

Vilniaus universitetas
Fizinių ir technologijos mokslų centras
Puslaidininkių fizikos institutas

MARIUS TREIDERIS

**HIBRIDINIŲ NANODARINIŲ FORMAVIMAS IR
TYRIMAS**

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (08T)

Vilnius, 2011

Disertacija rengta 2006 - 2011 metais FTMC Puslaidininkių fizikos institute

Mokslinis vadovas:

Doc. habil. dr. Irena Šimkienė (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institutas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija - 08T).

Konsultantas:

Prof. habil. dr. Gintautas Jurgis Babonas (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika - 02P).

PADĖKOS

Nuoširdžiai dėkoju:

vadovei doc. habil. dr. I. Šimkienei – už pastangas mane išmokyti fizikai
deramo mąstymo, gautų rezultatų teisingo suvokimo, atskleistas
technologijos paslaptis, dėmesį, kantrybę ir laiką,

prof. habil. dr. Gintautui Jurgiui Babonui už pagalbą ir konsultacijas
ruošiant šį darbą.

TURINYS

ĮVADAS	7
1. Bandinių charakterizavimo metodai	13
1.1 Morfologijos tyrimo etodikos	13
1.1.1 Skenuojančių elektronų mikroskopas	13
1.1.2 Skenuojančio zondo mikroskopas	14
1.2 Optinių savybių tyrimo metodikos	15
1.2.1 Elipsometrija	15
1.2.2 Raman'o spektroskopija	19
1.2.3 FTIR spektroskopija	20
1.3 Magnetinių savybių tyrimai	21
2. Hibridiniai nanodariniai porėtojo Si terpėje	22
2.1 Literatūros apžvalga	22
2.2 Kontroliuojamos morfologijos por-Si matricų formavimas	32
2.3 Metalas/por-Si hibridinių nanodarinių technologija ir savybės	37
2.4 Biomolekulių įterpimo por-Si sluoksniuose technologijos ir hibridinių darinių savybių tyrimai.	41
2.5 Išvados	55
3. GaP nanodarinių formavimas, savybės ir taikymo dujų sensoriuose galimybės	57
3.1 Literatūros apžvalga	57
3.2 Por-GaP nanodarinių formavimo metodika	59
3.3 Por-GaP darinių morfologijos priklausomybių nuo technologinių sąlygų tyrimai	63
3.4 Por-GaP infraraudonasis atspindys	68
3.5 Por-GaP taikymo sensoriuose galimybė	71
3.6 Išvados	73
4. Porėtųjų silicio oksido terpių ir hibridinių nanodarinių technologija ir savybės	74
4.1 Literatūros apžvalga	74

4.2 Nanoporėtųjų dielektrikų ir hibridinių darinių jų pagrindu formavimo metodikos.	75
4.3 Suformuotų darinių morfologijos tyrimas.	84
4.4 Suformuotų darinių fizikinių savybių tyrimas	86
4.4.1. Raman'o spektrai	86
4.4.2. FTIR tyrimai	88
4.4.3. Spektroskopinės elipsometrijos matavimai	90
4.4.4. Magnetiniai matavimai	91
4.5 Išvados	93
PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS	94
LITERATŪRA	96
MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS	109

TEKSTE NAUDOJAMŲ SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS

AJM – atominių jėgų mikroskopas

AJM – *Atomic Force Microscope*

ITO - *Indium tin oxide*

MOCVD - *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*

MSE - *mean-squared error*

PEM – peršviečiamas elektroninis mikroskopas

por-GaP – porėtasis GaP

por-Si – porėtasis silicis

SEM – skenuojančių elektronų mikroskopas

SiP - *System in Package*

SoC - *System on Chip*

SZM – skenuojančio zondo mikroskopas

TEOS – tetraetoksisilanas

VLS - *vapor-liquid-solid*

VSS - *vapor-solid-solid*

XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

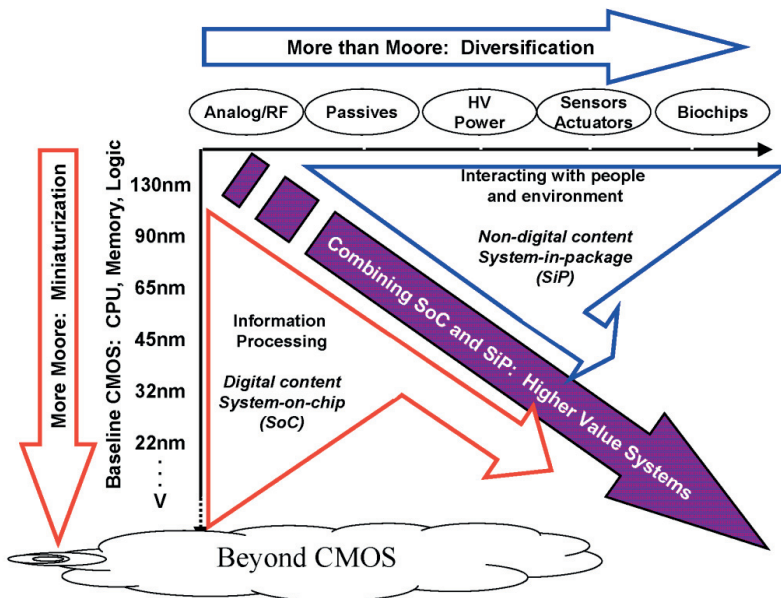
XRD - *X-Ray Diffraction*

ĮVADAS

One shouldn't work on semiconductors,
that is a filthy mess; who knows if they
really exist?

Wolfgang Pauli, 1931

Moore'o dėsnis aprašo puslaidininkų pramonės evoliuciją 20 ir 21 amžiuje. Šiuo dėsniu ar jo formuluotėmis remiantis prognozuojami pokyčiai ir technologiniai žingsniai ateities technologijoms. Tačiau išskyla svarbus



1 pav. Pusalaidininkų pramonės plėtros kryptys [1].

uždavinys nuspręsti, kokios technologijos ar kokie technologiniai procesai yra verti (ekonominiu požiūriu) tų lėšų, kurios skiriamos jų tyrimams. Šiai problemai spręsti buvo sudarytas puslaidininkų technologijos vystymo kelvedis (*International Technology Roadmap for Semiconductors*) [1]. Jo kūrimą remia Europos, Japonijos, Korėjos, Taivano ir JAV puslaidininkų gamintojų asociacijos. Nesigilinsime į smulkias šio kelvedžio nuorodas, svarbiausia mintis yra ta (1 pav.), kad ateities puslaidininkų pramonei bus svarbios technologijos, įgalinančios sumažinti jau naudojamų medžiagų

mažiausių elementų dydžius. Svarbūs yra ir naujų medžiagų tyrimai, kuriant naujo tipo elementus, kurie galėtų būti integruojami viename korpuse su integrine silicio schema (SiP, *System in Package*) ar integruojami pačioje schemoje (SoC, *System on Chip*). Tokie žingsniai veda prie nanotechnologijų ir hibridinių ar naujų darinių kūrimo. Šiame kelvedyje [1] taip pat pabrėžiama technologijų, įgalinančių sumažinti gamybos kaštus, svarba.

Ženklaus darbų šia linkme skaičiaus didėjimas prasidėjo JAV 2003 metais išleidus „*21st Century Nanotechnology R&D Act*“ [2]. M.C. Roco darbe [2] nurodomos keturios nanotechnologijų kartos:

1. Pirmoji produktų karta (~2000 m) - pasyvosios nanostruktūros. Ši karta apima nanostruktūrinių dangų, nanodalelių dispersijų ir įvairių medžiagų nanodalelių kūrimą. Tokių produktų pavyzdžiai būtų kosmetika, dažai, mašinų komponentai ar nanostruktūrizuoti filtrai.
2. Antroji produktų karta (~2005 m) - aktyvios nanostruktūros. Ši karta apima tranzistorius, stiprintuvus ir vaistų pernešėjus. Bandoma sukurti nanobiosensorius, įtaisus energijos saugojimui ir konversijai bei nanoelektronikos prietaisus po CMOS technologijos eros.
3. Trečioji produktų karta (~2010 m) - 3D nanosistemos ir nanosistemų deriniai.
4. Ketvirtoji produktų karta (~2015 m) - įvairialypės molekulinės nanosistemos.

Pastarąjį dešimtmetį, intensyviai vystantis nanotechnologijoms, ženkliai išaugo technologinių metodų, įgalinančių suformuoti darinius, kuriuose elementų dydžiai būtų tarp 1 ir 100 nm, paieška. Šiai specifinei nanostruktūrinių medžiagų grupei skiriamas ypatingas dėmesys dėl naujų fizikinių reiškinių ir ypač - praktinių taikymų, kuriuos atveria šie dariniai.

Ypač išpopuliarėjo pigios, nereikalaujančios sudėtingos įrangos cheminės nanodarinių sintezės. Vienas iš cheminės sintezės metodų yra puslaidininkių ir jų junginių nanodarinių formavimas cheminių reakcijų praskiestuose elektrolituose metu. Tai pigi puslaidininkių ir hibridinių darinių jų pagrindu gavimo technologija, galinti konkuruoti su nanodarinių formavimu medžiagų

kondensacijos būdais, kuriuose panaudojami brangūs technologiniai įrengimai. Dar vienas šios technologijos privalumas yra tas, kad priklausomai nuo technologinių parametrų galima suformuoti tankias nanokristalines dangas, pasyvuojančias optoelektroninių prietaisų paviršių, arba monokristaliniame padėkle suformuoti mikro- ar nanoporėtąjį sluoksnį, poras užpildyti metalais, puslaidininkiais ar biomolekulėmis ir paruošti hibridinius darinius, tinkamus fotonikai, jutikliams, biojutikliams, optiniams filtrams, katalizatoriams, bioreaktoriams ir kitiems naujos kartos prietaisams.

Kitas cheminės sintezės metodas – porėtųjų silikatinių dielektrinių sluoksnių formavimas „*sol-gel*“ technologija. Silikageliai ir aerogeliai žinomi jau nuo praeito šimtmečio trečiojo dešimtmečio, tačiau pastaraisiais metais šios nanoporėtosios medžiagos pasidarė itin aktualios. Sukurtų porėtųjų aerogelių tyrimai parodė jų žymiai platesnio taikymo galimybes: reguliariai išsidėsčiusios nanometrinių dydžio poros silicio oksidiniuose stikluose gali būti panaudotos fotonikoje, integrinėse schemose (kaip puikūs terminiai izoliatoriai su maža dielektrine konstanta), o nanoporų užpildymas pereinamais metalais ar puslaidininkiais suformuoja hibridinius nanodarinius, t.y. naujas daugiafazes medžiagas su naujomis fizinėmis savybėmis. Tokių hibridinių darinių su nanometrinių dydžio tarpais pigi, žematemperatūrinė technologija šiuo metu itin aktuali ir nanotechnologijoje užima reikšmingą vietą. Didžioji dalis technologinių tyrimų yra atliekama su tūrinėmis porėtosiomis medžiagomis. Todėl plonasluoksnių nanoporėtųjų dielektrikų formavimo ant įvairių, tame tarpe ir ant populiariausio planarinėje technologijoje silicio padėklų įsisavinimas, yra labai aktualus. Turint omenyje šių technologijų aktualumą ir buvo formuluojamas šio darbo tikslas ir uždaviniai.

Pagrindinis darbo tikslas – įsisavinti ir išvystyti porėtųjų dielektrikų ir puslaidininkių bei jų pagrindu hibridinių darinių su nanometrinių dydžių elementais cheminės ir elektrocheminės sintezės technologijas, kontroliuojant technologinius procesus ir charakterizuoti suformuotus darinius pagal jų sandarą ir fizikines savybes bei numatyti jų taikymo galimybes.

Siekiant šio bendro tikslo, buvo sprendžiami tokie **uždaviniai**:

- elektrocheminės technologijos, skirtos kontroliuojamos morfologijos porėtojo Si matricų formavimui, sukūrimas,
- hibridinių darinių metalas/por-Si formavimas ir savybių tyrimas,
- biomolekulių įterpimo į porėtuosius silicio darinius technologijos sukūrimas bei kietakūnių padėklų sąveikos su biomolekulėmis tyrimai,
- GaP nanodarinių formavimo elektrocheminio ėsdinimo būdu dėsningumą tyrimai ir jų taikymo galimybės dujų sensoriuose,
- nanoporėtųjų dielektrinių terpių ir hibridinių nanodarinių formavimo technologijos įsisavinimas bei savybių tyrimai,
- charakterizuoti suformuotus darinius, siekiant išryškinti jų būdingas struktūrines, optines ir magnetines savybes.

Darbo naujumas

Sukurta kontroliuojamos morfologijos porėtojo silicio (por-Si) sluoksnių formavimo technologija, panaudojant 1,2 μm bangos ilgio apšvietimą ėsdinimo metu, apšviečiant bandinio ėsdinamą paviršių arba apatinę padėklo pusę. Sukurta organinių-neorganinių hibridinių nanodarinių por-Si pagrindu formavimo technologija.

Nustatyti porėtojo GaP (por-GaP) formavimosi dėsningumai priklausomai nuo technologinių parametrų. Azoto rūgšties organiniame tirpiklyje elektrochemiškai pirmą kartą suformuoti GaP nanostulpeliai.

Suformuotos geležies oksidų ir geležies nanodalelės plonasluoksnyje SiO_2 matricoje ir nustatyta, kad geležies būseną nanodalelėse ir hibridinių darinių savybės esminiai priklauso nuo pirmtako ir iškaitinimo atmosferos.

Ginamieji teiginiai

1. Porėtojo n-Si sluoksnių morfologija esminiai priklauso nuo apšvietimo elektrocheminio ėsdinimo metu. Šią priklausomybę nulemia šviesa

generuojamos skylės. Apšvietus ėsdinamą paviršių, skylės generuojamos tarpuose tarp porų ir skatina porų išsišakojimą. Apšviečiant apatinę padėklo pusę, skylės generuojamos tolygiai, todėl poros tolygiai gilėja ir jų diametras nekinta.

2. Hibridinių darinių por-Si pagrindu formavimasi nulemia biomolekulių, turinčių sulfatines funkcines grupes, įsiterpimas į poras ir kovalentinių ryšių su silanolinėmis grupėmis, esančiomis porų paviršiuje, susidarymas.

3. Elektrocheminio ėsdinimo metu azoto rūgšties organiniame tirpiklyje ant GaP padėklo susiformuoja GaP nanostulpeliai (diametras ~100 nm, aukštis 3-10 μm). Nanostulpeliai susiformuoja iš por-GaP porų sienelių, kurioms suplonėjus iki nanometrinių dydžių, jų varža padidėja, o ėsdinimo greitis sumažėja. Visą por-GaP ėsdinimo procesą sudaro tokia morfologijos kitimo seka: poros GaP matricoje – korio pavidalo darinys – nanostulpeliai.

4. Fe/Fe-O nanodalelių, suformuotų zolis-gelis metodu porėtose SiO₂ matricose, savybės esminiai priklauso nuo atkaitinimo atmosferos. Nepriklausomai nuo oksidinės aplinkos sluoksnyje, kuriame yra laisvo deguonies, 550°C temperatūroje atkaitinimas oksiduojančioje ir inertinėje atmosferoje skatina geležies oksidų nanodalelių susiformavimą, o redukuojančioje atmosferoje susidaro metalinės Fe nanoklasteriai.

Disertacijos planas

Disertacija sudaryta iš keturių skyrių. Pirmajame skyriuje išdėstytos darbe naudojamos matavimų metodikos. Kiti trys originalūs skyriai, kuriuose išdėstyti eksperimentinių darbų rezultatai ir atlikta jų analizė. Kiekvieno skyriaus pradžioje pateikiamas įvadas, kuriame pagrindžiamas medžiagos pasirinkimas, tyrimų tikslas bei nusakomi galimi praktiniai taikymai. Pateikiami technologiniai ir eksperimentiniai tyrimai ir kiekvieno skyriaus pabaigoje pateikiamos trumpos to skyriaus išvados. Darbo pabaigoje pateikiamos bendros viso darbo išvados bei išspausdintų straipsnių ir dalyvautų

konferencijų, kuriose buvo pristatomi darbo rezultatai, sąrašas. Taip pat pateikiamas visuose skyriuose naudotos literatūros sąrašas.

Pirmajame skyriuje aprašytos suformuotus darinius charakterizuoti naudotos metodikos.

Antrajame skyriuje pateikiama kontroliuojamos morfologijos porėtojo silicio sluoksnių gamybos technologija, suformuotų darinių morfologija, optinių savybių tyrimai bei porėtojo silicio pagrindu hibridinių nanodarinių formavimas.

Trečiajame skyriuje pateikiama porėtojo galio fosfido gamybos technologija, morfologijos ir optinių savybių tyrimai bei pateikiami dujų jutiklio porėtojo galio fosfido pagrindu sukūrimo galimybių tyrimai.

Ketvirtajame skyriuje aprašyti porėtųjų SiO_2 terpėje suformuotų Fe/Fe-O nanodalelių tyrimų rezultatai. Aptariama jų gamybos technologija, morfologijos, cheminės sudėties bei optinių savybių tyrimai.

Autoriaus įnašas

Disertacijos autorius išvystė porėtųjų medžiagų ir hibridinių nanodarinių formavimo technologiją, patobulino esamą elektrocheminio ėsdinimo įrangą ir pagamino bandinius. Fizikiniai eksperimentiniai tyrimai buvo atliekami kartu su kitais publikacijų bendraautoriais. Autorius taip pat atliko pradinę duomenų analizę, dalyvavo rezultatų aptarime ir publikacijų ruošime spaudai.

1. Bandinių charakterizavimo metodai

Šio darbo tyrimų objektai buvo hibridiniai nanodariniai: metalas/por-Si, porfirinai/c-Si bei porfirinai/por-Si, ITO/por-GaP ir (Fe,Fe-O)/por-SiO₂/Si. Porėtieji puslaidininkiniai por-Si ir por-GaP, kaip hibridinių darinių matricos, buvo formuojamos, panaudojant elektrocheminio ęsdinimo metodus. Hibridiniai dariniai buvo formuojami elektrocheminiais ir cheminiais metodais iš įterpiamų junginių tirpalų. Hibridinių darinių technologija bus pateikta atitinkamuose skyriuose. Šiame skyriuje bus apibūdintos metodikos, kurios buvo panaudotos hibridinių darinių charakterizavimui, išryškinant būdingas kiekvienai darinių grupei fizikines savybes.

1.1 Morfologijos tyrimo metodikos

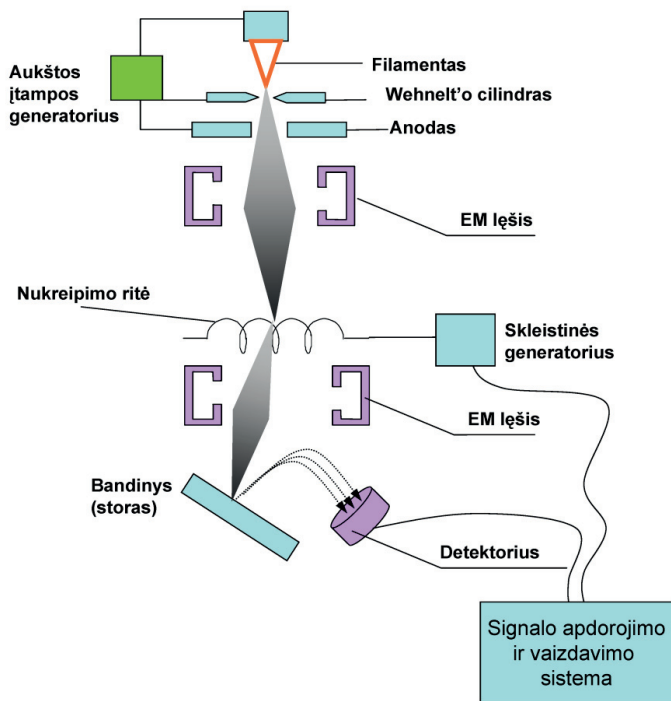
Suformuotų darinių morfologija buvo tiriama skenuojančiu elektronų mikroskopu ir atominės jęgos mikroskopu. Šios dvi metodikos aptariamose žemiau.

1.1.1 Skenuojančių elektronų mikroskopas

Principinė skenuojančių elektronų mikroskopo (SEM) schema pavaizduota 1.1 pav.[3].

Šiame mikroskope iš elektronų šaltinio elektronai yra sufokusuojami į kelių nanometrų skersmens pluoštelį, kurio padėtis ant bandinio yra valdoma rite. Detektoriais registruojami atsispindę ar antriniai elektronai. Registruojamas signalas priklauso nuo bandinio savybių toje vietoje. Kadangi elektronų pluoštelį valdanti sistema yra sinchronizuota su detektavimo sistema, tai galima gauti viso skenuojamo paviršiaus vaizdą.

Šiame darbe aptariami dariniai buvo tirti keliais skirtingais skenuojančių elektronų mikroskopais: BS 300 (16 kV elektronų pluoštelis, skiriamoji geba 10 nm), SUPRA 35 (skiriamoji geba 2.5 nm kai elektronų pluoštelis 1 kV ir 1.7



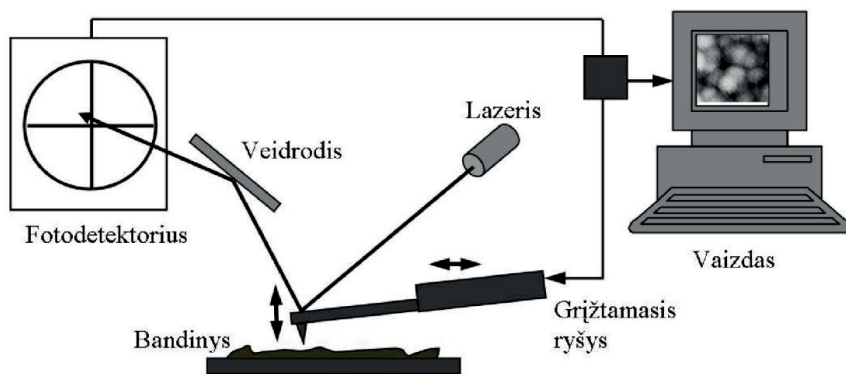
1.1 pav. Skenuojančių elektronų mikroskopo schema [3].

nm kai 15 kV) ir EVO 50 EP (Carl Zeiss SMT) (skiriamoji geba 3 nm, kai elektronų pluoštelis 30 kV).

1.1.2 Skenuojančio zondo mikroskopas

Skenuojančio zondo mikroskopo (SZM) veikimas paremtas bandinio paviršiaus sąveika su plonu zondų [4]. Šią sąveiką apibūdinančių išmatuotų dydžių interpretacija leidžia nustatyti paviršiaus topografiją, laidumą ir kitas savybes. Principine tokio mikroskopo schema pavaizduota 1.2 pav.

Zondas, kurio gale yra adata juda x , y ir z kryptimis. Pačiame zonde esantis pjezokeraminis elementas virpina tam tikru dažniu adatą. Zondo padėtis erdvėje yra nustatoma iš 4 zonų fotodetektoriaus, į kurį pakliūna nuo zondo atsispindėjęs lazerio spindulys. Grįžtamojo ryšiu palaikomas pastovus atstumas tarp skenuojamo paviršiaus ir adatos. Paviršiaus reljefas ir savybės yra vizualizuojama zondui tolygiai judant bandinio paviršiumi. Taip gaunami



1.2 pav. Atominės jėgos mikroskopo veikimo schema [4].

paviršiaus reljefo ir savybių spalvų žemėlapiai, kur tam tikra spalva atitinka aukščio ar kurio nors kito išmatuoto dydžio vertę.

Šiame darbe darinių paviršius tirtas kontaktiniais SZM metodais, kai tarpas tarp paviršiaus yra toks mažas, kad pasireiškia stūmos jėgos tarp paviršiaus ir adatos atomų. Todėl šis metodas dar vadinamas atominių jėgų mikroskopu (AJM arba AFM). Buvo naudoti mikroskopai: Thermomicroscope Explorer ir Dimension 3100/ Nanoscope IVa (Veeco Metrology Group) (skiriamoji geba x ašimi 2-5 nm, y ašimi 2-5 nm ir z ašimi 0.05-1 nm).

1.2 Optinių savybių tyrimo metodikos

Optinių tyrimų metodikos leidžia lengvai charakterizuoti bandinius pagal jų savybes. Taip pat remiantis šiomis metodikomis galima nustatyti darinių sandarą ar sąstatą. Šiame darbe naudotos elipsometrijos, infraraudonosios spektroskopijos ir Raman'o spektroskopijos metodikos, kurios aptartos žemiau.

1.2.1 Elipsometrija

Elipsometrijos metodika [5] leidžia nustatyti bandinio paviršiaus, plono sluoksnio ar kelių sluoksnių optines konstantas. Šios metodikos principus atspindi jos pavadinimas, t.y. tiriama, kaip keičiasi atsispindėjusios nuo

bandinio šviesos poliarizacija, o ši bendru atveju virsta iš tiesiškai poliarizuotos į elipsinę.

Elipsometrijos metodika yra pagrįsta poliarizuotos šviesos analize, kurios principą iliustruoja 1.3 pav. Nagrinėjama šviesa, aprašoma elektromagnetinės bangos elektrinio lauko vektoriumi E_i , sklindanti aplinkoje 1 su lūžio rodikliu $N_1 = n_1 - ik_1$. Šviesai dalinai atsispindint nuo aplinkos 2 su lūžio rodikliu $N_2 = n_2 - ik_2$, Fresnel'io amplitudiniai atspindžio koeficientai šviesai, poliarizuotai lygiagrečiai (p) ir statmenai (s) šviesos kritimo į bandinį plokštumai, yra tokie [5]:

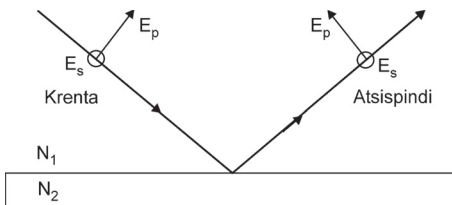
$$R_p = \frac{N_2 \cos \Theta_1 - N_1 \cos \Theta_2}{N_2 \cos \Theta_1 + N_1 \cos \Theta_2}, \quad R_s = \frac{N_1 \cos \Theta_1 - N_2 \cos \Theta_2}{N_1 \cos \Theta_1 + N_2 \cos \Theta_2}, \quad (1.1)$$

čia Θ_1 ir Θ_2 yra atitinkamai šviesos kritimo ir lūžimo kampas, kuriuos riša Snell'io dėsnis:

$$N_1 \sin \Theta_1 = N_2 \sin \Theta_2. \quad (1.2)$$

Tiriamos sistemos optinį atsaką aprašo kompleksinis atspindys ρ , kuris yra santykis tarp Fresnel'io kompleksinių atspindžio koeficientų R_p ir R_s [5]:

$$\rho = R_p / R_s = \tan \Psi \exp(i\Delta), \quad (1.3)$$



1.3 pav. Šviesos poliarizacijos apibrėžimas atspindyje nuo paviršiaus, skiriančio dvi aplinkas su skirtingais lūžio rodikliais.

$$\tan \Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|}, \quad \Delta = \delta_p - \delta_s. \quad (1.4)$$

Iš (1.1)-(1.3) seka, kad išmatavus sistemos kompleksinį atspindį, galima nustatyti 2-os aplinkos lūžio rodiklį (atžvilgiu 1-osios aplinkos) (arba jos dielektrinę funkciją $\varepsilon = (N_2 / N_1)^2$):

čia Ψ ir Δ yra elipsometriniai kampai (vadinami ir elipsometriniais parametrais), nusakantys atsispindėjusios šviesos elektrinio lauko komponentų amplitudžių ir fazių pokyčius:

$$\sqrt{\varepsilon} = \frac{N_2}{N_1} = \sin \Theta_1 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2 \Theta_1 \right]^{1/2}. \quad (1.5)$$

Jei tiriamas bandinys yra homogeniškas ir izotropus, o aplinka yra oras ($N_1 = 1$), tai (1.5) sprendžiama tiesiogiai. Jei bandinys yra sudėtinis, tarkim, sluoksniuotas ir anizotropus, tai dielektrinė funkcija, nustatyta pagal (1.5), yra vadinama pseudodielektrine funkcija [5].

Kai tiriamą sistemą sudaro keli skiriantys paviršiai (tarkim, daugiasluoksnė sistema), elipsometrinių duomenų analizėje paprastai naudojami matricinės optikos metodai [5]. Daugiasluoksnės sistemos optinis atsakas skaičiuojamas pernešimo matricų metodu, modeliuojant elektromagnetinės bangos sklidimą ir įvedant 2D elektrinį ir magnetinį laukus bei įskaitant kraštines sąlygas ant skiriamųjų paviršių. Kiekvienas sluoksnis yra charakterizuojamas matrica

$$M_j = \begin{vmatrix} \cos \beta_j & (i/\tilde{N}_j) \sin \beta_j \\ i\tilde{N}_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{vmatrix}, \quad (1.6)$$

čia: $\tilde{N}_j = N_j / \cos \phi_j$ p -polarizacijai ir $\tilde{N}_j = N_j \cos \phi_j$ s -polarizacijai,

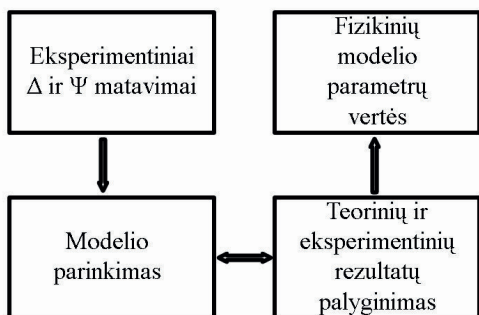
$\beta_j = 2\pi \left(\frac{d_j}{\lambda} \right) N_j \cos \phi_j$ - fazinis storis, d_j – kiekvieno j -ojo sluoksnio storis.

Sudėtingos sistemos atveju sprendžiamas atvirkštinis uždavinys, minimizuojant tikslo funkciją arba mažiausią kvadratinę nuokrypą (*mean-squared error*, MSE):

$$MSE = \frac{1}{N-M} \sum_i \left(\frac{y_i - y(\bar{x}, \bar{a})}{\sigma_i} \right)^2, \quad (1.7)$$

čia y_i -eksperimentiniai duomenys, elipsometriniai parametrai Ψ ir Δ , i -jame taške, $y_i(\bar{x}, \bar{a})$ - atitinkami išskaičiuoti pagal modelį duomenys, kur vektoriai \bar{x} ir \bar{a} - atitinkamai visi ir varijuojami modelio parametrai, σ_i - standartinė nuokrypa i -jame taške, N ir M – atitinkamai analizuojamų (eksperimentinių/išskaičiuotų) taškų skaičius ir varijuojamų parametru skaičius.

Bendra elipsometrinio metodo schema pavaizduota 1.4 pav. Eksperimentiškai matuojamas kompleksinis atspindys ir registruojami elipsometriniai



1.4 pav. Elipsometrijos metodo schema.

parametrai Ψ ir Δ . Kompleksinis atspindys priklauso nuo kritimo kampo bei krintančios bangos ilgio. Matavimų metu vienas iš šių parametru paliekamas pastovus. Kompleksinio atspindžio

monochromatinėje šviesoje priklausomybė nuo kampo matuojama nulinio elipsometrijos metodu, o nuo bangos ilgio - spektrinės elipsometrijos metodu. Smulkiau šios elipsometrijos metodikos aprašytos [5].

Norint įvertinti tiriamo paviršiaus optines savybes, reikia pasirinkti tinkamą tiriamajam bandiniui modelį. Visu pirma, reikia pasirinkti homogeninės aplinkos ar daugiasluoksnį modelį. Tiriant porėtus sluoksnius su įsiterpusiomis tuštumomis ar kitos medžiagos dalelėmis, naudojamas efektyviosios terpės modelis [5].

Parinkus modelį ir keičiant jo laisvus fizikinius parametrus (1.4 pav), modeliuojami teoriniai spektrai ir lyginami su eksperimentiniais, minimizuojant tikslo funkciją (1.7). Atvirkštinis uždavinys ženkliai palengvėja, jei iš morfologijos ar kitų tyrimų galime sumažinti laisvų parametru skaičių. Tokiu būdu galime rasti tokias parametru vertes, kurioms teoriniai ir eksperimentiniai spektrai sutampa. Vadinasi iš eksperimentiškai išmatuotų elipsometrinių parametru verčių gauname parametrus, optines konstantas ir storius, charakterizuojančius fizikinių sluoksnių optines savybes ir bandinio optinį atsaką.

Kompleksinio atspindžio priklausomybė nuo kampo monochromatinėje šviesoje matuota nulinio elipsometru LEF-3M (633 nm). Spektrinė kompleksinio

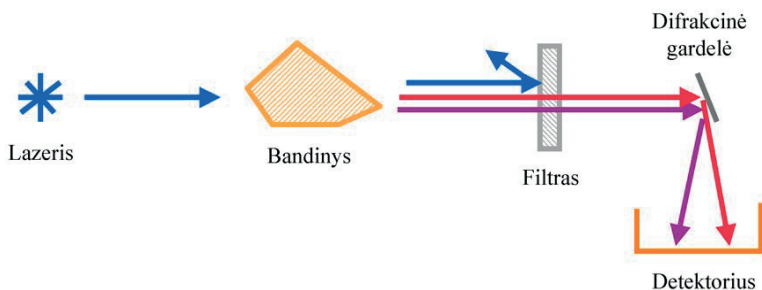
atspindžio priklausomybė 250-800 nm srityje matuota elipsometru SOPRA GES 5, o matavimų rezultatams analizuoti naudota Winelli (SOPRA) programa.

1.2.2 Raman'o spektroskopija

Raman'o spektroskopija yra vienas iš vibracinės spektroskopijos metodų. Ji paremta neelastine (Raman'o) šviesos sklaida medžiagoje [6].

Veikimo principas paremtas tuo, kad didelio intensyvumo monochromatinės šviesos pluoštu (dažniausiai lazeriu) yra sužadintos molekules į virtualius energijos lygmenis. Didesnė tokių molekulių dalis relaksuoja į nesužadintas būsenas (Relejaus sklaida) ir išspinduliuotos šviesos bangos ilgis yra toks pat, kaip žadinančios. Tačiau dalis jų relaksuoja į vibracinius sužadintus lygmenis, todėl išspinduliuoja mažesnės energijos fotonus.

Supaprastinta Raman'o sklaidos matavimo schema pateikta 1.5 pav.



1.5 pav. Supaprastinta Raman'o sklaidos matavimo schema.

Bandinys apšviečiamas lazerio spinduliu. Filtru yra atskiriama lazerio spinduliuotė ir į gardelę patenka tik dėl Raman'o sklaidos pakitusio bangos ilgio šviesa, kuri gardele yra išskiriama ir užrašoma detektoriumi. Analizuojant šia metodika gautus spektrus iš charakteringų dažnių nustatome bandinio sąstatą, stebint dažnių kitimą galima nustatyti įtempimus medžiagoje, įvertinus spinduliuotės poliarizaciją galima nustatyti kristalo simetriją ir orientaciją, iš

dedamosios interferuoja ir tik tada krenta į bandinį ir praėjusios jį ar atsispindėjusios (žiūrint kokia matavimo schema) krenta į detektorių. Judantis veidrodis juda pastoviu greičiu. Jei turėtume monochromatinės šviesos šaltinį, tai detektoriaus signalas nuo laiko būtų sinusoidė. Kadangi šviesos šaltinis nemonochromatinis, tai signalą detektoriuje galime aprašyti kaip sinusoidžių rinkinį. Kiekviena sinusoidė atitinka tam tikrą bangos ilgį. Jei tas bangos ilgis yra sugeriamas bandinio, tai sumažėja tos sinusoidės amplitudė. Užrašytas detektoriaus signalas nuo laiko vadinamas interferograma. Atlikus šios Furje transformacija gauname IR spektrą, kuri sunormavę į žinomo kalibracinio bandinio spektrą, gauname tikrąjį matuojamojo bandinio IR spektrą.

Matavimai atlikti Nicolet 8700 FT-IR (Thermo Scientific) spektrometru. Šio spektrometro matavimų ribos nuo 350 cm^{-1} iki 7800 cm^{-1} , o optinė skyra 0.09 cm^{-1} .

1.3 Magnetinių savybių tyrimai

Magnetinių savybių matavimai buvo atliekami SQUID magnetometru MPMS-5 (Quantum Design), kuriame temperatūra gali būti keičiama nuo 1.9 K iki 400 K, o magnetinio lauko stiprumas iki 10 kOe. Magnetinio lauko linijos orientuotos bandinio plokštumoje.

2. Hibridiniai nanodariniai porėtojo Si terpėje

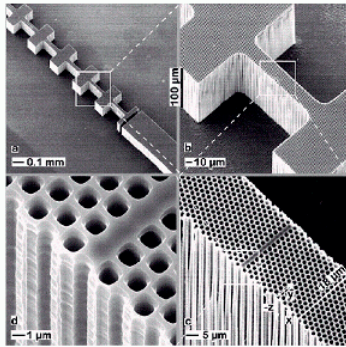
2.1 Literatūros apžvalga

Porėtasis silicis (por-Si) pirmą kartą buvo suformuotas, elektrochemiškai ęsdinant monokristalinį silicį praeito amžiaus penktojo dešimtmečio viduryje [8] ir buvo naudojamas elektroniniuose prietaisuose paviršiaus pasyvinimui. Tik nuo 1990 metų, kai porėtajame silicyje buvo pastebėta regimosios šviesos fotoluminescencija [9], ypač plačiai pradėtos tirti por-Si galimybės optoelektroninių prietaisų kūrimui. Per pastarąjį dešimtmetį gauti rezultatai, tiriant por-Si morfologiją ir optines savybes, ir paprasta bei pigi jo formavimo technologija patraukė ir daugelio kitų sričių mokslininkų dėmesį. Šiandien porėtųjų puslaidininkių tyrimai nepaprastai platūs ne tik geografinė prasme, bet ir įvairių mokslo sričių požiūriu. Jau žinomi praktiniai por-Si taikymai optoelektronikoje, analitinėje chemijoje, optikoje, paviršiaus moksle, mikrobiologijoje, saulės elementuose, mikroinžinerijoje, elektronikoje, medicinoje (2.1 lentelė) [10].

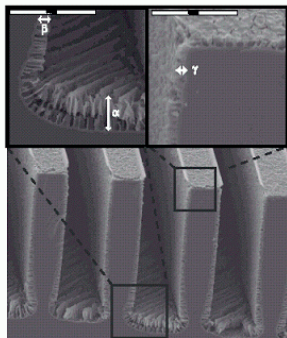
2.1 lentelė. Porėtojo Si panaudojimas

Mokslo sritis	por-Si savybė	Taikymo pavyzdys
Optoelektronika	šviesos emisija	vaizduokliai
analitinė chemija	porėtumas	jutikliai
Optika	atspindžio koeficientas	optiniai filtrai
Ultragarsas	Mažas terminis laidumas	keitikliai
paviršiaus mokslas	didelis paviršiaus plotas	katalizė
Mikrobiologija	biosuderinamumas	bioreaktoriai
energijos konversija	Mažas atspindys	saulės elementai
Astrofizika	Didelė adsorbcija	kosminių dulkių registracija

Mikroinžinerija	litografinis modeliavimas	mikrosistemos
Elektronika	dielektrinės savybės	mikrobangų įrenginiai
signalų apdorojimas	dinaminiai procesai	procesų kontrolė
Medicina	rezorbcija	vaistų dozavimas



2.1 pav. Makroporėtojo *n*-silicio fotoninis kristalas [11].



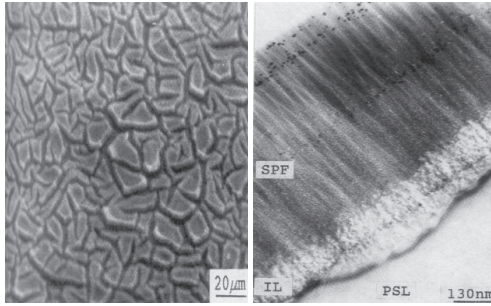
2.2 pav. Porėtasis sluoksnis, suformuotas Si darinyje, užpildomas enzimais [15].

Plačiausiai tiriamos makroporėtojo silicio panaudojimo galimybės fotonikoje. 2.1 pav. parodytas fotoninis por-Si kristalas [11]. Kita plataus porėtojo silicio panaudojimo sritis – saulės elementų gamyba. Šviesos sugerties ir atspindžio tyrimai por-Si dariniuose [12,13] parodė, kad por-Si sluoksniu tekstūruojant saulės elementų paviršių, galima padidinti jų efektyvumą, nes por-Si struktūra leidžia sumažinti šviesos atspindį, o taip pat sumažinti paviršinių rekombinacijos greitį. Makroporėtasis silicis jau naudojamas įvairių dujų sensoriams. Didelis paviršiaus

plotas padengiamas jautriais dujomis metalų oksidais ar sulfidais ir gaunami labai jautrūs dujų sensoriai [14]. Neabejotinai makroporėti puslaidininkiai gali būti naudojami cheminiams reaktoriams gaminti. Didelio ploto por-Si bus tinkamas specifinių chemikalų sintezei mažais kiekiais, o mikrobiologijoje makroporėti sluoksniai – enzimų mikroreaktoriams (2.2 pav.) [15].

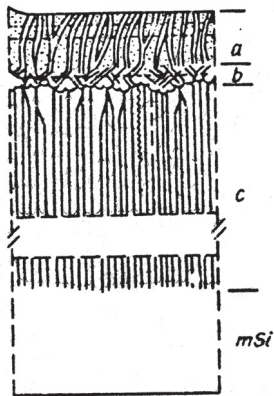
Didelės varžos porėtieji sluoksniai, susidarantys elektrochemiškai fluoro rūgšties elektrolituose ėsdinant monokristalinį silicį (c-Si), žinomi nuo 1958 metų [16]. Kaip jau buvo minėta, šio sluoksnio susidarymo mechanizmas, jo sudėtis bei savybės intensyviai tirti pradėtos tik nuo 1990 metų, kai buvo paskelbtas L.T. Canham darbas [9] apie geltonai-raudoną silicio porėtųjų sluoksnių fotoluminescenciją. Šis pranešimas sukėlė susidomėjimo bangą šia jau gana seniai žinoma medžiaga [17]. Tai buvo nauja dviem aspektais: pigaus ir labai technologiško silicio panaudojimo galimybė optoelektronikoje, kur dominavo brangūs $A^{III}B^V$ junginiai, bei pasiūlyta pigi, nauja nanokristalinių medžiagų gavimo technologija, galinti konkuruoti su nanodarinių formavimu medžiagų kondensacijos būdais, naudojančiais brangius technologinius įrengimus [18]. Todėl netrukus pasirodė labai daug darbų, tiriančių por-Si, gautų elektrocheminio ėdinimo būdu fluoro rūgšties elektrolituose, morfologiją ir fotoluminescenciją. Por-Si susidarymas ir morfologija n-tipo silicio padėkluose išsamiai pateikti apžvalgoje [19]. Apie p-tipo Si susidarančio por-Si sandarą minėtos apžvalgos autoriai užsiminė tik tiek, kad jis porėtas, nehomogeniškas ir jame XTEM metodu stebėtos 5 – 10 nm poros. Por-Si formavimas įvairiose sąlygose [20-22] labai plačiai tiriamas, tačiau por-Si sandara bei susiformavimo savybės nėra ir šiandien visiškai aiškūs.

Intensyvūs porų formavimosi tyrimai parodė įvairių porėtojo silicio sluoksnių morfologiją. Makroporėtos ir nanoporėtos struktūros buvo stebimos tiek n, tiek p tipo Si [23]. Ėsdinant elektrochemiškai HF rūgšties elektrolite suformuoto mezoporėtojo p-Si sluoksninė struktūra ir liuminescencija buvo aprašyti keliuose darbuose (žiūr., pvz., [24,25]). Makroporėtojo n-tipo silicio formavimosi technologija buvo pateikta [26]. Buvo pastebėta, kad n-tipo (100) kristalografinės orientacijos silicio padėklų ėsdinamų HF rūgšties elektrolite morfologija labai smarkiai priklauso nuo ėdinimo technologinių procedūrų. Elektrocheminis ėdinimas dažniausiai yra atliekamas [27] naudojant elektrolitus, kuriuose yra 5-25% fluoro rūgšties. Tekant srovės tankiams 1-70 mA/cm², ėdinama 5-60 min. Padėklas yra apšviečiamas. Porėtojo sluoksnio storis priklauso nuo srovės tankio. Kintant srovės tankiui nuo 1 iki 50 mA/cm²,



2.3 pav. Por-Si sluoksnio, suformuoto ant p-Si, paviršiaus SEM (a) ir PEM (b) nuotraukos [28]. SPF – paviršinis porėtasis sluoksnis, PSL – silicio porėtasis sluoksnis, IL – sandūra tarp SPF ir PSL.

HF:H₂O:C₂H₅OH (3:3:4) ir HF:C₂H₅OH (1:1) elektrolituose, 5 – 120 minučių tekant (10 – 55) mA/cm² srovei [19-23]. Tipiškas por-Si, suformuoto ant p – Si



2.4 pav. c – Si ėsdinimo metu suformuojamos struktūros schema [29]: a) paviršinis porėtasis sluoksnis, b) pereinamasis sluoksnis su nesusiformavusia struktūra, c) padėkle porėtasis sluoksnis su savita morfologija, (mSi) monokristalinio silicio padėklas

porėtojo sluoksnio storis bus nuo 8 iki 80 μm. Taip pat storis priklauso ir nuo naudojamo elektrolito sudėties.

P-tipo por-Si paprastai formuojamas (0,05-10) Ωcm specifinės varžos silicio plokštelėse, (100) plokštumoje. Plokštelės elektrochemiškai ėsdinamos

padėklo, skenuojančio elektroninio mikroskopo (SEM) ir peršviečiamojo elektroninio mikroskopo (PEM) vaizdas parodytas 2.3 pav. [28].

Elektrochemiškai ėsdinant c-Si, gaunamas 3 sluoksnių darinys (2.4 pav.): paviršinis por-Si, pasižymintis regimosios šviesos fotoluminescencija (a), pereinamasis sluoksnis su nesusiformavusia struktūra (b), monokristaliniame padėkle

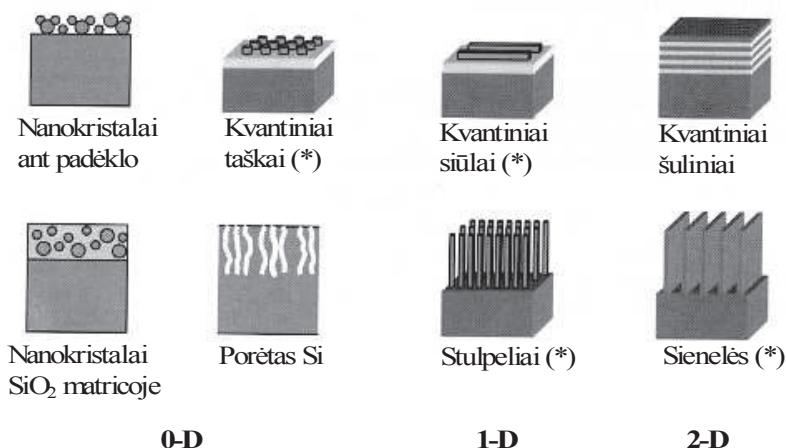
porėtasis sluoksnis su savita morfologija (c), kuriai būdingos gijos, statmenos paviršiui 100 – 150 μm gylio poros. Por-Si (a) sluoksnio cheminės sudėties tyrimai, atlikti Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (X-Ray Photoelectron

Spectroscopy, XPS) metodu [30], parodė, kad jis sudarytas iš 6 komponentų: Si^0 , SiO_2 , SiO , $\text{Si} - [\text{O}_2\text{H}_2]$, $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ ir SiH (2.4 pav. (a)). Laisvo silicio atomų egzistavimas por-Si (a) sluoksnyje patvirtina hipotezę, kad oksidų ir hidridų terpėje yra silicio klasteriai. Tiesiogiai 3,5 nm dydžio Si nanokristalai SiO_x matricoje por-Si stebėti didelės skiriamosios galios peršviečiamu mikroskopu [31].

Patvirtinus Si nanokristalų egzistavimą ir nustačius jų buvimą dielektrinėje silicio oksidų matricoje [31], elektrocheminio ėsdinimo būdas imtas naudoti kaip nanomedžiagos gavimo technologija. Taigi šalia kitų nanodarinių gavimo technologijų vystosi ir anodinio ėsdinimo būdas. 2.5 pav. parodyti žinomi Si nanodariniai, kurie skirstomi į :

1. kvantinius taškus;
2. nanokristalus silicio oksido ar polimerų matricoje;
3. nanokristalus porėtuose nuosavų oksidų terpėse.

Pirmieji dariniai buvo formuojami molekulinio pluoštelio epitaksijos bei lazeriniu dulkiniu, antrieji – jonine implantacija, magnetroniniu dulkiniu ar koloidiniuose polimeriniuose tirpaluose, tretieji – elektrocheminio ėsdinimo būdu. Paprasta ir pigi įranga, žema proceso temperatūra yra pagrindiniai



2.5 pav. Parodyti žinomi Si nanodariniai. Žvaigždute pažymėti dariniai, gaunami naudojant litografinius metodus [32].

elektrocheminio ėsdinimo technologijos privalumai, o temperatūros stabilizavimas ėsdinimo metu užtikrina vienodą sluoksnio porėtumą.

Nemažiau aktualus yra por-Si (c) sluoksnis (2.4 pav.), kuris perspektyvus įvairių hibridinių darinių formavimui. Porų forma, dydis, jų pasiskirstymas priklauso nuo technologinių parametrų ir jų diametras gali keistis nuo kelių nanometrų iki 2-3 μm , bet *tikslus šio sluoksnio morfologijos valdymas vis dar yra neišspręsta problema.*

Tikslus porų formavimosi modelis nėra galutinai sudarytas iki šiol. Iš pradžių buvo manyta, kad poros pradeda formuotis struktūrinių defektų padėkle vietose [28]. Tačiau tolimesni eksperimentiniai tyrinėjimai parodė, kad porų dydis ir išsidėstymas labai mažai tepriklauso nuo defektų koncentracijos [32]. Pasiūlytas kitas porų formavimasis modelis [33] remiasi srovės nehomogeniškumais padėklo paviršiuje. Dėl šių nehomogeniškumų atsiranda lokalios sritys, kuriose Si tirpimo greitis yra didesnis. Be to, buvo nustatyti kriziniai taškai voltamperinėje Si - elektrolitas sistemoje [32]. Esant srovės vertėms, didesnėms nei kriziniuose taškuose, mikroporėtasis sluoksnis dažniausiai nesusidaro, o porų orientacija pasikeičia iš (100) į (113) [11]. Šie pastebėjimai leido suformuoti srovės šuolių („*current burst*“) modelį porų formavimuisi n-tipo silicyje paaiškinti [23]. Remiantis šiuo modeliu, poros padėklo paviršiuje pradeda formuotis dėl lokalių trumpalaikių srovės šuolių per oksido sluoksnį, susidarantį Si paviršiuje elektrocheminio ėsdinimo metu, ir dėl tų srovės šuolių išsidėstymo erdvėje ir laike poros nereguliariai išsidėsto paviršiuje [11].

Detaliau aiškinantis srovių šuolio modelį, įskaitomas

(i) cheminis silicio tirpimas:



čia x - skylių ir y – elektronų, dalyvaujančių reakcijoje, skaičius,

(ii) silicio oksidacija:



(iii) ir oksido tirpimas HF elektrolite:



Pradiniu laiko momentu ant silicio padėklo paviršiaus susiformuoja nevienodo storio lėtai tirpstančio oksido plėvelė. Srovės šuolis įvyksta toje vietoje, kur oksido plėvelės storis yra pakankamai mažas. Toje vietoje ima vyrauti oksidacijos reakcija, oksido sluoksnis sustorėja ir srovė toje vietoje nustoja tekėti. Po kiek laiko srovės šuolis įvyksta kitoje vietoje, kurioje oksido plėvelė suplonėjusi. Tarp srovės pliūpsnių yra tam tikra sąveika, nes susidaręs naujas srovės pliūpsnis storina oksidą kitoje vietoje, užgesindamas prieš tai buvusį pliūpsnį. Taip susiformuodami nauji židiniai perdengia visą plotą, sudarydami porų užuomazgas.

Tačiau šis modelis nepaaiškina visų stebimų reiškinių. Tokia elektrocheminės Si - elektrolitas sistemos kinetika neaprašo procesų prie mažų potencialų, kai eksperimentiškai stebimas susiformavęs dispersinis oksido sluoksnis nesukimba adheziškai su Si paviršiumi. Be to, žinoma, kad Si paviršius elektrolite pasyvuojasi vandeniliu (susidaro Si-H ryšiai), o pasyvacijos laipsnis priklauso nuo elektrolito parametrų. Pasyvacija reiškia būsenų iš draudžiamos juostos vidaus pašalinimą, todėl, didėjant pasyvacijos laipsniui, riboje Si – elektrolitas Fermi lygio pririšimas išnyksta, potencialas sumažėja ir tikimybė susidaryti srovės pliūpsniams mažėja. Tuo tarpu eksperimentiškai ir prie mažų potencialų (srovės tankių) gaunamos gana gilios ir tankiai išsidėsčiusios poros. Be to, pasiūlytas modelis neįskaito ir elektrolito prasiskverbimo per susidariusį porėtąjį sluoksnį iki tirpstančio Si.

Kita vertus, eksperimentiniai tyrimai rodo, kad porėtojo sluoksnio storis priklauso ne tik nuo HF kiekio, bet ir nuo etilo spirito kiekio elektrolite. Yra žinoma, kad silpnuose elektrolituose etilo spiritas sudaro joninį sluoksnį tarp dispersinės fazės (reakcijos produktų) ir aplinkos, todėl teigiami jonai grąžinami į adsorbcinį sluoksnį, ant teigiamą potencialą turinčio Si padėklo. Čia gali vykti disproporcijos reakcija:



Susidaręs laisvas silicis ant padėklo yra defektas, galintis sukelti poros užuomazgą.

Šalia to, etilo spirito molekulės adsorbuojasi Si paviršiuje, sudarydamos skylės augančiame savųjų oksidų dispersiniame karkase. Todėl tokiu būdu susiformavę dariniai yra porėti, o susidariusios augimo metu poros užsipildo elektrolitu ir sudaro sąlygas tolimesniam puslaidininkio tirpimui ir sluoksnio storio didėjimui.

Akivaizdu, kad Si–elektrolitas sistemoje stebimas reiškinų gausumas apsunkina procesų paaiškinimą vienu modeliu ir reikalauja tolimesnių tyrimų. Tačiau nežiūrint esančių teorinių modelių sudėtingumo, eksperimentiškai padaryta daug darbų, susijusių su makroporėtojo silicio panaudojimu praktikoje.

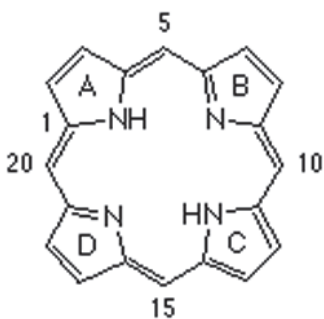
Vystantis nanotechnologijoms, susidomėta porėtosiomis medžiagomis, ypač porėtaisiais puslaidininkiais ir hibridiniais dariniais. Užpildant poras metalais ar puslaidininkiais, sudaroma galimybė formuoti hibridinius darinius, todėl pastaruoju metu ypač daug dėmesio skiriama organinių-neorganinių medžiagų hibridinių darinių technologijoms. Šios medžiagos sąlyginai pigios ir sudaro alternatyvą standartiniams nano- ir mikro- elektroniniams ir optoelektroniniams prietaisams, pagamintiems iš neorganinių junginių. Antra vertus, vykdomi platūs tyrimai, susiję su mikroelektroninių prietaisų panaudojimu medicinoje ligų diagnostikai, vaistų dozavimui, implantuojant biosensorius ar vaistų kapsules į gyvą organizmą. Viena iš medžiagų sėkmingam šios problemos sprendimui yra por-Si matricos, kurias toleruoja žmogaus imuninė sistema [34]. Taigi, *por-Si matricos gamyba su formavimo sąlygomis kontroliuojama morfologija, porėtumu, porų dydžiu ir jų išsidėstymu yra labai aktuali problema, sprendžiant įvairius por-Si taikymo uždavinius.*

Organinių-neorganinių junginių hibridinės sistemos pastaruoju metu yra gana plačiai tiriamos, nes turi pačias pritaikymo perspektyvas molekulinėje elektronikoje [35], medicinoje, sensoriuose, saulės elementuose ir kt. Kita vertus, šios sistemos yra įdomios fizikiniu požiūriu, nes pasižymi gana stipriais netiesiniais optiniais efektais, jos savaime organizuojasi į sudėtingus

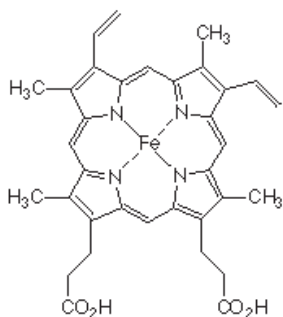
kompleksus [36]. Viena iš biomedžiagų grupių, perspektyvių hibridinių nanodarinių formavimui yra porfirinai.

Porfirinai ir metalo porfirinai yra tetrapiroliniai junginiai, gerai žinomi kaip svarbi tarpinė grandis kraujo, chlorofilo ir vitamino B₁₂ sintezėje. Jie plačiai naudojami medicinoje. Porfirinai ir jų dariniai (dendrimerai, linijiniai oligomerai ir polimerai) dėl jų ypatingų optinės sugerties savybių, ilgų tripletinės būsenos laikų ir palankių redokso savybių turi potencialias taikymo galimybes nanoelektronikoje [37], saulės energetikoje [38], katalizėje [39], netiesinėje optikoje [40], o „molekuliniai siūlai“ - molekulinėje elektronikoje [41], dujų ir biojutikliuose [42]. Taip pat yra tiriamas jų panaudojimas fotocheminių saulės elementų gamybai [43]. Šie elementai sulaukia vis didesnio tyrinėtojų dėmesio dėl savo sąlyginio pigumo, silpnos priklausomybės nuo aplinkos sąlygų ir pakankamai didelio efektyvumo [44].

Porfirinai (2.6 pav.) priklauso molekulių, sudarytų iš anglies ir azoto



2.6 pav. Porfirino molekulė [43].

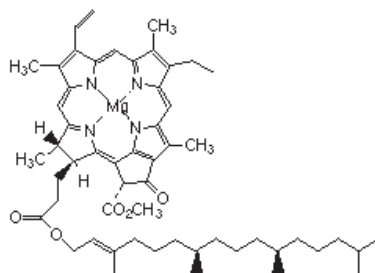


2.7 pav. Hemoglobino molekulė augaluose [45].

atomų, sujungtų tarpusavyje skeletine struktūra, klasei [45]. Skeletas sudarytas iš 4 pirolinių žiedų, sujungtų metano tilteliais. Žiedų sistema gali būti pakeista kitomis mezo-pozicijomis. Centrinė skiltis gali būti užimta vandenilio ar metalo atomu. Pirmu atveju junginys vadinamas

laisvos bazės porfirinu, kitu atveju - metalo druska. Jei centrinė skiltis užimta geležies atomo, turime hemoglobino molekulę (2.7 pav.) [44]. Esant magnio atomui centrinėje dalyje ir redukuotam vienam piroliniam žiedui, turime chlorofilą (2.8 pav.), žalios spalvos pigmentą, esantį

Įdomus yra meso-tetra (4-sulfonatofenilas) porfirinas (TPPS₄). Tam tikromis sąlygomis susidaro šios medžiagos molekulinės struktūros, dar vadinamos J-agregatais [46]. Tai vandenyje tirpūs tetrapiroliniai dažai su gerai



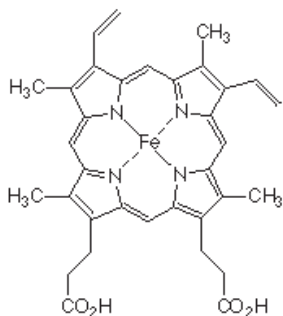
2.8 pav. Chlorofilo molekule [46].

apibrėžta chemine struktūra ir absorbcijos juosta apie 640 nm. Ši biologinė medžiaga dalinai sugeria raudoną šviesą ir buvo naudojama klinikiniuose eksperimentuose kaip fotosensorius augliams diagnozuoti [47].

Kadangi porfirinai ir jų J-agregatai yra tirpūs vandenyje, šių agregatų fotofizinių savybių tyrimai paprastai atliekami įvairiuose vandens organiniuose tirpaluose ir emulsijose [48], tačiau jų praktinis panaudojimas problematiškas.

Prietaisų gamybai reikia kietos matricos, kurioje būtų interkaliuoti organiniai agregatai. Tačiau apie puslaidininkio ir porfirinų sąveiką mažai žinoma. *Todėl organinių porfirino molekulių įterpimas į puslaidininkio matricas – naujas ir aktualus uždavinys, o hibridiniai dariniai, sudaryti iš por-Si su šiomis biomolekulėmis, yra įdomūs tiek medžiagų technologijos, tiek ir mažų dimensijų fizikos bei praktinio taikymo požiūriu.*

Hibridiniai por-Si ir metalų dariniai įdomūs dėl savo fizikinių savybių įvairovės ir dėl praktinio pritaikymo galimybių. Buvo pastebėtas fotoluminescencijos intensyvumo padidėjimas ir senėjimo proceso sustabdymas hibridiniams geležies ir por-Si dariniams [49]. Taip pat buvo suformuoti metalų nanostulpeliai, naudojant por-Si matricą [50].



2.7 pav. Hemoglobino molekule

Feromagnetinės struktūros, suformuotos por-Si, galėtų būti naudojamos magnetinių sensorių gamybai [51]. Metalų nanostruktūros por-Si yra perspektyvios medžiagos magnetooptinių kristalų gamybai [52,53]. Be to,

fotoniniai kristalai su metalų komponentais turi didesnes perspektyvas, nei puslaidininkiniai ar dielektriniai fotoniniai kristalai. Pirmiausia, metalai atspindi žymiai platesniame spinduliuotės bangų intervale nei dielektrikai ar puslaidininkiai [54], ypač mikrobangų diapazone dėl mažos absorbcijos, kurią sąlygoja didelė neigiama dielektrinė konstanta [55]. Antra, metalų komponentai gali sąlygoti platesnę fotoninę juostą nei puslaidininkiai [56]. Tačiau jie mažai tiriami dėl didelės absorbcijos regimos šviesos srityje, nors kai kurių metalų (Ag, Au, Cu) šioje srityje atspindžio koeficientas <1 . Su šiais metalais kuriami 2D metalo-dielektriniai fotoniniai kristalai [57]. Nors Ni absorbcija didesnė, lyginant su Ag, Au ar Cu, bet atliekami bandymai interkaluoti Ni į Al_2O_3 porėtąją matricą [58]. Por-Si/Co sistema, tirta darbe [59], parodė didelę magnetovaržą. Todėl tikimasi pereinamaisiais metalais užpildant po-Si poras, suformuoti magnetiniu lauku valdomą fotoninį kristalą ilgabangiam diapazonui.

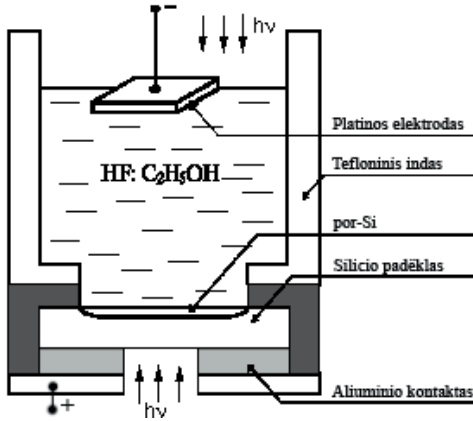
Taigi, metalo nanosiūlai porėtajame Si yra naujos ir įdomios medžiagos tiek technologiniu, tiek ir praktinio panaudojimo požiūriu.

Šiame skyriuje bus sprendžiamos apžvelgtos problemos: technologiniai eksperimentai, formuojant kontroliuojamos morfologijos porėtojo silicio matricas, hibridinių darinių su metalais ir biomolekulėmis formavimas bei jų sandaros ir fizikinių savybių tyrimai.

2.2 Kontroliuojamos morfologijos porėtojo Si matricų formavimas

Porėtiesiems bandiniams buvo naudojami n-tipo (100) kristalografinės orientacijos $0,5 \Omega\text{-cm}$ savitosios varžos poliruotos Si plokštelės. Prieš ėsdinimą jos buvo nuriebalinamos, virinant 10 min. dimetilformamide, po to plaunamos etilo spirite ir dejonizuotame vandenyje. Tada džiovinamos karštu oru. Apatinis kontaktas buvo sudaromas, prispaudžiant aliuminio foliją. Buvo naudojamas elektrolitas $HF:C_2H_5OH=1:1$, ėsdinimo laikas – nuo 15 min. iki 1 h. Po ėsdinimo viršutinis oksido sluoksnis buvo nuvalomas 30% KOH vandeniniame tirpale.

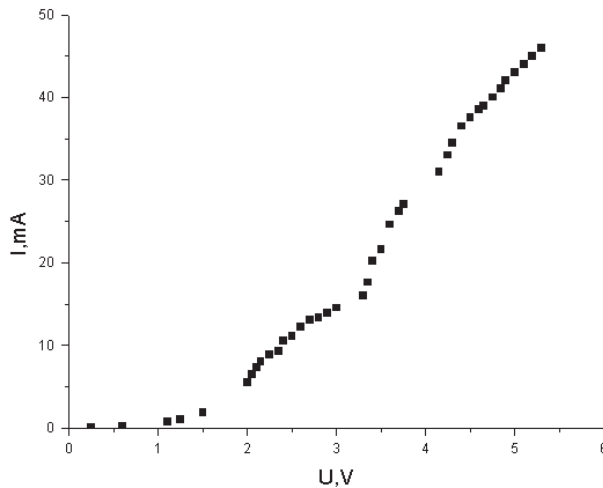
Elektrocheminis silicio ėsdinimas buvo atliekamas fluoroplastinėje celėje



2.9 pav. Elektrocheminio ėsdinimo celė.

(2.9 pav). Prieš pradėdant ėsdinti, buvo išmatuota sistemos silicis-elektrolitas voltamperinė charakteristika (VACH) (2.10 pav.) atvirkštine kryptimi.

Iš VACH matome, kad jau nuo 2 V prasideda žymus srovės didėjimas. Stebint SEM ėsdintų sluoksnių morfologiją, nustatyta, kad



2.10 pav. Kontakto silicis-elektrolitas voltamperinė charakteristika atvirkštine kryptimi, esant kambario apšvietimui.

reguliariausios struktūros gaunamos, ėsdinant srovių tankiais, artimais trūkio taškams VACH.

Buvo bandomi įvairūs silicio padėklų apšvietimo variantai, 100 W kaitinamo lempa ($\lambda = 1.2 \mu\text{m}$) apšviečiamos skirtingos bandinio pusės.

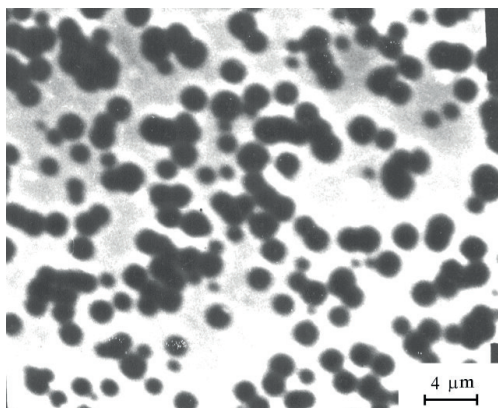
Ėsdinimo metu srovės tankis kito intervale (3 – 35) mA/cm², ėsdinimo laikas – (1 – 60) min., ėsdinama galvanostatiniame režime.

Plonoms silicio membranoms gauti buvo naudojamos p-tipo (100) kristalografinės orientacijos 1 Ω·cm savitosios varžos poliruotos dviejų storių, 480 ir 380 μm, Si plokštelės. Prieš ėsdinimą jos buvo paruošiamos aukščiau nurodytu būdu. Prieš elektrocheminį ėsdinimą plokštelės buvo ėsdinamos chemiškai ėsdiklyje CP-4A (HNO₃:HF:CH₃COOH=3:1:1) arba CP-8 (HNO₃:HF=3:1). Ėsdinama nuo 30 iki 40 min. Elektrocheminiam ėsdinimui naudota ta pati celė (2.9 pav.), kaip ir por-Si gamybos metu, tik vietoje aliuminio folijos geresniam elektriniam kontaktui buvo naudojama grafitinė plokštelė. Buvo naudojamas elektrolitas HF:C₂H₅OH=1:1, ėsdinimo laikas – nuo 47 min. iki 1 h. Po ėsdinimo viršutinis oksido sluoksnis pasirinktinai buvo nuvalomas 30% KOH vandeniniame tirpale.

Bandinių morfologija buvo tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) ir atominių jėgų mikroskopu (AFM).

SEM n-por-Si bandinio (su nuvalytu oksidiniu sluoksniu) paviršiaus nuotraukoje (2.11 pav.) matosi poros, kurių skersmuo (1 – 2) μm, tačiau jų išsidėstymas labai chaotiškas.

Ėsdinant Si prie mažesnio srovės tankio, gaunamas tolygus porų pasiskirstymas (2.12 pav.), porų dydis ~2 μm, o porėto sluoksnio storis ~14 μm. Poros yra cilindrinės formos, kadangi ėsdinimo metu buvo apšviesta apatinė bandinio pusė. Tuo tarpu bandinį apšviečiant iš viršaus (2.13

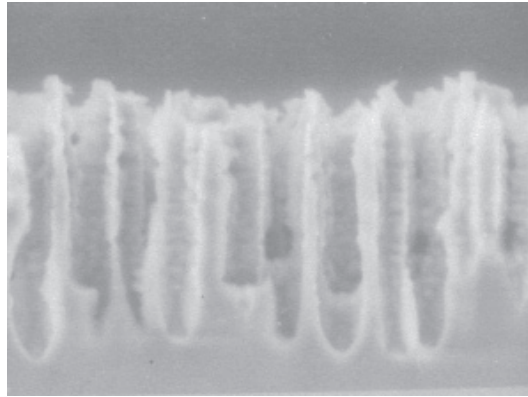


2.11 pav. n-por-Si ($j=30 \text{ mA/cm}^2$, $t=30 \text{ min}$. HF:C₂H₅OH (1:1)) SEM paviršiaus vaizdas.

pav.), porų sienelės ėsdinasi, ir paviršius tampa labai netvarkingas. Porėtojo sluoksnio storis ~ 20 μm, tačiau vertikalių porų praktiškai nelikę, jos labiau panašios į kelių mikrometrų duobutes.

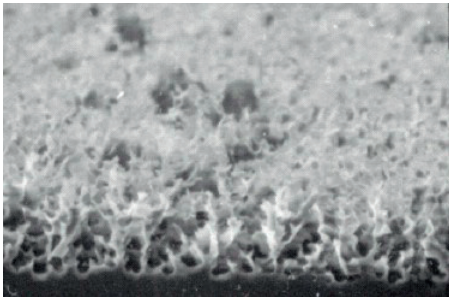
Smulkesnė porėtų sluoksnių paviršiaus morfologija buvo stebėta AFM (2.14 pav.). Iš nuotraukos matosi, kad ne visos poros yra vienodo dydžio – (0,5 – 2) μm .

Porų dydžio pasiskirstymas, nustatytas iš AFM matavimų, parodytas



2.12 pav. *n-por-Si* ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1), $j=15 \text{ mA/cm}^2$, $t=25 \text{ min.}$) skeltos briaunos vaizdas.

2.15 pav. Kaip matome iš histogramos, išbarstymas nėra didelis – 1,2 – 1,8

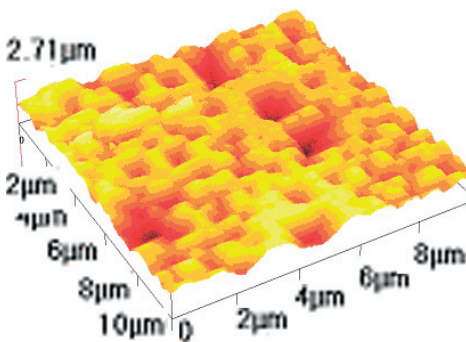


2.13 pav. $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$ $j=3 \text{ mA/cm}^2$ $t=15 \text{ min.}$, šviečiama iš viršaus.

μm .

n-Si porėtojo sluoksnio storis ir struktūra priklauso nuo fluoro rūgšties ir spirito kiekio elektrolite bei ėsdinimo metu tekančios srovės tankio ir ėsdinimo laiko. Ėsdinant 16% HF elektrolite, porėtojo sluoksnio storis padidėja nuo 8 iki

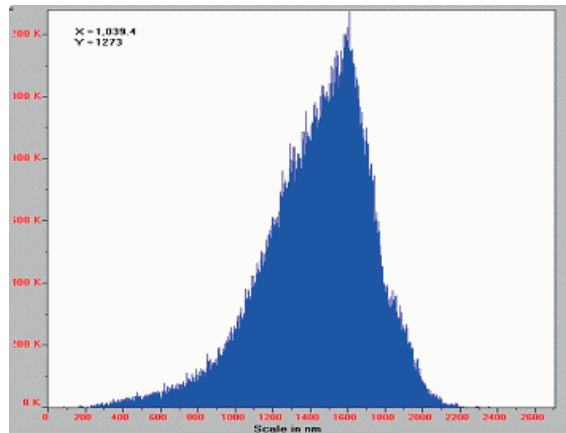
80 μm , o porų diametras padidėja nuo kelių šimtų nanometrų iki 1 μm , kai srovės tankis didėja nuo 1 iki 50 mA/cm^2 . Ėsdinant 24% HF elektrolite prie didelių srovės tankių ($\leq 70 \text{ mA/cm}^2$), susidaro jau ne porų, o atskirų Si stulpelių, kurių diametras $\sim 1 \mu\text{m}$, struktūra (2.16 pav).



2.14 pav. *n-por-Si* ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1), $j=30 \text{ mA/cm}^2$, $t=15 \text{ min.}$) paviršiaus ploto $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ AFM vaizdas.

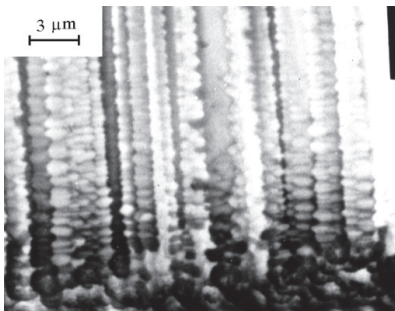
Mikroporėtojo sluoksnio morfologija labai priklauso nuo apšvietimo ėsdinimo

metu. Apšviečiant ėsdinamą paviršių kaitinimo lempa ($\lambda_{\max}=1,2 \mu\text{m}$, 600 lx), poros susidaro statmenos paviršiui. Didinant apšvietimo intensyvumą (iki 1200



2.15 pav. Porų dydžio pasiskirstymas *n-por-Si* ($\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1), $j=30 \text{ mA/cm}^2$, $t=15 \text{ min.}$).

lx), poros šakojasi, persipina ir sudaro retą, netvarkingą struktūrą (2.13). Apšviečiant padėklą iš apatinės pusės to pačio intensyvumo šviesa, poros



2.16 pav. *n-por-Si* 24% ($\text{HF } j=70 \text{ mA/cm}^2$) skerspjūvio vaizdas.

išsidėsto tvarkingai, jos vienodo $\sim 2,5\text{-}3 \mu\text{m}$ dydžio. Toki struktūros skirtumą sąlygoja šviesos generuojamų skylių vieta. Ėsdinimo metu apšviečiant paviršių, skylės generuojamos tarpuose tarp susiformavusių porų, todėl porose atsiranda atsišakojimai. Tuo tarpu apšviečiant apatinę padėklo pusę, skylės generuojamos tolygiai

apatiniam padėklo sluoksnyje ir elektrinio lauko veikiamos juda paviršiaus link. Pasiekusios poros dugną, jos oksiduoja Si atomus ir poros dugne esantis silicis tirpsta. Tokiu atveju pora tolygiai gilėja, o jos diametras praktiškai nekinta.

Šie tyrimai rodo, kad, keičiant technologinius parametrus bei apšvietimo pobūdį, galima kontroliuoti porėtojo silicio sluoksnio užsiduotą morfologiją.

Tokias porėtojo silicio struktūras paranku taikyti metalų ir biomolekulių interkaliacijai.

2.3 Metalas/por-Si hibridinių nanodarinių technologija ir savybės

Hibridiniai por-Si ir metalų dariniai įdomūs dėl savo fizikinių savybių įvairovės ir dėl praktinio pritaikymo galimybių. Tokius darinius tikimasi panaudoti magnetiniu detektoriu, magnetooptinių bei fotoninių kristalų gamybai.

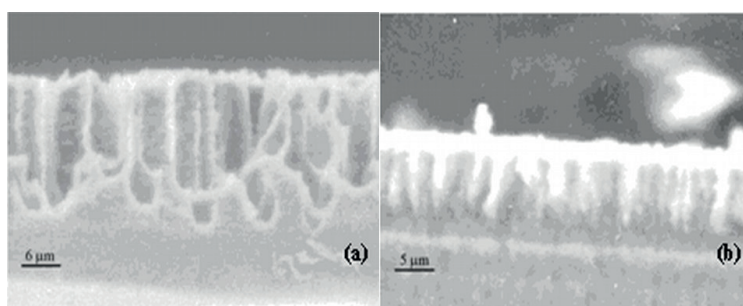
Buvo suformuoti hibridiniai por-n-Si dariniai su įterptomis pereinamųjų metalų Ni ir Co dalelėmis ir atlikti jų struktūros ir optinio atsako elipsometriniai tyrimai. Por-n-Si dariniai pagaminti anodiniu ėsdinimu, o Ni ir Co įterpti elektrocheminiu būdu. Hibridinių darinių morfologija buvo tiriama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) bei atominių jėgų mikroskopu (AJM). Elipsometriniai tyrimai atlikti nulinio elipsometru, eksperimentiniai duomenys išanalizuoti daugiasluoksnio darinio modeliu. Naudotos metodikos smulkiau aptartos 1 skyriuje.

Ruošiant hibridinius darinius, buvo panaudoti n-Si (100) padėklai (KEF 0,5), kurie buvo ėsdinami 15 min. elektrolite HF : C₂H₅OH (1:1), esant srovės tankiui 10-25 mA/cm² ir apšviečiant Si plokštelės neėsdinamą paviršių 800 lx 75 W kaitinamosios lempuotės šviesa. Sudėtingo porėtojo darinio viršutiniai sluoksniai buvo nuėsdinti 1 N KOH tirpalu. Į paruoštus por-Si darinius, sudarytus iš n-Si padėklo su paviršiniu porėtuojų sluoksniu, elektrocheminiu būdu (srovės tankis 1,5-10 mA/cm², proceso trukmė 2-60 s) buvo infiltruojami Ni ir Co mikrosiūlai, naudojant atitinkamai elektrolitus NiSO₄·7H₂O (250 g/L) : (Na₂SO₄ (100 g/L) : H₃BO₃ (10 g/L) : 1 M C₄H₆O₆ ir CoSO₄·7H₂O (75 g/L) : C₆H₁₅NO₃ (70 mL/L). Pasirinktame elektrolite nesusidaro nikelio jonų kompleksai bei jame yra stabilūs anijonai, kurie nesioksiduoja ant anodo. Boro rūgštimi reguliuojamas elektrolito rūgštingumas, kuris šiuo atveju buvo pH~4. Organinis priedas, vyno rūgštis, pagerina metalo adheziją ant silicio. Srovės tankis Ni nusodinimo metu buvo j=1,5 mA/cm², nusodinimo laikas t=(2-60) s.

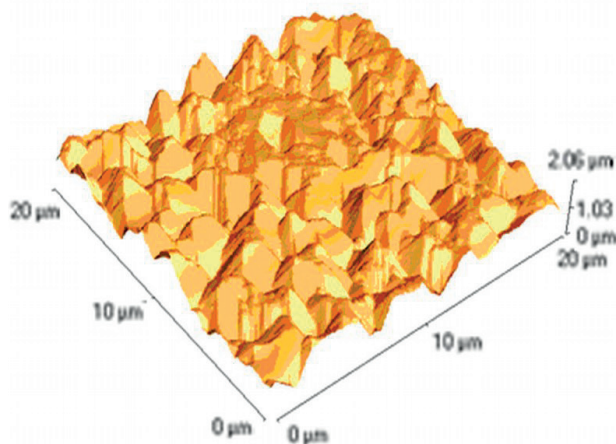
Co mikrosiūlai porėtame silicyje buvo elektrochemiškai suformuojami iš kompleksinio elektrolito: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (75 g/l), $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$, (70ml/l) $\text{pH} \cong 2.6$, $j=1 \text{ A/dm}^2$, $t=(3-60) \text{ s}$.

Taip paruoštų darinių paviršinis sluoksnis buvo dalinai nupoliruojamas, paliekant n-Si padėklą, padengtą $\sim 1 \mu\text{m}$ storio porėtuojų sluoksniu su įterptomis Ni/Co dalelėmis.

SEM nuotraukoje (2.17 pav.) parodytas Ni įsiterpimas į porėtąjį n-Si (100) $0,5 \Omega \cdot \text{cm}$, suformuoto per 15 min. elektrolite $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1), tekant 25 mA/cm^2 srovei. Ni mikrosiūlai įterpti per 60 s iš sulfatinio elektrolito, tekant $1,5 \text{ mA/cm}^2$.



2.17 pav. por-Si (a) ir por-Si su įterptu Ni (b).

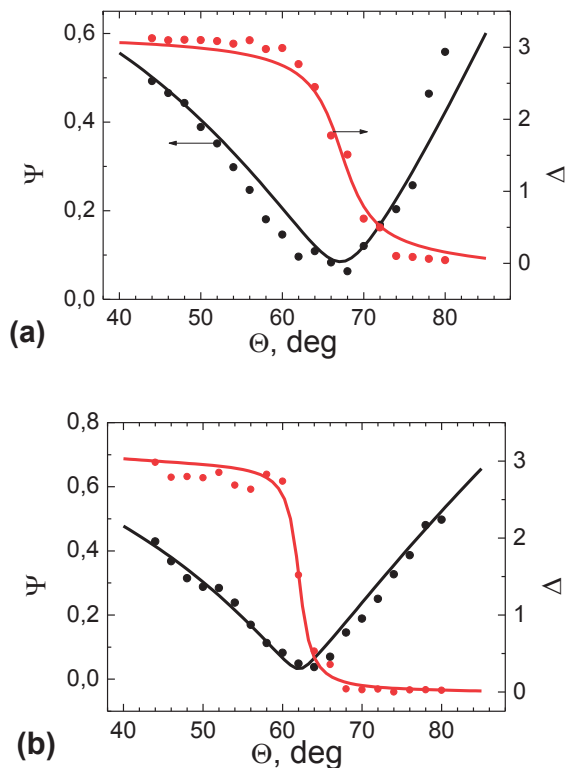


2.18 pav. ALD mikroskopo porėtojo Si:Co nuotrauka.

Co elektrochemiškai įterptas į porėtąjį silicio sluoksnį per 30 s.

Atominių jėgų mikroskopo nuotraukoje (2.18 pav.) matosi porėtojo sluoksnio morfologija ir įterptas metalas.

SEM ir AJM morfologiniai por-n-Si:(Ni, Co) darinių tyrimai parodė, kad paviršiuje susidaro mezoskopinės cilindrinės poros, atsitiktinai išsidėsčiusios

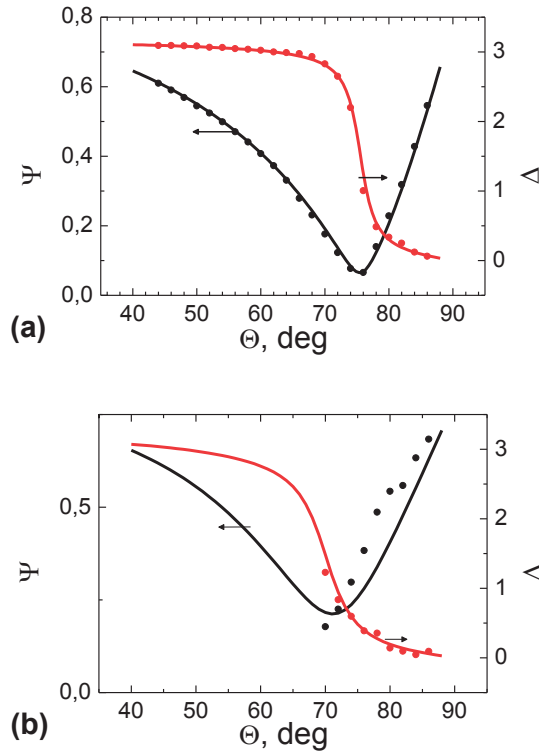


2.19 pav. Hibridinių darinių su įterptu Ni (a) ir Co (b) elipsometrinių parametrų Ψ ir Δ išmatuota ir modeliuota priklausomybės nuo šviesos kritimo kampo Θ .

1-5 μm atstumu. Infiltruotas metalų dalelės buvo galima pastebėti kontrastiniame SEM vaizde dėl nevienodo Si ir metalo dalelių laidumo.

Elipsometriniai matavimai atlikti, esant 633 nm bangos ilgiui. Išmatuota bei apskaičiuota šių darinių elipsometrinių parametrų priklausomybė nuo šviesos kritimo kampo Θ pavaizduota 2.19 pav. Šiems rezultatams analizuoti buvo pasitelktas trijų sluoksnių c-Si/por-Si:(Ni, Co)/oras modelis. Palyginimui

2.20 pav. pateikti Si padėklo bei porėto Si su nuėsdintu viršutiniu sluoksniu



2.20 pav. Si padėklo (a) ir por-Si su nuėsdintu šviečiančiu sluoksniu(b) elipsometrinių parametru Ψ ir Δ priklausomybė nuo šviesos kritimo kampo Θ .

matavimų rezultatai.

Elipsometrinių rezultatų analizė trijų sluoksnių modeliu parodė, kad n-Si padėklai buvo padengti 5-6 nm storio SiO_2 sluoksniu. Padėkle išėsdinto porėtojo sluoksniu porėtumas buvo 0,5-0,7. Hibridinių darinių sąstato analizė efektyviosios terpės modeliu parodė, kad Ni ir Co koncentracija bandiniuose sudarė 5-10%.

Dariniams su įterptu Ni elipsometriškai nustatytas efektyvus sluoksniu storis 300 nm, o elementinė sudėtis yra 0.36, 0.55, 0.09 atitinkamai Si, oras ir Ni. Dariniams su įterptu Co efektyvus sluoksniu storis 1 μm , o sudėtis 0.22, 0.71 ir 0.07 atitinkamai Si, oras ir Co. Kaip matome, efektyvaus sluoksniu storis, suskaičiuotas iš elipsometrinių matavimų, yra mažesnis nei porėtojo

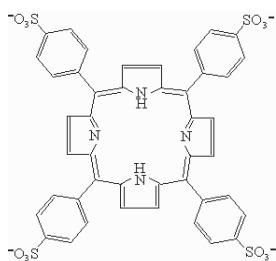
sluoksniu storis. Jis priklauso nuo pasirinkto struktūros modelio. Šiuo atveju pasirinktas modelis su cilindrinėmis poromis.

Atlikti nul-elipsometriniu metodu tyrimai patvirtino morfologinius tyrimus, kad porėtajame silicyje elektrocheminiu būdu susiformuoja pereinamųjų metalų siūlai porose, o metodas leidžia nustatyti pereinamųjų metalų koncentraciją darinyje 3-5% tikslumu.

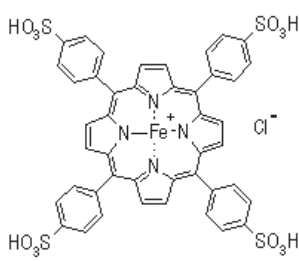
2.4 Biomolekulių įterpimo porėtojo Si sluoksniuose technologijos ir hibridinių darinių savybių tyrimai

Prietaisų gamyboje nanometrų skalėje alternatyva planarinei silicio technologijai yra molekulinė elektronika. Molekulių panaudojimas elektroniniuose prietaisuose labai patrauklus dėl kintamo molekulių dydžio ir gebos keisti elektronines savybes plačiose ribose keičiant jų agregatavimąsi ir cheminę sintezę.

Darbe buvo naudojamas meso-tetra (4-sulfonatofenilo) porfirino (TPPS₄)



(a) TPPS₄



(b) FeTPPS₄

1×10^{-5} M koncentracijos rūgštiniame vandens tirpale (pH 1). TPPS₄ yra vandenyje tirpūs tetrapiroliniai dažai su apibrėžta

2.21 pav. Porfirinų molekulių sandara.

chemine struktūra (2.21a pav.) ir sugerties juosta ties 640 nm. Žinoma [46], kad rūgštiniuose tirpaluose susiformuoja strypelių pavidalo iki kelių mikronų ilgio ir (40-50) nm pločio J-agregatai iš diprotonuotų porfirino molekulių.

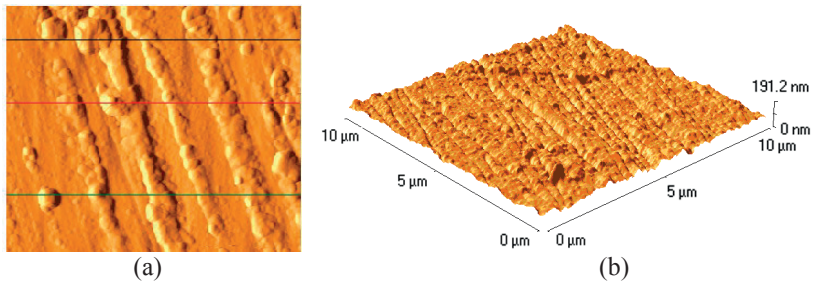
Geležies porfirino (FeTPPS₄) vandens tirpalas 1×10^{-4} M koncentracijos tirpalas buvo pagamintas iš Fe(III) meso-tetra (4-sulfonatofenilo) porfino chlorido (2.21b pav.), keičiant tirpalo pH nuo 1 iki 11. Tirpalų pH buvo keičiamas HCl ir NaOH priedais.

Norint suformuoti kompozicinius hibridinius organinius/neorganinius darinius panaudojant por-Si, pradžioje reikėjo nustatyti dėsningumus, nusakančius nemetalinių bei metalų porfirinų monomerų ir agregatų nusodinimą iš vandeninių tirpalų ir jų saviorganizaciją ant stiklo, c-Si ir por-Si padėklų

Stiklo ir c-Si (100), n-tipo laidumo ($0,5 \Omega \cdot \text{cm}$) padėklai nuvalyti, virinant 10 min. dimetilformamide, plaunant etanoliumi ir džiovinant kambario temperatūroje. Tokios plokštelės paviršiuje susidaro plonas, neištisinis ($0,6-2$) nm savojo oksido sluoksnis. Padėklas yra tarpinėje fazėje tarp hidrofobinio ir hidrofilinio, o drėkinimo kampas yra $40-50^\circ$.

Porfirino tirpalas buvo užlašinamas pipete ($0,1 \text{ ml}$) ir išdžiovinamas kambario temperatūroje.

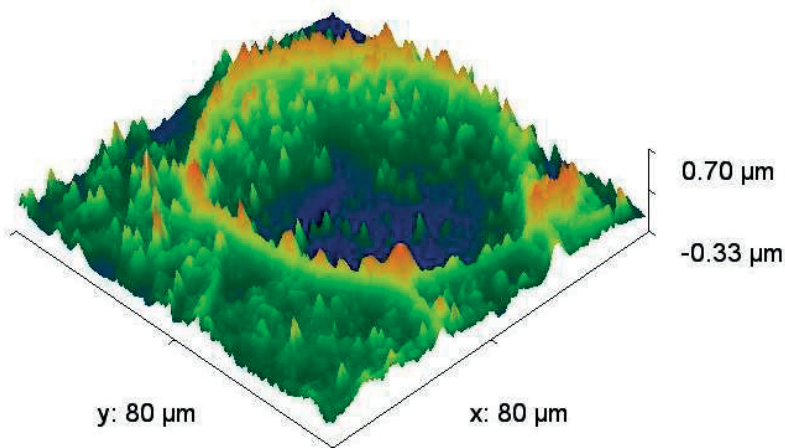
TPPS₄, nusodintų ant stiklo ir c-Si padėklų iš $10 \mu\text{M}$ TPPS₄ vandeninio tirpalo (pH 1), AJM tyrimai parodė skirtingas morfologijas. Kaip matosi iš nuotraukos (2.22a pav.), agregatai, nusodinti ant stiklo, yra išsidėstę netolygiomis skaidulomis apie ($0,5-1,0$) μm pločio ir ($100-200$) nm aukščio. Akivaizdu, kad tos skaidulos, kaip ir ant žėručio [60], sudarytos iš susijungusių mezoagregatų, sudarytų iš ovalių, ($100-200$) nm skersmens ir ($15-30$) nm aukščio nanodalelių. Tuo tarpu visiškai kitaip formuojasi porfirino sluoksnis lašo centre ant Si(100) padėklo, padengto savuoju oksidu (2.22b pav.). Sluoksnis sudarytas iš reguliariai orientuotų skaidulų (250 nm pločio ir ($30-$



2.22 pav. TPPS₄ dariniai, nusodinti iš vandeninio tirpalo (pH 1) ant skirtingų padėklų: (a) stiklo (10×10) μm^2 , (b) c-Si (100) (10×10) μm^2 .

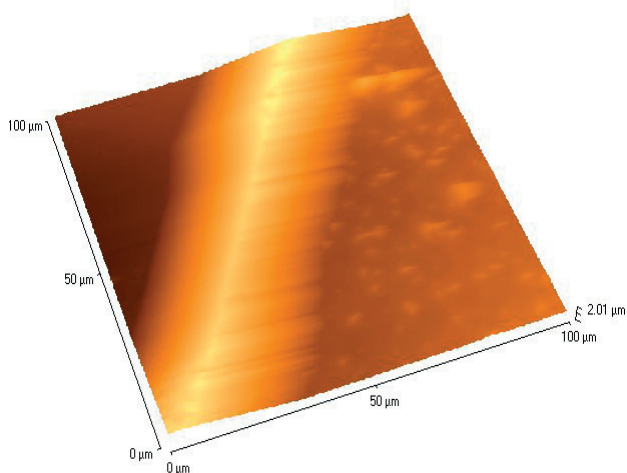
50) nm aukščio), kas rodo stiprią sąveiką su padėklu. Panaši porfirino mezostruktūra gauta ant silanizuoto stiklo [61], kai amino grupė sudaro cheminį ryšį su porfirinu [62]. Kita vertus, eksperimentiškai nustatyta, kad Si/SiO₂ paviršiuje vandens terpėje susidaro neigiamas krūvis praktiškai per visą pH skalę (2-12) [63]. Kadangi susidarę tirpale TPPS₄ agregatai galuose turi teigiamą krūvį, tai neigiamas silicio oksido paviršius sieks adsorbuoti agregatus, sudarydamas dvejetainį ryšį (Si/SiO_x/TPPS₄) sistemoje, kas ir apsprendžia orientuotą morfologiją. Garuojant tirpikliui ir didėjant porfirino agregatų koncentracijai, agregatai suauga ir galų gale susidaro mezostruktūra.

2.23 pav. parodytas FeTPPS₄ žiedas, o 2.24a pav. šio žiedo fragmentas,

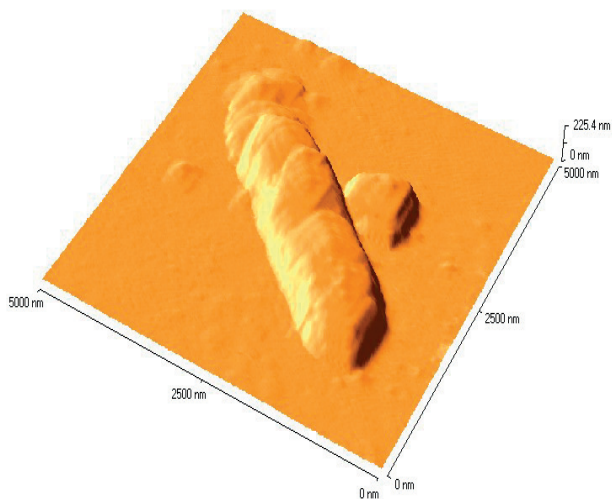


2.23 pav. FeTPPS₄ žiedo, kuris susidarė ant c-Si padėklo, išdžiūvus geležies porfirino vandeninio tirpalo lašui, AJM nuotrauka.

kuris susidarė ant c-Si padėklo, išdžiūvus geležies porfirino vandeninio tirpalo lašui. Žiedo ~ 60 μm pločio išorinės ribos skerspjūvis turėjo trikampę formą ir buvo apie 1,0 μm aukščio. Žiedo viduje, skirtingai nei TPPS₄/ Si(100), ištisinis sluoksnis nesusiformavo, o tik retai išsidėstę maži iki 10 μm ilgio strypeliai bei klasteriai, kurių aukštis ~100 nm, o plotis ~800 nm (2.24b pav.).



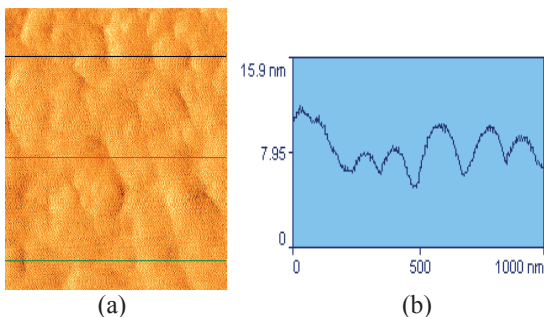
a)



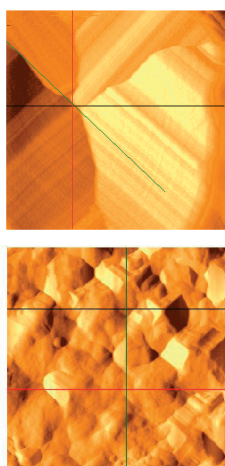
b)

2.24 pav. AJM nuotraukos: (a) $FeTPPS_4$ adsorbuoto iš tirpalo (pH 2.5) ant *c-Si*, žiedo fragmentas ($100 \times 100 \mu m^2$) ir (b) – porfirino nanodarinyus žiedo viduje ($5 \times 5 \mu m^2$).

Žiedo saviformavimasis išilgai tirpalo lašo perimetro („kavos dėmės mechanizmas“) aprašytas [64,65], remiasi tirpalo kapiliariniu efektu ant hidrofobinio paviršiaus, t.y., kai porfirino tirpalo lašas padedamas ant horizontalaus hidrofobinio paviršiaus, kontaktinės tirpalo ir padėklo linijos padėtis gali tapti pastovi dėl padėklo nehomogeniškumo ar cheminio ryšio ir



2.25 pav. $FeTPPS_4$ sluoksnio, nusodinto iš vandeninio tirpalo ($\sim 10^{-3}$ M, pH 7) ant stiklo, paviršius ($1 \times 1 \mu m^2$) (a) ir profilis (b).



2.26 pav. AJM nuotraukos: (a) – porSi ($2 \times 2 \mu m^2$), (b) – TPPS/porSi ($10 \times 10 \mu m^2$).

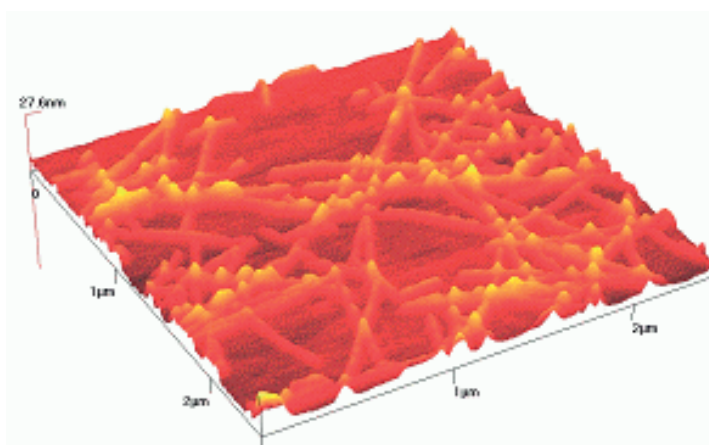
Nusodinto laisvos bazės porfirino ant makroporėtojo silicio morfologija parodyta 2.26 pav. Iš nuotraukos matosi (2.26a pav.), kad porėtojo silicio pora yra $\sim 2,5 \mu m$ dydžio, turi apibrėžtą sandarą. Žinoma, kad poros gylis $\sim 15 \mu m$. Po TPPS₄ įterpimo poros dalinai užpildytos (2.26b pav.). Tikėtina, kad porfirino mezoagregatai prisijungia prie porų dugno elektrostatiųjų jėgų poveikyje.

Iš šių tyrimų akivaizdu, kad nusodintų iš vandeninio tirpalo porfirinų, saviorganizacija ant įvairių padėklų skirtinga. Ant hidrofiliųjų paviršių susiformuoja ištisinis tolygus sluoksnis, sudarytas iš suaugusių į mezokompleksus J-agregatų ar FeTPPS dimerų. Ant dalinai hidrofobinių c-Si padėklų dėl paviršinio neigiamo krūvio adsorbuojami teigiamą krūvį turintys agregatai formuoja orientuotą struktūrą. Geležies porfirinai ant dalinai hidrofobinio paviršiaus formuoja žiedus iš FeTPPS monomerų ir dimerinius nanodarinius žiedo viduje. Tokiu būdu, atlikti tyrimai įgalino sudaryti bendrą porfirino molekulių ir jų agregatų susidarymo modelį ant įvairių kietųjų kūnų paviršių ir nustatyti optimalias sąlygas hibridinių organinių/neorganinių struktūrų suformavimui. Ši sukurta technologija rodo porėtojo silicio perspektyvą biomolekulių reaktoriams panaudojimą.

min, po to plautas spiritu ir išdžiovintas. Ėsdintas HF:C₂H₅OH (1:1) elektrolite, tekant (15-30) mA/cm² srovės tankiui per t=(15-30) min., šviečiant halogeno lempa (1200 lx) iš apatinės padėklo pusės. Po ėsdinimo viršutinis oksidinis sluoksnis nuėsdinamas 30% KOH vandeniniu tirpalu, plaunamas distiliuotu vandeniu ir džiovinamas karšto oro srautu. Prieš dedant porfiriną, porėtojo silicio sluoksnis ėsdintas HF:H₂O (1:1) 1 min., plautas distiliuotu vandeniu, džiovinamas karštu oru. Porfirino J-agregatai buvo įterpiami iš vandeninio – organinio tirpalo.

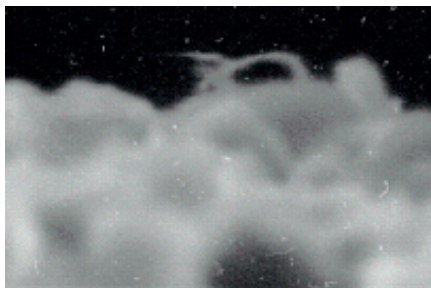
Kadangi TPPS₄ porfirinų agregatai buvo vandens organiniame tirpale, tai hidrofilinis por-Si paviršius turėtų būti drėkinamas tirpalu ir galima tikėtis, kad porfirino agregatai liks por-Si porose. Išdžiovinti kambarioje bandiniai buvo perskelti ir briaunos tirtos SEM.

Kaip matosi iš 2.27 pav., porfirino J-agregatai, - tai kelių mikrometrų siūlų formos dariniai. Tokius siūlus galima tikėtis pamatyti ir por-Si porose.



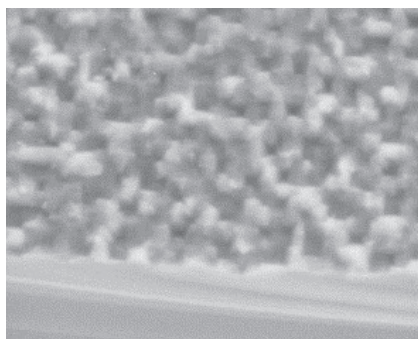
2.27 pav. J-agregatų, išdžiovintų ant stiklo kambario temperatūroje, AFM nuotrauka.

Kaip matosi iš SEM nuotraukų (2.28 ir 2.29 pav.), por-Si porose yra siūlai, vienu galu įsitvirtinę poros dugne. Sprendžiant iš turimų literatūrinių duomenų, tai yra porfirinų agregatai.



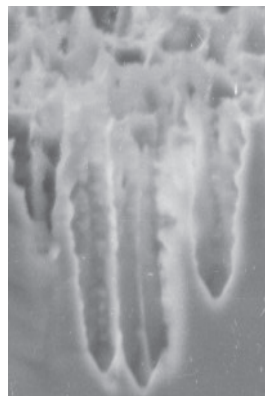
2.28 pav. HF:C₂H₅OH=1:1, j=3 mA/cm², t=15 min., šviečiama iš viršaus, įterptas porfirinas.

Valant porėtąjį oksidinį sluoksnį kalio šarmo tirpale, poros buvo ženkliai padidintos, paviršiaus SEM nuotraukoje matomos suformuotos poros, kurių skersmuo 3-4 μm (2.30 pav.). Jų



2.30 pav. Bandinio p-por-Si paviršiaus SEM nuotrauka. Porfirinas dar neuždėtas. HF:C₂H₅OH=1:1, j=30 mA/cm², t=60 min., šviečiama iš apačios.

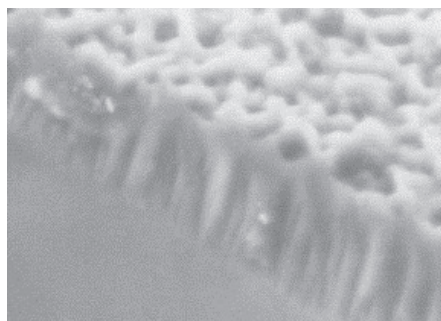
agregatai susikaupę ant porų briaunų, sudarydami paviršinę struktūrą. Gali būti, kad į hidrofobines Si poras nepatenka porfirino vandeninis tirpalas ir todėl jie formuoja tik paviršines struktūras.



2.29 pav. SEM bandinio morfologija.

(porėtojo sluoksnio storis 30 μm); adsorbuoto porfirino siūlai, įsiterpę į poras silicyje, HF:C₂H₅OH=1:1, j=15 mA/cm², t=15 min., šviečiama iš apačios.

ilustruoja bandinio paviršių prieš interkalijuojant porfiriną. Bandinio su interkalijuotu porfirinų SEM nuotraukos pateiktos 2.31 ir 2.32 pav. Galima teigti, kad porfirinų



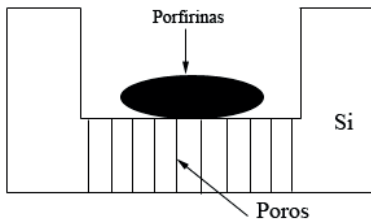
2.31 pav. Bandinio p-por-Si paviršiaus SEM nuotrauka. Porfirinas jau interkalijuotas. HF:C₂H₅OH=1:1, j=30 mA/cm², t=60 min., šviečiama iš apačios.

Kai bandinio paviršiuje nenuvalytas cheminio oksido sluoksnis, porfirinai įsiterpia šio sluoksnio defektuose (2.33 ir 2.34 pav.).

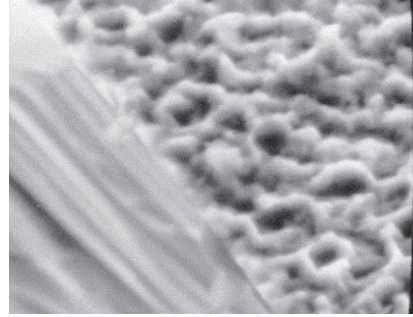


2.33 pav. Bandinio p-por-Si paviršiaus SEM nuotrauka. Porfirinas jau interkaliuotas.
HF:C₂H₅OH=1:1, j=30 mA/cm², t=60 min., šviečiama iš apačios, nevalytas KOH.

Kadangi poros pasidengusios savuoju oksidu, tai tikėtina, kad porfirino agregatų galuose esančios funkcinės grupės SO₃⁻ prisijungdamos prie

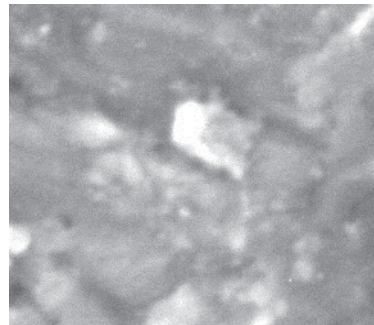


2.35 pav. Porėtojo darinio modelis.



2.32 pav. Bandinio p-por-Si paviršiaus SEM nuotrauka. Porfirinas jau interkaliuotas.
HF:C₂H₅OH=1:1, j=30 mA/cm², t=60 min., šviečiama iš apačios.

Kaip matosi iš nuotraukų, nepriklausomai nuo porėtojo sluoksnio morfologijos, porfirino agregatų siūlai įsiterpia silicio porose vienu galu prisitvirtinę poros dugne.



2.34 pav. Bandinio p-por-Si paviršiaus SEM nuotrauka. Porfirinas jau interkaliuotas.
HF:C₂H₅OH=1:1, j=30 mA/cm², t=60 min., šviečiama iš apačios, nevalytas KOH.

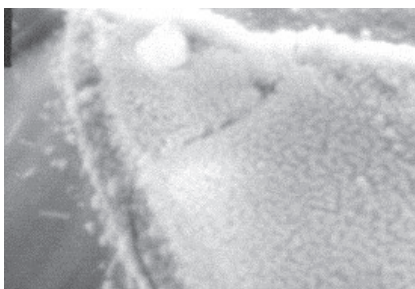
hidratuoto savojo oksido

paviršiaus sudaro ryšį SO₄H₂.

Ėsdinant kitus p-tipo Si bandinius, buvo siekiama suformuoti struktūrą, pavaizduotą 2.35 pav., chemiškai suploninti p- tipo silicio padėklą iki 50 – 100

μm , elektrochemiškai suformuoti jame 10-20 nm poros ir jose įterpti porfirino agregatus. Kol kas nepavyko cheminiu ėsdinimu (100) plokštumoje suformuoti vienodo storio c-Si, todėl ėsdinant fluoro rūgšties elektrolite poros susiformuoja ne visame membranos plote. Plonesnėse vietose susiformavusios poros, užpildytos elektrolitu per visą ėsdinamo padėklo storį, trumpina grandinę. Nanoporėtų darinių morfologijai tirti esamai SEM įrangai trūksta skiriamosios gebos.

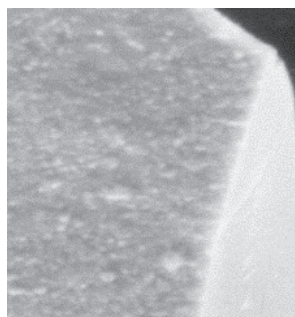
Uždėjus ant tokios membranos lašą porfirino tirpalo ir purtant jį ultragarsiniu dažniu iki išgaruoja tirpiklis, buvo tikimasi stebėti porfirino



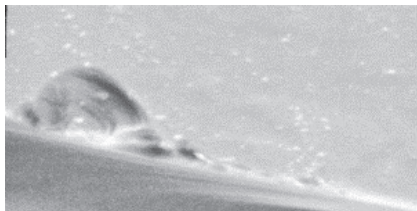
2.36 pav. Bandinio p-por-Si paviršiaus SEM nuotrauka. Porfirinas jau interkaliuotas.
HF:C₂H₅OH=1:1, 5 min. 120 mA/cm²;
47 min. 40 mA/cm², nešviesta.

agregatų pasiskirstymą. SEM nuotraukos tokio bandinio parodytos 2.36 ir 2.37 pav. Porfirino lašo centre stebima didelė jo agregatų koncentracija (2.36 pav.). Agregatų plotis $\sim 1 \mu\text{m}$, ilgis – keli

mikrometrai. Lašo kraštuose koncentracija mažesnė (2.37 pav.) ir matosi, kad didesnės poros užpildytos porfirinu (tuščios poros SEM nuotraukose matomos tamsiomis dėmėmis). Kitos padėklo pusės SEM nuotraukoje (2.38 pav.) matosi atsiradę po porfirino įterpimo intarpai. Kitos medžiagos intarpai matomi ir tūryje, išskilusioje vietoje. Galima tikėtis, kad porfirinai tokiu būdu yra įterpti į por-Si.



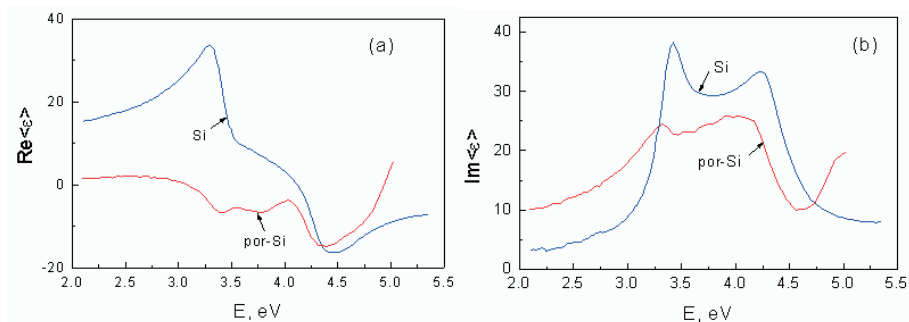
2.37 pav. Bandinio p-por-Si paviršiaus SEM nuotrauka. Porfirinas jau interkaliuotas.
HF:C₂H₅OH=1:1, 5 min. 120 mA/cm²; 47 min. 40 mA/cm², nešviesta.



2.38 pav. Bandinio p-por-Si apatinės padėklo pusės paviršiaus SEM nuotrauka. Porfyrinas jau interkaliuotas. HF:C₂H₅OH=1:1, 5 min. 120 mA/cm²; 47 min. 40 mA/cm², nešviesta.

Optinių savybių tyrimai atlikti, naudojant spektrinės ir nulinės elipsometrijos metodikas [5]. Šių tyrimų tikslas - charakterizuoti bandinius ir nustatyti hibridinių darinių optinio atsako ypatumus. Smulkiau naudojama metodika aprašyta 1 skyriuje.

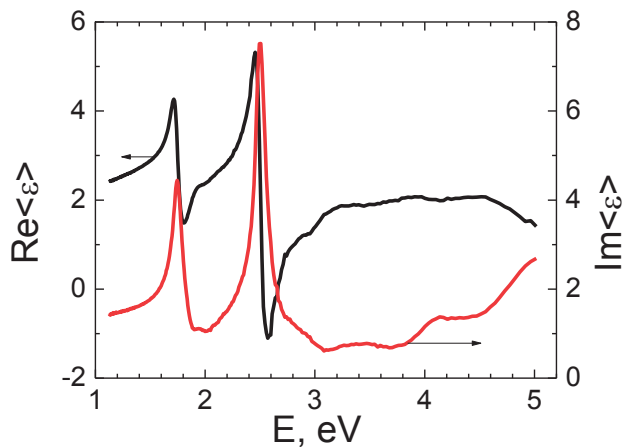
2.39 pav. pateikti monokristalinio Si dielektrinė funkcija ir porėtojo sluoksnio ant n-Si darinio efektyvioji dielektrinė funkcija. Iš gautų rezultatų palyginimo su žinomais literatūriniais duomenimis [67] seka, kad išeities n-Si plokštelė yra padengta nuosavojo oksido SiO₂ sluoksniu (Imϵ smailė ties 4.3 eV yra mažesnė už smailę ties 3.4 eV). Darinio su porėtoju sluoksniu efektyviosios dielektrinės funkcijos pakitimai, lyginant su monokristaliniu Si, yra būdingi porėtajam Si



2.39 pav. Monokristalinio Si ir porėtojo Si dielektrinės konstantos realioji (a) ir menamoji (b) dalys.

[68].

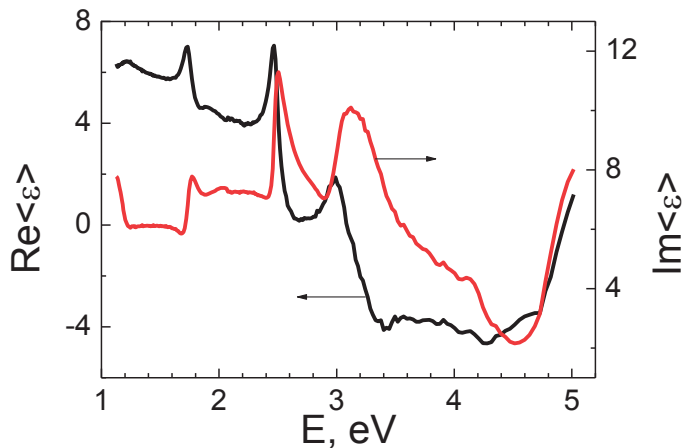
Porfyrino TPPS₄ (2.6 pav.) ant stiklo padėklo dielektrinės funkcijos spektrai, išmatuoti spektrinės elipsometrijos metodu, pateikti 2.40 pav. Stebimos sugerties juostų padėtys atitinka literatūrinius duomenis (pvz., [69]). Stipriausios sugerties juostos ties ~1.8 ir 2.5 eV atitinka J-agregatų sugertį [70], o monomerų sugerties juosta ties ~2.9 eV yra žymiai silpnesnė. Šie spektrų dėšningumai parodo, kad TPPS vandeniniame 1.0×10⁻⁴ M



2.40 pav. Porfirino TPPS ant stiklo padėklo efektyviosios dielektrinės funkcijos realiosios ir menamosios dalių spektrai.

koncentracijos tirpale, kuris buvo naudojamas darinių gamybai, porfirino molekulės yra susijungusios į J-agregatus.

2.41 pav. parodo efektyviosios dielektrinės funkcijos spektrus, būdingus dariniui iš porfirino TPPS, adsorbuoto ant kristalinio (neėsdinto) n-Si padėklo.

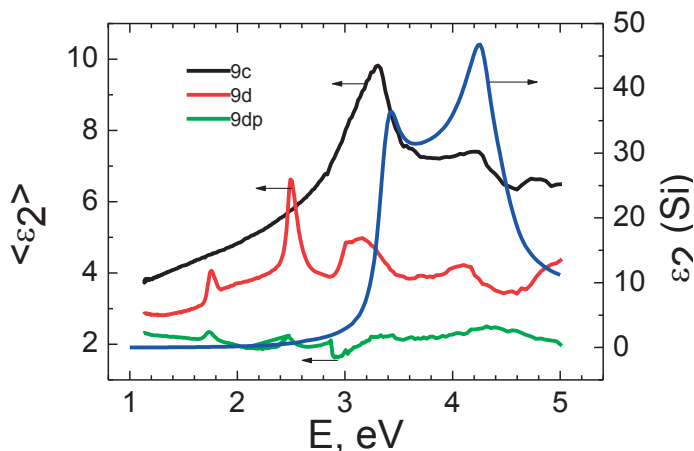


2.41 pav. Darinio iš kristalinio Si, ant kurio paviršiaus nusodintas porfirinas, efektyviosios dielektrinės funkcijos spektrai.

Kaip matyti, tokio darinio optinio atsako smulkiąją struktūrą 1.5-3.0 eV ruošė nulemia porfirino sugerties juostos, o UV spektro dalyje jaučiama ir padėklo n-

Si įtaka. Palyginus monokristalinio Si (2.39 pav.) spektrus su kompleksinio darinio su įterptais porfirino J-agregatais spektrais (2.40 pav.), matyti, kad skirtumai tarp abiejų bandinių spektrų yra žymūs. Šie skirtumai rodo, kad šiuo metodu galima patikimai nustatyti porfirino vandens tirpalą (0.1 ml TPPS 1.0×10^{-5} M koncentracijos vandens tirpalas) ant monokristalinio Si padėklų.

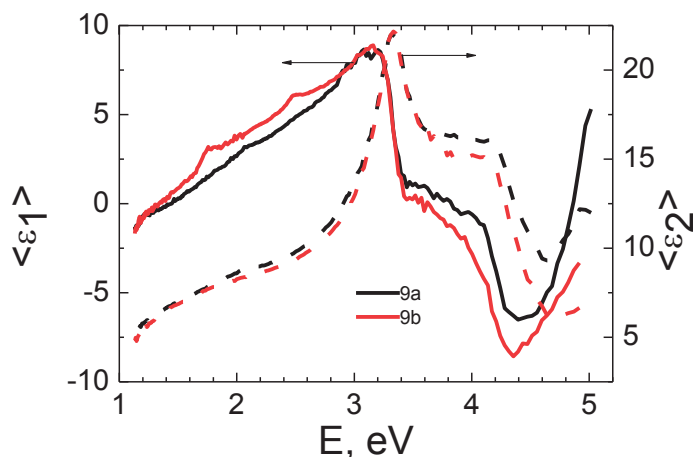
2.42 pav. iliustruoja optinį atsaką nuo darinio, kuris buvo pagamintas,



2.42 pav. Por-Si paviršiaus su nuimtu „šviečiančiu“ sluoksniu ir užneštu porfirinu (9d) ir be porfirino (9c) efektyviosios dielektrinės funkcijos menamoji dalis. Palyginimui parodytas spektras (9dp), kai paviršius buvo lengvai nupoliruotas, ir duomenys monokristaliniam Si paviršiui.

užlašinus 0.1 mL TPPS 1.0×10^{-4} M koncentracijos vandens tirpalą ant por-Si. Nuo darinio paviršiaus cheminiu būdu, ęsdinant KOH, buvo nuimtas viršutinis „šviečiantis“ oksidų sluoksniu su Si nanokristalais. Šis spektras palygintas su optiniu atsaku nuo paviršiaus be porfirino. Kaip matyti, skirtumas vęlgi labai ryškus, nes paviršiaus su porfirinu atsaką, kaip ir monokristalinio Si paviršiaus atveju, nulemia porfirino charakteringosios juostos ties ~ 1.8 ir 2.5 eV. Kai kompleksinio darinio su porfirino paviršius buvo lengvai (ant medžiagos) nupoliruojamas, tai porfirino sugerties juostų pędsakai išliko. Tai leidžia manyti, kad porfirinas buvo įsiterpęs ir į poras, o ne tik išsidęstęs ant por-Si padęklo paviršiaus.

Darinio, kuris pagamintas por-Si pagrindu, užnešus ant porėtojo paviršiaus tą patį, kaip ir anksčiau, porfirino kiekį, optinis atsakas pavaizduotas 2.43 pav. Kaip matyti, šiuo atveju optinio atsako nuo kompozicinio ir išeities bandinio skirtumas nėra toks ryškus, kaip ankstesniais atvejais, nors porfirino

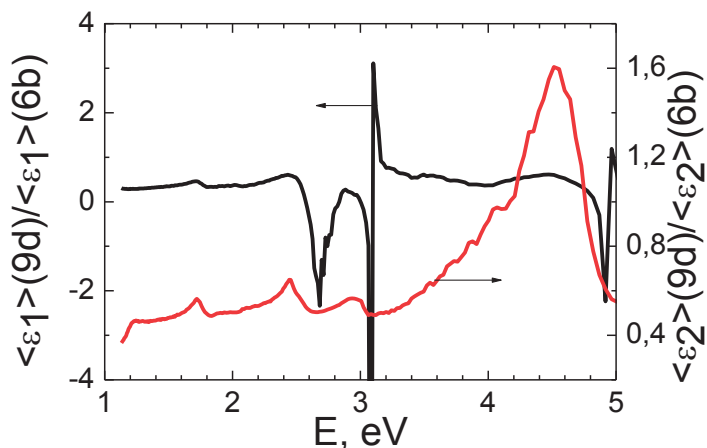


2.43 pav. Darinio su Por-Si paviršiumi ir interkaliuotu porfirinu (9b) ir be jo (9a) efektyviosios dielektrinės funkcijos spektrai.

būdingosios sugerties juostos yra gana gerai stebimos. Pažymėtina, kad skirtumai tarp spektrų pasireiškia ir didesnių fotono energijų ruože 3.5 – 5 eV.

Pateikti tyrimų rezultatai parodo, kad optiniai metodai gali būti efektyviai taikomi porfirinų ant Si paviršiaus ar interkaliuotų į por-Si indikacijai. Detalesnė informacija apie sąveiką tarp porfirino J-agregatų ir por-Si paviršiaus gali būti gauta iš gilesnės optinių spektrų analizės ir modeliavimo. Skirtingą porfirino sąveiką su įvairiais Si paviršiais iliustruoja 2.42 pav.

Iš 2.44 pav. seka, kad skirtumai tarp spektrų išryškėja dviejose srityse, ties porfirino sugerties juostomis ir spektro ruože 3.5 - 4.5 eV, kur žymus Si padėklo indėlis į optinį atsaką (žiūr. 2.40 pav.). Spektrų formą ties porfirino sugerties juostomis (1.8 ir 2.5 eV) galima interpretuoti, kaip juostų poslinkį abiejų darinių atveju. Tuo tarpu sąlyginai aštri linija ties ~3.1 eV turėtų kitokią prigimtį ir galėtų būti susijusi su porfirino kompleksų pakitimu, pvz., porfirino agregatų virstimu į monomerus. Pažymėtina, kad šioje spektrinėje srityje stebimas skirtumas gerai matyti iš 2.40 ir 2.41 pav. palyginimo: stebima



2.44 pav. Efektyviųjų dielektrinių funkcijų santykis porfirinų dariniams ant porėtojo ir kristalinio Si paviršiaus.

sąlyginai aštri (pusplotis ~ 0.2 eV) struktūra monokristalinio Si padėklo atveju ir sudėtinga juosta – porėtajame Si padėkle.

Plati struktūra didesnių fotono energijų srityje gal būti susijusi, viena vertus, su skirtingu paviršiaus būviu porėtojo ir monokristalinio Si atvejais. Kita vertus, šis sugerties skirtumas gali nurodyti ir stiprių elektroninių šuolių, pasireiškiančių UV, absorbcijos krašto poslinkiu.

Porėtajame silicyje, kaip parodė struktūriniai ir optiniai tyrimai, įsiterpia porfirino J-agregatai, tiek į $\sim 2\mu\text{m}$ poras Si padėkle, tiek ir į 10-15 nm poras bei į oksidinį sluoksnį su Si nanokristalais.

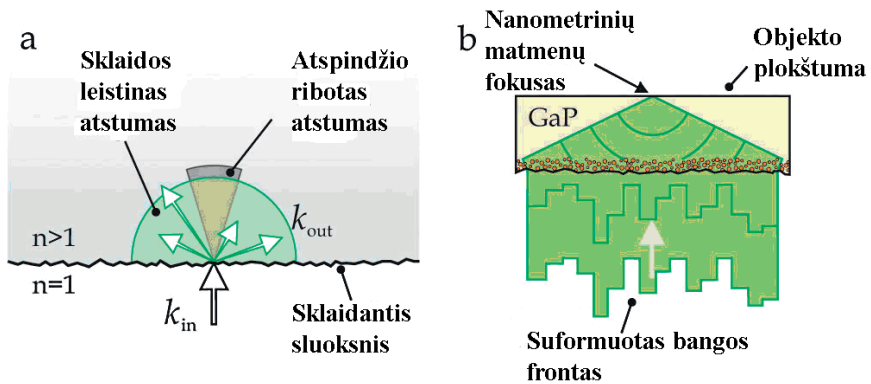
2.5 Išvados

1. Buvo suformuotos tiek n-, tiek ir p-tipo monokristalinio silicio padėkluose įvairių porų dydžių ir pasiskirstymo por-Si matricos. Ištirta porėtųjų sluoksnių morfologijos priklausomybė nuo esdinimo parametrų. Įsisavinta porėtųjų puslaidininkių optinio atsako analizė spektroskopinės elipsometrijos metodu. Nustatytos kontroliuojamos morfologijos porėtųjų sluoksnių formavimo sąlygos.

3. GaP nanodarinių formavimas, savybės ir taikymo dujų sensoriuose galimybės

3.1 Literatūros apžvalga

Pastaruoju metu labai susidomėta nanometrinių matmenų dariniais, kuriuose stebimi dimensinio ribojimo efektai. Tikimasi tokius darinius panaudoti naujo tipo elektrinių, optoelektroninių bei bioelektroninių prietaisų kūrimui [71]. Tokie dariniai formuojami, naudojant įvairias tiek fizikines, tiek chemines technologijas: nusodinimą iš koloidinių tirpalų, metaloorganinių junginių, hidroterminius metodus ir kt. Tačiau elektrocheminis metodas yra viena iš pigiausių tokių darinių formavimo technologijų [72].

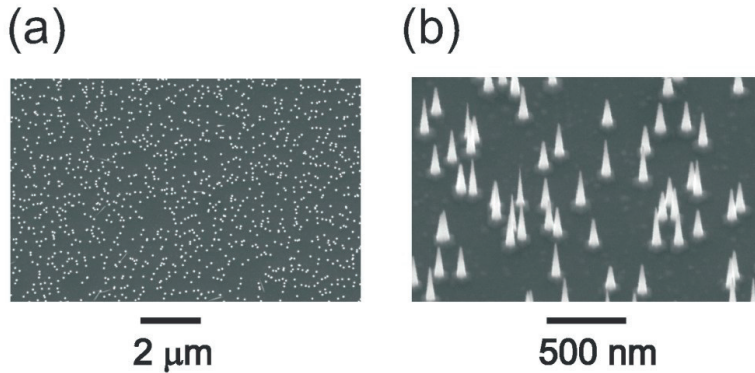


3.1 pav. Sub-100 nm lęšio veikimo principas (a) ir struktūros schema (b) [77].

Kaip jau buvo minėta, elektrocheminiu porėtų puslaidininkių formavimu buvo susidomėta 1990 metais, kai buvo pastebėta fotoluminescencija porėtajame silicyje [9]. Keletą metų buvo intensyviai tyrinėjamas porėtasis silicis. Vėliau susidomėta ir kitų puslaidininkių porėtųjų sluoksnių formavimu. Buvo suformuoti GaAs [73], InP [74] ir GaP [75] porėtieji sluoksniai.

GaP pralaidus regimajai raudonai ir geltonai šviesai ($\lambda > 0,55 \mu\text{m}$). Ši savybė kartu su itin dideliu lūžio rodikliu ($n = 3,3$ [76]) lemia tai, kad GaP yra perspektyvi medžiaga, taikant ją optikoje labai svarbiame ($0,55 - 1,1$) μm šviesos bangų ilgio ruože. Porėtasis GaP (por-GaP) yra labiausiai sklaidanti

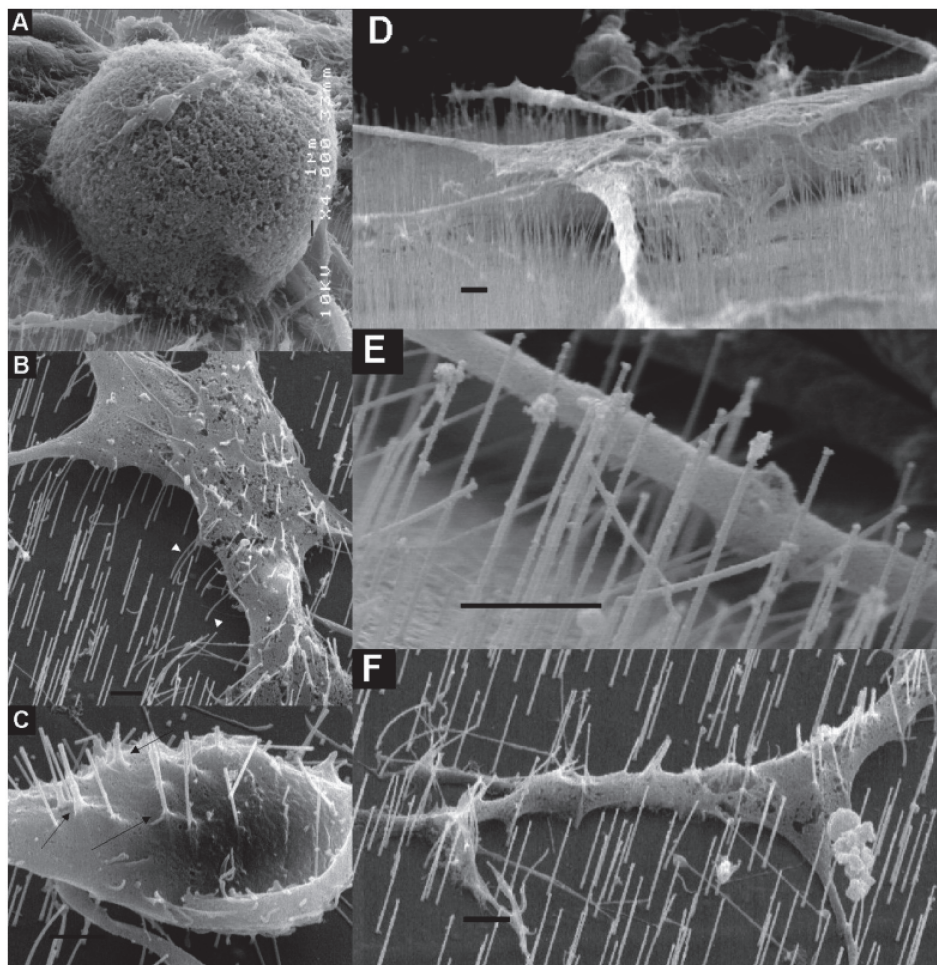
šviesą regimojoje srityje medžiaga, todėl viena vertus, tikimasi naujų optinių efektų. Daug pastangų skiriama, norint pastebėti optinę Andersono lokalizaciją šioje medžiagoje [76]. Kita vertus, tokia medžiaga perspektyvi praktiniams pritaikymams. Por-GaP pagrindu buvo pagaminti lęšiai sub-100 nm dydžio objektams stebėti (3.1 pav.) [77]. Por-GaP buvo gauta aukštesnių lazerio harmonikų generacija, kuri leistų pagaminti šviesos šaltinius, integruotus



3.2 pav. Praskaidrinanti danga iš GaP nanostulpelių: vaizdas iš viršaus (a) ir vaizdas kampu (b) [80].

mikroschemoje [88]. Ši medžiaga taip pat perspektyvi sensorių gamybai [79]. VLS (*vapor-liquid-solid*), VSS (*vapor-solid-solid*) ar MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*) metodais užauginti GaP nanostulpeliai tiriami kaip praskaidrinančios dangos (3.2 pav.) [80] ar matrica biologiniams objektams (3.3 pav.) [71].

Por-GaP tyrimai infraraudonajame (IR) spektre, naudojant Raman'o spektroskopijos metodiką, parodė įdomią savybę - Fröhlichio modų atsiradimą spektre tarp skersinių optinių ir išilginių optinių sužadinių ir jų suskaidymą [81]. Tačiau *elektrocheminiu ėsdinimu formuojamų porėtųjų GaP struktūrų morfologijos priklausomybė nuo technologinių sąlygų nepakankamai ištirta, todėl aktuali ir šiuolaikiška problema yra technologinių sąlygų įtaka por-GaP morfologijai ir jo savybėms.*

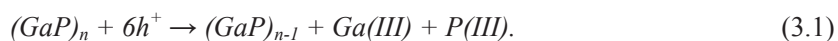


3.3 pav. Ląstelės, užaugintos ant GaP nanostulpelių matricos [71]. A, B ir C iliustruoja skirtingas ląstelių sąveikas su matrica, o D, E ir F - skirtingus augimo procesus. Juodas brūkšnelis žymi 1 μm

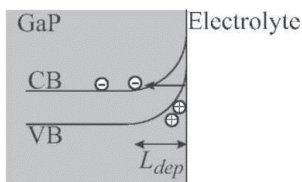
3.2 Porėtųjų GaP nanodarinių formavimo metodika

Elektrocheminis ėsdinimas yra tokia technologija, kuri įgalina tinkamai parinkus ėsdinimo parametrus suformuoti mechaniškai tvirtus por-GaP sluoksnius [82,83].

GaP tirpimas rūgštyje aprašomas tokia reakcijos formule [84]:



Skylės h^+ anodinio ėsdinimo metu valentinėje juostoje gaunamos dėl



3.4 pav. Valentinė (VB) ir laidumo (CB) juostos GaP- elektrolitas riboje [84].

elektronų tuneliavimo iš valentinės juostos į laidumo juostą. Kaip parodyta 3.4 pav., valentinė ir laidumo juosta stipriai užsilenkia GaP riboje su elektrolitu. Kai potencialų skirtumas tarp elektrolito ir GaP yra pakankamai didelis, tai elektronai gali tuneliuoti iš valentinės į laidumo juostą,

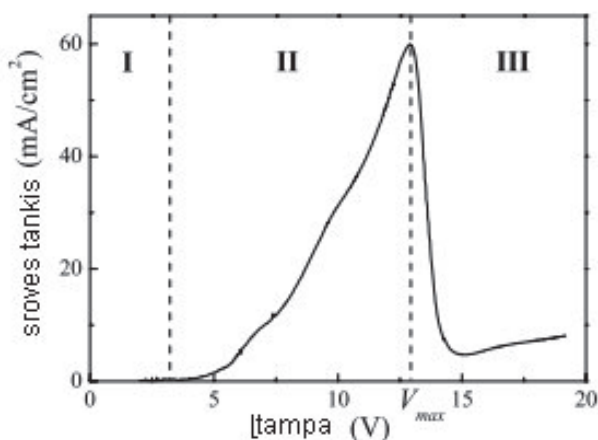
palikdami valentinėje juostoje skylės. Veikiami elektrinio lauko elektronai juda tolyn nuo paviršiaus, o skylės lieka paviršiuje. Taip yra sukuriama didelė skylių, kurios dalyvauja GaP ėsdinime, koncentracija. GaP sritis, kurioje juostos yra išlinkusios, vadinama nuskurdintu sluoksniu, kurio plotis yra L_{dep} , aprašomas tokia formule [85]:

$$L_{dep} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN}(V - V_{pj})}, \quad (3.2)$$

kur ϵ - dielektrinės konstanta, N - donorinių priemaišų tankis, e - elektrono krūvis, V - potencialų skirtumas ir V_{pj} – potencialas, kuriam esant juostos yra plokščios. Kai GaP yra 0,5 mol/L sieros rūgšties ir vandens tirpale, tai $V_{pj} = -1,2$ V [86].

Sistemos GaP-elektrolitas voltamperinė charakteristika (VACH) parodyta 3.5 pav.

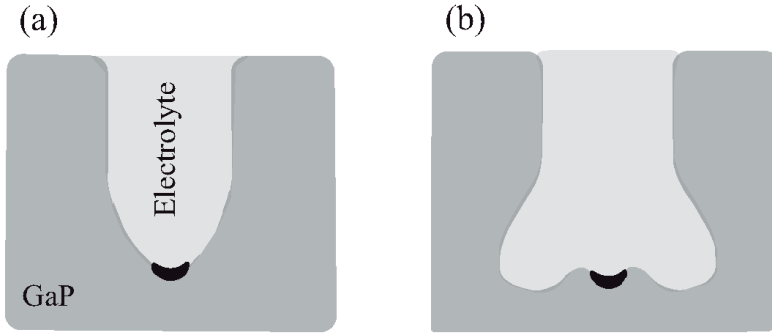
Srityje I (3.5 pav.), esant mažam potencialų skirtumui, ėsdinimas nevyksta, nes elektronai negali tuneliuoti iš valentinės juostos į laidumo juostą. Srityje II ėsdinimas prasideda, pasiekus pramušimo potencialą. Viršijus šį potencialą, elektronai tuneliuoja į laidumo juostą, o skylės, likusios valentinėje juostoje, dalyvauja ėsdinimo reakcijoje. Ėsdinimo sparta didėja, didėjant įtampai. Įtampai viršijus V_{max} vertę (sritis III), srovės tankis sparčiai mažėja iki tam tikro lygio, o po to pradeda lėtai didėti. Srovė ima mažėti dėl oksido sluoksnio susiformavimo. Šis reiškinys vadinamas GaP elektrodo pasyvavimu [87]. Potencialas V_{max} priklauso nuo GaP padėklo krūvininkų koncentracijos ir naudojamo elektrolito.



3.5 pav. Būdinga Sistemos GaP-elektrolitas voltamperinė charakteristika (VACH), naudojant sieros rūgšties ir vandens elektrolitą. Didesnis srovės tankis nurodo spartesnį ėsdinimą [84].

Verta pažymėti, kad 3.5 pav. pavaizduota priklausomybė yra gauta, naudojant sieros rūgšties elektrolitą. Tačiau por-GaP formavimui galima naudoti ir kitas rūgštis, pvz., azoto. Naudojant azoto rūgštį, susidaro tik I ir II sritys, srovės tankis didėja, didėjant įtampai. Tai leidžia formuoti didesnių matmenų poras porėtame sluoksnyje [78] ir tikėtis sienelių tarp porų ištirpimo, tai leistų formuoti nanostulpelius.

Tačiau tokiaime ėsdinimo proceso modelyje lieka neaišku, kodėl formuojasi porėtasis sluoksnis, kai įtampa yra II-je srityje. Kitame modelyje teigiama [83,88], kad porų formavimasis prasideda GaP paviršiaus defektuose, kur elektrinis laukas yra stipresnis, todėl čia vyksta elektronų tuneliavimas į laidumo juostą, o skylės likusios valentinėje juostoje dalyvauja GaP tirpime. Defekto vietoje išėsdinama duobutė (3.6 pav.), kurioje elektrinis laukas sustiprėja dėl paviršiaus potencialo užlinkimo. Kadangi elektrinis laukas stipresnis duobutės dugne nei sienelėse, tai poros yra ėsdinamos gilyn. Kai elektrinio lauko stipris yra per didelis, duobutė yra pasyvuojama oksidu, o kito defekto vietoje vėl inicijuojamas kitos duobutės augimas, nes elektrinis laukas ten silpnesnis už V_{max} .



3.6 pav. Poros dugno lokalinis pasyvavimas (a) ir tolimesnis ėsdinimas (b) [88].

Por-GaP elektrocheminis formavimas skiriasi nuo kitų porėtųjų puslaidininkių formavimo, nes vyksta porų išsišakojimas [88]. Manoma, kad taip nutinka todėl, kad poros dugno pasyvavimas vyksta tuomet, kai ėsdinimo reakcija pereina į oksido augimą, ir poros dugnas gali būti lokaliai pasyvuotas (3.6 pav). Todėl poros ir išsišakoja.

Šiame darbe buvo naudojami n-tipo GaP:S (111) orientacijos padėklai. Donorinių priemaišų koncentracija $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Plokštelės diametras 4 cm, storis $\sim 0,3 \text{ mm}$, ėsdinamojo paviršiaus plotas $\sim 0,9 \text{ cm}^2$. Prieš elektrocheminį ėsdinimą bandiniai buvo 10 min. virinami dimetilformamide, po to - 10 min. virinami acetone, nuplaunami spiritu ir dejonizuotu vandeniu bei išdžiovinami. Elektrocheminis ėsdinimas buvo vykdomas ėsdinimo celėje, analogiškoje pavaizduotai 1.9 pav. Geresniam kontaktui tarp bandinio ir grafitinio elektrodo sudarymui ant bandinio apatinės pusės buvo užneštas plonas In-Ga eutektikos sluoksnis.

Buvo pagamintos kelios serijos bandinių tokiose technologinėse sąlygose:

- elektrolitai: 0,5M H_2SO_4 vandeninis tirpalas, HF: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ =1:1, 3M HNO_3 spiritinis tirpalas;
- srovės tankiai j (mA/cm^2): 1 ir 80;
- ėsdinimo trukmė 1 h.

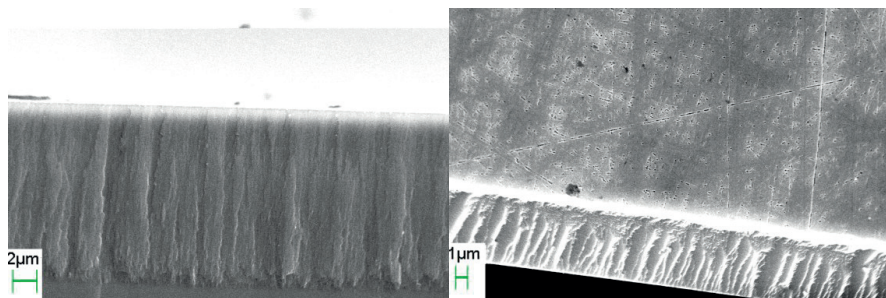
Galvanostatinės ėsdinimo sąlygos buvo realizuotos, panaudojus Autolab PGSTAT 302 potenciostatą.

Suformuotų darinių morfologija buvo tiriama skenuojančiu elektronu mikroskopu (SEM) ir atomines jėgos mikroskopu (AJM).

GaP ir por-GaP bandinių atspindžio spektrai buvo išmatuoti 300-600 cm^{-1} diapazone, naudojant Nicolet 8700 FT-IR spektrometrą. Nepoliarizuotas atspindžio spektras su kritimo kampų 22° buvo matuotas 2 cm^{-1} skiriamąja geba. Matavimų metodikos smulkiau aprašytos 1 skyriuje.

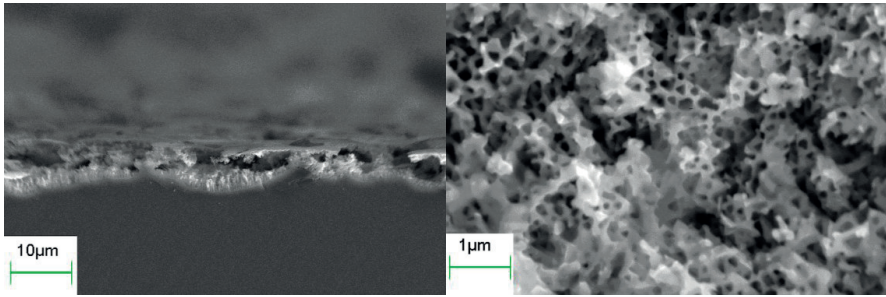
3.3 Porėtųjų darinių morfologijos priklausomybių nuo technologinių sąlygų tyrimai

Porėtiems sluoksniams formuoti buvo naudojami trys skirtingi elektrolitai bei du skirtingi ėsdinimo režimai. Pirmiausia panagrinėsime bandinius, ėsdintus prie $j = 1 \text{ mA/cm}^2$. 3.7 pav pateikta SEM nuotrauka bandinio,



3.7 pav. Por-GaP SEM nuotrauka. Kairėje- žiūrint iš šono, dešinėje - žiūrint iš viršaus. Ėsdinimo parametrai: $j = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ h}$, 0,5M H_2SO_4 vandens tirpalas. suformuoto naudojant 0.5M H_2SO_4 vandeninį tirpalą, ėsdinimo trukmę $t = 1 \text{ h}$ ir 1 mA/cm^2 srovės tankį. Ėsdinimas buvo atliekamas tamsoje. Gauto porėtojo sluoksnio storis $\sim 12\text{-}15 \text{ }\mu\text{m}$. “Eglutės“ formos porų dydis 10-50 nm.

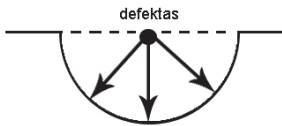
3.8 pav. pateikta SEM nuotrauka bandinio, suformuoto elektrolite



3.8 pav. Por-GaP SEM nuotrauka. Kairėje - žiūrint iš šono, dešinėje - žiūrint iš viršaus. Ėsdinimo parametrai: $j = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ h}$, HF:C₂H₅OH=1:1 elektrolitas.

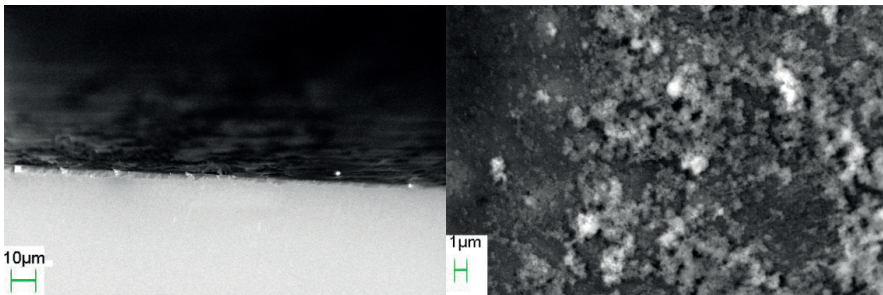
HF:C₂H₅OH=1:1, ėsdinimo trukmė $t = 1 \text{ h}$, esant 1 mA/cm^2 srovės tankiui. Eksperimentas buvo taip pat atliekamas tamsoje. Gauto porėtojo sluoksnio storis ~3-4 μm. Poros formuojasi domenais su nereguliaria skeletine porų

struktūra, kai suyra sienelės tarp besiformuojančių porų. Domenai yra lapelio pavidalo, jų formavimas prasideda defekto vietoje. Domeno skersmuo apie 10 μm. Domeno formavimosi modelis pavaizduotas 3.9 pav.



3.9 pav. Domeno formavimas.

3.10 pav. pateikta SEM nuotrauka bandinio, suformuoto naudojant 3M HNO₃ etilo alkoholio tirpalą, ėsdinant 1 h

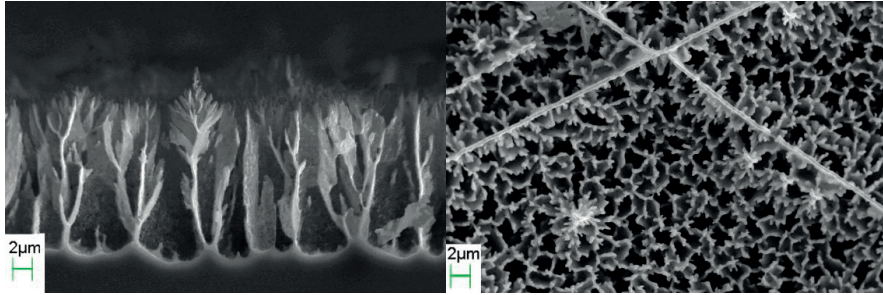


3.10 pav. Por-GaP SEM nuotrauka, žiūrint iš šono(kairėje) ir iš viršaus (dešinėje). Ėsdinimo parametrai: $j = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ h}$, 3M HNO₃ etilo alkoholio tirpalas.

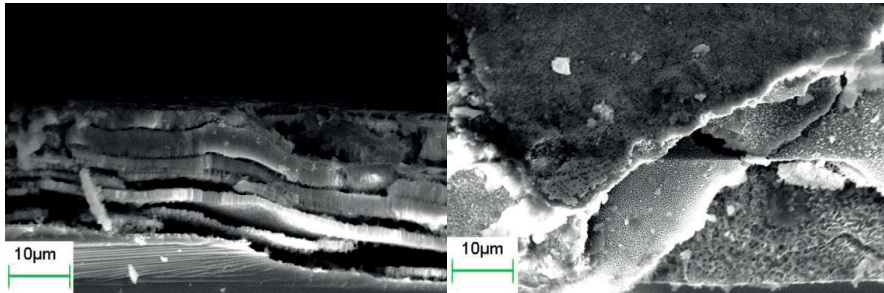
tamsoje, esant 1 mA/cm^2 srovės tankiui. Iš nuotraukų matosi, kad ant bandinio paviršiaus susiformavo 0,5 – 1,5 μm storio oksido sluoksnis, bet porėtas sluoksnis, naudojant šį elektrolitą ir parinkus nurodytas ėsdinimo sąlygas, nesiformuoja.

Palyginus tris skirtingais būdais suformuotus por-GaP paviršius, galima teigti, kad porų dydis ir morfologija esminiai priklauso nuo pasirinkto elektrolito tipo.

Siekiant nustatyti por-GaP morfologijos priklausomybę nuo ėsdinimo srovės, buvo padaryta bandinių serija, ėsdinant prie $j = 80 \text{ mA/cm}^2$. 3.11 pav.

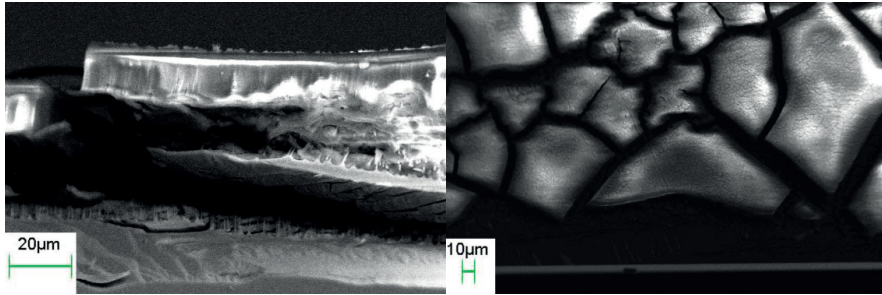


3.11 pav. Por-GaP SEM nuotrauka. Kairėje - žiūrint iš šono, dešinėje - žiūrint iš viršaus. Ėsdinimo parametrai: $j = 80 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ h}$, $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ vandens tirpalas. pateikta SEM nuotrauka bandinio, ėsdinto naudojant $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ vandeninį tirpalą. Iš SEM nuotraukų puikiai matomi morfologijos skirtumai, lyginant su bandiniu, ėsdintu prie mažos srovės (3.8 pav.). Prie didesnių srovės tankių porų skersmuo žymiai didesnis ir yra 1-2 μm ir porų sienelių storis $\sim 250 \text{ nm}$. Porų forma jau nebe „eglutės“, o skeletinė. Porų dydžiai, ėsdinant sieros rūgštis



3.12 pav. Por-GaP SEM nuotrauka. Kairėje- skerspjūvio vaizdas, dešinėje - žiūrint iš viršaus. Ėsdinimo parametrai: $j = 80 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ h}$, $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$ elektrolitas. elektrolituose, yra riboti, nes pradeda formuotis skeletinė struktūra, todėl ėsdikliais buvo pasirinktos ir kitos rūgštys organinėse terpėse. Organinės terpės leidžia suformuoti kitokias morfologijas ir turi tam tikrų pranašumų: naudojant elektrolitais rūgštis etanolyje, sumažinami paviršiniai įtempimai dėl geresnio drėkinimo ir H_2 burbuliukų prikibimas prie paviršiaus.

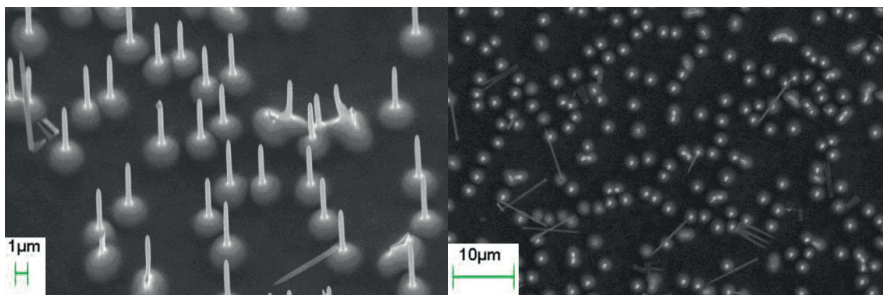
3.12 pav. pateikta SEM nuotrauka bandinio, ęsdinto HF:C₂H₅OH=1:1 elektrolite, esant didelęms srovęms. Kaip matome, susiformuoja sluoksniuota struktūra, kurios kiekvieno sluoksnio storis 3-4 μm ir porų skersmuo ~300 nm. Tarp porętu sluoksnių yra ploni sluoksniukai, kurie rodo, kad ęsdinimo metu buvo pasiektos potencialų skirtumo vertęs, kurios būdingos poliravimo



3.13 pav. Por-GaP SEM nuotrauka. Kairėje- žiūrint iš šono, dešinėje - žiūrint iš viršaus. ęsdinimo parametrai: $j = 80 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ h}$, 3M HNO₃ etilo alkoholio tirpalas.

režimui.

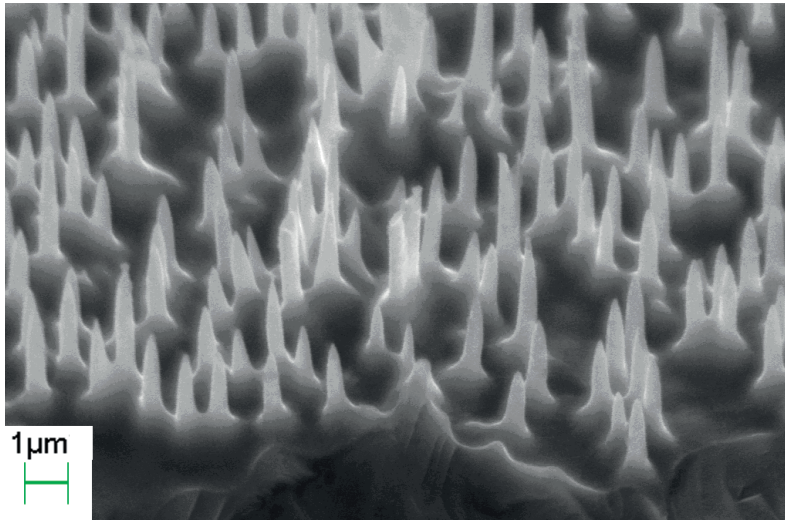
3.13 pav. pateikta SEM nuotrauka bandinio, ęsdinto 3M HNO₃ etilo alkoholio tirpale. Matome, kad paviršiuje susidarę storas 10 -20 μm poręto oksido sluoksnis. Tačiau tose vietose, kur šis oksidas yra atitrūkęs nuo paviršiaus, matomi nanostulpeliai. Nustatyta, kad oksidą gerai nuvalo 30% KOH tirpalas. Toks oksido nuvalymo būdas, nors ir dažnai naudojamas kitų



3.14 pav. GaP nanostulpeliai nuęsdinto darinio paviršiuje.

porętuju puslaidininkiu atveju, tačiau GaP atveju panaudotas pirmą kartą.

Pašalinus oksidą, gerai matomi susiformavę 3-10 μm aukščio ir 100-400 nm pločio nanostulpeliai (3.14, 3.15 pav.). Tokie stulpeliai elektrocheminio ėsdinimo metu suformuoti pirmą kartą. Ankstesniuose darbuose minima, kad porėta struktūra esant panašiom ėsdinimo sąlygom nesiformuoja, o auga tik

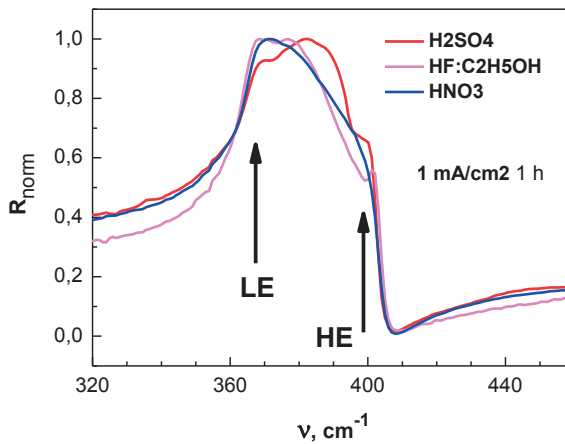


3.15 pav. GaP nanostulpeliai nuėsdinto darinio paviršiuje.

oksido sluoksnis. Tačiau skirtingai nei anksčiau naudojamo 3M HNO_3 vandeninio tirpalo panaudojus spiritinį, gaunami anksčiau aptarti nanostulpeliai. Galima manyti, kad etanolis šiuo atveju veikia kaip stabilizatorius, stabdantis šakų susidarymą, o skatina porų diametro didėjimą. Kai sienelės pasidaro pakankamai plonos, jų varža ženkliai padidėja ir jos ėsdinasi labai mažai. Ėsdinimo proceso metu iš šių plonų sienelių susiformuoja GaP stulpeliai. Stulpelių aukštis, skersmuo ir koncentracija priklauso nuo ėsdinimo sąlygų. Skirtingo aukščio, pločio ir koncentracijos nanostulpeliai gaunami dėl skirtingos pridėtos įtampos.

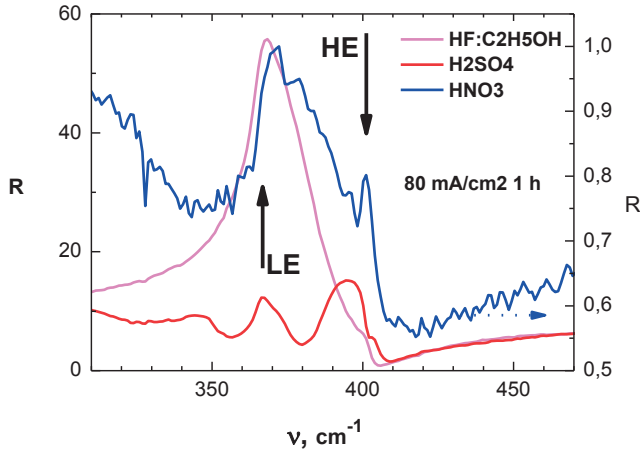
3.4 Porėtojo GaP infraraudonasis atspindys

Por-GaP, suformuoto, esant srovės tankiui $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ įvairiuose elektrolituose, infraraudonojo (IR) atspindžio spektras $320 - 460 \text{ cm}^{-1}$ ruože pateiktas 3.16 pav. Kaip matyti, 0,5M H_2SO_4 ir HF rūgštyse formuotų bandinių sunormuoto atspindžio koeficiento spektre yra du, mažos (LE) ir aukštos (HE) energijos, komponentai. Mažų energijų LE komponentas siejamas su skersiniais optiniais (TO) fononais, o HE komponentas yra sudėtinis ir siejamas su išilginiais optiniais (LO) tūriniais fononais ir Frölichio TO- ir LO-modomis. Tūrinių TO ir LO modų energijos yra lygios atitinkamai



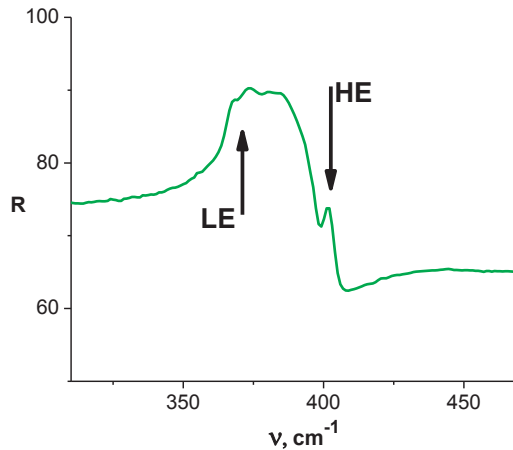
3.16 pav. Por-GaP, suformuoto skirtinguose elektrolituose $j = 1 \text{ mA/cm}^2$, IR atspindžio spektrai.

366 ir 402.3 cm^{-1} [81]. Por-GaP, kuris buvo formuotas HF rūgštyje, dėl stipriai porėto paviršiaus ir didesnio porų skersmens, lyginant su $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ rūgštyje formuotu bandiniu, labiau sklaido šviesą, jo atspindžio spektre žymiai stipriai pasireiškia Frölichio TO- ir LO-modų įtaka. Tačiau 3M HNO_3 rūgštyje formuoto bandinio spektro ypatumus maskuoja paviršiuje esančio oksido sluoksnio atspindys.



3.17 pav. Por-GaP, suformuoto skirtinguose elektrolituose $j = 80 \text{ mA/cm}^2$, IR atspindžio spektrai.

Por-GaP, suformuoto skirtinguose elektrolituose prie didelio srovės tankio ($j = 80 \text{ mA/cm}^2$), IR atspindžio spektras liktinių spindulių ruože pateiktas 3.17 pav. Šiuose spektruose taip pat galime išskirti du, mažos (LE) ir



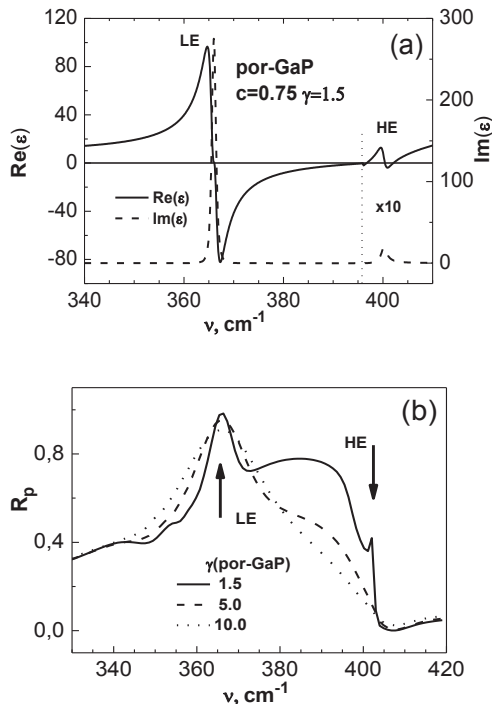
3.18 pav. Por-GaP bandinio, suformuoto $j = 80 \text{ mA/cm}^2$ 3M HNO_3 elektrolite, su nuvalytu oksido sluoksniu IR atspindžio spektras.

didesnės (HE) energijos, komponentus. Tačiau lyginant šiuos spektrus su bandinių, išdintų prie mažų srovių, spektrais (3.16 pav.) pokyčiai gana ryškūs.

Iš 3.17 pav. matyti, kad 0,5M H₂SO₄ rūgštyje formuoto bandinio smarkiai sumažėja LE dedamosios intensyvumas. LE komponento sumažėjimą galima paaiškinti tuo, kad prie didelių srovių ęsdintas bandinys yra labiau porėtas ir todėl stipriau sklaido šviesą. Bandinio, suformuoto HF elektrolite prie didesnių srovių, smarkiai sumažėja HE komponento intensyvumas. Tai galima susieti su sluoksniuotos struktūros įtaka.

Prie mažų srovių 3M HNO₃ elektrolite suformuoto bandinio spektre HE dedamoji nebuvo stipriai išreikšta (3.16 pav.). Tačiau prie didelių srovių suformuoto por-GaP spektre (3.17 pav.) matomas gerai išreikštas HE komponentas. Tai susiję su nanostulpelių po oksido sluoksniu susiformavimu, ir tai patvirtina bandinio su nuėsdintu oksido sluoksniu spektras (3.18 pav.).

Norint įrodyti, kad LE komponentas susietas su skersiniais optiniais (TO) fononais, o HE komponentas - su išilginiais optiniais (LO) fononais ir Frölichio TO- ir LO-modomis, buvo suskaičiuotas atspindžio spektras cilindrinėms GaP

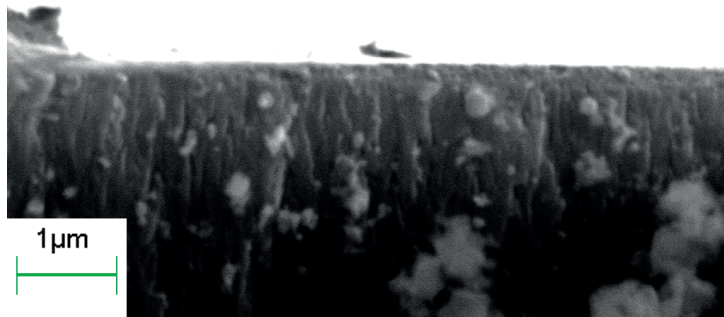


3.19 pav. Sumodeliuota por-GaP dielektrinė funkcija (a) ir darinio por-GaP(10 um.c=0.9)/GaP(ν=0.c=1) atspindžio *v*-poliarizuotai šviesai IR spektras.

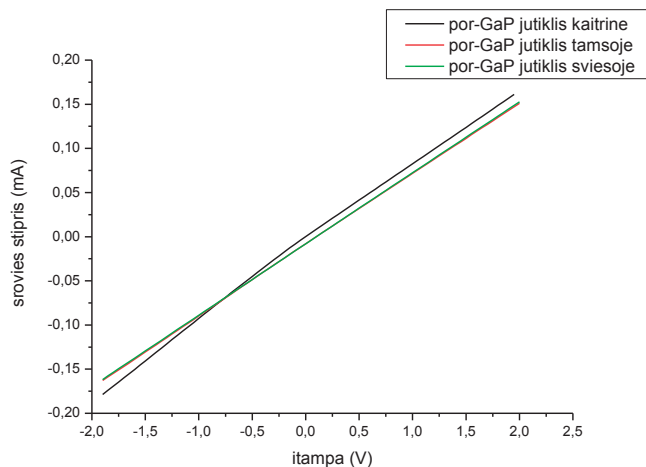
poroms [81], kuris ir pavaizduotas 3.19 pav. GaP koncentracija porėtajame sluoksnyje c ir gesimas γ buvo laikomi laisvai pasirenkamais parametrais. Modeliavimas parodė, kaip c - ir γ -parametrai keičia IR spektrų formą. Modeliniai skaičiavimai parodė, kad tiek gesimo parametro γ didėjimas, tiek ir GaP sando mažėjimas porėtajame sluoksnyje (c -parametras) mažina HE komponento intensyvumą. Teoriškai suskaičiuoti spektrai atitinka eksperimentinius rezultatus ir parodo, kad por-GaP IR spektro liktinių spindulių ruože interpretacijos modelis yra teisingas.

3.5 Por-GaP taikymo sensoriuose galimybė

Vienas iš galimų praktinių por-GaP taikymų yra organinių garų jutikliai. Tuo tikslu buvo suformuotos ITO/por-GaP $n-n^+$ heterosandūros. Por-GaP darinys



3.20 pav. Heterostruktūros ITO/por-GaP briaunos SEM nuotrauka. GaP ϵ sdinimo parametrai: $i=10 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ min.}$, $0.5M \text{ H}_2\text{SO}_4$ vandens tirpalas. magnetroniniu dulkinimu buvo padengtas $\sim 70 \text{ nm}$ storio ITO (*Indium tin oxide*) sluoksniu. Tokios struktūros briaunos SEM nuotrauka parodyta 3.20 pav. Apatinis ominis kontaktas Sn/Au suformuotas irgi magnetroniniu dulkinimu. Heterostruktūros VACH parodyta 3.21 pav.



3.21 pav. ITO/por-GaP heterosandūros voltamperinė charakteristika.

Por-GaP pritaikymo dujų sensoriuose galimybės buvo tiriamos, patalpinus bandinį po hermetišku, apsaugotu nuo šviesos poveikio stikliniu gaubtu. Por-GaP reakcija į C_2H_5OH garus buvo nustatoma, matuojant bandinio varžą skaitmeniniu multimetru AM-1180. Pirmiausia buvo matuojama bandinio varža ore. Paskui išmatuota šio bandinio varža įleidus po gaubtu etilo spirito garus.

Išmatuotas šios heterosandūros varžos pokytis į etilo spirito garus, esant 9% koncentracijai ore. Gauta, kad kambario temperatūroje šios heterosandūros varžinis jautrumas yra $R_{ore} / R_{garuose} = 1.1$, kur $R_{garuose}$ ir R_{ore} – heterosandūros varža, atitinkamai, etilo spirito garuose ir ore. Lyginant su gaminamais SnO_x dujų jutikliais [89], ITO/por-GaP heterosandūrų jautrumas yra eile mažesnis, tačiau pirmieji dirba tik aukštose ($>300^\circ C$) temperatūrose. Kambario temperatūroje ITO/porGaP jutiklio veikimo principas remiasi tuo, kad porėta GaP paviršiaus struktūra su užgarintų ITO sluoksniu adsorbuoja iš oro deguonį. Tarp paviršiuje adsorbuoto O_2 ir spirito garų vyksta oksidacijos-redukcijos reakcija, dėl kurios sumažėja potencinis barjeras bandinio paviršiuje ir padidėja elektrinis laidumas.

ITO/por-GaP $n-n^+$ heterosandūrą ateityje galima panaudoti ir optiniuose sensoriuose. Žinoma, kad pastaruoju metu medicinoje, biotechnologijoje ypač reikalingi jutikliai UV spektro srityje, detektuojantys įvairius organinius junginius [90]. Vienas iš galimų sprendimų yra plačiajuosčiai puslaidininkiai su paviršiniu barjeru, pasižymintys gamybos paprastumu ir dideliu jautrumu. ITO/GaP

heterosandūra su skaidriu indžio alavo oksido (ITO) kontaktu [91], kaip alternatyva Šotki fotodiodams [92], galėtų būti jautrus optinis sensorius UV srityje. Panaudojus por-GaP ir ženkliai padidinus plotą, galima tikėtis didesnio sensorių jautrumo, nei naudojant c-GaP.

Šių matavimų duomenys bus panaudoti tobulinant bei kuriant naujus sensorius por-GaP pagrindu.

3.6 Išvados

1. Palyginus skirtingais būdais suformuotus por-GaP paviršius, galima teigti, kad porų dydis ir morfologija esminiai priklauso nuo pasirinkto elektrolito tipo. Naudojant sieros rūgštį ir fluoro rūgštį, buvo gauti tipiniai tokiems elektrolitams dariniai prie mažo srovės tankio. Struktūros naudojant kitus elektrolitus ir dideles sroves buvo gautos pirmą kartą.

2. Išmatuoti ir išanalizuoti por-GaP IR atspindžio spektrai liktinių spindulių srityje ir nustatyta spektrų smulkiosios struktūros koreliacija su bandinių morfologija.

3. Pirmą kartą elektrocheminio ėsdinimo metodu gauti GaP nanostulpeliai.

4. Parodyta por-GaP panaudojimo galimybė dujų jutikliams.

4. Porėtųjų silicio oksido terpių ir hibridinių nanodarinių technologija ir savybės

4.1 Literatūros apžvalga

Pastaruoju metu, kylant susidomėjimo nanotechnologijomis bangai, vis dažniau prisimenamos porėtosios medžiagos ir hibridiniai jų dariniai. Co, Ni, Fe nanosiūlų, įterptų porėtose membranose, magnetizacijos įsisotinimas didėja, mažėjant dalelių dydžiui [93]. Nanometrinių ir submikroninių dydžių magnetiniai dariniai (dalelės, kristalitai ar klasteriai) sukėlė susidomėjimą ne tik mažų dimensijų fizikos požiūriu, bet ir jų praktinio taikymo galimybėmis: magnetinių įrašų prietaisuose [94], katalizėje [95], jutiklių gamyboje [96], saulės elementuose [97] ir kitose mokslo ir pramonės šakose.

Nanostruktūrinės medžiagos formuojamos tiek fiziniais, tiek cheminiais metodais. Cheminiai metodai šių medžiagų gamyboje naudojami dažniau dėl sąlyginai mažos kainos ir aukšto našumo ir dėl to, kad šie metodai suteikia galimybę pagaminti homogeniškus molekuliniam lygyje, aukštos švarumo klasės darinius. Magnetinių nanodalelių nemagnetinėje matricoje formavimas cheminiais metodais įgalina kontroliuoti nanodalelių formą, dydį ir pasiskirstymą matricoje bei įvertinti dalelė-dalelė ir dalelė-matrica sąveikas, kurios lemia nanomedžiagos savybes. Atkreiptinas dėmesys į labai svarbią nanostruktūrinių darinių charakteristiką - nanodalelių dydžio pasiskirstymą. Žinoma, kad paviršiniai efektai labai stiprūs, kai nanodalelės yra kelių nanometrų. Nanodalelėms, kurių dydžiai yra dešimtys nanometrų, paviršinius efektus lemia mono- ar multi-domenų būsenos [98].

Vienas iš perspektyvių cheminių nanostruktūrinių medžiagų gamybos būdų yra zolis-gelis metodas. Šis metodas paprastai naudojamas γ -Fe₂O₃ nanodalelėms gauti (dažniausiai todėl, kad šis geležies oksidas panaudojamas duomenų įrašymo ir saugojimo sistemose [98]). Geležies oksido nanoklasteriai, įterpti į inertinę, neorganinę, skaidrią ir termostabilią silicio oksido matricą,

sudarytų darinius, tinkamus prietaisų gamyboje. Porėtosios silicio oksido matricos, suformuotos zolis-gelis būdu, turi paruoštas vietas porose geležies oksidų dalelių užuomazgų susidarymui, o porų dydis riboja iš šių užuomazgų augančių dalelių dydį. Tūrinėse kserogelių matricose plačiai tiriamas α -Fe₂O₃[99], γ -Fe₂O₃[100], Fe₃O₄ [101] bei Fe [102] nanoklasterių susidarymas ir darinių magnetinės savybės. Reikia pastebėti, kad priklausomai nuo technologinių sąlygų skirtingos geležies oksido fazės susiformuodavo tūriniame kserogelyje, todėl galutinės geležies oksido fazės susidarymo mechanizmas nėra aiškus.

Žymiai perspektyvesni, ypač planarinėje technologijoje, yra plonasluoksniai geležies oksido-silicio oksido dariniai. Plonasluoksniams dariniams suformuoti paprastai naudojami du metodai: lėtas padėklo traukimas iš koloidinio tirpalo bei sluoksniai, suformuoti centrifugoje („*spin-coating*“ metodas). Tačiau tėra nedaug darbų apie sluoksnių formavimą tiek traukimo iš tirpalo būdu [103], tiek ir centrifugoje [104]. Kadangi tūriniai kserogeliai paprastai formuojami šarminėje aplinkoje (pH>7), kurioje greitai susidaro gana didelės (>100 nm) silicio oksido mikrosferos, tai iš tokio tirpalo centrifugoje homogeniško sluoksnio suformuoti neįmanoma. Homogeniškus silikatinis sluoksnius „*spin-coating*“ būdu galima suformuoti tik iš rūgštinio (pH<2) koloidinio tirpalo.

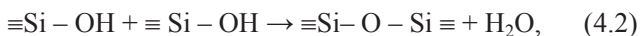
4.2 Nanoporėtųjų dielektrikų ir hibridinių darinių jų pagrindu formavimo metodikos

Porėtasis silicio oksidas formuojamas zolis-gelis metodu, hidrolizuojant ir kondensuojant alkosilanus. Tam tikslui naudojamas tetraetoksisilano (TEOS) spiritinis tirpalas su nedideliais vandens priedais ir rūgštinis ar šarminis katalizatoriumi. TEOs - geras prekursorius, nes greitai hidrolizuojasi, t.y., iš

vandens prisijungia hidroksido (OH) grupę, o reakcijos metu susidaro laisvas etilo spiritas[105]:



Tirpale lygiagrečiai vyksta kondensacijos (polimerizacijos) reakcijos:



Pastarosios reakcijos formuoja gelį. Kondensacijoje du hidrolizuoti fragmentai surišami ir vanduo bei spiritas - išlaisvinami. Kondensacija vyksta nukleofiliniu apsikeitimu ar prisijungimu, todėl pilną hidrolizės – kondensacijos reakciją, kurios metu susidaro silicio oksidas, galima taip užrašyti:



Taip susidaro pagrindinė polimero grandinė, sudaryta iš silicio atomų, sujungtų tarpusavyje deguonies atomais. Žinoma, kad polimerizacija vyksta trimis stadijomis: 1) monomerų polimerizacija į daleles, 2) dalelių augimas, 3) dalelių jungimasis į grandines, o susidaręs karkasas skystoje terpėje, tirština gelį [105]. Rūgštinės sąlygos koloidiniame tirpale palankios hidrolizei, todėl jose galima pilnai hidrolizuoti elementus, prieš prasidedant kondensacijai. Rūgštinėse sąlygose susiformuoja nedidelės grandinės, kurios išdžiovintos duoda tankų galutinį produktą [106]. Šarminė aplinka palanki kondensacijai, todėl kondensacija prasideda, prieš pasibaigiant hidrolizei. Šarminėse sąlygose vyksta greita polimerizacija ir dalelės, susidariusios per kelias minutes, nuo 1-2 nm dydžio greitai didėja iki 100-150 nm, kol nusistovi pusiausvyrą [107].

Taigi, tirpale susidaro polimerai $(\text{SiO}_2)_n$, kurių forma priklausomai nuo technologinių sąlygų (prekursoriaus tipo ir koncentracijos, tirpiklio tipo ir jo koncentracijos, vandens koncentracijos, katalizatoriaus, tirpalo pH, temperatūros, gelio išlaikymo laiko ir kt.), gali būti grandinės, juostos, erdviniai karkasai, o jų stabilumą užtikrina cheminiai ryšiai.

Toks tirpalas supilamas į norimos formos indą ir džiovinamas. Iš reakcijų (4.2), (4.3) akivaizdu, kad kondensacijos metu išlaisvinamos mažos vandens ir spirito molekulės, kurios garuoja gelio džiovinimo metu. Garuojant tirpikliui,

paviršiaus įtempimo jėgų poveikyje dalelių koordinavimas didėja, t.y., vyksta intensyvus dalelių jungimasis ir karkaso deformacija. Kai gelyje susidaręs karkasas pasidaro pakankamai stiprus, kad atlaikytų spaudžiančias paviršiaus įtempimo jėgas, susidaro tuštumos. Kitaip tariant, gelio džiūvimas sujungia ir deformuoja struktūrą, susiformavusią tirpale. Todėl išdžiūvusio gelio (kserogelio) struktūra, sudaryta iš skeletinio karkaso ir porų (tuštumų), susidariusių džiovinimo metu. Porų formą, dydį, tankį ir jų išsidėstymą apsprendžia technologiniai parametrai ir tolimesnis atkaitinimas, kurio metu pašalinamas molekulinis vanduo ir susiformuoja SiO₂ amorfinė struktūra. Be to, kontroliuojamo porėtumo medžiagų sintetinimui naudojamas didelių organinių supramolekulių (surfaktantų) įterpimas į silikato zolį [108]. Santykinai maži silikato oligomerai adsorbuojasi ant aktyvaus paviršiaus didelio radiuso organinio šablono. Gelį išdžiovinus, organinės supramolekulės pašalinamos chemiškai arba atkaitinant, ir lieka porėta silicio oksido matrica, kurioje porų dydis atitinka supramolekulės dydį.

Nors tūriniai geliai plačiai taikomi, kaip adsorbentai ir katalizatoriai, žymiai didesnes perspektyvas turi porėtieji sluoksniai. Parenkant skystas kompozicijas, galima gauti optoelektroninių prietaisų paviršines dangas su užduotu optiniu atspindžiu, pralaidumu ar absorbcija.

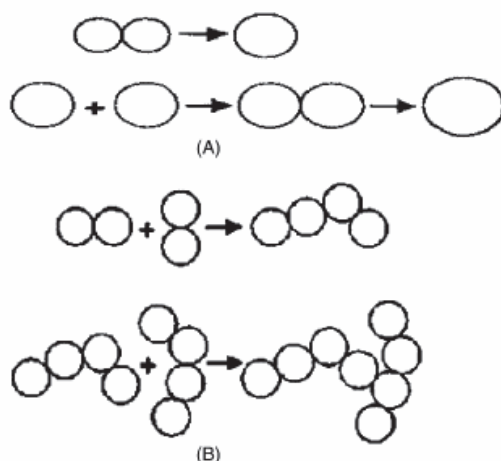
Sluoksnius „*sol-gel*“ metodu galima suformuoti, padėklą merkiant į tirpalą, purškiant ar centrifuguojant. Sluoksnių formavimas sukimo centrifuguojant būdu („*sol-gel spin-coating*“ metodas) pranašesnis, lyginant su įmerkimu, tuo, kad sluoksnis gaunamas vienodo storio dideliame plote ir mažai priklauso nuo padėklo rūšies. Tačiau „*sol-gel spin-coating*“ sluoksnių savybės skiriasi nuo tūrinių kserogelių. Kserogeliuose gelio susidarymas ir džiūvimas vyksta savaitėmis ar mėnesiais, o „*spin-coating*“ sluoksniuose tai vyksta per keliasdešimt sekundžių, todėl sluoksnių struktūros formavimasis bus skirtingas, bet iki šiol jis dar mažai ištirtas.

Formuojant tūrinius kserogelius su geležies oksido klasteriais, nustatyta [100], kad iš FeCl₃·6H₂O formuojant geležies oksido klasterius zolyje su šarminiu katalizatoriumi, susidaro β-FeOOH junginys, kuris kaitinant skyla ir

virsta į $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tuo tarpu prekursorius $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ formuoja kserogelio matricoje $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ klasterius [100,109]. Geležies chlorido druska stabdo tetraetoksisilano (TEOS) hidrolizę, ir susidaręs deguonies perteklius skatina $\beta\text{-FeOOH}$ susidarymą. Iš tiesų, šiuose darbuose TEOS, spiritas, vanduo ir geležies chloridas buvo maišomi tuo pačiu metu (*“in situ”*). Žinoma, kad $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ greitai hidrolizuoja ($\text{pH} < 7$), sudarydamas koloidinį tirpalą, kuriame egzistuoja akvakompleksai $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [110]. Todėl geležies chlorido hidrolizė ir akvakompleksų susidarymas gali stabdyti TEOS hidrolizę ir kondensaciją.

Kondensacijos reakcijoje susidaro siloksaniniai ryšiai ir reakcijos produktas – spiritas ar vanduo. Vanduo, susidaręs kondensacijos reakcijos metu, dalyvauja hidrolizės reakcijoje, todėl pilna hidrolizės – kondensacijos reakcija, kurios metu susidaro silicio oksidas, vyksta pagal (4.4).

Iš kondensacijos reakcijos (4.3) matosi, kad kondensacijos greitis priklauso nuo OH^- kiekio zolyje, t.y., nuo tirpalo rūgštingumo (pH dydžio). Polimerizacijos procese išskiriamos trys pH sritys [105]: $< \text{pH} 2$, $\text{pH} 2\text{--}7$, $> \text{pH} 7$. Sritis $\text{pH} 2$ išskiriama kaip riba, vadinama nulinio krūvio tašku (*„isoelectric point of silica“*). Silanolinių grupių paviršius rūgštiniame tirpale yra protonuotas. Rūgštiniuose tirpaluose kondensacijos greitis yra minimalus ties



4.1 pav. Silicio oksido dalelių agregacija (a) šarminiame ir (b) rūgštiniame TEOS tirpale [107].

pH1,5 [105], o kai tirpalo pH≈2, susidaręs zolis stabilus, susidariusios koloidinės dalelės yra 2-4 nm dydžio ir nustoja didėti, nes susidaro pusiausvyra tarp polimerizacijos ir depolimerizacijos. Toliau koloidinės dalelės jungiasi į linijinius agregatus (4.1 pav. (b)). Prie pH>7 vyksta greita polimerizacija ir dalelės, susidariusios per kelias minutes, nuo 1-2 nm dydžio, greitai didėja iki 100-150 nm, kol nusistovi pusiausvyra (4.1 pav. (a)) [105, 107].

Po 24 valandų rūgštinis zolis susiformuoja ir yra stabilus. Susiformavusio zolio pH ~ 1,9. Kadangi rūgštiniame zolyje krūvį ant silicio oksido dalelių apsprendžia H⁺, tai dalelių paviršius bus [≡Si – OH + H⁺].

Iš tokio tirpalo centrifugoje (2500 aps/min.) ant silicio padėklo susiformuoja homogeniška ~(0,15-0,2) μm storio plėvelė, kurios porėtumas ~5%. Zolio džiūvimo schema parodyta 4.2 pav.



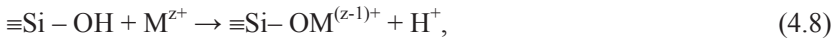
4.2 pav. Zolio ir išdžiūvusio gelio schema su rūgštiniu (pH<2) (a) ir šarminiu (pH>5) (b) katalizatoriumi [111].

FeCl₃·6H₂O ištirpinamas vandenyje ir maišomas tol, kol pasidaro homogeniškas tirpalas. Geležies chloridas vandenyje disocijuoja į Fe³⁺ ir 3 Cl⁻. Kadangi tirpinama kambario temperatūros vandenyje, tai hidrolizė vyksta silpnai (greitai vyksta 90°C temperatūroje):

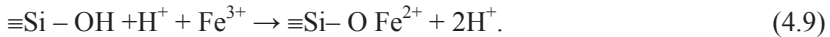


Toliau maišoma su rūgštiniu koloidiniu tirpalu, ir geležies chlorido hidrolizė dar labiau susilpnėja [110]. Taigi galima manyti, kad zolyje, sumaišytame su $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vandeniniu tirpalu, migruos Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ jonai, akvakompleksai $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ir dėl silpnos hidrolizės susidaręs nedidelis $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koloidinių dalelių kiekis teigiamai užkrautu paviršiumi.

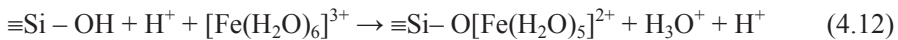
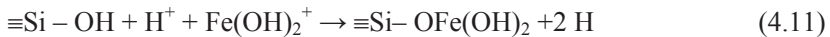
Žinoma [105], kad pridėjus metalo druskos į TEOS zolį, vyksta apsikaitimas to pačio ženklo jonais:



čia M^{z+} yra metalo katijonas, kurio krūvis z . Geležies jonams galima užrašyti tokią reakciją:



Tokios pat pakaitinės reakcijos gali vykti ir su geležies hidroksidų jonais:



Taigi TEOS koloidiniame tirpale vyks adsorbuojamų geležies junginių jonų difuzija iš tirpalo prie silicio suboksido karkaso, apsikaitimas jonais bei difuzija pakaitinių jonų į tirpalą. Kadangi zolyje susidariusių linijinių agregatų paviršius didelis, o geležies įvesta į tirpalą apie 5%, tai galima tikėtis, kad agregatų paviršius yra dalinai padengtas geležies, jos hidroksidų ir hidratų jonais. Tirpale esantys geležies ir jos hidroksidų protonuoti jonai bus susijungę su tirpalo hidroksidine grupe, pvz., $[\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{H}^+]$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2^+ - \text{OH}^-]$.

Žinoma, kad oksidų paviršiuje esantys protonai skiestuose tirpaluose veikia koloidinių dalelių judrumą ir agregaciją, keičia oksidacijos-redukcijos reakcijas. Nehomogeniška protonų akumuliacija sukelia elektronų pernešimo reakcijas ir gali vykti oksidacijos-redukcijos reakcijos, dalyvaujant elektronams iš tirpalo [112], todėl tokios reakcijos sudaro galimybę susidaryti Fe^{2+} jonams. Pastarieji tirpale prisijungia hidroksidinę grupę [113]:



Esantys tirpale trivalentės geležies hidroksido precipitatai virsta į goetitą (α -FeOOH), kuris gali sureaguoti su divalentės geležies hidroksidu, sudarydamas magnetitą Fe₃O₄ [114]:



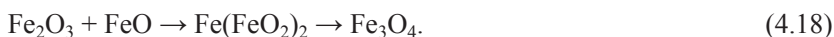
Vadinasi, nedideli magnetito kiekiai gali susidaryti dar tirpale.

Džiovinant ir vėliau kaitinant tokį tirpalą, vyksta dehidratacija, t.y., vandens išgarinimas. Kaitinant ore virš 100°C, goetitas skyla į hematitą (α -Fe₂O₃) ir vandenį [99]:

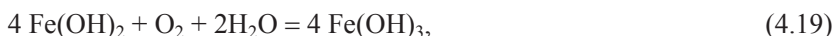


Taigi, pakaitinus gelį ore, jame bus hematito (α -Fe₂O₃).

Kaitinant gelį virš 300°C, skyla radikalai [OC₂H₅], ir susidaręs CO reaguoja su hematitu, o prie 550°C geležies oksidų reakcijos produktas yra magnetitas [110]:



Tirpale susidaręs Fe(OH)₂, kaitinant ore, greitai oksiduoja į Fe(OH)₃:



kuris kaitinant virsta hematitu.

Jei Fe(OH)₂ kaitinsime inertinių dujų atmosferoje, t. y., su deguonies trūkumu, susidaro tarpinis junginys FeO(OH), kuris skyla, kaitinant jau 300°C temperatūroje, į γ -Fe₂O₃ [114]. Kita vertus, stebėta [115], kad atkaitinant silicio oksidą su trivalentės geležies oksido klasteriais argono atmosferoje, iš Fe₂O₃ formuojasi Fe₃O₄ ir γ -Fe₂O₃ fazė dėl dalinės Fe³⁺ redukcijos:



Vadinasi, silicio oksido sluoksnyje, kurio sudėtyje yra divalentės ir trivalentės geležies hidroksidų priemaišos, atkaitintame argone, gali susidaryti visos geležies oksidų fazės: hematitas α -Fe₂O₃, magnetitas Fe₃O₄ ir magemitas γ -Fe₂O₃.

Dėl pakaitinės jonų reakcijos zolyje reakcijos (4.9)–(4.12) dalis geležies ir jos hidroksidų yra surištos silicio suboksido paviršiuje. Kaitinant silicio suboksidai (SiO_x) transformuojasi į SiO_2 ir dėl didesnio reaktyvumo atima deguonį iš geležies hidroksido. Didesnis silicio nei geležies reaktyvumas seniai naudojamas plieno lydyme deguonies ekstrakcijai iš geležies oksidų [110].

Silicio dioksido formavimasis redukuoja geležies oksidus ir priklausomai nuo atkaitinimo aplinkos (deguonies perteklius, trūkumas ar redukuojanti aplinka) formuosis hematitas, mahemitas ar elementinė geležis. Geležies oksido redukcija nuo atkaitinimo stebėta [103] plonuose silicio oksido sluoksniuose su Fe_2O_3 nanodalelėmis ant Si padėklų. Kaitinant silicio oksido su geležies oksido nanodalelėmis sluoksnius vandenilio atmosferoje nustatyta geležies oksido redukcija į Fe_3O_4 ir į elementinę geležį [116]:

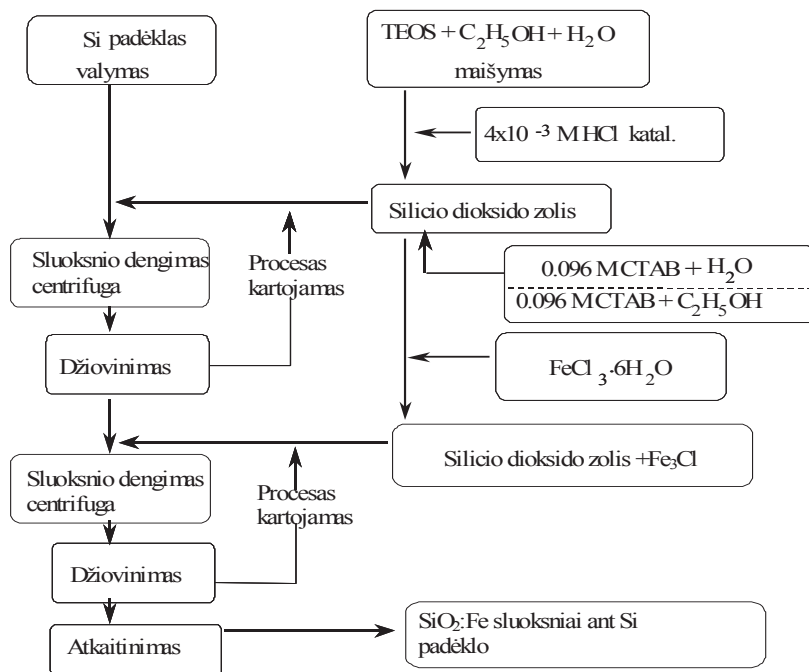


Iš tirpalo formuojant centrifugoje (2500 aps/min.) sluoksnį, silicio oksido dalelių linijiniai agregatai, centrinės jėgos spaudžiami, tankėja, bet žemose temperatūrose negaruoja molekulinis vanduo, ir dėl silicio, vandens ir geležies oksidų sąveikos [117] susiklasterizuoja tik laisvi tirpale buvę geležies oksidų junginiai.

Tankiame (porėtumas ~5%) SiO_2 sluoksnyje 550°C temperatūroje vyksta intensyvi geležies oksidų paviršinė difuzija (žymiai greitesnė nei didelio porėtumo sluoksnyje). Todėl atkaitinimo metu deguonies aplinkoje susiformuoja dalis didelių $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (50-100) μm klasterių, apsuptų beklasterinės srities.

Iš čia galima teigti, kad geležies oksido fazė suformuota „*sol-gel spin-coating*“ būdu silicio oksido plonasluoksnyje matricijoje esminiai priklauso nuo technologinių sąlygų. *Įvedant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ druskos vandeninį tirpalą į jau susiformavusį zolį, ir centrifugoje suformuojant ploną sluoksnį bei atkaitinat jį oksiduojančioje, neutralioje ar redukuojančioje aplinkoje, sudaroma galimybė gauti įvairias geležies oksido ar elementinės geležies fazes.*

Hibridinių sluoksnių formavimo schema parodyta 4.3 pav. Sluoksnių



4.3 pav. $(\text{SiO}_2/\text{Fe})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ sluoksnių formavimo schema.

formavimui buvo naudojami (100)-orientacijos n-Si (\varnothing 60 mm, 0.35 mm storio, 0.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ specifinės varžos) padėklai. Naudojant *sol-gel* technologiją, buvo suformuotos ir tirtos dvi bandinių grupės: a) Fe/Fe oksidų klasteriai vidutinio porėtumo SiO_2 sluoksniuose, b) padidinto porėtumo SiO_2 su geležies oksido klasteriais sluoksniai, atkaitintos skirtingose terpėse.

Iš tetraetoksisilano (TEOS), etilo spirito, vandens ir druskos rūgšties ruošiamas koloidinis tirpalas: (20 mL) $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$: (40 mL) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: (4 mL) H_2O : (0,1 mL) HCl . Į ištirpintą etilo spirite tetraetoksisilaną pilamas distiliuotas vanduo ir druskos rūgštis (pH=1,96). Sumaišytas tirpalas brandinamas 24 h kambario temperatūroje.

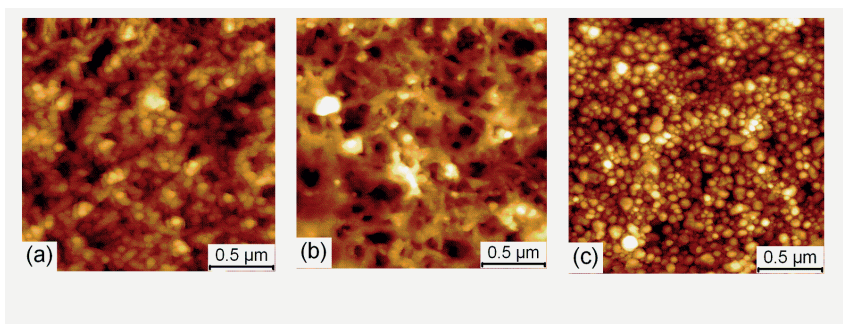
Silicio monokristalinis padėklas virinamas dimetilformamide, acetone, plaunamas distiliuotu vandeniu ir džiovinamas 95°C temperatūroje ore. Iš pagaminto koloidinio tirpalo ant šilto Si padėklo centrifugoje (sukimosi greitis 1000-2500 rpm) 30–60 s dengiamas sluoksnis. Susidariusi plėvelė džiovinama

95°C temperatūroje ore 1 h ir centrifugoje dengiamas antrasis sluoksnis. Darinys džiovinamas 95°C temperatūroje ir atkaitinamas ore, esant 300°C, 1 h. Atkaitinimo metu susidaro mažo porėtumo (5-9%), (0,2 – 0,3) μm storio SiO₂ sluoksnis.

Geležies chloridas (FeCl₃·6H₂O) tirpinamas distiliuotame vandenyje. Prisotintas 20°C temperatūroje (46% FeCl₃), arba atskiestas iki 23% FeCl₃ vandeninis tirpalas maišomas su susiformavusiu zoliu (Si(OC₂H₅)₄:C₂H₅OH:H₂O:HCl) tūriniu santykiu (1:1) Iš šių koloidinių tirpalų (pH~2,5) centrifugoje (1000–2500 rpm) per 30-60 s suformuojama plėvelė ant paruošto Si/SiO₂ padėklo. Sluoksnis 30 min. džiovinamas ore 95°C, kad išgaruotų tirpikliai. Ant išdžiovinto darinio dedama antroji plėvelė ir vėl 30 min. džiovinama 95°C. Galutinė operacija – 2 h trunkantis sluoksnių atkaitinimas 550°C temperatūroje ore, argono ar vandenilio atmosferoje.

4.3 Suformuotų darinių morfologijos tyrimas

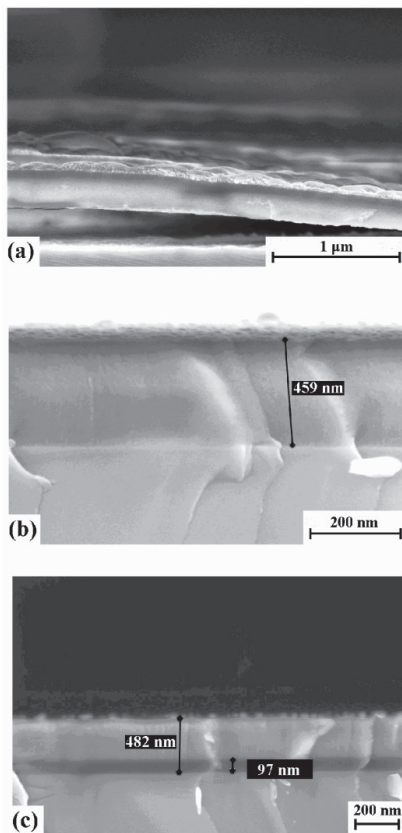
Bandinių morfologija buvo tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) ir atominių jėgų mikroskopu (AFM).



4.4 pav. (SiO₂:Fe)/SiO₂/Si dariniai, atkaitinti ore (a), Ar (b) ir H₂ (c).

Bandinio, atkaitinto ore, AFM nuotraukoje (4.4 pav. (a)) matome susiformavusias 30-40 nm daleles. Tačiau AFM matavimų modeliavimas [118] rodo, kad matuojamas tariamasis dalelių plotis priklauso nuo adatos matmenų, bet nuo jų nepriklauso aukštis. Todėl tikrasis dalelių skersmuo, sprendžiant iš aukščio matavimų, yra 10-15 nm.

Bandiniams, atkaitintiems argone, būdinga porėta struktūra su 40-80 nm sienelėmis (4.4 pav. (b)). Tuo tarpu bandinių, atkaitintų vandenilyje, paviršiuje matomos 30-50 nm dalelės (4.4 pav. (c)).



4.5 pav. $(\text{SiO}_2:\text{Fe})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ darinių, atkaitintų ore (a), argone (b) ir vandenilyje (c), briaunos SEM vaizdas.

Bandinių briaunos SEM vaizdas parodytas 4.5 pav. Kaip matome, $\text{SiO}_2:\text{Fe}$ sluoksnis nėra vienodas. Tai gali būti susiję su vidiniais įtempimais silicio oksido sluoksniuose (4.5 pav. (a)), kurių poveikyje sluoksnis atšoka nuo padėklo ar silicio oksido. Geležies turinčios dalelės matomos netoli porėto silicio oksido paviršiaus (4.5 pav. (b)) bandiniuose, atkaitintuose ore ar argone. Bandiniuose, atkaitintuose vandenilio atmosferoje, geležies turinčios dalelės susiformuoja ant porėto silicio oksido sluoksnio (4.5 pav. (c)).

Maža geležies ir geležies oksidų koncentracija lemia tai, kad sudėtinga tiesiogiai nustatyti susiformavusių dalelių cheminę sudėtį. Tačiau iš Rentgeno difrakcijos matavimų (*X-Ray Diffraction*, XRD) nustatyta, kad

bandiniuose atkaitintuose ore yra hematito ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Tuo tarpu bandiniuose, atkaitintuose argone, pastebimos hematito bei maghemito ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fazės bei magnetitas (Fe_3O_4). Bandiniuose, atkaitintuose vandenilio atmosferoje, pastebima elementinė geležis bei geležies turintys silikatai, tokie kaip grinalinas $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ir silicidai Fe_5Si_3 bei Fe_2Si . Cheminė bandinių sudėtis nulemia suformuotų sudėtingų darinių fizikines savybes.

4.4 Suformuotų darinių fizikinių savybių tyrimas

Geležies oksidus turinčių darinių charakterizavimui plačiai naudojami optinių savybių, ypač Raman'o sklaidos ir pralaidumo/atspindžio tyrimai infraraudonojoje (IR) spektro dalyje (žiūr., pvz., [119]). Naudojantis šiuo metodu, galima nustatyti ne tik oksidus ir hidroksidus [119-128], bet ir nustatyti medžiagos kristališkumą [129].

4.4.1. Raman'o spektrai

Išmatuotose Ramano spektruose didelio intensyvumo juosta ties 520.7 cm^{-1} bei mažesnio intensyvumo juosta ties 941 cm^{-1} priskiriama Si padėklo fononams. Kitų Raman'o juostų padėtis ir jas atitinkanti oksido fazė pateikti 4.1 lentelėje ir palyginti su literatūriniais duomenimis [120-126].

4.1 lentelė. Raman'o juostų padėtis ir ją atitinkanti oksido fazė

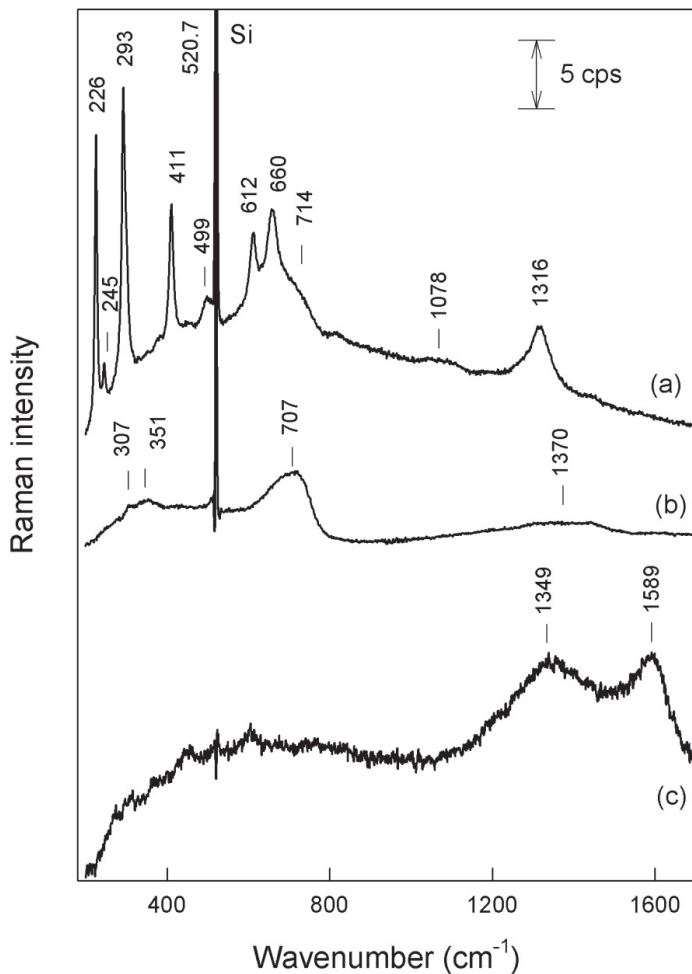
Bandinys	Juosta (cm^{-1})	Priskiriama
Atkaitintas ore	226 s	A_{1g} , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematitas [120,121]
	245 s	E_g , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematitas [120,121]
	293 vs	E_g , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematitas [120,121]
	300 w, sh	E_g , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematitas [120,121]
	411 s	E_g , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematitas [120,121]
	499 w	A_{1g} , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematitas [120,121]
	612 m	E_g , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematitas [120,121]
	660 w	(E_u) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematitas, defektų indukuota juosta [121-123]
	714 m, br	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemitas [122]

	1078 w, br	Si–O–Si deformacinė, Si oksidas [125]
	1316 m, br	(2 E _u) 2-os eilės moda, α–Fe ₂ O ₃ , hematitas [120,123]
Atkaitintas argone	307 w	β–FeOOH, akagenitas [120]
	351 w	γ–Fe ₂ O ₃ , maghemitas [122]
	707 s, br	γ–Fe ₂ O ₃ , maghemitas [122]
	1370 vw, br	γ–Fe ₂ O ₃ , maghemitas [122]
Atkaitintas vandenilyje	1349 s, br	C [126]
	1589 s, br	C [126]
Santrumpos: s (<i>strong</i>) - stipri; vs (<i>very strong</i>) - labai stipri; m (<i>middle</i>) - vidutinė, w (<i>weak</i>) - silpna, vw (<i>very weak</i>) – labai silpna; br (<i>broad</i>) - plati; sh (<i>shoulder</i>) – petys.		

Bandinių, atkaitintų skirtingose atmosferose, Raman'o spektrai pavaizduoti 4.6 pav. Bandinio, atkaitinto ore (4.6 pav. (a)), spektre matomos ryškios ir stiprios hematito (α–Fe₂O₃) juostos ruože tarp 200 ir 300 cm⁻¹, stebėtos ir kituose darbuose [120]. Stipri juosta ties 660 cm⁻¹ rodo hematito gardelės netolygumus, kurie gali būti sukelti, įsiterpus siliciui [122]. Smailė ties 714 cm⁻¹ nebūdinga hematitui. Todėl remdamiesi ankstesnių matavimų rezultatais [120-123] manome, kad ši juosta priskirtina maghemitui (γ–Fe₂O₃).

Bandinio, atkaitinto argono atmosferoje (4.6 pav. (b)), spektras smarkiai skiriasi nuo bandinio, atkaitinto ore. Nebėra juostų, atitinkančių hematitą, tačiau atsiranda juosta ties 707 cm⁻¹, nurodanti maghemitą.

Bandinio, atkaitinto vandenilyje, Raman'o spektre nestebima smailių, priskirtinų geležies junginiams su deguonimi. Stebimos juostos ties 1349 ir 1589 cm⁻¹ priskiriamos nanometrinių dydžių anglies dariniams [126].

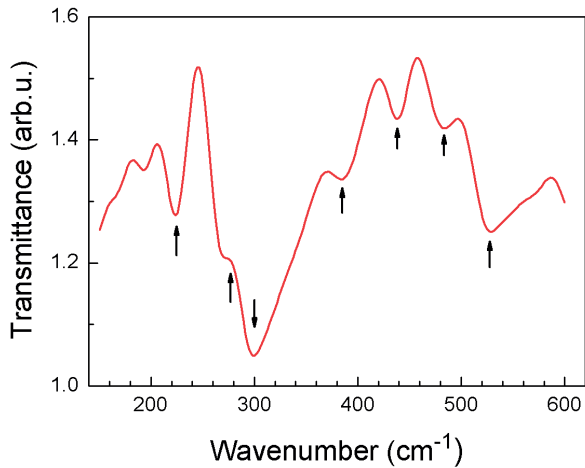


4.6 pav. $(\text{SiO}_2:\text{Fe})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ darinių, atkaitintų ore (a), argone (b) ir vandenilyje (c) Raman'o spektrai.

4.4.2. FTIR tyrimai

Bandinio, atkaitinto ore, pralaidumo spektras, išmatuotas FTIR metodika, pavaizduotas 4.7 pav. Šio bandinio pralaidumo spektras buvo analizuojamas, normalizavus jį į silicio oksido spektrą, eliminuojant SiO_2 įtaką. Šio matavimo duomenys patvirtina Raman'o sklaidos matavimų rezultatus. Spektre matomos

hematito fononų modos. Smailės ties 225, 275 ir 440 cm^{-1} priklauso E_u -simetrijos modoms. Smailės ties 300 ir 526 cm^{-1} priklauso dviem A_{2u} simetrijos TO fononų modoms. Pastaroji smailė persikloja su E_u simetrijos TO fononų juosta, kuri aprašo sugerties juosta ties 524 cm^{-1} [119].



4.7 pav. $(\text{SiO}_2\text{-Fe})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ darinio, atkaitinto ore, FTIR spektras.

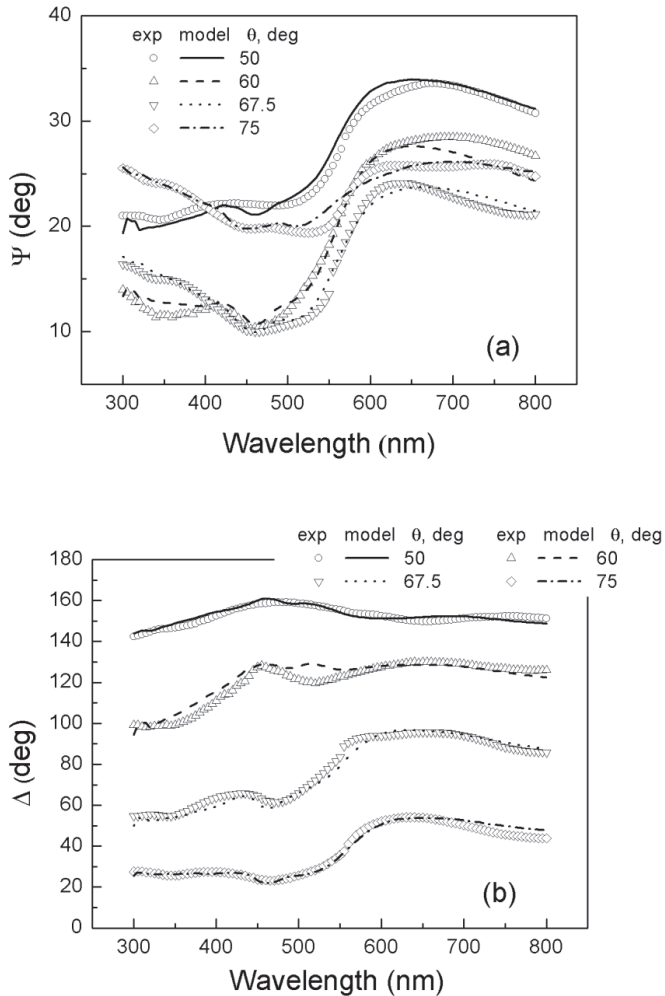
Reiktų pastebėti, kad FTIR pralaidumo spektro ypatumai visų pirma priklauso nuo paviršinių būsenų plonuose hematito sluoksniuose dažnių srityje tarp TO ir LO fononų [129]. Didesnė LO įtaka priklauso nuo didesnio hematito kristališkumo bandiniuose. Remiantis šiuo argumentu, sugerties juosta ties 385 cm^{-1} priskirta A_{2u} fononų juostai hematite [119].

Kita vertus, yra pastebėta, kad IR spektras smarkiai priklauso nuo nanodalelių dydžio ir formos bei matricos, kurioje jos yra, prigimties. Pvz., padidinus $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanodalelių dydį nuo 18 iki 120 nm, buvo stebimas dviejų juostų ties 440 ir 475 cm^{-1} poslinkis link didesnių bangos skaičių [129]. Tuo remiantis 485 cm^{-1} modą galima priskirti homogeniškomis sferinės formos nanodalelėms [130].

FTIR metodika pavyko nustatyti, kad atkaitintam ore bandinyje vyrauja hematitas, tačiau kitiems bandiniams, atkaitintiems argone ir vandenilyje, Fe/Fe-O dalelių koncentracija buvo per maža, norint jas indikuoti šiuo metodu.

4.4.3. Spektroskopinės elipsometrijos matavimai

Spektroskopinės elipsometrijos metodas leidžia nepažeidžiant bandinio



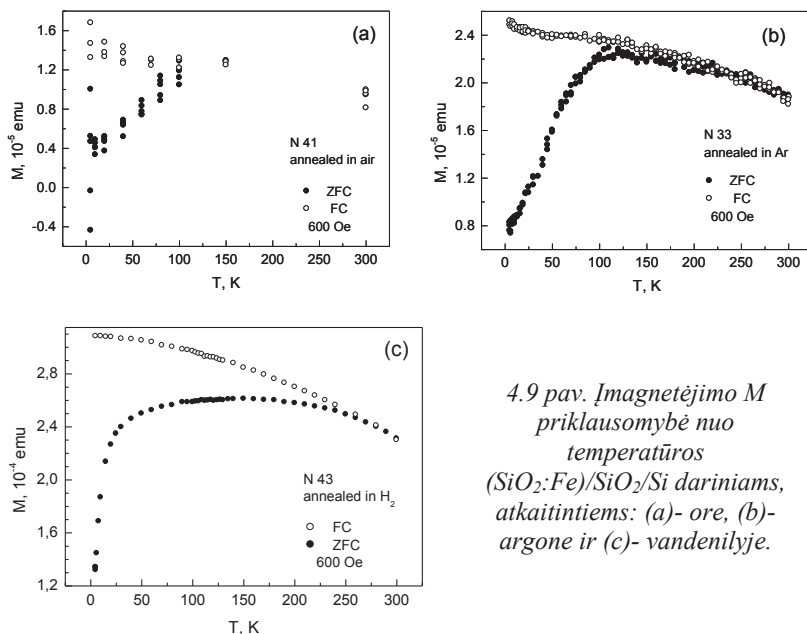
4.8 pav. $(\text{SiO}_2:\text{Fe})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ darinio, atkaitinto ore, elipsometrinių parametru eksperimentiniai (taškai) ir sumodeliuoti (kreivės) spektrai.

sudaryti adekvatų bandinio struktūros modelį [5,131,132]. Komponentų, sudarančių darinį, sluoksnių storį bei dielektrinę funkciją galima nustatyti, analizuojant darinio optinį atsaką [131].

4.8 pav. pavaizduota bandinio, atkaitinto ore, elipsometrinių matavimų duomenys bei skaitmeninio modeliavimo rezultatai. Modeliavime buvo naudojama programa, kurioje optinio atsako spektrai skaičiuojami pernašos matricos metodu. Eksperimentinius duomenis gerai iliustruoja modelis, kuriame įskaitomi trys skirtingi efektingi sluoksniai. Viršutinių dviejų sluoksnių įtaka buvo modeliuojama, naudojant efektinges terpės priartėjimą [132] su dviem komponentais, SiO_2 ir Fe_2O_3 . Trečiasis ~ 11 nm storio viršutinis sluoksnis atspindi paviršiaus groblėtumą ir dalinai įskaito sluoksnio storio nevienodumą. Elipsometrinių matavimų duomenys parodė, kad bandinio, atkaitinto ore, didelę optinio atsako dalį lemia Fe_2O_3 .

4.4.4. Magnetiniai matavimai

Optinių matavimų rezultatus patvirtina ir papildo magnetinių savybių



4.9 pav. Įmagnetėjimo M priklausomybė nuo temperatūros $(\text{SiO}_2:\text{Fe})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ dariniams, atkaitintiems: (a)- ore, (b)- argone ir (c)- vandenilyje.

matavimai. Buvo ištirta įmagnetėjimo priklausomybė nuo temperatūros, atšaldant bandinį magnetiniame lauke (FC) arba be magnetinio lauko (ZFC) (4.9 pav.).

Teoriškai modeliuojant priklausomybes buvo laikoma, kad (SiO₂:Fe)/SiO₂/Si dariniuose paviršiuje yra sistema nesąveikaujančių supermagnetinių klasterių. Kiekviena dalelė aprašoma magnetiniu momentu $\mu = M_s V$, kur M_s spontaniškas įmagnetėjimas, o V dalelių tūris, bei anizotropija K . Tokioje sistemoje magnetizacijos priklausomybė nuo temperatūros ir lauko [133]:

$$M = \frac{1}{2} N_p k_B T \int_0^\pi \frac{\partial \ln Z}{\partial H} d(\cos \alpha) \quad (4.23)$$

Kur N_p yra dalelių kiekis vienetiniame tūryje, k_B - Boltzmano konstanta, α - kampas tarp H ir K , dalelių funkcija Z :

$$Z = \int_0^\pi \exp\left(\frac{KV \cos^2 \theta + M_s V H \cos \alpha \cos \theta}{k_B T}\right) I_0\left(\frac{M_s V H \sin \alpha \sin \theta}{k_B T}\right) d(\cos \theta) \quad (4.24)$$

Kur I_0 yra modifikuota Beselio funkcija, o θ – kampas tarp K ir M_s .

Aproksimuojant gautas eksperimentines priklausomybes 4.23 formule gaunamos įmagnetėjimo M vertės.

Įmagnetėjimo vertės (~300 K) bandiniams, atkaitintiems ore, argone ir vandenilyje yra atitinkamai 1×10^{-5} , 2×10^{-5} ir $2,5 \times 10^{-4}$ emu. Gautos įmagnetėjimo vertės patvirtina optinių matavimų rezultatus, kad bandiniuose atkaitintuose ore ir argone, vyrauja geležies oksidų dalelės. Optiniais matavimais nepavyko nustatyti įterptų Fe turinčių dalelių sudėties (SiO₂:Fe)/SiO₂/Si dariniuose, atkaitintuose vandenilyje. Tačiau išmatuota tokių bandinių įmagnetėjimo vertė rodo, kad juose vyrauja elementinės geležies dalelės.

4.5 Išvados

Buvo suformuotos hibridinės geležies ir geležies oksidų nanostruktūros SiO₂ matricoje. Nustatyta, kad gautų darinių cheminė sudėtis priklauso nuo formavimo technologijos ir atkaitinimo procedūros. Raman'o ir FTIR pralaidumo spektroskopijos, spektrinės elipsometrijos bei magnetinių savybių tyrimai parodė, kad atkaitinus ore dominuoja hematito dariniai, argone - mahemito, o vandenylyje - metalinė geležis. Todėl naudojant skirtingas atkaitinimo atmosferas, galima gauti norimos sudėties nanodaleles ir skirtingų fizikinių savybių hibridinius darinius.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. n-tipo laidumo Si padėkluose porėtojo sluoksnio morfologija priklauso ne tik nuo darinių gamybos technologinių parametru, bet ir nuo apšvietimo. Apšviečiant ėsdinamą paviršių kaitinimo lempa ($\lambda_{\max}=1,2 \mu\text{m}$, 600 lx), susidaro poros, orientuotos statmenai į paviršių. Didinant apšvietimo intensyvumą (iki 1200 lx), poros šakojasi, persipina ir įgauna labai retą, netvarkingą struktūrą. Apšviečiant padėklą iš apatinės ėsdinamos plokštelės pusės, poros išsidėsto tvarkingai, jos vienodo $\sim 2,5\text{-}3 \mu\text{m}$ dydžio. Tokią struktūros skirtumą sąlygoja šviesos generuojamų skylių sąlygos. Ėsdinimo metu apšviečiant ėsdinamą paviršių, skylės generuojamos tarpuose tarp susiformavusių porų, todėl porose atsiranda atsišakojimai. Tuo tarpu apšviečiant apatinę padėklo pusę, skylės generuojamos tolygiai apatiniame padėklo sluoksnyje ir elektrinio lauko veikiamos juda paviršiaus link. Pasiekusios poros dugną, jos oksiduoja Si atomus, ir poros dugne esantis silicis tirpsta. Tokiu atveju pora tolygiai gilėja, o jos diametras praktiškai nekinta.

2. Nusodintų iš vandeninio tirpalo porfirinų saviorganizacija ant įvairių padėklų skirtinga. Ant hidrofiliųjų paviršių susiformuoja ištisinis tolygus sluoksnis, sudarytas iš suaugusių į mezokompleksus J-agregatų ar FeTPPS dimerų. Ant dalinai hidrofobinių c-Si padėklų dėl paviršiaus neigiamo krūvio adsorbuojami teigiamą krūvį turintys agregatai formuoja orientuotą struktūrą. Geležies porfirinai ant dalinai hidrofobinio paviršiaus formuoja žiedus iš FeTPPS monomerų ir dimerinius nanodarinius žiedo viduje.

3. Por-GaP, formuojamo elektrocheminio ėsdinimo metodika, porų dydis ir morfologija esminiai priklauso nuo pasirinkto elektrolito tipo. Naudojant sieros rūgštį ir fluoro rūgštį, esant mažam srovės tankiui, buvo gauti būdingi tokiems elektrolitams dariniai. Struktūros, naudojant sieros rūgštį, azoto rūgštį ir fluoro rūgštį, esant dideliame srovės tankiui buvo gautos pirmą kartą. Išmatuoti ir išanalizuoti por-GaP IR atspindžio spektrai liktinių spindulių srityje ir nustatyta spektrų smulkiosios struktūros koreliacija su bandinių

morfologija. IR atspindžio spektrų forma priklauso nuo suformuotų darinių paviršiaus morfologijos ypatumų. Pirmą kartą elektrocheminio ėsdinimo metodu, naudojant azoto rūgšties elektrolitą, gauti 3-10 μm aukščio ir 100-400 nm pločio GaP nanostulpeliai. Išbandytas dujų jutiklio prototipas por-GaP/ITO pagrindu, kurio varžinis jautrumas yra $R_{\text{ore}}/R_{\text{garuose}}=1.1$.

4. Sukurta reguliuojamo porėtumo silicio oksido sluoksnių ant kristalinio Si (c-Si) padėklų formavimo zolis-gelis technologija, cheminio geležies ir jos junginių nanodalelių įterpimo į SiO_2 porėtuosius sluoksnius procedūra, geležies ir jos oksidų nanodalelių formavimo dielektrinėje matricoje, keičiant atkaitinimo sąlygas, metodika. Nustatyta, kad formuojant hibridinius darinius, viena vertus, galima kontroliuoti dielektrinės terpės porėtumą, keičiant prekursorių sąstatą ir technologinius režimus. Antra vertus, Fe/Fe-O nanodarinių ir klasterių formavimąsi galima valdyti tiek prekursoriu sudėtimi, tiek ir atkaitinimo procedūromis.

Literatūra

1. International Technology Roadmap for Semiconductors 2005 Edition, www.itrs.net
2. Roco MC, Nanoscale science and engineering: unifying and transforming tools, *AICChE Journal* **50** (2004) 890–897.
3. M. Vengris, *Eksperimentinės biofizikos metodai: paskaitų konspektas* (2006-2008).
4. V. Bukauskas, Applications of scanning probe microscopy for development and investigation of gas sensitive nanosystems and hybrid structures integrated with the ultra-thin metal oxide films, Ph.D. thesis (Semiconductor Physics Institute of Centre for Physical Sciences and Technology, 2010).
5. G.J. Babonas, Elipsometrija, kn.: *Paviršiaus optinė spektroskopija*, red. V. Vaičiškuskas (TEV, Vilnius, 2008) pp. 43-77.
6. G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy* (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
7. F. Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* (Prentice Hall, 1997).
8. A. Uhir, Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333-347 (1956).
9. L.T. Canham, Silicon quantum wire fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046-1048 (1990).
10. V.P. Parkhutik, L. Canham, Porous silicon as an educational vehicle for introducing nanotechnology and interdisciplinary materials science, *Phys. Stat. Sol. (a)* **182**, 591-598 (2000).
11. H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse, Formation and application of porous silicon, *Materials Science and Engineering – R. Reports*, **39**, 93-141 (2002).

12. A. Krotkus, V. Pačebutas, J. Kavaliauskas, L. Subačius, K. Grigoras, I. Šimkienė, Light trapping effect in silicon wafers with anodically etched surfaces, *Appl. Phys. A* **64**, 357-360 (1997).
13. K. Grigoras, A. Krotkus, V. Pačebutas, J. Kavaliauskas, I. Šimkienė, Enhanced light absorption in anodically etched silicon wafers, *Thin Solid Films* **276**, 228-230 (1996).
14. A. Šetkus, I. Ancutienė, A. Galdikas, G.M Ingo, V. Janickis, S. Kačiulis, G. Mattogno, A. Mironas, S. Strazdienė, I. Šimkienė, The room temperature ammonia sensor based on improved Cu_xS-porous-Si-structure", in: *Proc. of the 14th European Conf. on Solid-State Transducers EUROSENSORS XIV*, Copenhagen, Denmark, Aug. 27-30, 2000, R. de Reus and S. Bouwstra, Eds. (MIC-Mikroelektronik Centret, Denmark), pp. 927-931.
15. M. Bengtsson, S. Ekstrom, G. Marko-Varga, T. Laurell, Improved performance in silicon enzyme microreactors obtained by homogeneous porous silicon carrier matrix, *Talanta* **56**, 341–353 (2002).
16. R. Turner, Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
17. D. R. Turner, *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors* (ed. by H.C. Gatos, New York, London, 1960) pp. 294.
18. P. Moriarty, Nanostructured materials, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).
19. R.L. Smith, S.D. Collins, Porous silicon formation mechanisms, *J. Appl. Phys.* **71**, R1-R22 (1992).
20. N. Koshida, M. Nagasu, T. Sakusabe, Y. Kiuchi, The current-voltage characteristics of a photoelectrochemical cell using p-type porous Si. *J. Electrochem. Soc.* **132**, 346 (1985).
21. Y. Kang, J. Jorne, Porous silicon formation: Morphological stability analysis, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2224 (1993).
22. V. Parkhutik, Porous silicon - mechanisms of growth and applications, *Solid-State Electronics* **43**, 1121 (1999).

23. H. Föll, J. Carstesen, M. Christophersen, and G. Hasse, A new view of silicon electrochemistry, *Phys. Status Solidi A* **182**, 7-16 (2000).
24. G. Ambrazevičius, G. Zaicevas, V. Jasutis, D. Leščinskas, T. Lideikis, I. Šimkienė, Layered structure of luminescent porous silicon, *J. Appl. Phys.* **76**, 5442-5446 (1994).
25. I. Šimkienė, Semiconductor-electrolyte interface in the technology of optoelectronic devices, *Lithuanian J. Phys.* **42**, 231-247 (2002).
26. V. Pačebutas, k. Grigoros, A. Krotkus, I. Šimkienė, Solar cell with porous silicon coating, *Liet. Fiz. Ž.*, **36** (3), 226-229 (1996).
27. K. Grigoros, J. Harkonen, V. Jasutis, A. Kindurys, V. Pačebutas, J. Sabaitytė, I. Šimkienė, Porous silicon emitter formation from spin-out glasses, in: *Proc. Of the Second World Conference an Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Vienna, Austria (July 6-10, 1998) pp. 1717-1720.
28. G. Ambrazevičius, G. Zaicevas, V. Jasutis, D. Leščinskas, T. Lideikis, I. Šimkienė, Layered structure of luminescent porous silicon, *J. Appl. Phys.* **76** (9), 5442 (1994).
29. L. Dapkus, D. Gulbinaitė, V. Jasutis, D. Leščinskas, I. Šimkienė, Elektrochemiškai ęsdinto Si (100) paviršiaus mikroskopinė sandara, *Liet. Fiz. Ž.* **33**, 145 (1993).
30. H. Tvardauskas, B. Bukauskaitė, V. Jasutis, D. Leščinskas, I. Šimkienė, Microstructure and composition of anodically-etched (111) Si surface, *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1633- 1636 (1994).
31. M.W. Cole, J.F. Harvey, R.A. Lux, D.W. Ecart, Microstructure of visibly luminescent porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* **60** (22), 2800 (1992).
32. *Proc. International School of Physics "Enrico Fermi" Silicon- Based Microphotonics: from Basics to Applications*, ed. by O. Bisi, S.U. Campisano, L. Pavesi, F. Priolo, Societa Italiana Di Fisica, Bologna-Italy, 52, 58,87-161 (1999).

33. M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon, *J. Cryst. Growth* **73**, 622-636 (1985).
34. L. Buckberry, S. Bayliss, Porous silicon as biomaterial, *Materials Word* **7**, 213-215 (1999).
35. R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* **389**, 827-829 (1997).
36. E.B. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava, A. Chatterjee, Thermodynamic and kinetic properties of an iron-porphyrin system, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3162-3167 (1971).
37. C. M.Drain, J. T.Hup, K. S.Suslick, M. R.Wasielewski, X.Chen, A perspective on four new porphyrin-based functional materials and devices, *J. Porph. Phtalocyan.*, V. **6**, 241-304 (2002).
38. R. Iqbal, S.C Moratti, A.B. Holmes, G. Yahioğlu, L.R. Milgrom, F. Cacialli, J. Morgado, R. H. Friend, Synthesis of porphyrin-PPV copolymers for application in LEDs, *J. Materials Science: Materials in Electronic* **11**, 97-103 (2000).
39. K. M. Roth, N.Dontha, R. B. Dabke, D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, Molecular approach toward information storage based on the redox properties of porphyrins in self-assembled monolayers, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, **18**, 2359-2364 (2000).
40. A.K. Sinha, B. Bihari, Braja K. Mandal, Li. Chen, Nonlinear Optical Properties of a New Porphyrin-Containing Polymer, *Macromolecules*, **28**, 5681-5683 (1995).
41. D. M. Guldi, S. Fukuzumi, Electron transfer in electron donor-acceptor ensembles containing porphyrins and metalloporphyrins, *J. Porphyrins Phthalocyanines*; **6**: 274-304 (2002).
42. D.G.Wu, G Ashkenasy, D. Shvarts, R. V. Ussyskin, R. Naaman, A. Shanzer, D. Cahen, Novel NO biosensor base don derivatization of GaAs

- by „hinged“ iron porphyrins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 4496-4500 (2000).
43. Carl C. Wamster, Hooi-Sung Kim, Jin-Kook Lee, Solar cells with porphyrin sensitization, *Opt. Mater.* **21**, 221-224 (2002).
44. http://www.washburn.edu/cas/chemistry/sleung/porphyrin/porphyrin_page.html
45. G.A. Kumara, V. Thomas, G. Jose, N.V. Unnikrsknan, V.P.N. Nempoori, Optical properties porphyrins in borate glassy matrix, *Mat. Chem. Phys.* **73**, 206-211 (2002).
46. R. Rotomskis, R. Augulis, V. Snitka, R. Valiokas, B. Liedberg, Hierarchical Structure of TPPS4 J-aggregates on substrate revealed by atomic force microscopy, *J. Phys. Chem. B.* **108**(9), 2833-2838 (2004).
47. R. Rotomskis, V. Vaicaitis, D. Frolov and S. Bagdonas, TPPS4 spectroscopy: investigation of aggregation and protonation properties, *The Jablonski Centennial Conference on Luminescence and Photophysics*, Torun-Poland, Book of Abstracts, 249-250 (1998).
48. Y. Moriya, R. Amano, T. Sato, S. Nakata, N. Ogawa, Observation of Positive/Negative Bands in a Polarized External Reflection Vis-Spectrum and the Orientation of Protonated Tetraphenylporphyrin Adsorbed at Liquid-Liquid Interface, *Chem. Lett.* 556-557 (2000).
49. D.Y. Lee, J.W. Park, J.Y. Leem, J.S. Kim, S.K. Kang, J.S. Son, H.B. Kang, Y.H. Mun, D.K. Lee, D.H. Kim, and I.H. Bae, Strong and stable red photoluminescence from porous silicon prepared by Fe-contaminated silicon, *J. Cryst. Growth* **260**, 394-399 (2004).
50. S. Yae, T. Hirano, T. Matsuda, N. Fukumuro, and H. Matsuda, Metal nanorod production in silicon matrix by electroless process, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 4670-4672 (2009).
51. P. Granitzer, K. Rumpf, and H. Krenn, Ferromagnetic nanostructures incorporated in quasi-one-dimensional porous silicon channels suitable for magnetic sensor applications, *J. Nanomater.* 2006, 18125 (2006).

52. A.N. Vinogradov, E.A. Gan'shina, V.S. Guschin, V.M. Demidovich, G.B. Demidovich, S.N. Kozlov, and N.S. Petrov, Magneto-optical and magnetic properties of granular cobalt - porous silicon nanocomposites, *Techn. Phys. Lett.* **27**(7), 567-569 (2001).
53. M. Inoue, H. Uchida, P.B. Lim, A.V. Baryshev, and A.V. Khanikaev, Magnetophotonic crystals: Now and future, *Adv. Sci. Technol.* **45**, 2588-2597 (2006).
54. E. Özbay, B. Temelkuran, M. Sigalas, G. Tuttle, C. M. Soukoulis, and K.M. Ho, Defect structures in metallic photonic crystals, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3797-3799 (1996).
55. D. F. Sievenpiper, and E. Yablonovitch, 3D Metallo-Dielectric Photonic Crystals with Strong Capacitive Coupling between Metallic Islands, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2829-2832 (1998).
56. JG Fleming, SY Lin, I. El-Kady, R. Biswas, and KM Ho, All-metallic three-dimensional photonic crystals with a large infrared bandgap, *Nature* **417**, 52–55 (2002).
57. O. Takayama, M. Cada, Two-dimensional metallo-dielectric photonic crystals embedded in anodic porous alumina for optical wavelengths, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1311 (2004).
58. www.optics.ee.dal.ca/thesis/Osamu2004
59. S.Honda, T.Ishikawa, K.Takai, Y.Mitarai, H.Harada, Enhanced ordinary magnetoresistance in Co/Si systems, *J.Appl.Phys.* **96**, 5915 (2004).
60. J. Crusats, J. Claret, I. Diez-Perez, Z. El-Hachemi, H. Garsia-Ortega, R. Rubires, F. Sagues, J. Ribo, Chiral shape and enantioselective growth of colloidal particles of self-assembled meso-tetra(phenyl and 4-sulfonatophenyl)porphyrins, *Chem. Comm.*, 1588-1589 (2003).
61. D. Monti, M. Venanzi, M. Russo, G. Bussetti, C. Goletti, M. Montalti, N. Zaccheroni, L. Prodi, R. Rella, M. G. Manera, G. Mancini, C. Di Natale, R. Paolesse, Spontaneous deposition of amphiphilic porphyrin films on glass, *New J. Chem.*, V. **28**, 1123-1128 (2004).

62. L. Zhang, J. Yuan, M. Liu, Supramolecular chirality of achiral TPPS complexed with chiral molecular films, *J. Phys. Chem., B* **107**, 12768-127 (2003).
63. R. J. Small, M. L. Peterson, A. Robles, D. Kempa, J. Knittel, Using a buffered rinse solution to minimize metal contamination after wafer cleaning, <http://www.micromagazine.com/>
64. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, Capillary flow as cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature*, V. **389**, 827-829 (1997).
65. P. Roura, J. Fort, Equilibrium of drops on inclined hydrophilic surfaces, *Phys. Rev. E*, V. **64**, 11601-1 (2001).
66. M. C. Lensen, K. Takazawa, J. A. A. W. Elemans, C. R. L. P. N. Jeukens, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, A.E. Rowan, R. J. M. Nolte, Aided self-assembly of porphyrin nanoaggregates into ring-shaped architectures, *Chem. Eur. J.*, V. **10**, 831-839 (2004).
67. F. Abdelmalek, J.M. Chovelon, M. Lacroix, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol-gel, *Sensors and Actuators* **56**, 234-242 (1999).
68. H. Arwin, M. Gavutis, J. Gustaffsson, M. Schultzberg, S. Zangoie, P. Tengvall, Protein adsorption in thin porous layers, *Phys. Stat. Sol.* **182**, 515 (2000).
69. T. Nagahara, K. Imura, H. Okamoto, Spectral inhomogeneities and spatially resolved dynamics in porphyrin J-aggregate studied in the near-field, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 368-375 (2003).
70. R.F. Pasternack, P.J. Colings, Resonance light scattering: A new technique for studying chromophore aggregation, *Science* **269**, 935-939 (1995).
71. W. Hallstrom, T. Mårtensson, Ch. Prinz, P. Gustavsson, L. Montelius, L. Samuelson, M. Kanje, Gallium phosphide nanowires as a substrate for cultured neurons, *Nanoletters* **7**, 2960-2965 (2007).
72. H. Föll, M. Leisner, A. Cojocaru, J. Carstensen, Macroporous Semiconductors, *Materials* **3**, 3006-3076 (2010).

73. J. Sabataityte, I. Simkiene, R.A. Bendorius, K. Grigoras, V. Jasutis, V. Pacebutas, H. Tvardauskas, K. Naudzius, Morphology and strongly enhanced photoluminescence of porous GaAs layers made by anodic etching, *Mater. Sci. Eng. C* **19**, 155-159 (2002).
74. S. Langa, J. Carstensen, I.M. Tiginyanu, M. Christopherson, H. Foll, Domain formation in semiconductors during electrochemical etching, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, 50 (2001).
75. Y.C. Shen, M.H. Hon, I.C. Leu, L.G. Teoh, Electrochemical formation and microstructure of porous gallium phosphide, *Appl Phys A* **98**, 429-434 (2010).
76. R. Tjerkstra, Electrochemical formation of porous GaP in aqueous HNO₃, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, 81-84 (2006).
77. E. G. van Putten, D. Akbulut, J. Bertolotti, W.L. Vos, A. Lagendijk, and A. P. Mosk, Scattering lens resolves sub-100 nm structures with visible light, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 193905 (2011).
78. K. Rivoire, Z. Lin, F. Hatami, W.T. Masselink, and J. Vučković, Second harmonic generation in gallium phosphide photonic crystal nanocavities with ultralow continuous wave pump power, *Optics Express* **17**, 22609-22615 (2009).
79. O. Malik, F.J. De la Hidalga-Wade, C. Zúñiga-Islas, J.H. Abundis Patiño, UV-sensitive optical sensors based on ITO-gallium phosphide heterojunctions, *Physica Status Solidi (c)* **7**, 1176–1179 (2010).
80. S. Diedenhofen, R.E. Algra, E.P.A.M. Bakkers, and J. Gómez Rivas, Mimicking, moth's eyes for photovoltaic applications with tapered GaP nanorods, *Proc. SPIE* **7772**, 77720M (2010).
81. A. Sarua, J. Monecke, G. Irmer, I. Tiginyanu, G. Gartner, H. Hartnagel – Frohlich modes in porous III-V semiconductors. *J. Physics: Condensed Matter* **13**, 6687-6706 (2001).
82. B.H. Erne, D. Vanmaekelbergh, and J.J. Kelly, Porous etching — a means to enhance the photoresponse of indirect semiconductors, *Adv. Mater.* **7**, 739 (1995).

83. B.H. Erne, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, Morphology and strongly enhanced photo response of GaP electrodes made porous by anodic etching, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 305-314 (1996).
84. B. Bret, Multiple light scattering in porous gallium phosphide, Ph.D. thesis (University of Twente, 2005).
85. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, (Wiley-Interscience, New York, 1981).
86. H. Erne, High quantum yield III-V photo anodes, Ph.D. thesis (University of Utrecht, 1995).
87. R. Tjerkstra, J. Gomez Rivas, D. Vanmaekelbergh, J. Kelly, Porous GaP multilayers formed by electrochemical etching. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, 32-35 (2002).
88. J. Gomez Rivas, Light in strongly scattering semiconductors — diffuse transport and Anderson localization, Ph.D. thesis (University of Amsterdam, 2002).
89. O. Alizadeh Sahraei, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, M. Vesali Naseh, S. Mosadegh, Low Temperature Ethanol Gas Sensor based on SnO₂/MWNTs Nanocomposite, *World Academy of Science, Engineering and Technology* **49**, 185-188 (2009).
90. J. Shi, Y. Zhu, X. Zhang, W.R.G. Baeyens, A.M. Garcia-Campana, Recent developments in nanomaterial optical sensors, *Trends in Analytical Chemistry*, **23**, 351-360 (2004).
91. O. Malik, F. J. De la Hidalga-Wade, C. Zúñiga-Islas, J. H. Abundis Patiño, UV-sensitive optical sensors based on ITO-gallium phosphide heterojunctions, *Phys. Status Solidi C* **7**, 1176-1179 (2010).
92. A.N. Pikhin, S.A. Tarasov, B. Kloth, Ag-GaP Schottky Photodiodes for UV Sensors, *Ieee transactions on electron devices*, vol. 50, 215- 217 (2003).
93. A. Huczko, Template-based synthesis of nanomaterials, *Appl. Phys. A* **70**, 365-376 (2000).

94. H. Guerrero, G. Rosa, M.P. Morales, F. del Monte, E.M. Moreno, D. Levy, R. Perez del Real, T. Belenguer, and C.J. Serna, Faraday rotation in magnetic γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2698-2700 (1997).
95. N. Mimura, I. Takahara, M. Saito, T. Hattori, K. Ohkuma, and M Ando, Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide, *Catal. Today* **45**, 61-64 (1998).
96. L. Huo, W. Li, L. Lu, H. Cui, S. Xi, J. Wang, B. Zhao, Y. Shen, and Z. Lu, Preparation, structure, and properties of three-dimensional ordered α -Fe₂O₃ nanoparticle film, *Chem. Mater.* **12**, 790-794 (2000).
97. T. Ohmori, H. Takahashi, H. Mametsuka, and E. Suzuki, Photocatalytic oxygen evolution on α -Fe₂O₃ films using Fe³⁺ ion as a sacrificial oxidizing agent, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3519-3522 (2000).
98. C. Caizer, M. Popovici, C. Savii, Spherical (Zn_xNi_{1-x}Fe₂O₄)_y nanoparticles in an amorphous (SiO₂)_{1-y} matrix, prepared with the sol-gel method, *Acta Materialia* **51**, 3607-3616 (2003).
99. S.A.P. Sanchez, S. Ponce-Castaneda, J.R. Martinez, F. Ruiz, Y. Chumakov, O. Dominguez, Quantitative analysis of iron oxide particles embedded in an amorphous xerogel matrix, *J. Non-Crystalline Solids* **325**, 251-257 (2003).
100. F. del Monte, M.P. Morales, D. Levy, A. Fernandez, M. Ocana, A. Roig, E. Molins, K. O'Grady, C.J. Serna, Formation of γ -Fe₂O₃ isolated nanoparticles in silica matrix, *Langmuir* **13**, 3627-3634 (1997).
101. R. Vijayakumar, Yu. Kolytyn, I. Felner, A. Gedanken, Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer – sized Fe₃O₄ particles, *Mater. Sci. Eng. A* **286**, 101-105 (2000).
102. K.S. Napolsky, A.A. Eliseev, A.V. Knotko, A.V. Lukahsin, A.A. Vertegel, Yu.D. Tretyakov, Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix, *Mater. Sci. Eng. C* **23**, 151-154 (2003).

103. K. Prabhakaran, Y. Watanabe, K.G. Nath, Y. Homma, T. Ogino, K.V.P.M. Shafi, A. Ulman, Surface chemistry of Fe₂O₃ nanoparticles on ultrathin oxide layers on Si and Ge, *Surf. Sci.* **545**, 191-198 (2003).
104. J.C. Pivin, R. Khaibullin, B.Z. Rameev, M. Dubus, Magnetic resonances of Fe and Ni nanoparticles in films of silicon suboxide produced by irradiation of triethoxysilane gels containing Be or Ni solute atoms, *J. Non-Crystalline Solids* **333**, 48-55 (2004).
105. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, San Diego, 1990).
106. G. Wua, J. Wang, J. Shena, T. Yanga, Q. Zhanga, B. Zhoua, Z. Denga, B. Fanb, D. Zhou, F. Zhang, A new method to control nano-porous structure of sol-gel-derived silica films and their properties, *Materials Research Bulletin* **36**, 2127-2139 (2001).
107. P. Tandon, H. Boek, Experimental and theoretical studies of flame hydrolysis deposition process for making glasses for optical planar devices, *J. Non-Crystalline Solids* **317**, 275-289 (2003).
108. M. Trau, N. Yao, E. Kim, Y. Xia, G.M. Whitesides, I.A. Aksay, Microscopic patterning orientated mesoscopic silica through guided growth, *Nature* **390**, 674-676 (1997).
109. T.P. Raming, A.J.A. Winnubst, C.M. van Kats, A. Philips, The synthesis and magnetic properties of nanosized hematite (α -Fe₂O₃) particles, *J. Colloid. Interface Sci.* **249**, 346-350 (2002).
110. N.L. Glinka, *Obshchaya Khimiya*, (Khimiya, Leningrad, 1986).
111. G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou, F. Zhang, A new method to control nano-porous structure of sol-gel-derived silica films and their properties, *Mat. Research Bulletin* **36**, 2127-2139 (2001).
112. F.M.M. Morel, J.G. Hering, *Principles and Applications of Aquatic Chemistry* (John Wiley and Sons, New York, 1993).

113. S. Lian, E. Wang, Z. Kang, Y. Bai, L. Gao, M. Jiang, Ch. Hu, L. Xu, Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods, *Solid State Comm.* **129**, 485–490 (2004).
114. G.M. da Costa, E. De Grave, P.M.A. de Bakker, R.E. Vandenberghe, Synthesis and characterization of some iron oxides by sol-gel method, *J. Solid State Chemistry* **113**, 405-412 (1994).
115. D. Niznansky, J.L. Rehspringer, M. Drillon, Preparation of magnetic nanoparticles (γ -Fe₂O₃) in silica matrix, *IEEE Trans. Magn.* **30**, 821-823 (1994).
116. H.-Y. Lin, Y.-W. Chen, C. Li, The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen, *Thermochim. Acta* **400**, 61-67 (2003).
117. S. Bruni, F. Cariati, M. Casu, A. Lai, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Solinas, IR and NMR study of nanoparticle-support interactions in Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposite prepared by sol-gel method, *Nanostructured Materials* **11**, 573-586 (1999).
118. A.A. Bukharaev, N.V. Berdunov, D.V. Ovchinnikov, and K.M. Salikhov, Three-dimensional probe and surface reconstruction for atomic force microscopy using a deconvolution algorithm, *Scann. Microsc.* **12**, 225-234 (1998).
119. A.M. Jubb and H.C. Allen, Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2**, 2804-2812 (2010).
120. Ph. Colomban, S. Cherifi, and G. Despert. Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 881-886 (2008).
121. S. Saremi-Yarahmadi, K.G. U. Wijayantha, A.A. Tahir, and B. Vaidhyathan. Nanostructured α -Fe₂O₃ electrodes for solar driven water splitting: effect of doping agents on preparation and performance, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4768-4778 (2009).

122. D. Bersani, P.P. Lottici, and A. Montenero. MicroRaman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel synthesis, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 355-360 (1999).
123. S.-H. Shim, T.S. Duffy. Raman spectroscopy of Fe₂O₃ to 62 GPa, *American Mineralogist* **87**, 318-326 (2002).
124. X. Zhang, H. Guo, N. Chi, S.C. Wang, N.-L. Yang, D.L. Akins, Self-aligned magnetic dipole moments of Fe₂O₃ formed within sol-gel matrix, *Mater. Chem. Phys.* **98** 207-211 (2006).
125. H. Aguiar, J. Serra, P. Gonzalez, and B. Leon, Structural study of sol-gel silica glasses by IR and Raman spectroscopies, *J. Non-Crystall. Sol.* **355**, 475-480 (2009).
126. D.S. Knight and W.B. White, Characterization of diamond films by Raman scattering. *J. Mater. Res.* **4**, 385-393 (1989).
127. P. Synek, O. Jašek, L. Zajičková, B. David, V. Kudrle, N. Pizurova, Plasmachemical synthesis of maghemite nanoparticles in atmospheric pressure microwave torch, *Mater. Lett.* **65**, 982-984 (2011).
128. M. Srivastava, A.K. Ojha, S. Chaubey, P.K. Sharma, A.C. Pandey, Glycolic acid assisted one-step synthesis of Cu-Ni-Fe metal oxide nanocomposites by sol-gel-combustion method: Structural, spectroscopic and magnetic studies, *Mater. Chem. Phys.* **120**, 493-500 (2010).
129. I.V. Chernyshova, M.F. Hochella, and A.S. Madden, Size-dependent structural transformations of hematite particles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1736-1750 (2007).
130. C.J. Serna, M. Ocaña, and J.E. Iglesias, Optical properties of α -Fe₂O₃ microcrystals in the infrared, *J. Phys. C* **20**, 473-484 (1987).
131. G.-J. Babonas, A. Niilisk, A. Reza, A. Matulis, A. Rosental, Spectroscopic ellipsometry of TiO₂/Si, *Proc. SPIE* **5122**, 50-55 (2003).
132. H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry* (John Wiley, Chichester, 2007).
133. F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler, Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals, *Phys. Rev. B* **67**, 224416 (2003).

Mokslinių darbų sąrašas

STRAIPSNIAI:

1. G.-J. Babonas, V. Snitka, R. Rodaitė, I. Šimkienė, A. Rėza, M. Treideris, Spectroscopic ellipsometry of porphyrin adsorbed in porous silicon, *Acta Phys. Pol. A* **107**(2), 319-323 (2005).
2. I. Šimkienė, J. Sabataitytė, A. Kindurys, M. Treideris, Formation of porous $n\text{-A}_3\text{B}_5$ compounds, *Acta Phys. Pol. A* **113**(3), 1085–1090 (2008).
3. M. Treideris, I. Šimkienė, A. Rėza, and J. Babonas, Ellipsometric studies of porous $n\text{-Si}:(\text{Co}, \text{Ni})$ structures, *Lithuanian J. Phys.* **49**(4), 439-444 (2009).
4. M. Treideris, I. Šimkienė, I. Kašalynas, A. Selskis, G. J. Babonas, Infrared reflectance of porous GaP, *Radiation interaction with material and its use in technologies. International conference (Kaunas, 2010). Program and Materials*. ISSN 1822-508X, 118-121 (2010).
5. M. Treideris, I. Šimkienė, A. Selskis, Z. Balevicius and G. J. Babonas, Electrochemical formation and microstructure of porous gallium phosphide, *Acta Phys. Pol. A* **119**(2), 131–133 (2011).
6. I. Šimkienė, M. Treideris, G. Niaura, R. Szymczak, P. Aleshkevych, A. Rėza, I. Kašalynas, V. Bukauskas, G. J. Babonas, Multifunctional iron and iron oxide nanoparticles in silica, *Mater. Chem. Phys (priimtas)*.

KONFERENCIJŲ PRANEŠIMAI:

1. I. Šimkienė, J. Sabataitytė, A. Kindurys, M. Treideris, *Formation of porous $n\text{-A}_3\text{B}_5$ compounds* in: UFPS. 13th Int. Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors, Vilnius, Lithuania, 26 - 29 August 2007.
2. M. Treideris, I. Šimkienė, A. Rėza, and J. Babonas, *Porėtojo Si:(Co, Ni) darinių elipsometriniai tyrimai: 38-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, 2009 m. birželio 8-10 d., Vilnius, Lietuva.*

3. M. Treideris, I. Simkiene, A. Selskis, Z. Balevicius, G.J. Babonas, *Electrochemical formation and microstructure of porous gallium phosphide* in: UFPS. 14th Int. Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors, Vilnius, Lithuania, 23-25 August 2010.
4. M. Treideris, I. Šimkienė, I. Kašalynas, A. Selskis, J. Babonas, *Infrared reflectance of porous GaP* in: Radiation interaction with material and its use in technologies 2010, Kaunas, Lithuania, September 20-23, 2010.