# НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 621.315.592:548.4

# СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР Si-КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ/SiO<sub>x</sub>, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ФТОРОВОДОРОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2013 г. В. А. Данько<sup>1</sup>, С. А. Злобин<sup>1</sup>, И. З. Индутный<sup>1</sup>, И. П. Лисовский<sup>1</sup>, В. Г. Литовченко<sup>1</sup>, Е. В. Михайловская<sup>1</sup>, П. Е. Шепелявый, Е. Бегун<sup>1, 2</sup> <sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Украина, <sup>2</sup> Physikalisches Institut, Goethe–Universitaet, Frankfurt am Main, Germany

Проведено детальное исследование пленочных структур Si-квантовые точки/SiO<sub>x</sub>, полученных по новой фтороводородной технологии формирования наночастиц кремния в пористой матрице оксида кремния. Предложен физический механизм влияния химической обработки в парах HF на воздухе на структурные и светоизлучающие свойства пленочных пористых систем с наноразмерным кремнием. Показано, что пассивация оборванных связей на поверхности Si-нановключений в результате обработки происходит при участии атомов кислорода, фтора и водорода, что на два порядка величины ослабляет безызлучательный канал рекомбинации. Предложена модель, объясняющая сдвиг спектра фотолюминесценции в область голубого свечения в результате обработки вследствие уменьшения размеров Si-квантовых точек при окислении их поверхностного слоя.

Ключевые слова: квантовые точки кремния, оксидная матрица, химическая обработка, ИК–спектроскопия, фотолюминесценция.

### Введение

Тонкопленочные структуры, содержащие нанокластеры кремния в аморфной матрице  $SiO_r$ , привлекают внимание многих исследователей ввиду перспективности их применения в будущих электронных и оптоэлектронных приборах. Интенсивность и спектральный диапазон фотолюминесценции таких структур определяется главным образом размерами и структурным состоянием (аморфный или кристаллический) квантовых точек кремния (Si-КT), что, в свою очередь, зависит от индекса стехиометрии оксидной матрицы и температуры формирующего отжига. Интенсивность свечения определяется общим количеством Si-КТ, а также высотой потенциального барьера границы раздела Si-КТ-оксид, диэлектрической проницаемостью оксида и плотностью центров безызлучательной рекомбинации на границе раздела Si-КТ—оксид [1]. Таким образом, подвергая кремниевые нанокомпозиты определенным технологическим обработкам, которые могут изменять указанные свойства нановключений кремния или

окружающей оксидной матрицы, можно контролировать характеристики излучаемого света.

В последние годы основными технологическими обработками, которым подвергали пленочные системы с Si-КТ, были сравнительно низкотемпературные термические отжиги в активных газовых средах (водород, азот, кислород и их смеси). Было показано [2-4], что при таких обработках происходит пассивация центров безызлучательной рекомбинации на границе раздела Si-КТ—оксид, которая ведет к существенному (до порядка величины) повышению интенсивности излучаемого света. Обработка ионной плазмой [5], имплантация некоторых ионов (особенно фосфора) [6], облучение малыми дозами ү-радиации [7] также приводили к заметному росту интенсивности фотолюминесценции (ФЛ).

Недавно было показано, что при химической обработке в растворе плавиковой кислоты (HF) сплошных пленок SiO<sub>2</sub>, которые содержали нанокластеры Si (**n**c– Si), наблюдали значительное повышение интенсивности «красной» ФЛ, которая на протяжении года не изменялась [8]. Этот эффект объясняют селективным растворением в HF фазы SiO<sub>2</sub> вокруг наночастиц кремния и последующей реакцией атомов водорода и кислорода травителя с оборванными связями кремния, что приводит к образованию связей Si=H<sub>2</sub> и Si=O<sub>2</sub>, пассивируя таким образом поверхность nc-Si. Естественно, что такая обработка будет еще более эффективной в случае кремниевых нанокомпозитных систем с пористой оксидной матрицей, благодаря ее высокой эффективной поверхности. В работе [9] впервые было показано, что обработка пористых нанокомпозитных систем в парах HF существенно (до двух порядков величины) повышает интенсивность ФЛ и приводит к значительному «голубому» сдвигу полосы ФЛ. Цель работы — детальное исследование упомянутого эффекта и анализ возможных физических механизмов наблюдаемых изменений.

#### Методика эксперимента

Исследуемые образцы в виде тонких пористых пленок SiO<sub>x</sub> получали термическим осаждением в вакууме ((1÷2) · 10<sup>-3</sup> Па) монооксида кремния SiO производства фирмы Cerac. Inc. чистотой 99,9 % на полированные подложки c-Si (111), которые размещали под углами 60° и 75° между нормалью к их поверхности и направлением на испаритель. Толщина пленок, измеренная после нанесения с помощью микроинтерферометра МИИ-4, составляла 400-800 нм. При испарении SiO вследствие доокисления остаточными газами в вакуумной камере осаждалась пленка SiO<sub>x</sub> нестехиометрического состава с x > 1. Полученные пленки отжигали в вакууме в течение 15 мин при температуре 975 °С. Такой высокотемпературный отжиг приводит к разложению  $SiO_x$  на Si и  $SiO_2$  и формированию нановключений кремния в матрице оксида. Условия осаждения, а именно скорость осаждения и давление остаточных газов, поддерживали постоянными для всех образцов. Методика детально описана ранее в работе [9].

Обработку отожженных образцов Si–KT/SiO<sub>x</sub> проводили в герметичном боксе, в котором пары HF находились при температуре 30 °С. Пары плавиковой кислоты имели селективный характер действия на исследуемую пленку (т. е. травили лишь оксид кремния, образуя летучие газообразные радикалы типа SiF<sub>4</sub>) и не взаимодействовали с кремнием.

Изменение структуры и состава пленки SiO<sub>x</sub> с образовавшимися наночастицами Si на различных стадиях обработки исследовали с использованием ИК-спектроскопии (FTIR Spectrum BXII, Perkin Elmer). Спектры ФЛ измеряли в диапазоне длин волн от 500 до 1000 нм. Возбуждение ФЛ осуществляли излучением азотного лазера с длиной волны 337 нм. Полученные спектры ФЛ корректировали с учетом спектральной чувствительности измерительной установки. Дефектное состояние образцов определяли по помощи методики электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС) использовали для определения структурного и элементного состава исследуемых образцов, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) — для выявления особенностей строения кремний-оксидной матрицы с модифицированной структурой. Все исследования проводили при комнатной температуре.

Результаты измерений образцов SiO<sub>x</sub> с использованием высокоразрешающего электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP показали [10], что пленки имеют пористую (в виде наклонных столбиков) структуру с диаметром столбиков, варьирующимся в диапазоне 10—100 нм. По данным КРС [11], такая пористая матрица содержит нановключения кремния, которые имеют в основном аморфную структуру.

## Результаты и их обсуждение

Спектр ФЛ отожженного, но не обработанного в НF образца описывается одной широкой полосой в близкой инфракрасной области спектра с максимумом вблизи 820 нм [9—11]. Эта полоса имеет небольшую интенсивность, что, вероятно, обусловлено большим числом дефектов — оборванных связей кремния на поверхности нановключений Si, которые, как известно, служат центрами безызлучательной рекомбинации. В литературе эту полосу приписывают излучательной рекомбинации электронно– дырочных пар, связанных в экситоны, которые возбуждаются на отдельных наночастицах кремния, окруженных оксидной матрицей [12].

Обработка образцов в парах НF приводит к существенным изменениям характеристик спектра излучения. Во-первых, по мере обработки наблюдается постепенный сдвиг максимума излучения в коротковолновую область (рис. 1). Во-вторых, изменение интенсивности ФЛ со временем обработки имеет немонотонный характер. Она возрастает в результате кратковременного травления: уже после обработки в течение 10 мин максимум полосы ФЛ располагался



Рис. 1. Зависимости положения максимума λ<sub>max</sub>(1) и интегральной интенсивности ΦЛ /<sub>Φл</sub><sup>инт</sup> (2) Si–KT в пористых нанокомпозитных Si–KT/SiO<sub>x</sub>–пленках, нанесенных под углом 60°, от времени обработки в парах HF

на ~700 нм, а интенсивность ФЛ резко увеличилась (приблизительно в 200 раз) по сравнению с исходным отожженным образцом (см. рис. 1). Дальнейшее увеличение времени обработки образцов (t > 10 мин) сопровождается дополнительным сдвигом полосы излучения в коротковолновую область и постепенным уменьшением интенсивности излучения, по– видимому, из–за уменьшения как толщины пленки, так и количества кремния в нанокластерах.

Состав пленок SiO<sub>r</sub> исследуемых образцов (параметр x) до и после обработки в парах HF определяли в зависимости от положения основной полосы ИКспектров слоев SiO<sub>x</sub> в диапазоне 1000—1100 см<sup>-1</sup> [13]. Основная полоса поглощения исходной (до отжига) пленки, осажденной под углом 60°, по своему положению (1062 см<sup>-1</sup>) соответствует нестехиометрическому оксиду кремния с  $x \approx 1.73$  [13], что отвечает условиям нанесения пленки. Разложение ее на элементарные составляющие, согласно работе [14], демонстрирует, что структура исходной пористой пленки описывается в рамках модели случайной связи как смесь молекулярных комплексов  $SiO_ySi_{4-y}$  ( $1 \le y \le 4$ ). В результате разложения, кроме гауссианов, характерных для молекулярных кремний-кислородных комплексов, наблюдается также составляющая с по-



Рис. 2. Полосы ИК–поглощение в диапазоне 700—1000 см<sup>-1</sup> (*a*) и 2000—2400 см<sup>-1</sup> (*б*) пористых нанокомпозитных пленок Si–KT/SiO<sub>x</sub> до (*1*) и после (*2*) отжига, а также обработки в парах HF в течение 1,5 (*3*), 10 (*4*) и 30 (*5*) мин

ложением максимума ~940 см<sup>-1</sup>, которую связывают с гидроксильными комплексами SiOH. Кроме основной полосы поглощения, в упомянутом спектральном диапазоне присутствует также полоса ~878 см<sup>-1</sup> (рис. 2, *a*), которая, по-видимому, связана с поглощением на деформационных «ножничных» колебаниях водорода в Si—H-комплексах [15].

Наличие в исходной пленке кремниевых гидридов подтверждается и результатами измерений в области 2000—2400 см<sup>-1</sup> (рис. 2, б), где расположены полосы поглощения на валентных колебаниях атомов водорода в комплексах Si—H с разной локальной конфигурацией, которые находятся в оксидной матрице [16]. Здесь четко проявляется дуплет с положениями максимумов поглощения ~2160 и ~2255 см<sup>-1</sup>. Природу первой полосы связывают с оксигидридами кремния, в состав которых входят два атома водорода [16, 17]. Хотя относительно их структурной конфигурации существуют разные гипотезы, — это или комплексы OSi<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [16], или комплексы O<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> [17]. Природу полосы ~2255 см<sup>-1</sup> однозначно приписывают комплексам O<sub>3</sub>SiH [15—17]. Причем считают, что данному структурному элементу в области деформационных колебаний отвечает также упомянутый выше пик ~878 см<sup>-1</sup> [16]. Таким образом, структуру исходных пористых пленок SiO<sub>x</sub> можно описать как смесь кремний–кислородных тетраэдров  $SiO_uSi_{4-u}$  с разной степенью окисления кремния. Часть кремниевых и кислородных связей насыщена гидроксильными группами и атомами водорода, что, вероятно, связано с наличием водяных паров в атмосфере остаточных газов при нанесении пленки.

Последующий высокотемпературный отжиг приводит к существенным изменениям спектров ИК-поглощения. Во-первых, наблюдается смещение основной полосы поглощения в высокочастотную область (положение пика 1082 см<sup>-1</sup>), некоторое увеличение (на ~8 %) площади полосы, связанной с Si—OSi-колебаниями, а также изменение формы полосы. Во-вторых, в спектрах отожженных образцов появляется довольно сильная полоса с положением максимума ~810 см<sup>-1</sup> (см. рис. 2). В-третьих, исчезают все полосы, связанные с гидроксилами и водородом (рис. 3).

Первые два факты свидетельствуют о том, что в результате отжига происходит термостимулированное разложение метастабильного оксида SiO<sub>x</sub> с образованием оксидной матрицы с большим индексом стехиометрии ( $x \approx 1,97$  [13]), уменьшается количество разорванных связей Si—O—Si, и структурное состояние кислорода в пленке существенно изменяется. Согласно данным разложения, структурная решетка отожженной пленки содержит значительную часть тетраэдров SiO<sub>4</sub>, которые формируют взаимосвязанные 4– и 6–членные кольца и линейные фрагменты. В пленке остается также определенное количество недоокисленных кремниевых комплексов SiOSi<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> и SiO<sub>3</sub>Si (см. рис. 3). Таким образом, струк-



Рис. 3. Доля полос поглощения на валентных колебаниях атомов кислорода в различных структурных конфигурациях

туру отожженного оксида можно рассматривать как смесь фаз  $SiO_2$  и  $SiO_x$ . Наличие развитой фазы  $SiO_2$  подтверждает и появление полосы ~810 см<sup>-1</sup>, которая присуща именно диоксиду кремния и связана с валентными симметричными колебаниями атомов кислорода [13, 18]. Исчезновение гидратных и гидридных кремниевых групп, очевидно, связано с десорбцией из пористой пленки гидроксилов и атомов водорода в результате высокотемпературной обработки в вакууме.

Дальнейшая обработка отожженных образцов в парах HF приводит к существенному ослаблению ИК-поглощения (приблизительно на порядок в сравнении с отожженным образцом), причем степень ослабления коррелирует со временем обработки в парах HF. Этот факт обусловлен уменьшением объема пористой пленки. Динамику изменения морфологии пленки со временем обработки можно проследить по данным СЭМ. Наглядно изменения морфологии вследствие обработки парами HF можно увидеть на образцах Si-КT/SiO<sub>r</sub> с большей пористостью (53 %) [10], полученных осаждением под углом 75° (рис. 4). Одновременно основная полоса ИК-поглощения смещается в низкочастотную область (положение пика ~1068 см<sup>-1</sup>), приближаясь к положению ИК-пика для свеженапыленного образца, т. е. индекс стехиометрии оксида (х ≈1,8 [13]) уменьшается

(по сравнению с отожженным образцом) вследствие травления. Полосы поглощения протравленных образцов раскладываются на составляющие гауссовой формы, которые присущи поглощению фазы SiO<sub>*x*</sub> [14], т. е. матрица обработанных в парах HF пленок имеет состав и структуру нестехиометрического оксида кремния. Последний факт подтверждается и исчезновением полосы ~810 см<sup>-1</sup> (см рис. 2, а). В то же время в спектрах пленок, обработанных в парах травителя, снова появляются полосы поглощения в диапазонах 800—1000 и 2000—2400 см<sup>-1</sup> (см рис. 2), но в несколько измененном виде по сравнению со спектрами для исходного образца. Полоса с пиком ~878 см<sup>-1</sup> заметно уширяется и становится асимметричной, она может быть представлена как суперпозиция трех полос: ~878 см<sup>-1</sup>, (более слабых) ~845 и ~920 см<sup>-1</sup>. Именно такой триплет наблюдали в системах nc-Si/SiO<sub>x</sub>, обработанных плазмой, которая содержала SF<sub>6</sub>[17]. Новая для измеряемых спектров полоса ~920 см<sup>-1</sup> приписывается симметричным валентным колебаниям в комплексах O<sub>2</sub>SiF<sub>2</sub> [17, 19], в то время как полосу вблизи ~845 см<sup>-1</sup> связывают как с деформационными колебаниями водорода в гидридных комплексах [17], так и с валентными колебаниями Si—F [19]. Учитывая то, что в работе [17] обозначенную триплетную полосу наблюдали в пленках аморфного кремния, легированного фтором (водород отсутствовал), можно считать наиболее вероятным, что полоса ~843 см<sup>-1</sup> и в исследуемых образцах связана именно с комплексами Si-F, которые локализованы на поверхности нановключений кремния. Вследствие обработки произошло перераспределение интенсивностей полос 2160 и 2255 см<sup>-1</sup> — последняя полоса доминирует, т. е. в пленке формируются преимущественно комплексы O<sub>3</sub>SiH. Отметим, что упомянутые изменения происходят уже на первом этапе (1,5 мин) обработки пленок и впоследствии качественно сохраняются.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Вследствие обработки пористых пленок в парах HF области фазы  $SiO_2$ растворяются, в пленке остается фаза  $SiO_x$ . Такое вытравливание фазы диоксида кремния уже на первом этапе обработки возможно, в частности, при



Рис. 4. СЭМ–изображение сечения пленки Si–KT/SiO<sub>x</sub>, полученной термическим осаждением в вакууме под углом 75°: *а* — до травления; *б*, *в* — после травления в течение 80 и 143 мин соответственно

наличии ее начального контакта с травителем. Это означает, что смесь фаз  $SiO_2$  и  $SiO_x$  в отожженной пористой пленке нехаотична. Скорее всего фаза

 ${
m SiO}_x$  составляет сердцевину колонок, которые покрыты оболочкой из фазы  $SiO_2$ , или фаза  $SiO_x$  составляет переходный слой между наночастицами Si и матрицей SiO<sub>2</sub> (см. рис. 3 и 5). Дальнейшая обработка в парах HF продолжает уменьшать (хотя и намного слабее) интенсивность поглощения на Si—O-связях. Этот результат можно объяснить тем, что в процессе действия паров травителя на пористую пленку, которая после первого этапа обработки состоит уже из колонок  $SiO_x$ , их поверхность под влиянием воздуха доокисляется до состояния SiO<sub>2</sub>. Затем образованный поверхностный сверхтонкий слой диоксида кремния растворяется парами HF, происходит дальнейшее уменьшение объема кремний-кислородной фазы (см. рис. 5). Доокисление пленки в процессе обработки в парах HF подтверждается результатами измерений ИК-спектров. Из рис. 3, видно, что в процессе обработки в парах HF в пленке исчезают молекулярные комплексы SiOSi<sub>3</sub> и уменьшается содержание комплексов  $SiO_2Si_2$ , в то время как содержание комплексов SiO<sub>3</sub>Si, наоборот, увеличивается. Другими словами, под действием кислорода воздуха происходит преобразование слабоокисленных кремний-кислородных комплексов в сильноокисленные. Появление поверхностного слоя  $\mathrm{SiO}_2$  (или  $\mathrm{SiO}_y$  с y, близким к 2) подтверждается и тем фактом, что, согласно статистике модели случайной связи, комплексы O<sub>3</sub>SiH, которые формируются на поверхности колонок вследствие взаимодействия оксида кремния с травителем, характерны для оксидов с высоким содержанием тетраэдров SiO<sub>3</sub>Si или SiO<sub>4</sub>, т. е. с большим индексом стехиометрии [15]. Учитывая то, что комплексы O<sub>3</sub>SiH могут быть локализованы только в кремний-кислородной фазе, которая окружает нановключения кремния, и не могут быть приписаны поверхности нановключений Si или переходному слою нановключение-оксид (для этого необходимо наличие в комплексе хотя бы одной связи Si—Si), можно сделать вывод, что пассивация оборванных связей кремния на поверхности нановключений водородом маловероятна. Однако наличие менее интенсивной полосы, также связанной с водородом, которую различные авторы приписывают либо комплексам O<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> [17], либо OSi<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [16], может свидетельствовать о присутствии связей Si-H на поверхности Si-KT. Более вероятной является пассивация таких связей кислородом во время образования слоя оксида на поверхности нановключения, а также фтором. В последнем случае на поверхности нановключения образуются комплексы типа Si<sub>3</sub>—Si—F, наличие которых в травленных образцах демонстрирует ИК-спектроскопия (рис. 2, а).

Таким образом, полученные изменения ИК- и ФЛ-спектров в результате обработки пористых нанокомпозитных пленок  $Si-KT/SiO_x$  в парах HF

Рис. 5. Схематическое изображение изменения структуры нанокомпозита в результате обработки в парах HF

SiO.

можно объяснить следующим образом. Во время травления в парах газообразные молекулы HF легко проникают в пористую, с сильно развитой поверхностью, нанокомпозитную пленку Si-KT/SiO<sub>x</sub>. Затем с поверхности структурных колонн начинается селективное растворение SiO<sub>2</sub>, согласно реакции  $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$ . Четырехфтористый кремний (SiF<sub>4</sub>) как газообразное вещество может удаляться через поры структуры, а оборванные связи кремния на поверхности Si-КT пассивируются кислородом, фтором и водородом. Оксидирование кремниевых нановключений начинается прежде всего с внешних монослоев наноразмерного кремния, что уменьшает исходный размер наночастицы и, согласно квантово-размерному эффекту, проявляется в коротковолновом сдвиге спектров ФЛ образцов после их обработки. Чем больше время обработки, тем меньшим по размеру становится Si-ядро. Механизм уменьшения размеров Si-КT вследствие обработки НF аналогичен эффекту старения на воздухе образцов, которые содержат наноразмерный кремний [20], и отличается от него лишь скоростью протекания этого процесса.

Уменьшение размеров нановключений Si и пассивация их поверхности при образовании новых химических связей типа Si—O, Si—F и Si—H происходят одновременно, что отвечает росту интенсивности излучения при уменьшении размеров Si-KT. Пассивация центров безызлучательной рекомбинации в пористых нанокомпозитных образцах Si-КT/ SiO<sub>x</sub>, вследствие обработки их парами HF, подтверждается также результатами исследований спектров ЭПР [21]. На наклонно напыленных и отожженных пленках была выявлена практически симметричная линия ЭПР с нулевым переходом на g-факторе вблизи  $2,0049 \pm 0,0002$  и шириной линии от максимума к максимуму 0,74 мТ. Эта линия приписывается оборванным связям атомов кремния в структурных тетраэдрах Si—Si<sub>3</sub>O и, возможно, в преципитатах аморфного кремния [22]. После обработки в парах HF ЭПР-сигнал не был выявлен, что свидетельствует о полной пассивации оборванных связей. Этот результат подтверждает, что большинство оборванных связей Si, существующих на поверхности Si-КT, эффективно пассивируются атомами фтора, кислорода и водорода в процессе обработки в парах HF.

Воздух

пары HF

SiO<sub>2</sub>

SiO,

1 < x < y < 2

Si-KT

# Заключение

Исследованы ФЛ- и структурные свойства пористых нанокомпозитных структур  $Si-KT/SiO_r$ , изготовленных по новой технологии, в основе которой лежит их обработка парами HF. Показано, что в зависимости от времени указанной обработки наблюдается значительный (до 200 нм) сдвиг полосы люминесцентного излучения из инфракрасного в видимый диапазон спектра, а также гигантское (более чем на 2 порядка) увеличение интенсивности люминесценции. На поверхности нановключений кремния появляются комплексы Si<sub>3</sub>SiF и OSi<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Эти эффекты объяснены изменением структурно-дефектного состояния границы раздела нановключений Si с окружающей кремний-оксидной матрицей SiO<sub>x</sub> в результате высокоэффективного действия паров НF на пористую пленку в присутствии кислорода воздуха. Интенсивность светоизлучения возрастает вследствие пассивации оборванных связей кремния на поверхности нановключений кремния атомами кислорода, фтора и водорода. Оксидирование поверхности нановключений кремния уменьшает их размер, что проявляется в коротковолновом сдвиге спектров ФЛ.

#### Библиографический список

1. Litovchenko, V. Determination of the electron affinity (work function) of semiconductor nano-crystals/ V. Litovchenko, A. Grygoriev // Ukr. J. Phys. – 2007. – V. 52, N 9. – P. 897–904.

2. Wilkinson, A. R. Passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: atomic versus molecular hydrogen / A. R. Wilkinson, R. G. Elliman // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83. – P. 5512—5514.

3. **Pellegrino**, **P**. Enhancement of the emission yield of silicon nanocrystals in silica due to surface passivation / P. Pellegrino, B. Garrido, C. García, R. Ferré, J. A. Moreno, J. R. Morante // Physica E. – 2003. – V. 16. – P. 424—428.

4. Khatsevich, I. Effect of low temperature treatments on photoluminescence enhansement of ion beam synthesezed Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix / I. Khatsevich, V. Melnik, V. Popov, B. Romanyuk, V. Fedulov // Semicond. Phys. Quantum Electron. and Optoelectron. -2008. - V. 11, N. 4. - P. 352-355.

5. Indutnyy, I. Z. Effect of chemical and radiofrequency plasma treatment on photoluminescence of  $SiO_x$  films / I. Z. Indutnyy, V. S. Lysenko, I. Yu. Maidanchuk, V. I. Min'ko, A. N. Nazarov, A. S. Tkachenko, P. E. Shepeliavyi, V. A. Dan'ko // Ibid. – 2006. – V. 9, N 1. – P. 9–13.

6. Kim Joonkon. Enhancement effect of photoluminescence in Si nanocrystals by phosphorus implantation / Joonkon Kim, H. J. Woo, H. W. Choi, G. D. Kim, W. Hong // Mater. Res. Soc. Symh. Proc. – 2004. – V. 792. P. R9.20.1—R9.20.6.

7. Lisovskii, I. P. Usilenie fotolyuminescencii struktur s nanokristallicheskim kremniem, stimulirovannoe nizkodozovym gamma-oblucheniem / I. P. Lisovskii, I. Z. Indutnyi, M. V. Muravskaya, V. V. Voitovich, E. G. Gule, P. E. Shepelyavyi // FTP. – 2008. – T. 42, Iss. 5. – P. 591—594. 8. **Keisuke Sato.** Improved luminiscence intensity and stability of nanocrystalline silicon due to the passivation of nonluminescent states / Keisuke Sato, Kenji Hirakuni // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 97, N 1. – P. 326–330.

9. Dan'ko, V. A. Influence of the HF vapor treatment on the structure and luminescence properties of porous  $Si/SiO_x$ -nanocomposites / V. A. Dan'ko, S. O. Zlobin, I. Z. Indutnyi, I. P. Lisovskyy, L. G. Litovchenko, K. V. Michailovska, P. E. Shepeliavyi // Ukrain. J. Phys. – 2010. – V. 55, N 9. – P. 1042—1048.

10. Indutnyi, I. Z. Effect of acetone vapor treatment on photoluminescence of porous nc–Si—SiO<sub>x</sub> nanostructures / I. Z. Indutnyi, K. V. Michailovska, V. I. Min'ko, P. E. Shepeliavyi // Semicond. Phys. Quantum Electron. and Optoelectron. – 2009. – V. 12, N 2. – P. 105—109.

11. Lisovskyy, I. P. Effect of low-temperature annealing on light-emitting properties of na–Si/SiO<sub>x</sub> porous nanocomposite films / I. P. Lisovskyy, V. G. Litovchenko, S. O. Zlobin, M. V. Voitovych, I. M. Khatsevich, I. Z. Indutnyy, P. E. Shepeliavyi, O. F. Kolomys // Semicond. Phys. Quantum Electron. and Optoelectron. – 2011. – V. 14, N $1.-P.\,127-129.$ 

12. **Svechnikov, S. V.** Izluchatel'nye svoistva kremnievyh nanostruktur (obzor) / **S.** V. Svechnikov, E. B. Kaganovich // Optoelektronika i poluprovodnikovaya tehnika. – 2004. – Iss. 39. – P. 5—26.

13. Nakamura, M. Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides  $(SiO_x) / M$ . Nakamura, V. Mochizuki, K. Usami // Solid State Comun. – 1984. – V. 50, N 12. – P. 1079–1081.

14. Lisovskyy, I. P. IR study of short-or, and and local order in SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>x</sub> films / I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. B. Lozinskii, S. I. Frolov, H. Flietner, W. Fussel, E. G. Schmidt // J. Non-Crystal. Solids. – 1995. – V. 187. – P. 91–95.

15. **Sassella, A.** Infrared study of Si–rich silicon oxide films deposited by plasma–enhanced chemical vapor deposition / A. Sassella, A. Borghesi, F. Corni, A. Monelli, G. Ottaviani, R. Tonini, B. Pivac, M. Bacchetta, L. Zanotti // J. Vac. Sci. and Technol. A. – 1997. – V. 15, N 2. – P. 377–389.

16. Suchaneck, G. Oxygen–rich phase segregation in PECVD a–SiO<sub>x</sub>: H semi–insulators / G. Suchaneck, O. Steinke, B. Alhallani, K. Schade // J. Non–Crystal. Solids. – 1995. – V. 187. – P. 86–90.

17. Liptak, R. W. Surface chemistry dependence of native oxidation formation on silicon nanocrystals / R. W. Liptak, U. Kortshagen, S. A. Campbell // J. Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – P. 064313.

18. Lehmann, A. Optical phonons in a morphous silicon oxides I. Calculation of the density of states and interpt etation of LO–TO splittings of amorph SiO<sub>2</sub> / A. Lehmann, L. Schumann, K. Hubner // Phys. status solidi B. – 1983. – V. 117. – P. 689–698.

19. Shimada Toshikazu. Dipolar field contribution to memory echo in piezoelectric powder / Toshikazu Shimada, Yoshifumi Katayama, Shinkichi Horigome // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51, N 5. – P. 2817.

20. Faraci, G. Catalytic role of adsorbates in the photoluminescence emission of Si nanocrystals / G. Faraci, S. Gibilisco, A. R. Pennisi, G. Franzó, S. La Rosa, L. Lozzi // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78, N 24. – P. 245425.

21. Dan'ko, V. A. Control of photoluminescence spectra of porous nc–Si–SiO<sub>x</sub> structures by vapor treatment / V. A. Dan'ko, V. Ya. Bratus', I. Z. Indutnyi, I. P. Lisovskyy, S. O. Zlobin, K. V. Michailovska, P. E. Shepeliavyi // Semicond. Phys. Quantum Electron. and Optoelectron. – 2010. – V. 13, N 4. – P. 413–417.

22. Strukturnye prevrasheniya i obrazovanie nanokristallitov kremniya v plenkah SiO<sub>x</sub> / V. Ya. Bratus', V. A. Yuhimchuk, L. I. Berezhinskii, M. Ya. Valah, I. P. Vorona, I. Z. Indutnyi, T. T. Petrenko, P. E. Shepelyavyi, I. B. Yanchuk // FTP. – 2001. – T. 35, Iss. 7. – P. 854—859.

Работа выполнена при поддержке проектами 1.1.5 и 1.1.7 Государственной целевой научно-технической программы разработки и создания сенсорных наукоемких продуктов на 2008—2012 годы.