглощающей способностью. Например, для нитей диаметром 100-170 нм коэффициент отражения во всем видимом спектральном диапазоне принимал значения менее 4% [37, р. 194307]. Авторы работы [46] также наблюдали разницу в коэффициенте отражении у объемного Si и КНН. Значение коэффициента отражения в видимой области спектра (300-1000 нм) для объемного Si в среднем составляет 25% и менее 10% для КМ. Более того, для вертикально ориентированных КНН наблюдали очень низкие значения отражения до 1%. [37, р. 194311] (рисунок 1.10).

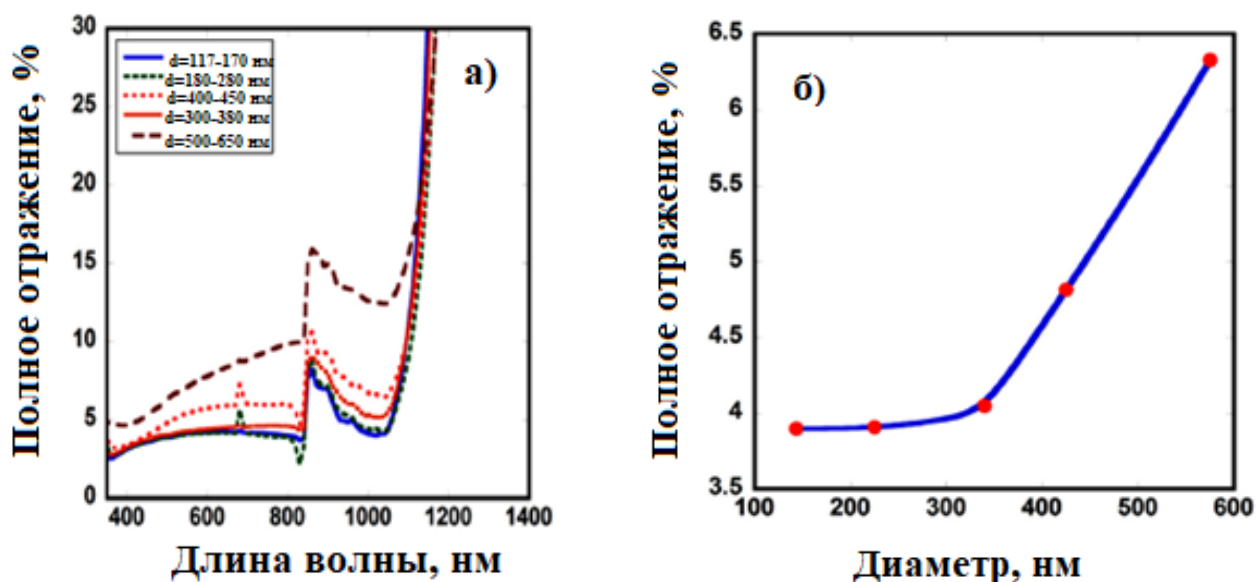


Рисунок 1.10 – Спектры полного отражения КНН различного диаметра (а) и зависимость коэффициента полного отражения КНН в зависимости от их диаметра при длине волны 500 нм (б) [37, р. 194311]

Измерения коэффициента отражения при фиксированной длине волны при 405 нм показали, что значения этой величины для подложки объемного Si и выращенных на ее поверхности КНН составляли соответственно 42% и 6,3% [37, р. 194312]. Таким образом, очевидно, что КНН обладают высокой поглощающей способностью. Причиной наличия у нитей низкого по сравнению

с объемным Si коэффициентом отражения является сильное рассеяние света, которое приводит к локализации света в массивах КНН.

Наличие низкого оптического отражения привело к возникновению целого направления в современной науке о материалах для фотовольтаики на основе кремниевых микро- и наноструктур. Для оптимизации характеристик как кристаллических, так и гибридных структур на основе КМ использовались как короткие (до 500 нм), так и длинные (свыше 500 нм) КНН. Исследования показали, что использование длинных КНН имеет определенные недостатки по сравнению с использованием коротких [47]. Так, КПД (коэффициент полезного действия) солнечных элементов, изготовленных на основе КНН длиной 5,6 мкм составил 3,76%, значительно ниже КПД солнечных элементов на основе более коротких КНН, длиной 0,37 мкм – 8,4%. Такая разница в КПД связана с коротким временем жизни неосновных носителей заряда и высокой вероятностью рекомбинации носителей заряда [47, р. 270].

### 1.3.3 Электрические свойства

Для использования КМ в электронике и сенсорных устройствах необходимо уметь хорошо описывать их электрические свойства, которые могут зависеть от различных факторов. Так, например, проводимость микроструктур кремния зависит от кристаллической структуры, рассеяния носителей в нитях, а также от поверхностного возбуждения внешними зарядами [48].

На рисунке 1.11 приведена иллюстрация механизма взаимодействия поверхностного возбуждения с одномерным (1.11б) и двумерным (1.11а) устройствами [49]. В одномерном устройстве поверхностное возбуждение влияет на носители зарядов во всем объеме нити, а в случае планарного устройства, оно влияет только на часть его поверхности.

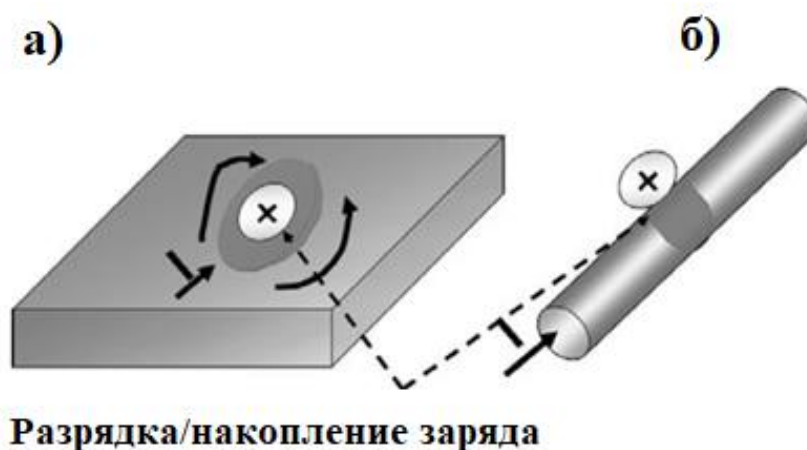


Рисунок 1.11 – Взаимодействие поверхностного возбуждения с двумерным (а) и одномерным (б) устройствами [12, р. 310]

Также в планарных устройствах присутствует шунтирование продольного тока, которое не наблюдается в одномерных КМ. Таким образом, в КНН интенсивность сигнала не уменьшается. Концентрация свободных носителей в КНН зависит от геометрического размера структуры. При уменьшении радиуса нитей увеличивается донорная энергия ионизации КНН.

На рисунке 1.12 показана схема поперечного сечения солнечного элемента (СЭ) с радиальным р-п-переходом, который осуществляется между ядром р-типа проводимости и оболочкой п-типа проводимости. Основой СЭ являются вертикально ориентированные кремниевые микроструктуры, так называемые, наностержни, сформированные в виде ядра из кремния р-типа проводимости и оболочки п-типа. Применение таких наностержней в СЭ может значительно повысить их эффективность. Это связано с тем, что диффузионная длина наностержней меньше их оптической толщины (приблизительно на два порядка), а также они имеют обедненную область рекомбинации (время жизни в области обеднения  $\gg 10$  нс для кремния).

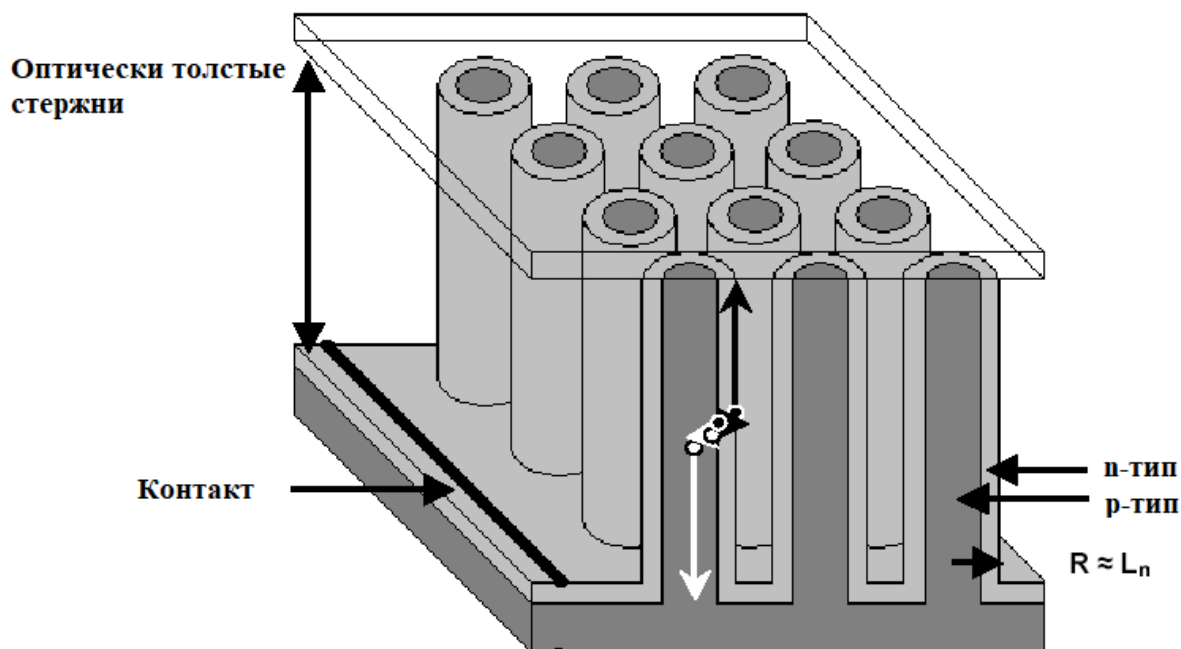


Рисунок 1.12 – Схема поперечного сечения солнечного элемента с радиальным р-п-переходом [50]

При создании эффективных СЭ важно, чтобы радиус КМ был приблизительно равен диффузионной длине электронов в ядре р-типа, а также уровень легирования материала должен быть достаточно высоким. Наностержни с радиальным р-п переходом могут быть использованы для повышения эффективности кремниевых СЭ с 1,5% до 11% при очень малых

диффузионных длинах ( $L_n = 100$  нм). Увеличение эффективности солнечных элементов с помощью наностержней связано с улучшением сбора носителей заряда [50, p. 114302].

Как упоминалось ранее, основной задачей диссертационного исследования было изучение влияния структурных и оптических свойств кремниевых микроструктур на эффективность генерации водорода с их помощью. Поэтому для достижения этой цели важно было сначала изучить и понять физические свойства КНН, которые были подробно описаны в данном разделе. Исходя из вышеперечисленных свойств одномерных кремниевых микро- и наноструктур стало очевидно, что КНН обладают уникальными структурными, оптическими и электрическими свойствами для различных применений.

#### **1.4 Водородная энергетика, как одно из наиболее перспективных направлений альтернативной энергетики**

За последние десять лет очень сильно возрос интерес к водородной энергетике, который продолжает расти с каждым годом. Водород самый распространенный элемент во Вселенной и при его сгорании высвобождается большое количество энергии и образуется вода без выделения каких-либо вредных газов. Все это делает водород перспективным видом топлива. Но, как и в любой другой области альтернативной энергетики, здесь существуют проблемы, связанные с генерацией, аккумулярованием и транспортировкой водорода, поскольку молекулярный водород является легко воспламеняемым и взрывоопасным веществом. В настоящее время исследователи из разных стран активно ведут поиски оптимальных материалов для разработки и усовершенствования систем водородной энергетики.

Как известно, водородная система состоит из нескольких функциональных узлов. Одним из наиболее важных устройств в системе водородной энергетики считается топливный элемент. Топливный элемент представляет собой электрохимическое устройство, предназначенное для преобразования химической энергии топлива непосредственно в электрическую энергию и тепло. Эффективность топливных элементов не ограничивается циклом Карно из-за прямого преобразования энергии. Следовательно их эффективность может превышать эффективность традиционных систем производства электроэнергии.

Топливный элемент состоит из двух электродов, покрытых катализатором (анодом и катодом), которые между собой разделены электролитом. Водород или водородное топливо подается в анод, а кислород (воздух) поступает в катод. Водород на аноде диссоциирует на ионы водорода и электрон. Электроны поступают в катод через внешнюю цепь, тем самым создавая электрический ток. На катоде ионы водорода соединяются с кислородом и электронами из внешней цепи. В результате описанных реакций выделяются вода и тепло.

Один топливный элемент выдает напряжение около 0,6-0,7 В и токи 300-800 мА/см<sup>2</sup>. Поэтому используются «комплексные» топливные элементы, для создания которых отдельные элементы последовательно соединяются между собой с помощью биполярных пластин. Далее эти «комплексные» топливные элементы собирают в модули для получения генераторов с требуемой электрической мощностью.

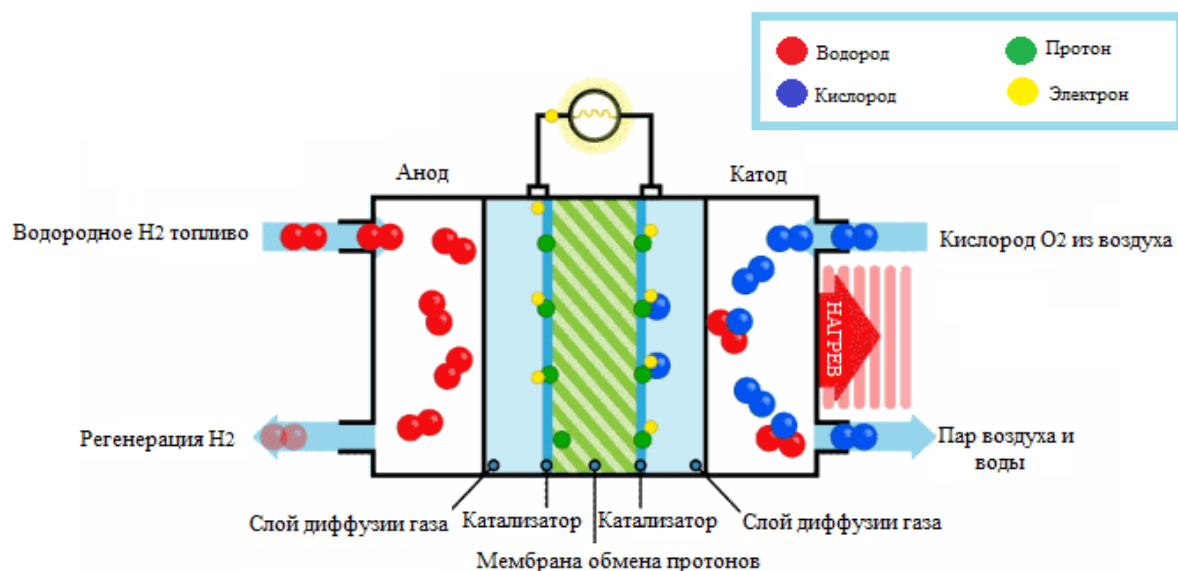


Рисунок 1.13 – Схематическое представление принципа работы водородного топливного элемента [51]

КПД водородных топливных элементов может достигать 60% [52], что является очень высоким показателем. Такая эффективность преобразования энергии делает водородную энергетику привлекательным источником энергии как с экономической, так и с практической точки зрения.

На сегодняшнее время водородные топливные элементы обеспечивают энергией портативные пауэр-банки, городские автобусы с автомобилями, железнодорожный транспорт. Существуют квадрокоптеры, экспериментальные дроны, работающих на водородном топливе.

Также стало известно, что на грядущих Олимпийских играх в Токио водород будет использоваться в автомобилях, а также станет главным источником энергии для олимпийской деревни. Для этого по заказу Toshiba Energy Systems & Solutions Corp. в японском городе Намиэ строится одна из крупнейших в мире станций по производству водорода. Станция будет потреблять до 10 МВт энергии, полученной из «зеленых» источников, генерируя электролизом до 900 тонн водорода в год [52].

Поскольку запасы водорода на нашей планете неисчерпаемы и постоянно возобновляются, водородная энергетика может считаться видом энергетики с «запасом на будущее». Согласно прогнозу агентства Markets&Markets объем мирового производства водорода, который сейчас составляет \$115 млрд, к 2022 году может вырасти до \$154 млрд [52]. Но существует ряд проблем, связанных с ценой, с производством и эксплуатацией специальных водородных энергоустановок. Решение этих проблем позволит увеличить значимость водородной энергетики.

Актуальность способа производства водорода на сегодняшний день достаточно высока по причине того, что сфера использования водорода чрезвычайно обширна, а в чистом виде он практически нигде в природе не встречается. Именно поэтому было разработано несколько методик, позволяющих осуществлять добычу этого газа из других соединений посредством химических и физических реакций. К таким методам относятся: паровая конверсия метана и природного газа, газификация угля, электролиз воды, пиролиз, частичное окисление, биотехнологии и фотокатализ [53].

Среди способов получения водорода из воды наибольший интерес в контексте атомно-водородной энергетики представляет электролиз [54]. Электролиз воды (от лат. «electricus» -похожий на янтарь; на основе греч.«ήλεκτρον» -янтарь, «λύσις» -разложение) – это физико-химический процесс, в результате которого в электролизере электрический ток вызывает разложение молекулы воды на две молекулы водорода и молекулу кислорода [54, с. 25].

Впервые электролитическое разложение воды на кислород и водород осуществлено в 1800 году, а промышленное освоение этого метода началось с 1888 года, когда стали доступны генераторы постоянного тока. Электролиз воды является наиболее перспективной технологией получения водорода в будущем, хотя в настоящее время из-за высокой стоимости доля этого метода в мировом производстве водорода не превышает 5% [54, с. 21]. Наиболее привлекательными особенностями электролизной технологии являются экологическая чистота, возможность создания установок с широким диапазоном производительности (от нескольких литров до сотен м<sup>3</sup> водорода в час), простота эксплуатации и удобство в работе, высокая чистота производимого водорода и наличие ценного побочного продукта – газообразного кислорода. Метод нашел широкое применение в ряде стран, обладающих значительными ресурсами дешевой гидроэнергетики. Наиболее крупные электрохимические комплексы находятся в Канаде, Индии, Норвегии, Египте [54, с. 20].

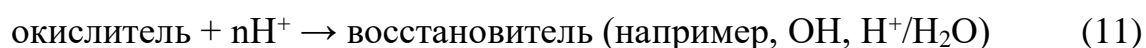
Но поскольку метод электролиза воды является дорогим и достаточно энергоемким продолжают активные поиски новых способов генерации водорода.

## 1.5 Генерация водорода с помощью полупроводниковых материалов

Разработка методов эффективной генерации водорода является одним из наиболее актуальных и приоритетных вопросов водородной энергетики, при этом важна максимальная выгода и с экономической точки зрения. Большинство существующих методов генерации водорода требуют приложения внешних энергетических затрат, что экономически не выгодно. С середины прошлого века начались поиски новых способов генерации водорода, в связи с чем были открыты химические реакции, при которых выделяется большое количество водорода. Среди них полное окисление наноструктур и полупроводниковый фотокатализ считаются одними из наиболее безопасных, экологически чистых, выгодных методов генерации водорода. Термин фотокатализ образован из греческих слов "катализ" (разрушение) и "фотос" (свет) и означает процесс прохождения или ускорения химических реакций с участием очень чувствительных к свету веществ - фотокатализаторов. Фотокатализаторы поглощают кванты света, которые приносят вклад в энергетический баланс реакций взаимодействия между основными реагентами, но сами не участвуют в реакциях. В настоящее время в качестве фотокатализаторов широко используются полупроводниковые материалы. Для более детального понимания насколько эффективен процесс полупроводникового фотокатализа нужно сначала ознакомиться с основными его механизмами.

Достижимость окислительно - восстановительных полуреакций, которые могут иметь место на поверхности заданного полупроводникового фотокатализатора ограничены положением краев его запрещенной зоны. Известно, что для разных полупроводниковых материалов положения краев валентной зоны и зоны проводимости будут существенно отличаться, и термодинамическая вероятность протекания реакции будет определяться их потенциалами. Также необходимо учитывать потенциалы восстановления (E) подложки и промежуточных продуктов, которые образуются в процессе фотокаталитической реакции или реакций. Диаграмма взаимосвязи между зонной структурой полупроводников и окислительно-восстановительных потенциалов для разложения воды приведена на рисунке 1.14 [55].

Потенциал восстановления для различных органических и неорганических соединений, как правило, зависит от условий реакции, таких как pH и состава используемого электролита. Восстановительный потенциал пары реагентов M/M\*<sup>-</sup> соответствует реакциям, описываемым уравнениями (10) и (11):



Эти реакции являются одноэлектронными восстановительными реакциями, потенциалы которых задаются относительно стандартного водородного электрода [56].

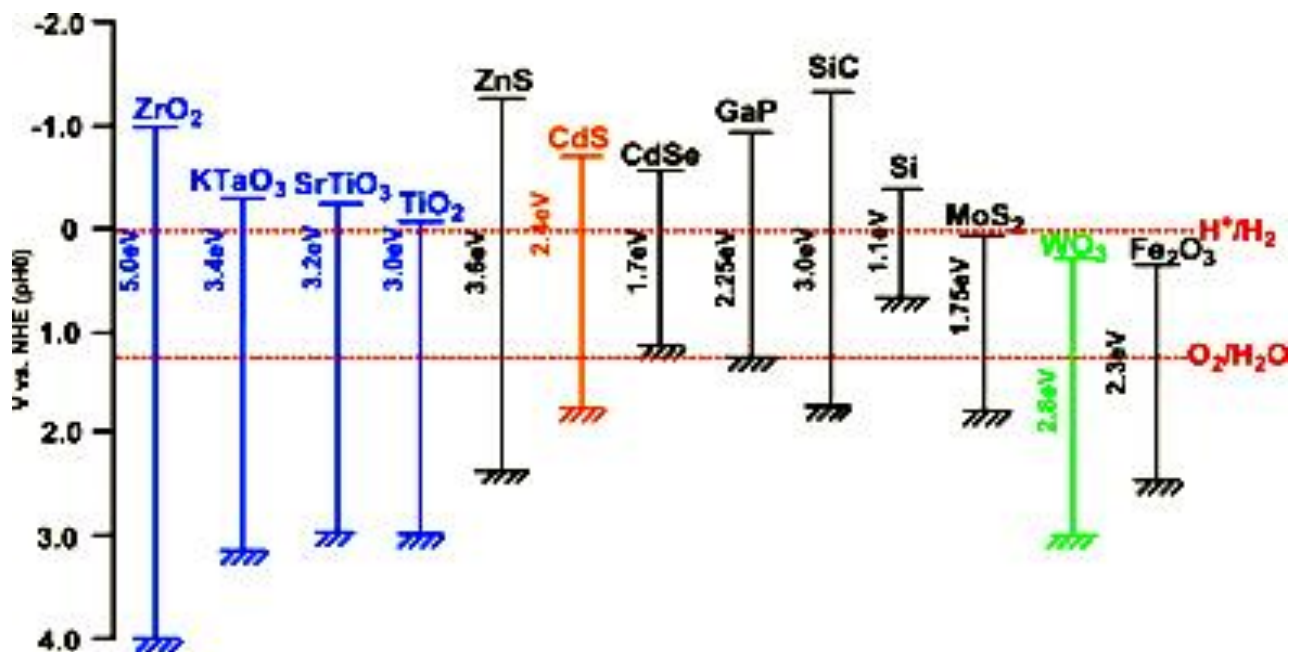


Рисунок 1.14 – Диаграмма взаимосвязи зонной структуры полупроводников и окислительно-восстановительных потенциалов для разложения воды [55, p. 275]

Процесс фотокаталитического разложения органических и неорганических загрязняющих соединений с помощью полупроводниковых материалов хорошо объясняется в рамках зонной теории твердых тел [57]. На начальной стадии процесса под действием света в полупроводнике образуются электронно-дырочные пары. Вследствие поглощения света с энергией равной или меньше ширины запрещенной зоны полупроводника осуществляется переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. Далее происходит рекомбинация разделенных электронов и дырок на поверхности или в объеме полупроводникового материала (см. рисунок 1.15) [58].

Активность фотокаталитической реакции определяется квантовой эффективностью. Этот факт требует учитывания всех возможных переходов для электронов и дырок. Квантовая эффективность для идеальной системы определяется следующим соотношением:

$$\phi \propto \frac{K_{CT}}{K_{CT} + K_R} \quad (12)$$



Из этого соотношения следует, что квантовая эффективность прямо пропорциональна скорости процессов переноса заряда ( $k_{CT}$ ) и обратно пропорциональна сумме скорости переноса заряда ( $k_{CT}$ ) и скорости рекомбинации электронов и дырок ( $k_R$ ) (на поверхности и в объеме материала). В такой системе диффузия реагентов протекает быстро и без дополнительной реакции рекомбинации электронов и дырок. В случае, когда рекомбинация не происходит значение квантовой эффективности для фотокаталитических процессов равно единице. При отсутствии избыточных поверхностных зарядов скорость переноса зарядов зависит от диффузии носителей зарядов к поверхности полупроводника. В реальной системе происходит рекомбинация носителей заряда и концентрации электронов и дырок на поверхности полупроводника не равны. Например, вследствие захвата зарядов на поверхности ловушками приводит к повышению эффективности процесса переноса зарядов.

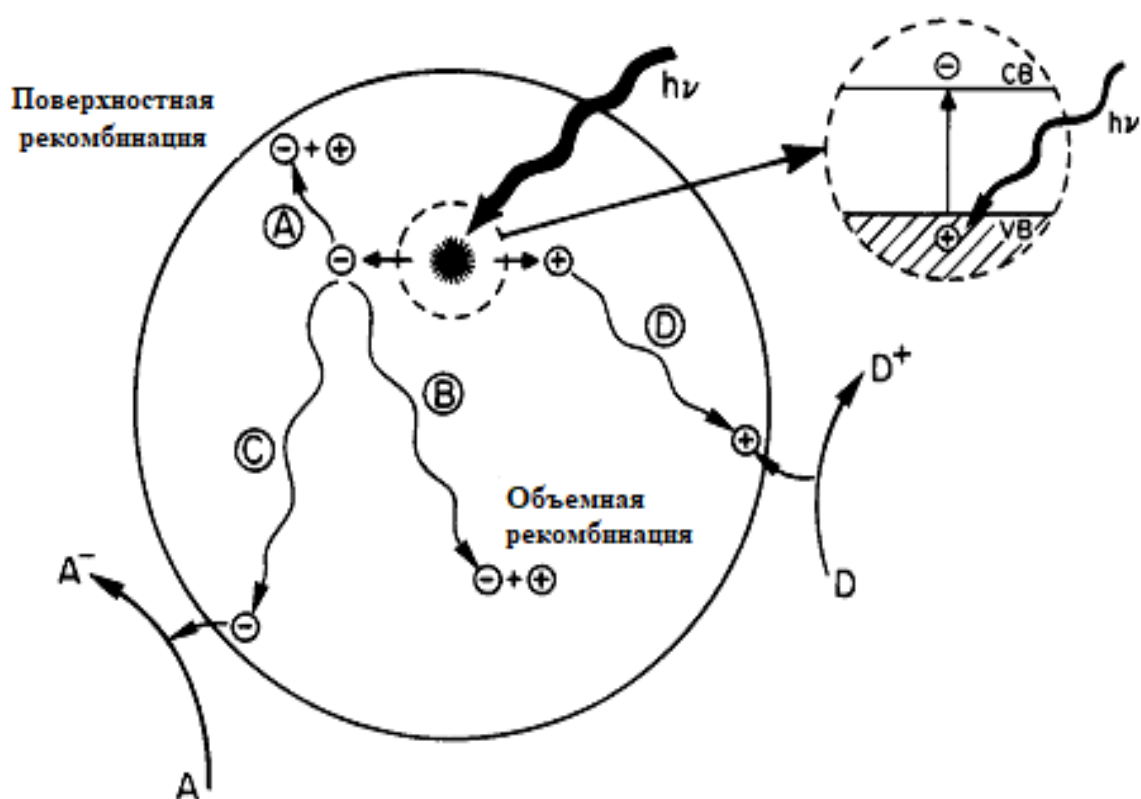


Рисунок 1.15 – Схема механизма фотокаталитической реакции на поверхности фоточувствительного полупроводника [58, р. 738]

Известно, что рекомбинация электронов и дырок негативно влияет на эффективность полупроводникового фотокатализатора. Для решения данной проблемы используются методы модификации, такие как добавление металлов к полупроводникам, легирование или соединение с другими

полупроводниковыми материалами. В следствие таких изменений возможно понижение скорости рекомбинации электронов и дырок, повышение квантовой эффективности фотокаталитического процесса.

Большинство полупроводниковых материалов широко используется для фотокатализа и среди них можно назвать высоко эффективными такие соединения как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$  [59]. В целом идеальный фотокатализатор должен обладать следующими свойствами: 1) фотоактивный; 2) биологически и химически инертный; 3) стойкий к фотокоррозии; 4) подходящий для работы в области видимого света; 5) дешевый; 6) не токсичный [50, р. 114302]. Среди полупроводниковых материалов диоксид титана считается традиционным и наиболее широко используемым фотокатализатором на сегодняшний день. Это связано с дешевизной, химической стабильностью, экологической безопасностью этого соединения, а также наличием подходящей для фотоэлектрохимического разложения воды значения ширины запрещенной зоны (3,2 эВ) [60]. Недостатком  $\text{TiO}_2$  является его хорошее поглощение только в ультрафиолетовой области спектра. Для расширения диапазона поглощения этого материала используют сенсбилизацию молекулами красителей, модификацию поверхности, легирование и др. [55, р. 270].

Реакции фоторазложения воды может осуществляться в следующих системах:

1) при использовании закрытой фотоэлектрохимической ячейки (схема приведена ниже на рисунке 1.16), которая состоит из диоксида титанового анода и металлического катода (обычно платина). В данной системе водород выделяется с поверхности платины, а кислород - диоксида титана. Для поддержания реакции должен подаваться внутренний потенциал ( $> 0,25 \text{ В}$ ) [61], который достаточно мал по сравнению с напряжением ( $> 1,23 \text{ В}$ ), необходимым для электролиза воды в электрохимической ячейке.

Фотоэлектрохимическая реакция, описанная выше была интенсивно исследована в 1970 и 1980 годах [62]. Конструкция фотоэлектрохимической ячейки была разработана как для проведения электрохимических реакций, так и для эффективного распределения фотогенерированных электронно-дырочных пар. В результате фотовозбуждения  $\text{TiO}_2$  происходит инжекция электронов из валентной зоны в зону проводимости. Электроны стремятся по внутренней цепи к катоду из платины, где молекулы воды восстанавливаются до газообразного состояния водорода, а на поверхности анода  $\text{TiO}_2$ , где остаются дырки, молекулы воды окисляются до газообразного состояния кислорода.

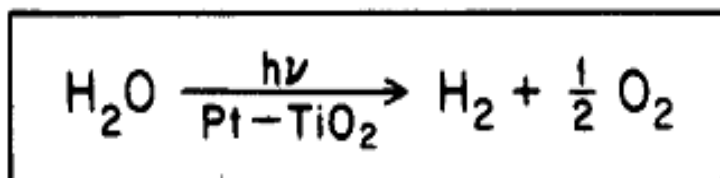
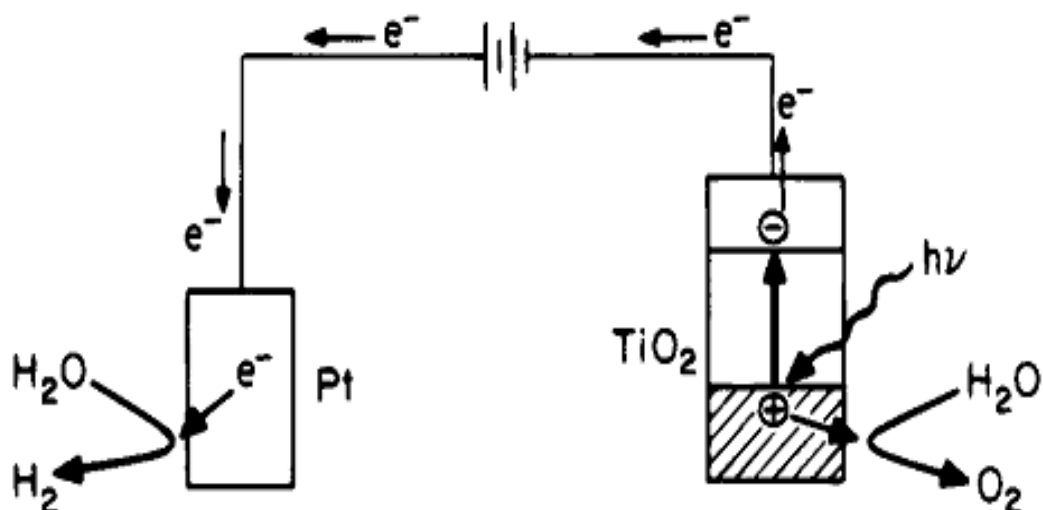


Рисунок 1.16 – Фоторазложение воды в фотоэлектрохимической ячейке [57, р. 753]

2) Схема системы, состоящей из порошка  $\text{TiO}_2$  с осажденным на его поверхность металлическими частицами (такими как Pt) для выделения  $\text{H}_2$  газа и частиц оксида металла (таких как  $\text{RuO}_2$ ) для выделения газа  $\text{O}_2$  показана на рисунке 1.17 [63]. Это система является микро-фотоэлектрохимической ячейкой с коротким замыканием, где в качестве анода используется платина, а  $\text{RuO}_2$  выполняет функцию катода. Возбуждение запрещенной зоны титановой подложки приводит к инжекции отрицательно заряженных электронов к частицам платины, а положительно заряженных дырок к частицам  $\text{RuO}_2$ . Захваченные электроны в платине окисляют водород из воды, а захваченные дырки в  $\text{RuO}_2$  окисляют кислород из воды. Присутствие платины и  $\text{RuO}_2$  понижает сверхнапряжение, которое расходуется соответственно выделению водорода и кислорода.

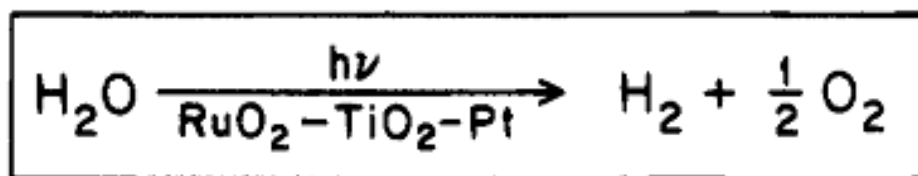
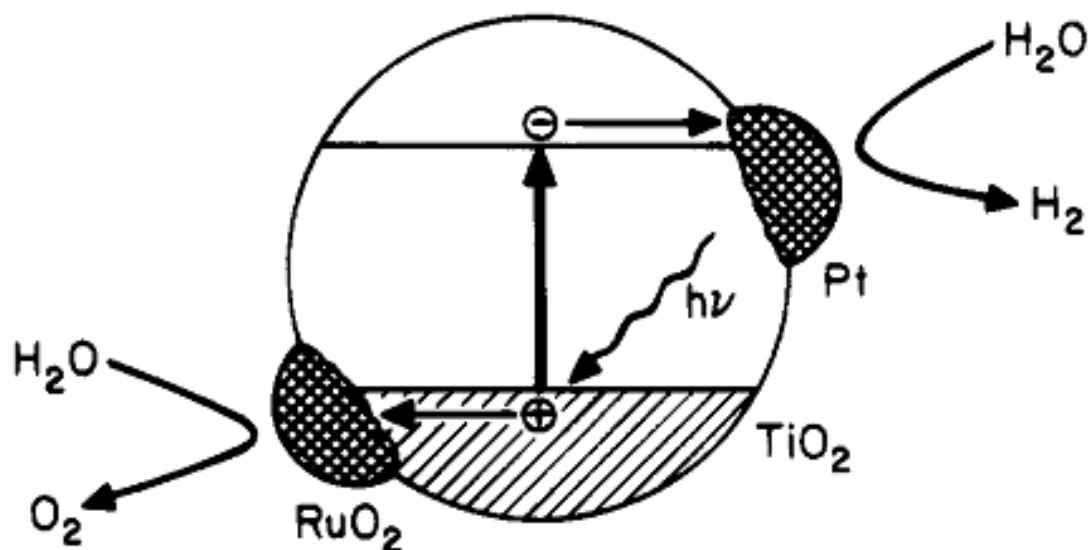


Рисунок 1.17 – Фоторазложение воды в композитном катализаторе [57, р. 757]

Также множество трудов опубликовано в области исследований процессов фотокаталитического разложения загрязняющих веществ. Например, широко распространенное вещество загрязняющее воду и воздух – трихлорэтилен в производстве используется в качестве растворителя. Основными продуктами реакции фоторазложения трихлорэтилена с помощью  $\text{TiO}_2$  являются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{Cl}_2$ . Филлипс и Роупс исследовали кинетику реакции фотоокисления и в результате выявили повышенную фотокаталитическую активность  $\text{TiO}_2$  и отсутствие испарения воды. Также было исследовано фоторазложение ароматического органического растворителя 4-хлорофенол в виде водной суспензии и в газовой фазе [64].

Из вышеперечисленного следует, что  $\text{TiO}_2$  является высокоэффективным, очень активным и доступным фотокатализатором. Благодаря использованию фотокаталитических свойств  $\text{TiO}_2$  во многих отраслях появились новые научные направления, связанные с разносторонним исследованием его свойств и композитных материалов на его основе. Научные результаты, полученные в результате разносторонних исследований физических и химических свойств  $\text{TiO}_2$  стали определяющими при формировании требований, предъявляемых к свойствам фотокатализаторов и их классификации.

На сегодняшний день фотокаталитическое разложение воды из всех доступных способов генерации молекулярного водорода является наиболее безопасным и экологически чистым топливом водородной энергетики. Наиболее перспективны для таких применений полупроводниковые фотокатализаторы на основе новых микро- и наноструктур.

### **1.6 Современные материалы, используемые для генерации водорода**

Интенсивное развитие нанотехнологий и материаловедения в последние годы позволило исследователям предложить ряд новых фотокатализаторов на основе наноструктурированных материалов, таких как композиты на основе графена [65-67], черный диоксид титана [68],  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [69, 70] и наноструктурированный кремний [71].

*Графен.* Благодаря особым механическим и термическим свойствам, оптической прозрачности ( $\sim 97\%$ ) и теплопроводности ( $\sim 5000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ) исследователи проявляют все больший интерес к графену [65, р. 1709]. Графен получают методами синтеза из обычного графита по принципам “снизу-вверх” и “сверху-вниз”. На сегодняшний день благодаря сравнительной простоте исполнения и дешевизны метод по принципу “сверху-вниз” широко используется для получения графена. Для получения графена хорошего качества с хорошей молекулярной структурой используются методы химического и термического разложения графита, а также электростатического осаждения, осуществляемые по принципу “сверху-вниз”. Химическое восстановление оксида графена является одним из наиболее широко распространенных методов. Его по-другому называют методом Хаммерса [65, р. 1710]. В этом методе для очистки восстановленного оксида графена от разных неорганических соединений и агрегатов таких как остаточные ионы и кислоты осуществляется центрифугирование, чистка и диализ.

Фотокатализаторы на основе графена, полученного различными методами используются для разрушения загрязнителей, дезинфекции и генерации водорода. Жанг и его коллеги [66, р. 9070] получили нанокompозит  $\text{TiO}_2$ -графен (P25) методом одноступенчатого гидротермального синтеза при использовании оксида графена в качестве прекурсора. Внедрение графена приводит к уменьшению запрещенной зоны P25, а что в результате приводит к значительному увеличению фотокаталитической активности при освещении источниками излучения УФ и видимого диапазона для фотодеградациии голубого метилена в воде [67, р. 2996].

Нанокompозит P25 по сравнению с нанокompозитом P-25 с углеродными нанотрубками имеет сравнительно высокую скорость фоторазложения. Это тесно связано с большой двумерной планарной структурой, с хорошей адсорбцией красителей и улучшением переноса носителей заряда, что в свою очередь является результатом влияния графена в составе композита. Также

могут быть использованы и другие композиты с графеном, такие как MoS<sub>2</sub>-графен-TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-графен, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-графен, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-графен, BiOI-графен, SmVO<sub>4</sub>-графен, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-графен и Ag-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [67, p. 2997] для разложения загрязнителей в воде наряду с нанокompозитами со структурой TiO<sub>2</sub>-графен.

Композиты на основе графена могут использоваться и в других целях. В качестве примера можно привести эксперимент, сделанный Акхаваном и его коллегами [72]. Они получили нанокompозит в виде порошка с помощью осаждения оксида графена на тонкие пленки диоксида титана, полученные с помощью отжига пленок TiO<sub>2</sub>. Было выявлено, что при воздействии солнечного света водный раствор нанокompозита убивает 99,9% бактерий *Escherichia coli*. Данную антибактериальную активность можно повысить в 6-7 раз в зависимости от времени отжига пленок графен-TiO<sub>2</sub> и структуры диоксида титана.

*Черный диоксид титана.* Одним из новых материалов фотокаталитического материаловедения является черный диоксид титана. Черный TiO<sub>2</sub> получают различными методами. К таким методам относятся термическая обработка, водородная плазменная обработка, химическое восстановление, химическое окисление, электрохимическое восстановление. Хотя визуально черные порошки TiO<sub>2</sub> и выглядят одинаково, их различают по способу получения структуры и параметрам реакции. Например, наночастицы гидрированного черного TiO<sub>2</sub>, полученные группой Чена, показали сравнительно повышенные фотокаталитические свойства для разлагающихся органических загрязнителей (голубой метилен и фенол) и использовались для генерации водорода из раствора вода/метанол [68, p. 746].

*Графитовый нитрид углерода (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)* еще один вид нового материала с двумерной структурой (2D). Благодаря привлекательным фотохимическим и физико-химическим свойствам каталитическая активность этого материала в последнее время популярна среди ученых. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- химически инертный, не растворяется в кислотных, нейтральных или щелочных растворах. Структура этого материала еще не изучена полностью. Впервые g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> был исследован Берцелиусом и Либихом в 1834 году, которые получили производный полимер под названием “дыня” [67, p. 9655]. В результате проведенных исследований было выявлено, что g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> является самой стабильной аллотропной формой нитрида углерода в условиях воздействия окружающей среды. Высокая термическая (до 600 °C на воздухе) и химическая стабильность (против кислот, щелочей и органических растворителей) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> позволяет использовать его в жидких и газовых средах, а также при высоких температурах, что в свою очередь дает возможность широко использовать данный материал в области гетерогенного катализа.

Несмотря на то, что графит и g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеют схожую микроструктуру, их физико-химические свойства различны. Эти материалы не похожи внешне (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - желтый; графит- черный), и обладают разными электронными свойствами. Графит обладает сильным проводящим свойством, в то время как

$g\text{-C}_3\text{N}_4$  является полупроводником. По этой причине  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  считается перспективным материалом в качестве фоточувствительного катализатора. Об использовании полимерного  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  для фотокатализа впервые было сообщено Вангом и его группой в 2009 году [73]. С тех пор опубликовано немало работ, посвященных фотокаталитическим свойствам и механизмам реакции при использовании этого материала.  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  – полимерный полупроводник с шириной запрещенной зоны  $\sim 2.7$  эВ при оптической длине волны  $\sim 460$  нм. Величина ширины запрещенной зоны этого материала достаточная для проведения эндотермической реакции разложения воды.

Изначально создание гибридных полупроводниковых материалов было направлено на уменьшение скорости рекомбинации электронно-дырочных пар, и в настоящее время считается еще одним из методов оптимизации свойств. Для получения гибридных материалов наряду с  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  используются также металлы, полупроводники и органические или полимерные материалы. В особенности наноконпозиты на основе конструкции  $g\text{-C}_3\text{N}_4/(\text{гидр})\text{оксид}$  металла и  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{сульфид}$  металла обладают сравнительно более высокой фотокаталитической активностью [70, р. 3624]. К примеру, структурная схожесть слоев  $\text{MOS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  приводит к возникновению глубоких планарных границ раздела, что в свою очередь, значительно повышает фотоактивность  $\text{MOS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  и  $\text{WS}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Для усиления генерации водорода также используются полимерные материалы, графен и композиты с графитизированным полиакрилонейтрилом. Вышеперечисленные материалы выполняют роль проводящего канала, который эффективно разделяет фотогенерированные носители заряда [71, р. 17338].

Таким образом, все вышеперечисленные материалы, как было показано, обладают интересными физико-химическими свойствами, позволяющими использовать их в процессе фотокаталитического разложения воды и некоторых органических и биологических загрязнителей для очистки воды и генерации молекулярного водорода [74, 75].

### **1.7 Генерация водорода с помощью кремниевых микроструктур**

В литературе отмечается два возможных механизма генерации водорода с использованием кремниевых наноструктур. Первый механизм связан с процессом полного окисления микроструктур до стабильного диоксида кремния. Чем меньше размер микроструктур, тем интенсивнее будет проходить реакция окисления, которую можно ускорить, добавив щелочь. Этот процесс хорошо изучен и успешно используется для генерации водорода с помощью пористых наночастиц малого диаметра [76].

Вторым механизмом выделения водорода с использованием кремниевых микро- и наноструктур является фотокатализ. Таким образом, в последнее время ряд исследователей подчеркивает возможность процесса разложения воды под действием света на поверхности кремниевых наноструктур. В

настоящее время это направление является активно развивающимся. Пористые кремниевые наноструктуры хорошо поглощают свет во всем спектральном диапазоне от УФ до видимого и ближнего инфракрасного диапазона (ИК). Экспериментальное исследование по фоторазложению воды при освещении источником, работающем в диапазоне длин волн 350-550 нм, показало, что количество выделяемого  $H_2$  при этом может составлять 1,2-1,7% [77].

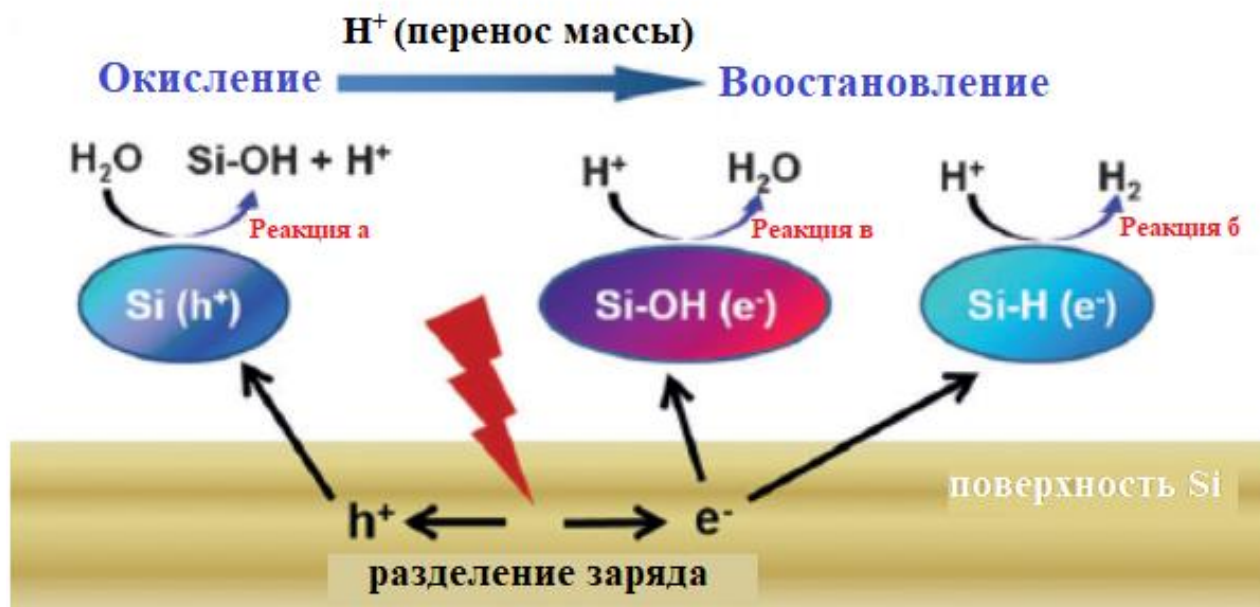
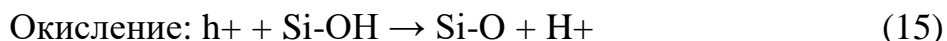


Рисунок 1.18 – Общие механизмы генерации водорода на поверхности Si [77, p. 2983]

Образование газообразного водорода на поверхности КНН происходит за счет разрыва Si-H связей и образования Si-OH связей. Ниже приведены реакции, происходящие на поверхности нитей:



Реакция генерации  $O_2$ :



Группа Сонга [78] исследовала генерацию водорода с помощью мезопористых кремниевых структур со сферической формой, обладающих



высокой кристалличностью, оптимальной зонной структурой и обеспечивающих эффективное, стабильное фотокаталитическое выделение  $H_2$  ( $1785 \text{ мкмоль ч}^{-1}\text{г}^{-1}$ ) при освещении видимым светом. Их кристаллическая мезопористая структура улучшает разделение заряда и стимулирует поверхностные реакции (см. рисунок 1.19). Кроме того с помощью изменения условий синтеза можно улучшать свойства самих пористых структур.

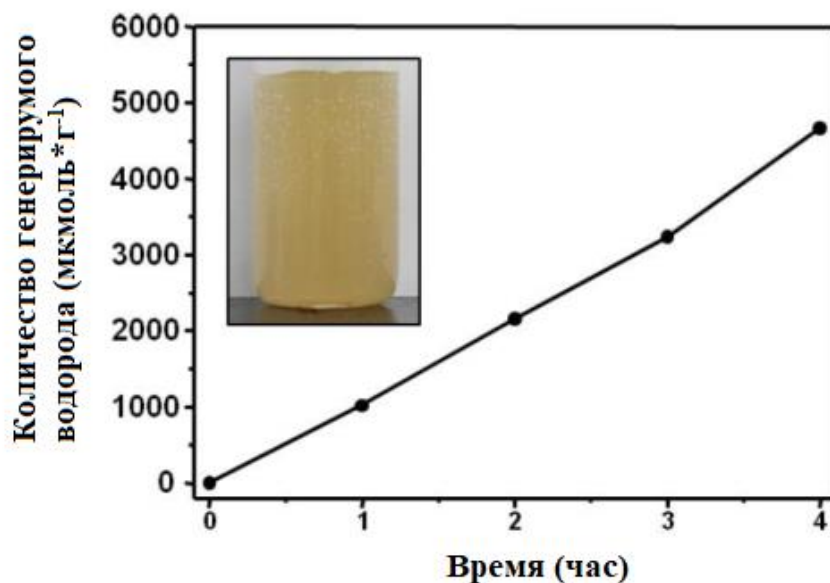


Рисунок 1.19 – Фотокаталитическая генерация  $H_2$  с помощью сферических мезопористых КМ под воздействием солнечного света ( $\sim 40 \text{ мВт/см}^2$ ). Во вставке слева от графика показано изображение процесса выделения  $H_2$  после непрерывного облучения солнечным излучением [78, р. 24]

Исследовательская группа Дая использовала мезопористый кристаллический кремний для генерации водорода с помощью химической реакции в растворе КОН. Скорость генерации водорода в этих экспериментах составила  $0,095 \text{ г } H_2 \text{ на с}^{-1} \text{ г}^{-1}$  кремния. Мезопористая структура в сочетании с наноразмерными кристаллическими частицами значительно улучшает скорость выделения  $H_2$  [79].

Также были предприняты попытки модификации КМ для повышения эффективности генерации молекулярного водорода. Так, исследователи из Калифорнии внедрили наночастицы Pt диаметром 3-4 нм в пористые кремниевые наноструктуры для повышения их фотокаталитической активности [80]. Между собой были сравнены фотокаталитические активности пористых КНН (рис. 1.20а), пористых КНН с наночастицами Pt (рис. 1.20 б) для разложения индигокармина (рис. 1.20в) и 4-нитрофенола (рис. 1.20г). После облучения в течение 60 минут деградировали 37,2% и 86,9% молекул индигокармина в растворах с пористыми КНН и НЧ Pt-рКНН, соответственно,

и только 4,7% молекул красителя диссоциировались при таких же условиях облучения без фотокатализаторов (рис. 1.20г). Таким образом, была показана экспериментально возможность увеличения фотокаталитической эффективности пористых КМ с помощью внедрения металлических наночастицами. Внедрение наночастиц Pt облегчает электронно-дырочное разделение и способствует процессу переноса электронов.

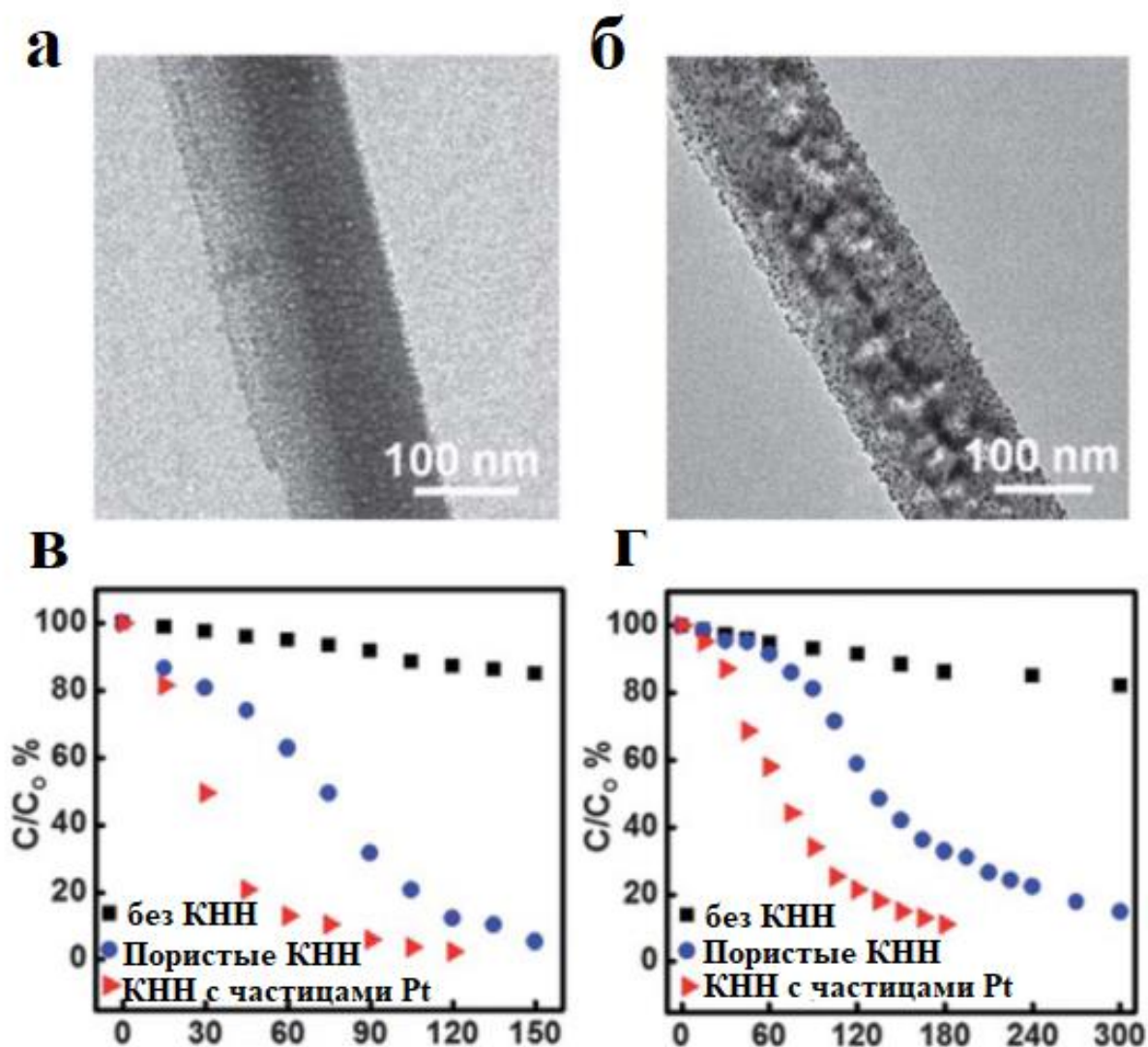


Рисунок 1.20 – (а) Изображение ПЭМ пористых КНН. (б) изображение ПЭМ пористых КНН с частицами Pt. (в) кинетики деградации индигокармина (г) кинетики деградации 4-нитрофенола без фотокатализаторов и в присутствии пористых КНН и КНН с частицами Pt [80, p. 4065]

Основным направлением в развитии фотокаталитического материаловедения на сегодня является поиск доступных, дешевых технологий. С этой позиции кремниевые микроструктуры считаются наиболее оптимальным материалом поскольку современные исследования показывают их высокую фотокаталитическую активность. Во вторых, кремний – материал с низким уровнем токсичности, поэтому использование микроструктурированного кремния в фотокатализе может быть рассмотрено в качестве оптимального решения проблем с очисткой воды и воздуха [81-83].

### **1.8 Выводы из обзора литературы и постановка задач**

В настоящем обзоре литературы были приведены данные по общим характеристикам одномерных кремниевых микро- и наноструктур, по их физическим свойствам, методам получения по принципу «сверху-вниз» и «снизу-вверх», а также об использовании их в качестве материалов для водородной энергетики. Показано, что имеет место процесс генерации водорода с использованием одномерных кремниевых микро- и наноструктур и они являются экологически безопасным, эффективным, конкурентоспособным материалом по сравнению с другими фотокатализаторами.

В обзоре также описывается современное состояние и проблемы водородной энергетики, дается описание основных принципов работы водородных систем.

Получение и исследование свойств кремниевых микроструктур для использования в процессах генерации молекулярного водорода для систем водородной энергетики является основным фокусом настоящей диссертации. **В связи с этим поставлены следующие задачи:** исследовать особенности формирования одномерных кремниевых микроструктур на поверхности кремниевых монокристаллических пластин p- и n-типа проводимости методом металл-стимулированного химического травления; исследовать структурные свойства кремниевых микроструктур, морфологию их поверхности и химический состав приповерхностных слоев; исследовать оптические свойства кремниевых микроструктур и их взаимосвязь со структурными особенностями; исследовать зависимость эффективности генерации водорода от морфологии и оптических свойств кремниевых микроструктур.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Методика получения кремниевых микроструктур методом МСХТ

Для исследования влияния условий формирования на физические свойства, а также для исследования процесса генерации водорода с помощью кремниевых микроструктур были использованы подложки монокристаллического кремния р, n, n<sup>+</sup> типа с различным удельным сопротивлением. Были исследованы различные серии образцов. Данные по использованным исходным материалам и режимам металл-стимулированного химического травления для получения экспериментальных образцов кремниевых микроструктур приведены в таблице 1.

Перед началом процесса МСХТ монокристаллические кремниевые подложки разрезались на чипы размером 1x1 см и их поверхность предварительно очищали в ультразвуковой ванне в растворах ацетона и изопропилового спирта в течение 3 минут. Затем слой естественного оксида с поверхности подготовленных подложек удалялся путем выдерживания их в 2% водном растворе плавиковой кислоты в течение 2-5 минут. Далее следовал сам процесс формирования кремниевых микроструктур (КМ).

Таблица 1. Данные по режиму МСХТ для получения различных серий экспериментальных образцов

Подложка	Время травления (минут)	Объемное соотношение HF: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> в травящем растворе
р-тип (100) 1-10 Ом*см	1	(10:1) 5М HF:30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (20:1) 5М HF:30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (30:1) 5М HF:30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	5	
	15	
	30	
	60	
n- тип (100) 1-10 Ом*см и	3	(10:1) 5М HF:30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	5	
	7,5	
	10	
n <sup>+</sup> 0,001-0,003 Ом*см	10	(10:1) 5М HF:30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

Экспериментальные образцы кремниевых микроструктур были получены методом металл-стимулированного химического травления (этапы реализации метода показаны на рисунке 2.1). В качестве металла-катализатора использовались наночастицы серебра. Для проведения МСХТ были

приготовлены водные растворы 5М плавиковой кислоты (HF) и 0.02М, 0.05М азотнокислого серебра ( $\text{AgNO}_3$ ).

На первом этапе процесса на поверхность кремниевых подложек осаждались наночастицы серебра из раствора 5М HF:0.02М  $\text{AgNO}_3$  (для подложек р-типа) и 5М HF:0.05М  $\text{AgNO}_3$  (для подложек р- и n-типа) взятых в соотношении (1:1). Осаждение частиц серебра на поверхность c-Si n- типа производилось в течение 15 и в течение 30 секунд на поверхность подложек р-типа проводимости. На втором этапе МСХТ для роста КМ нитевидной формы использовался раствор 5М HF: $\text{H}_2\text{O}_2$  взятый в объемном соотношении (10:1). Время травления варьировалось от 1-60 минут.

С целью исследования влияния объемного соотношения плавиковой кислоты и перекиси водорода в травящем растворе на рост результирующих микроструктур также были использованы объемные соотношения (20:1) и (30:1) раствора 5М HF: $\text{H}_2\text{O}_2$ .

На заключительном этапе процесса МСХТ наночастицы серебра удалялись путем выдерживания образцов в концентрированной азотной кислоте в течение 5-10 минут. Готовые образцы промывались в деионизованной воде и высушивались в струе азота.

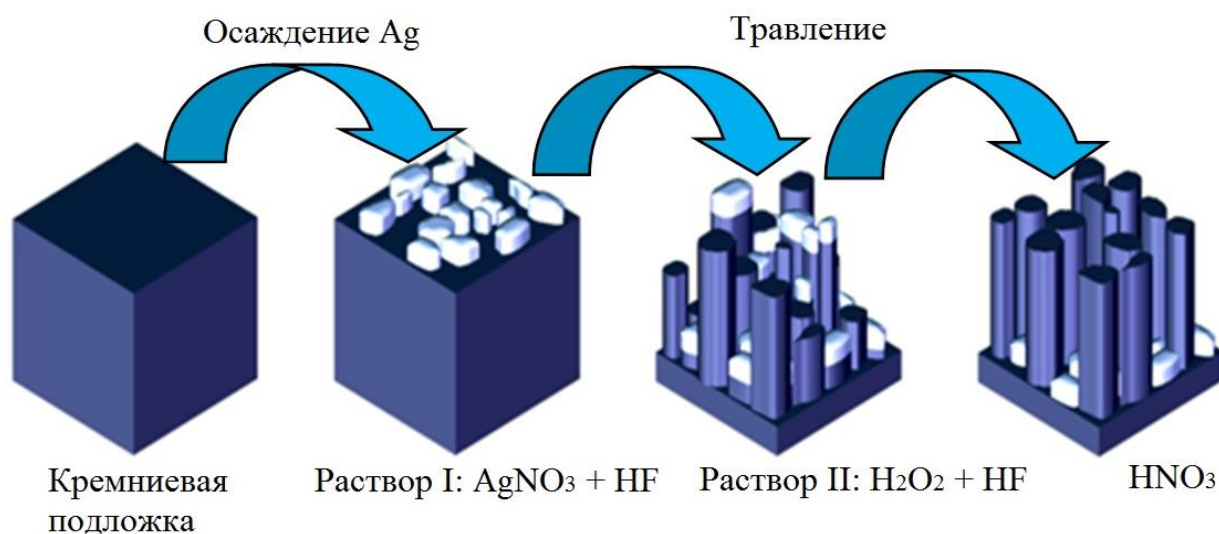


Рисунок 2.1 – Схематическое представление формирования КМ

## 2.2 Исследование структуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии

Исследование морфологии поверхности и структуры полученных экспериментальных образцов кремниевых микроструктур проводилось с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), и использовался сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra 55 FE-SEM, расположенный в университете прикладных наук в Йене, Германия.

Полученные изображения СЭМ использовались для оценки геометрических параметров экспериментальных КМ.

Метод сканирующей электронной микроскопии основан на эмиссии вторичных электронов. Электроны испускаемые из катода проходят через систему электронной оптики, фокусируются и ускоряются в направлении образца. Во время сканирования поверхности образца происходит эмиссия вторичных электронов, которые далее регистрируются детектором. В итоге на систему сбора данных поступает информация о координатах пучка на образце и величине сигнала с детектора.

Сканирующий электронный микроскоп используется для получения увеличенного изображения объекта с помощью сканирования сфокусированным пучком электронов по объекту и регистрации детектором сигнала. Сигнал возникает в результате взаимодействия электронов с веществом. Сканирующий электронный микроскоп состоит из источника электронов, электронной колонны, камеры с образцом, детектора для регистрации сигнала и системы откачки (см. рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Принципиальная схема устройства сканирующего электронного микроскопа [84]

Carl Zeiss Ultra 55 FE-SEM является сканирующим электронным микроскопом сверхвысокого разрешения, оснащенным стандартными детекторами In-Lens SE, EsB и AsB. Детектор EsB обеспечивает низкое напряжение и сверхвысокое разрешение изображений при съемке поверхности образца. Детектор In-lens SE используется для четкой топографической визуализации. Увеличение микроскопа в 900 000 раз достигается при использовании детектора, а при использовании детектора SE 12 достигается еще большее увеличение в 100 - 900 000 раз [85]. Для визуализации образца в высоком вакууме в микроскопе используется электронный пучок от низкой до умеренной энергии (от 0,1 до 30 кэВ) [86]. В микроскоп интегрирован энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (EDX) Thermo Scientific для качественного и количественного определения химических элементов. Еще одним преимуществом сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Ultra 55 FE-SEM является большая вместимость камеры и 5-осевой столик, позволяющий просматривать поверхность целой пластины, диаметром 10-12 см.



Рисунок 2.3 – Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Ultra 55 FE-SEM

### 2.3 ИК спектроскопия

Для детального исследования морфологии и элементного анализа поверхности исследуемых кремниевых микроструктур были измерены их ИК-спектры. Спектры пропускания в ИК диапазоне были измерены с помощью спектрометра Tensor 27 Bruker (рисунок 2.4), оборудованного детектором МСТ (англ. mercury-cadmium-telluride) и интерферометром RockSolid™ со стандартным KBr светоделителем. Измерения проводились в режиме полного внутреннего отражения (ATR, англ. attenuated total reflection) с разрешением  $1 \text{ см}^{-1}$ .

Принцип работы спектрометра Tensor 27 Bruker основан на методе инфракрасной спектроскопии. Это – физико-химический метод благодаря которому можно определить относительные положения молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также есть возможность оценить характер связи между ними. Метод основан на явлении поглощения группами атомов исследуемого материала электромагнитных излучений в инфракрасном диапазоне.

Спектрометр Tensor 27 Bruker имеет ряд преимуществ такие как простое управление, оптимальное соотношение сигнала/шума, высокая чувствительность, возможность расширения диапазона, автоматическая проверка правильности работы прибора, простое в использовании программное обеспечение OPUS (на русском языке) [87]. Прибор измеряет оптические спектры пропускания и отражения в диапазоне 1330-27000 нм, по всей площади образца или в локальной области с помощью совмещенного микроскопа [88].

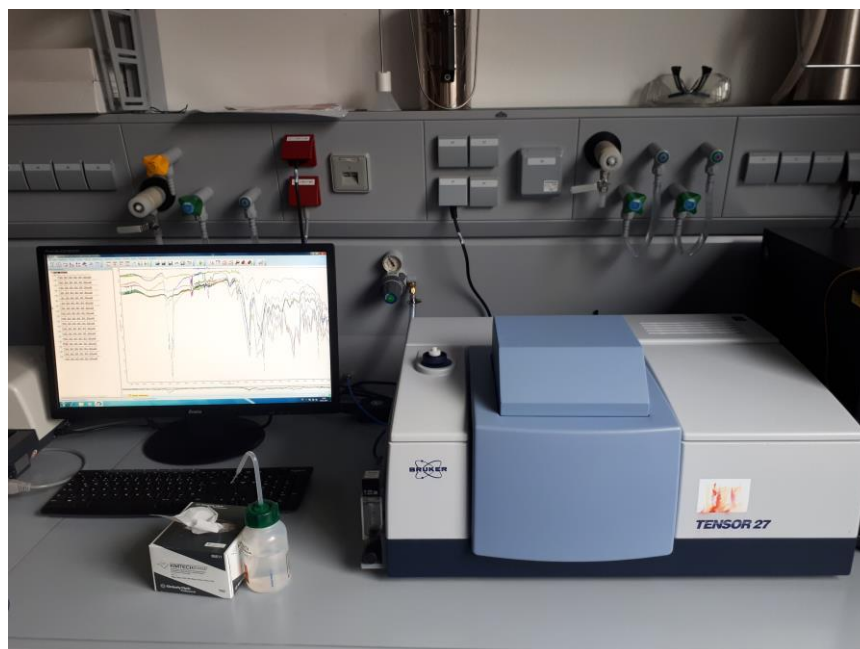


Рисунок 2.4 – Внешний вид спектрометра Tensor 27 Bruker [89]



Данные, полученные в результате исследований методом ИК-спектроскопии позволяют провести анализ природы химических связей, образующихся на поверхности КМ, а также динамику процессов пассивации или окисления поверхности.

## 2.4 Измерения спектров отражения и пропускания в УФ-видимом-ближнем ИК диапазонах

Спектры отражения КМ в оптическом диапазоне 200-2000 нм измерялись на спектрофотометре Jasco V-670, который также находится в Лейбницском институте фотонных технологий (город Йена, Германия).

Спектрофотометр (лат. spectrum — видимое, видение, др.-греч. φῶς, родительный падеж φωτός — свет и μετρέω — измеряю) — прибор для измерения отношений двух потоков оптического излучения, один из них — поток, падающий на исследуемый образец, другой — поток, взаимодействовавший с образцом. С этим прибором можно производить измерения для различных длин волн оптического излучения. Обычно измеряются спектры пропускания и спектры отражения.

Ниже, на рисунке 2.5 показана принципиальная схема работы спектрофотометра.

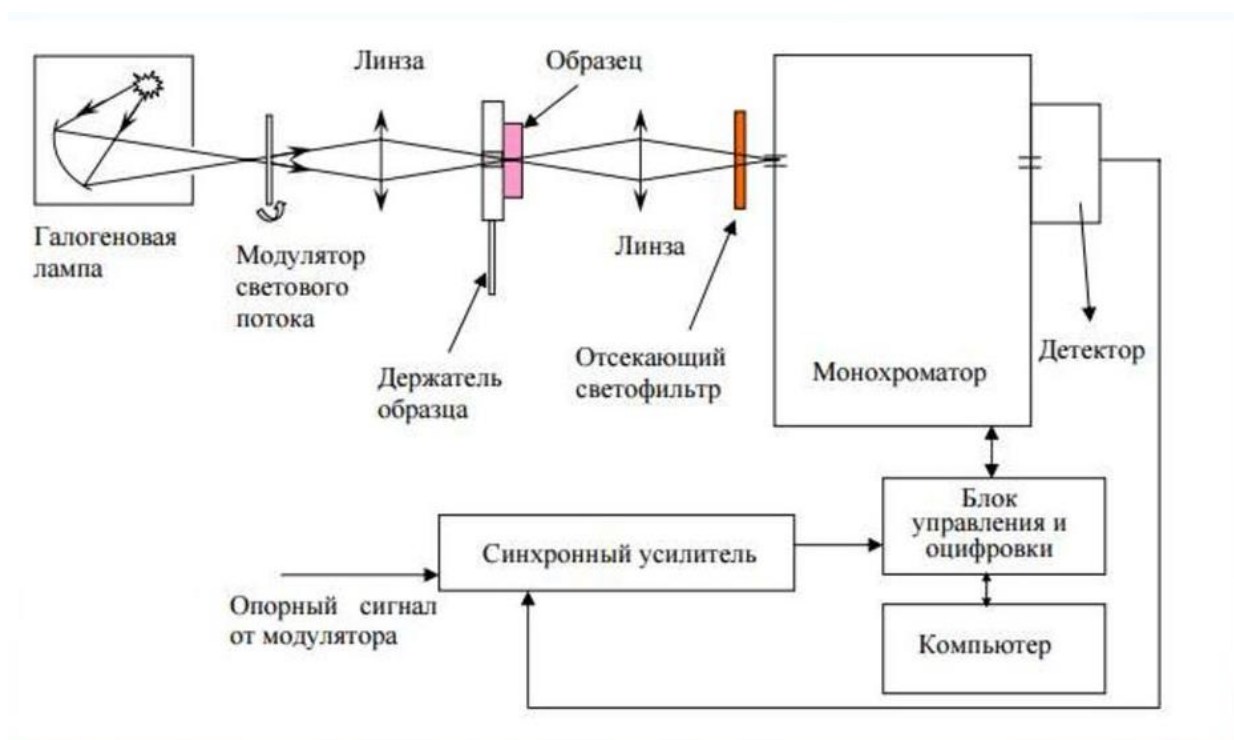


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема работы спектрофотометра [90]

Спектрофотометры и их характеристики могут значительно отличаться в зависимости от производителя и задач, но несмотря на это все спектрофотометры состоят из источника света, монохроматора, кюветного

отделения с образцом и регистрирующего детектора. В качестве источника света чаще всего используются ртутные или галогеновые лампы.



Рисунок 2.6 – Внешний вид спектрофотометра Jasco V-670

Спектрофотометр Jasco V-670 – это двухлучевой прибор с одинарным монохроматором и расширенным спектральным диапазоном от 190 до 2500 нм (с расширением до 3200 нм). В УФ-Вид/Ближний ИК спектрофотометре Jasco V670 монохроматор использует две голографических решетки с автоматическим переключением (1200 штрихов/мм в УФ/видимом и 300 штрихов/мм в ближнем ИК диапазоне). В УФ и видимом диапазоне спектрофотометр использует в качестве детектора фотоумножитель, а ближнем ИК диапазоне - PbS детектор с Пельтье охлаждением. Переключение детекторов и решеток происходит автоматически при длине волны указанной пользователем (в диапазоне от 750 до 900 нм). Этот спектрофотометр имеет функции автоматического распознавания приставок и интеллектуального старта для быстрой регистрации спектров при анализе большого количества однотипных образцов. Спектрофотометр Jasco V670 может управляться с внешнего персонального компьютера с программным обеспечением Spectra Manager II, или с помощью выносного блока управления iRM (англ. information right management) с цветным сенсорным дисплеем. Оба варианта управления спектрофотометром обеспечивают полный контроль измерения и мощную обработку результатов и могут соответствовать 21 CFR 11 [91].

*Спектрофотометр Jasco V-670 обладает следующими основными преимуществами:*

- Простота работы с прибором
- Компактный дизайн спектрофотометра
- Функция высокоскоростного сканирования

- Широкий набор аксессуаров
- Автоматическая валидация спектрофотометра

Также в спектрофотометре есть отделение куда можно поместить большие образцы не разрушая. В комплекте имеется несколько интегрирующих сфер, в том числе выносной оптоволоконный блок, который может измерять диффузионное отражение различных твердых образцов, как пасты, материалы для одежды и продукты питания [92].

## 2.5 Измерения спектров комбинационного рассеяния света

Измерения спектров комбинационного рассеяния в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне проводились с помощью полностью автоматизированного комплекса Solver Spectrum, объединяющий зондовую и оптическую микроскопию и спектроскопию. Возбуждение образцов проводилось непрерывным излучением лазера Nd: YAG с длиной волны 473 нм и мощностью 50 мВт. Диаметр пятна лазерного излучения на образце составлял 2 мкм.

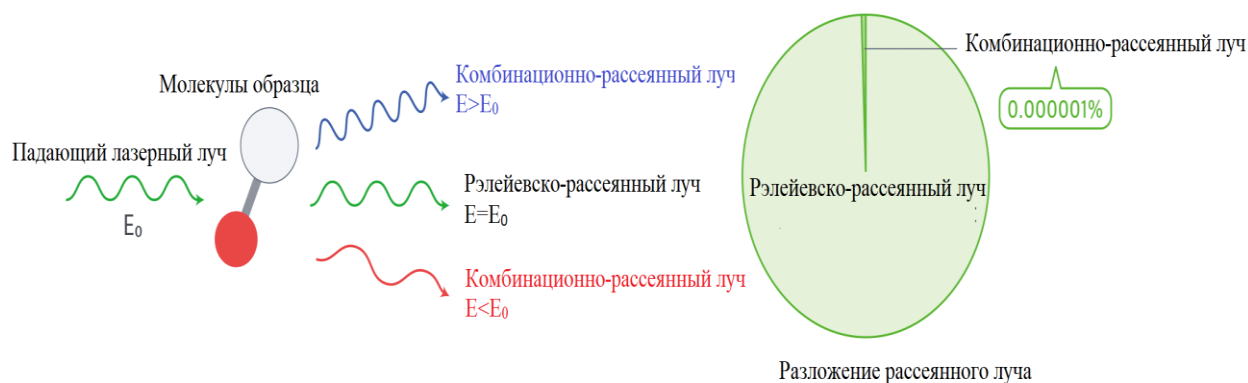


Рисунок 2.7 – Рассеяние света на молекулах [93]

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) – вид спектроскопии, в основе которой лежит способность исследуемых систем (молекул) к неупругому рассеянию монохроматического света. Суть метода заключается в том, что через образец исследуемого вещества пропускают луч с определенной длиной волны, который при контакте с образцом рассеивается.

Полученные лучи с помощью линзы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, отделяющий слабые (0,001 % интенсивности) комбинационно-рассеянные лучи от более интенсивных (99,999 %) рэлеевских. «Чистые» комбинационно-рассеянные лучи усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует их частоту [94].

Спектрометр комбинационного рассеяния состоит из четырёх основных компонентов:

1. источник монохроматического излучения (лазер);
2. система освещения образца и фокусировки лучей;
3. светофильтр;
4. системы обнаружения и компьютерного контроля.

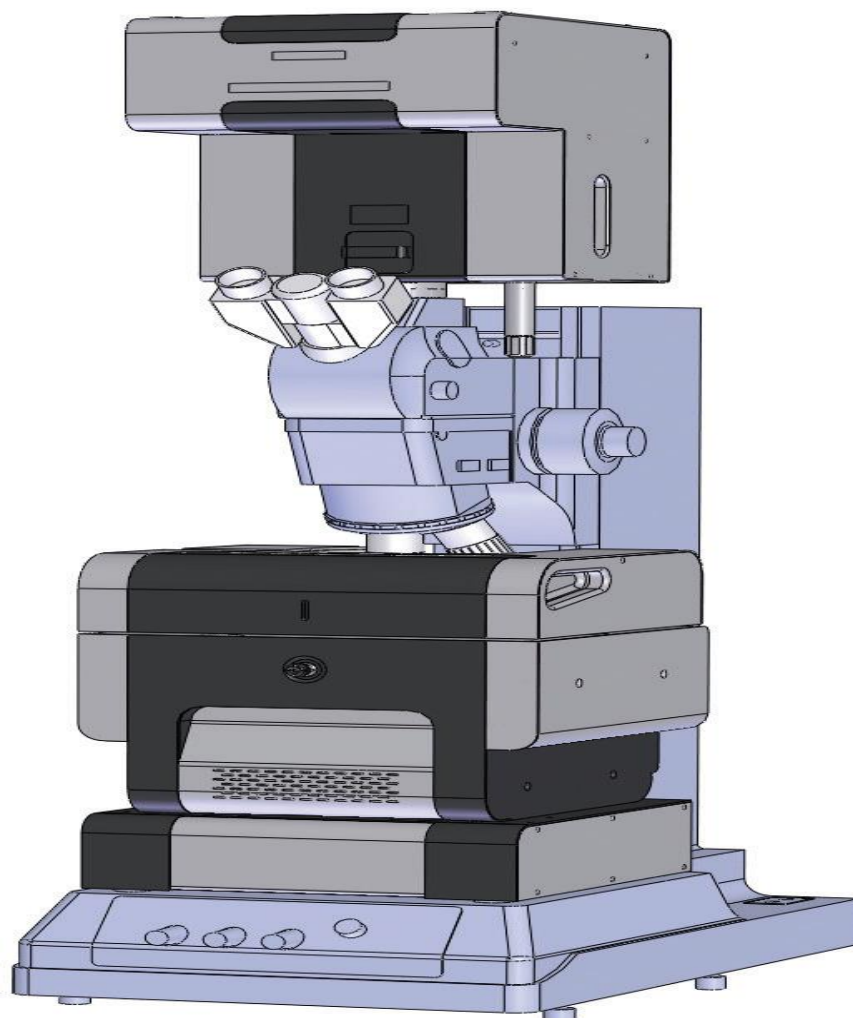


Рисунок 2.8 – Комплекс Solver Spectrum [95]

Преимущества комплекса Solver Spectrum, используемого для измерения спектров комбинационного рассеяния света:

- Одновременная АСМ и конфокальная микроскопическая (Раман, флуоресценция) визуализация с использованием различных объективов (вплоть до 100х).
- Свободное вращение турели микроскопа с 4-мя объективами при подведенном к образцу АСМ зонде.
- Автоматическое отведение АСМ головки (для чисто оптических измерений или при использовании объективов с малым рабочим отрезком).

- Полная автоматизация, легкость управления.

## 2.6 Измерение спектров околопорогового поглощения рентгеновского излучения

Для определения наличия на поверхности КМ субоксида оксида кремния были проведены исследования методом спектроскопии околопороговой поглощения рентгеновского излучения (англ. X-Ray Absorption near edge spectroscopy, XANES).

Исследования методом XANES основываются на синхротронном излучении. Это – электромагнитное излучение, испускаемое заряженными частицами, движущимися с релятивистскими скоростями по траекториям, искривленным магнитным полем [96]. Синхротронное излучение, генерируемое в накопительных кольцах, обладает рядом привлекательных свойств, которые превосходят любые другие источники излучения. Синхротронное излучение является интенсивным, точно рассчитанным излучением в широком диапазоне, а также сильно сфокусированным с небольшой площадью источника (см. рисунок 2.9).

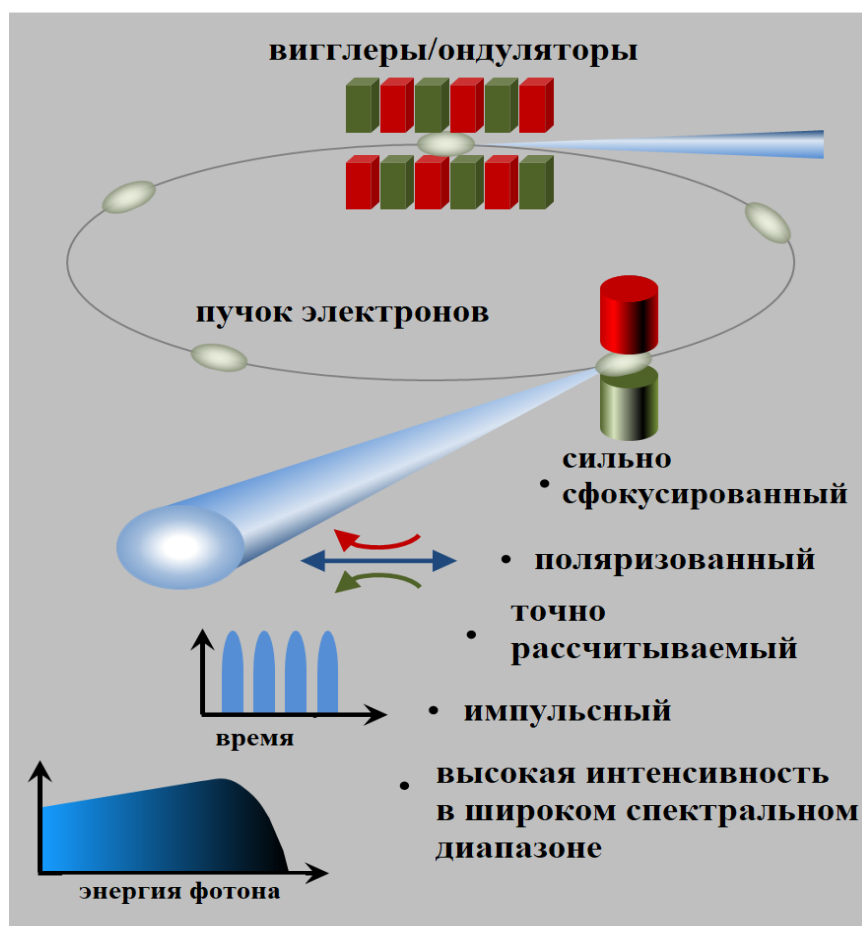


Рисунок 2.9 – Свойства синхротронного излучения [97]

Излучение в плоскости кольца линейное (см. рисунок 2.10). Источник синхротронного излучения чистый, т.е., создается в сверхвысоком вакууме, поэтому не нужно опасаться загрязнения образца.

Также не требуется использовать вакуумные окна. Эти свойства делают синхротронное излучение одним из наиболее важных, универсальных инструментов исследования.

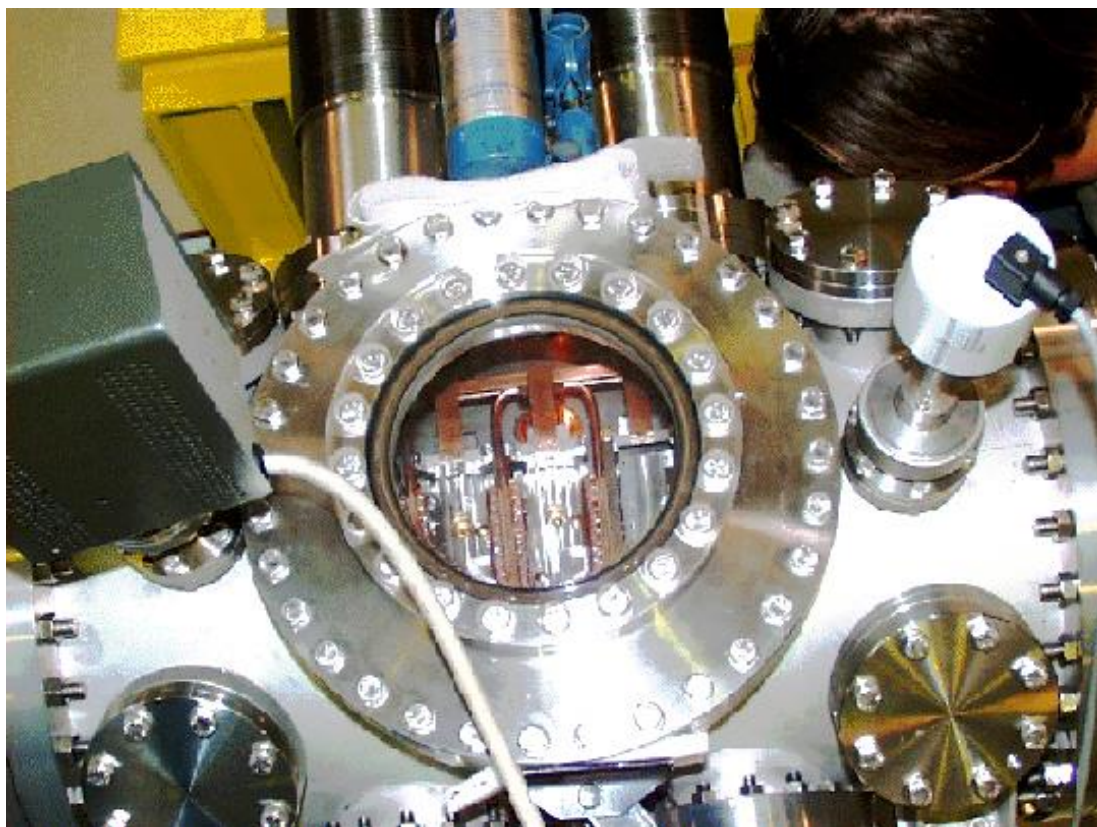


Рисунок 2.10 – Электронное накопительное кольцо для синхротронного излучения [98]

В начале 1970-х годов были построены первые специальные накопительные кольца, предназначенные исключительно для генерации синхротронного излучения. BESSY I, Soft VUV, работавший с 1980 по 1999 год в Берлине, Вильмерсдорф, был одним из этих «синхротронных источников второго поколения».

В этих источниках синхротронное излучение создавалось только на дипольных магнитах, направляющих пучок. Затем началась разработка специальных магнитных структур, так называемых «вставных устройств». Эти устройства производят более интенсивный свет или смещают спектр синхротронного света в сторону более высоких энергий фотонов. С начала 90-х годов были запущены специально оптимизированные «источники синхротронного излучения третьего поколения» с использованием вставных

устройств. BESSY II, эксплуатируемая с 1999 года, является одним из примеров.

Экспериментальные спектры поглощения рентгеновского излучения высокого разрешения для основных уровней  $L_{2,3}$  кремния (Si) и К кислорода (O) были измерены Берлинском накопительном кольце синхротронного излучения BESSY II (в Берлинском Гельмгольц центре, г. Берлин, Германия). Энергетическое разрешение пучка внутри накопительного кольца составляло 0,05 эВ, при этом ток пучка в кольце при работе в догоняющем режиме относительно диаметра пучка на поверхности исследуемых образцов менее  $10^{-2}$  м, был равен 250 мА. Согласно литературным данным источников [99] и [100] глубина анализа составляла ~5 нм для  $L_{2,3}$  края поглощения Si и ~10 нм для К края поглощения кислорода. Образцы размещались на стандартном держателе типа «Омикрон» с углом ( $\Theta$ ) падения синхротронного излучения  $60^\circ$ . Вакуум в аналитической и подготовительной камере постоянно поддерживался на уровне  $10^{-9}$  Торр. XANES спектры регистрировались в режиме полного выхода электронов (англ. TEY-Total Electron Yield) путем измерения компенсационного тока (тока утечки). Для нормирования спектров в качестве референтного использовался контролируемый с помощью XPS анализа сигнал ( $I_0$ ) от фольги из чистого Au.

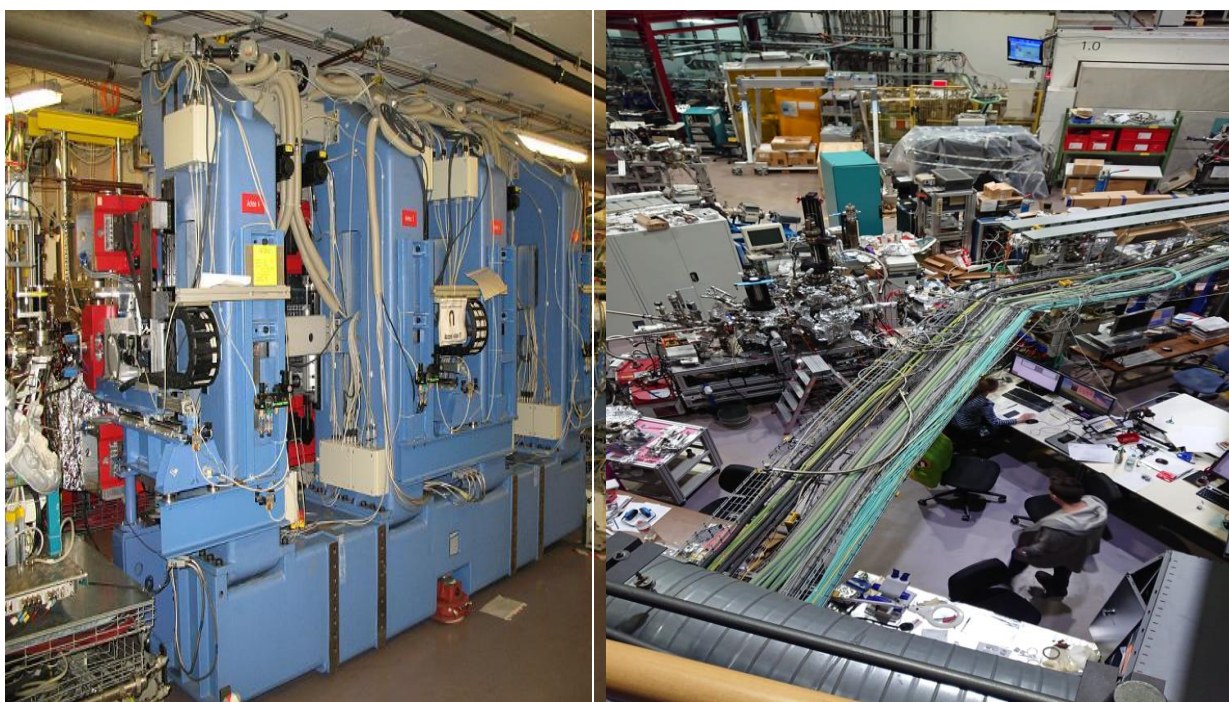


Рисунок 2.11 – Фотографии общего вида устройства установки BESSY II [98]

## 2.7 Измерения количества генерируемого водорода

Метод газовой хроматографии использовался для измерения и оценки количества выделенного водорода. Газовая хроматография (ГХ) – это мощный

и быстрый аналитический способ распознавания и количественного определения практически любого соединения, испаряемого при температуре ниже 450 °С. Данный метод подходит и для очень сложных смесей (сто или более компонентов) и для очень маленьких образцов (нг). При этом относительная точность составляет от 2 до 5%. ГХ используется для органического анализа нефтехимических, фармацевтических препаратов, проб окружающей среды.

Газовый хроматограф состоит из подвижной фазы (газ-носитель), порта для инъекции, разделительной колонки, содержащей стационарную фазу и детектор (как показано на рисунке 2.12).

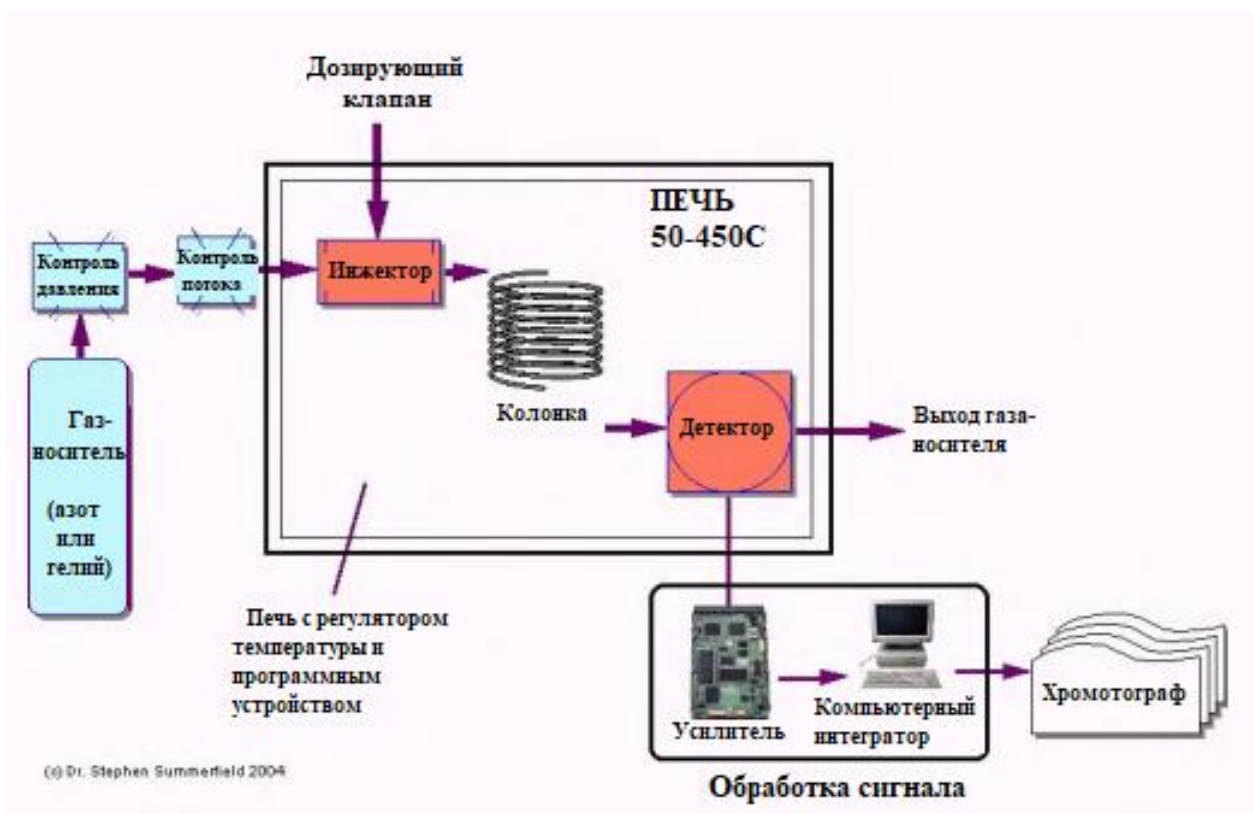


Рисунок 2.12 – Принципиальная схема газового хроматографа [101]

Органические соединения разделяются из-за различий в их поведении разделения между подвижной газовой фазой и стационарной фазой в колонке. Инжектор испаряет аналиты и смешивает их равномерно с подвижной фазой (азот или гелий). После того, как образец испаряется, он попадает в колонку, расположенную в печи с переменной температурой. В конце колонны подвижная фаза проходит через детектор до выхода в атмосферу.

Газ-носитель, как правило, инертный газ ( $N_2$ ,  $H_2$  или  $He$ ) используется для перемещения образца через колонку. Для контроля потока поддерживается постоянный поток через колонку. Инжектор вводит и испаряет образец. Термостатически или изотермически контролируемая печь с широким



диапазоном температур кипения используется для разделения компонентов. Колонна - это труба, содержащая неподвижную фазу, покрытую инертным твердым веществом. Детектор используется для обнаружения компонентов образца по мере их выделения из колонки.

Эксперименты по измерению количества генерируемого молекулярного водорода проводились с использованием системы газовой хроматографии Agilent 7820A (рисунок 2.13). Для начала образцы КМ размером 1x1 см<sup>2</sup> разрезались на две части и помещались во флакон объемом 5 мл. Для экспериментов использовалась смесь воды/этанола в объемном соотношении 4:1, дегазированная в атмосфере аргона с помощью тройного цикла замораживания-откачивания-размораживания. Дегазирование самого флакона производилось с помощью стандартной техники Шленка, 3 раза в атмосфере аргона.

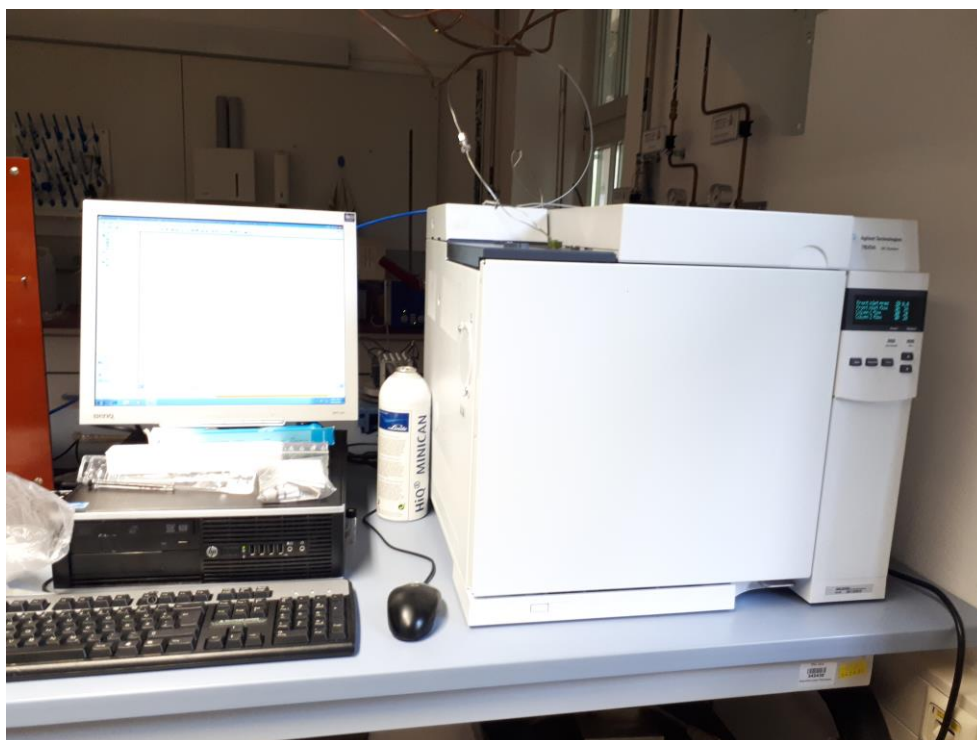


Рисунок 2.13 – Внешний вид системы газовой хроматографии Agilent 7820A

Для проведения измерений количества выделяемого молекулярного водорода 3 мл раствора смеси воды/этанола наливали во флакон с образцами КМ в атмосфере аргона. Далее флаконы освещались белым светом светодиодной лампой (20 мВт/см<sup>2</sup>, ChiliTec GmbH, 4200 К) в течение 180 минут. Комнатная температура поддерживалась четырьмя вентиляторами. Выделенный водород забирался вручную с помощью шприца объемом 100 мкл из 2 мл свободного пространства каждого флакона через 5, 15, 30, 60, 120, 180

минут экспозиции. Количество сгенерированного водорода определялось методом ГХ в сочетании с детектором теплопроводности (Agilent 7820A, 6 футов, 1/8 ", с колонкой HayeSep Q 80/100, газ-носитель гелий 5.0). Калибровочную кривую водорода получали с помощью линейного возвращения после введения известных объемов чистого водорода 5,0. Каждую точку измеряли не менее двух раз.

## **2.8 Выводы по разделу 2**

В разделе 2 настоящей диссертации описан метод получения исследуемых образцов КМ, а также применённые в ходе исследований измерительные методики.

1. Описана технология формирования микроструктур кремния с помощью металл-стимулированного химического травления монокристаллического кремния.

2. Описаны измерительные методики исследования спектров пропускания, отражения, спектров комбинационного рассеяния света и методы сканирующей электронной микроскопии, XANES и газовой хроматографии.

## **ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

### **3.1 Результаты СЭМ исследований структуры и морфологии поверхности кремниевых микроструктур, полученных методом МСХТ**

#### **3.1.1 Структура и морфология нитевидных кремниевых микроструктур р-типа проводимости**

Для определения механизмов влияния условий формирования кремниевых микро- и наноструктур на их физические свойства, при различных режимах МСХТ были получены и исследованы характеристики нескольких серий опытных образцов. Для проведения исследований были получены одномерные кремниевые микро- и наноструктуры, которые были выращены на подложках р- и п-типа проводимости при различных временах осаждения серебряных наночастиц-катализаторов процесса МСХТ и различных временах травления.

Рассмотрим сначала эффект режимов МСХТ на морфологию и свойства кремниевых микроструктур (КМ), выращенных на поверхности подложек с-Si р-типа проводимости. Для получения опытных образцов в качестве исходной подложки были использованы кремниевые пластины р-типа с удельным сопротивлением  $10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , с кристаллической ориентацией (100).

На рисунке 3.1 приведены микрофотографии СЭМ бокового скола и поверхности КМ, полученных при травлении 15, 30 и 60 минут (рисунки 3.1б, 3.1в, 3.1г соответственно), а также изображение СЭМ поверхности кремниевой пластины, покрытой частицами серебра - катализатора реакции растворения (рисунок 3.1а). Из рисунка 3.1а видно, что наночастицы серебра однородной, плотной пленкой покрывают поверхность подложки монокристаллического кремния. Морфология и размеры формирующихся наночастиц серебра зависят от времени их осаждения на первом этапе МСХТ. Наночастицы серебра играют важную роль в осуществлении процесса МСХТ, поскольку участвуют в катализе катодной реакции, тем самым снижая электрохимический барьер реакции. Вертикальное расположение КМ обуславливается продольным продвижением серебряных частиц с поверхности в глубину кремниевой подложки «сверху-вниз», при одновременном растворении кремния вблизи серебряных частиц. Размеры наночастиц серебра, осажденных на поверхность кремниевой подложки при комнатной температуре в течение 30 секунд варьируются от 10 нм до 100 нм, что позволяет судить о размерах будущих пор между КМ. Таким образом, поскольку кремниевые микроструктуры нитевидной формы являются частным случаем ПК, полученные исследуемые структуры также можно отнести к микропористой структуре.

Из рисунков 3.1б, 3.1в и 3.1г видно, что методом МСХТ были получены одномерные КМ, ориентированные вдоль приоритетного кристаллографического направления исходной кремниевой подложки (100). Толщина слоя нитеобразных кремниевых микроструктур возрастает с

увеличением времени травления. При временах травления 15, 30, 60 минут толщина слоя КМ опытных образцов составила 5.24 мкм, 11.60 мкм и 26.14 мкм соответственно. На рисунке 3.2а показан график зависимости длины КМ от времени травления в растворе HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10:1). Видно, что длина микроструктур линейно растет с увеличением времени травления. Оценка скорости роста КМ нитевидной формы показывает, что эта величина варьируется в диапазоне 0,07 - 0,4 ±0,01 мкм/мин, что объясняется постепенным снижением интенсивности реакции растворения, частично за счет насыщения травящего раствора атомами кремния и частично окислением поверхности уже сформированной, верхней части КМ.

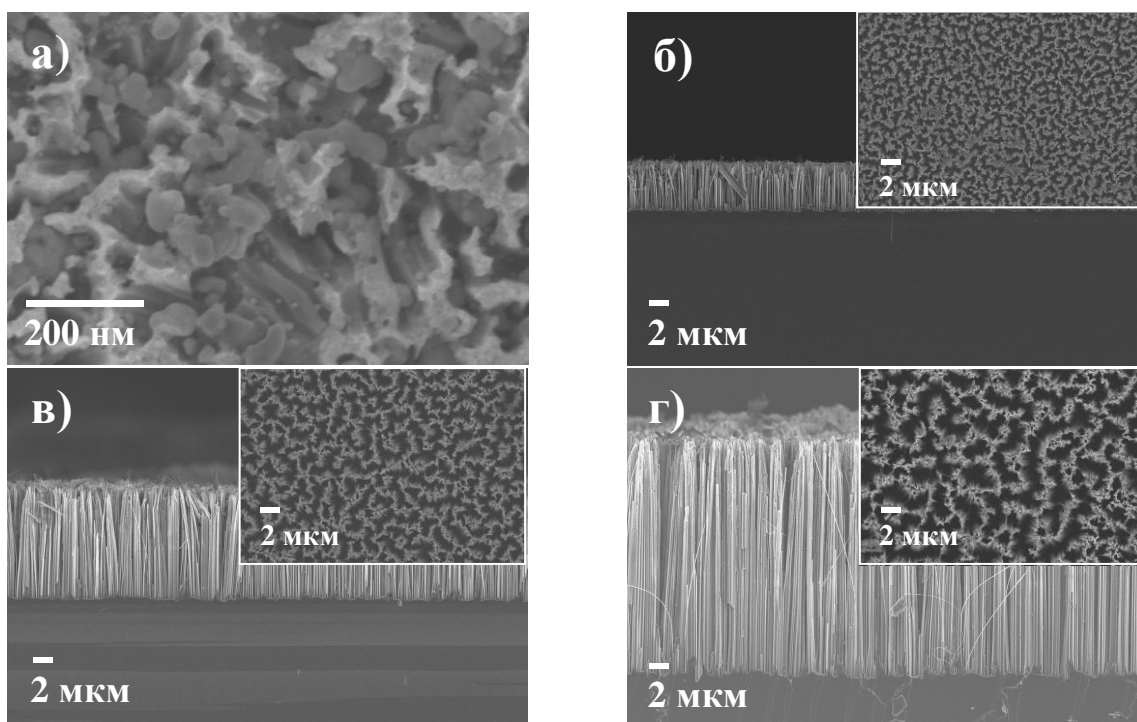


Рисунок 3.1 – Изображения СЭМ: поверхности кремниевой пластины, покрытой частицами серебра (а) и бокового скола КМ (б, в, г), полученных при МСХТ в растворе HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в соотношении 10:1, в течение 15, 30 и 60 минут соответственно

Также было исследовано влияние состава травящего электролита на структуру и морфологию КМ, путем изменения объемного соотношения плавиковой кислоты и перекиси водорода в травящем растворе. Для этого были проведены эксперименты по получению опытных образцов в травящем растворе 5М HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, в соотношениях (10:1) и (30:1). Объемное соотношение плавиковой кислоты к перекиси водорода (10:1), (30:1) обозначим соответственно концентрацией 1 и концентрацией 2. На рисунках 3.3а и 3.3б

приведены изображения СЭМ снимки бокового скола КМ, полученных при концентрациях 1 и 2, в течение фиксированного времени травления - 15 минут.

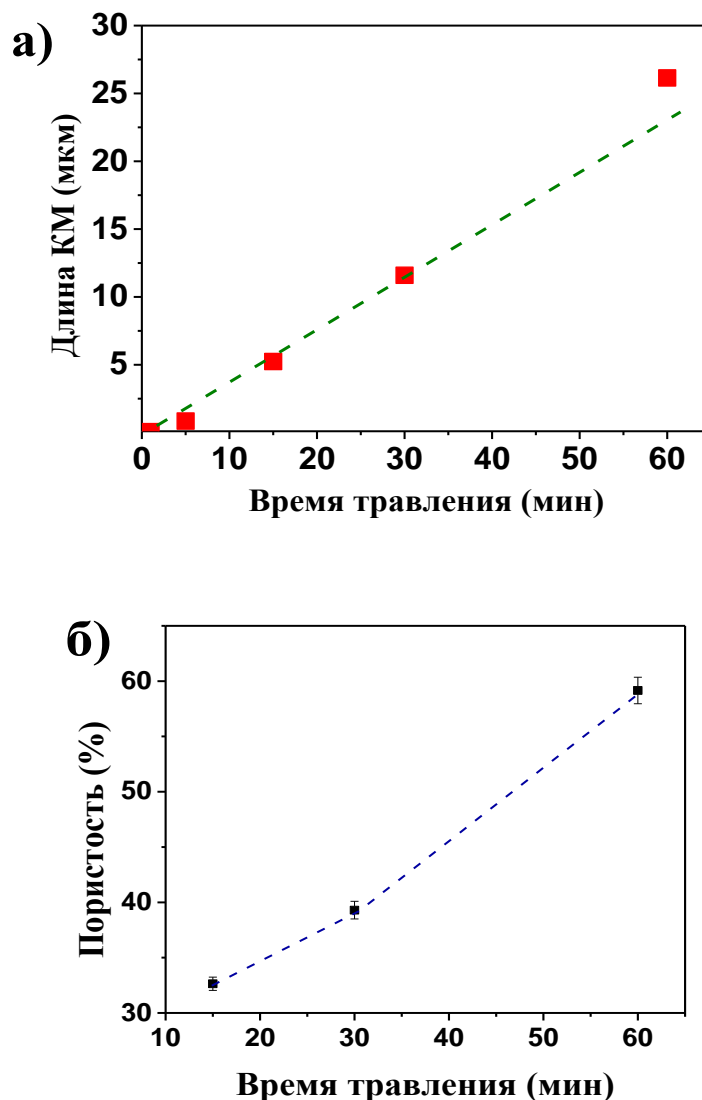


Рисунок 3.2 – Зависимость длины КМ от времени МСХТ в растворе на основе плавиковой кислоты и перекиси водорода

По рисункам 3.3а, 3.3б можно проследить изменение длины КМ в зависимости от концентрации плавиковой кислоты в травящем растворе. Длина образцов КМ нитеобразной формы при концентрациях 1 и 2 составила 5,2 мкм и 6,1 мкм соответственно, что указывает на то, что с ростом доли HF в травящем электролите увеличивается скорость реакции и длина КМ.

Как видно из изображений СЭМ, в обоих случаях формируемые структуры представляют одномерные кремниевые микроstructures, выращенные вдоль приоритетного кристаллографического направления, так называемые массивы КМ. Поскольку были использованы одинаковые исходные подложки с-Si и режимы нанесения серебряных наночастиц – катализаторов реакции

растворения, диаметры результирующих КМ составляют 50-100 нм для обеих концентраций. Единственное отличие, это темп реакции, который является разным из-за разного количества окислителя (перекись водорода) и растравливающего элемента (плавиковая кислота). Поскольку в растворе концентрации 2 травящего агента больше, происходит одновременное растравливание поверхности уже сформированных структур параллельно с реакцией травления кремниевой подложки, что приводит к утоньшению и слипанию кончиков КМ (рисунок 3.3б).

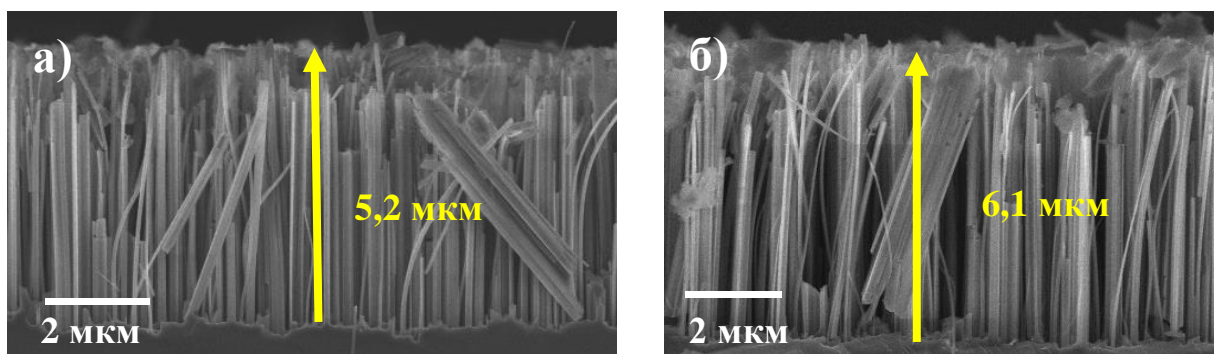


Рисунок 3.3 – Изображения СЭМ бокового склоа КМ, полученных при МСХТ в течение 15 минут при объемном соотношении 5М HF:H<sub>2</sub>O а) (10:1) и б) (30:1) в составе травящего раствора

На рисунке 3.4 показаны графики зависимости длины КМ от времени травления при концентрациях 1 и 2. Видно, что зависимость размеров формируемых структур от времени МСХТ при использовании растворов обеих концентраций носит линейный характер. Как видно из графика, наблюдается рост длины кремниевых микроструктур со временем травления, но с различной скоростью, обусловленной концентрацией травящего агента в составе растворителя. Таким образом, увеличение концентрации раствора плавиковой кислоты приводит к более высокой скорости травления кремния и формированию КМ. Скорость роста микроструктур для объемного соотношения (1:10) составила  $0,07-0,4 \pm 0,01$  мкм/мин, а для соотношения (1:30) –  $0,4-0,8 \pm 0,01$  мкм/мин. Из данных значений можно отметить, что скорость роста КМ возрастает с ростом концентрации раствора плавиковой кислоты.

Как видно из рисунков 3.3 и 3.4 наиболее оптимальным объемным соотношением плавиковой кислоты к перекиси водорода для роста КМ является (10:1). Поскольку с увеличением доли травителя наблюдается более интенсивное и менее упорядоченное растворение кремния в процессе травления, что приводит к росту скорости травления. То есть, при высокой концентрации плавиковой кислоты в травящем растворе начинается растравливание поверхности КМ, что приближает материал к менее упорядоченной фазе [102]. Для генерации водорода с помощью кремниевых

микроструктур будет эффективнее использовать однородные структуры, поэтому в дальнейших экспериментах для формирования КМ будут использоваться микроструктуры кремния, сформированные в растворах 5М HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, взятых в объемном соотношении (10:1).

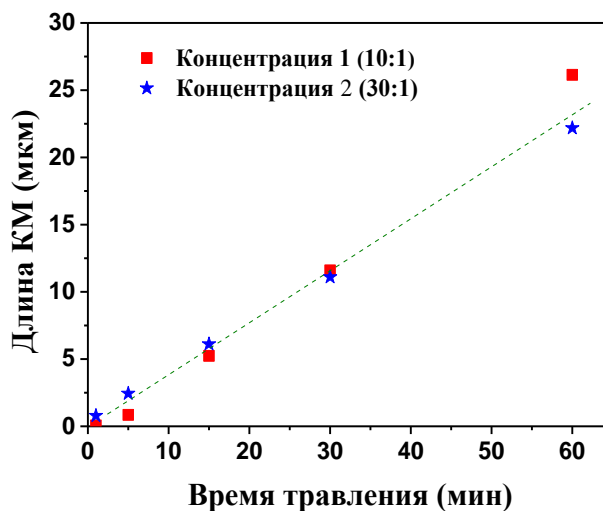


Рисунок 3.4 – Зависимость длины КМ от времени травления при объемном соотношении плавиковой кислоты к перекиси водорода (10:1) (30:1)

Для описания структурных свойств полученных КМ нитевидной формы более детально и выяснения роли морфологии была определена пористость полученных образцов. Пористость оценивалась с помощью двух методов: физического - гравиметрического измерения изменения массы образца до МСХТ и после, и цифрового анализа изображений СЭМ с использованием метода, предложенного в работе [103] с помощью программного обеспечения Image J и пакета Origin. Основная идея данного метода заключается в обработке СЭМ изображений исследуемых структур КМ, в частности, в преобразовании их в «черно-белый» цифровой формат, что позволяет оценить пористость в соответствии со следующим выражением:

$$P = N_б / (N_б + N_ч) \quad (17)$$

где  $N_б$  и  $N_ч$  – количество черных (поры) и белых (нанокристаллы кремния) пикселей. Для цифрового анализа были использованы СЭМ изображения поверхности и поперечного сечения образцов КМ. На рисунке 3.2б был приведен график зависимости пористости от времени травления для экспериментальных образцов КМ, полученных на кремниевой подложке р-типа. Из рисунка видно, что пористость увеличивается с увеличением времени травления и, соответственно длины кремниевых микроструктур. Результаты анализа показывают, что пористость образцов КМ возрастает с  $30 \pm 3$  % при

времени МСХТ 15 мин до  $60 \pm 6$  % при длительности травления 60 минут. Сопоставимые результаты для пористости были получены гравиметрическим методом, что указывает на целесообразность применения цифрового анализа для оценки этого параметра слоев КМ. Как видно из графика, (см. рисунок 3.2б) значения пористости растут почти линейно с ростом длительности МСХТ. Однако, при обработке СЭМ изображений бокового скола было определено, что пористость в верхней части слоя немного больше чем для нижней части, близкой к границе с подложкой. Это объясняется процессами частичного химического растворения кремния в плавиковой кислоте на границе раздела нитеобразного КМ с травящим раствором, что приводит к все большему утоньшению КМ на верху и их слипанию при длительном МСХТ.

### **3.1.2 Структура и морфология нитевидных кремниевых микроструктур n-типа проводимости**

Также исследовалось влияние изменения режимов МСХТ на рост КМ на поверхности c-Si подложек n-типа проводимости. Поскольку поверхность подложки заряжена отрицательно, а ионы серебра, формирующие кластеры наночастиц-катализаторов реакции растворения кремния, заряжены положительно, скорость формирования кластеров будет отличной от той, что мы наблюдали для кремния с p-типом проводимости. Поэтому образцы КМ выращивались при разных временах осаждения серебряных наночастиц, в течение 15 и 30 секунд, и различных временах травления 5 и 10 минут.

На рисунке 3.5 приведены изображения СЭМ поверхности монокристаллического кремния, покрытой частицами серебра. Время осаждения серебра составило 15 секунд (рисунок 3.5а) и 30 секунд (рисунок 3.5б). Видно, что наночастицы серебра также однородно, плотно осаждаются на поверхность кремниевой пластины, формируя металлическую пленку. Размеры наночастиц серебра, осажденных на поверхность монокристаллического кремния при комнатной температуре в течение 15 секунд варьируются от 125 нм до 375 нм, в то время как размеры частиц, осажденных в течение 30 секунд изменяются от 133 нм до 1060 нм. Если сравнить эти результаты с данными, полученными для кремниевой подложки p-типа, то видно, что скорость осаждения серебряных наночастиц в среднем в 10 раз быстрее.

Барьер Шоттки на границе между серебром и c-Si играет важную роль в формировании КМ. Травление кремниевой подложки происходит за счет дырок, проходящих из раствора в кремний. Дальнейшее движение дырок определяется характером барьера Шоттки. В случае подложек c-Si p-типа дырки продвигаются в глубь подложки, и таким образом уменьшается их концентрация на поверхности кремния. Тогда реакция травления подложки c-Si замедляется. В случае же подложек c-Si n-типа проводимости, потенциальный барьер на границе раздела не дает дыркам пройти в глубину подложки, увеличивая их концентрацию на поверхности c-Si. В результате скорость



травления подложки с-Si n-типа значительно больше, чем подложек р-типа [104].

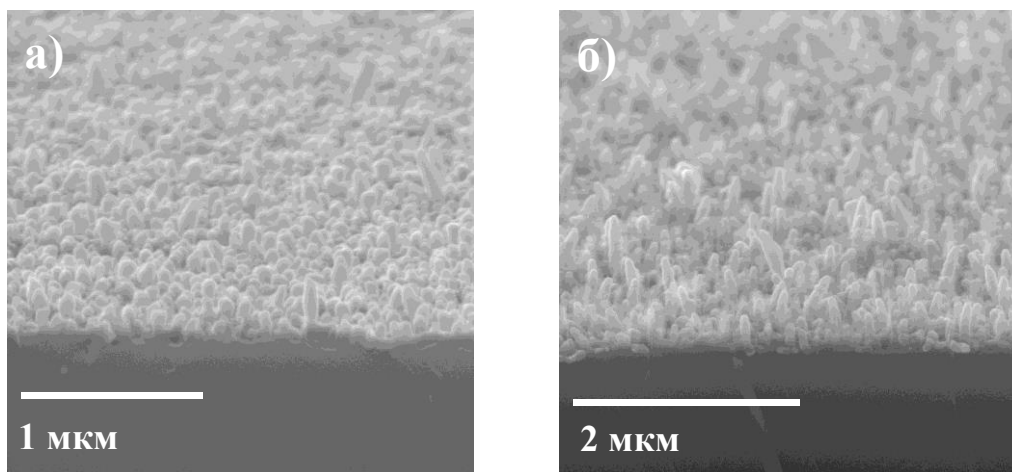


Рисунок 3.5 – Микрофотографии СЭМ бокового скола кремниевой пластины, покрытой частицами серебра (а), (б)

На рисунке 3.6 показаны изображения СЭМ КМ, полученных методом МСХТ на поверхности с-Si подложек n-типа проводимости, с удельным сопротивлением 1-10 Ом\*см и пространственной ориентацией (100).

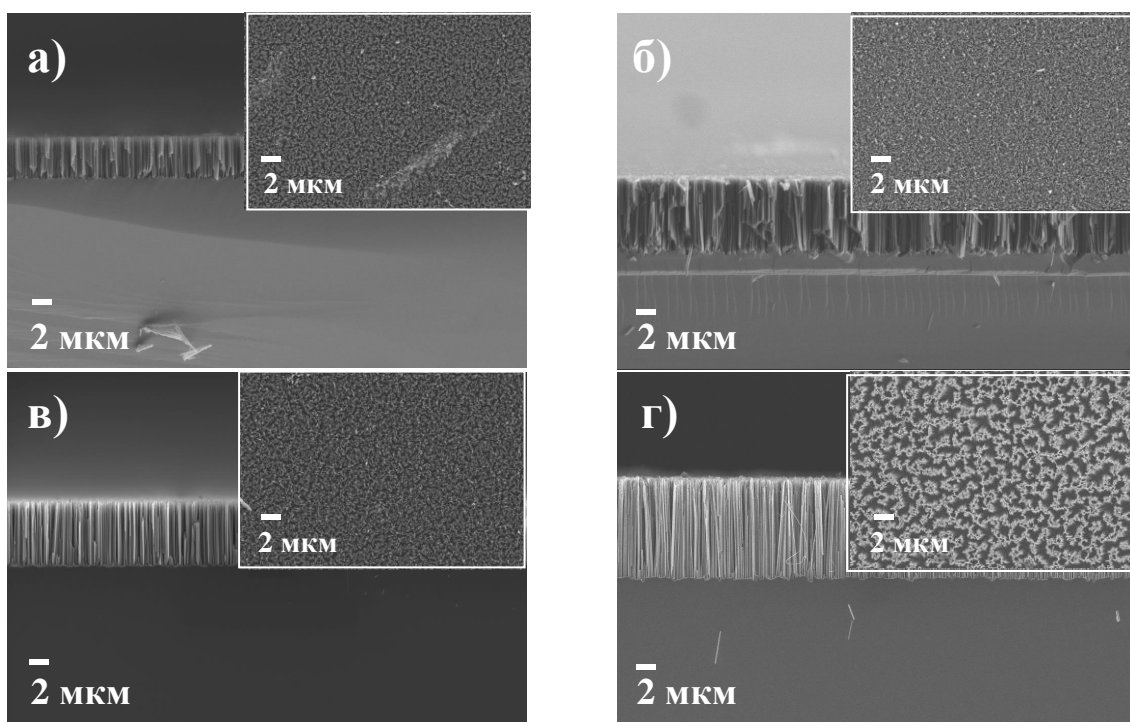


Рисунок 3.6 – Микрофотографии СЭМ поверхности КМ, полученных при времени травления 5 (а, в), 10 (б, г) минут и осаждении серебра 15 и 30 секунд (а, б) и (в, г) соответственно

В отличие от кремниевой подложки р-типа на подложке n-типа наблюдается увеличенный рост нитей, о чем может свидетельствовать толщина образованных кремниевых микроструктур. Например, на кремниевой подложке р-типа при времени травления 15 минут длина КМ составила 5.24 мкм, в то время как для подложки n-типа длина КМ 8.37 (рисунок 3.6б) и 10.75 (рисунок 3.6г) мкм при временах осаждения серебра 15 и 30 секунд соответственно, что является выше в 2 раза.

Разница в толщине КМ является следствием влияния барьера на границе металл-кремний на интенсивность травления кремния.

На рисунке 3.7а и 3.7б показаны графики зависимостей длины полученных КМ и пористости от времени травления при разных временах осаждения.

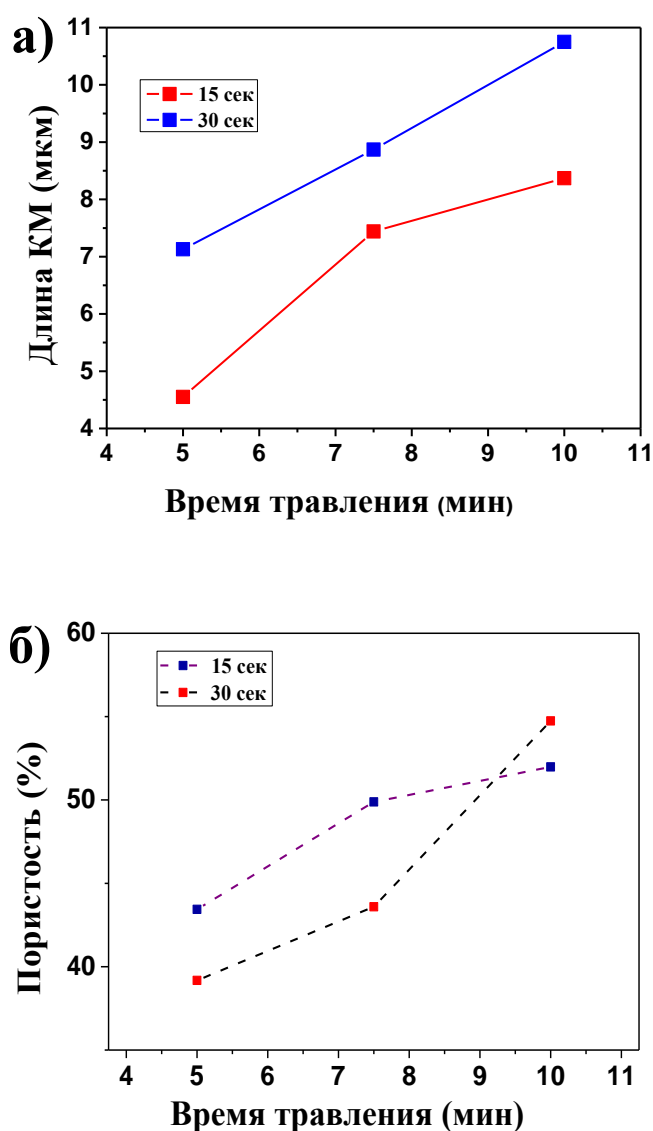


Рисунок 3.7 – Зависимости длины КМ (а) и пористости (б) от времени травления при осаждении серебра 15 и 30 секунд

Мы видим, что как и для образцов р-типа, длина нитей линейно растет с увеличением времени травления. Скорость же травления изменяется в диапазоне  $0,8-0,9 \pm 0,01$  мкм/мин и  $1,1-1,4$  мкм/мин  $\pm 0,01$  для КМ, полученных при осаждении серебра в течение 15 и 30 секунд соответственно. Это в 3,5 раза быстрее по сравнению с микроструктурами на подложке р-типа.

Исследования зависимости пористости от времени травления для КМ n-типа также показали увеличение пористости с увеличением времени травления. Пористость образцов КМ возрастает с  $40 \pm 4$  % при времени МСХТ 5 мин до  $50 \pm 5$  % при длительности травления 10 минут.

Таким образом, экспериментально была исследована зависимость структуры и морфологии кремниевых микроструктур от режимов получения методом МСХТ. В результате были получены однородные структуры кремниевых микроструктур нитевидной формы. Было определено, что (10:1) является оптимальным объемным соотношением плавиковой кислоты к перекиси водорода, с использованием которой происходит более интенсивное и менее упорядоченное растворение кремния в процессе травления. А 15 секунд является оптимальным временем осаждения наночастиц серебра на поверхности КМ n-типа. Также была определена скорость травления. Она изменяется в диапазоне  $0,8-0,9 \pm 0,01$  мкм/мин и  $1,1-1,4$  мкм/мин  $\pm 0,01$  для КМ, полученных при осаждении серебра в течение 15 и 30 секунд соответственно. Это в 3,5 раза быстрее по сравнению с нитями на подложке р-типа.

### **3.1.3 Структура и морфология высоколегированных кремниевых микроструктур n-типа проводимости**

Известно, что на структуру и морфологию получаемых кремниевых микроструктур существенное влияние может оказывать степень легирования исходной c-Si подложки. Для более детального понимания механизмов растворения кремния в процессе МСХТ, а именно степени легирования исходного кристаллического материала на физические свойства получаемых КМ в диссертации также были получены и исследованы свойства образцов КМ, полученных на поверхности высоколегированных (ВЛ) подложек n-типа. Таким образом, в процессе исследований была возможность проследить и сравнить между собой зависимость структурных свойств КМ n-типа проводимости полученных на низколегированных (НЛ), описанных в п.п. 3.1.2. и высоколегированных (ВЛ) кремниевых подложках. Для получения ВЛ КМ были использованы c-Si подложки n-типа (100) с уровнем легирования  $10^{20}$  см<sup>-3</sup> и удельным сопротивлением  $0,001-0,003$  Ом\*см.

На рисунке 3.8 представлена микрофотография СЭМ поперечного сечения ВЛ (рисунок 3.8а) образца КМ n-типа.

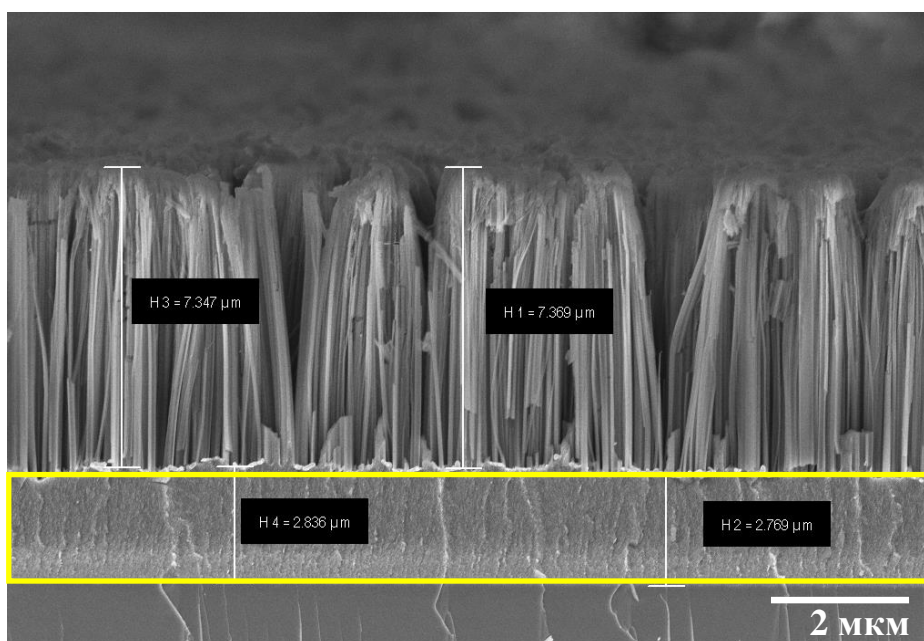


Рисунок 3.8 – Изображение СЭМ бокового скола высоколегированных КМ n-типа

Из рисунка отчетливо видны, вертикально расположенные массивы высоколегированных кремниевых микроструктур. Рост микроструктур осуществляется вдоль приоритетного кристаллографического направления. Диаметр результирующих ВЛ КМ составляет 7,358 нм. Также видно, что ВЛ образцы КМ обладают более высокой пористостью самих структур по сравнению с НЛ образцами. То есть поверхность ВЛ образцов больше развита, там больше углублений, микропор. Эти углубления, микропоры формируются в результате переосаждения наночастиц серебра, как было выше упомянуто в п.п. 1.2.2 главы 1. Также в изображении СЭМ ВЛ образца наблюдается наличие дополнительного пористого слоя толщиной 2,8 мкм между КМ и кремниевой подложкой, которого нет в НЛ образцах.

Экспериментальные образцы ВЛ кремниевых микроструктур были получены в результате осаждения наночастиц серебра в течение 15 секунд и 10 минутного травления в растворе плавиковой кислоты с перекисью водорода. На заключительном этапе наночастицы серебра удалялись в концентрированной азотной кислоте в течение 10 минут. Полученные образцы промывались в деионизованной воде и высушивались в струе азота.

### 3.1.4 Структура и морфология кремниевых микроструктур с наночастицами серебра

Как упоминалось выше, в п.п. 1.7, еще одним способом повышения эффективности генерации водорода с помощью кремниевых микроструктур является использование наночастиц различных благородных металлов, таких как золото, платина и серебро в качестве дополнительных центров разделения

зарядов при взаимодействии с водой. Для исследования роли серебряных наночастиц в процессе генерации водорода за счет взаимодействия КМ с водой необходимо было получить композитный материал, состоящий из КМ и серебряных наночастиц. Такие композитные структуры были получены с помощью осаждения наночастиц серебра на поверхность КМ двумя методами: осаждения из водного раствора азотнокислого серебра и реакции серебряного зеркала (СЗ) (англ. silver mirror reaction).

Первый метод хорошо описан в п.п. 2.1, в Главы 2 настоящей диссертации и заключается в оставлении остаточных частиц серебра, использованных для роста КМ, не удаляя их. На рисунке 3.9 показано изображение СЭМ бокового скола КМ, полученной методом МСХТ на поверхности c-Si n-типа проводимости, с кристаллографической ориентацией (100), с удельным сопротивлением 1-10 Ом\*см и уровнем легирования  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Из рисунка видно, что остаточные НЧ серебра остаются преимущественно у основания КМ, на границе с подложкой. Характерные размеры таких наночастиц составляют порядка 100 нм.

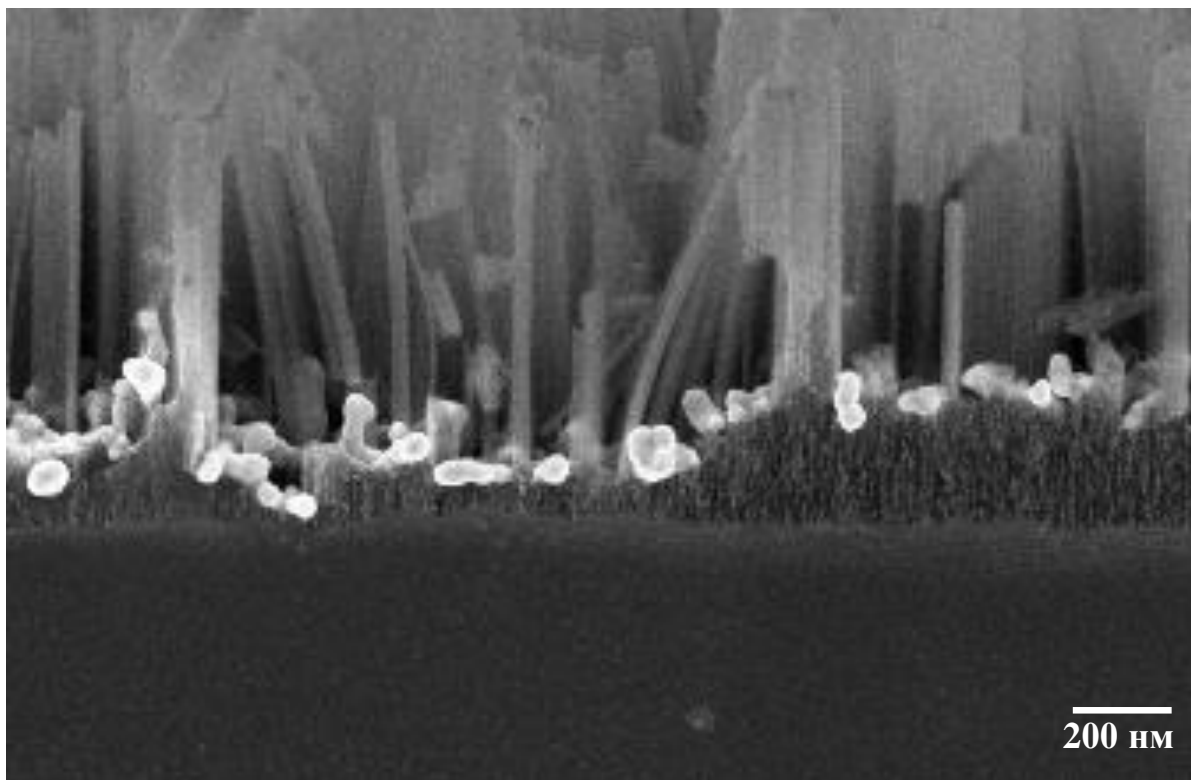


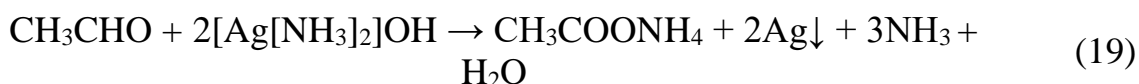
Рисунок 3.9 – Изображение СЭМ бокового скола КМ с остаточными НЧ серебра

Второй метод серебряного зеркала считается одним из простых методов формирования высококачественных НЧ серебра на КМ, который позволяет получить гибридную систему серебро-полупроводник без использования каких-либо поверхностно-активных веществ и добавок. Этот метод реализуется в два

этапа: сначала для увеличения склеивания наночастиц серебра в раствор нитрата серебра добавляется аммиак формируя  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{OH}$ :



На этом этапе концентрация  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{OH}$  определяется концентрацией  $\text{AgNO}_3$ . Далее в результате восстановления  $\text{Ag}[\text{NH}_3]_2\text{OH}$  альдегидом (например, ацетилальдегидом) образуется серебро:



Экспериментальные образцы КМ с осажденными наночастицами серебра были получены с использованием 0,1 М и 0,05 М водного раствора нитрата серебра.

На рисунке 3.10 показаны изображения СЭМ КМ с НЧ серебра, осажденными методом серебряного зеркала при различных условиях формирования наночастиц серебра. Из рисунков 3.10 а - в видно, как НЧ серебра однородно покрывают всю поверхность кремниевых микроструктур. Вокруг КМ формируется непрерывная оболочка из наночастиц серебра. Различные вариации морфологии поверхности наблюдаемые на рисунке 3.10 показывают, что форма, однородность и геометрия НЧ серебра сильно зависят от кинетики осаждения и, следовательно, от концентрации  $\text{AgNO}_3$  и времени их осаждения.

Из рисунка 3.10 а видно, что при добавлении раствора 0,1 М  $\text{AgNO}_3$  в течение 2 минут формируются объемные НЧ серебра, которые полностью заполняют пространство между КМ. Размер кристаллитов (агломератов НЧ серебра) серебра на боковой стенке микроструктур составляет около 90 нм (см. рисунок 3.10а вставка). При сокращении времени осаждения до 30 секунд (см. рисунок 3.10б вставка), диаметр кристаллитов резко уменьшается до 45 нм. Эти наблюдаемые изменения указывают на то, что агломерация НЧ серебра на поверхности КМ может контролироваться продолжительностью реакции.

Концентрация  $\text{AgNO}_3$  также влияет на морфологию КМ с осажденными наночастицами серебра. Из анализа СЭМ изображений следует, что при использовании растворов с меньшими концентрациями  $\text{AgNO}_3$  поверхность КМ покрывается с НЧ серебра более однородно (см. рисунок 3.10в) по сравнению с использованием растворов с более высокой концентрации нитрата серебра [105].

В дальнейших экспериментах полученные таким образом образцы композитов КМ-НЧ серебра были использованы в экспериментах по генерации водорода при их взаимодействии с водой.

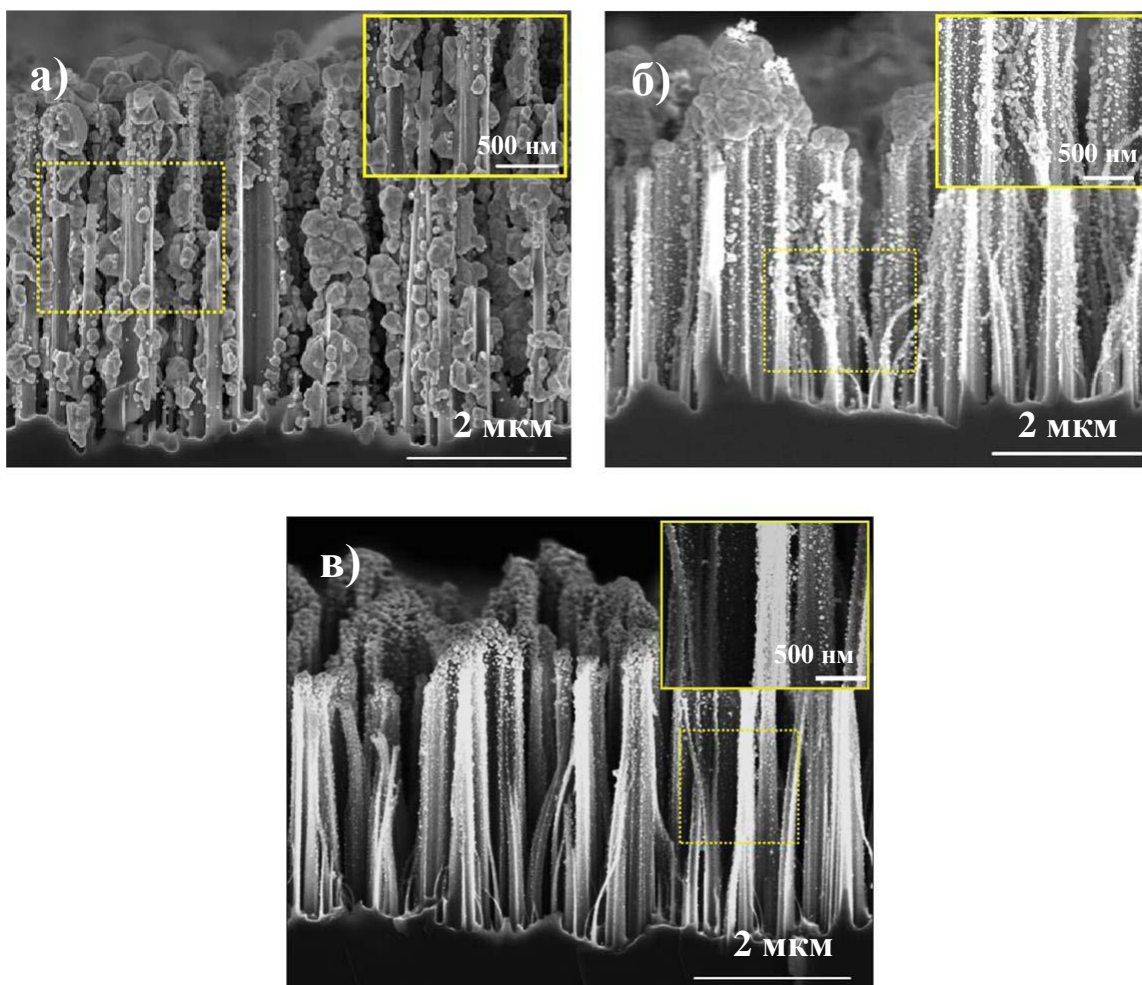


Рисунок 3.10 – Изображения СЭМ поперечного сечения КМ с наночастицами серебра, осажденными методом серебряного зеркала с использованием растворов в концентрации: (а) 0,1 М  $\text{AgNO}_3$  - 2 минут; (б) 0,1 М  $\text{AgNO}_3$  - 30 секунд; (с) 0,05 М  $\text{AgNO}_3$  - 30 секунд.

### 3.2 Результаты исследования морфологии и фазового состава поверхности нитевидных кремниевых микроструктур методом околопорогового поглощения рентгеновского излучения

Для более детального исследования процессов на поверхности КМ при окислении и генерации водорода были измерены и проанализированы спектры околопорогового поглощения рентгеновского излучения (XANES). XANES, как известно, является одним из поверхностно-чувствительных методов, используемых для более глубокого исследования материалов, их элементного состава и структуры.

Для проведения измерения спектров околопорогового поглощения рентгеновского излучения на более глубоком уровне исследуемых КМ, т.е. на самом нижнем уровне, близком к объемной монокристаллической кремниевой подложке, одна часть образца КМ механически удалялась с подложки. Удаление проводилось в глав-боксе в атмосфере аргона. Далее при измерениях

механически не обработанная сторона образца маркировалась как «исходный», а сторона, с поверхности которой КМ были удалены как — «модифицированный». На рисунке 3.11 показано схематическое изображение поперечного сечения образца до и после механической обработки, и информация по глубине анализа при измерениях рентгеновской спектроскопии. Яркость серого цвета кремниевых микроструктур соответствует информации по глубине от 5 до 10 нм по отношению к измеренным краям поглощения рентгеновского излучения  $L_{2,3}$  для кремния или  $K$  для кислорода соответственно. Для того чтобы избежать контакта поверхности с атмосферой и окисления, механически обработанные образцы КМ сразу помещались в многокамерную систему пучка синхротронного излучения. Стоит отметить, что механическая модификация поверхности выполнялась в условиях окружающей среды без какого-либо дополнительного нагрева или присутствия активной или агрессивной среды. Это было сделано для того, чтобы сохранить механически модифицированные части поверхности в их естественном физико-химическом состоянии в инертной атмосфере перед переносом в камеру спектрометра.

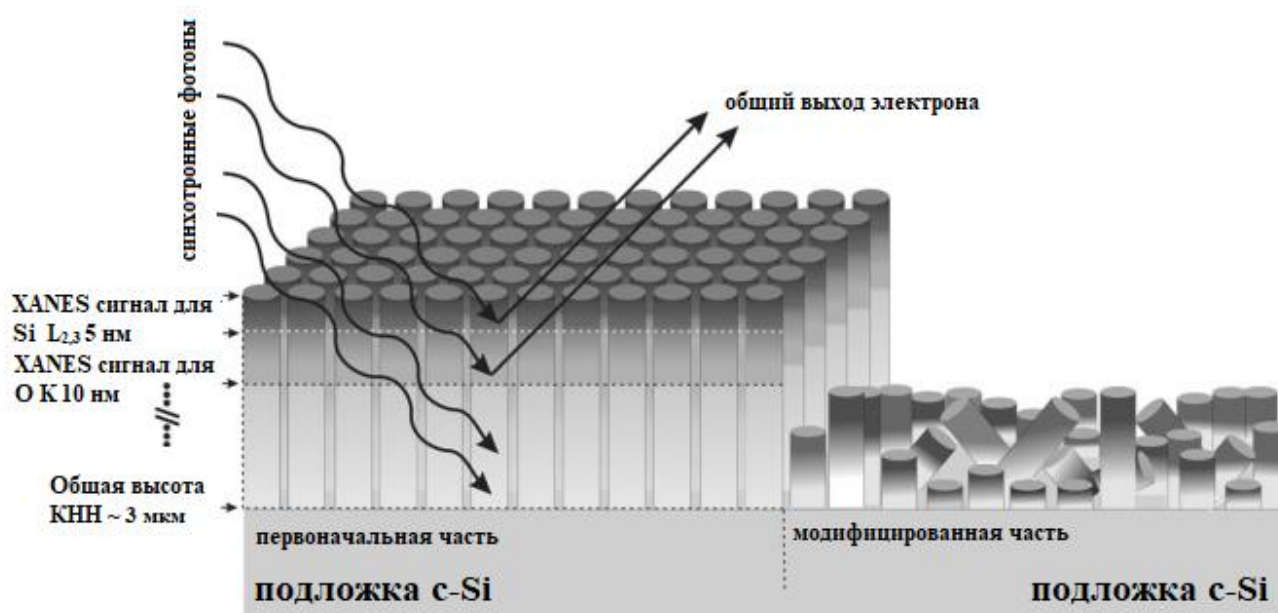


Рисунок 3.11 – Схема механической модификации поверхности массива КМ и анализ глубины распределения для краев синхротронного поглощения

На рисунке 3.12 показаны результаты исследования морфологии поверхности образцов исследуемых КМ в виде изображений СЭМ. Планарный вид микроструктур, полученных при различных временах осаждения серебра методом МСХТ показан на рисунках 3.12 а, б и микрофотография СЭМ поперечного сечения образца типичной КМ приведен на рисунке 3.12 в. Из рисунков видно, что время осаждения серебра на первом этапе процесса МСХТ сильно влияет на плотность расположения кремниевых микроструктур и



расстояние между ними, что влияет на конечную морфологию микроструктурированной кремниевой матрицы и играет роль естественной маски при ее формировании. Кроме того, как было уже показано выше, на морфологию результирующих КМ также сильное влияние оказывают характеристики исходных монокристаллических кремниевых пластин, такие как уровень легирования подложки. Очевидно, что более высокая плотность расположения КМ наблюдается для образцов, время осаждения серебра которых было короче и составило 15 секунд (см. рисунок 3.12а).

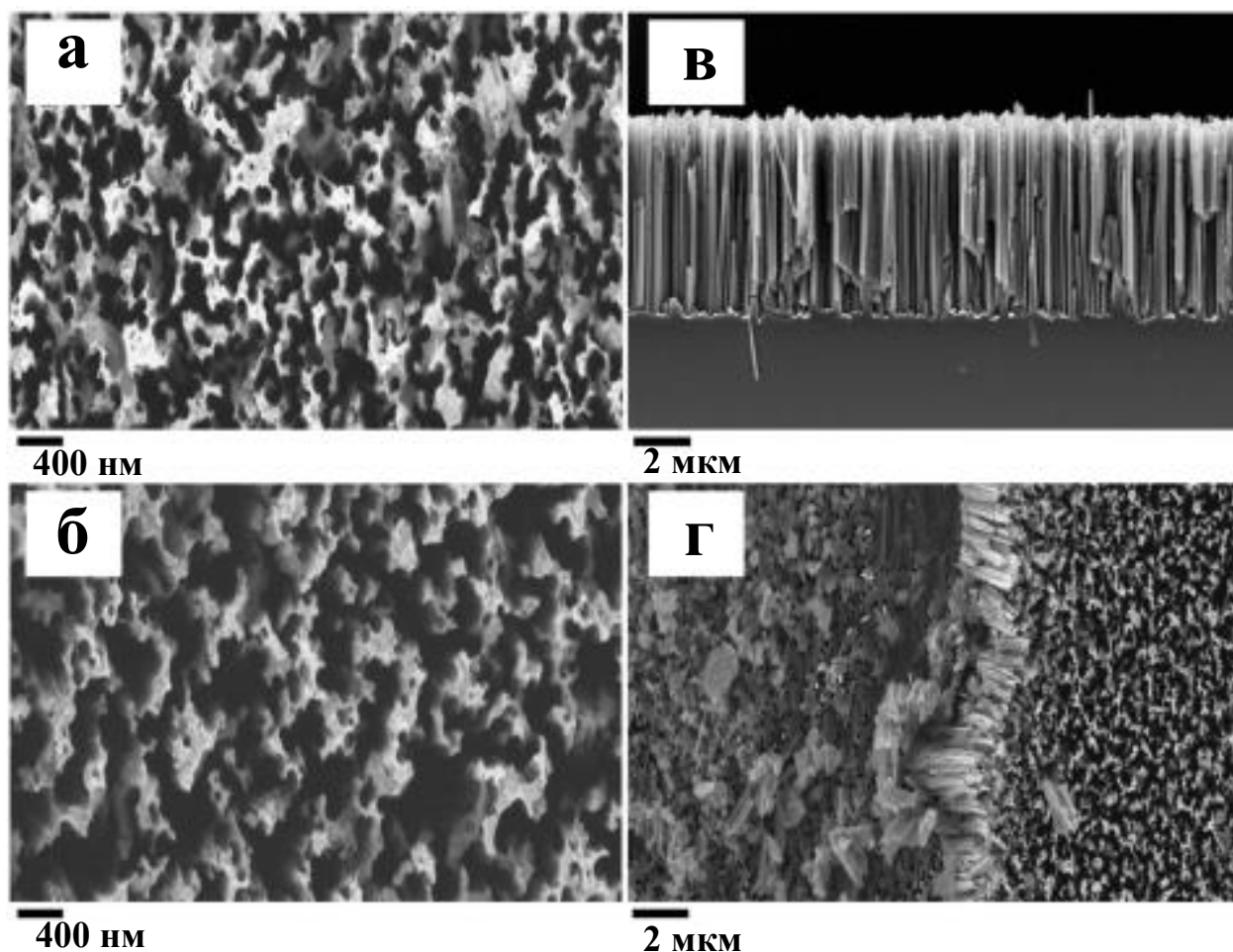


Рисунок 3.12 – Микрофотографии СЭМ: (а) планарный вид поверхности образца КМ-15, полученного методом МСХТ при времени осаждения серебра 15 секунд; (б) планарный вид поверхности образца КМ-45, полученного методом МСХТ при времени осаждения серебра 45 секунд; (в) вид поперечного сечения массива КМ, полученных методом МСХТ; (г) механически модифицированная поверхность КМ

Таким образом, расстояние между соседними микроструктурами больше у образца КМ-45, полученного при более длительном времени осаждения серебра, если сравнивать с образцом КМ-15 (см. рисунок 3.12). Это значит, что

регулируя время осаждения серебра на первом этапе МСХТ, можно управлять пористостью получаемых массивов КМ. Поверхность механически обработанного участка КМ показана на рисунке 3.12 г., также отчетливо видна граница между механически обработанной и начальной частями образца.

Из рисунков 3.11 и 3.12 следует, что на механически обработанной поверхности присутствуют микроструктуры высотой (~ 2 мкм) или их фрагменты, лежащие на поверхности под разными углами относительно падающего луча. Таким образом, было показано, что такая механическая обработка поверхности дает возможность проведения измерений XANES для объемной части микроструктур (т.е., стенок КМ, расположенных глубоко в массиве).

Измерения спектров XANES относительно края поглощения  $L_{2,3}$  для кремния проводились для нескольких разных эталонов (см. рисунок 3.13 а). Образование четкой границы между частью элементного кремния (энергия фотонов ниже 104 эВ) и частью оксида кремния (энергия фотонов выше 104 эВ) с хорошо выраженной тонкой структурой, позволяет легко определить изменения в локальном атомном окружении в анализируемом слое.

Наблюдаемая тонкая структура вблизи основного края поглощения (~100 эВ) возникает из-за спин-орбитального расщепления края поглощения  $L_{2,3}$  для кремния, которое приводит к появлению двойных пиков при энергиях фотонов ~101-102 эВ и 102-104 эВ в спектре эталона кристаллической кремниевой пластины. Такая тонкая структура с развитой плотностью распределения состояний характерна для упорядоченного расположения атомов кремния в анализируемом поверхностном слое [106, 107]. В то же время для неупорядоченной системы наблюдается куполообразное размытое распределение плотности состояний в диапазоне энергий фотонов 100-104 эВ. На рисунке 3.13а приведен спектр Si  $L_{2,3}$ , соответствующий нескольким толстым слоям эталонного a-Si толщиной несколько мкм, на поверхности c-Si пластины) [108, 109].

Пики поглощения при энергиях фотонов выше 104,2 эВ соответствуют части оксида кремния. Эталонные образцы монокристаллического кремния (c-Si) и аморфного кремния (a-Si) были покрыты слоем естественного оксида кремния, для которого наблюдалось спектральная тонкая структура схожая со структурой для эталонного SiO<sub>2</sub> толщиной 10 нм, образованного термически на поверхности кремниевой пластины. Для сравнительного анализа в рисунок 3.13а были добавлены два спектра пленок субоксида кремния, взятые из источника [110]. Из графиков следует, что для степени окисления ниже 2 распределение плотности состояний выше по сравнению со стехиометрическим SiO<sub>2</sub>, что приводит к появлению дополнительных электронных состояний выше 2 эВ от дна зоны проводимости (~104-106 эВ).

На рисунке 3.13б показаны спектры XANES края поглощения  $L_{2,3}$  кремния для «исходных» и «модифицированных» массивов КМ. Спектр для «исходного» образца КМ-15 представляет более выраженную тонкую

структуру в крае поглощения элементного кремния, что соответствует упорядоченному расположению атомов кремния в формируемых методом МСХТ микроструктурах. С другой стороны спектр КМ-45 искажен по сравнению со спектром КМ-15, что указывает на наличие более протравленных микроструктур с все еще упорядоченными атомами кремния.

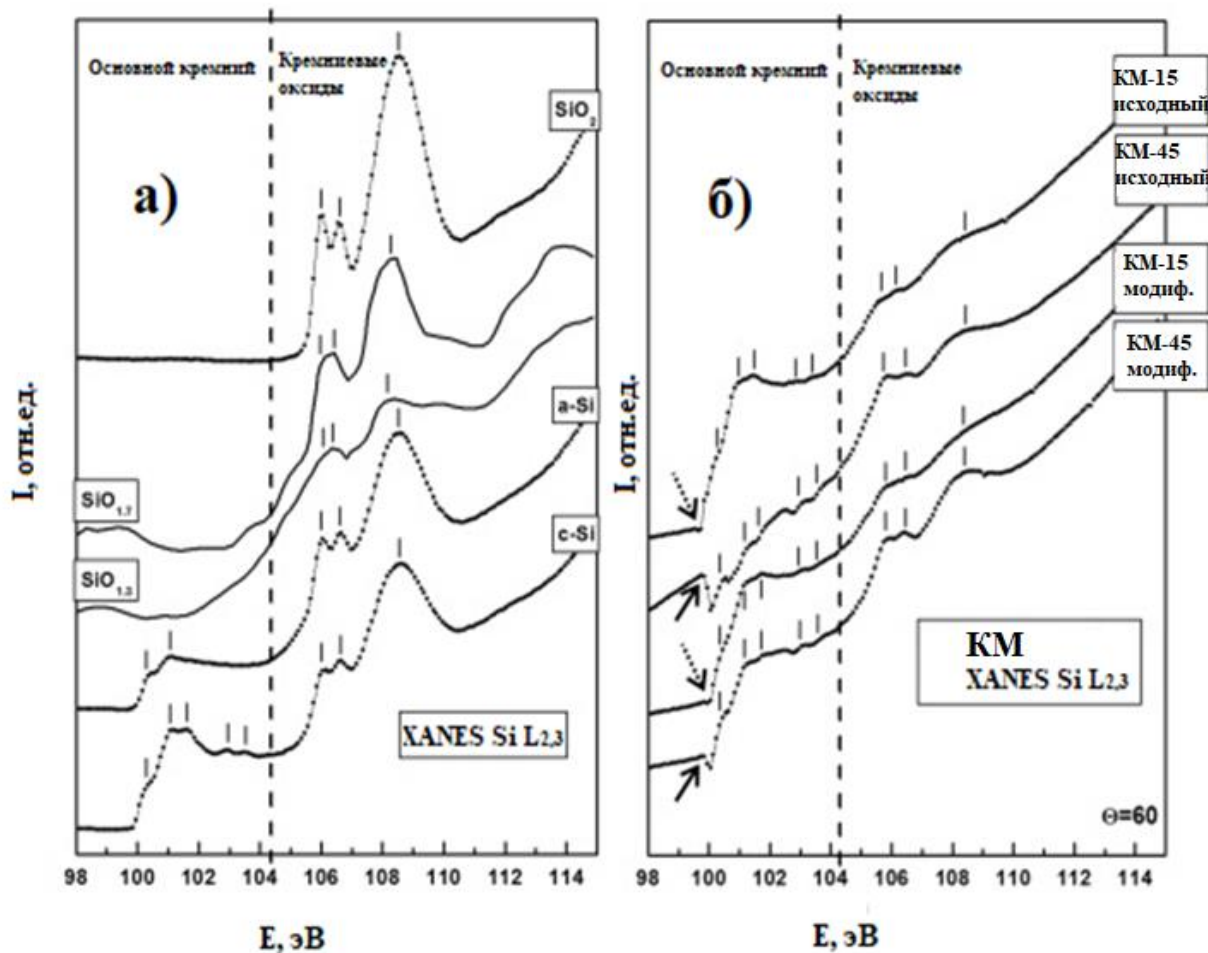


Рисунок 3.13 – (а) XANES спектры  $L_{2,3}$  края поглощения для эталонов (снизу вверх) кристаллического кремния c-Si, аморфного кремния a-Si, кремниевых субоксидов  $SiO_{1.3}$  и  $SiO_{1.7}$  [110, р. 113714], термически выращенных пленок диоксида кремния с толщиной 40 нм; (б) XANES спектры  $L_{2,3}$  края поглощения массивов КМ, полученных при различном времени осаждения серебра (15 и 45 секунд), и механически модифицированных частей поверхности. Стрелки указывают на различно выраженный провал в спектре

Во всех рассматриваемых спектрах КМ наблюдается провал поглощения рентгеновских фотонов при  $\sim 100$  эВ, причиной которого, предположительно

является взаимодействие пучка падающего синхротронного излучения с решеткой микроструктур. Этот провал более заметен для массивов КМ-45, но также наблюдается и для КМ-15 (показано сплошными и пунктирными стрелками на рисунке 3.13б). Такой эффект наблюдался и ранее, когда регистрировалась сильное снижение поглощения вблизи основного края поглощения  $L_{2,3}$  для кремния из-за различной взаимной ориентации кремниевых наноструктур и падающего синхротронного рентгеновского излучения [111].

Низкая степень окисления кремния, наблюдаемая в спектрах поглощения рентгеновского излучения всех образцов КМ, предположительно может быть связана со слабо выраженной тонкой структурой оксида кремния ( $h\nu > 104,2$  эВ). Тем не менее, для образца массива КМ-45 тонкая структура в области оксида кремния выражена сравнительно ярче. Относительный рост интенсивности спектра в диапазоне энергий 104-106 эВ (рисунок 3.13б) может служить доказательством наличия субоксидов кремния [110, p. 113714] на развитой поверхности КМ. Такое же поведение спектров рентгеновского поглощения, измеренных методом XANES, наблюдалось при исследовании слоев пористого кремния, полученных электрохимическим травлением [112]. Следует также отметить, что обычно положения и относительные интенсивности края поглощения  $L_{2,3}$  кремния в спектрах XANES для «исходной» и «модифицированной» поверхностей массивов КМ одинаковы. Это указывает на однородный состав поверхности и электронной структуры по всей длине микроструктур (сверху и снизу).

На рисунке 3.14 показана область XANES спектров вблизи К края поглощения кислорода для исследуемых массивов КМ и термически выращенной эталонной пленки  $SiO_2$  толщиной 40 нм. Наличие в спектре особенной области с низкими значениями энергии при  $\sim 533$  эВ связано с неоднородностью оксида кремния по сравнению со стехиометрическим  $SiO_2$ . Эта особенность более ярко выражена в спектрах обоих «исходных» образцов КМ-15 и КМ-45, и проявляется в виде хорошо различимого пика при 533 эВ наблюдается в спектрах обоих. Эти результаты хорошо согласуются с проведенным выше сравнительным анализом тонкой структуры  $L_{2,3}$  края поглощения кремния в диапазоне оксида кремния (энергии фотонов выше 104 эВ) как в виде локального окружения атомами кислорода.

Таким образом, становится ясно, что верхняя часть массива КМ, сформированного методом МСХТ, является более текстурированной (структурированной) и здесь высока вероятность нахождения различных отклонений от стехиометрического  $SiO_2$  (например, плотная упаковка Si-O тетраэдров для термически выращенной эталонной пленки  $SiO_2$ ) включая субоксиды, что подтверждается спектрами XANES края  $L_{2,3}$  поглощения кремния (см. рисунок 3.14). По сравнению с верхней частью нижняя (более глубокая) часть КМ не сильно текстурирована и отклонение от стехиометрического  $SiO_2$  здесь менее вероятно. Подавление сигнала при 533 эВ

для «модифицированных» частей образцов, на рисунке 3.14 является доказательством этого.

Сравнительный анализ куполообразных линий XANES спектров К края поглощения кислорода, измеренных на КМ ( $h\nu > 534$  эВ) и тонкой структуры эталона  $\text{SiO}_2$ , подтверждает рыхлый характер естественного оксида, покрывающего поверхность микроструктур [113].

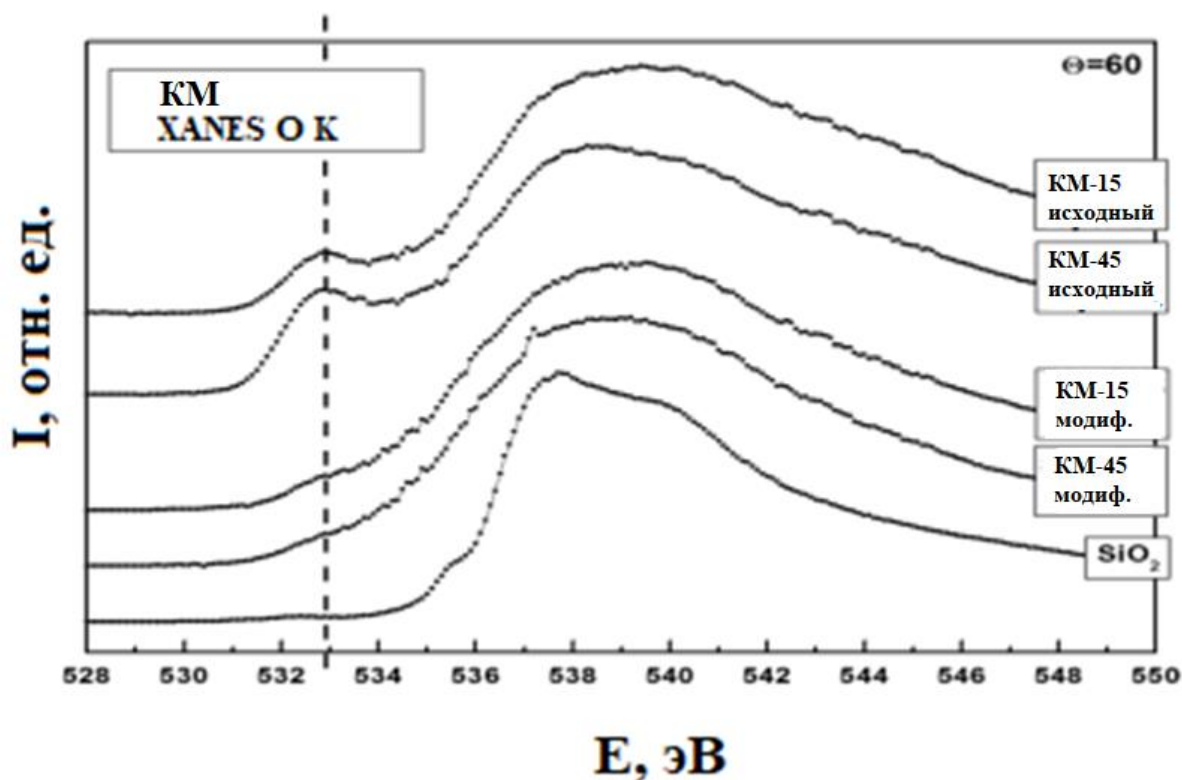


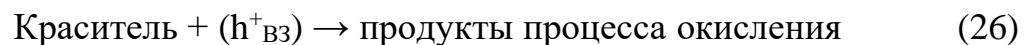
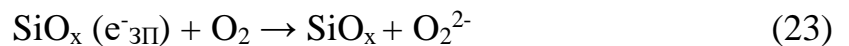
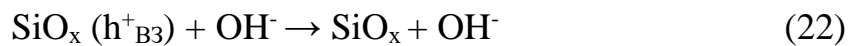
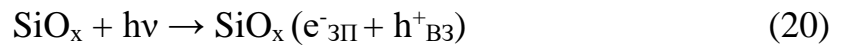
Рисунок 3.14 – Спектры XANES вблизи К края поглощения кислорода для массивов КМ и термически выращенной эталонной пленки  $\text{SiO}_2$

Стоит отметить, что метод XANES спектроскопии также позволяет проводить измерение спектров рентгеновского поглощения и у более глубокого основного К края поглощения кремния, глубина зондирования для которого, согласно источникам [114], была определена в районе 65 нм. Такие измерения полезны, но оказались бы недостаточно информативными относительно состава поверхности КМ.

Таким образом, метод XANES является простым, высокочувствительным методом исследования поверхности структур с высокоразвитой морфологией. Локальное расположение атомов кремния и кислорода свидетельствуют о наличии однородной пленки субоксида кремния толщиной не более 10 нм на поверхности верхнего слоя КМ и в нижней части структур, близкой к подложке. Результаты проведенных исследований подтверждают однородность фазового состава стенок и электронной структуры по всей длине КМ,

полученных методом МСХТ. Следовательно, возможность управляемого получения КМ с заданными структурными и электронными свойствами дает возможность использования данных структур в качестве фотокатализаторов для генерации водорода.

Исходя из этого можно предположить, что механизм генерации водорода при взаимодействии на поверхности кремниевых микроструктур с водой или водными растворами может быть описан как комплекс реакций интенсивного окисления активной микроструктурированной поверхности фотокаталитического разложения воды. При этом вклад фотокаталитического разложения воды является существенным при использовании высоколегированных КМ n-типа проводимости. Уравнения реакций генерации водорода при фотокаталитическом разложении воды с помощью субоксида кремния можно записать следующим образом:



Вклад реакций фотокаталитического разложения воды на субоксиде кремния является не высоким по причине нестабильности этой фазы, которая перестает быть активной и вносить вклад в увеличение генерации водорода при достижении стехиометрической фазы диоксида кремния.

### 3.3 Результаты исследования оптических свойств кремниевых микроструктур

Для определения влияния условий формирования на оптические свойства КМ были исследованы спектры комбинационного рассеяния и отражения кремниевых микроструктур, сформированных на кремниевых подложках p- и n-типа.

На рисунке 3.15 показаны спектры комбинационного рассеяния света исходной кремниевой подложки и образцов КМ p-типа, полученных при

различных временах МСХТ. Из представленного графика следует, что с ростом длины КМ наблюдается все большее смещение основного пика кремния ( $520\text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область, с  $520\text{ см}^{-1}$  до  $500\text{ см}^{-1}$ , что говорит о наличии новых химических связей на поверхности структур, обусловленных пассивацией. Также можно отметить рост полуширины основного пика с ростом толщины слоя КМ, это указывает на образование менее упорядоченной фазы в структуре КМ. Наблюдение квази-аморфной фазы в спектрах КРС связано с процессами окисления поверхности кремниевых микроструктур нитевидной формы до диоксида кремния. В среднем этот процесс происходит с примерно одинаковой скоростью для всех исследованных экспериментальных образцов.

Спектры комбинационного рассеяния света для КМ n-типа проводимости продемонстрировали схожие результаты с КМ p-типа, а именно наличие сдвига основного кремниевого пика комбинационного рассеяния света в низкочастотную область и его уширение. Анализ данных также показал присутствие процессов окисления на поверхности КМ [115, 116].

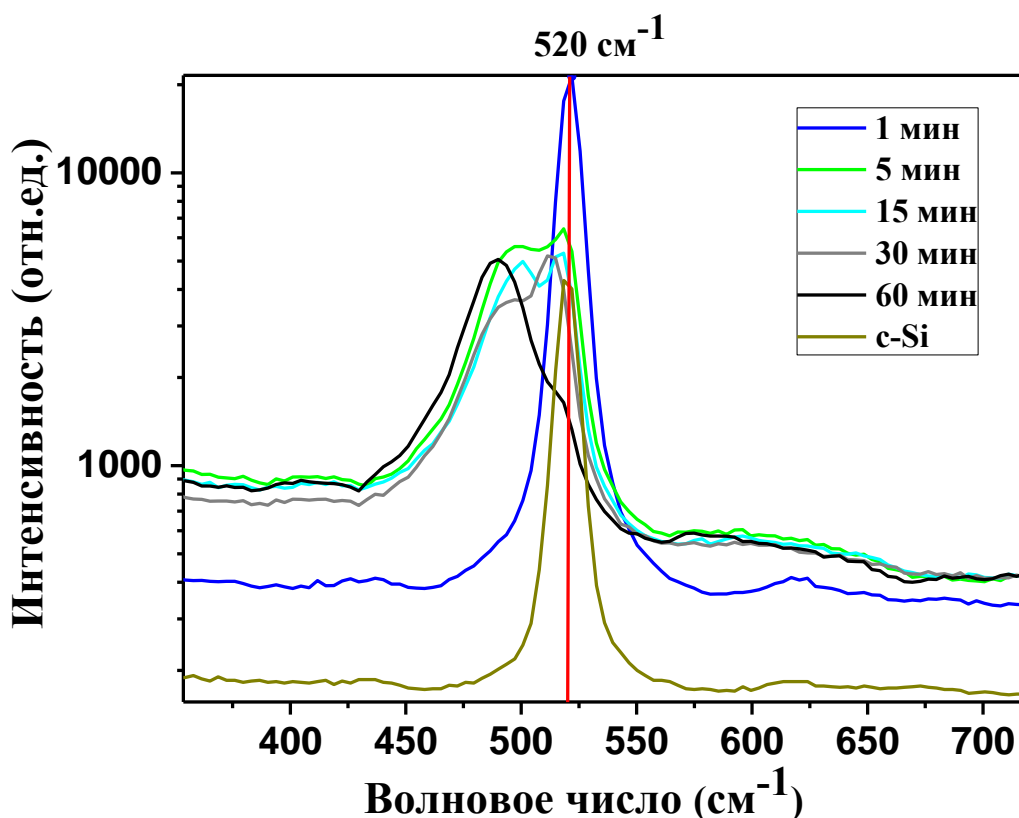


Рисунок 3.15 – Спектры комбинационного рассеяния: образцов КМ, полученных при времени травления – 1-60 минут

Также были измерены спектры полного отражения в широком оптическом диапазоне 300 - 2000 нм для образцов КМ р- и n-типа проводимости. На рисунке 3.16 приведены спектры полного отражения, измеренные для образцов КМ, сформированных на поверхности c-Si пластины р-типа проводимости, а также спектры поверхности исходной подложки с частицами серебра и без. Из сравнительного анализа спектров отражения следует, что полное отражение КМ существенно ниже характеристики исходной подложки. Средний коэффициент отражения в видимой области для подложки c-Si составляет 33,5%, в ИК области 47%, при нанесении серебряных наночастиц среднее значение отражения в видимой области возрастает до 45%, а в ИК области остается практически неизменным, что соответствует утверждению классической теории описания оптических свойств твердых тел. Видно, что серебряные наночастицы формируют однородную металлическую пленку, существенный вклад отражения которой мы наблюдаем, также можно отметить наличие плазмонного пика серебра при длине 332 нм, свидетельствующем об этом.

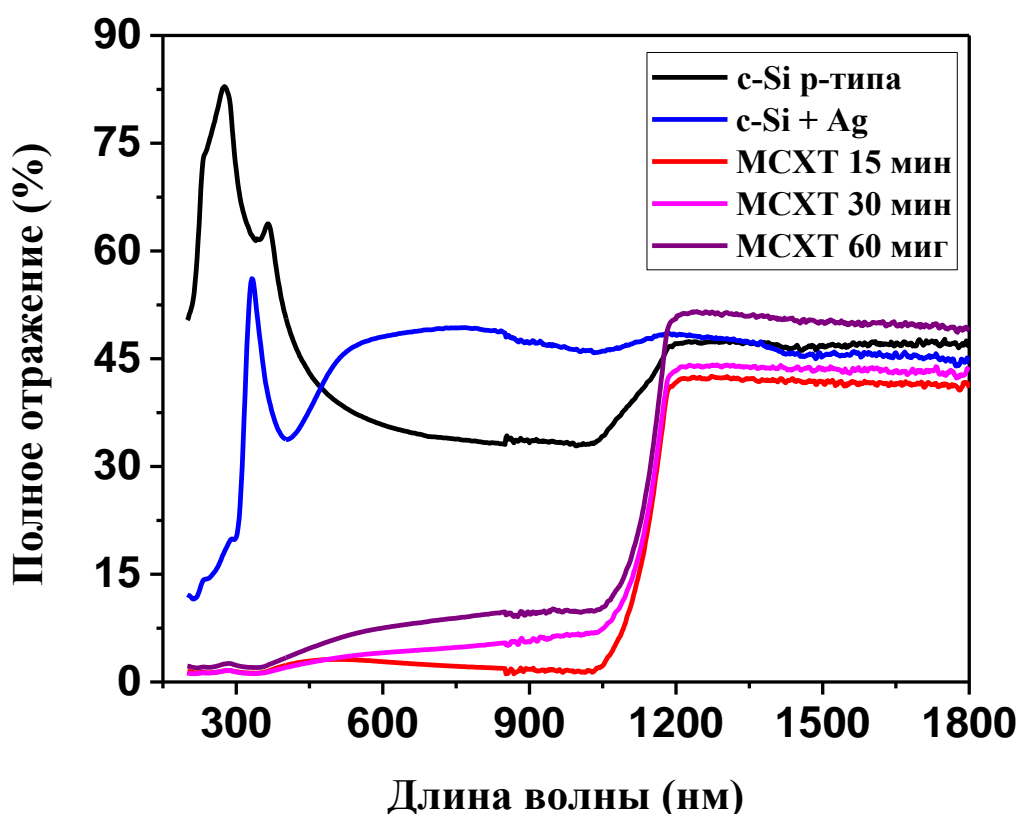


Рисунок 3.16 – Спектры полного отражения кремниевой подложки р-типа проводимости с нанесенными частицами серебра и без, образцов КМ, полученных при времени травления 15, 30 и 60 минут



После формирования в течение 15 минут КМ полное отражение поверхности резко снижается до значения 2% в УФ-видимом диапазоне 300-1000 нм, и незначительно до 40% в ИК и дальнем ИК диапазонах. Как было показано, с увеличением времени травления увеличивается длина КМ. Рост длины КМ приводит к увеличению полного отражения в УФ-видимом-ИК диапазонах. Так, при времени МСХТ 30 минут среднее значение коэффициента полного отражения составило в УФ-видимом диапазоне 5%, а для образца микроструктур, полученном при МСХТ в течение 60 минут – 7%, в ИК и дальнем ИК диапазонах – 44% и 52% соответственно. Стоит отметить, что полное отражение в УФ области спектра для всех образцов КМ сохраняет низкие значения, а в видимой области наблюдается рост, обусловленный ростом диффузной составляющей отражения. Это связано с эффектом локализации света, обусловленным многократным отражением от стенок КМ и дальнейшим поглощением в структуре [117]. Рост отражения в ИК области можно объяснить вкладом рассеяния Ми [118].

На рисунке 3.17 показаны спектры полного отражения образцов КМ, сформированных на поверхности c-Si пластины n-типа проводимости, а также на графике для сравнения приведены спектры поверхности исходной подложки с частицами серебра и без. Как и в случае КМ p-типа проводимости для сформированных структур наблюдается резкое падение отражение в УФ-видимом диапазоне спектра [119, 120].

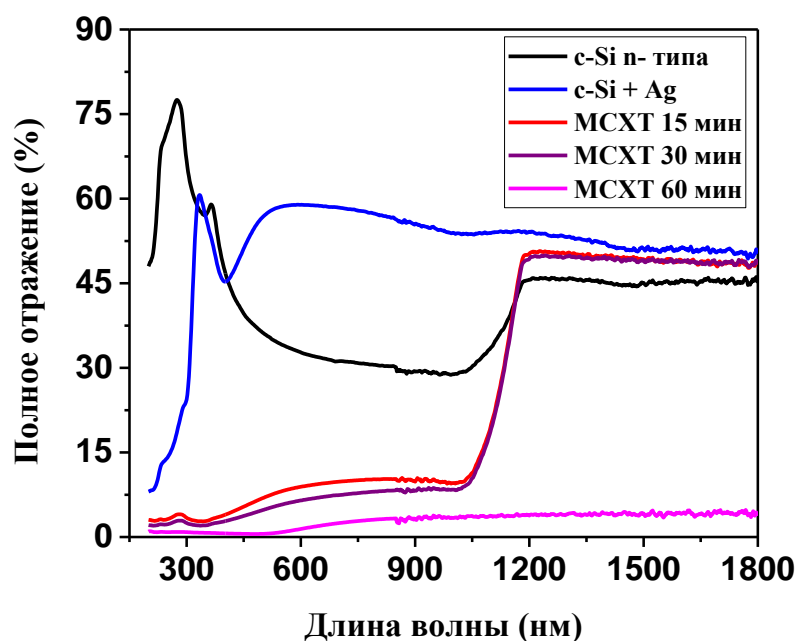


Рисунок 3.17 – Спектры полного отражения кремниевой подложки n-типа проводимости с нанесенными частицами серебра и без, образцов КМ, полученных при времени травления 15, 30 и 60 минут

Средний коэффициент отражения в видимой области для подложки с-Si p-типа составляет 31,9%, в ИК области 45%. В результате осаждения наночастиц серебра на поверхность кремниевой подложки значение отражения в видимой области возрастает до 58,2%, а в ИК области до 53%. Также наблюдается плазмонный пик серебра при длине 332 нм.

Наблюдается следующее: с увеличением времени травления уменьшается значение полного отражения в УФ-видимом-ИК диапазонах. При времени МСХТ 15 минут среднее значение коэффициента полного отражения составило в УФ-видимом диапазоне 6,1%, а для образцов КМ, полученных при МСХТ в течение 30 и 60 минут – 4,8% и 1,3% соответственно.

Значение коэффициента отражения для образцов, полученных при времени МСХТ 15 и 30 минут в ИК и дальнем ИК диапазонах примерно одикова и составляет порядка 49%, а для образца при времени МСХТ 60 минут значение отражения остается неизменным, что может быть артефактом. Слабое отражение КМ, сформированных методом МСХТ обуславливается сильным рассеянием и поглощением света [121].

В настоящем разделе диссертации были представлены результаты исследования оптических свойств одномерных кремниевых микро- и наноструктур, полученных методом МСХТ на поверхности подложек p- и n-типа проводимости. Для этого были использованы такие методики исследования как спектроскопия комбинационного рассеяния света и спектрофотометрия. Показано наличие окисления на поверхности КМ p- и n-типа проводимости. Также из спектров полного отражения для образцов КМ p-типа наблюдается рост отражения в видимой области и ИК области, связанный с эффектом локализации света и вкладом в рассеяние Ми. Коэффициент отражения для образцов КМ n-типа понижается до 1,3% в УФ-видимом диапазоне. Это обуславливается сильным рассеянием и поглощением света.

Далее для исследования оптоэлектронных свойств полученных КМ и оценки ширины запрещенной зоны были измерены и проанализированы спектры полного отражения ВЛ и НЛ образцов КМ n-типа (см. рисунок 3.18).

Из графика видно, что среднее значение коэффициента полного отражения во всем спектральном диапазоне для ВЛ образцов сравнительно ниже чем для НЛ образцов. Например, среднее значение коэффициента отражения в видимой области для ВЛ образцов составляет 18,6%, в ИК области 15,3%, в то время как для НЛ образцов коэффициент отражения принимает значение 16,9% и 19% соответственно. Это связано с наличием большего количества носителей заряда в ВЛ образцах, что не противоречит классической теории.

Для оценки ширины запрещенной зоны образцов исследуемых структур использовалась модель Кубелька-Мунка. Эта теоретическая модель считается одной из наиболее широко используемых моделей расчета и анализа диффузионного отражения полупроводниковых материалов. В случае использования полубесконечных образцов модель Кубелька-Мунка имеет простое решение.

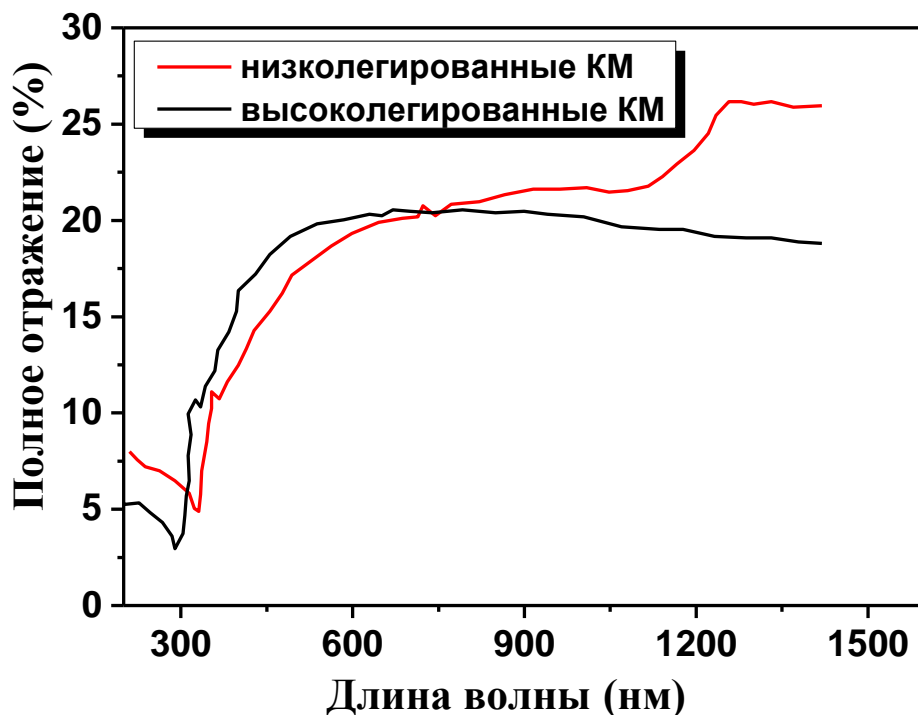


Рисунок 3.18 – Спектры полного отражения для высоко- и низколегированных образцов КМ n-типа

Все геометрические характеристики неоднородного образца описываются единым параметром – коэффициентом рассеяния  $s$ . Диффузионное отражение определяется следующей формулой:

$$R_{\infty} = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left( 2 + \frac{k}{s} \right)} \quad (28)$$

где,  $k$  – коэффициент поглощения образца ( $k = 4\pi k/\lambda$ );  $\lambda$  – длина волны.

Простое решение преобразования Кубелька-Мунка для  $\frac{k}{s}$ :

$$\frac{k}{s} = (1 - R_{\infty})^2 / 2 R_{\infty} \quad (29)$$

Измеренные спектры полного отражения для ВЛ и НЛ образцов КМ были преобразованы с использованием вышеупомянутого уравнения Кубелька-Мунка [122]. Из графика следует, что ширина запрещенной зоны для ВЛ КМ n-типа 2,1 эВ, а для НЛ образца соответственно 1 эВ.

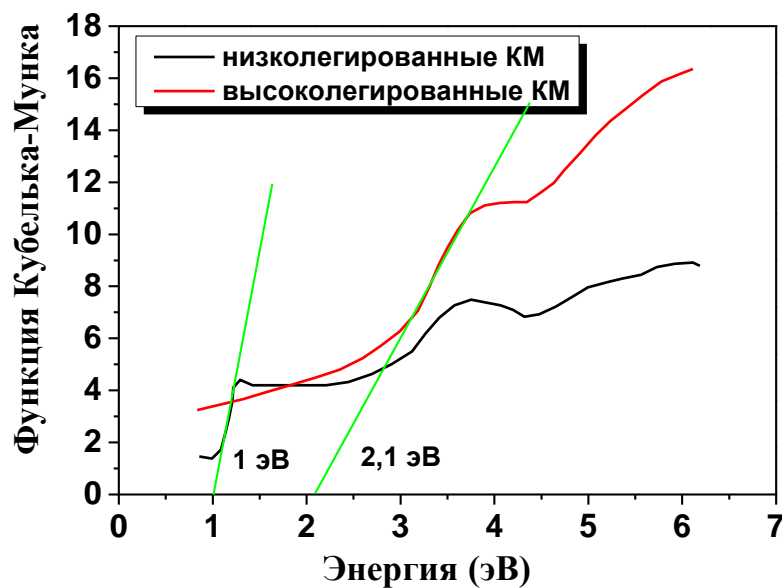


Рисунок 3.19 – График зависимости функции Кубелька-Мунка от энергии для высоко- и низколегированных образцов КМ n-типа

### 3.4 Результаты исследования процессов генерации водорода при взаимодействии нитевидных кремниевых микроструктур, получаемых методом МСХТ с водой

Количество выделяемого водорода на ВЛ и НЛ микроструктурах кремния измерялось с помощью метода газовой хроматографии (см. рисунок 3.20).

Эксперименты проводились в темноте и при освещении монохроматическими источниками света с различной длиной волны. В качестве источников света были использованы диоды зеленого (525 нм), синего (470 нм) цвета и лампа, дающая белый свет. Длительность экспозиции образцов составляла по 140-180 минут в каждом цикле. С помощью системы газовой хроматографии Agilent 7820A определялось количество генерируемого водорода в объеме  $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$  газа.

Как видно из рисунка 3.20 количество генерируемого водорода растет со временем экспозиции для всех образцов ВЛ и НЛ кремниевых микроструктур при освещении, как и ожидалось. Максимальное количество водорода, равное 250 мкл выделяется на ВЛ образцах при освещении белым светом. Данное количество начинает выделяться через 30 минут экспозиции и остается неизменным до 180 минут. По сравнению с ВЛ КМ на НЛ образцах количество водорода в 2 раза ниже, то есть 120 мкл. Это количество водорода начинает выделяться после 120 минут экспозиции. Также вклад в большее выделение водорода на ВЛ КМ может вносить наличие слоя микропористого кремния, который образуется под слоем одномерных КМ на подложках p+-типа проводимости (см. рисунок 3.8).

Большее количество генерируемого водорода на ВЛ образцах по сравнению с НЛ КМ связано, как упоминалось выше, с высокой пористостью и развитой поверхностью ВЛ КМ. Так как поверхность высоколегированных образцов больше развита, то на ней образуется больше пор, больше оборванных связей, которые пассивируются водородом из травящего раствора. Параллельно происходит и окисление поверхности, но оно незначительное по сравнению с пассивацией. Большой выход водорода происходит предположительно за счет разрыва пассивирующих связей на поверхности КМ.

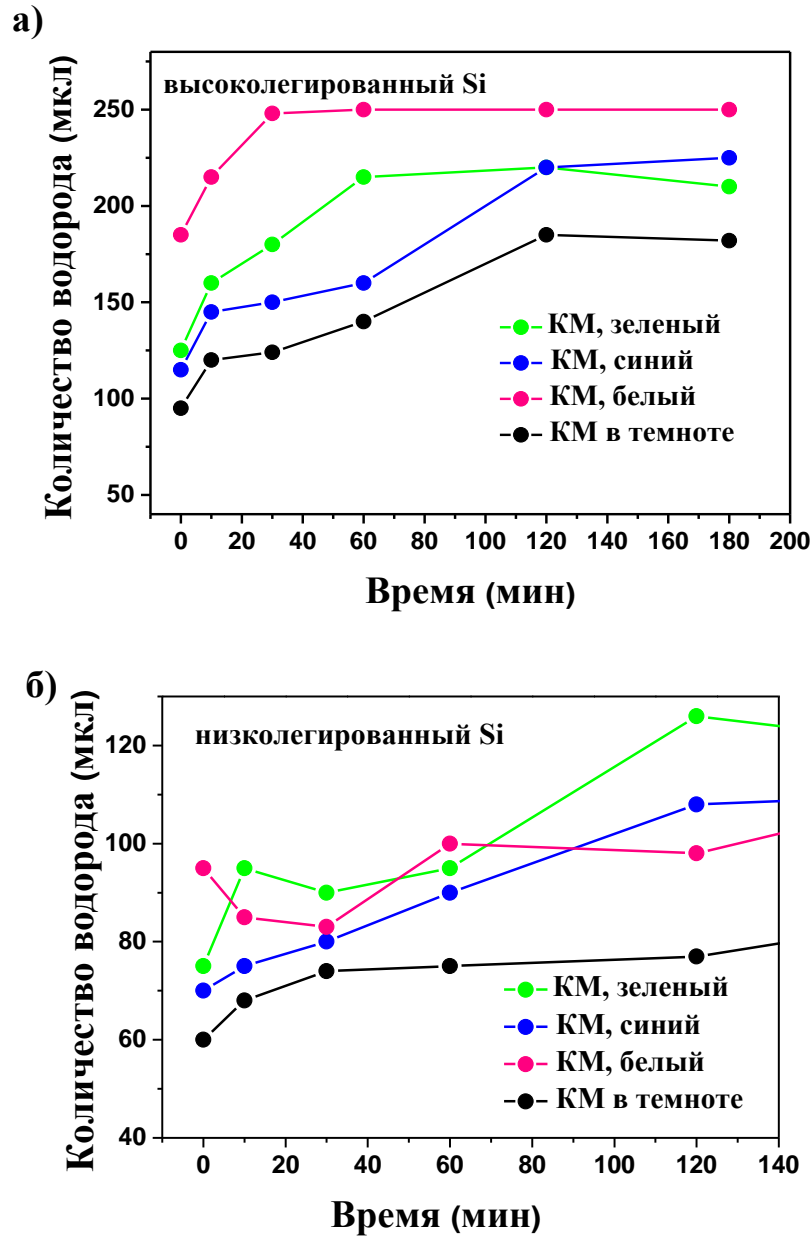


Рисунок 3.20 – Генерация водорода на а) высоко- и б) низколегированных образцах КМ n-типа при различном освещении

Также были проведены эксперименты по наблюдению влияния наличия серебряных наночастиц на количество выделяемого водорода при освещении исследуемых КМ белым светом (см. рисунок 3.21). Для этого были использованы образцы КМ n-типа проводимости, выращенные методом МСХТ двух типов. Образцы первого типа были получены стандартным способом с удалением остаточных наночастиц серебра с поверхности КМ методом погружения в концентрированную азотную кислоту. Образцы же второго типа КМ получались так же, но без удаления частиц серебра. Как показано на рисунке 3.21 количество генерируемого водорода растет со временем экспозиции для обоих типов образцов. Максимальное количество водорода, 550-560 мкл, достигается у образцов с НЧ серебра после 120 минут экспозиции и выходит на насыщение. Это в 2 раза выше по сравнению с результатами, полученными при использовании КМ без НЧ серебра, где насыщение наступает значительно раньше – после 30 минут экспозиции образцов.

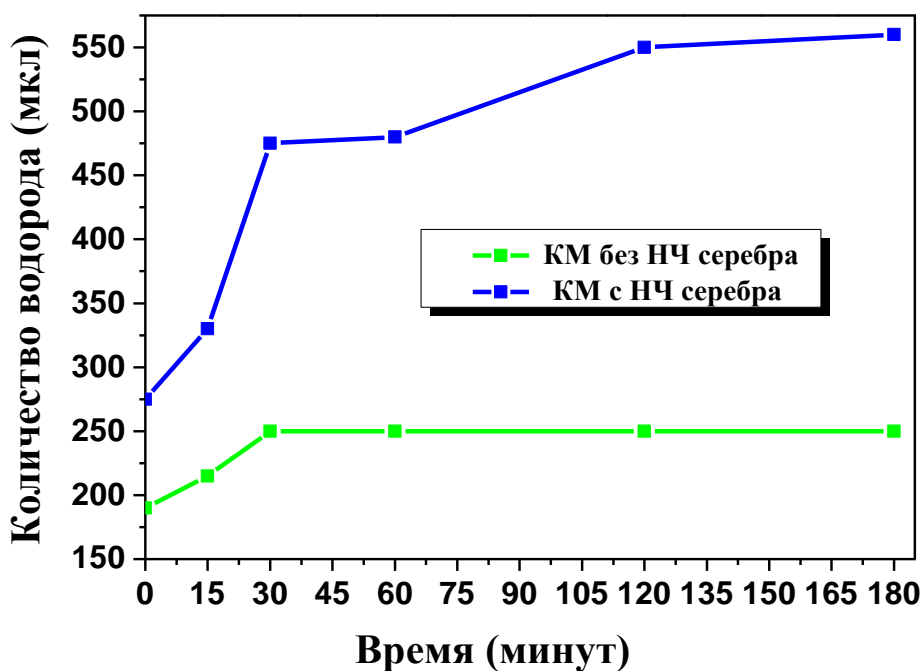


Рисунок 3.21 – Кинетика генерации водорода при освещении образцов ВЛ КМ n-типа с частицами серебра и без

Для более детального понимания роли наночастиц серебра в процессе генерации водорода было рассчитано количество выделяемого водорода с помощью КМ с НЧ серебра при освещении и в темноте (см. рисунок 3.22).

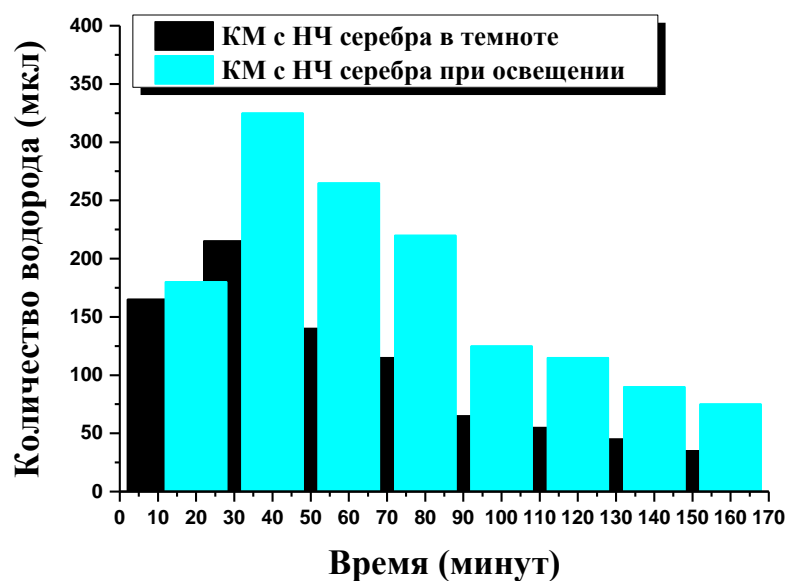


Рисунок 3.22 – Генерация водорода КМ с НЧ серебра при освещении и в темноте

Количество генерируемого водорода измерялось каждые 10 минут. Как видно из рисунка первоначальный рост и стабилизация количества водорода до 50 минут связан с окислительно-восстановительными процессами, происходящими на поверхности КМ. Максимальное значение генерируемого количества водорода достигает 325 мкл и 215 мкл при освещении и в темноте, соответственно. Начиная с 50 минут происходит спад количества генерируемого водорода как при освещении так и в темноте.

Следующие результаты, полученные с помощью методов СЭМ и ИК-спектроскопии позволяют детально понять и выявить причину таких изменений, а также механизм генерации водорода.

Исследования с помощью СЭМ и ИК спектрометрии также использовались для мониторинга поверхности и морфологии получаемых КМ до и после газовой хроматографии. Как упоминалось ранее в среднем все эксперименты проводились в течение трех часов. В результате из представленных изображений СЭМ видно, что после 3 часовой обработки газовой хроматографией поверхность первоначально пористых структур КМ окисляется.

Генерация водорода происходит в течение 2 часов. Затем идет насыщение процесса и в конце генерация вовсе останавливается. Процесс окисления поверхности после газовой хроматографии подтверждают и результаты ИК спектрометрии.

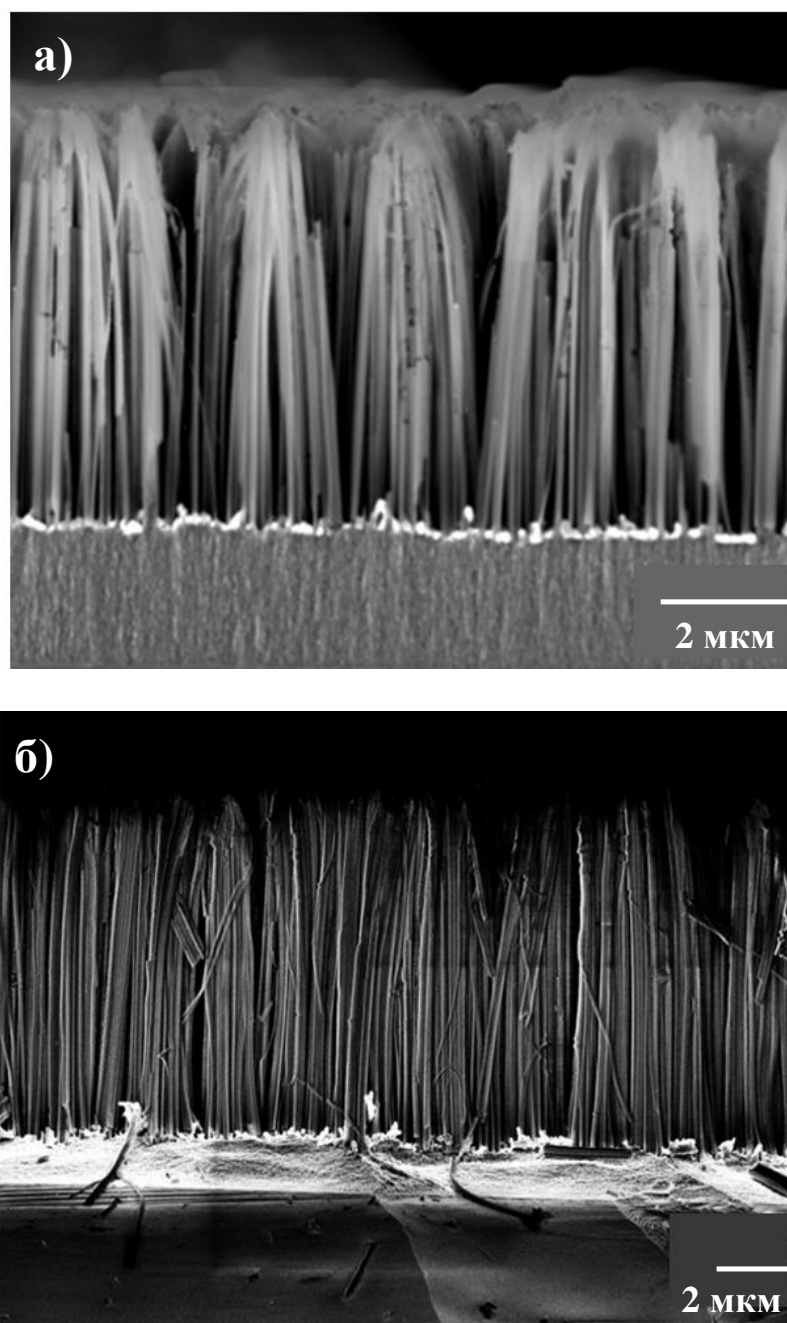


Рисунок 3.23 – Изображение СЭМ массивов ВЛ КМ n-типа с НЧ серебра до (а) и (б) после газовой хроматографии в течение 3 часов

В ИК спектрах пропускания КМ до газовой хроматографии, представленных на рисунке 3.24 присутствуют Si-H связи, которые отражаются в виде колебательных мод Si-H при 620, 785, 910 и 2090  $\text{см}^{-1}$ . После трех часовой газовой хроматографии все связи кремния с водородом Si-H<sub>2</sub>, Si-H исчезают и наблюдается появление Si-OH, Si-O-Si мод при 875, 962 и 1076  $\text{см}^{-1}$ . Эти результаты являются четким свидетельством того, что поверхность КМ преимущественно окисляется по всей длине микроструктур.



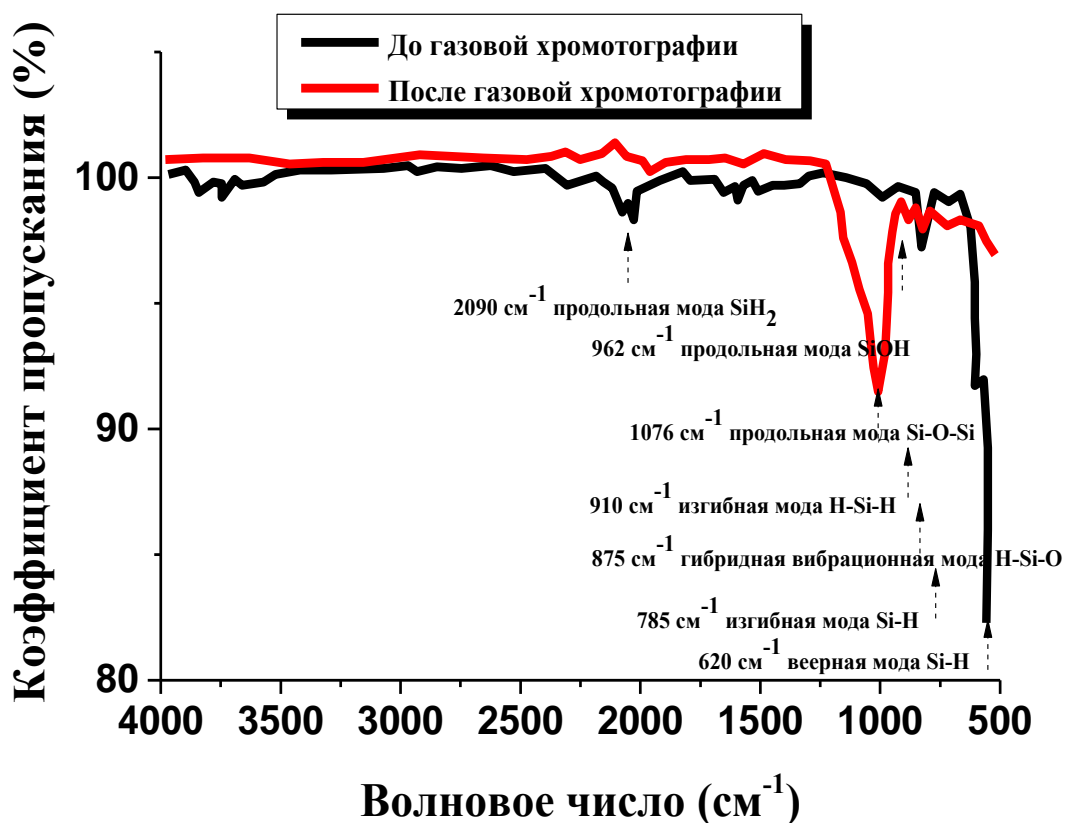


Рисунок 3.24 – ИК спектр массивов ВЛ КМ n-типа с НЧ серебра до и после газовой хроматографии

Таким образом, мы видим, что окисление поверхности КМ преобладает при генерации водорода, о чем свидетельствуют полученные результаты исследований СЭМ и ИК спектрометрии.

Реакции окисления кремния в воздухе и в щелочной водной среде выглядят следующим образом:

На аноде:



На катоде:



Полная реакция:



Как видно из реакций (30) - (32), при окислении кремния дырки аннигилируются на кремниевом аноде. В результате на поверхности кремниевой подложки образуется слой диоксида кремния и происходит генерация водорода [123].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Детально исследовано влияние условий формирования металл-стимулированного химического травления на структуру результирующих кремниевых микроструктур и морфологию их поверхности. Установлено, что скорость роста КМ на подложке n-типа в 3,5 раза превышает скорость травления кремниевой монокристаллической подложки p-типа. Она изменяется в диапазоне  $0,8-0,9 \pm 0,01$  мкм/мин и  $1,1-1,4$  мкм/мин  $\pm 0,01$  для КМ, полученных при осаждении серебра в течение 15 и 30 секунд соответственно.

2. Определено, что объемное соотношение 10:1 для 5М HF и  $H_2O_2(30\%)$  является оптимальным составом электролита для МСХТ, при травлении в котором происходит более интенсивное растворение кремния и формируются упорядоченные вертикальные микроструктуры.

3. Установлено, что для КМ полученных на кремнии n-типа наблюдается увеличение пористости с увеличением времени травления. Пористость образцов КМ возрастает с  $40 \pm 4$  % при времени МСХТ 5 минут до  $50 \pm 5$  % при длительности травления 10 минут. Оптимальным временем осаждения наночастиц серебра для получения КМ на кремнии n-типа является длительность в 15 секунд.

4. Показано, что коэффициент полного отражения света в УФ области спектра в КМ, полученных методом МСХТ, для всех образцов сохраняет низкие значения в диапазоне 5-7%, а в видимой области наблюдается возрастание коэффициента, обусловленное ростом диффузной составляющей отражения. Это связано с эффектом локализации света, обусловленным многократным отражением от стенок вертикально ориентированных КМ, и дальнейшим поглощением в структуре. Рост отражения в ИК области объясняется вкладом рассеяния Ми.

5. Из анализа спектров КРС КМ, установлено что с ростом длины КМ наблюдается все большее смещение основного пика кремния в низкочастотную область, с  $520 \text{ см}^{-1}$  до  $500 \text{ см}^{-1}$ , что говорит о наличии новых химических связей на поверхности структур, обусловленных пассивацией поверхности. Также рост полуширины основного пика КРС с ростом толщины слоя КМ указывает на образование менее упорядоченной фазы в структуре КМ. Наблюдение квази-аморфной фазы в спектрах КРС связано с процессами окисления поверхности КМ до диоксида кремния. В среднем этот процесс происходит с примерно одинаковой скоростью для всех исследованных экспериментальных образцов.

6. Экспериментально показано, что при выращивании КМ на поверхности высоколегированных подложек n-типа, дополнительно между массивом КМ и кремниевой подложкой образуется слой пористого кремния. Таким образом, увеличивается удельная площадь активной поверхности кремниевой

микроструктуры. Наличие такой развитой поверхности у высоколегированных кремниевых микроструктур приводит к увеличению количества генерируемого водорода при взаимодействии КМ с водой в ~2 раза по сравнению с КМ на поверхности низколегированного кремния n-типа проводимости. Большой выход водорода происходит предположительно за счет разрыва пассивирующих Si-H связей на поверхности КМ.

7. Согласно результатам исследований поверхности КМ методом XANES локальное расположение атомов кремния и кислорода свидетельствуют о наличии однородной пленки субоксида кремния ( $\text{SiO}_x$ ) толщиной не более 10 нм на поверхности верхнего слоя КМ и в нижней части структур, близкой к подложке. Это подтверждает предположение о том, что генерация водорода при взаимодействии КМ с водой также осуществляется за счет реакции фотоиндуцированного разложения воды на поверхности  $\text{SiO}_x$ . Вклад фотокаталитического разложения воды за счет присутствия субоксида кремния  $\text{SiO}_x$  в процесс генерации водорода ниже чем у процесса окисления поверхности, поскольку субоксид кремния нестабилен и современем принимает устойчивый стехиометрический вид  $\text{SiO}_2$ .

8. Показано, что реакцию серебряного зеркала можно успешно использовать для максимального покрытия развитой поверхности кремниевых микроструктур, полученных металл-стимулированным химическим травлением.

9. Установлено, что после МСХТ в массивах кремниевых микроструктур присутствуют остаточные частицы серебра, их наличие увеличивает генерацию водорода на ~10% при освещении белым светом. В этом случае наночастицы серебра выполняют роль дополнительных центров рассеяния. Экспериментально показано, что генерация водорода при взаимодействии КМ с водой в темноте происходит за счет окисления поверхности КМ, а при освещении не только за счет окисления, но из-за процесса переноса зарядов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Покутний С.И. Кванто-размерный эффект Штарка в квазиульмерных полупроводниковых структурах // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 9. – 1120-1124 с.
- 2 Münzer H.-J., Mosbacher M., Bertsch M., Zimmermann J., Leiderer P., Boneberg J. Local field enhancement effects for nanostructuring of surfaces // Journal of microscopy. – 2001. – Vol.202. – P. 129-135.
- 3 Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Applied Physic Letters – 1990. – Vol.57. – P. 1046-1048.
- 4 Koshida N., Koyama H. Visible electroluminescence from porous silicon // Applied Physic Letters – 1992. – Vol.60. – P. 347.
- 5 Lugo J.E., Lopez H.A., Chan S., Fauchet P.M. Porous silicon multilayer structures: a photonic band gap analysis // Journal of Applied Physics – 2002. – Vol.91, № 8. – P. 4966.
- 6 Wei J., Buriak J., Siuzdak G. Desorption – ionization mass spectrometry on porous silicon // Nature. – 1999. – Vol.399. – P. 243-246.
- 7 Котковский Г.Е., Кузищин Ю.А., Мартынов И.Л., Набиев И.Р., Чистяков А.А. Фотофизические свойства пористого кремния и его применение в технике и биомедицине // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4, № 2 – 174-192 с.
- 8 Granitzer P., Rumpf K. Paramagnetic and superparamagnetic silicon nanocomposites. – Switzerland: Springer International Publishing, 2014. – P. 2-9.
- 9 Chang H., Sun S.-Q. Silicon nanoparticles: preparation, properties, and applications // Chinese Physics B. – 2014. – Vol.23, № 8. – P. 088102.
- 10 Tsakalakos L. Nanostructures for photovoltaics // Materials Science and Engineering. – 2008. – Vol.62. – P. 175-189.
- 11 Priolo F., Gregorkiewicz T., Matteo G., Krauss T. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics // Nature nanotechnology. – 2014. – Vol. 9. – P. 19-32.
- 12 Yogeswaran U., Chen S. A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanowires as sensing material // Sensors. – 2008. – Vol. 8, № 1. – P. 290-313.
- 13 Cui Y., Duan X.F., Hu J.T., Lieber C.M. Doping and electrical transport in silicon nanowires // Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol.104. – P. 5213-5216.
- 14 Huang Z., Fang H., Zhu J. Fabrication of silicon nanowire arrays with controlled diameter, length, and density // Advanced Materials. – 2007. – Vol.19. – P. 744-748.
- 15 Holmes J.D., Johnston K.P., Doty R.C., Korgel B.A. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires // Science. – 2000. – Vol.287. – P. 1471-1473.

- 16 Lombardi I., Hochbaum A., Yang P., Carraro C., Maboudian R. Synthesis of high density, size-controlled Si nanowire arrays via porous anodic alumina mask // *Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol.18. – P. 988-991.
- 17 Bauer J., Fleischer F., Breitenstein O., Schubert L., Werner P., Gösele U., Zacharias M. Electrical properties of nominally undoped silicon nanowires grown by molecular-beam epitaxy // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol.90. – P. 012105.
- 18 Pan H., Lim S., Poh C., Sun H., Wu X., Feng Y., Lin J. Growth of Si nanowires by thermal evaporation // *Nanotechnology*. – 2005. – Vol.16. – P. 417.
- 19 Kuang Y., Vece M., Rath J., Van Dijk L., Schropp R. Elongated nanostructures for radial junction solar cells // *Reports on Progress in Physics*. – 2013. – Vol.76. – P. 106502-106531.
- 20 Kuo C., Gau C. Vapor-solid-solid growth of crystalline silicon nanowires using anodic aluminum oxide template // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol.519. – P. 3603-3607.
- 21 Zhong Z., Yang C., Lieber C.–Oxford, London, UK: Nanosilicon. Elsevier, 2007. – P. 176-214.
- 22 Choi H. *Nanoscience and Technology*. – Berlin Springer-Verlag, 2012. – P. 555-562.
- 23 Cui Y., Lauhon L., Gudixsen M., Wang J., Lieber C. Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol.78. – P. 2214-2216.
- 24 Sivakov V.A., Scholz R., Syrowatka F., Falk F., Gosele U., Christiansen S. Silicon nanowire oxidation: the influence of sidewall structure and gold distribution // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol.20. – P. 405607.
- 25 Niu J., Sha J., Yang D. Silicon nanowires fabricated by thermal evaporation of silicon monoxide // *Physica E*. – 2004. – Vol. 23. – P. 131-134.
- 26 Archer N.J. *Chemical vapour deposition // Physics in technology* – 1979. – Vol. 10. – P. 152-161.
- 27 Algun G. An investigation of electrical properties of porous silicon // *Turkish Journal of Physics*. – 1999. – Vol.23. – P. 789-797.
- 28 Трегулов В.В. Пористый кремний монография. – Рязань, 2011. – 124 с.
- 29 Li X., Bohn P. Metal-assisted chemical etching in HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produces porous silicon // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol.77. – P. 2572-2574.
- 30 Li X. Metal assisted chemical etching for high aspect ratio nanostructures: A review of characteristics and applications in photovoltaics // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2012. – Vol.16. – P. 71-81.
- 31 Nassiopoulou A., Gianneta V., Katsogridakis C. Si nanowires by a single-step metal-assisted chemical etching process on lithographically defined areas: formation kinetics // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – Vol.6. – P. 597-604.
- 32 Qu Y., Liao L., Li Y., Zhang H., Duan X. Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires // *Nano Letters*. – 2009. – Vol.9.– P. 4539-4543.

- 33 Huang Z., Geyer N., Werner P., De Boor J., Gösele U. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review // *Advanced Material*. – 2011. – Vol.23. – P. 285-308.
- 34 Ngqoloda S. Vertically aligned silicon nanowires synthesised by metal assisted chemical etching for photovoltaic applications. – University of the Western Cape, 2015.
- 35 Sadrnezhad S., Ahmadi E., Mozammel M. Kinetics of silver dissolution in nitric acid from Ag-Au<sub>0.04</sub>-Cu<sub>0.10</sub> and Ag-Cu<sub>0.23</sub> scraps // *Journal of Material Science and Technology*. – 2006. – Vol.22. – P. 696-700.
- 36 Chartier C., Bastide S., Levy-Clement C., Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol.53. – P. 5509-5516.
- 37 Razek S., Swillam M., Allam N. Vertically aligned crystalline silicon nanowires with controlled diameters for energy conversion applications: Experimental and theoretical insights // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol.115. – P. 194305-194313.
- 38 Hochbaum A., Gargas D., Hwang Y., Yang P. Single crystalline mesoporous silicon nanowires // *Nano Letters*. – 2009. – Vol.9. – P. 3550-3554.
- 39 Peng K., Zhang R., Lee S. Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching // *Advanced Functional Material*. – 2008. – Vol.18. – P. 3026-3035.
- 40 Khorasaninejad M., Walia J., Saini S. Enhanced first-order Raman scattering from arrays of vertical silicon nanowires // *Nanotechnology*. – 2012. – Vol.23. – P. 275706-275712.
- 41 Wang Z., Chen X., Yan Q., Zhang J. Raman study on thermal conductivity of oxide-coated silicon nanowires // *Europhysics letters*. – 2012. – Vol.100. – P. 14002-14005.
- 42 Gonchar K., Golovan L., Timoshenko V., Sivakov V., Christiansen S. Effects of light localization in photoluminescence and Raman scattering in silicon nanostructures // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2010. – Vol.74. – P. 1712-1714.
- 43 Piscanec S., Cantoro M., Ferrari A., Zapien J., Lifshitz Y., Lee S., Hofmann S., Robertson J. Raman spectroscopy of silicon nanowires // *Physical Review B*. – 2003. – Vol.68. – P. 241312-241315.
- 44 Wang R., Zhou G., Liu Y., Pan S., Zhang H., Yu D., Zhang Z. Raman spectral study of silicon nanowires: high-order scattering and phonon confinement effects // *Physical Review B*. – 2000. – Vol.61. – P. 16827-16832.
- 45 Adachi M., Anantram M., Karim K. Optical properties of crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires // *Nano Letters*. – 2010 – Vol.10. – P. 4093-4098.
- 46 Bachtouli N., Aouida S., Bessais B. Formation mechanism of porous silicon nanowires in HF/AgNO<sub>3</sub> solution // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – Vol.187. – P. 82-85.

- 47 Syu H., Shiu S., Lin C Silicon nanowire/organic hybrid solar cell with efficiency of 8.40% // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2012. – Vol.98. – P. 267-272.
- 48 Wanekaya A.K., Chen W., Myung N.V., Mulchandani A. Nanowire-based electrochemical biosensors // *Electroanalysis*. – 2006. – Vol.18, № 6. – P. 533-550.
- 49 Patolsky F., Lieber C.M. Nanowire nanosensors // *Materials Today*. – 2005. – Vol.8, № 4. – P. 20-28.
- 50 Kayes B.M., Atwater H.A., Lewis N.S., Comparison of the device physics principles of planar and radial junction nanorodsolar cells // *Journal of Applied Physics* – 2005. – Vol.20. – P. 114302.
- 51 Conte M., Di Mario F., Iakobazzi A., Matucci A., Moreno A., Rochetti M. Hydrogen as future energy carrier: the ENEA point of view on technology and application prospects // *Energies*. – 2009. – Vol.2. – P. 150-179.
- 52 <https://habr.com/ru/company/toshibarus/blog/428511/> . Водородная энергетика: начало большого пути. Блог компании Toshiba, Энергия и элементы питания, Экология
- 53 Крылов О.В. Промышленные методы получения водорода // *Катализ в промышленности*. – 2007. – № 2. – С. 13-29.
- 54 Угрюмов О.В., Яруллин Р.С., Васюков С.И., Ткачева В.Э. Электролитический водород: развитие технологии генерации, ключевые направления совершенствования электролиза // *Вестник технологического университета*. – 2018. – Т.21, № 4.
- 55 Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // *Chemical Society Reviews* – 2009. – Vol.38. – P. 253-278.
- 56 Hakki A., Schneider J., Bahnemann D. Photocatalysis: fundamentals and perspectives. – Cambridge, UK: RSC Energy and environment series, *Understanding the chemistry of photocatalytic processes*, Chapter 2, 2016.
- 57 Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. – 1975. – Т. 1.
- 58 Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results // *Chemical Review*. – 1995. – Vol.95. – P. 735-758.
- 59 Changqing Z., Maojun Z., Zuzhou X., Hong L., Wenzhong S. Electrochemically etched triangular pore arrays on GaP and their photoelectrochemical properties from water oxidation // *International journal of hydrogen energy*. – 2014. – Vol.39. – P. 10861-10869.
- 60 Yasser A.Sh, Khan U.M. Visible light active carbon modified n-TiO<sub>2</sub> for efficient hydrogen production by photoelectrochemical splitting of water // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol.33. – P. 1118-1126.
- 61 Bard A. Photoelectrochemistry // *Science*. – 1980. – Vol.207. – P. 139-144.
- 62 Gratzel M. – New York: Energy resources through photochemistry and catalysis, Academic Press, 1983.



63 Zhang H., Lv X., Li Y., Wang Y., Li J. P-25 graphene composite as a high performance photocatalyst // American Chemical Society Nano. – 2010. – Vol.4. – P. 380.

64 Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V., Varma A. An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO<sub>2</sub> powder surface // Chemical physics letters. – 1993. – Vol.205, № 1. – P. 55-61.

65 Gao W., Wang M., Ran C., Li L. Facile one-pot synthesis of MoS<sub>2</sub> quantum dots-graphene-TiO<sub>2</sub> composites for highly enhanced photocatalytic properties // Chemical Communication. – 2015. – Vol.51. – P. 1709-1712.

66 Wu S., Wang P., Cai Y., Liang D., Ye T., Tian Z., Liu J., Liang C. Reduced graphene oxide anchored magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic activity // Royal Society of Chemistry Advances. – 2015. – Vol.5. – P. 9069-9074.

67 Chen L., Xie L., Wang M., Ge X. Preparation of three-dimensional inverse opal SnO<sub>2</sub>/graphene composite microspheres and their enhanced photocatalytic activities // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol.3. – P. 2991-2998.

68 Chen X., Liu L., Yu P.Y., Mao S.S. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals // Science. – 2011. – Vol.331. – P. 746.

69 Akhavan O., Choobtashani M., Ghaderi E. Protein degradation and RNA efflux of viruses photocatalyzed by graphene-tungsten oxide composite under visible light irradiation // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – P. 9653-9659.

70 Hou Y.D., Laursen A.B., Zhang J.S., Zhang G.G., Zhu Y.S., Wang X.C. Layered nanojunctions for hydrogen-evolution catalysis // Angewandte Chemie, International Edition. – 2012. – Vol.52. – P. 3621-3625.

71 Shao M.W., Cheng L., Zhang X., Ma D.D., Lee S.T. Excellent photocatalysis of HF-treated silicon nanowires // Journal of American Chemical Society. – 2009. – Vol.131. – P. 17738-17739.

72 Akhavan O., Ghaderi E. Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO<sub>2</sub> thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol.113. – P. 20214-20220.

73 Wang X. C., Maeda K., Thomas A., Takanabe K., Xin G., Carlsson J. M., Doman K. and Antonietti M. A. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light // Nature Materials. – 2009. – Vol.8. – P. 76-80.

74 Ермұхамед Д., Мұсабек Г.К., Диханбаев К.К., Байғанатова Ш.Б., Сиваков В.А. Жартылайөткізгіштік материалдар негізіндегі фотокатализ процесстерін зерттеу мен қолдануға қатысты заманауи жетістіктер // Известия НАН РК. Серия «Химия и технологии». – Алматы, 2017. – № 4 (424). – С. 26-38.

75 Ермұхамед Д. Современные полупроводниковые материалы для фотокатализа // Доклады X Международной студенческой конференции

“Современные глобальные тренды: вызовы и риски для Центральной Азии”. – Алматы. – 2018. – С. 401-409.

76 Litvinenko S., Alekseev S., Lysenko V., Venturello A., Geobaldo F., Gulina L., Kuznetsov G., Tolstoy V., Skryshevsky V., Garrone E., Barbier D. Hydrogen production from nano-porous Si powder formed by stain etching // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol.35. – P. 6773.

77 Liu D., Li L., Gao Ya., Wang Ch., Jiang J., Xiong Yu. The nature of photocatalytic “water splitting” on silicon nanowires // Angewandte Chemie International Edition – 2015. – Vol.54. – P. 2980-2985.

78 Song H. Liu D., Yang J., Wang L., Xu H., Xiong Yu. Highly crystalline mesoporous silicon spheres for efficient visible photocatalytic hydrogen evolution // Chemistry of Nanomaterials for energy, biology and more – 2017. – Vol.3, № 1. – P. 22-26.

79 Dai F., Zai J., Yi R., Gordin M. L., Sohn H., Chen Sh., Wang D. Bottom-up synthesis of high surface area mesoporous crystalline silicon and evaluation of its hydrogen evolution performance // Nature Communications. – 2014. – Vol.5. – P. 1-11.

80 Qu Y., Zhou H., Duan X. Porous silicon nanowires // Nanoscale. – 2011. – Vol.3. – P. 4060-4068.

81 Ермұхамед Д. Наноқұрылымды кремнийдің фотокаталитикалық қасиеттерін зерттеудегі жаңа ғылыми жетістіктер // Сборник тезисов международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби әлемі». – Алматы, 2017. – С. 287.

82 Ермұхамед Д. Кремниевые нанонити в качестве фотокатализатора для генерации водорода // Сборник тезисов международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби әлемі». – Алматы, 2019. – С. 200.

83 Mussabek G., Yermukhamed D., Shokobaeva G., Amirkhanova G., Sivakov V. Silicon nanostructures for solar hydrogen generation: advantage and perspectives // Proceedings of 19<sup>th</sup> International multidisciplinary scientific geoconference SGEM. – Albena, 2019. – Vol.19, Issue 6.1. – P. 395-400.

84 Zeiss Ultra 55 Scanning electron microscope. <http://camcor.uoregon.edu/equipment/zeiss-ultra-55-scanning-electron-microscope/>. 15.08.2011.

85 Field emission scanning electron microscope. [https://www.mb.uni-siegen.de/lot/lehrstuhl/ausstattung/fesem\\_en.html?lang=en](https://www.mb.uni-siegen.de/lot/lehrstuhl/ausstattung/fesem_en.html?lang=en). 15.08.2011.

86 FESEM Ultra55. <https://cns1.rc.fas.harvard.edu/tool/fesem-ultra55/>. 2020.

87 ИК-Фурье спектрометр Tensor 27. <http://www.ckp.tsu.ru/about/equipment/7/908/>. 2020.

88 ИК-Фурье спектрометр Bruker Tensor 27, совмещенный с ИК микроскопом Hyperion 1000. <https://ssau.ru/matbaza/device-112>. 2020.

89 [www.brukeroptics.com](http://www.brukeroptics.com)

- 90 Никитин В.А. Спектрофотометр: физическая энциклопедия / под ред. А.М. Прохорова — М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. — Т. 4. — С. 626-704.
- 91 Unix instruments. <http://www.unix-i.ru>. 2010.
- 92 JASCO V-670.  
<http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/2153/JASCO/V-670/>.  
2020
- 93 Lesson 1. Basic of Raman scattering.  
<https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html>. 2020.
- 94 Википедия. Свободная энциклопедия. [www.wikipedia.kz](http://www.wikipedia.kz). 14.01.2020.
- 95 Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа. [www.nnlot.kz](http://www.nnlot.kz). 2018.
- 96 Синхотронное излучение. <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
- 97 Synchrotron radiation and storage rings. [https://www.helmholtz-berlin.de/projects/berlinpro/erl-intro/syrad-and-sr\\_en.html](https://www.helmholtz-berlin.de/projects/berlinpro/erl-intro/syrad-and-sr_en.html).
- 98 Electron storage ring for synchrotron radiation, Berlin (BESSI II).  
<http://www.fz-juelich.de/pgi/pgi-ta/EN/Leistungen/ElectronStorageRingforSynchrotronRadiationBESSY.html?nn=560620>. 12.04.2011.
- 99 Kasrai M., Lennard W.N., Brunner R.W., Bancroft G.M., Bardwell J.A., Tan K.H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy // Applied Surface Science – 1996. – Vol.99. – P. 303.
- 100 Erbil A., Cargill III G.S., Frahm R., Boehme R.F. Total-electron-yield current measurements for near-surface extended X-ray-absorption fine structure // Physical Review B. – 1988. – Vol.37. – P. 2450.
- 101 Summerfield S. Introduction to chromatography. – Loughborough university, 2010.
- 102 Ермухамед Д., Мусабек Г.К., Шокобаева Г.Т., Амирханова Г.А., Сиваков В.А. Получение кремниевых нанонитей методом металл-стимулированного химического травления при различной концентрации плавиковой кислоты // Сборник трудов V Международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов». – Алматы: Қазақ университеті, 2018. – С. 136-140.
- 103 Fazio B., Artoni P., Iati M. A., D'Andrea C., Lo Faro M.J., Del Sorbo S., Pirotta S., Gussiardi P.C., Musumeci P., Vasi C.S., Saija R., Galli M., Priolo F., Irrera A. Strongly enhanced light trapping in a two-dimensional silicon nanowire random fractal array // Light: Science and Applications – 2016. – Vol.5. – P. 6062.
- 104 Lai R. A. et al. Schottky barrier catalysis mechanism in metal-assisted chemical etching of silicon // American Chemical Society applied materials & interfaces. – 2016. – Vol. 8, № 14. – P. 8875-8879.

- 105 Ming T., Schleusener A., Yermukhamed D., Dietzek B., Sivakov V. Silver mirror reaction as a simple method for silicon nanowires functionalization // *Materials Research Express*. – 2019. – Vol.6. – P. 105057.
- 106 Brown F.C., Rustgi O.P. Extreme ultraviolet transmission of crystalline and amorphous silicon // *Physical Review Letters*. – 1972. – Vol.28. – P. 497-500.
- 107 Kane E.O. Band structure of silicon from an adjusted Heine-Abarenkov calculation // *Physical Review*. – 1966. – Vol.146. – P. 558-567.
- 108 Turishchev S.Yu. et al. Investigations of the electron energy structure and phase composition of porous silicon with different porosity // *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena*. – 2007. – Vol.156-158. – P. 445-451.
- 109 Turishchev S.Yu. et al. Surface modification and oxidation of Si wafers after low energy plasma treatment in hydrogen, helium and argon // *Material Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – Vol.16. – P. 1377-1381.
- 110 Barranco A., Yubero F., Espinys J.P., Groening P., González-Elipe, A.R. Electronic state characterization of SiO<sub>x</sub> thin films prepared by evaporation // *Journal of Applied Physics* – 2005. – Vol.97. – P. 113714.
- 111 Watanabe M., Ejima T., Miyata N., Imazono T., Yanagihara M. Studies of multilayer structure in depth direction by soft X-ray spectroscopy // *Nuclear Science and Techniques*. – 2006. – Vol.17. – P. 257-267.
- 112 Turishchev S.Yu., Lenshin A., Domashevskaya E., Kashkarov V., Terekhov V., Pankov K., Khoviv D. Evolution of nanoporous silicon phase composition and electron energy structure under natural ageing // *Physica Status Solidi C*. – 2009. – Vol.6. – P. 1651-1655.
- 113 Turishchev S.Yu., Parinova E.V., Pisliaruk A.K., Koyuda D.A., Yermukhamed D., Ming T., Ovsyannikov R., Smirnov D., Makarova A., Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy // *Scientific reports*. – 2019. – Vol.9. – P. 8066.
- 114 Kasrai M., Lennard W.N., Brunner R.W., Bancroft G.M., Bardwell J.A., Tan K.H. Sampling depth of total electron and fluorescence measurements in Si L- and K-edge absorption spectroscopy // *Applied Surface Science*. – 1996. – Vol. 99. – P. 303–312.
- 115 Мусабек Г.К., Диханбаев К.К., Сиваков В.А., Ермухамед Д., Курмаш А.С., Сулейменова З.А. Влияние легирования на оптические свойства кремниевых нанонитей // Сборник тезисов 9-ой Международной научной конференция «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование». – Алматы, 2016. – С. 272.
- 116 Диханбаев К.К., Мусабек Г.К., Сиваков В.А., Ермухамед Д., Мейрам А.Т. // *Micro-photoluminescence in silicon nano-wires*. – *Известия НАН РК*. – 2016.- №6 (310). – С. 25-31.
- 117 Osminkina L.A., Gonchar K.A., Marshov V.S., Bunkov K.V., Petrov D.V., Golovan L.A., Talkenberg F., Sivakov V.A., Timoshenko V.Yu. Optical properties of silicon nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching:

evidences for light localization effect // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – Vol.7. – P. 524.

118 Мусабек Г.К., Ермухамед Д., Сулейменова З.А., Асилбаева Р.Б., Сиваков В.А., Завестовская И.Н., Тимошенко В.Ю. Модификация коэффициента отражения света в наноструктурированных кремниевых слоях с градиентной пористостью // *Краткие сообщения по физике ФИАН*. – 2019. – № 10. – С. 23-30.

119 Mussabek G.K., Assilbayeva R.B., Yermukhamed D., Yarmukhamedova G.Sh., Timoshenko V.Yu. Features of total optical reflection in silicon nanostructures obtained by metal assisted chemical etching // *Proceedings of 17<sup>th</sup> International multidisciplinary scientific geoconference SGEM*. – 2017. – Vol.17, Issue 61. – P. 141-147.

120 Мусабек Г.К., Диханбаев К.К., Сиваков В.А., Ермухамед Д., Курмаш А.С., Таурбаев Т.И., Джунусбеков А.С., Байганатова Ш.Б. Вторичная ионная масс спектроскопия кремниевых нанонитей, легированных фосфором // *Журнал проблем эволюции открытых систем*. – 2017. – Вып.19. – Том 2. – С. 75-81.

121 Бондаренко А.В., Гирель К.В., Невзоров С.А., Гончар К.А., Тимошенко В.Ю. Формирование кремниевых нанонитей методом металл-стимулированного химического травления и исследование их оптических свойств // *Доклады БГУИР*. – 2016. – С. 96.

122 Murphy A.B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting // *Solar Energy materials and solar cells*. – 2007. – Vol.91. – P. 1326-1337.

123 Tichapondwa S.M., Fabbro O.D., Focke W., Mkhize S., Muller E. Suppressing H<sub>2</sub> evolution by silicon powder dispersions // *Journal of energetic materials*. – 2011. – Vol.29. – P. 326-343.